

Funktionale Polymere sind formlos, geruchlos, häufig unsichtbar und aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Dabei lassen sich mit diesen polymeren Wirkstoffen bereits mit geringsten Einsatzmengen große Effekte erzielen. Anwendung finden sie in Wasch- und Reinigungsmitteln, der Papier- und Textilherstellung, sowie im Kosmetik- und Pharmabereich. Dort übernehmen sie unterschiedlichste Aufgaben: Sie dispergieren, lösen, agglomerieren, adsorbieren, floccen, festigen oder verdicken.

Vielseitig

Funktionale Polymere im Alltag

ALEXANDER GÖTHLICH | SEBASTIAN KOLTZENBURG | GUNNAR SCHORNICK

Klassische Polymere wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) sind jedem bekannt, denn sie begleiten uns in einer Vielzahl von Anwendungen in unserem täglichen Leben, von der Plastiktüte bis zum Ansaugkrümmer im Motor. Genauso allgegenwärtig, aber weniger bekannt sind die funktionalen Polymere. Sie sind formlos, unauffällig und häufig unsichtbar, denn sie werden nicht als strukturbildendes Material, sondern als Wirk- oder Effektstoff eingesetzt. Wir sehen also in den seltensten Fällen das Polymer selbst. Was wir sehen, ist seine – meistens auf physikalischen Effekten beruhende – Wirkung bzw. Funktion, daher der Begriff funktionale Polymere.

Die Substanzen, die als funktionale Systeme eingesetzt werden, können chemisch sehr unterschiedlich sein. Zum Einsatz kommen Polymere, die aus anionischen, kationischen und neutralen Monomeren aufgebaut sind. Eine Palette von mehr als 40 Monomeren (Abbildung 1) bietet dem Polymerchemiker reichliche Auswahl, um für jede Anwendung die richtigen Bausteine auszuwählen und Homo- oder Copolymere daraus aufzubauen. Abbildung 2 und Tabelle 1 geben einen Überblick über die am häufigsten verwendeten Polymerstrukturen, ihre wichtigsten Effekte und Anwendungsschwerpunkte.

Ein wesentlicher Teil der Chemie funktionaler Systeme basiert auf Homo- und Copolymeren von Acrylsäure und Vinylpyrrolidon – Substanzen, die zwar schon sehr lange bekannt sind, die in modifizierter Form aber immer wieder neue Anwendungen finden. Ebenso wird Vinylacetat sehr häufig als Monomerbaustein verwendet, zum Beispiel in kosmetischen Anwendungen. Durch Copolymerisation mit weiteren Monomeren entsteht eine Fülle von Strukturen,

die verschiedene Wirkungen besitzen und für unterschiedliche Anwendungen eingesetzt werden. Auch durch gezielte Variation der Molmasse und der Molmassenverteilung kann das Wirkungsprofil der Substanzen kontrolliert werden.

Ein wichtiger Einsatzbereich ist die stabilisierende Wirkung in kolloidalen Systemen. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig, wenn es um die Formulierung von Chemikalien geht, also die Überführung in eine für den Endkunden anwendbare Form.

Festes flüssig machen – Beton

Das größte Industrieprodukt der Erde ist Beton. Mehr als 7 Milliarden Kubikmeter davon werden jährlich weltweit aus Zement, Sand, Kies und Wasser gemischt. Mit dabei sind heutzutage auch funktionale Polymere. Sie machen den Beton flüssig – und manches auch überflüssig: Wasser spielt die Hauptrolle im Beton, denn Wasser macht die Mischung fester mineralischer Komponenten erst weich wie Brei und dann hart wie Stein. Im frischen Beton ist Wasser einerseits Schmiermittel, das die pastöse Konsistenz und Verarbeitbarkeit sicherstellt. Bei der langsamen Aushärtung, der Hydratation, verbrauchen dann chemische Reaktionen Wasser. In der Praxis wird deutlich mehr Wasser zur Einstellung des Fließvermögens dieses Baustoffes eingesetzt, als für die Hydratation nötig ist. Das geht leider auf Kosten der Qualität. Wasser, das nicht chemisch in der Hydratation verbraucht wird, verdunstet später rein physikalisch und hinterlässt nach dem Aushärten Mikroporen, die sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften, wie Druck- und Biegezugfestigkeit, die Wasserabsorption, sowie das Schwund-

maß (Rissbildung) auswirken. Außerdem erhöht ein zu hoher Wasserüberschuss die Sedimentationsneigung des Frischbetons.

Ein chemischer Trick hilft aus dem Dilemma: Moderne Frischbetone enthalten nur soviel Wasser wie nötig und Betonfließmittel sorgen dafür, dass die Mischung trotzdem richtig flüssig ist [6]. Die Fließmittel heften sich auf die Oberfläche der feinen Zementteilchen, reißen diese auseinander und wirken wie eine Art Schmiermittel, das die Partikel leichter aneinander vorbeigleiten lässt. Die Konsequenz dieser Dispergierwirkung nach Adsorption der Polymere: Wasser, das vorher in den Hohlräumen der zusammenhaftenden Partikel eingeschlossen war, wird freigesetzt, die Viskosität sinkt deutlich. In der Bau-Praxis erlauben die beschriebenen Effekte, die Menge des Überschusswassers deutlich zu reduzieren. Bauingenieure sprechen in diesem Zusammenhang von einer Erniedrigung des W/Z-Werts, dem Verhältnis zwischen Masse Wasser und Masse Zement.

Zu der Gruppe der Betonfließmittel zählen im Wesentlichen die sulfonierten Naphthalin- und Melamin-Kondensationsprodukte sowie die Polycarboxylatether (Abbildung 3). Gemeinsam haben sie alle, dass die Polymermoleküle Säuregruppen – wie SO_3H oder COOH – tragen, die letztlich die Adsorption auf der Oberfläche der Zementpartikel bewirken. Polycarboxylatether fallen gegenüber den anderen Produktklassen durch ihre Kammstruktur auf: Sie bestehen aus einem Poly(methacrylsäure)-Rückgrat und langen Polyether-Seitenketten.

Die verschiedenen Produktklassen unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit. Die älteren Generationen der Naph-

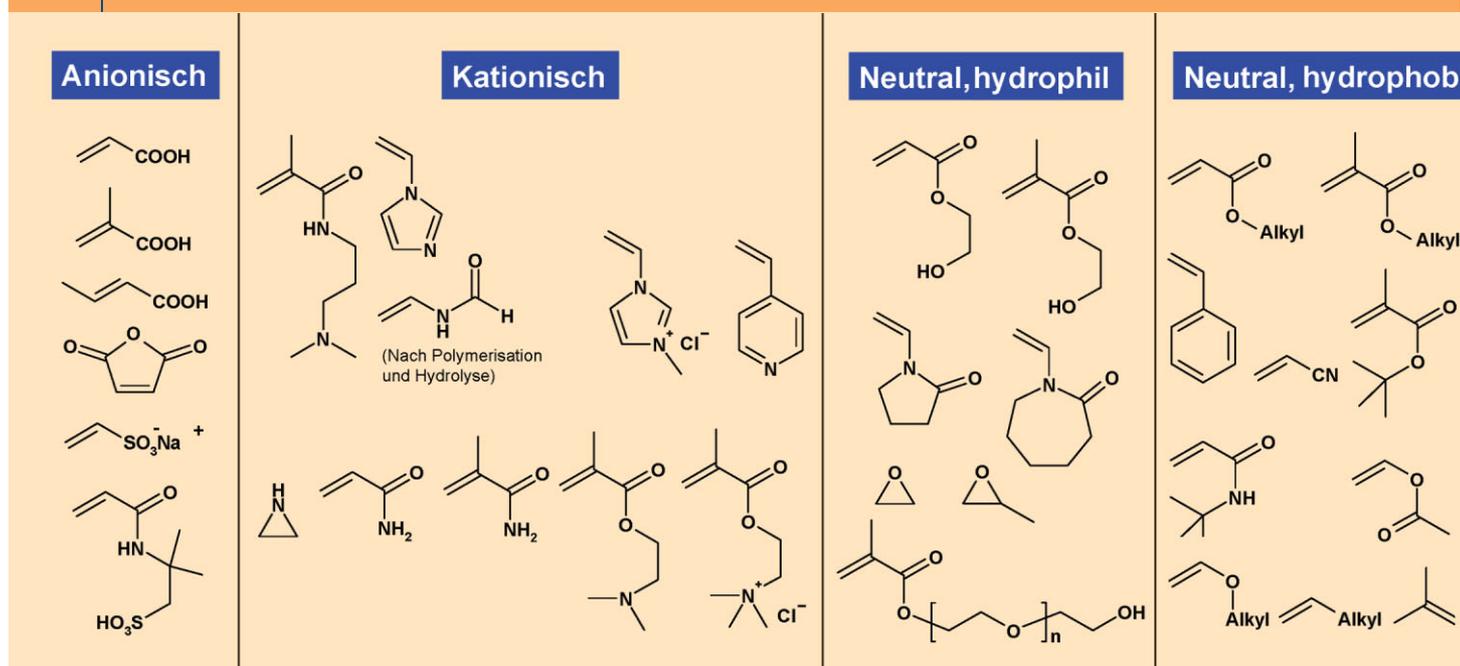
thalin- und Melaminkondensate erreichen eine gute Dispergierwirkung durch Modifizierung der Oberflächenladung der Zementpartikel. Die Polycarboxylatether als jüngste Generation unter den Betonfließmitteln bewirken außerdem durch die langen Polyether-Seitenketten sterische Abstoßungskräfte zwischen den Zementpartikeln und besitzen daher ganz hervorragende Dispergiereigenschaften. Polycarboxylatether sind ein Beispiel für höchste Effizienz. Sie ermöglichen es den Betontechnologen, bei sehr niedrigen W/Z-Werten hochfließfähige und somit hochfeste und folglich dichtere Betone herzustellen – und das bei deutlich geringeren Dosiermengen im Vergleich zu den älteren Produktklassen.

