

Wässrige Polymerdispersionen auf Zuckerbasis als Additive für polymermodifizierte Betone (PCC)

Aqueous saccharid-based polymer dispersions as additives for polymer-modified cement concrete (PCC)

Florescu, G.; Berken, C.; Großkurth, K. P.; Yaacoub, E.

Abstract

The characteristics of cement concrete for repair applications are often modified by polymer additives. Conventional polymer dispersions are based mainly on petrochemicals. Own former research projects verify the suitability of polymer dispersions bearing renewable raw materials for polymer modified cement concrete (PCC). The new polymer dispersions were synthesized in semi-continuous, two-stage emulsion polymerization and characterized by a core/shell morphology. For the core styrene (St) or methyl methacrylate (MMA) were combined with butyl acrylate (BA) and allyl methacrylate (ALMA) as anchors for the shell. Saccharide derivatives such as 1-Deoxy-1-methacrylamido-glucitol (MAG) were used with BA for the shell. Thus these polymer dispersions exhibit two different glass transition temperatures. The structural arrangement as well as the technological property of the PCC were improved by using such environment friendly dispersions.

1. Einleitung und Zielsetzung

Polymeradditive, die häufig zur Modifizierung zementgebundener Mörtel zum so genannten PCC eingesetzt werden, werden herkömmlich überwiegend auf petrochemischem Weg erzeugt. Die durch die Modifizierung erzielten Eigenschaftsverbesserungen im Hinblick auf Verarbeitbarkeit, Biegezugfestigkeit und Haftung auf Altbeton beispielsweise werden jedoch zumeist mit einem ausgeprägten Druckfestigkeitsverlust erkauft. Daher sollte durch die Funktionalisierung herkömmlicher Nanopartikel mit Glucose-Derivaten einerseits der Ressourcenschonung Rechnung getragen werden. Andererseits sollte durch geeignete anwendungsorientierte Auswahl der Monomerbausteine und deren Kombinationen eine Verbesserung der Festbetoneigenschaften der PCC erfolgen.

2. Synthese der saccharidhaltigen Monomere

Monomere auf Zuckerbasis eignen sich besonders gut als Hartkomponente, um für die Schale eine hohe Glasübergangstemperatur zu realisieren.

Die Monomersynthese erfolgt in einem zweistufigen Verfahren, wobei in der ersten Stufe durch reduktive Aminierung von D-Glucose mit Hydrazin 1-amino-1-deoxy-glucitol (D-Glucamin) hergestellt wird, gefolgt von der Aktivierung des Glucamin mit einer Acryl-/Methacryl-Gruppe zu 1-deoxy-1-acryl-amido-D-glucitol oder 1-deoxy-1-methacryl-amido-D-glucitol. /1/, /2/

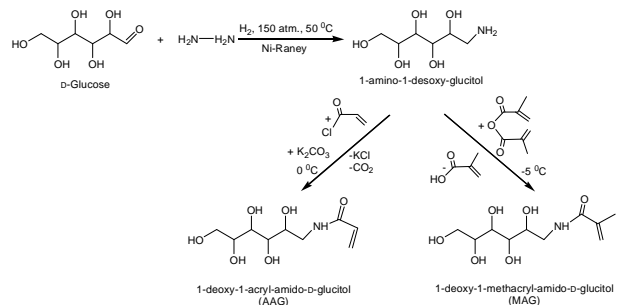


Bild 1: Schematische Darstellung der Monomersynthesen

3. Synthese der Emulsionspolymere

Zur Herstellung der hydrophoben Kern-Latizes, die als Saat für die zweite Polymerisationsstufe dienen, wurden verschiedene Monomermischungen, bestehend aus MMA oder St kombiniert mit BA, hergestellt.

Es kamen verschiedene Verfahren - Batch, semikontinuierlich, Stufenemulsionspolymerisation - zur Anwendung. Unabhängig vom eingesetzten Verfahren wurde nach 90-95 % Ausbeute ALMA als Anker hinzugefügt, um die weitere Funktionalisierung des Kern-Latex zu ermöglichen. Die hydrophile, hartkomponentige Schale enthält eine Mischung aus Saccharidmonomeren und Ethylacrylat (EA) oder BA.

