

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrbereich Anorganische Chemie

Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München

Studien zur Zementkompatibilität von Polycarboxylat- Fließmitteln sowie zum Einfluss ihres HLB-Wertes auf das rheologische Verhalten von Mörtel

Alex Lange

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Corinna R. Hess
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank
2. Univ.-Prof. Dr. Detlef Heinz

Die Dissertation wurde am 09.04.2015 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.06.2015
angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2010 bis November 2014 unter der Anleitung von

Prof. Dr. Johann Plank

am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden wie folgt veröffentlicht:

1. Wissenschaftliche Journale mit Review-Verfahren:

1. Lange, A., Plank, J.: “*Study on the Foaming Behavior of Allyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizers*”, Cement and Concrete Research, 42, **2012**, 484-489.
2. Habbaba, A., Lange, A., Plank, J.: “*Synthesis and Performance of a Modified Polycarboxylate Dispersant for Concrete Possessing Enhanced Cement Compatibility*”, Journal of Applied Polymer Science, 129, **2013**, 346-353.
3. Lange, A., Hirata, T., Plank, J.: “*Influence of the HLB Value of Polycarboxylate Superplasticizers on the Flow Behavior of Mortar and Concrete*”, Cement and Concrete Research, 60, **2014**, 45-50.
4. Lange, A., Plank, J.: “*Optimization of Comb-Shaped Polycarboxylate Cement Dispersants to Achieve Fast-Flowing Mortar and Concrete*”, Journal of Applied Polymer Science, accepted, **2015**.
5. Lange, A., Plank, J.: “*Contribution of Non-Adsorbing Polymers to Cement Dispersion*”, Cement and Concrete Research, submitted, **2015**.

2. Konferenzbeiträge

1. Lange, A., Hirata, T., Plank, J.: “*The Role of Non-Adsorbed PCE Molecules in Cement Dispersion: Experimental Evidence for a New Dispersion Mechanism*”, in: V. M. Malhotra (Ed.), 10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other

Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), ACI, Prague, **2012**, SP-288.29, 423-434.

2. Lange, A., Plank, J.: “*A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers*”, in: V. M. Malhotra (Ed.), 11th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), ACI, Ottawa, **2015**, SP-075
3. Lange, A., Plank, J.: “Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers” 5th International Symposium on Nanotechnology in Construction, Chicago, May 24-26, **2015**.

3. Patente

1. Plank, J., Lange, A.: “*Concrete Admixtures*” WO2013143705 A1, Assigned to Technische Universität München, **2013**.
2. Hirata, T., Lange, A., Plank, J.: „Copolymer for Dispersant for Cement, Dispersant for Cement and Cement Composition”, EP2644578 A1, Assigned to Technische Universität München and Nippon Shokubai Co., Ltd., **2012**.

„Jeder Säugling sollte sich so früh wie möglich mit einem Fernsehgerät beschäftigen, denn später tut er ja auch nichts anderes...“

(Loriot)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn

Prof. Dr. Johann Plank

als geschätzter akademischer Lehrer und für die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl für Bauchemie. Ich bedanke mich für die spannende Aufgabenstellung und hervorragende Betreuung während der gesamten Arbeit sowie für sein großes Interesse an diesem Thema.

Ebenfalls besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn **Dr. Tsuyoshi Hirata** als fachlichen Kollegen und für seine Unterstützung in dieser Arbeit. Ich bedanke mich einerseits für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, die bei Herrn Dr. Hirata als Erfinder der PCE Fließmittel immer besonders aufschlussreich waren, sowie andererseits für die tatkräftige Unterstützung im Mörtellabor.

Für finanzielle Unterstützung bedanke ich mich sehr beim TUM Center for Advanced PCE Studies und dem TUM Institute for Advanced Study.



Weiteren Dank möchte ich aussprechen an:

Meine Kollegen Julia Pickelmann, Michael Glanzer, Lei Lei sowie Johannes Stecher für die zahlreichen GPC Messungen.

Dr. Oksana Storcheva für die fortlaufende Betreuung sowie für einige ^{29}Si MAS-NMR-spektroskopische Messungen.

Meine ehemaligen Kollegen Dr. Constantin Tiemeyer, Dr. Nan Zou, Dr. Salami Oyewole Taye, Dr. Tobias Kornprobst, Dr. Daniel Bülchen und Dr. Elina Dubina für die wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen.

Meine Kollegen Johanna De Reese, Somruedee Klaithong, Maike Müller, Dr. Ahmad Hababba, Stefan Baueregger, Timon Echt, Lukas Ertel, Manuel Ilg, Vipasri Kanchanson, Huiqun Li, Teeparkorn Napharatsamee, Alexander Rinkenburger und Markus Schönlein für das hervorragende Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Dem „Experimentatorenteam“ der Experimentalvorlesung Tom Pavlitschek, Markus Meier und Thomas Hurnaus, denn trotz des großen organisatorischen Aufwands war die Experimentalvorlesung jedes Mal eine „explosive“ Abwechslung zum Laboralltag.

Dagmar Lettrich für die TG-MS Messungen, den lustigen „Einkaufstouren“ bei der Besorgung neuer Gasflaschen, sowie der immer spontanen Hilfe bei der Suche nach verschollenen Glasgeräten oder Chemikalien.

Die Sekretärinnen Daniela Michler, Carina Schätzlein, Anke Kloiber sowie den Sekretär Tim Dannemann, die bei organisatorischen Angelegenheiten stets prompt und unkompliziert geholfen haben.

Alle weiteren Kollegen des Lehrstuhls für Bauchemie für das angenehme Arbeitsklima, der Anteilnahme am Fortschritt meiner Doktorarbeit sowie für die Hilfe an Messgeräten und Versorgung mit Chemikalien.

Meinen Praktikantinnen und Praktikanten Cornelia Becker, Kerstin Mayer, Laura Lechermann und Johannes Stecher für die aktive Mitarbeit am Arbeitsplatz.

Bedanken möchte ich mich bei den Firmen Nippon Oil & Fats Co Ltd, Liaoning Oxiranchem Inc. und Clariant AG für die Bereitstellung einiger für die PCE-Synthesen notwendigen Monomere.

Des Weiteren danke ich der HeidelbergCement AG und der Schwenk Zement KG für die Bereitstellung zahlreicher Zementproben.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern der Bulldogfreunde Freising/Pfaffenhofen e.V. sowie allen Mitgliedern der Oldtimerfreunde Giggenhausen-Schaidenhausen e.V. bedanken. Durch unsere gemeinsamen Oldtimerausfahrten und Veranstaltungen war stets für entspannte Wochenenden gesorgt.

Ich danke meiner Freundin Beatrice Jäger, die mich sehr unterstützt und nicht nur kulinarisch für mich gesorgt hat, sondern auch bei schlechten Messergebnissen stets für Aufmunterung gesorgt hat.

Insbesondere danke ich meinen Eltern **Evelyn Lange** und **Dipl.-Ing. Hans-Peter Lange**, die mir das Studium der Chemie mit anschließender Promotion ermöglicht haben und mir immer zur Seite standen und noch stehen, sowohl finanziell als auch seelisch und in organisatorischer Weise.

Gängige Abkürzungen in der Bauchemie

In der Zementchemie wird die chemische Formel der Mineralphasen nicht ausgeschrieben, sondern in einer abgekürzten Schreibweise dargestellt. Die gekürzte Schreibweise beruht auf der Darstellung der Metalloxide und nicht der einzelnen Elemente:

Abkürzung	Chemische Formel	Abkürzung	Chemische Formel
A	Al_2O_3	M	MgO
C	CaO	N	Na_2O
F	Fe_2O_3	S	SiO_2
H	H_2O	S	SO_4^{2-}
K	K_2O		

In der Zementchemie werden diese Abkürzungen zur Beschreibung der Klinkerphasen sowie deren Hydratationsprodukte verwendet, wodurch sich ihre chemische Formel zu folgenden Abkürzungen reduziert:

Abkürzung	Bezeichnung
$\text{C}_3\text{A} \cdot 3 \text{CSH}_{32}$	Calciumaluminat-Trisulfat-Hydrat (Ettringit)
$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CSH}_{12}$	Calciumaluminat-Monosulfat-Hydrat
C_3A	Tricalciumaluminat
C-A-H	Calciumaluminathydrat
C_4AF	Tetracalciumaluminatferrit (Ferrit)
CH	Calciumhydroxid (Portlandit)
C_2S	Dicalciumsilikat (Belit)
C_3S	Tricalciumsilikat (Alit)
C-S-H	Calciumsilikathydrat
CSH_2	Calciumsulfat Dihydrat (Gips)
$\text{KS} \cdot \text{CSH}$	Syngenit

Weitere in dieser Arbeit verwendete Abkürzungen

AA	Acrylsäure
AE	Allylether
APEG	Allyl-Polyethylenglycol-Ether
bwoc	by weight of cement (bezogen auf Zementmasse)
CEM I	Portlandzement mit maximal 5 % Nebenbestandteilen
Da	Dalton, Atomare Masseneinheit
DLS	Dynamische Lichtstreuung
EO	Ethylenoxid
FM	Fließmittel
GPC	Gelpermeationschromatographie
HLB	Hydrophilic-Lipophilic Balance
IEP	Isoelektrischer Punkt
IPEG	Isoprenyl-Polyethylenglycol-Ether
M	Molarität (mol/L)
M.-%	Gewichtsprozent/Massenprozent
MA	Maleinsäure
MAA	Methacrylsäure
MALDI-TOF	Matrix-Unterstützte Laser Desorption/Ionisation (Massenanalyse)
M_n	Zahlenmittlere Molmasse
MPEG	Methoxypolyethylenglycol
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittlere Molmasse
MWCO	Molecular Weight Cut-Off (Ausschlussgrenze)
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PCE	Polycarboxylatether
PDI	Polydispersitätsindex
PMAA	Polymethacrylsäure
PO	Propylenoxid
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
TOC	Total Organic Carbon

VMA	Viscosity Modifying Agent
Vol.-%	Volumenprozent
VPEG	Vinyl-Polyethylenglycol-Ether
W	Wasser
W/Z-Wert	Wasser/Zement-Wert
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z	Zement

Abkürzungen der Fließmittelpolymere

In dieser Arbeit werden Fließmittel auf MPEG-MA- (Methacrylate), APEG- (Allylether), IPEG- (Isoprenylether) und VPEG- (Vinylether) Basis untersucht. Für diese Fließmittel werden spezielle Abkürzungen verwendet, welche die chemische Basis, die molekulare Struktur und den Syntheseweg widerspiegeln. Die Abkürzung soll an folgendem Beispiel erläutert werden:

G-MPEG-45

G beschreibt den Syntheseweg: In diesem Fall wurde das Fließmittel durch Veresterung von Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol hergestellt („Grafting“). Im Falle einer radikalischen Copolymerisation wird das Fließmittel mit **R** bezeichnet („Radikal“)

Chemische Basis	Seitenkettenmonomer	Ankergruppenmonomer
MPEG	Methacrylsäureester	Methacrylsäure
APEG	Allylether	Maleinsäure
IPEG	Isoprenylether	Acrylsäure
VPEG	Vinylether	Maleinsäure

MPEG beschreibt die chemische Basis des Fließmittels. In diesem Beispiel ein Methacrylat.

45 ist die durchschnittliche (zahlenmittlere) Anzahl an Ethylenoxid (EO) - Einheiten in den Seitenketten des Fließmittelpolymers.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitende Gedanken und Aufgabenstellung	1
2. Theoretischer Hintergrund	5
2.1. Portlandzement	5
2.1.1. Herstellung und Phasen eines Portlandzements	6
2.1.2. Umweltproblematik und Kompositzemente	8
2.1.3. Vorgänge bei der Zementhydratation	9
2.1.4. Oberflächenladung der Klinkerphasen in wässrigem Medium	11
2.2. Mörtel und Betone	14
2.2.1. Bestandteile und Eigenschaften von Mörteln und Betonen	14
2.2.2. Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Festigkeit	17
2.2.3. Rheologische Eigenschaften von Mörteln und Betonen	18
2.2.4. Probleme bei besonders wasserarmen Systemen	20
2.3. Fließmittel und Verflüssiger	22
2.3.1. Entwicklung der Fließmittel und Verflüssiger	25
2.3.2. Wirkmechanismen und Wechselwirkung mit Zement	27
2.4. Polycarboxylat-Fließmittel	29
2.4.1. Geschichtliche Entwicklung der Polycarboxylate	29
2.4.2. Chemische Strukturen der PCE-Fließmittel	30
2.4.3. Struktur-Wirkungsbeziehungen	38
2.4.4. Unerwünschte Eigenschaften der PCE-Fließmittel	42
3. Experimenteller Teil	45
3.1. Allgemeines	45
3.2. Synthese der Polycarboxylatether	47
3.2.1. Synthese der MPEG-Polycarboxylate	49
3.2.2. Synthese der APEG-Polycarboxylate	52
3.2.3. Synthese der IPEG-Polycarboxylate	54
3.2.4. Synthese der VPEG-Polycarboxylate	56
3.3. Charakterisierung der synthetisierten Polycarboxylate	58
3.3.1. Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC	58
3.3.2. Messung der anionischen Ladungsmenge mittels Ladungstitration	60
3.3.3. Berechnen des HLB-Wertes der Fließmittelpolymere	63

3.4.	Wechselwirkung der Polycarboxylate mit Zement	66
3.4.1.	Charakterisierung der Zemente	66
3.4.2.	Mini slump Test am Zementleim	66
3.4.3.	Adsorptionsisothermen an Zement	68
3.4.4.	Initiale Hydratationsenergie der Zemente	69
3.4.5.	Extraktion von initial gebildetem Ettringit aus Zementleim	71
3.4.6.	Einfluss der Fließmittel auf die Morphologie von synthetischem Ettringit	73
3.5.	Mörtelversuche	74
3.5.1.	Mörtelzusammensetzung und Anmischverfahren	74
3.5.2.	Fließmaß im Ausbreitversuch	75
3.5.3.	Fließverhalten in der Fließrinne	75
3.5.4.	Trichterauslaufzeit aus einem V-Trichter	76
3.5.5.	Rheologisches Profil des korrespondierenden Zementleims	77
4.	Ergebnisse und Diskussion	79
4.1.	Charakterisierung der PCE-Fließmittel	79
4.1.1.	Molmassenverteilung, Polydispersität und Umsatz	79
4.1.2.	Spezifische anionische Ladungsmenge	86
4.1.3.	HLB-Werte der Fließmittel	88
4.2.	Wechselwirkung der PCE-Polymere mit Zement	90
4.2.1.	Phasenzusammensetzung der Zemente	90
4.2.2.	Verflüssigende Wirkung am Zementleim	92
4.2.3.	Adsorptionsisothermen und adsorbierte Fließmittelmengen	96
4.3.	Zementunverträglichkeit einiger PCEs	101
4.3.1.	Einfluss der Fließmittel auf die frühe Ettringitkristallisation im Zement	101
4.3.2.	Überprüfen der Ergebnisse an synthetischem Ettringit	108
4.3.3.	Einfluss der Zementzusammensetzung auf die Verträglichkeit mit PCEs	117
4.3.4.	Kurzzusammenfassung	122
4.4.	Einfluss von PCEs auf das Fließverhalten von Mörtel	123
4.4.1.	Mörtelzusammensetzung und Eigenschaften	124
4.4.2.	Ausbreitmaß mittels <i>Hägermann</i> -Trichter	126
4.4.3.	Fließverhalten in der Fließrinne	128
4.4.4.	Trichterauslaufzeiten aus einem V-Trichter	131
4.5.	Einfluss der PCE-Struktur auf die Mörtelrheologie	134
4.5.1.	Rheologische Untersuchungen	134
4.5.2.	Korrelation des rheologischen Verhaltens mit dem HLB-Wert der PCEs	140
4.5.3.	Optimierte Fließmittelstrukturen für Mörtel und Betone mit hoher Fließgeschwindigkeit	144
5.	Zusammenfassung und Ausblick	149

5.1.	Zusammenfassung	149
5.2.	Ausblick	154
5.3.	Summary	156
5.4.	Outlook	160
6.	<i>Literaturverzeichnis</i>	<i>161</i>

1. Einleitende Gedanken und Aufgabenstellung

Mit dem Sesshaftwerden der Menschheit begann das Verlangen nach stabilen und witterungsbeständigen Unterkünften. Während lange Zeit Holz und Lehm die bekanntesten Werkstoffe für den Häuserbau waren, hatte bereits das römische Volk ein betonartiges Mauerwerk, welches aus einer Mischung von Sand, Steinen, gebranntem Kalkstein und Puzzolanen bestand. Dieses hydraulische Bindemittel war sehr widerstandsfähig, sodass einige römische Bauten bis heute überdauert haben [1].

Im Mittelalter ging die Herstellung des sogenannten Romanzements verloren, sodass als Bindemittel Bitumen, Tone und Fettkalke verwendet wurden. Mit der Wiederentdeckung des Romanzements durch den Franzosen Louis-Joseph Vicat und der Erfindung des Portlandzements durch den Engländer Joseph Aspdin begann eine neue Ära in der Bindemittelherstellung [2]. Mit den neuen Bindemitteltechniken waren zudem höhere Gebäude möglich. Während mit der klassischen Mauertechnik Gebäude mit Höhen von ca. 30 Metern realisiert werden konnten [3], sind mit modernen Stahl- und Betonkonstruktionen wesentlich größere Höhen erreichbar [4].

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde besonders an der Ostküste der USA Wohnraum durch die Bevölkerungsexplosion knapp, was zu enormen Preisen von Wohnflächen besonders in den Innenstädten führte [5]. Die Lösung waren moderne Hochhäuser mit großen Wohnraumkapazitäten auf engem Raum. Bei den ersten Hochhäusern waren die tragenden Teile noch aus Stahl gefertigt wie z.B. beim Empire State Building in den USA. Stahl hat eine hohe Dichte, wodurch bei großen Höhen keine Standsicherheit mehr gewährleistet werden kann. Das Empire State Building ist bezogen auf seine Größe das schwerste Bauwerk der Welt [6]. Eine noch höhere Stahlkonstruktion würde unter ihrem eigenen Gewicht zusammenbrechen.

Heutzutage werden Hochhäuser weniger aufgrund von Platzmangel errichtet, vielmehr dienen sie als Prestigeobjekt, um weltweite Anerkennung zu erhalten. Das derzeit höchste Gebäude der Welt ist mit 830 Metern der Burj Dubai in den Vereinigten Arabischen Emiraten [7]. Noch höhere Gebäude sind bereits in Planung oder im Bau [8]. Klassischer Stahlbeton hat zwar eine bedeutend geringere Dichte als reiner Stahl, derartige Höhen wären jedoch

aufgrund seiner geringen Druckfestigkeit nicht zu erreichen [9]. Erst mit dem Aufkommen von Hochleistungsbetonen, wie z.B. ultrahochfestem Beton (UHPC), wurde der Bau solcher Hochhäuser möglich. Ultrahochfester Beton erreicht durchschnittlich Druckfestigkeiten von bis zu 200 N/mm^2 und selbst noch höhere Werte sind erzielbar [10]. Um derart hohe Druckfestigkeiten zu erreichen, muss der Beton mit sehr niedrigen Wasser-Zement-Werten angemischt werden [11].

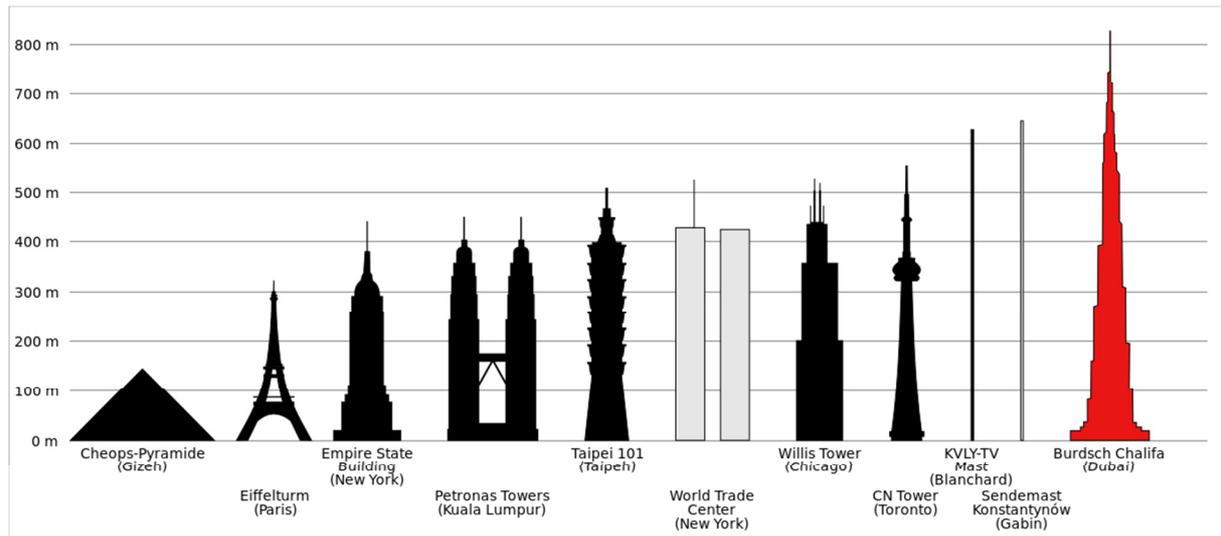


Abbildung 1-1: Größenvergleich der höchsten Bauwerke der Welt [12]

Um die Packungsdichte des Zementsteins zu erhöhen, wird Mikrosilika zugesetzt, welches zum Teil mit freiem Calciumhydroxid zu zusätzlichen C-S-H-Phasen reagiert [13]. Außerdem wird die Korngrößenverteilung optimiert, indem Quarzmehl, Quarzsand und gebrochener Basalt hinzugefügt werden. Die Bewehrung liegt im UHPC nicht in Form massiver Stahlstangen vor, sondern als feine Stahlfasern, die homogen über das gesamte Gefüge verteilt sind [14]. Ein weiterer Vorteil von Hochleistungsbetonen gegenüber herkömmlichem Beton ist ihre geringere Empfindlichkeit gegenüber Chloridionen [15]. Besonders in Küstennähe oder in nördlichen Breiten ausgehend vom Streusalz, verursacht Chloridionenangriff bei Normalbeton eine schnellere Korrosion der Stahlbewehrung. Da das entstehende Eisenoxid ein größeres Volumen besitzt als die Ausgangsstoffe, kommt es zur Rissbildung und letztendlich zum Versagen der Konstruktion [16].

