



## „Organische Bindemittel“

Joachim Pakusch

Mit diesem Beitrag soll unmittelbar an die Übersicht von Herrn H. Motzet in [Woche 1](#) (Chemie am Bau - Ein Portrait der Bauchemie) angeknüpft werden. Dort wurden Baustoffe aus Sicht des Anwenders nach ihren Funktionen strukturiert. Begriffe wie abdichten, schützen, verbinden und ausgleichen sind hier wichtig und beschreiben die Aufgaben, die Baustoffe im modernen Bauprozess übernehmen. In allen Materialien ist ein sog. "Bindemittel" für die Festigkeit, Haftung auf verschiedensten Oberflächen und Dauerhaftigkeit verantwortlich. Hieraus lässt sich nun eine andere, in der Chemie dieser Bindemittel begründete Klassifizierung ableiten. Grundsätzlich unterscheiden wir dabei zwischen rein anorganisch, rein organisch und "gemischt" gebundenen Baustoffen.

Rein anorganisch gebundene Baustoffe enthalten meistens ein oder mehrere sog. "hydraulische Bindemittel" wie z.B. Zement oder hydraulische Kalke. Diese sind definiert als Stoffe, die ihre Festigkeit durch Reaktion mit Feuchtigkeit sowohl an der Luft als auch unter Wasser ausbilden können ("erhärten") und durch eine hohe Wasserbeständigkeit gekennzeichnet sind. Sog. "nicht-hydraulische Bindemittel", wie beispielsweise Gips oder Lehm, können nur an der Luft erhärten und zeigen alleine eingesetzt nur eine geringe Wasserbeständigkeit.

Demgegenüber finden wir eine Vielzahl an Baustoffen, die ausschließlich durch ein organisches Bindemittel gebunden werden. Hier unterscheiden wir zwischen rein physikalisch "härtenden" Materialien und solchen, die durch eine chemische Reaktion während der Anwendung verfestigen (d.h. Molekulargewicht aufbauen und vernetzen). Beispiele für die erste Gruppe, den physikalisch härtenden Bindemitteln, sind Lösungen von Polymeren in organischen Lösungsmitteln und Wasser. Hier sind Lösungen von Polyacrylaten und chloropren in organischen Lösungsmitteln und von natürlichen Polymeren wie Leime oder Stärken in Wasser zu nennen. Anwendung finden diese z.B. in Bauklebstoffen. Auch Bitumen zur Herstellung von Asphalt und Bauabdichtungen gehört zu dieser Gruppe. Ebenfalls physikalisch härten wässrige Polymerdispersionen auf Polyacrylat-, -Styrol-Acrylat-, -Styrol-Butadien- oder -Vinylacetat-Basis. Auf die zuletzt genannte Gruppe der wässrigen Polymerdispersionen wird weiter unten noch näher eingegangen sein.

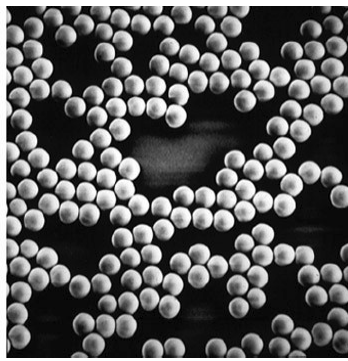
Als Vertreter der zweiten Gruppe, den chemisch reaktiven Systemen, seien beispielsweise ein- und zweikomponentige Polyurethan-("PU") und Epoxidbinder oder Lösungsmittel- bzw. Wasser-frei eingesetzte silanisierte Polypropylenglykole ("MS-Polymere"), Acrylate und Polyurethane ("SPUR") zu nennen, die durch Luftfeuchtigkeit initiiert vernetzen können und dadurch härten. Große Bedeutung haben in diesem Zusammenhang auch organische Monomere wie z.B. Methylmethacrylat, die auf der Baustelle etwa bei der Beschichtung industrieller Fußböden in Reinform aufgebracht und in situ radikalisch polymerisiert werden.