Polycarboxylatether sind die Grundlage für richtungsweisende Innovationen in der Bauindustrie, wie das Beispiel selbstverdichtender Beton eindrucksvoll zeigt: Selbstverdichtender Beton entlüftet sich auf dem Weg in die Schalung selbst und fließt selbst durch Engstellen und dichte Bewehrung. Dass er ohne Entmischungerscheinungen so flüssig erscheint und jegliche Verdichtungsarbeit durch Rütteln damit völlig überflüssig ist, dafür sorgen Polycarboxylatether [6]. Experiment 1 illustriert Ihre Wirkung am Beispiel der Dispergierung von Zement. Auf diese Weise kann der Feststoffanteil erhöht und der Wasseranteil weiter verringert werden.

The missing link – Faserbindung

Mineralfaser-Dämmstoffe sind vielen vom Hausbau bekannt: Die in Europa gelben Fasermatten werden z. B. zur Isolierung des Dachstuhls als Einlage zwischen den Dachsparren verwendet. Im Zuge der Formaldehyd-Diskussion sind die

ABB. 1 | MONOMERE FÜR FUNKTIONALE POLYMERE



TAB. 1 | FUNKTIONALE POLYMERE: EFFEKTE UND ANWENDUNGSSCHWERPUNKTE

Effekte	Anwendungsschwerpunkte
Dispergieren	Wasch- und Reinigungsmittel
Agglomerieren	Wasseraufbereitung
Flocken	Papierherstellung
Verdicken	Textilherstellung
Binden	Lederzurichtung
Filmbilden	Kosmetik
Absorbieren	Pharmazeutika
Schützen	Nahrungsmittel
	Hygiene

bisher verwendeten Bindemittel auf Basis von z. B. Phenol-Formaldehyd-Harzen aus Emissionsgründen in Verruf geraten. Die aus der Schmelze gesponnenen Fasern werden nach kurzem Abkühlen mit einer wässrigen Lösung eines Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisats und einem hydroxylgruppen-haltigen Vernetzer besprüht. Nach Trocknung und Formung der Matte erfolgt unter erhöhter Temperatur die Reaktion des Copolymerisats mit dem Vernetzer, wodurch ein Polymer-Netzwerk entsteht, was die einzelnen Fasern miteinander verklebt und ein Auseinanderfallen der Matte verhindert.

Eine weitere Anwendung ist die Bindung von Naturfasern z. B. im Automobilsektor. Hier werden Jute-, Flachs-, Holz- oder Sisal-Fasern als Material für Teile wie Türverkleidungen oder Hutablagen verwendet. Abbildung 4 zeigt die Prozess-Kette bis zum fertigen Bauteil. Im Automobilbau

sind Emissionen aus Werkstoffen ein wichtiges Thema, ganz besonders, wenn man die hohen Temperaturen im Sommer berücksichtigt, die im Fahrzeug entstehen können. Wie auch bei den Mineralfasern können zur Formaldehyd-freien Bindung der Naturfasern Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate unter Zusatz eines OH-haltigen Vernetzers verwendet werden. Die nach Auftragung des Bindemittels entstehenden Matten (die Halbzeuge) verhalten sich zunächst thermoplastisch, nach dem Aushärtprozess bei Temperaturen deutlich oberhalb 100°C erfolgt die Vernetzungsreaktion unter Bildung eines duroplastischen Werkstoffs. Die Aushärtung kann in einer speziellen Form durchgeführt werden, wodurch das Werkstück direkt die gewünschte Form erhält. Besonders im Fahrzeugbau sind diese Bindemittel durch ihre Formaldehyd-Freiheit attraktive Alternativen zu bestehenden Systemen [7].

Festes flüssig halten – Belagsverhinderer

Die Umhüllung von Partikeln macht man sich bei einem weiteren Anwendungsgebiet zu Nutze, der Belagsverhinderung oder Inkrustationsinhibierung. Beim Erhitzen oder Verdampfen von Wasser, beispielsweise in Kühlkreisläufen oder auch in der Waschmaschine, ist die Bildung anorganischer Beläge, zum Beispiel von Salzen, ein gravierendes Problem (Abbildung 5). Sie verringern z. B. auf Wärmetauschern in technischen Anlagen den Wärmeübergang und führen zu vorzeitigem Verschleiß.

Bei den verwendeten Polymeren handelt es sich um Polycarboxylate, aufgebaut im wesentlichen aus den Monomeren Acrylsäure und Maleinsäure (Abbildung 6). Bereits in einem sehr frühen Stadium wird die Bildung von Belags-

ABB. 2 | STRUKTUREN

> **Strukturen häufig verwendeter funktionaler Polymere.**

>> **Alle Betonverflüssiger tragen Säuregruppen, die auf der Oberfläche der Zementpartikel adsorbieren. Die langen Polyetherketten bewirken eine sterische Abstoßung der Zementpartikel untereinander.**

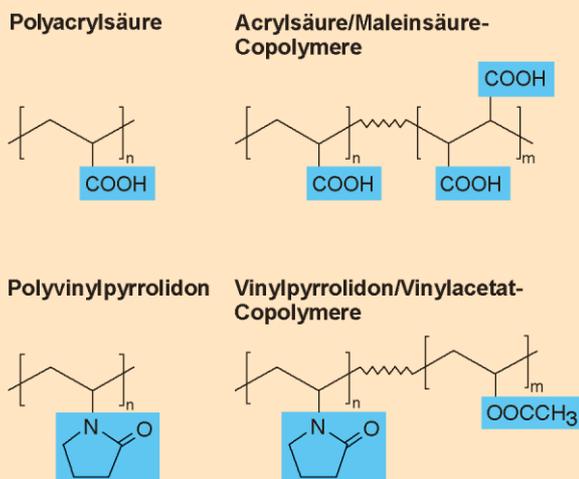
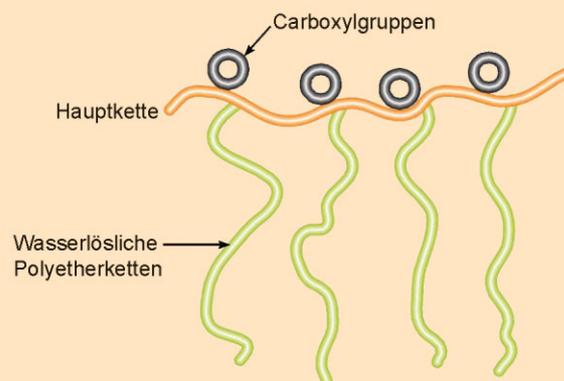


ABB. 3 | BETONFLUSSMITTEL



Nicht nur aus Energiespargründen ist ein wichtiger Trend bei modernen Waschmitteln die Reduktion der Wascht Temperatur. Um Verschmutzungen vom Gewebe dennoch effektiv zu entfernen, werden Soil-Release-Polymere eingesetzt. Für diese Variante des Faserschutzes wurde zum Beispiel für Kunstfaser-Gewebe ein hydrophiler Polyetherester als Soil-Release-Polymer entwickelt. Als Zusatz zu Waschmitteln zieht er auf das Gewebe auf und sorgt dort für eine Hydrophilierung des Gewebes, so dass hydrophober Schmutz wie Fett weniger stark auf dem Gewebe haftet und im nächsten Waschgang leichter von der Faser abgelöst werden kann (Abbildung 11) [8].