Um Hochleistungsbetone herzustellen, sind Fließmittel auf Polycarboxylatether-Basis (PCEs) erforderlich. Wird eine klassische Formulierung für einen Hochleistungsbeton ohne derartige Fließmittel angemischt, erinnert die Konsistenz eher an feuchte Erde. Eine Fließfähigkeit ist nicht gegeben. Durch die Zugabe der PCE-Fließmittel wird der Beton plastisch verformbar

und fließfähig [17]. Erst jetzt ist ein Einbringen in komplizierte Schalungen mit engmaschiger Bewehrung ohne großen Energieaufwand möglich. Besonders bei hohen Konstruktionen muss der Beton über weite Strecken gepumpt werden. Die Pumpbarkeit wird ebenfalls erst durch die Zugabe der Fließmittel gewährleistet [18].

Was in der Theorie einfach klingt, ist jedoch in der praktischen Anwendung häufig kompliziert. Betonformulierer beobachten oft Unverträglichkeiten von PCE-Fließmitteln mit bestimmten Zementen, d.h. ein Fließmittel dispergiert den gewählten Zement problemlos, während ein anderes Fließmittel auch bei hohen Dosierungen kein ausreichendes Ausbreitmaß des Mörtels oder Betons erreichen kann [19]. Oftmals werden Fließmittel für einen speziellen Zement optimiert, oder es wird ein Fließmittel gewählt und anschließend nach einem kompatiblen Zement gesucht. Beide Vorgehensweisen sind zeitaufwändig und dadurch sehr kostenintensiv [20].

Neben der Zementunverträglichkeit mancher Fließmittel wird häufig ein weiteres Phänomen beobachtet: Oftmals können zwei verschiedene Fließmittel einen Zement gut dispergieren, sodass man Mörtel und Betone mit ähnlich hohen Ausbreitmaßen bei gleichen Fließmitteldosierungen erhält [21]. Vergleicht man jedoch die Ausbreitgeschwindigkeit stellt man fest, dass ein Beton sehr rasch sein finales Ausbreitmaß erreicht und wasserartig fließt, während die andere Mischung ein honigartiges Fließverhalten aufweist [22]. In Extremfällen können sich die Fließzeiten der einzelnen Systeme um eine Größenordnung unterscheiden. Diese hohe plastische Viskosität ist besonders nachteilig bei Pumpvorgängen oder bei Einbringen des Betons mit dem Krankübel. Die Ausleerzeiten sind sehr groß, zusätzlich gibt es Zeitverzögerungen beim Verteilen des Betons in Schalungen.

Ziel dieser Arbeit war es, verschiedene Fließmittel mit unterschiedlichen chemischen Strukturen zu synthetisieren und deren Wechselwirkung mit Zement zu untersuchen. Die Charakterisierung der Fließmittel erfolgte über Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), Messung der anionischen Ladungsmenge und Adsorptionsisothermen an Zement. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Verträglichkeit mit verschiedenen Zementen gelegt. Hierzu sollte der Einfluss der Fließmittel auf die frühe Zementhydratation näher betrachtet werden. Die ersten Hydratphasen wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Elektronenmikroskopie (SEM) und dynamische Lichtstreuung (DLS) erfasst. Zusätzlich war der Einfluss dieser Fließmittel auf die Zementrheologie zu untersuchen. Anhand eines

einfachen Hochleistungsmörtels mit niedrigem Wassergehalt war das Fließverhalten in einer Fließrinne, einem V-Trichter und in einem Ausbreitversuch zu bestimmen. Das rheologische Profil konnte nicht direkt am Mörtel untersucht werden, da ein geeignetes Gerät am Lehrstuhl nicht vorhanden war. Daher wurde die Rheologie an einem Zementleim untersucht, welcher identisch zu dem Zementleim in dem Mörtelsystem war.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Portlandzement

Bei dem ersten als „Portlandzement“ bezeichneten Zement von dem Engländer Joseph Aspdin handelte es sich noch nicht um einen Zement, der mit heutigen Portlandzementen vergleichbar ist, sondern vielmehr um einen synthetischen Romanzement. Die Bezeichnung „Portlandzement“ bezieht sich auf die Halbinsel Portland in England, hier wurde ein grauer, dem Portlandzement ähnlicher Kalkstein abgebaut [23]. Diese frühen Portlandzemente waren nur schwach gebrannt und erreichten wie der Romanzement nur relativ geringe Festigkeiten, außerdem war das Abbindeverhalten sehr rasch und schlecht kontrollierbar [24].

Die Erfindung der heutigen Portlandzemente wird dem Engländer Isaac Charles Johnson im Jahre 1844 zugeschrieben [25]. Durch Optimierung der Rohstoffzusammensetzung und höhere Brenntemperaturen kam es zum Sintern („Überbrennen“) des Zementklinkers. Durch dieses Sintern waren die hydraulischen Abbindeigenschaften denen des Romanzements deutlich überlegen. Es wurden wesentlich höhere Festigkeiten erreicht, wodurch der Siegeszug des modernen Portlandzements begann [26].

Moderner Portlandzementklinker besteht zum größten Teil aus kieselsaurem Kalk (Tricalciumsilikat C_3S und Dicalciumsilikat C_2S) sowie zu kleineren Mengen aus Tricalciumaluminat C_3A und Tetracalciumaluminatferrit C_4AF . Die graue Färbung des Zements entstammt der Ferritphase. Diese ist in reinem Zustand bräunlich, erst durch die Dotierung mit Magnesiumionen entsteht die bekannte graue bis grünliche Färbung [27]. Eine Mischung von Zement mit Wasser wird als Zementleim bezeichnet, welcher nach einiger Zeit ansteift, erstarrt und über Tage bis Monate (Jahre) zu einem festen Gefüge, dem Zementstein, erhärtet [28].

Moderner Portlandzement wird im Handel nach seiner Zusammensetzung, seiner Festigkeit sowie nach seinem Abbindeverhalten sortiert [29]. Bei einem CEM I 42.5 N handelt es sich beispielsweise um einen Portlandzement mit einer Mindestdruckfestigkeit von 42.5 N/mm^2 nach 28 Tagen. N bezeichnet das Abbindeverhalten und bedeutet normal erhärtend. Ein R

(„rapid“) Zement zeigt im Vergleich zu einem N („normal“)-Zement ein deutlich rascheres Abbinden. Die 28d-Mindestdruckfestigkeiten der gängigen Zemente reichen von 32,5 über 42,5 bis 52,5 N/mm². Die Festigkeit wird dabei hauptsächlich über die Mahlfineinheit des Zementklinkers eingestellt. Das Abbindeverhalten wird über die Menge und Art an sulfattragenden Abbindereglern eingestellt [30].

2.1.1. Herstellung und Phasen eines Portlandzements

Bei Zement handelt es sich um das mengenmäßig größte vom Menschen hergestellte Produkt. Die Jahresproduktion liegt bei 4 Milliarden Tonnen (2013, Tendenz steigend), jeder Bürger der Welt verbraucht also knapp 600 kg Zement pro Jahr. Die größte Menge an Zement wird in Asien produziert und verbraucht [31].

Zement wird heutzutage in modernen Anlagen in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt. Die Tagesproduktion kann bei großen Werken über 10.000 Tonnen liegen [32]. Als Rohstoffe für die Zementherstellung werden hauptsächlich Kalkstein und Tone benötigt. Bei zu geringem Eisengehalt der Tone werden noch Eisenerze beigemischt. Die Rohstoffe werden in einer Mühle fein gemahlen und homogen vermengt. Anschließend wird die Mischung in einem Drehrohrofen bei Temperaturen um 1450 °C gebrannt, wobei in einer Festkörperreaktion der Zementklinker entsteht. Der heiße Zementklinker muss anschließend rasch auf eine Temperatur von unter 200 °C abgekühlt werden, da Tricalciumsilicat und Dicalciumsilicat metastabil sind und C₃S bei einer Temperatur unter 1250 °C in die Ausgangsstoffe C₂S und Siliciumdioxid zerfällt bzw. C₂S bei 550 °C (C₂S) in eine hydraulisch inaktive Modifikation übergeht [33]. Nach dem Abkühlen wird der Zementklinker mittels z.B. einer Kugelmühle fein gemahlen. In diesem Schritt werden auch Abbinderegler (in der Regel Gips oder Anhydrit) und weitere Zusatzstoffe wie Mahlhilfsmittel zugegeben. Die Mahlhilfsmittel verhindern ein Agglomerieren der Zementpartikel und verringern die notwendige Mahlenergie beträchtlich [34]. Letztendlich wird der fertige Zement als Sackware verpackt oder lose mittels Silofahrzeugen ausgeliefert.

Portlandzement besteht hauptsächlich aus den vier Klinkerphasen C₃S, C₂S, C₃A und C₄AF. Je nach Rohstoffqualität sind in geringer Menge noch Alkalioxide, Alkalisulfate, Magnesiumoxid (Periklas) und je nach Brennqualität noch freies Calciumoxid (Freikalk)

vorhanden [35]. Freikalk und Periklas sind im Zementklinker unerwünscht, da sie unter starker Volumenzunahme zu den jeweiligen Hydroxiden reagieren. Dieses Verhalten kann zu Spannungsrissen im ausgehärteten Zementstein führen. Mittels eines Dünnschliffs am Zementkorn und anschließender Ätzung der glatten Oberfläche mit 1,2-Cyclohexandiamin-N-N'-N'-tetraacetat (CDTA) können die einzelnen Phasen im Zementklinker sichtbar gemacht werden (vgl. **Abbildung 2-1**) [36].

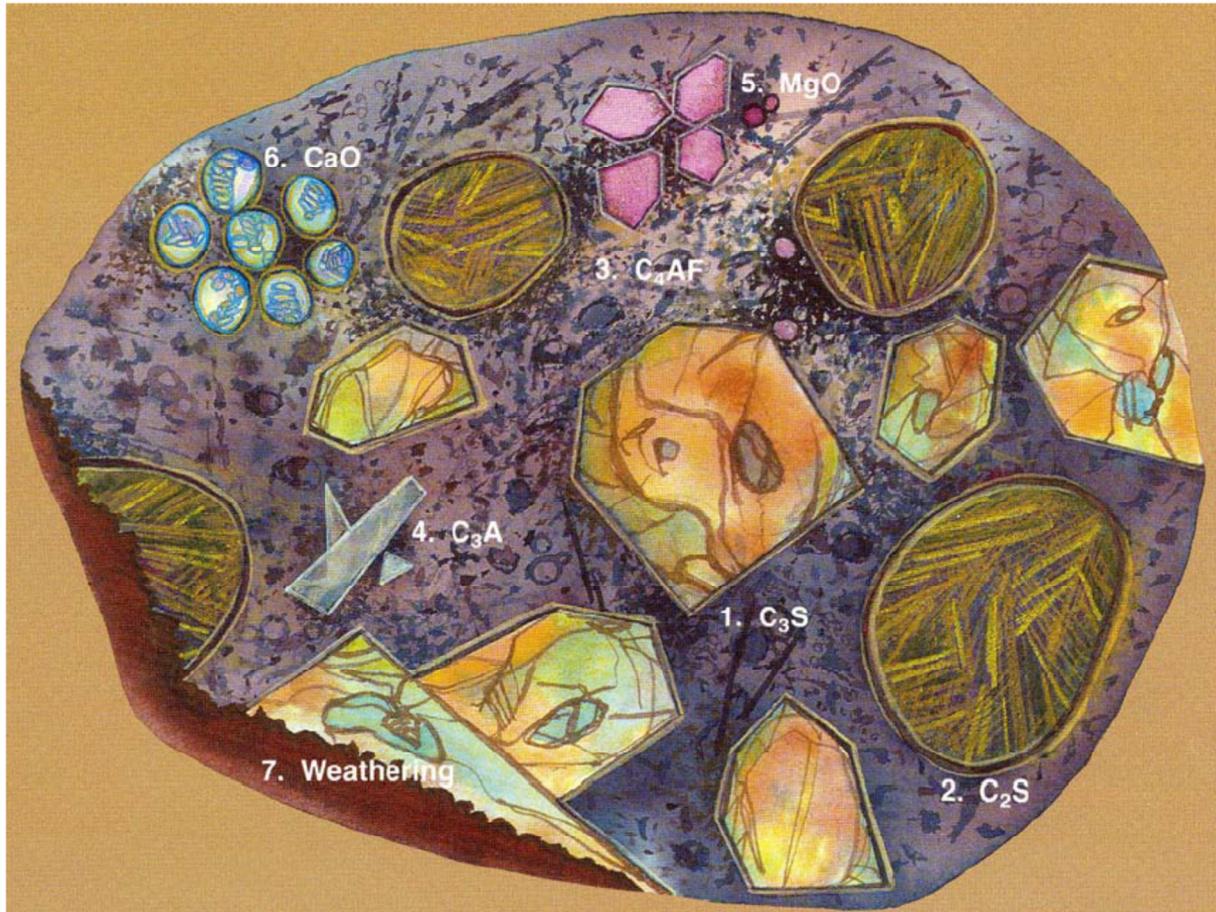


Abbildung 2-1: Verteilung der Klinkerphasen in einem Zementkorn nach Dünnschliff und Ätzung der Oberfläche mit CDTA [36]

Mengenmäßig ist Alit (C_3S) mit 60-80 M.-% die häufigste Klinkerphase, Belit (C_2S) ist zu ca. 15 M.-% im Zementklinker enthalten. Die Menge an Tricalciumaluminat (C_3A) und der Ferritphase (C_4AF) variiert je nach Rohstoffzusammensetzung zwischen $< 1\%$ und ca. 10 %. Die silikatischen Phasen C_3S und C_2S hydratisieren im Vergleich zu C_3A und C_4AF langsam, sodass diese für die Endfestigkeit des Zementsteins verantwortlich sind [37]. Für das Ansteifen des Zementleims ist durch seine rasche Hydratation hauptsächlich Tricalciumaluminat verantwortlich. Durch Zugabe von Sulfatträgern (Gips, Anhydrit) kann die Hydratation des C_3A hinausgezögert werden. Ohne die Sulfatträger würde Zement

innerhalb von einigen Sekunden bis wenigen Minuten unter starker Wärmeentwicklung abbinden („Löffelbinder“). Die Ferritphase C_4AF hat nur geringen Einfluss auf die Festigkeit des Zementsteins, jedoch ist sie wichtig für die Sulfat- und Korrosionsbeständigkeit [38].

2.1.2. Umweltproblematik und Kompositzemente

Bei der Herstellung von Portlandzement sind beim Brennen sehr hohe Temperaturen von 1450 °C notwendig, um die Bildung der Klinkerphasen zu gewährleisten. In der Regel werden diese Temperaturen durch Verbrennen von fossilen Energieträgern (Kohle, Erdgas) erreicht, was zu großen Emissionen an Kohlenstoffdioxid führt. Zusätzlich werden sehr große Mengen an CO_2 durch das Entsäuern des Kalksteins freigesetzt [39]. Zusammengerechnet werden bei der Herstellung von 1000 kg Portlandzement Klinker ca. 820 kg CO_2 freigesetzt [40].

Um die CO_2 -Emission zu verringern, wird der reine Portlandzement zunehmend durch Portlandkompositzemente (CEM II) und Hochofenzemente (CEM III) ersetzt (vgl. **Abbildung 2-2**). Bei diesen Zementen wird ein Teil des Portlandzementklinkers (bis zu 35 M.-% bei CEM II) durch Flugaschen, Hüttensand, Silicastaub oder Kalksteinmehl ersetzt. Bei den Hochofenzementen (CEM III) können bis zu 95 % des Zementklinkers durch Hüttensand ersetzt werden.

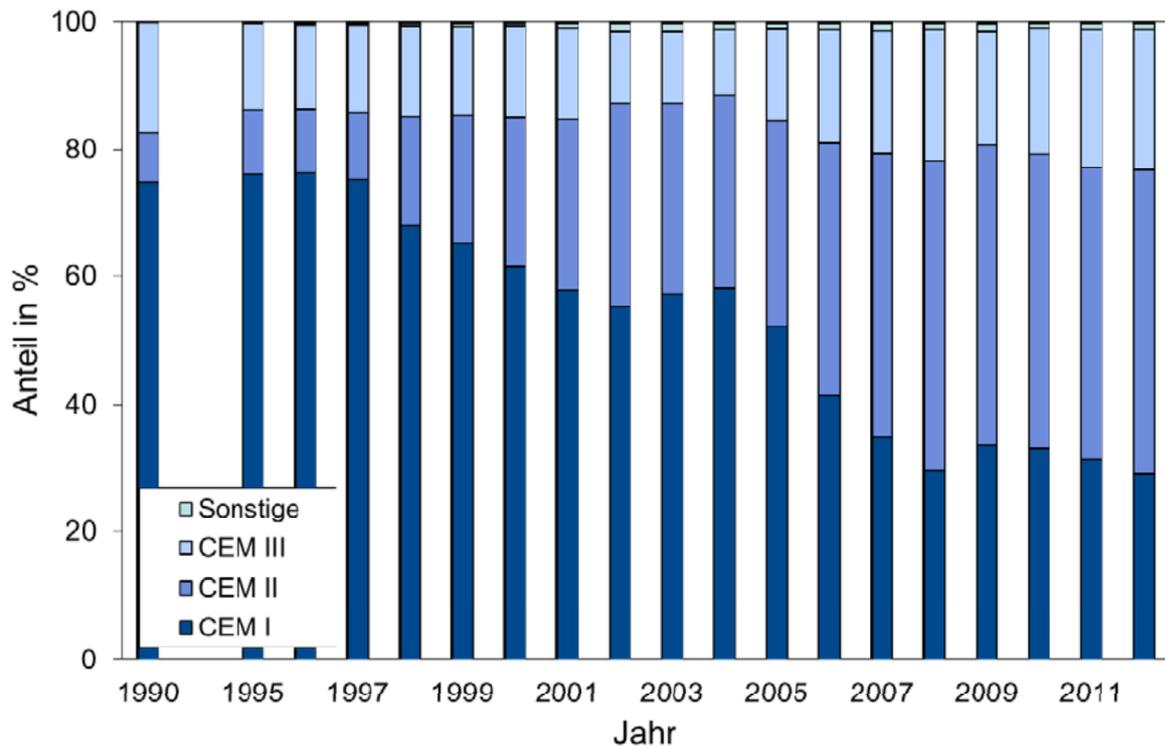


Abbildung 2-2: Anteil der unterschiedlichen Zementsorten am Zementverbrauch in Deutschland [41]

Auf diese Weise lassen sich heute bereits bis zu 30 % der CO₂-Emissionen einsparen. Eine weitere Möglichkeit, welche zusehends an Bedeutung gewinnt, ist das Verwenden von alternativen Brennstoffen wie z.B. organischen Abfällen, Altöl und Altreifen, Klärschlamm und Gärresten aus Biogasanlagen [41].

2.1.3. Vorgänge bei der Zementhydratation

Die Zementhydratation beginnt unmittelbar nach dem ersten Wasserkontakt mit der Induktionsperiode. Zuerst gehen leicht lösliche Verbindungen, vor allem Alkalisulfate, Alkalioxide und Calciumoxid in Lösung [42]. Es entsteht sehr schnell eine mit Calcium gesättigte Lösung, die Löslichkeit wird über das Löslichkeitsprodukt von Calciumsulfat und Calciumhydroxid beschränkt [43]. Gleichzeitig beginnt die Hydratation des Tricalciumaluminats. Durch die Anwesenheit von Sulfatträgern und Calciumionen bildet sich in den ersten Sekunden Ettringit, welcher sich auf der Oberfläche des Tricalciumaluminats anlagert und die weitere Hydratation verlangsamt [44]. Während der Ettringitkristallisation bleibt die Ionenkonzentration in der Porenlösung weitestgehend konstant, denn der Verbrauch

von Calcium- und Sulfationen wird durch sofortiges in Lösung gehen von weiterem Calciumhydroxid und Calciumsulfat kompensiert.