Technisch besonders anspruchsvoll und wissenschaftlich höchst interessant sind Baustoffe mit einem gemischten anorganischen und organischen Bindemittelsystem. Mit Abstand die größte industrielle Bedeutung haben hier Materialien, die hauptsächlich von

1cm<sup>3</sup> Dispersion  
= 100 000 000 000 000 Teilchen

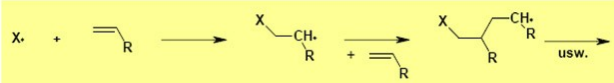
1 Teilchen  
= 100 - 1000 Polymereinheiten

1 Polymereinheit  
= 1000 - 10000 Monomereinheiten

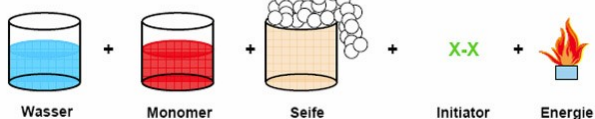


**Abbildung 1:** Größenverhältnisse in wässrigen Polymerdispersionen. Die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme zeigt die sphärischen Teilchen einer wässrigen Polymerdispersion im schockgefrorenen Zustand.

■ Radikalische (Co)Polymerisation ungesättigter Monomere...



■ ...in einem 2-phasigen wässrigen Medium („Emulsion“)



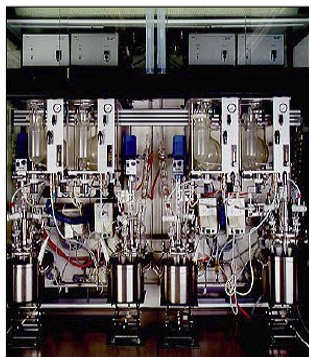
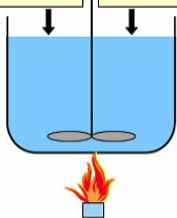
**Abbildung 2:** Mechanismus der Emulsionspolymerisation.

**Initiatorlösung:**

- Wasser
- Natriumperoxydisulfat

**Monomer-Emulsion:**

- Wasser
- Hauptmonomere
- Comonomere
- Emulgatoren



**Abbildung 3:** Technische Durchführung der Emulsionspolymerisation.

Zement oder Gips gebunden sind und eine wässrige Polymer-Dispersion oder ein Wasserredispersierbares Polymerpulver als Cobindemittel enthalten (jährlich werden weltweit 7-stellige Tonnagen dieser organischen Rohstoffe produziert).

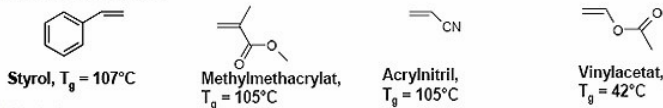
Aufgrund dieser herausragenden Bedeutung soll zunächst auf wässrige Polymer-Dispersionen näher eingegangen werden. Eine solche Dispersion besteht aus einer kontinuierlichen wässrigen Phase, in der üblicherweise 50 bis 1 000 nm große sphärische Polymerteilchen fein dispergiert vorliegen. Eine Vorstellung von den Größenverhältnissen gibt folgende Überlegung (s. Abbildung 1): 1 ml einer wässrigen Polymerdispersion enthält typischerweise 100 Billionen Polymerteilchen. In jedem dieser Teilchen befinden sich etwa 100 - 1 000 geknäuelte Polymereinheiten. Jedes dieser Moleküle ist wiederum aus 1 000 bis 10 000 Monomereinheiten aufgebaut. Hieraus leitet sich unmittelbar die große innere Oberfläche eines solchen organischen Bindemittels ab und der außerordentlich große Einfluss dieser Stoffklasse auf die Eigenschaften komplexer Baustoff-Formulierungen.