Und der Schmutz fällt aus – Wasseraufbereitung

In der Kläranlage werden Schmutzpartikel den Abwässern durch Fällung entzogen. Übrig bleiben das geklärte Wasser und der Klärschlamm, der dann – etwa durch Verbrennung – entsorgt werden kann.

Klärabwässer sind außerordentlich stabile kolloidale Systeme, d.h. Dispersionen von negativ geladenen Schmutzpartikeln, die sich gegenseitig abstoßen und dadurch in Lösung gehalten werden. Um eine effiziente Fällung zu erzielen, muss ein solches Abwasser mehrfach ausgeflockt werden. Die erste Flockung erfolgt zumeist mit Eisensalzen unter Bildung von Eisenhydroxid. Die sehr hohe Stabilität der Abwasserdispersion steht einer effektiven Ausflockung massiv entgegen, weswegen der bei der primären Flockung entstehende Klärschlamm noch bis zu 90 Prozent Wasser enthält. Durch Zugabe von Flockungsmitteln auf Basis von kationisch modifizierten Polyacrylamiden wird eine weitere Ausfällung induziert. Abbildung 12 illustriert die Fällung

ABB. 8 | INKRUSTATION AUF FasERN

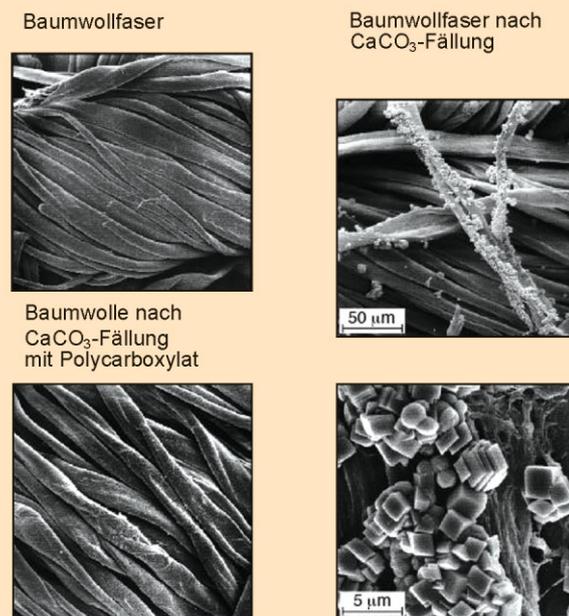
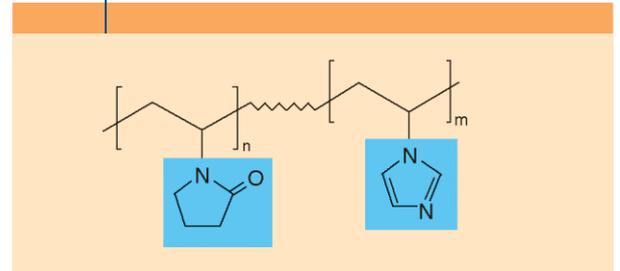


Abb. 8 Einfluss der Wasserhärte im Waschprozess: Inkrustationsinhibitoren – Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Baumwollfasern

Abb. 10 > Beim Design der Farbübertragungsinhibitoren nutzt man das Molecular Modelling.

ABB. 9 | FARBÜBERTRAGUNGSINHIBITOREN



Farbübertragungsinhibitoren komplexieren freien Farbstoff in der Waschflotte und verhindern so das Verfärben von Wäsche. Chemisch handelt es sich um Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Copolymere.

einer Schmutzdispersion bei Zugabe eines polymeren Flockungsmittels.

Kationisch modifizierte, sehr hochmolekulare Varianten dieses Polymeren lagern sich an die negativ geladene Oberfläche der dispergierten Schmutzpartikel an. Dadurch bilden sich an der Schmutzoberfläche kationische Domänen, die wiederum nicht belegte Schmutzpartikel elektrostatisch anziehen. Dies führt zu einer Koagulation der Teilchen. Hierdurch wird die Dispersion gebrochen, die Teilchen flocken aus und können abgetrennt werden. Aufgrund der unterschiedlich geladenen Oberflächendomänen wird dieser Vorgang auch als Mosaikmechanismus bezeichnet (Abbildung 12). Ein anderer Wirkmechanismus der Flockung kann anschaulich durch eine Brückenbildung zwischen den kolloidal gelösten Teilchen beschrieben werden. Hierbei verbrückt eine Polymerkette mehrere Teilchen und löst somit die Flockung aus.

ABB. 10/11 | SOIL-RELEASE-POLYMERE

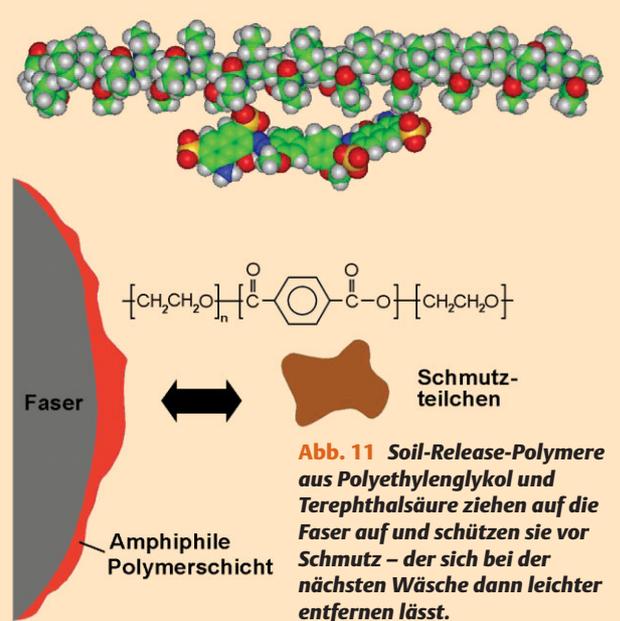
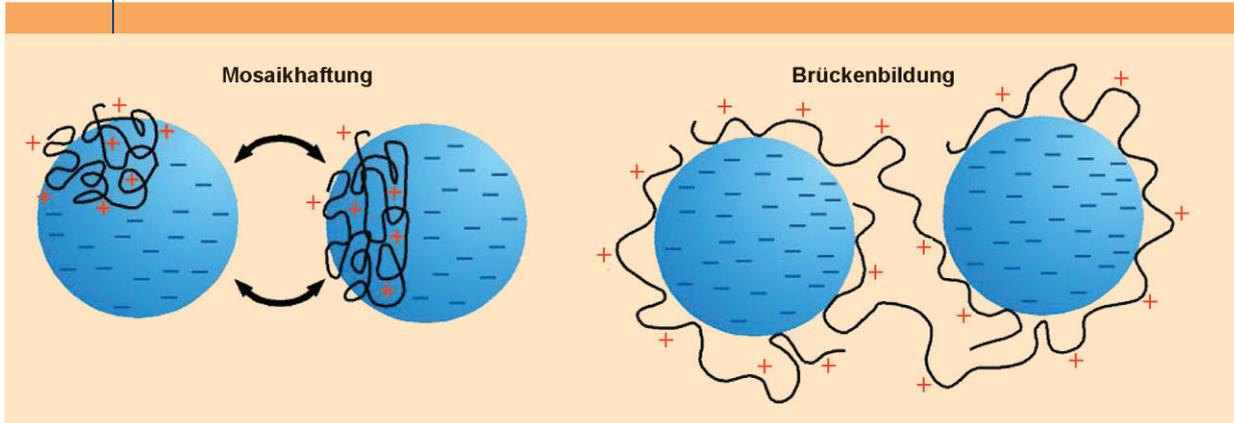


Abb. 11 Soil-Release-Polymere aus Polyethylenglykol und Terephthalsäure ziehen auf die Faser auf und schützen sie vor Schmutz – der sich bei der nächsten Wäsche dann leichter entfernen lässt.

ABB. 12 | WIRKMECHANISMEN VON FLOCKUNGSMITTELN



Ein wesentlicher Vorteil beim Einsatz polymerer Flockungsmittel ist, dass der Wassergehalt des Klärschlammes um ungefähr ein Drittel herabgesetzt werden kann. Somit wird die zur Verbrennung notwendige Energiemenge deutlich reduziert [2,3,5].