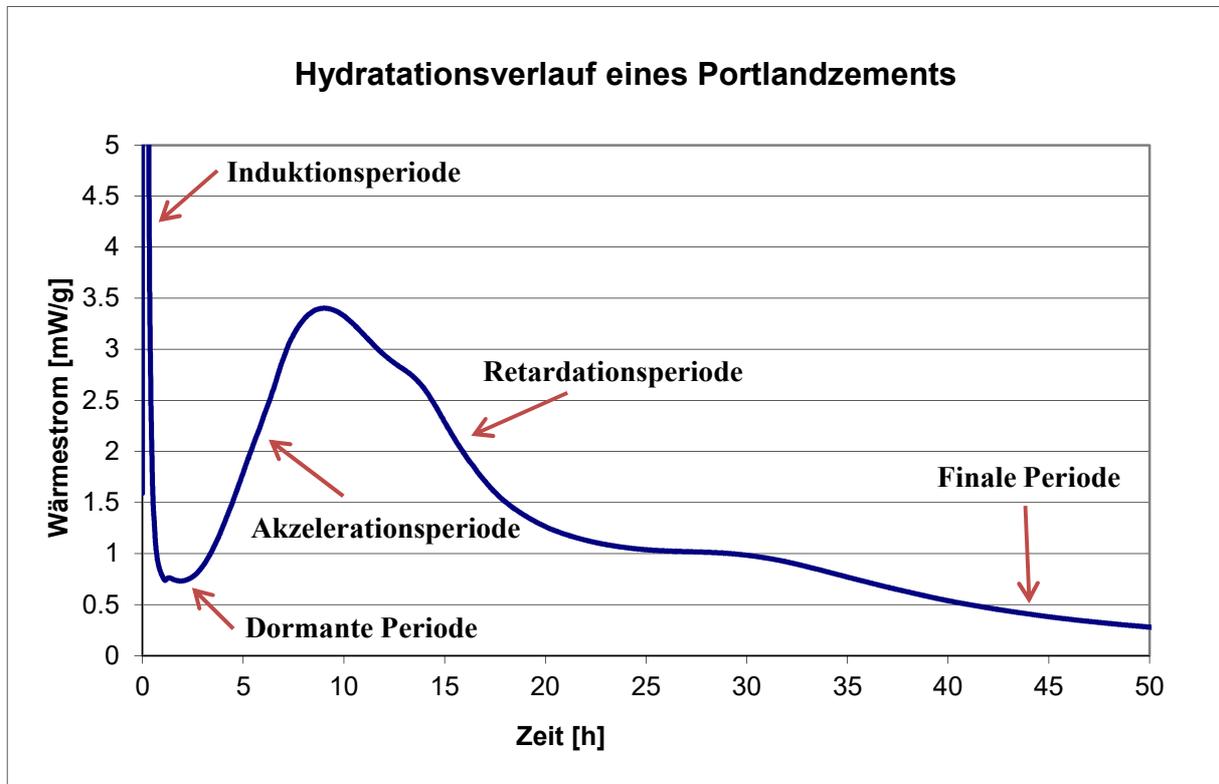


Abbildung 2-3: Energiefreisetzung während den ersten 50 Stunden der Hydratation eines Portlandzements (eigene Messung)

In der darauffolgenden dormanten Periode ist die Ettringitkristallisation weitestgehend abgeschlossen. Durch Sammelkristallisation bilden sich wenige, aber große Ettringitkristalle. Die Energiefreisetzung ist während dieser Periode gering, wie in **Abbildung 2-3** ersichtlich. Während dieser Zeit bleibt der Zementleim noch plastisch verformbar, die Verarbeitbarkeit des Zementleims wird über die Länge der dormanten Periode gesteuert [45].

Etwa zwei Stunden nach dem ersten Wasserkontakt beginnt die Hydratation der silikatischen Phasen C_3S und C_2S unter Bildung von C-S-H-Phasen, was an einem deutlichen Anstieg der freigesetzten Wärme beobachtet werden kann. Während dieser Akzelerationsperiode beginnt der Zementstein zu erhärten. Nach dem Durchschreiten maximaler Energiefreisetzung wird die Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund der immer dicker werdenden C-S-H-Schicht auf den noch nicht hydratisierten Bereichen eines Zementkorns wieder langsamer. Während dieser Retardationsperiode ist der Hydratationsprozess nur noch diffusionsgesteuert und der Ionenaustausch zwischen Porenlösung und nicht hydratisiertem Zementkorn erschwert [46].

Die Endfestigkeit des Zementsteins wird in der finalen Periode erreicht. In dieser Zeit hydratisieren die letzten Bereiche eines Zementkorns und das Anmachwasser ist weitestgehend chemisch in den Hydratphasen gebunden. Der Porenraum wird durch C-S-H-Phasen ausgefüllt, wodurch die Porosität sinkt. Die Festigkeit des Zementsteins beruht auf dem Verwachsen der äußerst feinkristallinen, nadelförmigen (wenige 10 nm Länge) C-S-H-Kristalle [47]. Bis zur vollständigen Hydratation des Zements kann es jedoch je nach Umgebungsbedingungen (vor allem Temperatur) und Wassergehalt bis zu über einem Jahr dauern [48].

2.1.4. Oberflächenladung der Klinkerphasen in wässrigem Medium

Partikel in wässriger Suspension bilden durch Dissoziation von Gruppen (z.B. Säuregruppen) oder durch Adsorption von gelösten Ionen eine Oberflächenladung aus. Nach dem Kontakt mit Wasser sind bei Zement verschiedene Oberflächenladungen auf der Partikeloberfläche beobachtbar. Während die silikatischen Phasen durch Deprotonierung der freien Silanolgruppen an der Oberfläche negative Ladungen ausbilden, zeigen die Oberflächen der Aluminate bei hohem pH-Wert eine positive Ladung durch freiliegendes Aluminium. Auch der sofort gebildete Ettringit besitzt eine positive Oberflächenladung unter den basischen Bedingungen der Porenlösung [49]. Zur Bestimmung der Oberflächenladung wird das Zeta-Potential herangezogen. Die Partikel sind von einer elektrochemischen Doppelschicht umgeben. Die Beschreibung dieser elektrochemischen Doppelschicht wurde immer weiter verfeinert, die modernste Vorstellung nach *Stern* soll im Folgenden näher erläutert werden [50]. Betrachtet man zum Beispiel eine negativ geladene Partikeloberfläche mit dem Oberflächenpotential (Nernst-Potential) ψ_0 , folgt unmittelbar eine Schicht adsorbierter, nicht hydratisierter Anionen. Durch diese Schicht adsorbierter Anionen (innere Helmholtz-Schicht) vergrößert sich das Potential weiter auf ψ_1 . Die Schicht der adsorbierten Anionen bildet sich aufgrund sehr starker Van der Waals-Wechselwirkungen, welche durch die kleinen Radien der Anionen größer sind als die abstoßende elektrostatische Kraft [51].

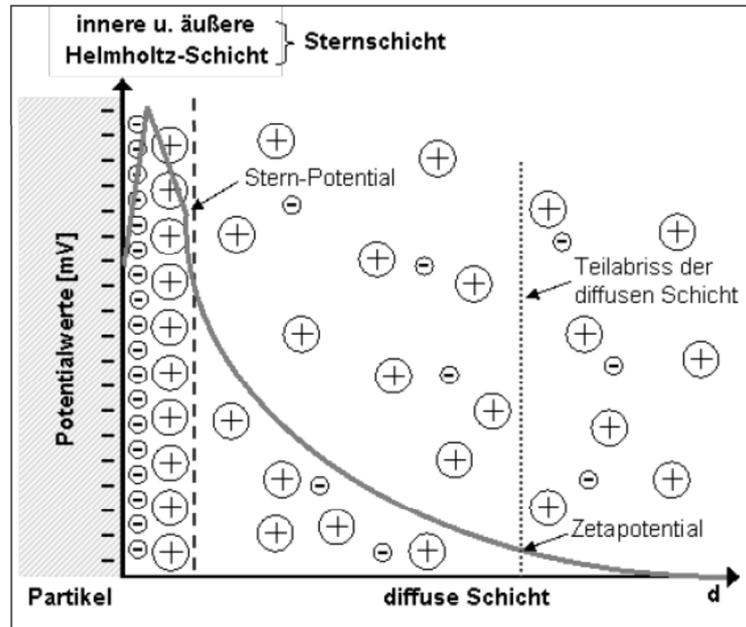
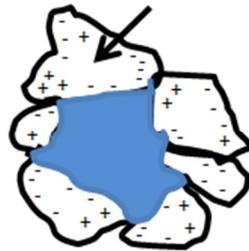


Abbildung 2-4: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nach Stern [51]

Unmittelbar auf die innere Helmholtz-Schicht folgt die äußere Helmholtz-Schicht, welche aus hydratisierten Kationen besteht. Aufgrund ihrer Größe und Hydrathülle sind diese Kationen nur noch über elektrostatische Wechselwirkung an die Oberfläche gebunden. Das Potential fällt durch die partielle Neutralisation der Ladung auf das Stern-Potential ψ_a ab. Innere und äußere Helmholtz-Schicht bilden zusammen die Stern-Schicht. Außerhalb der Stern-Schicht fällt das Potential durch einen Überschuss an solvatisierten Kationen langsam auf 0 ab. Das Oberflächenpotential ψ_0 und auch das Stern-Potential ψ_a sind messtechnisch nicht direkt zugänglich. Durch Anlegen einer Strömung lässt sich die diffuse Schicht jedoch zum Teil abscheren, sodass ein Potential messbar wird. Dies geschieht entweder elektroakustisch, elektrophoretisch oder elektroosmotisch. Dieses Potential wird als Zeta-Potential (ζ) bezeichnet und ist direkt abhängig vom Scherebenenabstand von der Partikeloberfläche. Das Zeta-Potential ist daher nicht identisch mit dem Oberflächenpotential und variiert je nach eingesetzter Messmethode [52]. Zudem wird das Zeta-Potential stark von weiteren Größen beeinflusst, wie Ionenkonzentration der Lösung, Größe der Partikel und Elektrolytarten. Je höher die Ionenkonzentration in Lösung, desto kompakter ist die diffuse Schicht. Unter der Annahme eines konstanten Scherebenenabstands wird ein geringeres Zeta-Potential gemessen. Bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen kommt es bereits in der diffusen Schicht zu einer vollständigen Ladungsneutralisation, sodass am Scherebenenabstand kein Potential mehr gemessen werden kann [53].

Zementklinker besteht überwiegend aus Silikaten, sodass für Zement in der Regel ein negatives Zeta-Potential gemessen werden kann. Aufgrund der hohen Ionenstärke der Porenlösung ist das gemessene Potential jedoch gering und liegt im Bereich einiger Millivolt. Betrachtet man jedoch die isolierten, reinen Klinkerphasen, werden für die silikatischen Phasen leicht bis stark negative (-5 bis -30 mV) und für die Aluminatphase leicht positive Zeta-Potentiale (+ 10 mV) gefunden [49]. In einem Zementkorn liegen alle Phasen statistisch verteilt an der Oberfläche vor, sodass ein Partikel sowohl positiv geladene als auch negativ geladene Bereiche aufweisen kann.

Zementpartikel



Wasser

Abbildung 2-5: Agglomeration von Zementpartikeln in wässrigem Medium aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenladungen der Klinkerphasen

Aufgrund dieser unterschiedlichen Oberflächenladungen neigen Zementpartikel zu starker Agglomeration. Dieser Effekt zeigt sich besonders bei wasserarmen Zementleimen, da sämtliches Wasser in den Hohlräumen der dreidimensionalen Struktur des Netzwerks eingeschlossen ist und nicht mehr zur Verflüssigung zur Verfügung steht (**Abbildung 2-5**) [54].

2.2. Mörtel und Betone

2.2.1. Bestandteile und Eigenschaften von Mörteln und Betonen

Die Unterscheidung zwischen Mörtel und Beton erfolgt in erster Linie anhand der Größe der Gesteinskörnung. Sowohl Mörtel als auch Beton bestehen aus einem Bindemittel (in der Regel Zement, Kalk oder Calciumsulfate), einer Gesteinskörnung (Sand, Kies) und gegebenenfalls weiteren Zusatzmitteln wie Verflüssiger und Fließmittel, Verzögerer oder Porenbildner und dem Anmachwasser. Im Falle des Mörtels liegt die maximale Korngröße des Gesteins bei höchstens 4 mm. Liegt sie darüber, wird von Beton gesprochen [55]. Bei Mörtel wird in der Regel auch ein höherer Bindemittelgehalt gewählt. Es gibt verschiedene Betone, die anhand ihrer Dichte eingeordnet werden. Bei Normalbeton liegt die Rohdichte zwischen 2000 und 2600 kg/m³, diese Betonart wird am häufigsten für Betonkonstruktionen eingesetzt. Schwerbeton bezeichnet einen Beton mit einer Rohdichte größer 2600 kg/m³. Die hohe Dichte wird durch niedrige Wassergehalte und optimierte Korngrößenverteilungen (dichtere Gefügapackungen, vgl. **Abbildung 2-6**) erreicht [56].

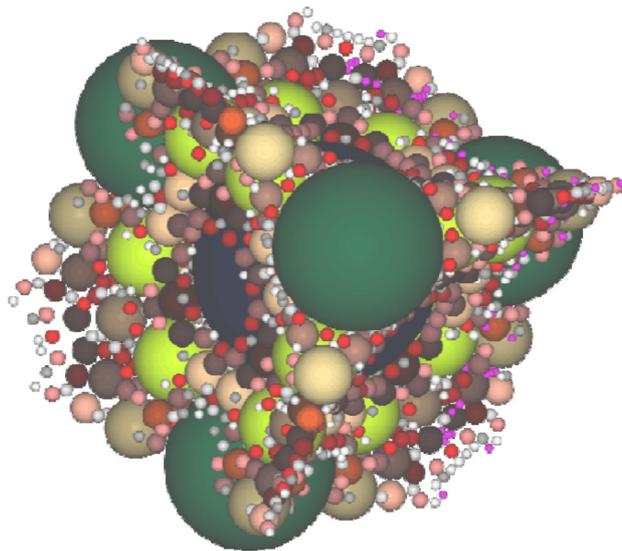


Abbildung 2-6: Optimierte Korngrößenverteilung durch Zusatz an Microsilica, Quarzmehl, Quarzsand und Kies in einem Schwerbeton [56]

Durch Zugabe von Luftporenbildnern lassen sich Betone mit besonders niedriger Dichte herstellen. Bei diesem sogenannten Leichtbeton liegt die Rohdichte zwischen 800 und 2000 kg/m³ [57].

Die wichtigste Eigenschaft von Beton ist seine Druckfestigkeit, daher werden Normalbetone anhand ihrer Festigkeitsklasse eingeordnet. Die Bestimmung der Festigkeitsklasse erfolgt nach DIN 1045 durch Prüfung eines zylindrischen Druckkörpers mit 30 cm Länge und 15 cm Durchmesser sowie eines Würfels mit 15 cm Kantenlänge [58]. Die Prüfkörper werden nach dem Gießen für 28 Tage unter Wasser gelagert. Nach dieser Einteilung hat ein Normalbeton der Festigkeitsklasse C30/37 eine Zylinderdruckfestigkeit von 30 N/mm² und eine Würfeldruckfestigkeit von 37 N/mm². Die Festigkeit eines Betons lässt sich nicht pauschal vorhersagen, denn sowohl das Bindemittel als auch die Zuschläge haben erheblichen Einfluss auf die Endfestigkeit [59]. Für einen Normalbeton mit einer Rohdichte zwischen 2000 und 2600 kg/m³ in der Festigkeitsklasse C25/30 werden je m³ in der Regel 300 kg Zement, 180 L Wasser (W/Z = 0,6) und 1890 kg Zuschläge benötigt. Im einfachsten Fall wird als Zuschlag ungewaschenes Rundkorn verwendet, welches etwa zu 50 M.-% aus Sand (Korngröße < 4 mm) und 50 M.-% aus größeren Partikeln (> 4 mm) besteht [60].

Erhärteter Hochleistungsbeton zeigt hohe Druckfestigkeiten (bis zu > 350 N/mm²), ist jedoch relativ spröde und neigt unter Querbelastung schnell zur Rissbildung. Die Biegezugfestigkeit liegt bei Normalbeton zwischen 1 und 10 N/mm², beträgt also nur etwa 10 % der Druckfestigkeit [61]. Zur Erhöhung der Biegezugfestigkeiten wird bei Betonbauten eine Bewehrung in Form von Stahlstangen und Gittern eingesetzt. Stahlbeton zeigt eine um ca. 100 kg/m³ höhere Rohdichte als unbewehrter Beton. Die Bewehrung wird durch den hohen pH-Wert der Zementporenlösung vor Korrosion geschützt [62].

Druck- und Biegezugfestigkeit werden stark durch die Porosität des Betons beeinflusst. Im Beton werden die Poren nach ihrer Größe unterschieden. Die kleinsten Poren mit einem Durchmesser von ca. 0,1 bis 10 nm sind die Gelporen. Sie entstehen durch physikalisch adsorbiertes Wasser an der Zementoberfläche („Gelwasser“). Die Menge an adsorbiertem Wasser auf der Partikeloberfläche lässt sich nicht beeinflussen, daher treten Gelporen im Zementstein immer auf und sind unvermeidbar. Nur bei extrem niedrigen W/Z-Werten wird der Anteil an Gelporen geringer, was auf die nicht mehr vollständige Benetzung der Zementpartikel mit Wasser zurückzuführen ist. (vgl. **Abbildung 2-7**).

Ebenfalls sehr kleine Poren (Ø ca. 10 nm) entstehen durch Schrumpfvorgänge während des Aushärtens des Zementsteins. Die Hydratphasen haben ein kleineres Volumen als die Ausgangsstoffe Zementklinker und Wasser. Dieses Schrumpfen des Zements liegt im Bereich

von einigen mm/m (einige ‰), sodass die Schrumpfporen ähnlich wie die Gelporen nicht vermieden werden können [63].

Bei hohen W/Z-Werten ist im Zementleim mehr Wasser vorhanden, als für die vollständige Hydratation der Zementklinkerphasen benötigt wird. Dieser Fall tritt bei W/Z-Werten > 0.40 auf und hat ungünstige Eigenschaften auf die Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Zementsteins. Das Wasser ist vorerst im kapillaren Netzwerk des Zementsteins gespeichert, trocknet jedoch häufig mit der Zeit aus und hinterlässt Kapillarporen mit einem Durchmesser von ca. 10 nm bis 100 μm . Kapillarporen können durch einen niedrigen W/Z-Wert vollständig vermieden werden, wie in **Abbildung 2-7** ersichtlich [64].

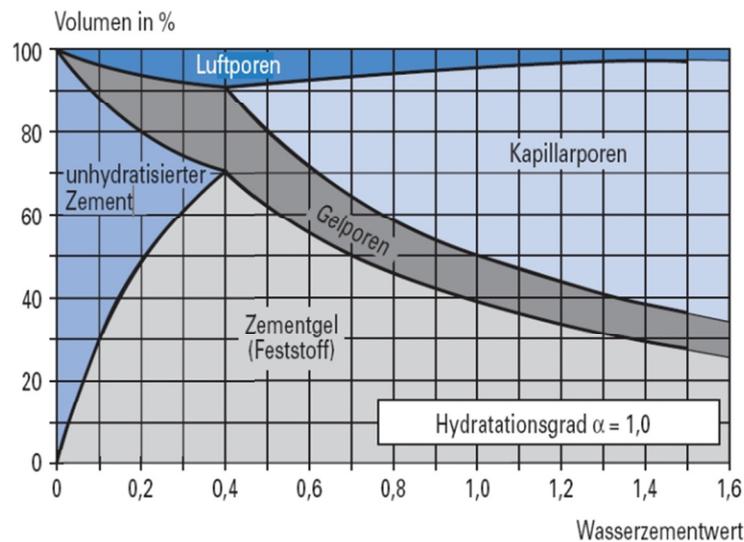


Abbildung 2-7: Porenart und Porenvolumen in einem ausgehärteten Zementstein, dargestellt in Abhängigkeit des W/Z-Wertes [64]

Luftporen im Zementstein entstehen durch den Mischungsprozess. Die Größe der Luftporen schwankt zwischen 1 μm und 1 mm. In einem Normalbeton ohne weitere Zusatzmittel liegt der Luftporengehalt unmittelbar nach dem Anmischen zwischen 2 und 5 Vol.-%. Luftporen bieten einen Ausweichraum für gefrierendes Wasser, sie verbessern also die Frost-Tau-Beständigkeit eines Zementsteins und sind für bestimmte Anwendungen (z.B. Betonbauten in nördlichen Breiten) erwünscht. Andererseits haben Luftporen negative Auswirkungen auf die Druckfestigkeit des Gefüges. Eine Faustregel besagt, dass die Erhöhung des Luftporengehalts um 1 Vol.-% die Druckfestigkeit um ca. 1,5 N/mm² verringert [65]. Der Luftporengehalt lässt sich durch Entschäumer (verringert den Luftporengehalt) und Luftporenbildner (erhöht den Luftporengehalt) gezielt beeinflussen [66].

Wird Beton oder Mörtel unzureichend verdichtet, bleiben große Luftblasen darin zurück. Diese Verdichtungsbläschen haben Durchmesser von einigen Millimetern bis hin zu mehreren Zentimetern und sind in jedem Fall zu vermeiden. Neben einer stark verringerten Endfestigkeit führen Verdichtungsbläschen bei Sichtbeton zu einem unästhetischen Aussehen, da oberflächlich liegende Bläschen nach dem Ausschalen als große Defektstellen sichtbar werden [67].

2.2.2. Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Festigkeit

Neben der Porenbildung hat der W/Z-Wert eines Zementleims großen Einfluss auf die Druckfestigkeit des ausgehärteten Zementsteins. Für die vollständige Hydratation des gesamten Zementklinkers wird ein W/Z-Wert von etwa 0,40 benötigt. Man würde in diesem Bereich die höchsten Druckfestigkeiten erwarten durch maximale Ausbildung des C-S-H-Gefüges, doch selbst bei weiterer Verringerung des W/Z-Werts steigt die Druckfestigkeit des Zementsteins weiter an, was hauptsächlich auf den geringer werdenden Gelporengehalt zurückzuführen ist. Selbst die Gelporen werden bei einem sehr niedrigen W/Z-Wert mit C-S-H-Phasen aufgefüllt und verdichtet (vgl. **Abbildung 2-7**).

Im Falle sehr niedriger W/Z-Werte hydratisiert der Zementklinker nicht vollständig, sodass auch im ausgehärteten Gefüge noch unhydratisierter Zementklinker vorliegt.