Die jeweilige Glasübergangstemperatur (T_g) sowie die Partikelgröße (PS) und der Polydispersitätsindex (PDI) einiger Endlatizes können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1: Vergleich der thermischen und kolloidalen Eigenschaften ausgewählter funktionalisierter Endlatizes

Polymer (Kern-Schale)	PS [nm]	PDI	Tg [°C] Kern	Tg [°C]	Kern-Schale Verhältnis	Zuckeranteil in Endlatex [M-%]
D10	128	0,067	5	32	82 / 18	7,8
D11	138	0,144	6	52	85 / 15	7,7
D12	155	0,161	5,8	53	84 / 16	8,6
D19	228	0,168	1,6	115	86,5/13,5	10
D20	205	0,130	1,5	116	81,5/19,5	14
D21	221	0,121	1,2	118	75 / 25	18
D22	249	0,171	1,7	114	70 / 30	21

Der Vergleich der Polydispersitätsindizes (PDI) der reinen Kern-Dispersion und der zugehörigen End-Dispersionen sowie das Partikelwachstum von Kern-Dispersion und zugehöriger End-Dispersion [3] lassen den Schluss zu, dass die Schale wunschgemäß aufpolymerisiert wurde.

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) der End-Latizes wurden zwei Glasübergangstemperaturen nachgewiesen, wie in Bild 2 ersichtlich ist. Dabei entspricht die erste Tg der des Kerns, die zweite stimmt mit dem errechneten Wert für das Polymer in der Schale überein.

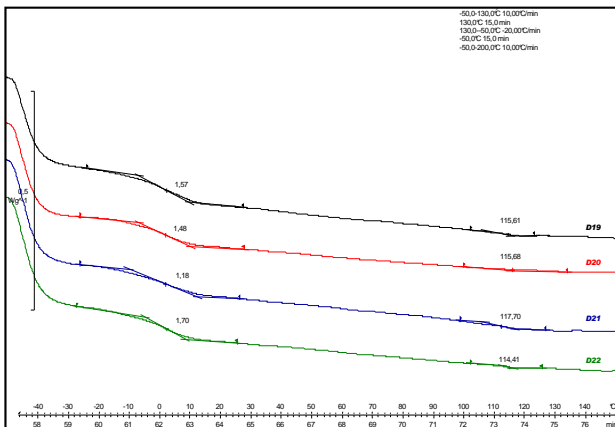


Bild 2: DDK-Thermogramme der Polymere der Dispersionen D19 – D22; dargestellt ist jeweils der Ast der zweiten Aufheizung

Die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme (TEM) in Bild 3 vermittelt einen Eindruck von der kugelförmigen Form der Polymerpartikel, ihrer Partikelgröße und deren Verteilung.

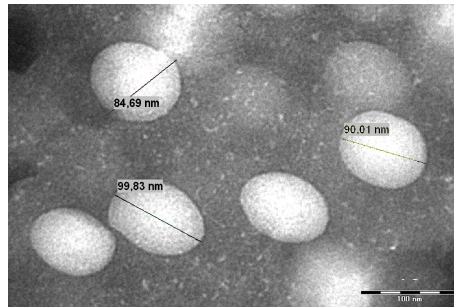


Bild 3: TEM-Aufnahme der Polymerdispersion D12 nach der Dialyse

4. Ausblick

Bei den styrolhaltigen Dispersionen (D10 – D12) war eine Steigerung des Zuckeranteils in der Schale ohne Verschlechterung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der entsprechenden PCC lediglich bis zu einem Gesamtzuckeranteil von knapp 9 M-% realisierbar. Durch die besseren Anbindeigenschaften des methylmethacrylathaltigen Kerns konnten deutlich größere Zuckeranteile erreicht werden. Zudem ließen sich dadurch auf Seiten der Chemie die Monomeranzahl reduzieren und insbesondere die strukturellen, aber auch die mechanisch-technologischen Eigenschaften der PCC wesentlich verbessern [2]. Daher wird das Ziel weitergehender Forschungen in erster Linie die verstärkte Steigerung des Anteils nachwachsender Rohstoffe sein. Dazu sollen zum einen der Schalenanteil durch Nutzung eines kleineren Zuckerderivates und den damit verbundenen besseren Anbindeigenschaften der Schale an den Kern vergrößert werden. Zum anderen soll im Kern ein geschütztes Zuckerderivat zum Einsatz kommen.

5. Literaturverzeichnis

- Deppe, O.; Subat, M.; Yaacoub, E.-J.: *Surface Functionalization of Styrene/Butyl Acrylate Latex with a Water-Soluble Sugar Monomer, Synthesis and Morphology of the Polymer Particles*. *Polym. Adv. Technol.*, 14, 2003, S.1-13
- Berken, C.; Großkurth, K. P.; Yaacoub, E.-J.; Deppe, O.: *Modifizierung von Mörteln und Betonen mit Hilfe von Polymerdispersionen auf Saccharidbasis*. Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 2003, S.39-45
- Florescu, G.; Berken, C.; Großkurth, K. P.; Yaacoub, E.-J.: *Funktionalisierung von Nanopartikeln mit Glucose-Derivaten zum Einsatz in der Mörtelmodifizierung*. Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, 2006, S.233-239