Schnittfestes Wasser – Superabsorber

Superabsorber sind vernetzte Polymere, die bis zu der tausendfachen Menge ihres Eigengewichtes an Wasser absorbieren können und dieses dabei in ein festes Gel überführen [10]. Anschaulich gesagt: 1 Gramm dieses Wirkstoffes überführt einen Liter Wasser in einen Feststoff, der zu 99,9% aus Wasser besteht (Experiment 3). Superabsorber finden ihre größte Anwendung in Babywindeln. Ein mengenmäßig kleinerer, aber immer wichtiger werdender Markt ist ihr Einsatz in Inkontinenzartikeln für Erwachsene.

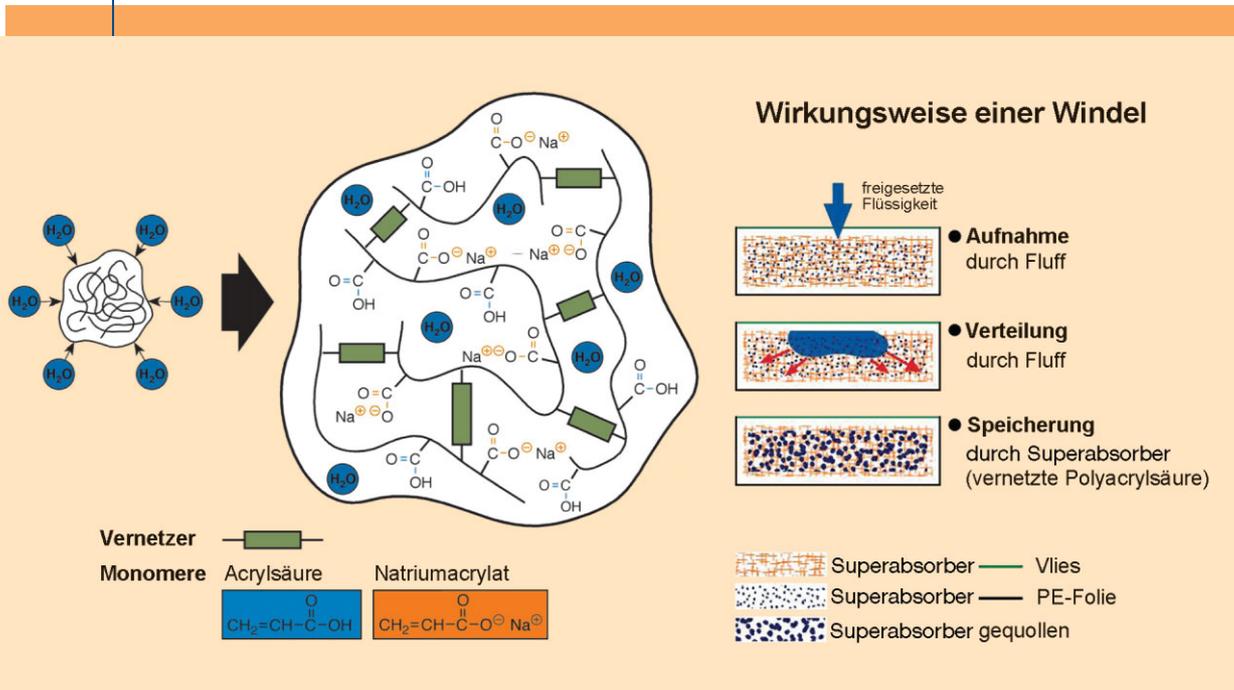
Hinter diesem eindrucksvollen Effekt steckt eine vernetzte und teilneutralisierte Polyacrylsäure. In dem vernetzten Polymerpartikel baut sich durch die dort gebundenen Natriumionen ein osmotischer (Unter)Druck auf. Als Folge davon wird umgebendes Wasser in das Innere hineinsaugt (Abbildung 13). Die Wasseraufnahme findet solange statt, bis die elastischen Rückstellkräfte des ausgedehnten Polymernetzwerkes die osmotischen Kräfte kompensieren. Durch den Grad der Vernetzung wird im wesentlichen die Kapazität und Geschwindigkeit der Wasseraufnahme gesteuert.

Auch unter Druck lässt sich das absorbierte Wasser nicht wieder entfernen – eine wichtige Anforderung für Hygieneartikel. Schließlich soll der Baby-Po auch beim Sitzen oder Liegen trocken bleiben. Abbildung 13 zeigt Aufbau und Wirkungsweise einer Babywindel: Damit sie ihre Funktion op-



Flockungsmittel bewirken die Ausfällung von Dispersionen (hier: Fällung einer Schmutzdispersion). Dies kann durch elektrostatische Wechselwirkungen oder durch Verbrückung durch Polymerketten geschehen (s. o.).

ABB. 13 | SUPERABSORBER IN BABYWINDELN



Superabsorber können große Mengen Flüssigkeit binden, da in ihrem Innern durch die gebundenen Ionen ein weit geringerer osmotischer Druck herrscht als außerhalb. Ihre größte Anwendung finden sie in Babywindeln.

timal erfüllen kann, wird der in Pulverform eingesetzte Superabsorber in einer Matrix von Cellulose-Fluff eingebettet. Nur so kann sichergestellt werden, dass die drei wesentlichen Aufgaben der Windel zuverlässig erfüllt werden: (1) Zügige Aufnahme der Flüssigkeit, (2) Gleichmäßige Verteilung über das gesamte Volumen z. B. einer Windel, (3) Speicherung der Flüssigkeit, so dass ein erneutes Freisetzen auch unter Druckbelastung sicher ausgeschlossen werden kann.

Fest und trocken – Papierherstellung

Bei der Papierherstellung werden zahlreiche chemische Hilfsstoffe verwendet; dabei unterscheidet man solche für die Herstellung des Rohpapiers und dem Veredelungsschritt. Bezogen auf die Masse des Rohpapiers werden ca. 1% synthetische Additive zugesetzt. Im folgenden wird nur auf Hilfsstoffe für die Herstellung des Rohpapiers eingegangen [1][13].

Im Unterschied zu den bisher beschriebenen funktionalen Polymeren handelt es sich hier im wesentlichen um kationische Polyelektrolyte. Bedingt durch Ihre Ladung adsorbieren sie (als blaue Kette in Abbildung 14 dargestellt) auf den anionisch geladenen Oberflächen der Papierfasern (rot dargestellt) und führen zur Aggregation der Papierfasern. Die Bandgeschwindigkeiten moderner Papiermaschinen betragen heutzutage bis zu 100 km/h (!). Um diese hohen Geschwindigkeiten zu realisieren, sind funktionale Polymere notwendig, die im wesentlichen folgendes bewirken: (1) Die Erhöhung der Trockenfestigkeit, d.h. die mechanische Festigkeit des fertigen, getrockneten Papiers, was besonders für Kartonagen von Bedeutung ist, schließlich soll z. B. ein Transportkarton nicht aufreißen. (2) Die Fi-

xierung von hydrophoben Störstoffen an die Papierfaser, die sich andernfalls in den weitgehend geschlossenen Wasserkreisläufen (bis zu 90% Kreislaufschließung) der Papiermaschine anreichern und zu Störungen des Prozesses führen würden. (3) Die Retention von Füll- und Feinstoffen bzw. Entwässerung. Im Herstellprozess werden die Papierfasern mit Hilfsstoffen als Papierbrei auf ein Siebfließband aufgetragen. Bedingt durch die hohen Laufgeschwindigkeiten von Papiermaschinen ist es dabei erwünscht, dass das Wasser aus diesem Brei möglichst schnell abläuft. Dieser Vorgang wird als Entwässerung bezeichnet. Gleichzeitig sollen aber auch möglichst viele Faserpartikel auf dem Sieb gehalten werden, um eine möglichst hohe Ausbeute zu erzielen, welche als Retention bezeichnet wird. Dieser Effekt wird auch im experimentellen Teil in Experiment 4 beschrieben.

Elektrostatische Wechselwirkungen meist kationischer Polyelektrolyte mit der anionisch geladenen Papierfaser machen die Steuerung dieser Eigenschaften möglich. Neben kationisch modifiziertem Polyacrylamid (d.h. Copolymerisate aus Acrylamid und kationischen Monomeren wie Dimethylaminoethylacrylat-Metochlorid) und Polyethylenimin findet vor allem Polyvinylamin ein hohes Interesse in der Papierindustrie (Abbildung 15).