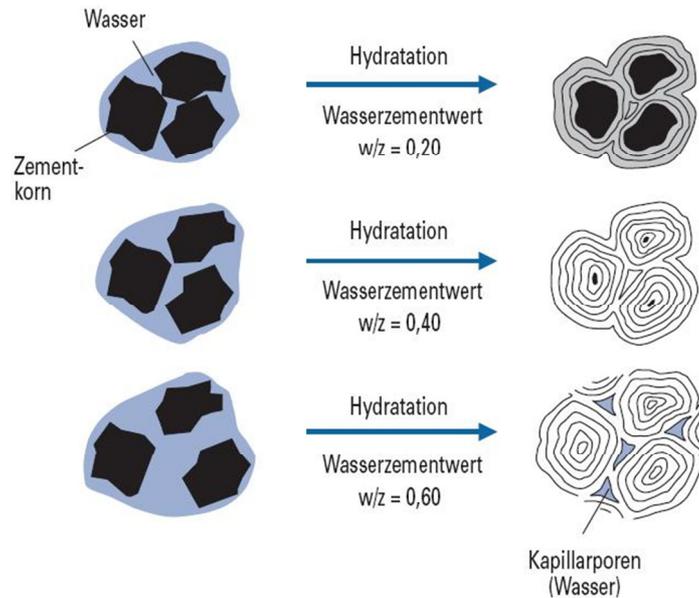


Abbildung 2-8: Einfluss des W/Z-Werts auf den Grad der Hydratation des Zementklinkers und Struktur des ausgehärteten Zementsteingefüges [68]

Wie in **Abbildung 2-8** ersichtlich, führt ein hoher W/Z-Wert (0,60) zur Bildung von Kapillarporen und somit zu niedrigen Festigkeiten des Zementsteins. Beim W/Z-Wert von 0,40 gibt es zwar keine Kapillarporen, das C-S-H-Gefüge ist jedoch aufgrund der Gelporen nicht am dichtesten gepackt [69]. Bei sehr niedrigem W/Z-Wert (0,20) hydratisiert das Zementkorn nicht vollständig, das gebildete C-S-H-Gefüge ist jedoch im Vergleich zu den C-S-H-Gefügen bei höheren W/Z-Werten dichter gepackt und es werden die höchsten Festigkeiten erreicht. Bei Hochleistungsbetonen sind daher W/Z-Werte von $< 0,30$ üblich. Durch die geringe Porosität der besonders wasserarmen Betone sind diese deutlich dauerhafter und widerstandsfähiger gegenüber Umwelteinflüssen wie Chloriden und Schadgasen wie SO_2 , NO_x und CO_2 . Durch die geringe Saugfähigkeit des kompakten Gefüges ist der Bewehrungsstahl auch wesentlich besser vor Korrosion geschützt [70].

2.2.3. Rheologische Eigenschaften von Mörteln und Betonen

Das Viskositätsverhalten von Fluiden wird durch verschiedene rheologische Modelle beschrieben. Bei einem newtonschen Fluid ist die Scherspannung τ direkt proportional zur Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, es gilt folgende lineare Abhängigkeit:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

η beschreibt die dynamische Viskosität des Fluids. Im Falle des newtonschen Fluids ist die dynamische Viskosität konstant, unabhängig von der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ [71].

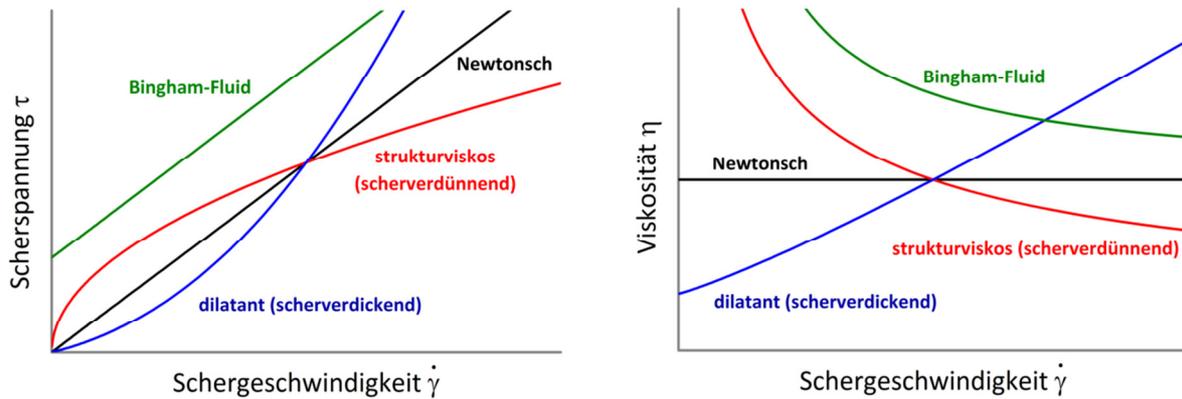


Abbildung 2-9: Zusammenhang zwischen Scherspannung, Viskosität und Schergeschwindigkeit von verschiedenen Fluiden [72]

Bei nicht-newtonschen Fluiden ändert sich die Viskosität mit der Schergeschwindigkeit. Hier müssen drei Fälle unterschieden werden: Bei dilatanten Fluiden steigt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit, während bei strukturviskosen Fluiden eine geringere Viskosität bei hohen Scherraten beobachtet wird. Sowohl bei dilatanten als auch bei strukturviskosen Fluiden kann jedoch auch bei einer Schergeschwindigkeit von 0 eine Viskosität (Nullviskosität) bestimmt werden. Einen dritten Fall beschreibt das Bingham-Fluid. Bei solchen Fluiden steigt die Viskosität bei Annäherung an eine Schergeschwindigkeit von 0 ins Unendliche. Es kann also keine Nullviskosität bestimmt werden. Es ist eine Mindestscherspannung τ_F erforderlich, bis ein plastisches Fließen einsetzt. Diese Mindestscherspannung wird als Fließgrenze bezeichnet. Bingham-Fluide zeigen unterhalb der Fließgrenze ein elastisches Verhalten, springen also nach Anlegen einer zu geringen Scherspannung in ihre Ausgangsposition zurück. Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\tau = \tau_F + \eta \dot{\gamma}$$

Bei nicht-newtonschen Fluiden wird deshalb nicht von dynamischer, sondern von plastischer Viskosität gesprochen [73].

Das rheologische Verhalten von Zementleimen und Betonen lässt sich annähernd mit dem Bingham-Modell beschreiben. Bei einem Normalbeton ohne verflüssigende Zusätze liegt die Fließgrenze zwischen 500 und 2000 Pa. Darunter verhält sich der Beton elastisch. Dieses

Verhalten ist bei Beton wünschenswert, denn bei einem newtonschen Verhalten würde es nach dem Verteilen in einer Schalung zu Entmischungsprozessen kommen. Bei selbstverdichtendem Beton mit großer Fließfähigkeit kann die Fließgrenze durch verflüssigende Zusätze auf unter 50 Pa herabgesetzt werden. Um Entmischungsprozesse zu verhindern, müssen solchen Betonen oftmals viskositätsmodifizierende Zusatzmittel (VMAs) zugesetzt werden [74].

Betone und Mörtel zeigen zusätzlich eine zeitabhängige Veränderung der Viskosität. Einerseits kommt es unmittelbar nach dem ersten Wasserkontakt zu ersten Hydratationsvorgängen, sodass über die Zeit gesehen sowohl Fließgrenze als auch plastische Viskosität langsam ansteigen. Zusätzlich zeigt Beton je nach verwendeten Zusatzstoffen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes thixotropes Verhalten. Einzelne Zementpartikel können aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenladung der Klinkerphasen ein Netzwerk ausbilden und somit die Viskosität erhöhen. Unmittelbar nach einem Mischvorgang wird dieses Netzwerk gestört, wodurch die plastische Viskosität kurzzeitig geringer ist. Sie steigt jedoch innerhalb kurzer Zeit wieder auf den Ausgangswert an, sobald das System in Ruhe ist. Besonders wasserarme Mörtel und Betone sowie Betone mit großen Mengen an sehr feinen Zuschlägen zeigen ein ausgeprägteres thixotropes (= scherverdünnendes) Verhalten als Normalbetone [75].

2.2.4. Probleme bei besonders wasserarmen Systemen

Wie bereits erwähnt hat Zement in wässriger Dispersion aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Klinkerphasen eine starke Neigung zur Bildung großer Agglomerate. Dennoch sind besonders bei hochfesten Betonen niedrige Wassergehalte erwünscht, um die Porosität gering zu halten. Für einen klassischen Normalbeton ohne verflüssigende Zusätze wird ein sehr hoher W/Z-Wert von mindestens 0,60 benötigt. Der Kapillarporengehalt ist bei diesen Betonen entsprechend hoch und die erreichbaren Festigkeiten sind gering. Wird der W/Z-Wert auf 0,40 reduziert, wodurch eine vollständige Hydratation des Zementklinkers stattfindet, aber sich keine Kapillarporen mehr bilden, zeigt der Beton mit herkömmlichen niedrigem Leimgehalt keinerlei Fließfähigkeit mehr. Solche Betone werden als Stampfbeton bezeichnet und müssen sehr energieaufwändig durch kräftige Druckstöße verdichtet werden [76]. Stampfbetone wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts für hochfeste Bauten eingesetzt.

Sie waren und sind noch immer sehr dauerhaft. Dennoch zeigt Stampfbeton trotz aufwändiger Verdichtung viele Defektstrukturen in Form von Verdichtungs-poren, sodass die höchstmögliche Endfestigkeit nicht erreicht werden kann. Zum Mischen solcher Betone werden zusätzlich sehr hohe Scherkräfte benötigt, da die Fließgrenze deutlich über 2000 Pa liegt. Wird der Wassergehalt noch weiter verringert, wie es für ultrahochfeste Betone erforderlich ist, kann der Beton ohne Zusätze nicht mehr wirtschaftlich zu einem zusammenhängenden Gefüge verdichtet werden.

Um solche Hochleistungsbetone herstellen zu können, sind immer Fließmittel erforderlich. Fließmittel haben in der Regel nur einen geringen Einfluss auf die dynamische Viskosität eines Zementleims, die Fließgrenze wird jedoch sehr stark verringert [77] [78]. Lediglich bei sehr niedrigen W/Z-Werten unter 0,25 verringern die Fließmittel neben der Fließgrenze auch die plastische Viskosität signifikant [79].

2.3. Fließmittel und Verflüssiger

Wie bereits erwähnt sind bei sehr niedrigen W/Z-Werten Fließmittel erforderlich, um den Zementleim bzw. Mörtel oder Beton verarbeitbar zu machen. Durch die unterschiedliche Oberflächenladung der verschiedenen Zementklinkerphasen in wässriger Dispersion neigen die Partikel zu sehr starker Agglomeration.

Bei Zementfließmitteln handelt es sich in der Regel um anionische Polymere. Ihre anionische Ladung ermöglicht eine Adsorption auf den positiv geladenen Bereichen der Zementpartikel. Durch den Überzug der Zementpartikel mit einem anionischen Fließmittel findet eine Ladungsneutralisation statt und die Partikel erscheinen nun durchgehend negativ geladen [49].

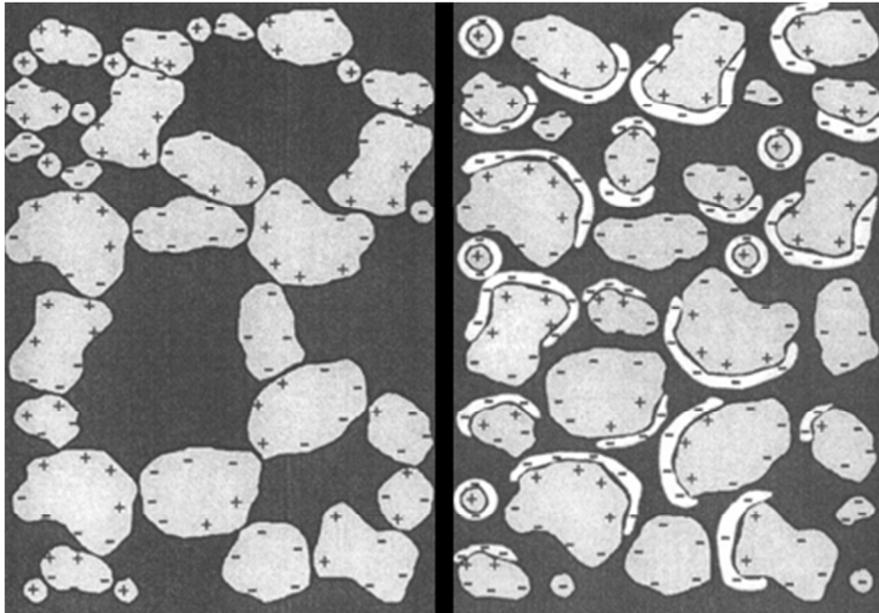


Abbildung 2-10: Schematische Darstellung der Agglomeration von Zementpartikeln aufgrund ihrer unterschiedlichen Oberflächenladung (links) sowie Dispergierwirkung eines anionischen Fließmittelpolymers (rechts) [36]

Wie in **Abbildung 2-10** gezeigt, werden die Netzwerkstrukturen der Zementpartikel durch das Fließmittel zerstört und in den Hohlräumen eingeschlossenes Wasser wird freigesetzt [80]. Der Zementleim wird wesentlich flüssiger.

Diese Art der Dispergierwirkung wird hauptsächlich von Polykondensat-Fließmitteln erzeugt. Es handelt sich bei Polykondensaten um lineare, anionische Polymere ohne Verzweigungen. Die verflüssigende Wirkung entsteht ausschließlich durch elektrostatische Abstoßung der

Partikel, man spricht also von elektrostatischer Stabilisierung. Eine deutlich bessere Wirksamkeit wird von Fließmitteln auf Polycarboxylatbasis erreicht. Diese besitzen ähnlich wie Polykondensate ein anionisches Rückgrat, haben jedoch zusätzlich nichtionische Seitenketten. Die Polycarboxylate adsorbieren wie die Polykondensate mit ihren anionischen Ankergruppen auf der Zementoberfläche. Die langen, nichtionischen Seitenketten ragen nach der Adsorption in die Porenlösung und verhindern durch ihren sterischen Anspruch eine Annäherung der Zementpartikel [81]. Man spricht in diesem Fall von sterischer Stabilisierung. Je nach Seitenkettenlänge kommt es bei Polycarboxylaten zu einer Mischform aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung [82]. Bei sehr kurzen Seitenketten überwiegt die elektrostatische Stabilisierung, bei sehr langen Seitenketten dient die anionische Ladung ausschließlich zur Adsorption auf der Zementoberfläche, die Dispergierwirkung wird dann weitestgehend durch sterische Stabilisierung erzeugt (vgl. **Abbildung 2-11**).

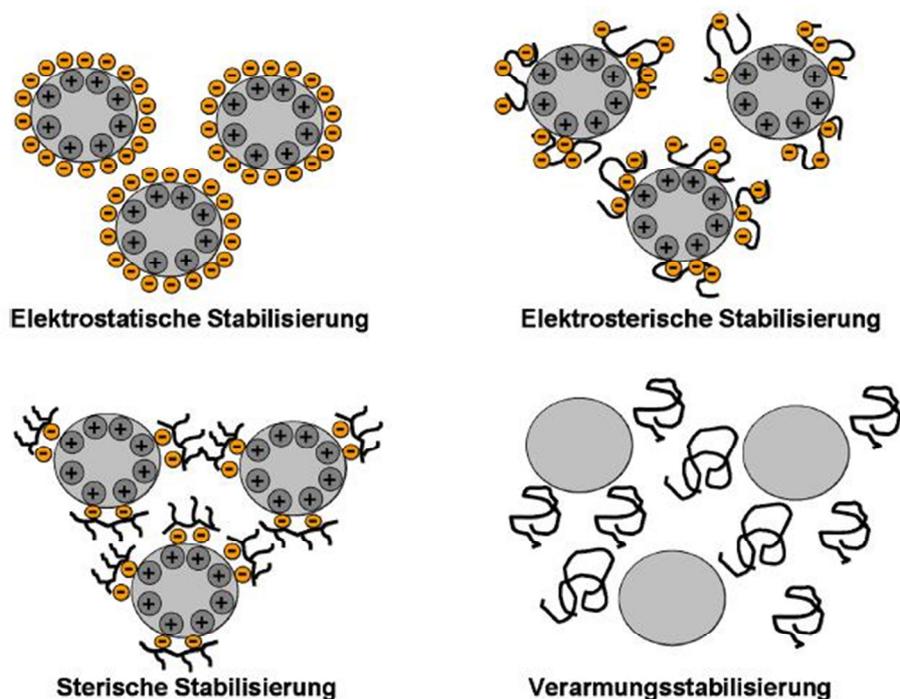


Abbildung 2-11: Dispergiermechanismen von kolloidalen Systemen durch Polymere [83]

Eine weitere, jedoch wesentlich seltenere Stabilisierung ist die Verarmungsstabilisierung. Diese tritt nur auf, wenn genügend nicht adsorbierte Polymere in der Porenlösung vorliegen (vgl. **Abbildung 2-11**). In Zementleimen findet man diese Art der Stabilisierung nur bei sehr wasserarmen Systemen mit hohen Fließmitteldosierungen von größer 2 % [83].

Bei Polycarboxylaten tragen auch nicht adsorbierte, in der Zementporenlösung gelöste Fließmittelmoleküle zur Zementdispargierung bei. Durch ihren sterischen Anspruch in der Porenlösung und anionische Ladung verstärken sie den Beitrag der elektrosterischen Stabilisierung. Besonders bei Polycarboxylat-Fließmitteln mit kurzen Polyglycol-Seitenketten kann dieser Effekt beobachtet werden [84]. Neueste Studien zeigen, dass das nicht adsorbierte Polymer keineswegs ein Polycarboxylat sein muss. In Kombination mit einem gewöhnlichen, adsorbierenden Fließmittel zeigen z.B. auch reine, nachweislich nicht geladene Polyglykole einen verflüssigenden Effekt bei niedrigen Dosierungen. Ein adsorbierendes Fließmittel ist jedoch immer notwendig. Zwar wird ein Zementleim mit niedrigem W/Z-Wert durch Zugabe eines nicht adsorbierenden Polymers spürbar weicher, eine Fließfähigkeit wird aber auch bei hohen Dosierungen des Polymers nicht erreicht [85].

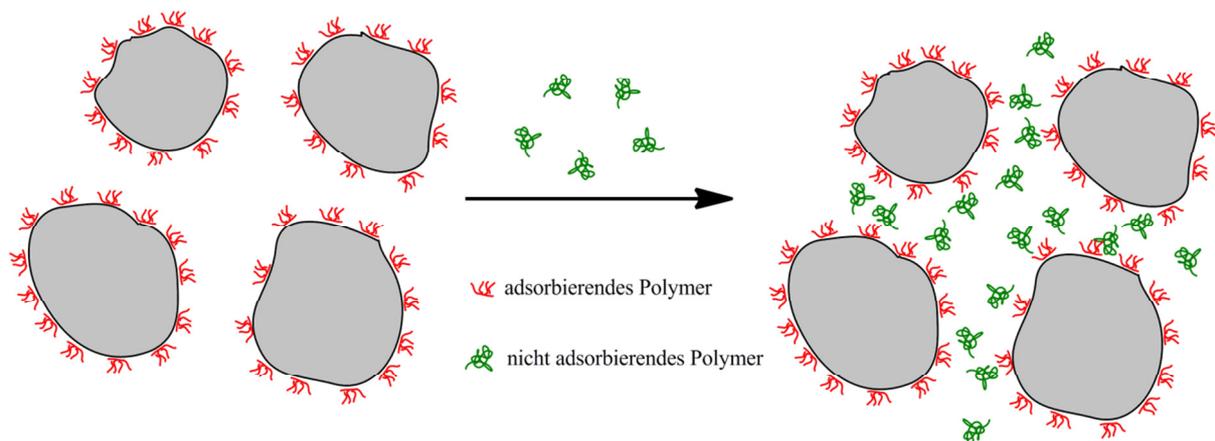


Abbildung 2-12: Modell zur verflüssigenden Wirkung von nicht adsorbierenden Polymeren. Sie dienen als „Schmiermittel“ gelöst in der Porenlösung zwischen den Zementpartikeln mit adsorbierten Fließmittelmolekülen [85]

Ein Modell zum Wirkmechanismus der Verflüssigung mit nicht adsorbierenden Polymeren ist in **Abbildung 2-12** dargestellt. Sie sind in der Porenlösung gelöst und wirken als „Schmiermittel“ durch sterische Abstoßungseffekte zwischen den mit adsorbierendem Fließmittel belegten Zementpartikeln.

Im Folgenden soll nun näher auf die Geschichte und Chemie der einzelnen Fließmittelgenerationen eingegangen werden.

2.3.1. Entwicklung der Fließmittel und Verflüssiger

Die ersten bekannten Verflüssiger für Zement sind Lignosulfonate. Ihre verflüssigende Wirkung von Beton wurde in den 1930er Jahren zufälligerweise entdeckt, als beim Färben von Fahrbahnbelag in den USA mit Lignosulfonat eine deutlich bessere Betonverarbeitbarkeit beobachtet wurde. Lignin ist ein Biopolymer, welches aus den Bausteinen Cumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol besteht. Es ist die festigkeitsgebende Komponente von pflanzlichem Gewebe und macht durchschnittlich 20 bis 30 % der pflanzlichen Trockenmasse aus. Es ist damit nach Cellulose die zweithäufigste organische Verbindung der Erde [86].

Lignin fällt in großen Mengen als Abfallprodukt in der Papierherstellung an, es ist daher ein sehr günstiger Rohstoff. Durch Umsetzen des Holzes im sogenannten Sulfitprozess mit Natrium- oder Calciumbisulfit wird das Lignin in das wasserlösliche Na- oder Ca-Lignosulfonat überführt, während die Cellulose im unlöslichen Rückstand zurückbleibt [87].

Die allgemeine Struktur der Lignosulfonate ist in **Abbildung 2-13** dargestellt. Für die Anwendung als Verflüssiger werden in der Regel Weichholzlignine verwendet. Weichholzlignin ist weniger vernetzt und daher weniger dicht gepackt als Hartholzlignin. Die OH-Gruppen sind für die Sulfonierung leichter zugänglich, wodurch der Sulfonierungsgrad und damit die Wasserlöslichkeit deutlich verbessert wird [88]. Dennoch ist die Menge an anionischen Ladungen im Lignosulfonat verhältnismäßig gering und die Dispergierwirkung am Zementleim nur schwach ausgeprägt. Man spricht aus diesem Grund auch von Verflüssigern und nicht von Fließmitteln.