Wässrige Polymerdispersionen werden fast ausschließlich nach dem Verfahren der wässrigen Emulsionspolymerisation hergestellt. Dieses folgt grundsätzlich dem Mechanismus der radikalischen Polymerisation, wird jedoch in einem zweiphasigen Reaktionsgemisch ("Emulsion"), das mit Hilfe einer oder mehrerer Seifen stabilisiert wird, durchgeführt (s. Abb. 2). Diese Seifen bilden im Wasser Mizellen, die in der Lage sind, große Mengen an wasserunlöslichen Monomeren aufzunehmen ("zu quellen"). Diese Monomeren polymerisieren gleichzeitig und räumlich voneinander getrennt

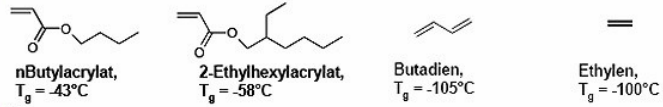
im Innern einer Vielzahl dieser Mizellen, was die bekannten Kettenabbruchreaktionen unwahrscheinlich macht und schnell zu hohen Umsätzen und Molekulargewichten führt. Die Umgebung der mikroskopisch kleinen Reaktionszentren durch ein relativ großes Wasserreservoir erklärt zudem die effektive Abfuhr der Reaktionswärme. In der industriellen Praxis wird häufig das sog. "Semibatch-Verfahren" angewendet, bei dem eine wässrige Initiatorlösung und eine Monomer-Voremulsion getrennt und zeitgleich in eine aufgeheizte Vorlage, den Reaktor, dosiert werden (s. Abbildung 3).

Abbildung 4 zeigt wichtige Monomere für die Herstellung wässriger Polymerdispersionen sowie die Glasübergangstemperaturen der jeweiligen Homopolymeren. Die Glasübergangstemperatur eines Polymeren gibt dessen Erweichungstemperatur an und bestimmt die

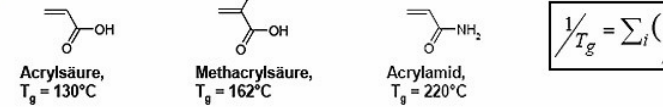
■ Hartmonomere



■ Weichmonomere



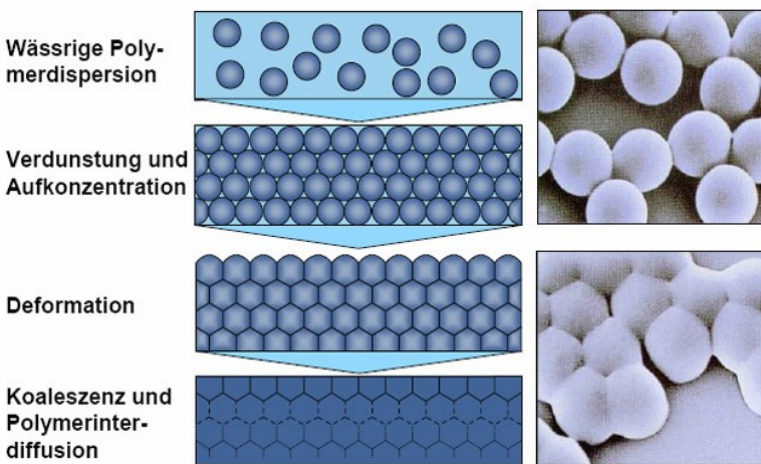
■ Comonomere



**Abbildung 4:** Wichtige Monomere bei der Emulsionspolymerisation und Fox-Gleichung zur Berechnung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$  gibt jeweils die Glasübergangstemperatur des Homopolymerisats an,  $x_i$  ist der relative Massenanteil des Monomeren im Copolymerisat).

Gebrauchseigenschaften bei einer bestimmten Anwendungstemperatur. Die Glasübergangstemperatur beliebiger Copolymerisate lässt sich einfach über die in Abbildung 4 zitierte Fox-Gleichung abschätzen.