Polyethylenimin wird durch säurekatalysierte Polyaddition von Aziridin (auch Ethylenimin, EI genannt) hergestellt und liegt als hyperverzweigtes Polymer vor. Polyvinylamin wird durch radikalische Polymerisation von N-Vinylformamid und anschließender Hydrolyse gewonnen. Über den Hydrolysegrad lässt sich die Ladungsdichte des Endprodukts beliebig einstellen und an das Anwendungsgebiet anpassen (Abbildung 16).

ABB. 14 | WIRKPRINZIP

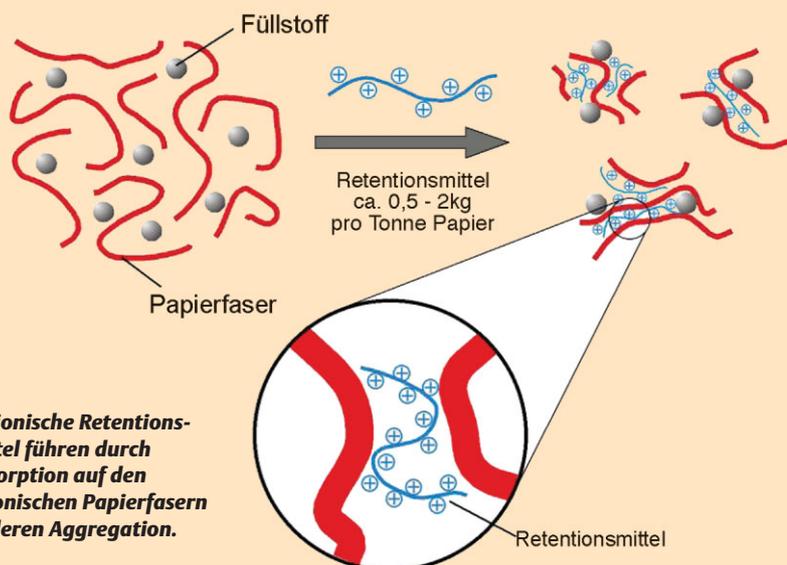
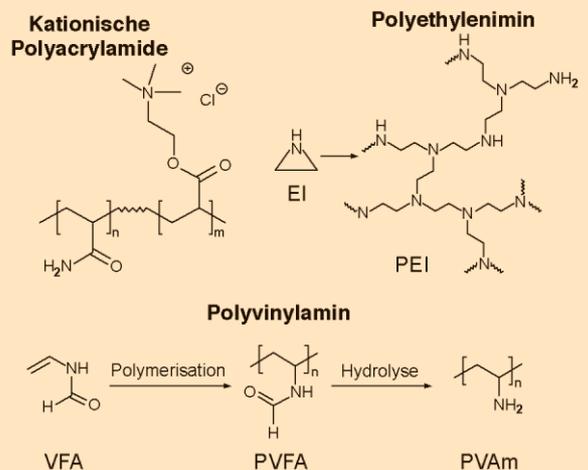


ABB. 15 | STRUKTUREN



Die Quadratur des Kreises – Haarkosmetik

Die festigende Wirkung der funktionalen Polymere in Haarfestigern und Haarconditionern beruht auf Filmbildung [14],[15]. Dabei benetzen die Polymere, aufgetragen als wässrige oder alkoholische Lösung, bevorzugt die Kontaktstellen von zwei Haar-Strähnen. Dort hält der Laplace-Druck sie solange zusammen, bis der Festiger getrocknet ist und sich ein Polymerfilm gebildet hat, der die Haare fixiert. Die mikroskopische Aufnahme in Abbildung 17 gibt einen Einblick in den Wirkmechanismus: Das gelöste Polymer benetzt das Haar nur wenig, bis es an eine Stelle trifft, wo zwei Haare übereinander liegen. Hier bildet sich eine Vernetzungsstelle aus, die der Frisur den gewünschten Halt gibt, ohne es jedoch vollständig zu verkleben.

Die Herausforderungen an diesen Polymerfilm sind hoch und erinnern an die Quadratur des Kreises. So soll ein Haarspray dem Haar Festigung geben, darf aber nicht kleben. Es muss hydrophob genug sein, um dem Haar auch bei hoher Luftfeuchtigkeit Halt zu geben; es soll sich aber unter der Dusche wieder auswaschen lassen. Das Haar soll locker aussehen und Elastizität besitzen; allerdings soll sich das Spray wieder ausbürsten lassen – es muss also in gewissen Grenzen spröde sein.

Da heutige Haarsprays neben dem eigentlichen Wirkstoff noch viele weitere Hilfsmittel enthalten, ist eine weitere Anforderung an den Wirkstoff die Verträglichkeit mit den übrigen Inhaltsstoffen der Haarsprayformulierung. Eine typische Zusammensetzung für Europa ist in Abbildung 18 dargestellt.

Typische Wirkstoffe in Haarfestigern sind Homo- und Copolymere aus Vinylpyrrolidon. Polyvinylpyrrolidon bildet sehr gute, wasserlösliche Filme, die allerdings auf Grund

seines hygroskopischen Charakters sehr schnell klebrig werden. Durch Copolymerisation mit Vinylacetat werden die Wasseraufnahmefähigkeit und die Klebrigkeit reduziert.

Ein wichtiger Trend bei der Entwicklung neuer Haarfestiger besonders für den US-amerikanischen Markt ist die Reduktion der flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds, VOC), die als Lösungsmittel eingesetzt werden. Bei Erhöhung des Wasseranteils steigt mit bisher verwendeten Polymeren die Viskosität der Lösung an. Die Folge: die Tröpfchen, die den Zerstäuber verlassen, nehmen in ihrer Größe zu und die Verteilung auf dem Haar wird schlechter.

Um allen Anforderungen gerecht zu werden, muss das funktionale Polymer modular aufgebaut sein, da so ein gezieltes Feintuning der einzelnen Eigenschaften möglich ist. Die Lösung hierfür ist eine Polymer-Klasse, die eher von den Strukturpolymeren bekannt ist: Polyurethane.

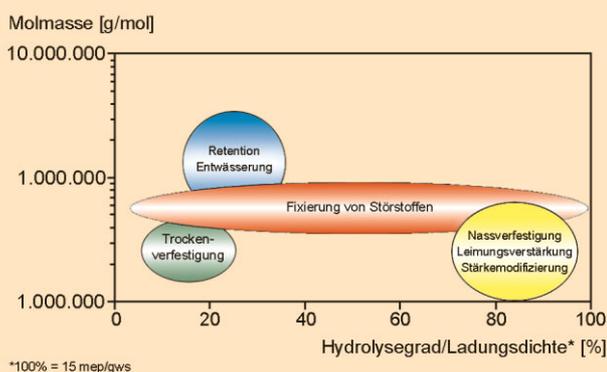
Neben den bei Polyurethanen bekannten Hart- und Weich-Segmenten, über die Festigkeit bzw. Elastizität gezielt eingestellt werden, sorgen andere Bausteine z. B. für ausreichende Wasserlöslichkeit. Das Besondere am Polyurethan: Die Lösungsviskosität in Wasser ist wesentlich geringer als bei herkömmlichen Polymeren, was zu einer verbesserten Versprühbarkeit führt und die Formulierung in VOC 55-Formulierungen ermöglicht. D.h. der Anteil an organisch-flüchtigen Verbindungen kann von 90 auf 55 % gesenkt werden.

Haarconditioner, die die Kämmbarkeit der Haare verbessern, zeigen eine stärkere Oberflächenaffinität zum Haar. Da die Oberfläche des Haares ein negatives Potential aufweist, werden hier kationische Polymere eingesetzt. Ein Beispiel sind Copolymere aus Vinylpyrrolidon und einem quar-



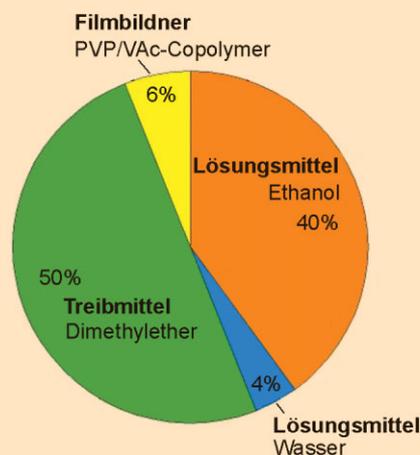
Abb. 17 Die festigende Wirkung von Haarfestigern beruht auf einer Filmbildung, die bevorzugt an den Kontaktstellen zwischen den Haaren stattfindet.