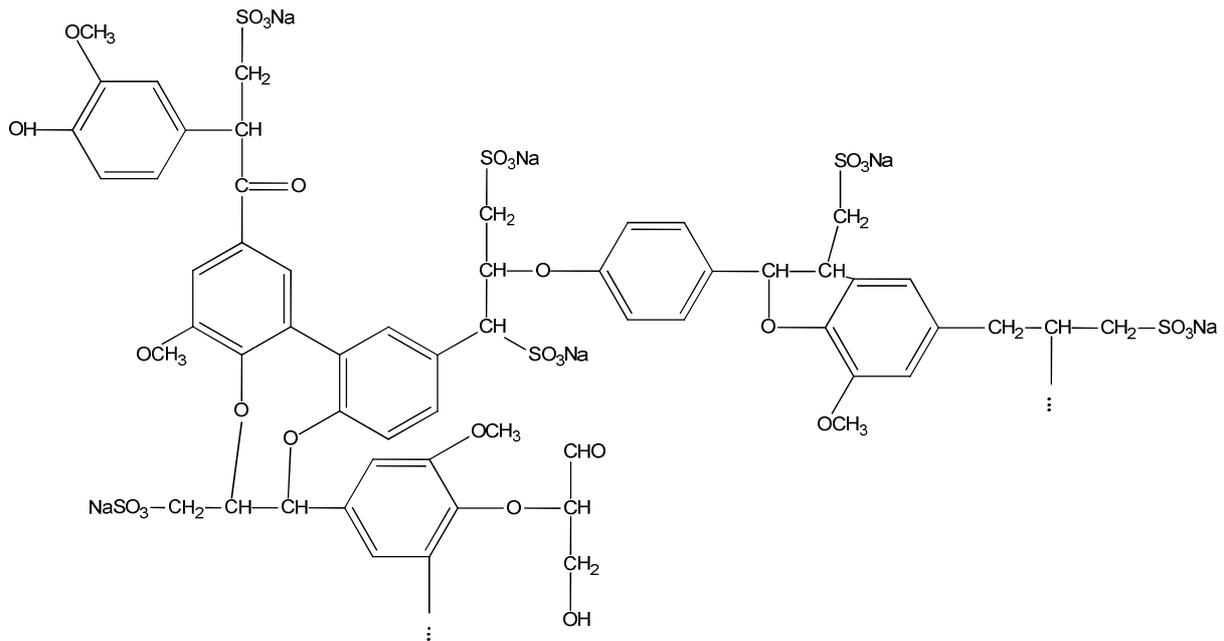


Abbildung 2-13: Ausschnitt aus einer Na-Lignosulfonatstruktur. Im natürlichen Lignin sind statt den Sulfonatgruppen OH-Gruppen vorhanden. [86]

Die ersten als Fließmittel bezeichneten Polymere waren Polykondensate auf Basis von Melamin-Formaldehyd-Sulfit oder Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd (**Abbildung 2-14**) [89].

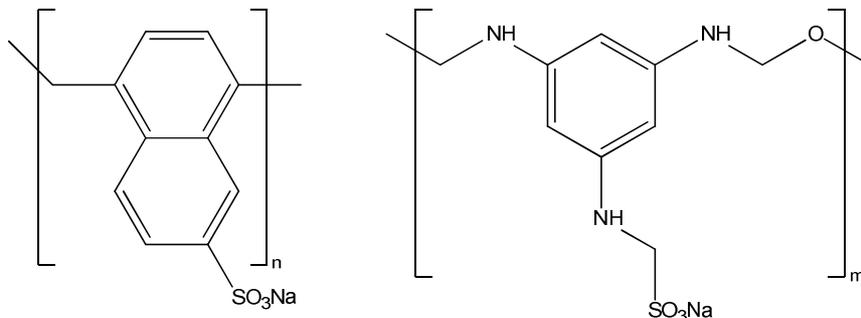


Abbildung 2-14: Chemische Strukturen der Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd- (links) und Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensate (rechts)

Die Synthese der Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehyd Polykondensate erfolgt in einem zweistufigen Prozess, wobei zuerst Naphthalin bei hoher Temperatur sulfoniert wird. Anschließend entsteht durch Umsetzung mit Formaldehyd unter Wasserabspaltung das Polykondensat. Die Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensate werden auf ähnliche Weise hergestellt. Im ersten Schritt wird Melamin mit Formaldehyd zu Trimethylolmelamin umgesetzt. Ein Teil der gebildeten OH-Gruppen wird anschließend sulfoniert und das sulfonierte Trimethylolmelamin unter Wasserabspaltung polykondensiert. Sowohl bei den

Naphthalin- als auch bei den Melaminharzen lässt sich die Kettenlänge (Polymerisationsgrad) über die Anzahl an Sulfonsäuregruppen regulieren. Diese Polykondensate haben eine wesentlich höhere anionische Ladungsmenge als die Lignosulfonate, wodurch die Adsorption auf der Zementoberfläche stark verbessert wird. Zeitgleich sind die Fließmittelmoleküle deutlich einheitlicher. Während Lignosulfonate polydisperse Systeme mit Molmassen zwischen 1.000 und 150.000 Da sind, liegen die Molmassen von Polykondensaten meist zwischen 10.000 und 50.000 Da bei nur geringen Polydispersitäten [90]. Beide Faktoren verbessern die verflüssigende Wirkung von Zementleim stark, sodass sie den Lignosulfonaten deutlich überlegen sind. Die Polykondensate erreichen bei relativ niedrigen Dosierungen zwischen 0,1 und 0,3 % bzw. eine hohe Anfangsverflüssigung, sodass sie auch heute noch vor allem im Fertigteilbeton eingesetzt werden. Sie verlieren jedoch nach ca. 30 Minuten ihre Wirkung, was sie für Transportbetone nur wenig geeignet macht [91]. Polykondensate sind zudem für hochfeste Betone mit sehr niedrigen W/Z-Werten ungeeignet. Einerseits sind sehr hohe Dosierungen im höheren Prozentbereich erforderlich, um überhaupt eine ausreichende Dispergierwirkung zu erhalten, andererseits muss der Beton sehr lange gemischt werden, bis sämtliche Zementpartikel ausreichend dispergiert sind und eine hohe Fließfähigkeit erreicht wird [92].

2.3.2. Wirkmechanismen und Wechselwirkung mit Zement

Sowohl die Lignosulfonate als auch die Polykondensate dispergieren Zement ausschließlich durch elektrostatische Stabilisierung. Dieser Wirkmechanismus lässt sich durch Zeta-Potential Messungen nachweisen. Zementpartikel zeigen in wässriger Dispersion meist ein schwach negatives Zeta-Potential durch die überwiegenden Silikatphasen. Wird dem Zementleim nun ein Polykondensat zugesetzt, kann eine starke Abnahme des Zeta-Potentials hin zu stark negativen Werten beobachtet werden [93]. Dieser Effekt beruht auf der Ladungsneutralisation von positiv geladenen Bereichen der Zementkörner. Die positiv geladenen Domänen des Zementpartikels sind nach Adsorption des anionischen Fließmittels ebenfalls negativ geladen, wodurch der starke Abfall des Zeta-Potentials zustande kommt.

Polykondensate besitzen eine sehr hohe anionische Ladungsmenge, daher ist die Affinität zur Zementoberfläche und zu den initial gebildeten Hydratphasen mit positiver Oberflächenladung sehr groß. Sie adsorbieren nahezu quantitativ innerhalb kürzester Zeit

[94]. Aus diesem Grund ist die Langzeitverflüssigung schlecht und die Wirkung geht mit der Kristallisation der ersten Hydratphasen, hauptsächlich Ettringit, rasch verloren. Polykondensate haben auch die Eigenschaft, die Kristallgröße von Ettringit zu beeinflussen. In Anwesenheit von Polykondensaten entstehen anstatt großer, nadelförmiger Ettringitkristalle sehr kleine, gedrungene Kristalle. Die zahlreichen, sehr kleinen Kristalle besitzen eine große spezifische Oberfläche, sodass die Polykondensat-Moleküle noch schneller auf der Oberfläche adsorbieren und verbraucht werden [95]. Lediglich bei Zementen mit einem hohen Anteil an löslichen Sulfaten (hauptsächlich Alkalisulfate Na_2SO_4 und K_2SO_4) kann eine länger anhaltende Verflüssigung beobachtet werden. Sulfat-Anionen haben etwa die gleiche Affinität zur Zementoberfläche wie die anionischen Polykondensate mit Sulfonat-Ankergruppen. Liegen große Mengen an gelöstem Sulfat in der Zementporenlösung vor, kommt es zur kompetitiven Adsorption zwischen Polykondensat und Sulfat, sodass die Menge an adsorbiertem Polykondensat sinkt. Durch diesen Effekt kommt es zu einer Depotbildung von freiem Polykondensat in der Porenlösung, welches später auf den langsam kristallisierenden Hydratphasen adsorbieren kann und die verflüssigende Wirkung verlängert. Dennoch ist die Kontrolle der Langzeitverflüssigung bei Polykondensaten nur schwer realisierbar und je nach verwendetem Zement unterschiedlich.

Erst seit dem Aufkommen der Polycarboxylat-Fließmittel sind weitreichende Modifikationen in der Molekülstruktur möglich, sodass Effekte wie Langzeitverflüssigung gezielt eingestellt werden können.

Auf die Polycarboxylat Fließmittel als derzeit leistungsfähigste Fließmittel soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.4. Polycarboxylat-Fließmittel

2.4.1. Geschichtliche Entwicklung der Polycarboxylate

Die Polycarboxylat-Fließmittel, auch Polycarboxylat-Ether (kurz PCEs) genannt, bilden heutzutage die leistungsfähigste Gruppe der Fließmittel. Selbst bei extrem niedrigen W/Z-Werten unter 0,20 erlauben sie die Herstellung eines fließfähigen Zementleims und bilden daher die Grundlage zur Herstellung von ultrahochfesten Betonen. Die Polycarboxylate wurden 1981 in Japan von Dr. Tsuyoshi Hirata erfunden [96]. Es dauerte weitere 5 Jahre, bis sich die ersten Polycarboxylatether in der Industrie durchsetzen konnten, sodass erst 1986 die ersten Bauwerke mit PCE-Betonen hergestellt wurden.



Abbildung 2-15: Die Akashi-Kaikyo Brücke in Japan – Das erste Bauwerk, bei dem PCE-Beton zum Einsatz kam [97]

Die Leistungsfähigkeit der PCE-Fließmittel wurde jedoch schnell erkannt, wodurch ihr Siegeszug begann. Sämtliche Hochleistungsbetone wie z.B. ultrahochfester Beton und selbstverdichtender Beton werden heute praktisch ausschließlich mit Hilfe von PCEs verflüssigt.

Der Absatz von PCE Produkten steigt rasant. Es wird geschätzt, dass 2010 ca. 3 Millionen Tonnen 20 % PCE-Lösung hergestellt wurden. Der größte Verbraucher von PCEs ist China mit ca. 1,27 Millionen Tonnen im Jahr 2010, also knapp 50 % der gesamten Produktion. Neben den flüssigen PCE-Produkten werden auch noch PCE-Pulver hergestellt, welche in Trockenmörtelprodukte eingemischt werden. Mit einer geschätzten Menge von 60.000 bis 80.000 Tonnen im Jahr 2010 ist ihre Menge vergleichsweise gering [98].

2.4.2. Chemische Strukturen der PCE-Fließmittel

Grundsätzlich besitzen alle PCE-Fließmittel eine ähnlich aufgebaute chemische Struktur. Es handelt sich um anionisch geladene Polymere, wobei die Ladung durch Carboxylatgruppen in der Hauptkette des Polymers erzeugt wird. Daneben besitzt das Polymer nichtionische Seitenketten aus Polyethylenglykol, seltener eine Mischung aus Polyethylen- und Polypropylenglykol. Durch die Seitenketten besitzt das Polymer eine kammartige Struktur.

Die ersten Polycarboxylate von Dr. Tsuyoshi Hirata waren Copolymere aus Acryl- oder Methacrylsäure und Methoxypolyethylenglycol(meth)acrylat (kurz MPEG-Ester). Häufig wird auch kurz von MPEG-basierten Fließmitteln gesprochen. Da sowohl Acrylsäure, Methacrylsäure als auch der MPEG-Ester sehr reaktiv sind, wird in der Regel noch ein Kettenregler verwendet wie z.B. Thiole (häufig Mercaptopropionsäure) oder 1-Olefine wie Methallylsulfonsäure [96].

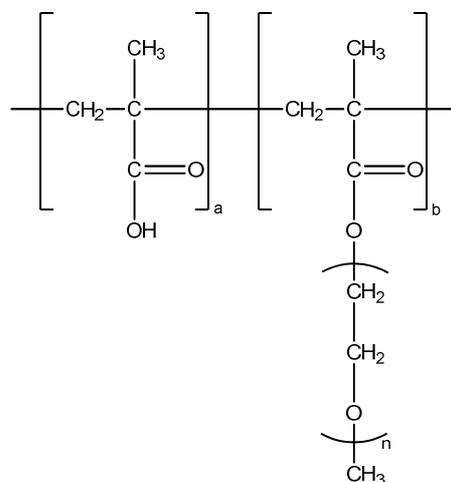


Abbildung 2-16: Chemische Struktur der MPEG-basierten PCE Fließmittel

Da diese Fließmittelstrukturen (vgl. **Abbildung 2-16**) als erstes auf dem Markt erschienen sind, werden sie auch häufig als PCE-Fließmittel der 1. Generation bezeichnet.

Die Synthese dieser Fließmittel kann durch zwei verschiedene Methoden erfolgen. Die am häufigsten verwendete Methode ist die freie radikalische Copolymerisation der Alkensäure mit dem MPEG-Ester in wässriger Lösung. Der MPEG-Ester wird vorher durch eine Fischer-Veresterung von Acryl- oder Methacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol hergestellt. Dieser Syntheseweg benötigt keine besonderen Reaktoren und ist leicht steuerbar. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Methacrylsäure und der MPEG-Ester leicht unterschiedliche Reaktivitäten besitzen, wodurch bei nicht ausreichender Steuerung der Synthese Blockpolymere entstehen können [99]. Die Reaktivität des MPEG-Esters ist geringfügig höher als die der freien Methacrylsäure. In einer Lösungspolymerisation von Methacrylsäure mit einem MPEG-Ester wurden die Copolymerisationsparameter mit $r_1 = 2,0$ für Methacrylsäure und $r_2 = 3,6$ für den MPEG-Ester bestimmt [100]. Um trotz der unterschiedlichen Reaktivitäten ein möglichst homogenes Copolymer zu erhalten, muss während der Synthese die Monomer- und Initiatorkonzentration konstant gehalten werden. Es müssen also sowohl die Monomere als auch der Initiator gleichmäßig und kontinuierlich zugeführt werden.

Eine weitere Möglichkeit ist eine zweistufige Synthese, bei welcher im ersten Schritt ein Homopolymer aus Acryl- oder Methacrylsäure hergestellt wird, welches anschließend mit Methoxypolyethylenglycol in einer Pfropfungsreaktion verestert wird. Durch diesen Syntheseweg wird immer eine statistische Verteilung der Seitenketten im Fließmittelpolymer erreicht. In der Industrie wird dieser Syntheseweg nur selten gewählt, denn die Veresterung der Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol muss bei sehr hohen Temperaturen (in der Regel 175 °C) und im Vakuum (< 60 hPa) erfolgen [101]. Unter diesen Synthesebedingungen sind sehr robuste Reaktorgefäße notwendig. Die Edukte und Produkte liegen zudem unter diesen Bedingungen als hochviskose Schmelze vor, wodurch sehr leistungsfähige Rührwerke benötigt werden. Ein weiteres Sicherheitsrisiko ist die hohe Temperatur, denn Polyethylenglycol ist bei Temperaturen über 150 °C oxidationsempfindlich, bei Luftzutritt besteht die Gefahr einer Selbstentzündung. Für Forschungszwecke ist dieser Syntheseweg aufgrund der exakt definierten Polymerstruktur vorteilhaft.

Die PCE-Fließmittel der ersten Generation können in ihrer Struktur vielfältig variiert werden. Die Hauptkettenlänge lässt sich sehr leicht über die Menge des eingesetzten Kettenreglers bestimmen. Je mehr Kettenregler hinzugefügt wird, desto geringer wird der Polymerisationsgrad und damit die mittlere Molmasse [102]. Die Seitenkettenlänge lässt sich über die Anzahl an Ethylenoxideinheiten (EO-Einheiten) des Methoxypolyethylenglycols steuern. Die Polyglycole sind günstige Industrieprodukte und mit Molmassen zwischen 100 Da (entspricht 2 EO-Einheiten) und 10.000 Da (Entspricht ca. 227 EO-Einheiten) erhältlich. Des Weiteren lässt sich die Seitenkettendichte bzw. die Ladungsdichte durch Ändern des Monomerverhältnisses (vgl. **Abbildung 2-16**, Verhältnis a:b) steuern. Durch diese Variationsmöglichkeiten kann das Fließmittel exakt für den jeweiligen Einsatzzweck angepasst werden.

Fließmittel der ersten Generation haben den Nachteil der bei hohen pH Werten hydrolyseempfindlichen Esterbindung. Besonders die Acrylsäure-basierten Polymere hydrolysieren unter den alkalischen Bedingungen des Zementleims sehr rasch, wodurch ihre Wirkung schnell nachlässt. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Methacrylsäure-basierten Polymere ist deutlich geringer, jedoch kann bei höherer Temperatur auch hier eine Hydrolysereaktion beobachtet werden.

Bereits 1989 wurden von der Firma Nippon Oil & Fats in Japan neue Fließmittel entwickelt, welche auf Maleinsäure und einem Allyl-Methoxypolyethylenglycol-Ether basieren [36].

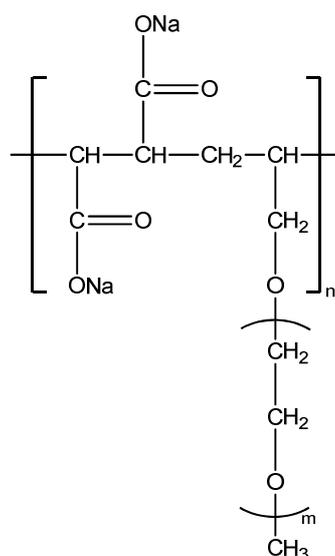


Abbildung 2-17: Chemische Struktur der Allylether-basierten Fließmittel.

Häufig werden diese PCE-Fließmittel als zweite Generation bezeichnet, da sie kurz nach den MPEG-basierten Fließmitteln erschienen sind. Ihre allgemeine chemische Struktur ist in **Abbildung 2-17** dargestellt.

Ein großer Vorteil dieser Fließmittelgeneration ist das Fehlen der hydrolyseempfindlichen Esterbindungen. Die Seitenkette ist bei diesen Fließmitteln durch eine stabile Etherbindung an das Polymerrückgrad gebunden. Die Synthese der Allylether-basierten Fließmittel erfolgt durch freie radikalische Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit einem Allyl-Methoxypolyethylenglycol-Ether. Es kann wahlweise in Substanz (Bulk-Polymerisation in der Schmelze) oder wie bei den MPEG-PCEs in wässriger Lösung gearbeitet werden. In wässriger Lösung hydrolysiert Maleinsäureanhydrid rasch zur freien Maleinsäure, die eine etwas geringere Reaktivität aufweist. Die erzielbaren Umsätze sind aus diesem Grund in wässriger Lösung meist geringer [103].

Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid ist ein sehr elektronenarmes Olefin aufgrund der stark elektronenziehenden Carbonylgruppen. Andererseits ist der Allylether ein elektronenreiches 1-Olefin durch den elektronenschiebenden Ether. Aus diesem Grund bilden weder Maleinsäureanhydrid noch der Allylether Homopolymere. Eine günstige HOMO-LUMO Orbitalpaarung kommt nur bei alternierenden Strukturen zwischen Maleinsäureanhydrid und dem Allylether zustande. Deshalb bilden Fließmittel der zweiten Generation immer streng alternierende Strukturen mit homogener Verteilung der Seitenketten im Fließmittelpolymer (vgl. **Abbildung 2-17**) [104]. Durch die geringe Reaktivität der Monomere sind bei diesen Fließmitteln auch keine Kettenregler zur Molmassensteuerung erforderlich, die Synthese muss vielmehr darauf optimiert werden hohe Umsätze zu erreichen, was besonders bei langkettigen Allylethern und bei der Synthese in wässriger Lösung eine Schwierigkeit darstellt.

Aufgrund der streng alternierenden Struktur sind die Variationsmöglichkeiten geringer als bei den Fließmitteln der ersten Generation. Lediglich die Seitenkettenlänge ist durch die Wahl des Allylethers leicht steuerbar. Je nach durchgeführter Syntheseroute lässt sich auch der Polymerisationsgrad (= Hauptkettenlänge) geringfügig beeinflussen [105].

Praktisch zeitgleich mit den Allylether-basierten Fließmitteln wurden in den USA von der Firma W. R. Grace Fließmittel auf Acrylamidbasis entwickelt, die häufig als dritte Generation

bezeichnet werden. Die Synthese dieser Fließmittel erfolgt in einem zweistufigen Prozess: Zuerst wird ein Copolymer aus Acrylsäure und Methylmethacrylat hergestellt. Dieses Polymer wird anschließend mit sogenannten *Jeffaminen*[®] umgesetzt. Diese Amine enthalten unterschiedliche Anteile an Ethylen- und Propylenoxid, welche durch Amid- und Imidbildung mit dem Acrylsäure/Methylmethacrylat-Copolymer als Seitenketten angepfropft werden (vgl. **Abbildung 2-18**).