Die wichtigste Eigenschaft, die bei der Verwendung wässriger Polymerdispersionen genutzt wird, ist deren Fähigkeit zur Bildung eines kontinuierlichen Polymerfilms während des Trocknungsprozesses (s. Abbildung 5). Infolge der Erhöhung der Teilchenkonzentration bei der anfänglichen Trocknung einer Polymerdispersion durch Wasserverdunstung ordnen sich die Teilchen regelmäßig, häufig in Form eines kubisch-flächenzentrierten Gitters, an. Zuletzt befindet sich Wasser nur noch in den sog. "Zwickelphasen", den Hohlräumen, die durch die dicht gepackten sphärischen Polymerpartikel gebildet wird. Verdunstet auch dieses, so deformieren die dabei auftretenden Kapillarkräfte die Teilchen, und es resultiert eine dreidimensionale Wabenstruktur, ähnlich einer Bienenwabe. Die Festigkeit und Elastizität erlangt der Polymerfilm schließlich durch die Interdiffusion und

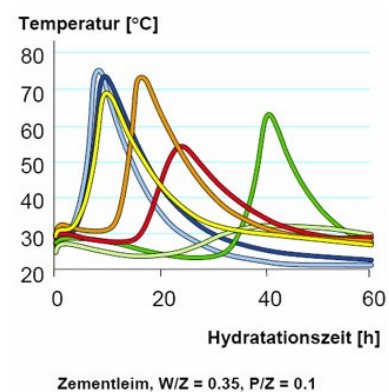
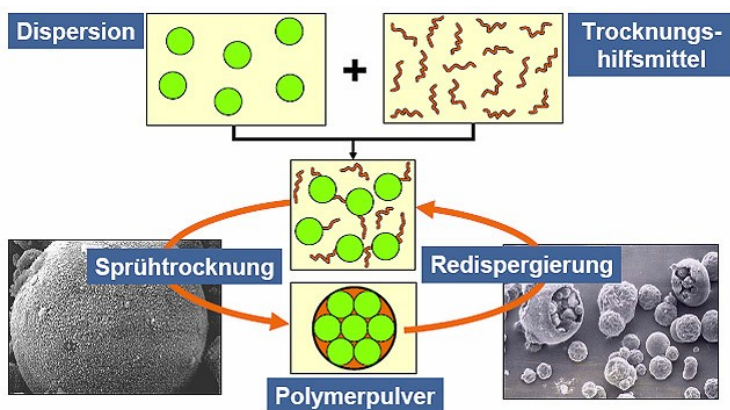


**Abbildung 5:** Mechanismus der Filmbildung wässriger Polymerdispersionen.

Verschlaufung von hochmolekularen Polymerketten zwischen verschiedenen Wabenelementen. Trotzdem werden die Grenzen zwischen den ursprünglichen Dispersionsteilchen nicht vollständig aufgelöst und bleiben noch Jahre nach der Filmbildung z.B. im Transmissions-Elektronenmikroskop sichtbar. Erst das Tempern eines solchen Polymerfilms weit oberhalb der Glas- bzw. Erweichungstemperatur macht die Polymermoleküle so mobil, dass ein homogener oder im Fall von Polymermischungen Phasen-separierter Polymerfilm resultiert.

Kommen wir nun zu den Bindemittelkombinationen aus organischen Polymerdispersionen und anorganischen hydraulischen Bindemitteln wie z.B. Zement. Die Eigenschaft des Zements, mit Wasser im Stundenbereich chemisch zu reagieren, macht die absolut trockene Lagerung eines so gebundenen Baustoffs notwendig. Will man diesen mit einem wässrigen Emulsionspolymerisat vergüten, so ist dies ebenfalls nicht in einer lagerstabilen einkomponentigen Vormischung möglich. Die Industrie hat daher in den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts ein Verfahren entwickelt, eine wässrige Polymerdispersion in ein Wasser-redispergierbares Polymerpulver zu überführen. Diese Pulver lassen sich dann anwenderfreundlich und stets fehlerfrei dosiert in einen trockenen, Zement oder Gips enthaltenden Baustoff einmischen, der dann an der Baustelle nur noch mit Wasser angemacht (d.h. auf die gewünschte Verarbeitungskonsistenz eingestellt)