ABB. 16 ANWENDUNGEN IN PAPIERINDUSTRIE



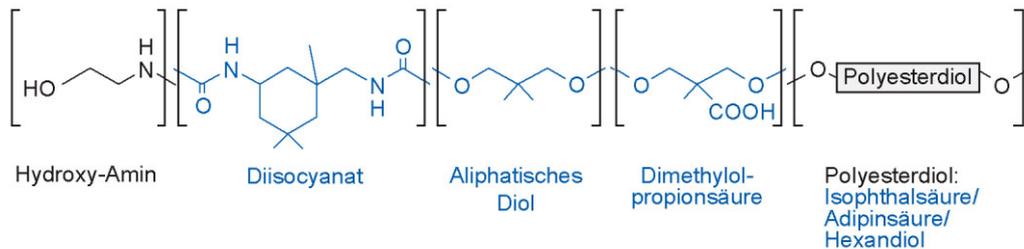
Anwendungsprofil von Polymeren für die Papierindustrie: Das Molekulargewicht und der Hydrolysegrad von PVFA beeinflussen die Anwendungseigenschaften.

ABB. 18 HAARSPRAYFORMULIERUNG



Zusammensetzung einer Haarsprayformulierung. Rezeptur mit starker Festigung (VOC 90).

ABB. 19 | HAARFESTIGERPOLYMERE AUF BASIS POLYURETHAN



Zusammensetzung Polyurethan-basierter Haarfestiger-Polymere.

tären Vinylimidazoliumsalz (Abbildung 20). Diese Copolymere ziehen auf die Haaroberfläche auf und reduzieren damit seine Rauigkeit. Abbildung 20 zeigt unter dem Elektronenmikroskop, wie sich die Cuticula-Stufen des Haares glätten. Zusätzlich wird die elektrostatische Aufladung der Haare beim Kämmen durch die geringere Reibung reduziert.

Taxi durch den Körper – Arzneimittelformulierung

Die Formulierung von pharmazeutischen Wirkstoffen ist eine komplexe Aufgabe. Neben der Maskierung des oft unangenehmen Geschmacks von Wirkstoffen besteht eine große Herausforderung darin, den Wirkstoff an einem bestimmten Ort im Körper freizusetzen: Viele Wirkstoffe sind im stark sauren Milieu des Magens nicht stabil, andere schädigen sogar die Magenschleimhaut. Solche Wirkstoffe müssen geeignet verpackt werden. Für diese Art der kontrollierten Freisetzung des Wirkstoffs wird z. B. ein Ethylacrylat-Methacrylsäure-Copolymer verwendet (Abbildung 21). Es

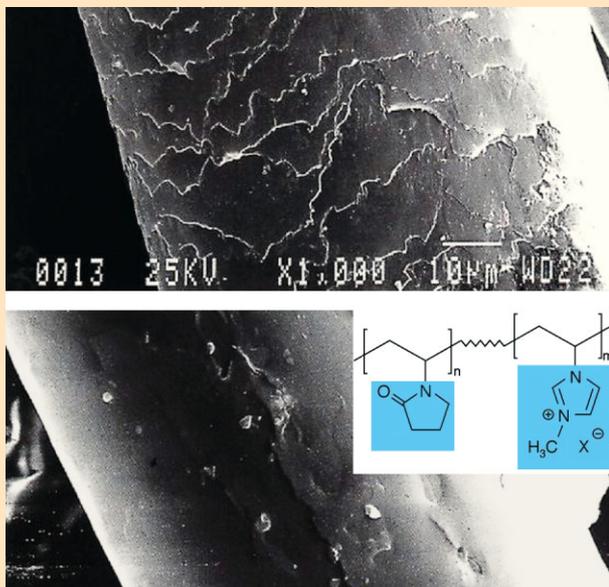
bildet eine Magensaft-resistente Beschichtung – die Tablette passiert unbeschädigt den Magen und beginnt erst im Darm bei pH-Werten oberhalb 5,5 sich aufzulösen und den Wirkstoff freizusetzen [11]. Erst ab diesem pH-Wert werden die Methacrylsäure-Einheiten in signifikantem Umfang deprotoniert und machen dadurch das Copolymer wasserlöslich, die Beschichtung löst sich auf.[16]

Oftmals ergeben sich weitere Anforderungen: Viele Wirkstoffe sind luftempfindlich oder hygroskopisch, sie müssen während Transport und Lagerung geschützt werden. Daneben sollen Tabletten durch auffällige Farben den Patienten eine leichte Wiedererkennung ermöglichen. Nicht zuletzt soll ein Überzug dafür sorgen, dass Tabletten gut zu schlucken sind.

Das Polymer ist also in diesen Fällen ausschließlich (farbige) Verpackung und soll den Wirkstoff möglichst schnell wieder abgeben. Hierfür eignet sich sehr gut Polyethylenoxid, das mit Vinylalkohol (bzw. Vinylacetat mit anschließender Hydrolyse) gepfropft wurde (Abbildung 22). Es bildet bereits ohne Weichmacher ausreichend flexible Fil-

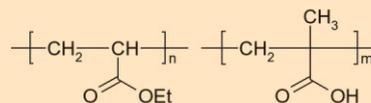
Ein Großteil unserer Arzneimittel kommt in Tablettenform in den Handel.

ABB. 20 | HAARCONDITIONER

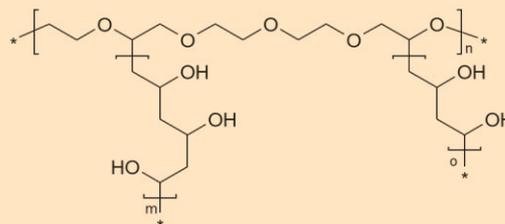


Für Haarconditioner kommen u.a. Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol zum Einsatz. Sie reduzieren die Rauigkeit der Haaroberfläche (Elektronenmikroskopische Aufnahme ohne (oben) und mit (unten) Haarconditionerpolymer).

ABB. 21/22 | PHARMAANWENDUNGEN



Das Ethylacrylat-Methacrylsäure-Copolymer wird für magensaftresistente Beschichtungen von Tabletten verwendet.



Das Copolymer Polyethylenoxid-graft-vinylalkohol bildet flexible wasserlösliche Filme.

me, die außerdem – unabhängig vom pH-Wert – hervorragend wasserlöslich sind.

Um die Wirkstofffreisetzung noch weiter zu beschleunigen, werden Tabletzensprengmittel zugesetzt. Dabei handelt es sich um hochvernetztes Polyvinylpyrrolidon [17]. Der hohe Vernetzungsgrad sorgt dafür, dass diese Polymere bei Kontakt mit Wasser nur geringfügig quellen. Der dabei entstehende Quelldruck ist jedoch aufgrund der Netzwerkdicke extrem hoch, so dass Tabletten mit quervernetztem Polyvinylpyrrolidon „gesprengt“ werden, sobald Wasser in die Poren eindringt. Abbildung 23 illustriert diesen Effekt, ebenso wie Experiment 5.

Alles klar – Lebensmitteltechnologie

Die Entfernung von unerwünschten Nebenkomponenten aus Getränken wie Wein, Fruchtsäften oder Bier ist ein wesentlicher Faktor für deren Haltbarkeit. Diese zumeist phenolischen Bestandteile sind Teil des Aromas, führen bei zu hohen Konzentrationen allerdings zu einem bitteren Beigeschmack bis hin zur Ungenießbarkeit, insbesondere nach längerer Lagerung. Daher werden viele dieser Getränke großtechnisch geklärt, d.h. mit einem unlöslichen, vernetzten Homo- und Copolymer auf der Basis von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol in Form eines Pulvers versetzt und anschließend filtriert. Die polaren Seitengruppen der Polymere komplexieren die in der Lösung befindlichen Phenole (Pyrrolidongruppe) und Schwermetallionen (Imidazolgruppe) (Abbildung 24). Die Entfernung von Schwermetallen wie Kupfer, Eisen oder Mangan aus Wein – die Weinschönung – wird bisher meistens durch Ausfällung dieser Ionen mittels Kaliumhexacyanoferrat oder durch Zusatz von Eiweiß durchgeführt. Der Einsatz von Filtern aus funk-

tionalen Polymeren ist daher eine attraktive Alternative zur konventionellen Methode [11, 17].