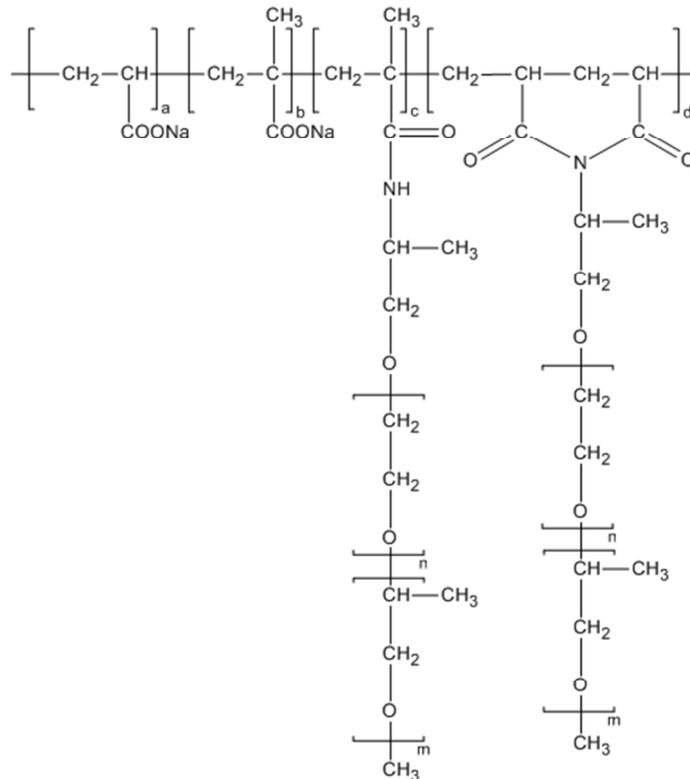


Abbildung 2-18: Chemische Struktur von Fließmitteln der 3. Generation auf Acrylamidbasis

Ähnlich wie bei den MPEG Fließmitteln ist die Variationsmöglichkeit sehr groß, sodass eine breite Anpassung an den jeweiligen Einsatzzweck möglich ist.

Eine weitere Generation der Fließmittel (vierte Generation) wurde im Jahr 2000 von den Firmen Sika (Schweiz) und Toho (Japan) in einem Gemeinschaftsprojekt entwickelt [36]. Chemisch ähneln diese Polymere den MPEG-Fließmitteln der ersten Generation, jedoch beinhalten sie neben den Polyethylenglycol-Seitenketten noch weitere Seitenketten aus Polyamidoaminen. Diese Fließmittel zeigen zwitterionische Eigenschaften, d.h. anionische Ladungen im Polymerrückgrad sowie kationische Ladungen in den Polyamidoamin-Seitenketten (vgl. **Abbildung 2-19**). Durch diese Ladungszweiteilung zeigen sie besondere

Adsorptionseigenschaften auf der Zementoberfläche und dispergieren selbst bei extrem niedrigen W/Z-Werten von bis zu 0,15 noch sehr stark.

Fließmittel der dritten und vierten Generation sind in der Herstellung bedeutend teurer als die der ersten und zweiten Generation, wodurch sie sich im Massenmarkt nicht durchsetzen konnten und nur in wenigen Spezialanwendungen eingesetzt werden [106]. Zusätzlich sind sie ähnlich hydrolyseempfindlich wie die MPEG-Fließmittel der ersten Generation.

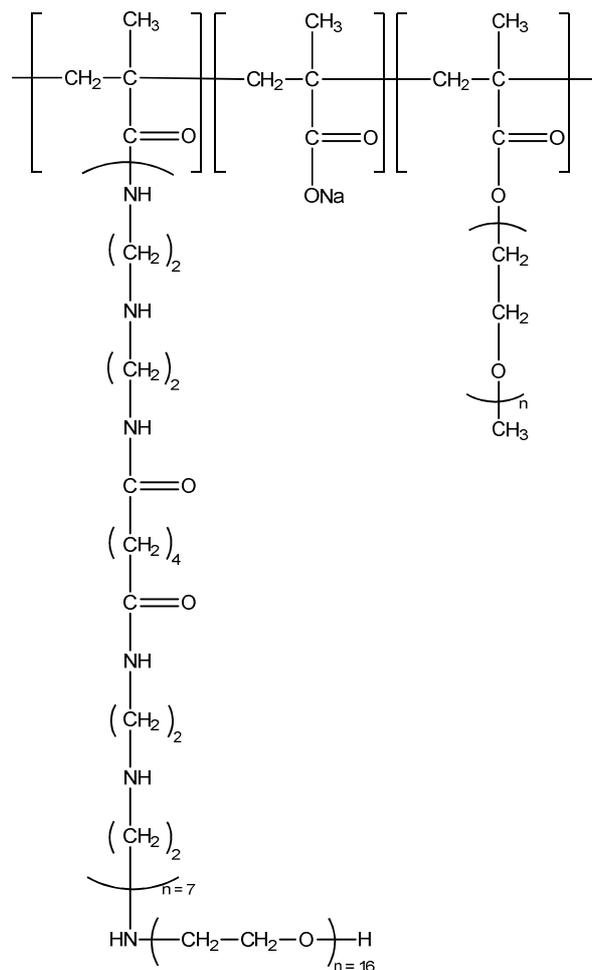


Abbildung 2-19: Chemische Struktur von Polyamidoamin-Fließmittel der vierten Generation

Aktuell werden einfache Fließmittelstrukturen weiter verfeinert. Die Firma Nippon Shokubai entwickelte in den Jahren 2000 bis 2002 neue Fließmittel auf Basis eines Isoprenoethers [107]. Bei diesen Fließmitteln, die häufig auch als IPEG-PCEs bezeichnet werden, handelt es sich um ein Copolymer aus Acrylsäure mit einem Isoprenyl-Polyethylenglycol-Ether (IPEG), (**Abbildung 2-20**). Ähnlich wie die Allylether sind diese Fließmittelpolymere chemisch stabil, jedoch ist der Isoprenoether wesentlich reaktiver als ein Allylether, sodass die Synthese problemlos in wässriger Lösung durchgeführt werden kann. Ein Nachteil ist die

Zersetzungsgefahr des IPEG-Ethers, denn in einer Eliminierungsreaktion werden sehr leicht Isopren und der Polyglycol-Alkohol gebildet [108]. Die Seitenkettendichte, Seitenkettenlänge und der Polymerisationsgrad sind wie bei den MPEG-PCEs durch Variation der Monomerverhältnisse während der Synthese leicht steuerbar.

Statt der Isoprenoether werden vor allem in China auch Methallylether verwendet (keine Zersetzung durch Eliminierungsreaktionen) [109]. Diese als HPEG bezeichneten Fließmittel stellen die sechste Generation an PCE-Fließmitteln dar und sind besonders wirtschaftlich. Ihre Struktur ist in **Abbildung 2-20** dargestellt. In China stellt diese Art von Polymeren den Hauptanteil an PCE-Fließmitteln dar.

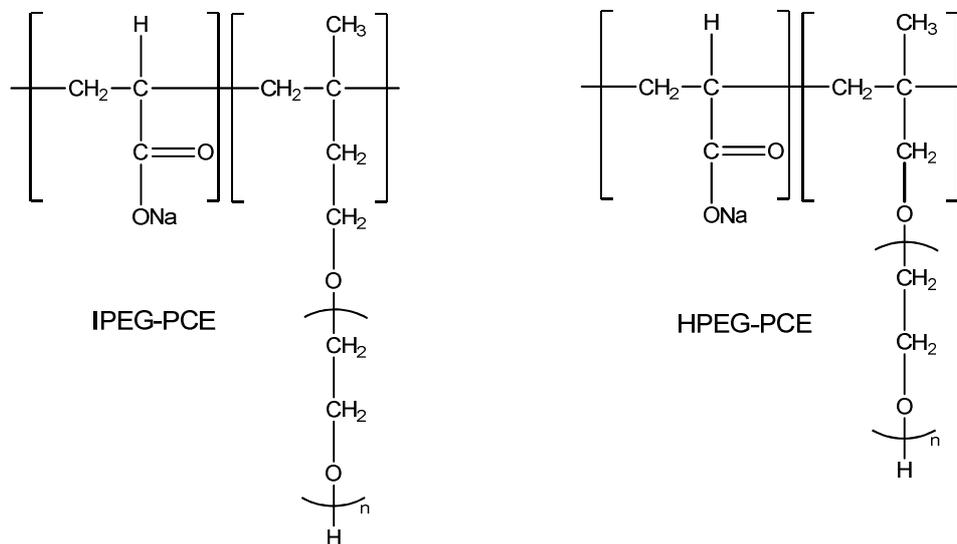


Abbildung 2-20: Chemische Strukturen der Isoprenoether (IPEG)- und Methallylether (HPEG)-basierten Fließmittel

Durch optimierte Molekülstrukturen erreichen besonders die IPEG-PCEs ein erstaunliches Dispergiervermögen. Selbst bei niedrigen W/Z-Werten sind sie mit den Fließmitteln der vierten Generation konkurrenzfähig. Im Vergleich zu MPEG- und APEG-PCEs sind die Dosierungen in der Regel immer niedriger [110]. IPEG-basierte Fließmittel werden derzeit i.w. nur im asiatischen Raum (Japan, China) in nennenswerten Mengen synthetisiert.

Es gibt einige weitere erwähnenswerte Fließmittelstrukturen wie z.B. Fließmittel auf Vinylether Basis. Bei diesen häufig als VPEG-PCEs bezeichneten Fließmitteln handelt es sich um Copolymere aus Maleinsäure und einem Vinyl-Polyethylenglycol-Ether (vgl. **Abbildung 2-21**). Durch die hohe Reaktivität des Vinylethers werden bei diesen Synthesen spezielle Initiatorsysteme für niedrige Temperaturen verwendet [111]. Zum Teil werden schwach

vernetzte Fließmittelpolymere eingesetzt, welche eine höhere Kompatibilität mit verschiedenen Zementen aufweisen [112]. Die Vernetzung erfolgt durch bifunktionale Moleküle wie Polyglycoldimethacrylat. Bei Fließmitteln, die eine besonders lange Verflüssigung gewährleisten sollen, werden die Carboxylat-Ankergruppen durch Bildung eines leicht hydrolysierbaren Esters gekappt. In der Zementporenlösung hydrolysieren die Ester allmählich, wodurch eine lang anhaltende Wirkung des Fließmittels entsteht. Durch Kombination mit einem normalen Fließmittel, welches die Anfangsverflüssigung sicherstellt, lassen sich dadurch sehr lange Verarbeitungszeiträume von mehreren Stunden realisieren [113].

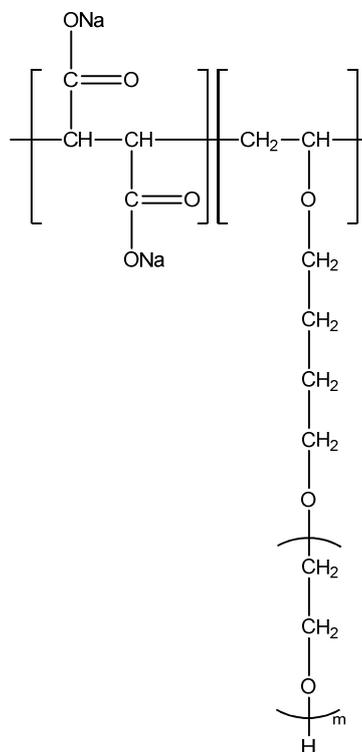


Abbildung 2-21: Chemische Struktur eines Vinylether (VPEG)-basierten Fließmittels

Aufgrund der Vielfalt an chemischen Strukturen der Fließmittelpolymere soll deren Abkürzung sowie Zusammensetzung in folgender Tabelle kurz zusammengefasst werden:

Tabelle 2-1:Übersicht der gängigen Fließmittelstrukturen und ihre chemische Basis

Fließmitteltyp	Abkürzung	Ankergruppen-Monomer	Seitenketten-Monomer
1. Generation (MPEG-Typ)	MPEG	Acrylsäure Methacrylsäure	PEG-Acrylat PEG-Methacrylat
2. Generation (Allylether-Typ)	APEG	Maleinsäure	Allyl-PEG-Ether
3. Generation (Jeffamin®-Typ)	PTMEG	Acrylsäure Methacrylsäure	Jeffamine®
4. Generation (Polyamidoamin-Typ)	PAAM	Acrylsäure Methacrylsäure	PEG-Methacrylat Polyamidoamine
5. Generation Isoprenoether-Typ	IPEG	Acrylsäure	Isoprenyl-PEG-Ether
6. Generation Methallylether-Typ	HPEG	Maleinsäure Acrylsäure	Methallyl-PEG-Ether
Vinylether-Typ	VPEG	Maleinsäure	Vinyl-PEG-Ether
Vernetzte Fließmittel	XPEG	Methacrylsäure	PEG-Methacrylat

Zuletzt soll noch die Stoffgruppe der „small molecules“ erwähnt werden. Diese Fließmittel leiten sich von der Struktur der PCE-Fließmittel ab, sind jedoch auf ein Minimum reduziert. Ein „small molecule“-Fließmittel enthält eine einzige Ankergruppe – meist in Form eines Phosphonats – und eine einzige Polyglycol Seitenkette [114]. „Small molecule“-Fließmittel zeigen auch bei niedrigen W/Z-Werten eine hervorragende Anfangsverflüssigung bei niedrigen Dosierungen. Durch die extrem starke Phosphonat-Ankergruppe adsorbieren diese Fließmittel praktisch vollständig innerhalb kürzester Zeit, die Wirkung lässt deshalb rasch nach. Diese Fließmittel zeichnen sich vor allem durch große Robustheit in ihrer Wirkung mit verschiedenen Zementen aus.

2.4.3. Struktur-Wirkungsbeziehungen

Durch die vielseitigen Variationsmöglichkeiten in der Struktur der Polycarboxylat-Fließmittel lassen sich für jeden Einsatzzweck gezielt spezielle Fließmittel herstellen. Ein sehr wichtiges Kriterium ist die Seitenkettendichte, welche sich auch direkt auf die anionische Ladungsmenge auswirkt. Je höher die anionische Ladungsmenge bzw. je niedriger die Seitenkettendichte, desto rascher adsorbieren die Fließmittelmoleküle auf den positiv geladenen Bereichen der Zementoberfläche. Diese Fließmittel zeigen eine sehr hohe Anfangsverflüssigung, die aber rasch nachlässt sobald die ersten Zementhydratphasen kristallisieren [115].

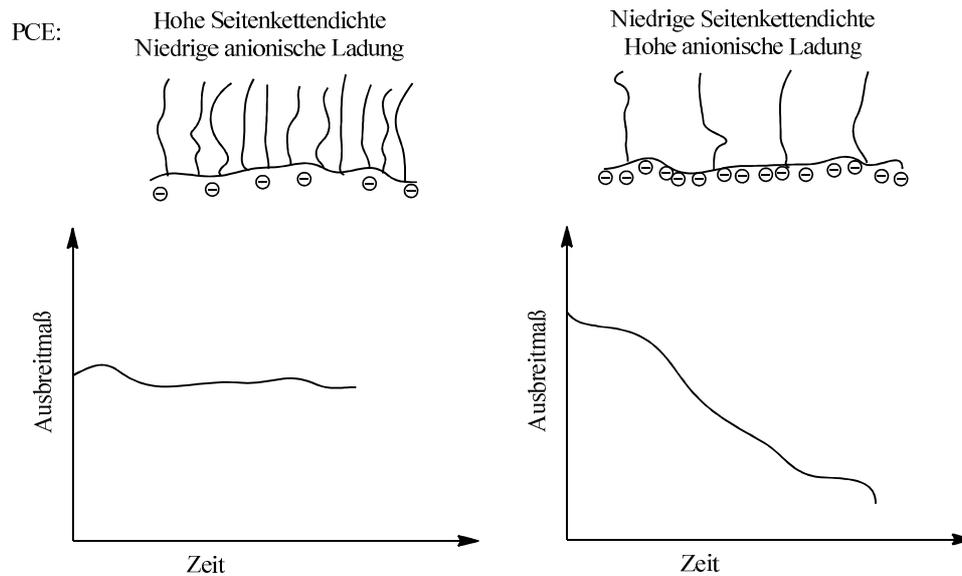


Abbildung 2-22: Zusammenhang zwischen Seitenkettendichte, anionischer Ladungsmenge und Verflüssigungswirkung von PCE-Fließmitteln über die Zeit

In **Abbildung 2-22** ist der Zusammenhang zwischen Seitenkettendichte, anionischer Ladung und zeitlicher Verflüssigungswirkung schematisch dargestellt. Im Gegensatz zu Fließmitteln mit hoher anionischer Ladung zeigen Fließmittel mit niedriger anionischer Ladungsmenge und hoher Seitenkettendichte eine lang anhaltende Verflüssigungswirkung. Durch die niedrigere Ladungsmenge adsorbieren die Fließmittelmoleküle nicht quantitativ auf der Zementoberfläche. Es bildet sich ein Depot an nicht adsorbiertem Fließmittel in der Zementporenlösung. Kristallisieren nun die ersten Hydratphasen, ist immer noch genug Fließmittel vorhanden, um auch diese mit Fließmittel zu benetzen, wodurch die verflüssigende Wirkung erhalten bleibt. Erst wenn sämtliches Fließmittel verbraucht ist, wird ein Abfall im Ausbreitmaß beobachtet [116]. Fließmittel mit hoher anionischer Ladungsmenge und hoher Anfangsverflüssigung werden hauptsächlich bei Anwendungen eingesetzt, bei welchen nur eine kurze Verarbeitungszeit erforderlich ist, z.B. in Fertigteilbeton. Für Transportbeton werden in der Regel Fließmittel mit hoher Seitenkettendichte und lang anhaltender Wirkung eingesetzt. Auch eine Kombination aus mehreren Fließmittelstrukturen wird häufig verwendet. Fließmittel mit niedriger anionischer Ladung und lang anhaltender Wirkung benötigen höhere Dosierungen als Fließmittel mit hoher anionischer Ladung, um ein bestimmtes Ausbreitmaß zu erreichen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium für Fließmittel ist ihre mittlere Molmasse. Die Molmasse lässt sich während der Synthese über die Menge an Kettenregler und über die Menge an

Initiator steuern. Gängige PCE-Fließmittel haben mittlere Molmassen zwischen etwa 20.000 und 100.000 Da. Das Molekulargewicht der Fließmittel hat ebenfalls Auswirkungen auf die Langzeitverflüssigung. Es konnte gezeigt werden, dass höhere Molmassen sowohl eine schlechtere Anfangsverflüssigung als auch eine wenig lang anhaltende Wirkung verursachen. Zu große Moleküle können sich schlecht an die Oberflächenmorphologie der Zementpartikel anpassen, benetzen daher nur eine verhältnismäßig kleine Oberfläche, wodurch höhere Dosierungen erforderlich werden [117].

Die Carboxylat-Gruppen der Fließmittelmoleküle haben eine hohe Affinität zu Calcium-Ionen und bilden mit diesen relativ stabile Komplexe. So bilden reine Polyacryl- und Polymethacrylsäuren in gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung unlösliche Calciumsalze [118]. Die Polyethylenglycol-Seitenketten der Fließmittel sind für die Löslichkeit in Ca^{2+} -haltigem Wasser erforderlich. Die Dispergierwirkung lässt sich besonders für MPEG- und IPEG-PCEs anhand des Gewichtsverhältnisses von ladungstragendem Monomer und Seitenkettenmonomer vorhersagen. Erstaunlicherweise ist die Dispergierwirkung dabei nahezu unabhängig von der verwendeten Seitenkettenlänge [119]. Bei einem hohen Verhältnis Seitenkettenmonomer/Carboxylatmonomer ist die Dispergierwirkung aufgrund der niedrigen anionischen Ladungsmenge gering, die Langzeitverflüssigung ist jedoch dementsprechend hoch.

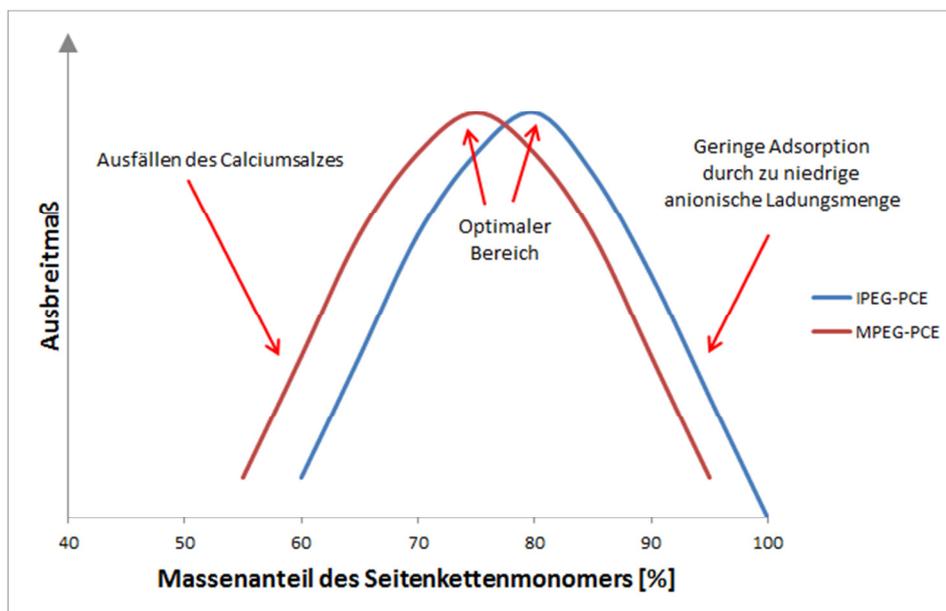


Abbildung 2-23: Abhängigkeit der verflüssigenden Wirkung vom Massenanteil des Seitenkettenmonomers bei MPEG- und IPEG-Fließmitteln bei konstanter Fließmitteldosierung [119]

Der Zusammenhang zwischen Seitenkettenmonomer und ladungstragendem Monomer ist schematisch in **Abbildung 2-23** dargestellt. Man erhält diese Kurven, wenn ein Zementleim mit einer konstanten Fließmitteldosierung untersucht wird. Bei sehr hohem Seitenkettengehalt sinkt das Ausbreitmaß aufgrund der niedrigen anionischen Ladung und daher niedrigen Adsorption auf der Zementoberfläche stark ab. In diesem Bereich ist die beste Langzeitverflüssigung gegeben. Der optimale Bereich mit maximaler Verflüssigung ist für die jeweiligen Fließmittel leicht verschieden. Bei MPEG-basierten Fließmitteln liegt der optimale Bereich etwa bei einem Massenverhältnis von 25/75 an Methacrylsäure zu PEG-Methacrylat. Bei IPEG-basierten Fließmitteln liegt das Optimum etwa bei einem Verhältnis von 15/85 für Acrylsäure zu Isoprenoether. Diese Verhältnisse sind etwa für Seitenketten mit einer Länge von 7 bis 50 Ethylenoxideinheiten gültig [120]. Wird der Anteil an Seitenkettenmonomer noch weiter verringert, sinkt das Ausbreitmaß zuerst aufgrund der nachlassenden sterischen Stabilisierung des Fließmittels. Unterhalb von ca. 60 M.-% Seitenkettenmonomer kommt es zur Bildung unlöslicher Calciumsalze des Fließmittels und die Wirkung geht vollständig verloren. Die Dispergierwirkung von Fließmitteln geht bei der Verwendung von sehr kurzen Seitenketten unter 7 EO-Einheiten weitestgehend verloren bzw. es werden sehr hohe Dosierungen erforderlich. Bei sehr langen Seitenketten > 50 EO-Einheiten bleibt die Wirkung nach wie vor sehr gut, der optimale Bereich verschiebt sich jedoch zu leicht höherem Anteil an Seitenkettenmonomer, nämlich ca. 80 M.-% für MPEG- und ca. 90 M.-% für IPEG-Monomere.