werden muss. Abbildung 6 beschreibt schematisch dieses Trocknungsverfahren: eine wässrige Polymerdispersion wird in Gegenwart eines harten (hohe Glas- oder Schmelztemperatur), wasserlöslichen Schutzkolloids (das sowohl vor der Polymerisation als Stabilisator der Dispersion eingesetzt als auch nachträglich vor dem Trocknungsschritt zugesetzt werden kann) in eine Trocknungskammer hinein verdüst und parallel mit einem heißen Luftstrom (bis zu 180 °C) zum Ausgang dieser Kammer geführt. Dabei verdunstet Wasser, das von der heißen Luft unter Abkühlung aufgenommen wird, und am Ende wird ein feinteiliges, trockenes Pulver abgeschieden. Die hohe innere Oberfläche des Sprühnebels beschleunigt die Wasserverdampfung bis in den Sekundenbereich, und das Trocknungshilfsmittel verhindert durch sein rasches Erstarren die Verfilming der eingebetteten Polymerteilchen (kinetische Kontrolle). Später bei der Anwendung des Pulvers in einem zementären Baustoff gibt man dem System zur Trocknung viel länger Zeit (Stundenbereich), das wasserlösliche Trocknungshilfsmittel kann keine Schutzmatrix mehr ausbilden und reichert sich in den weiter oben beschriebenen Zwickelphasen an. Die Polymerteilchen können damit ungehindert verfilmen (thermodynamische Kontrolle).



**Abbildung 6:** Sprühtrocknung wässriger Polymerdispersionen zur Herstellung Wasser-redispergierbarer Polymerpulver.

**Abbildung 7:** Einfluss wässriger Styrol-Acrylat-Dispersionen auf die Abbindung von Zementleimen (hellblaue Kurve Referenzwert ohne Polymerzusatz)

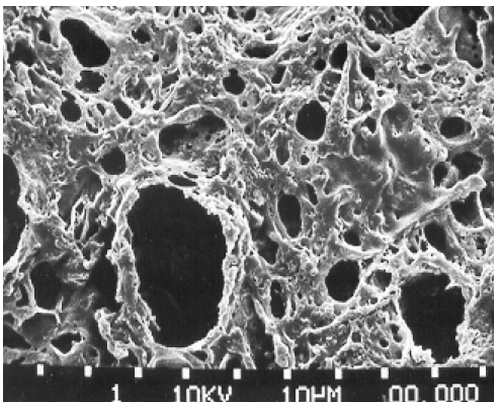
Warum setzen wir nun überhaupt Polymere in Form von wässrigen Dispersionen oder redispergierbaren Pulvern als Cobindemittel in hydraulischen Baustoffen wie z.B. Zement ein?

Zum einen zielen wir auf die Verbesserung der Frischmörteleigenschaften, d.h. des Verhaltens des nicht-hydratisierten Baustoffs. Hier sind Eigenschaften zu nennen wie die Haftung des Frischmörtels auf verschiedenen Untergründen. Hierzu zählen jedoch auch die Verarbeitungseigenschaften wie z.B. die offene Zeit und die Verarbeitungviskosität bei einem bestimmten Wassergehalt. Nicht zuletzt kann der Polymerzusatz einen starken Einfluss auf die Zementhydratation und damit auf die Erhärtungsgeschwindigkeit des Baustoffs besitzen.

Abbildung 7 zeigt die Hydratationskinetiken Polymer-modifizierter Zementleime, wie sie in einem adiabatischen Kalorimeter anfallen. Bei den zugesetzten Polymerdispersionen handelt es sich ausschließlich um Styrol-Acrylat-Dispersionen, die mit unterschiedlichen Stabilisierungssystemen hergestellt wurden. Infolgedessen besitzen die untersuchten Systeme eine unterschiedliche Zusammensetzung der wässrigen Phase (Serum). Obwohl die Dispersionen derselben Rohstoffklasse angehören, ist ihr Einfluss auf die Zementhydratation höchst unterschiedlich.