Neben dem Einsatz in den hier vorgestellten Beispielen werden funktionale Polymere in einer großen Zahl weiterer Anwendungen eingesetzt.

Experimenteller Teil:

Alle hier verwendeten Chemikalien können bei der BASF Aktiengesellschaft von Schulen und Hochschulen angefordert werden. Bitte wenden Sie sich an:

BASF Aktiengesellschaft
Frau Kerstin Neugebauer
WLL/OS - D107

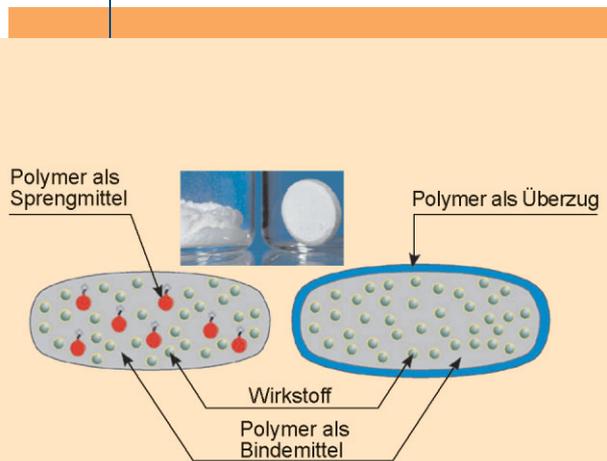
67056 Ludwigshafen Rhein

<http://corporate.basf.com/de/innovationen/hochschullieferung/>

Zusammenfassung

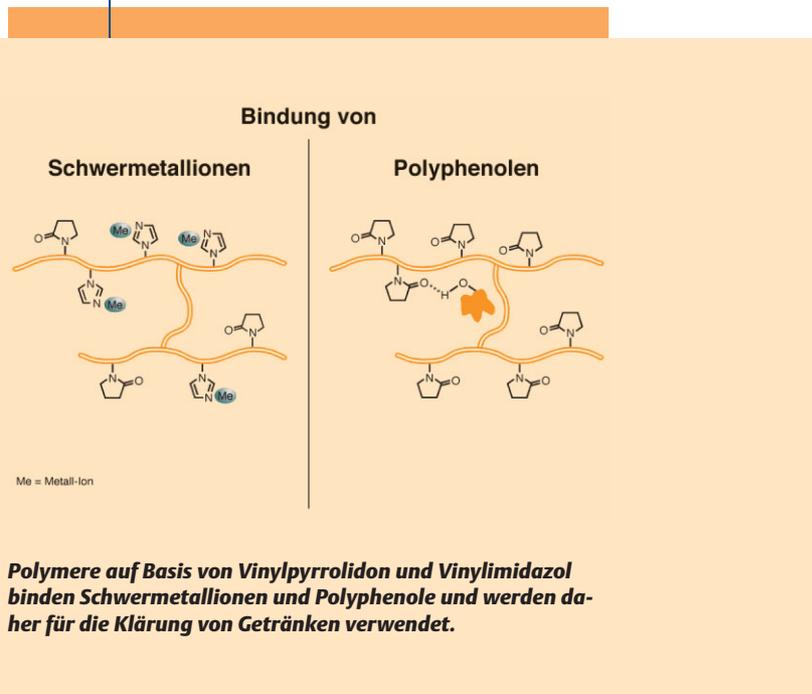
Exemplarisch wird aufgezeigt, welche wichtige Rolle funktionale Polymere im täglichen Leben spielen. Mit diesen polymeren Wirkstoffen lassen sich bereits mit geringsten Einsatzmengen große Effekte erzielen. Anwendung finden funktionale Polymere in Wasch- und Reinigungsmitteln, der Papier- und Textilherstellung, sowie im Kosmetik- und Pharmabereich. Dort übernehmen sie unterschiedlichste Aufgaben: Sie dispergieren, lösen, agglomerieren, adsorbieren, flocken, festigen oder verdicken.

ABB. 23 | TABLETTENSPRENGMITTEL



Tabletzensprengmittel beschleunigen die Wirkstofffreisetzung.

ABB. 24 | GETRÄNKEKLÄRUNG



Polymere auf Basis von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol binden Schwermetallionen und Polyphenole und werden daher für die Klärung von Getränken verwendet.

EXPERIMENTE



Experiment 1: Zement-Dispergierung

Material:

Portland-Zement
Wasser
Kunststoffbecher
Sokalan® HP 80-Lösung (40%ige wässrige Lösung)

Vorbereitung:

Etwas 100 g Portland-Zement werden in einem

Kunststoffbecher mit gerade soviel Wasser angerührt, dass eine pastöse Mischung entsteht. Die Konsistenz soll so sein, dass der Zementbrei beim Umdrehen des Kunststoffbechers nicht herausfließt. Es werden 1 ml Sokalan® HP 80-Lösung zugegeben und kräftig umgerührt.

Effekt:

Nach inniger Durchmischung der Sokalan® HP 80-Lösung mit dem Zementbrei verliert dieser seine

pastöse Viskosität und wird dünnflüssig und gießbar.

Interpretation:

Sokalan® HP 80 adsorbiert auf den Zementpartikeln und verhindert für eine gewisse Zeit deren Agglomeration. Dadurch wird aus der pastösen Konsistenz eine dünnflüssige gut gießbare Suspension, die später jedoch wie unbehandelter Zement auch erstarrt.

Experiment 2: Farbübertragungsinhibitoren [2]

Material:

3 g Persil® Supra
3 g Persil® Color
2 x 2 ml Basilenbraun E 4R Lösung 0,25 %
2 x 500 ml Trinkwasser
2 weiße Baumwolltücher
2 l Bechergläser
2 Magnetrührer mit Magnetrührstäbchen
Pinzette, Filterpapier, Wassereimer

Vorbereitung:

Das Trinkwasser wird in die beiden Bechergläser eingefüllt und auf die Magnetrührer gestellt. In einen Becherglas wird eine Lösung aus dem Persil® Supra und 2 ml Basilenbraun, im anderen Becherglas eine Lösung aus dem Persil® Color und 2 ml Basilenbraun hergestellt.

Effekt:

In beide Bechergläser wird jetzt ein Baumwolltuch gegeben. Nach ca. 3 min. werden die Tücher ent-

nommen und kurz abgespült. Während das in Persil® Color gelagerte Tuch weiß bleibt, ist das in Persil Supra gelagerte Tuch deutlich gefärbt.

Interpretation:

Der im Persil® Color enthaltene Farbübertragungsinhibitor verhindert durch Komplexbildung mit dem anionischen Azofarbstoff die Anfärbung des Baumwolltuchs.

Experiment 3: Superabsorber [2]

Material:

30 g Aqualic® (Na-Salz einer schwach vernetzten Polyacrylsäure)
1,5 l deion. H₂O
2 l Becherglas
großer Spatel
Plastikbeutel

Effekt:

Nach Einrühren des Wassers quillt dieser unter Flüssigkeitsaufnahme zunehmend auf. Nach ca. 1 min. ist das gesamte Wasser gebunden. Der feste Gelkuchen kann auf die Plastikfolie unter Formhalt gestürzt werden.

Interpretation:

Beim Superabsorber handelt es sich um teilneutralisierte, vernetzte Polyacrylsäure. Die Carboxylat-Gruppen stoßen sich elektrostatisch untereinander ab und führen zu einer Entfaltung des polymeren Knäuels. Die Ausbildung ausgedehnter, steifer Segmente bewirkt den Viskositätsanstieg. Salzzugabe verringert die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den ionischen Gruppen (Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen freien Ionen und Ionenpaaren; allgemeine dielektrische Abschirmung) und führt zur Rückfaltung des Polymeren.

In einem anderen Deutungsmodell besitzt das ionisierte Polymer lokal einen höheren osmotischen Druck als das umgebende Medium. Zum Ausgleich

diffundiert Wasser in das Knäuel, das sich gleichzeitig in die äußere Phase entfaltet. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn die gegen die Entfaltung gerichtete Triebkraft den osmotischen Druck kompensiert. Durch Zusatz einer Elektrolyt-Lösung wird der osmotische Druck der äußeren Phase gesteigert, so daß sich das Polymer unter Wasserabgabe wieder zurückfalten kann.

Bereits eine geringfügige Vernetzung setzt der Knäuelaufweitung eine Grenze. Es bilden sich zunehmend Quellkörperchen aus, die das makroskopische Viskositätsverhalten bestimmen.