Die verflüssigende Wirkung von Fließmitteln am Zementleim zeigt keinen linearen Zusammenhang mit der Fließmitteldosierung. Es ist eine Mindestdosierung (kritische Dosierung) an Fließmittel erforderlich, damit es überhaupt zu einer merklichen Zunahme des Fließmaßes kommt. Ab dem Erreichen der kritischen Dosierung steigt das Fließmaß mit zunehmender Fließmitteldosierung weitestgehend linear an bis zum Erreichen einer Sättigungsdosierung, wie in **Abbildung 2-24** dargestellt ist [121].

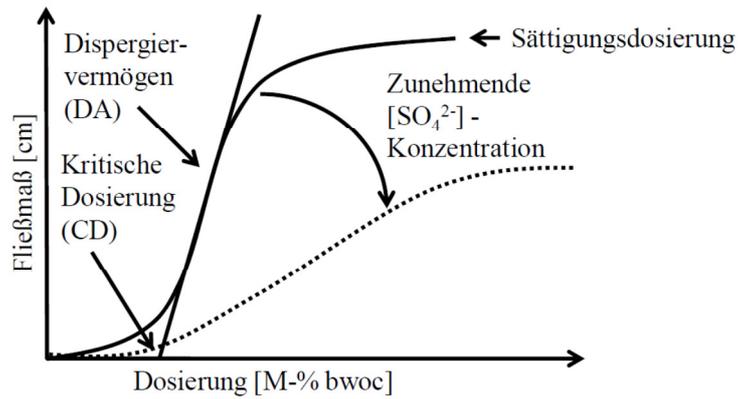


Abbildung 2-24: Zusammenhang zwischen Fließmitteldosierung, Fließmaß und Sulfat-Konzentration in der Porenlösung für PCE-Fließmittel [121]

Ab der Sättigungsdosierung kommt es praktisch zu keinem weiteren Ansteigen des Ausbreitmaßes mit steigender Fließmitteldosierung. Ab dieser Dosierung sind alle Zementpartikel vollständig mit PCE-Molekülen besetzt (Sättigungsadsorption). In diesem Bereich lassen sich auch häufig Entmischungsprozesse beobachten, die Zementpartikel sedimentieren durch die Schwerkraft und freies Wasser scheidet sich an der Oberfläche ab. Dieser Vorgang wird auch als „Bluten“ bezeichnet.

Zusätzlich wird die Wirksamkeit der Fließmittel durch die Ionenkonzentration der Porenlösung beeinflusst. Besonders Sulfat-Anionen führen zu einer Abschwächung der Wirkung. Ähnlich wie bei Polykondensaten kommt es zu kompetitiver Adsorption von Sulfat-Anionen und Fließmittel auf der Zementoberfläche. Während bei Polykondensaten in der Regel eine Wirkungsverstärkung beobachtet werden kann, sinkt bei Polycarboxylaten das Fließmaß mit steigender Sulfatkonzentration, da der Anteil an sterischer Stabilisierung verringert wird [122].

2.4.4. Unerwünschte Eigenschaften der PCE-Fließmittel

Fließmittel haben aufgrund ihrer chemischen Struktur einen schwachen Tensidcharakter. Während sowohl die Carboxylatgruppen als auch die Polyglycole hydrophile Gruppen darstellen, finden sich in einem PCE-Fließmittelmolekül immer hydrophobe Gruppen, z.B. in Form von CH_3 -Gruppen am Polyglycol-Kettenende oder längere Kohlenwasserstoffketten im Polymerrückgrad. Dieser Tensidcharakter wirkt sich negativ auf die Festigkeit eines Mörtels

oder Betons aus, da der Luftporengehalt signifikant erhöht wird. Durch einen synergistischen Effekt ist der Luftporeneintrag durch Polycarboxylat-Fließmittel besonders hoch (bis zu 20 Vol.-%), wenn noch Restmonomer (Polyglycol) aus der Synthese im fertigen Produkt vorhanden ist [123]. Industriellen Polycarboxylat-Fließmitteln wird aus diesem Grund häufig ein Entschäumer zugesetzt. Bei Entschäumern handelt es sich um ölige Substanzen, sodass die Lagerstabilität der industriellen Fließmittel oft limitiert ist. Bei zu langem Stehen setzt sich der Entschäumer auf der Oberfläche ab, wodurch es bei der Anwendung eines älteren Fließmittels wieder zu erhöhtem Luftporeneintrag kommen kann.

Durch die starke Calcium-Komplexierung der PCE-Fließmittel wirken diese verzögernd auf die Hydratation der silikatischen Zementklinkerphasen C_3S und C_2S . Besonders bei hohen Fließmitteldosierungen, wie sie in Hochleistungsbetonen eingesetzt werden, kommt es zu einer signifikanten Reduktion der 24 h Druckfestigkeit [124]. Auf die 2-Tages- sowie auf die 28-Tage-Druckfestigkeit haben die Fließmittel kaum mehr Auswirkungen, dennoch kann die verzögernde Wirkung besonders im Fertigteilbereich sehr unerwünscht sein.

Ein weiteres Phänomen ist eine Unverträglichkeit der meisten PCE-Fließmittel mit bestimmten Zementen. Es ist bekannt, dass mit Tonmineralien verunreinigte Zemente inkompatibel zu sämtlichen PCE-Fließmitteln mit Polyethylenglycol-Seitenketten sind. Polyethylenglycole interkalieren sehr leicht in die Zwischenschichten von Tonmineralien, insbesondere in die Zwischenschichten von Montmorillonit. Selbst kleinste Mengen dieser Tonmineralien im Zement erfordern signifikant höhere Fließmitteldosierungen oder führen gar zu einem völligen Versagen des Fließmittels [125]. Doch selbst bei Zementen, die nachweislich frei von Tonmineralien sind, treten immer wieder Unverträglichkeiten mit bestimmten Fließmitteln auf.

In der Anwendung werden häufig sehr unterschiedliche plastische Viskositäten von Mörteln und Betonen bei gleichem Ausbreitmaß beobachtet. Einige Fließmittel erzeugen eine sehr niedrige plastische Viskosität, während andere ein fast honigartiges, zähes Fließen der Masse verursachen [126]. Die Ursachen für dieses Verhalten sind noch nicht weiter erforscht, sodass in der Industrie die Fließmittel in großem Umfang gescreent und jene mit der besten Wirkung und Wirtschaftlichkeit gewählt werden. Eine Voraussage über das Fließverhalten anhand der chemischen Struktur der Fließmittel ist bisher nicht möglich.

In dieser Arbeit werden die Fließmittel besonders hinsichtlich ihrer Zementverträglichkeit sowie ihres Einflusses auf die plastische Viskosität eines Mörtels oder Betons hin untersucht.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Die für die Synthese eingesetzten Chemikalien wurden, wenn nicht explizit erwähnt, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. In dieser Arbeit wird häufig von Polyglycolen mit einer definierten Seitenkettenlänge gesprochen (z.B. G-MPEG-45 = MPEG-PCE mit 45 EO-Einheiten in der Seitenkette). Man muss hierbei jedoch bedenken, dass die Polyglycole keinesfalls monodispers sind, sondern hier lediglich die mittlere Molmasse/Kettenlänge angegeben ist. Die Polyglycole zeigen zwar kleine Polydispersitäten ($PDI \sim 1.2$), dennoch liegt z.B. für ein MPEG-2000 Methoxypolyethylenglycol eine Spanne von ca. 1700 – 2500 Da (entsprechend ca. 39 bis 57 Ethylenoxid Einheiten), wie in **Abbildung 3-1** gezeigt, vor.

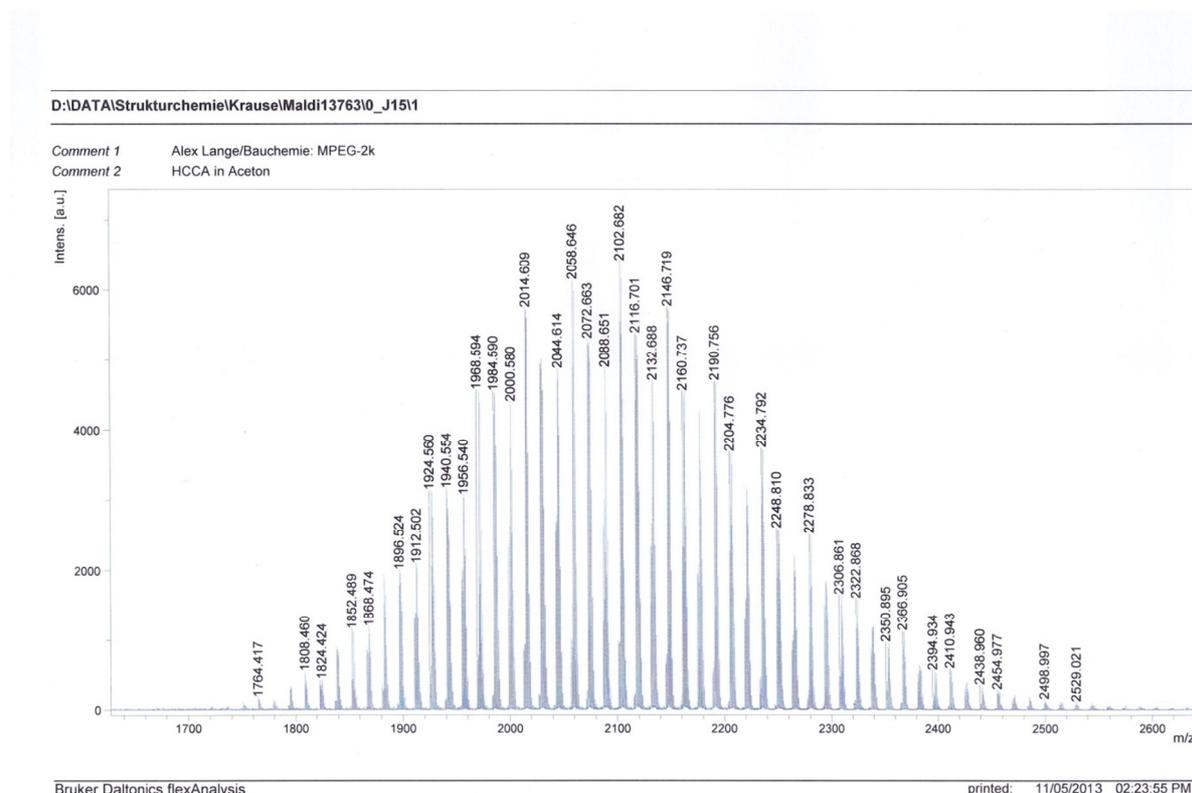


Abbildung 3-1: Molmassenverteilung eines Methoxypolyethylenglycols mit einer zahlenmittleren Molmasse von ~ 2000 Da, bestimmt durch MALDI-TOF Massenspektrometrie

Je länger die Polyethylenglycolkette, desto größer werden die Polydispersitäten der Monomere. Doch selbst bei einem sehr kurzkettingen MPEG-7 findet man herstellungsbedingt eine Verteilung zwischen ca. 5 und 10 Ethylenoxideinheiten.

Methoxy-terminierte Allylether wurden von der Nippon Oil & Fats Corporation, Japan, bezogen. Es sind verschiedene Seitenkettenlängen dieser Allylether mit durchschnittlich 7, 10, 23, 34 und 70 Ethylenoxideinheiten verfügbar. Ein weiterer Allylether mit einer Seitenkettenlänge von 34 EO-Einheiten, jedoch mit OH-terminiertem Kettenende wurde von der Ineos AG, Schweiz, bezogen. Sämtliche Methoxypolyethylenglycole sowie die Methoxypolyethylenglycol-Methacrylate wurden von der Clariant AG, Deutschland, bereitgestellt. Beide Produkte sind mit mittleren Molmassen von 750 (~ 17 EO-Einheiten), 1000 (~ 25 EO-Einheiten), 2000 (~ 45 EO-Einheiten) und 5000 Da (~ 114 EO-Einheiten) verfügbar. Die für die Synthese der IPEG-PCEs benötigten Isoprenoether wurden einerseits von der Clariant AG mit Molmassen von 500 (~ EO-Einheiten) und 1100 Da (~ 25 EO-Einheiten), sowie zusätzlich von Liaoning Oxiranchem Inc, China, mit Molmassen von 2400 (~ 50 EO-Einheiten), 3000 (~ 68 EO-Einheiten) und 4000 Da (~ 90 EO-Einheiten) bezogen. Polyglycole bis ca. 500 Da liegen als farblose Flüssigkeiten vor, während es sich bei den höhermolekularen Polyglycolen um farblose, wachsartige Substanzen handelt.

Alle weiteren, für die Synthesen verwendeten Chemikalien wie Natriumperoxodisulfat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Methacrylsäure, Acrylsäure, Natriumhydroxid und Benzoylperoxid wurden von VWR (Merck KGaA, Deutschland), bezogen. Als Lösungsmittel wurde entmaterialisiertes Wasser eingesetzt, die Reinigung erfolgte durch Ionentauscher in einem Barnstead Nanopure Diamond, Werner Reinstwassersystem. Dieses Wasser wird kurz als VE-Wasser bezeichnet.

Laborgeräte wie Heizrührer und elektronische Thermometer stammen von der IKA Labortechnik GmbH, Deutschland. Einige Fließmittelpolymere wurden nach der Synthese dialysiert, um eventuell vorhandenes und störendes Restmonomer zu entfernen. Die Dialyse erfolgte durch eine SpectraPor (Spectrum Laboratories Inc., USA) Dialysemembran mit einer Molmassenausschlussgrenze von 10.000 Da, d.h. Moleküle mit einer kleineren Molmasse als ~ 10.000 Da können durch die Membran hindurchdiffundieren, größere werden zurückgehalten.

3.2. Synthese der Polycarboxylatether

Die Synthese aller Polycarboxylat-Fließmittel beinhaltet den Reaktionsschritt einer freien radikalischen Polymerisation [127]. Eine radikalische Polymerisation läuft in mehreren Teilschritten ab. In einem ersten Schritt müssen durch geeignete Initiatoren Radikale erzeugt werden. Bei den Initiatoren handelt es sich um instabile chemische Verbindungen, häufig Peroxide, die durch thermische Energie in Radikale zerfallen. In dieser Arbeit wurden die Initiatoren Natriumperoxodisulfat und Benzoylperoxid eingesetzt.

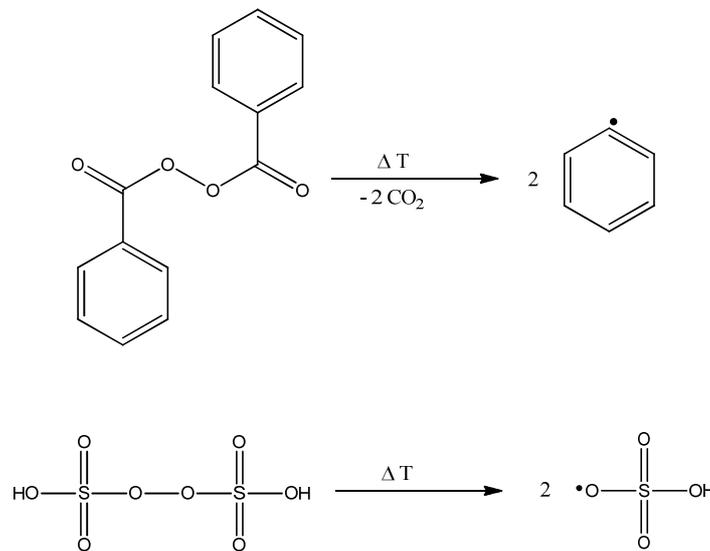


Abbildung 3-2: Thermischer Zerfall der eingesetzten Initiatoren Benzoylperoxid (oben) und Peroxodischwefelsäure (unten) in Radikale

Freie Radikale sind äußerst reaktiv, sodass es innerhalb kürzester Zeit ($< 10^{-3}$ s) in Anwesenheit eines Reaktionspartners zum Kettenstart (Initiation) der radikalischen Polymerisation kommt. In diesem Schritt addiert das Starterradikal an ein olefinisches Monomermolekül (z.B. Methacrylsäure) unter Bildung eines neuen Radikals. Dieses kann wiederum mit einer weiteren Monomereinheit reagieren. In dieser Kettenwachstumsreaktion (Propagation) entsteht durch kontinuierliches Aneinanderwachsen von Monomereinheiten das gewünschte Polymer. In allgemeiner Form ist die Kettenwachstumsreaktion in **Abbildung 3-3** dargestellt.

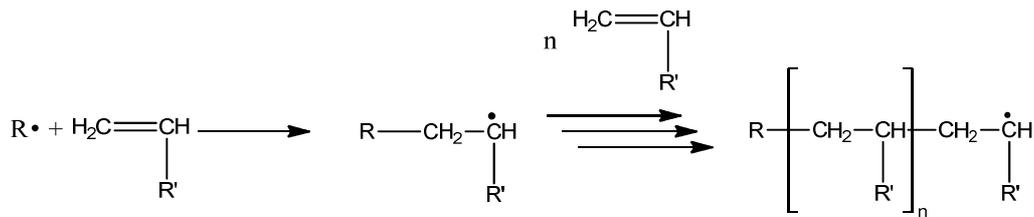


Abbildung 3-3: Allgemeiner Mechanismus der Initiation und Propagation einer freien radikalischen Polymerisation von Olefinen. Das Starterradikal ist als $\text{R}\cdot$ dargestellt, das Olefin enthält einen beliebigen Rest R'

In einem letzten Schritt kommt es zum Abbruch der Kettenreaktion. Die Abbruchreaktion kann auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen. Einerseits ist die Kombination zweier Radikale unter neuer Bindungsbildung möglich, andererseits können zwei Radikale disproportionieren unter Bildung eines Alkens und eines Alkans. Da die Alkene wieder einen Angriffspunkt für weitere radikalische Reaktionen darstellen, ist der Anteil der Disproportionierungsreaktion beim Kettenabbruch der radikalischen Polymerisation gering. Die möglichen Abbruchreaktionen sind in allgemeiner Form in **Abbildung 3-4** dargestellt.

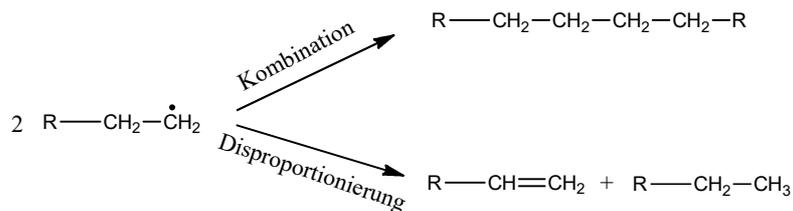


Abbildung 3-4: Allgemeine Form der Abbruchreaktionen bei der freien radikalischen Polymerisation

Durch die sehr hohe Reaktivität der Radikale ist die gesamte Reaktion vom Kettenstart über die Propagation bis zum Kettenabbruch extrem schnell und innerhalb weniger Millisekunden abgeschlossen. Die Kettenlänge der erhaltenen Polymere lässt sich über mehrere Parameter steuern. Die wichtigsten Einflussgrößen sind Konzentration des Initiators sowie Konzentration der Monomere in Lösung. Je mehr Initiator eingesetzt wird, desto mehr Ketten wachsen gleichzeitig. Zusätzlich ist durch die hohe Radikalkonzentration die Abbruchreaktion wahrscheinlicher. Die entstehenden Polymerketten werden demnach kürzer. Einen gleichen Effekt erreicht man durch niedrige Monomerkonzentrationen [128]. Besonders bei den Fließmittelpolymeren auf MPEG- und IPEG-Basis sind die verwendeten Monomere derart reaktiv, dass die Kettenlänge durch Zusatz eines Kettenreglers weiter verringert werden muss. Bei den Kettenreglern handelt es sich um Substanzen, die einerseits wachsende Ketten abfangen und durch Übertragung eines Wasserstoffatoms ein Weiterwachsen verhindern, andererseits begünstigen die gebildeten Kettenregleradikale einen erneuten Kettenstart.

Gängige Kettenregler sind Thiole, Thioester, 1-Olefine und Phosphinsäuren [129]. Eine freie radikalische Copolymerisation wird in der Regel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, da Sauerstoff als Diradikal sehr leicht in eine wachsende Polymerkette als Peroxideinheit eingebaut werden kann. Diese Peroxideinheiten wirken sich negativ auf den Polymerisationsgrad des Produkts aus.

Im Folgenden soll auf die Synthese der einzelnen Polycarboxylatether-Fließmittel näher eingegangen werden. Die Molverhältnisse sämtlicher Fließmittel in dieser Arbeit wurden auf maximale Dispergierkraft eingestellt, d.h. größtmögliches Fließmaß bei kleinstmöglicher Dosierung (vgl. **Abbildung 2-23**).

3.2.1. Synthese der MPEG-Polycarboxylate

Die Synthese der MPEG-basierten Zementfließmittel kann einerseits über die freie radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol-Methacrylat erfolgen und andererseits durch die Veresterung niedermolekularer Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol.