Wie dieser Vergleich zeigt, werden die Frischmörteleigenschaften im Serum eines modifizierten Baustoffs festgelegt und daher vom Serum des Polymerzusatzes bestimmt. Damit sind jedoch die Frischmörteleigenschaften in erster Näherung von der Rohstoffklasse unabhängig, auch wenn es hier natürlich charakteristische Unterschiede gibt. Diese sind beispielsweise auf spezifische Hilfsmittel wie das Schutzkolloid Polyvinylalkohol bei VAc-Pulvern oder ein unterschiedliches Copolymerisationsverhalten z.B. bei der Herstellung der sehr hydrophoben Styrol-Butadien-Dispersionen im Vergleich zu Acrylat-Dispersionen zurückzuführen.



Der zweite, häufig wichtigere Grund, mineralische Baustoffe mit Polymeren zu modifizieren, ist die Verbesserung der Festmörteleigenschaften, d.h. des Verhaltens des erhärteten Mörtels. Erhärtete zementäre Baustoffe, man denke z.B. an Beton, sind durch eine außergewöhnliche Festigkeit gegen Druckbelastungen gekennzeichnet. Demgegenüber steht allerdings eine nur sehr geringe Festigkeit gegen Zug- oder Biegebelastungen. Hier helfen nicht nur Stahlbewehrungen im konstruktiven Betonbau sondern auch der Zusatz wässriger Polymerdispersionen und pulver zu Zementmörteln, der zu einer Erhöhung der Biegezugfestigkeit führt, ohne dass die Druckfestigkeit nennenswert abnimmt. Denkt man an modifizierte Fliesenklebstoffe, so lassen sich auch die Haftzugfestigkeiten verklebter Fliesen erhöhen. Bei Dichtungsschlämmen beispielsweise macht man Gebrauch von der flexibilisierenden Wirkung des Polymerzusatzes, die sich in einem geringeren Elastizitätsmodul und einer höheren Reißdehnung des Baustoffs äußert. Nicht zuletzt kann man auch die Dichtigkeit eines Mörtels z.B. gegen Wasseraufnahme wesentlich verbessern. Wie im folgenden zu sehen, kann dies die Gebrauchseigenschaften des Materials z.B. nach Feuchtigkeitseinwirkung wesentlich verbessern.



**Abbildung 8:** Polymerfilm in einem hochvergüteten Zementleim nach Herauslösen des Zementsteins mit Salpetersäure

Voraussetzung für die Veränderungen der Festmörteleigenschaften durch den Polymerzusatz ist ein zusammenhängender Polymerfilm, der während der Erhärtung des Baustoffs entsteht. Dieser bildet mit dem Zementstein interpenetrierende Netzwerke, dichtet Poren ab und ermöglicht den Lastabtrag bei äußeren Spannungsspitzen. Bedingung für die Ausbildung eines kontinuierlichen Polymerfilms ist natürlich eine Mindestzusatzmenge an Polymer, die bei einem Polymer-Zement-Verhältnis von etwa 0.1 liegt. Die Rasterelektronen-mikroskopische Aufnahme in Abb. 8 zeigt einen solchen Polymerfilm, der von einem modifizierten Zementleim nach Herauslösen des anorganischen Zementsteins mit verdünnter Salpetersäure zurückbleibt.

Wie die Ausführungen zeigen, bietet der Bereich der organischen Bindemittel ein faszinierendes Anwendungsspektrum von rein Polymer-gebundenen Abdichtungen und Klebstoffen bis hin zu hochkomplexen Kolloid-modifizierten hydraulischen Baustoffen. Das gesamte Gebiet bietet kreativen Forscher/inne/n und Entwickler/inne/n aller Disziplinen ein schier unerschöpfliches Betätigungsfeld, stets zum Wohle des Anwenders, der eine leichte Verarbeitbarkeit sowie die dauerhafte Funktion des von ihm verwendeten Baumaterials äußerst schätzt.

Kontakt:	Schlauer Fuchs
	<p><b>Dr. Joachim Pakusch</b>            BASF SE,            GKD/C - B001            67056 Ludwigshafen            E-Mail: <a href="mailto:joachim.pakusch@basf.com">joachim.pakusch@basf.com</a></p>
	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>Welche beiden Materialgruppen werden bei organischen Bindemitteln unterschieden?</p>
	<p><a href="http://www.basf.com/">http://www.basf.com/</a></p>