Experiment 4: Papierchemikalien [1]

Material:

Küchenmixer
Messbecher 500 ml
Glasstab
1 l Wasser
2 x 1 l Bechergläser
10 g Altpapier
Polymin® SK als 0,04%ige Lösung

Vorbereitung:

10 g Altpapier grob in 3-5 cm große Stücke reißen und mit 500 ml Wasser im Mixer zu einem Brei pürieren. 20 ml dieses Stoffbreis mit Wasser auf 500 ml auffüllen und homogenisieren, die Suspension gleichmäßig auf zwei Messzylinder verteilen. Zu einem Messzylinder werden 1 ml Polymin® SK-Lösung gegeben.

Effekt:

Visuelle Beurteilung der unterschiedlichen Flockung: Die mit Polymin® SK versehene Probe ist deutlich stärker geflockt.

Ermittlung der Entwässerungszeit mit der Stoppuhr beim Abfiltrieren über ein Haarsieb: Polymin® SK bewirkt eine Verringerung der Entwässerungszeit.

Interpretation:

Polymin® SK adsorbiert als kationischer Polyelektrolyt auf den anionisch geladenen Papierfasern und führt dadurch zu deren Agglomeration und Flockung. In der Folge kann Wasser bei der Auftragung auf das Sieb schneller als aus der unbehandelten Probe aus dem Papierbrei ablaufen.

Experiment 5: Tablettensprengmittel [2]

Material:

je eine Demonstrationstablette mit und ohne Kollidon® CL
(vernetztes Polyvinylpyrrolidon)
zwei Petrischalen
Wasser

Vorbereitung:

Der Versuch kann gut auf dem Overheadprojektor durchgeführt werden (Schattenwurf).

Effekt:

Gleichzeitige Zugabe der Demonstrationstabletten zu den Petrischalen.

Die Kollidon® CL enthaltende Tablette zerfällt binnen 1 – 2 min., in dieser Zeit zeigt die Vergleichstablette erst geringe Erosionserscheinungen.

Interpretation:

Durch Wasseraufnahme quillt das Polymer an und zersprengt mechanisch die Tablettenmatrix.

Summary

With some selected examples the important role of functional polymers in daily life is demonstrated. Although added in very small amounts, these macromolecules largely influence the physical properties of the total system. Main applications are laundry and detergents, paper and textile manufacturing, pharmaceutical formulations, food processing and cosmetics. In these applications, functional polymers are used due to their ability to disperse, solubilize, agglomerate, adsorb, flocculate, solidify or thicken other molecules in the system.

Dank

Die Autoren bedanken sich bei allen Kollegen der BASF Aktiengesellschaft für fruchtbare Diskussionen, Anregungen und Unterstützung mit Bildmaterial. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. J. Rieger und allen Kollegen der Abteilung Lösungspolymerisate der Polymerforschung.

Schlagworte:

Funktionale Polymere, Polyelektrolyte, Spezialpolymere

Literatur

- [1] Pfohl, S.; Schmitt, M.; Bergmann, P.; Knoell, W.; Weber, W.; Lindau, B.; Schneider, C.; Müller, R.; Neugebauer, K.; Broschüre zum „Experimentierset Papierchemikalien“ der BASF Aktiengesellschaft.
- [2] Müller, R.; Neugebauer, K.; Reimann, H.; Lang, G.; Frenz, V.; Broschüre zum „Experimentierset Polymere“ der BASF Aktiengesellschaft.
- [3] Broschüre „Kolloide – Topics in Chemistry – Vorstoß in die Nanowelt“, Antonietti, M.; Horn, D.; Iden, R.; Müller-Mall, R.; Winkler, E.; Hrsg: BASF Aktiengesellschaft.
- [4] Broschüre „Polymere – Topics in Chemistry – Neue Strategien in der Polymerforschung“, Nissen, D.; Stadler, R.; Horn, D.; Warzelhan, V.; Winkler, E.; Swoboda, J.; Gareiß, B.; Schornick, G.; Mülhaupt, R.; Hrsg: BASF Aktiengesellschaft, **1995**.
- [5] Koltzenburg, S., Kurtz, K.-R.; Mohr, B. *Chemie und Schule*, **1999**, 2.
- [6] Spiratos, N.; Pagé, M.; Mailvaganam, N.P.; Malhotra, V.M., Jolicoeur, C. *Superplasticizers for Concrete*, herausgegeben von Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development Inc., Ottawa, Kanada, K1Y2B3, **2003**.
- [7] Vortrag Thermally cross-linkable acrylic resins: A new class of formaldehyde free binders (Acrodur®), Dr. M. Gerst, Dr. B. Reck, INTC **2004**, Toronto, Canada.
- [8] Smulders, E.; Rähse, W.; von Rybinski, W.; Steber, J.; Sung, E.; Wiebel, F. *Laundry Detergents*, Wiley-VCH, **2002**.
- [9] a) Rieger, J.; Hädicke, E.; Rau, I.U.; Boeckh, D.; *Tenside Surf. Det.* **1997**, 34, 430, b) Rieger, J. *Tenside Surf. Det.* **2002**, 39, 221, c) Horn, D.; Rieger, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4330.
- [10] Brannon-Peppas, L.; Harland, R.S. (Hrsg.) „Absorbent Polymer Technology“ *Studies in Polymer Science* 8, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [11] Presseinformation P347 (27.10.1994) „Trends in der Polymerforschung“ Journalisten und Wissenschaftler im Gespräch „Funktionale Polymere – Anwendungen in Kosmetik, Pharma und Ernährung“ Ausführungen von Dr. E. Winkler, **1994**.
- [12] Scott, W. E.; *Principles of wet end chemistry*, Tappi Press, Atlanta, **1996**.
- [13] a) *Paper Chemistry*, J.C. Roberts ed., Blackie Academic & Professional, London, Second ed. **1996**, b) *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, C.O. Au and I. Thorn eds., Blackie Academic & Professional, London, **1995**.

- [14] *Principles of Polymer Science and Technology in Cosmetics and Personal Care*, Cosmetic Science and Technology Series/Volume 22, edited by E. Desmond Goddard, James, V. Gruber, Marcel Dekker, Inc, New York, **1999**.
- [15] C. Wood, Haarsprays, Festiger & Co., Polymere für Frisuren, *Chemie in unserer Zeit* **2002**, 36, 44.
- [16] a) Flößler, A.; Kolter, K.; Reich, H.-B.; Schepky, G.; *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **2000**, 26, 177; b) Dangel, C.; Kolter, K.; Reich, H.-B.; Schepky, G.; *Pharmaceutical Technology*, March **2000**; c) Dangel, C.; Kolter, K.; Reich, H.-B.; Schepky, G.; *Pharmaceutical Technology*, April **2000**.
- [17] a) Haaf, F.; Sanner, A.; Straub, F.; *Polymer Journal*, **1985**, 17, 143. b) Fussnegger, B.; *Food Technology International Europe* **1995**, 158; c) Siebert, K.J.; Lynn, P.Y., *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1997**, 55, 73; d) Siebert, K.J.; Lynn, P.Y., *J. Agric. Food. Chem.* **1997**, 45, 4275; e) Siebert, K.J.; Lynn, P.Y., *J. Am. Soc. Brew. Chem.* **1998**, 56, 24.

Die Autoren



Alexander Göthlich, Jahrgang 1974, studierte Chemie an der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg und promovierte bei Prof. Dr. P. Hofmann am Organisch-Chemischen Institut. Nach einem Post-Doc-Aufenthalt bei Prof. R. A. Gross an der Polytechnic University in Brooklyn, New York trat er 2003 bei der BASF Aktiengesellschaft in die Polymerforschung ein.



Sebastian Koltzenburg, geboren 1970, studierte Polymerchemie in Freiburg bei Professor Mülhaupt und in München bei Professor Nuyken. 1998 trat er in die Polymerforschung der BASF ein. Zurzeit leitet er das Labor für Kombinatorische Materialforschung der BASF.



Gunnar Schornick, Jahrgang 1948, studierte Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) und promovierte bei Prof. Loncin am Institut für Lebensmittelverfahrenstechnik. Seit seinem Eintritt 1980 in die Polymerforschung der BASF war er in verschiedenen Forschungsfunktionen tätig (u.a. in USA) und leitet zurzeit eine Gruppe für Spezialpolymere.

Korrespondenzadresse:

Dr. Gunnar Schornick,
BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen,
Forschung Lösungspolymerisate, GKS/S – B 1,
D-67056 Ludwigshafen, Tel: 0621/60-46601