Für die radikalische Copolymerisation liegt das optimale Gewichtsverhältnis von Methacrylsäure zu Methoxypolyethylenglycol-Methacrylat unabhängig von der Polyethylenglycolkettenlänge bei etwa 25:75. Aus diesem Grund wurden alle Synthesen mit diesem Gewichtsverhältnis durchgeführt.

Für die Polymerisation werden zwei Lösungen vorbereitet: Lösung I besteht aus 75,0 g Methoxypolyethylenglycol-Methacrylat, 25,0 g Methacrylsäure, 1,0 g Mercaptopropionsäure (Kettenregler) und 25,0 g VE-Wasser. Lösung II besteht aus 1,0 g Natriumperoxodisulfat und 50,0 g VE-Wasser. Ein 500 mL Fünfhalskolben wird mit Rührwerk, Stickstoffzufuhr, Rückflusskühler und Temperaturfühler bestückt. Es werden 50,0 mL VE-Wasser vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Während der gesamten Reaktion wird der Kolben mit Stickstoff durchspült, um störenden Sauerstoff zu verdrängen. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur werden Lösung I und Lösung II gleichmäßig über je eine Peristaltikpumpe zugeführt. Lösung I wird innerhalb von 4, Lösung II innerhalb von 5 Stunden zugetropft. Bei der Synthese von Fließmitteln mit längerer Seitenkette (≥ 25 EO-Einheiten) ist während der Synthese eine

milchige Trübung der Reaktionsmischung erkennbar. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Die Gesamtreaktionsdauer beträgt 6 Stunden. Man lässt erkalten (bei langkettigen Fließmitteln verschwindet hier bereits die Trübung) und neutralisiert mit 30 M.-% NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von ca. 7,0. Durch die Neutralisation verschwindet der unangenehme Geruch der Mercaptopropionsäure. Man erhält eine farblose, leicht viskose und nahezu geruchslose Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 40-45 M.-%.

Die durch radikalische Copolymerisation hergestellten MPEG-Fließmittel und ihre Bezeichnungen sind in **Tabelle 3-1** dargestellt.

Tabelle 3-1: Durch radikalische Copolymerisation synthetisierte MPEG-PCE Fließmittel

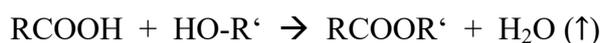
Polymer	Methacrylsäure		MPEG-Ester			Molverhältnis
	[g]	[mmol]	Mw [Da]	[g]	[mmol]	
R-MPEG-25	25,0	291	1000	75,0	75,0	3,9:1
R-MPEG-45	25,0	291	2000	75,0	37,5	7,9:1

Im Falle der Synthese durch Veresterung von niedermolekularer Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol muss in einem ersten Schritt Polymethacrylsäure durch freie radikalische Polymerisation von Methacrylsäure hergestellt werden. Als Kettenregler ist prinzipiell auch Mercaptopropionsäure denkbar. Versuche zeigten jedoch, dass Phosphinsäure (bzw. das Natriumsalz Natriumhypophosphit) besser als Kettenregler geeignet ist, da sie auch katalytisch auf die Veresterung im zweiten Schritt wirkt.

Es werden zur Synthese zwei Lösungen vorbereitet: Lösung I besteht aus 100 g Methacrylsäure, 100 g VE-Wasser und 20,0 g Natriumhypophosphit. Lösung II besteht aus 1,0 g Natriumperoxodisulfat gelöst in 50 mL VE-Wasser. In einem 500 mL Fünfhalskolben mit Rührwerk, Stickstoffzufuhr, Rückflusskühler und Thermometer werden 100 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Die Apparatur wird während der gesamten Durchführung mit Stickstoff durchspült, um Sauerstoff zu entfernen. Lösung I und Lösung II werden nun gleichmäßig über Peristaltikpumpen zugeführt. Lösung I innerhalb von 180 Minuten, Lösung II innerhalb von 200 Minuten. Nach beendeter Zugabe lässt man eine weitere Stunde bei 90 °C rühren. Die Viskosität der farblosen Reaktionsmischung steigt während der Monomer- und Initiatorzugabe stark an. Nach dem Erkalten erhält man eine farblose, geruchslose Polymethacrylsäurelösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 35 %. Zur besseren Handhabung

wird die Polymethacrylsäure gefriergetrocknet, wodurch sie nach mechanischer Zerkleinerung als farbloses, geruchsloses Pulver anfällt. Die gewichtsmittlere Molmasse dieser Polymethacrylsäure liegt bei ca. 7.100 Da (vgl. **Tabelle 4-1**).

In einem zweiten Schritt erfolgt die Veresterung der Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol durch eine säurekatalysierte Fischer-Veresterung [130]. Da nur ein Teil der Säuregruppen verestert wird, verläuft die Reaktion autokatalytisch und es muss keine weitere Säure als Katalysator hinzugegeben werden. Um einen quantitativen Umsatz zu gewährleisten, wird im Vakuum bei hoher Temperatur gearbeitet. Durch die Veresterung entstehendes Wasser wird somit sofort aus der Reaktionsmischung entfernt und das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich nach dem Prinzip von *Le Chatelier* vollständig auf die Produktseite:



Die Synthese wird in einem 250 mL Einhals-Rundkolben durchgeführt. In diesen werden die entsprechenden Mengen an Polymethacrylsäure, hergestellt nach dem vorhin beschriebenen Verfahren, sowie an Methoxypolyethylenglycol eingewogen (vgl. **Tabelle 3-2**). Zusätzlich werden 50,0 mL VE-Wasser hinzugegeben. Die Mischung wird unter Rühren so lange auf 90 °C erwärmt, bis sich alle Komponenten homogen vermischt haben und eine klare, farblose Lösung vorliegt. Während die Temperatur bei 90 °C gehalten wird, wird das Wasser vorsichtig im Vakuum entfernt. Sobald sämtliches Wasser entfernt ist, erstarrt die Reaktionsmischung zu einer wachsartigen Masse. Es wird nun ein Vakuum mit einem Druck von ca. 0,03 mbar eingestellt und die Temperatur auf 175 °C erhöht. Ab ca. 160 °C beginnt die Veresterungsreaktion, was an einer starken Gasentwicklung erkennbar ist. Die Temperatur von 175 °C wird so lange gehalten, bis die Gasentwicklung zum Erliegen kommt und eine farblose, schwach milchig erscheinende Schmelze vorliegt. Je kürzer die Kette des eingesetzten Methoxypolyethylenglycols, desto rascher verläuft die Veresterungsreaktion. Die durchgeführten Synthesen sind in **Tabelle 3-2** dargestellt.

Tabelle 3-2: Einwaagen und Bezeichnungen der durch Veresterung von niedermolekularer Polymethacrylsäure hergestellten MPEG PCE-Fließmittel

Polymer	Polymethacrylsäure		Methoxypolyethylenglycol			Molverhältnis
	[g]	[mmol]	M _w [Da]	[g]	[mmol]	
G-MPEG-7	30,0	349	300	41,9	139,6	2,5:1
G-MPEG-17	30,0	349	750	62,3	83,1	4,2:1
G-MPEG-25	30,0	349	1000	71,2	71,2	4,9:1
G-MPEG-45	20,0	233	2000	52,4	26,2	8,9:1
G-MPEG-114	20,0	233	5000	56,3	11,3	20,7:1

Nachdem keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, lässt man das Produkt im Vakuum auf ca. 90 °C abkühlen. Anschließend wird das Vakuum entfernt und es werden 100 mL VE-Wasser hinzugegeben. Das Produkt wird so lange bei 90 °C gerührt, bis es sich vollständig gelöst hat. Man lässt erkalten und neutralisiert mit 30 M.-% NaOH Lösung auf einen pH-Wert von ca. 7.0. Man erhält eine farblose, geruchslose, leicht viskose Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 30 M.-%

Die in **Tabelle 3-2** dargestellten Massen- und Molverhältnisse sind wie bei den copolymerisierten Fließmitteln derart eingestellt, dass wieder die maximale Dispergierkraft bei niedrigster Dosierung erreicht wird. Die Polymere G-MPEG-25 und G-MPEG-45 besitzen die gleiche chemische Zusammensetzung wie ihre Pendants aus der radikalischen Copolymerisation R-MPEG-25 und R-MPEG-45.

3.2.2. Synthese der APEG-Polycarboxylate

Die Synthese der Allylether-basierten PCE Fließmittel erfolgt durch freie radikalische Polymerisation von Maleinsäure(Anhydrid) mit dem entsprechenden Allyl-Polyethylenglycol-Ether. Während der Synthese kann wahlweise in wässriger Lösung oder in der Schmelze gearbeitet werden. Durch die geringe Reaktivität beider Monomere ist bei diesen Fließmitteln kein Kettenregler erforderlich und es lassen sich in der Schmelze die besten Umsätze erzielen. Durch die streng alternierende Struktur dieser Polymere wird in der Regel ein Molverhältnis von 1:1 zwischen Maleinsäure und Allylether gewählt. Durch einen geringen Überschuss an Maleinsäure werden die Polymerketten überwiegend mit Maleinsäure terminiert, was sich positiv auf ihre Verflüssigung auswirkt. Bei einem Polymer dieser Arbeit (APEG-34AM) wurde neben Maleinsäure und Allylether noch Allylmaleat hinzugegeben.

Die Synthese in Schmelze erfolgt in einem Dreihalskolben mit Rührwerk und Thermometer. Es wird das Allylether-Makromonomer sowie die entsprechende Menge Maleinsäureanhydrid vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur bildet sich eine homogene, farblose, dünnflüssige Schmelze aus Allylether und Maleinsäureanhydrid. Anschließend wird Benzoylperoxid (Initiator) als trockenes Pulver möglichst gleichmäßig über einen Zeitraum von 90 Minuten eingestreut (kleine Portionen alle 5 Minuten). Die verwendeten Monomer- und Startermengen sind in **Tabelle 3-3** dargestellt.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung der APEG-PCE-Fließmittel, hergestellt durch Synthese in Schmelze

Polymer	Allyl-Ether [g]	Allyl-Ether Molmasse [Da]	Maleinsäure Anhydrid [g]	Allyl- Maleat [g]	Benzoyl- Peroxid [g]	Molares Verhältnis
APEG-7	100	350	28,0	-	2,76	1:1:0
APEG-10	100	450	21,8	-	2,15	1:1:0
APEG-23	100	1050	9,33	-	0,92	1:1:0
APEG-34	100	1500	6,53	-	1,29	1:1:0
APEG-70	100	3100	3,16	-	1,25	1:1:0
APEG-34AM	100	1500	6,53	10,4	2,0	1:1:1

Während der Initiatorzugabe verfärbt sich die Reaktionsmischung bräunlich, die Viskosität steigt merklich an. Lediglich bei der Synthese von APEG-34AM bleibt das Reaktionsgemisch weitestgehend farblos. Nach beendeter Initiatorzugabe wird die Temperatur auf 100 °C erhöht, um die Viskosität der Schmelze ausreichend niedrig zu halten. Bei dieser Temperatur wird eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Heizbad entfernt und der noch heißen Schmelze 120 mL VE-Wasser hinzugegeben. Das Produkt löst sich sofort. Man lässt erkalten und neutralisiert mit 30 M.-% Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 7,0. Man erhält eine nahezu geruchslose, gelbliche und viskose Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 %.

Ein weiteres APEG-basiertes Fließmittel wurde mit OH-terminierter Seitenkette synthetisiert. Bei diesem Fließmittel ist eine Synthese in Schmelze nicht möglich. Der OH-terminierte Allylether würde in der Schmelze mit Maleinsäureanhydrid unter Ringöffnung zu einem Allyl-Polyethylenglycol-Maleat reagieren (vgl. **Abbildung 3-5**).

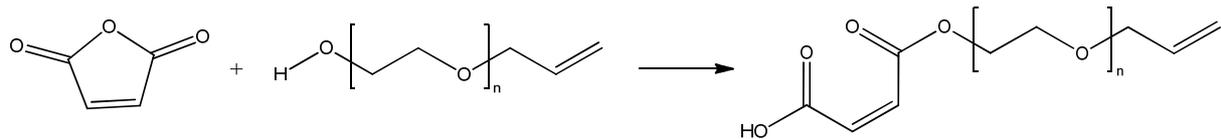


Abbildung 3-5: Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit OH-terminiertem Allylether unter Ringöffnung und Esterbildung zu einem Allyl-Polyethylenglycol-Maleat

Diese Veresterung erzeugt ein Molekül mit zwei reaktiven Doppelbindungen, was eine starke Vernetzung in der Polymerisation verursachen würde. Alternativ wäre die Verwendung von Maleinsäure denkbar, diese ist im Gegensatz zu Maleinsäureanhydrid jedoch nicht in der Allylether-Schmelze löslich. Aus diesem Grund muss die Synthese dieses speziellen APEG-PCEs in wässriger Lösung erfolgen.

Zur Synthese werden 100 g Allylether und 6,53 g Maleinsäureanhydrid in einem Fünfhalskolben mit Rührwerk, Stickstoffzufuhr, Thermometer und Rückflusskühler zusammen mit 100 mL VE-Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wird unter Stickstoffeinleiten auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird eine Lösung aus 1,5 g Natriumperoxodisulfat in 50 mL VE-Wasser über einen Zeitraum von 90 Minuten durch eine Peristaltikpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird weitere 4 Stunden bei 80 °C gerührt. Das Produkt färbt sich dabei leicht gelblich, die Viskosität der Mischung steigt kaum an. Man lässt erkalten und neutralisiert mit 30 M.-% Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 7,0, wobei eine Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 % entsteht. Da bei dieser Synthese noch größere Mengen an Restmonomer verblieben sind, wird das Fließmittelpolymer 24 h dialysiert. Die Dialyse entfernt nicht reagierte Maleinsäure sowie einen kleinen Teil des zurückgebliebenen Allylether-Makromonomers. Dieses Fließmittel wird als APEG-34OH bezeichnet.

3.2.3. Synthese der IPEG-Polycarboxylate

Die Synthese der Isoprenoether-basierten Fließmittel erfolgt nach einer ähnlichen Vorgehensweise wie bei den MPEG PCEs. Bei den IPEG-PCEs liegt das optimale Verhältnis zwischen Isoprenoether-Makromonomer und Acrylsäure bei 85:15 M.-%. Bei diesem Verhältnis wird immer die bestmögliche Dispergierwirkung bei niedrigster Dosierung erreicht (vgl. **Abbildung 2-23**), deshalb wurden sämtliche IPEG-PCEs mit diesem Massenverhältnis synthetisiert.

Für die Polymerisation werden zwei Lösungen vorbereitet: Lösung I besteht aus 85,0 g Isoprenyl-polyethylenglycolether, 15,0 g Acrylsäure, 1,0 g Mercaptopropionsäure (Kettenregler) und 25,0 g VE-Wasser. Lösung II besteht aus 1,0 g Natriumperoxodisulfat und 50,0 g VE-Wasser. Ein 500 mL Fünfhalskolben wird mit Rührwerk, Stickstoffzufuhr, Rückflusskühler und Temperaturfühler bestückt. Es werden 50,0 mL VE-Wasser vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Während der gesamten Reaktion wird der Kolben mit Stickstoff durchspült, um störenden Sauerstoff zu verdrängen. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur werden Lösung I und Lösung II gleichmäßig über je eine Peristaltikpumpe zugeführt. Lösung I wird innerhalb von 4, Lösung II innerhalb von 5 Stunden zugetropft. Während der gesamten Reaktion sind keine Farbänderungen beobachtbar. Die Viskosität steigt kaum merklich an. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde bei 80 °C gerührt. Die Gesamtreaktionsdauer beträgt 6 Stunden. Man lässt erkalten und neutralisiert mit 30 M.-% NaOH-Lösung auf einen pH-Wert von ca. 7,0. Durch die Neutralisation verschwindet der unangenehme Geruch der Mercaptopropionsäure. Man erhält eine farblose bis schwach gelbliche (je nach verwendetem Isoprenoether-Macromonomer), leicht viskose und nahezu geruchslose Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 40-45 M.-%.

Die durchgeführten Synthesen der IPEG-PCEs mit ihren jeweiligen chemischen Zusammensetzungen sind in **Tabelle 3-4** dargestellt

Tabelle 3-4: Bezeichnung und chemische Zusammensetzung der synthetisierten Fließmittel auf Isoprenoether-Basis.

Polymer	Acrylsäure		Isoprenol-Ether			Molverhältnis
	[g]	[mmol]	Mw [Da]	[g]	[mmol]	
IPEG-25	15,0	197	1100	85,0	77	2,6:1
IPEG-52	15,0	197	2400	85,0	35	5,6:1
IPEG-70	15,0	197	3000	85,0	28	7,0:1
IPEG-90	15,0	197	4000	85,0	21	9,4:1

3.2.4. Synthese der VPEG-Polycarboxylate

In dieser Arbeit wurden leicht modifizierte Fließmittel auf Vinylether-Basis eingesetzt. Klassische VPEG-PCEs sind chemisch ähnlich aufgebaut wie die anderen Fließmittelgenerationen, es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Verträglichkeit mit Tonmineralien im Zement durch Ersetzen eines Teils der Seitenketten durch Hydroxybutylvinylether deutlich verbessert wird (vgl. [125]). Aus diesem Grund handelt es sich bei den VPEG-PCEs in dieser Arbeit um Terpolymere aus Maleinsäure, 4-Hydroxybutylvinylether und Methoxypolyethylenglycolmonomaleat mit 23 bzw. 45 EO-Einheiten. Es wurde ein konstantes Molverhältnis zwischen Maleinsäure, Methoxypolyethylenglycolmonomaleat und 4-Hydroxybutylvinylether von 3:2:7 gewählt.

Die Herstellung des Methoxypolyethylenglycolmonomaleats erfolgt durch Umsetzen von Maleinsäureanhydrid in stöchiometrischem Verhältnis mit dem entsprechenden Methoxypolyethylenglycol in einer wasserfreien Schmelze. Zu diesem Zweck werden 10,0 g Maleinsäureanhydrid zusammen mit 102 g Methoxypolyethylenglycol-1000 (~23 EO-Einheiten) bzw. 204 g Methoxypolyethylenglycol-2000 (~45 EO-Einheiten) bei einer Temperatur von 80 °C geschmolzen und für 5 h gerührt. Nach dem Abkühlen fällt das Methoxypolyethylenglycolmonomaleat als wachsartige Substanz an.

Zur Synthese des Terpolymers wird ein 250 mL Dreihalskolben mit Stickstoffzufuhr und Rührwerk bestückt. Es wird das Methoxypolyethylenglycolmonomaleat (30,0 g, 27 mmol für 23 EO-Einheiten; 56,7 g, 27 mmol für 45 EO-Einheiten) als 50 M.-% wässrige Lösung vorgelegt und der Kolben mit Stickstoff durchspült. Mit 30 M.-% NaOH-Lösung wird ein pH-Wert von 4,5 eingestellt. Unter Rühren werden 10,4 g (89 mmol) 4-Hydroxybutylvinylether, 30 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 40 mg Mercaptopropionsäure und 4,1 g 30 M.-% H_2O_2 -Lösung hinzugegeben. 0,53 g Rongalit C (Initiator) werden in 10 mL VE-Wasser gelöst (Lösung I). Eine weitere Lösung besteht aus 3,50 g (36 mmol) Maleinsäureanhydrid und 80 mg Mercaptopropionsäure in 10 mL VE-Wasser (Lösung II). Lösung I und Lösung II werden nun über Peristaltikpumpen gleichmäßig über einen Zeitraum von 1,5 h (Lösung I) und 1 h (Lösung II) zugeführt. Die Reaktionstemperatur wird durch einen Thermostaten auf 25 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde gerührt. Während der Reaktion steigt die Viskosität der Mischung merklich an und das Produkt wird gelblich. Mit 30 M.-% Natronlauge wird ein pH-Wert von ca. 7,0 eingestellt. Die fertige Fließmittellösung hat einen

Feststoffgehalt von ca. 40 M.-% für das Produkt mit 23 EO-Einheiten und ca. 50 M.-% für das Produkt mit 45 EO-Einheiten. Die synthetisierten VPEG-PCEs sind in **Tabelle 3-5** zusammengefasst.

Tabelle 3-5: Synthetisierte Fließmittel auf Vinylether-Basis (VPEG-PCEs)

Polymer	Maleinsäure- anhydrid		MPEG-Monomaleat			4-Hydroxybutyl- vinylether		Mol- verhältnis
	[g]	[mmol]	M _w [Da]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	
VPEG-23	3,5	36	1100	30,0	27	10,4	89	3:2:7
VPEG-45	3,5	36	2100	56,7	27	10,4	89	3:2:7

3.3. Charakterisierung der synthetisierten Polycarboxylate

Für die Charakterisierung der synthetisierten Fließmittelpolymere stehen mehrere Methoden zur Verfügung. Die wichtigste analytische Methode für Polymere ist die Molmassenbestimmung mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Mit Hilfe der mittleren Molmasse lassen sich der Polymerisationsgrad und der hydrodynamische Radius der Polymere bestimmen. Die GPC-Analytik zeigt auch den Umsatz und die Reinheit der Fließmittelpolymere, da Restmonomer ebenfalls detektiert wird.

Für die Adsorption auf der Zementoberfläche ist die anionische Ladungsmenge der Fließmittelpolymere entscheidend. Diese kann leicht über eine Ladungstitration bestimmt werden. Eine weitere wichtige Größe ist der HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic balance) der Polymere. Im Folgenden sollen die analytischen Methoden näher beschrieben werden.

3.3.1. Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC

Bei der Gelpermeationschromatographie handelt es sich um eine Größenausschusschromatographie. Die stationäre Phase wird aus einem porösen Gel gebildet. Je größer ein Molekül, desto schlechter kann es in die Poren des Gels eindringen, die Wechselwirkungszeit ist gering. Kleine Moleküle dringen tiefer in die Poren ein und werden entsprechend länger zurückgehalten. In einer Art Siebverfahren werden so große von kleinen Molekülen getrennt. Die Bestimmung der absoluten, gewichtsmittleren Molmasse erfolgt durch Messung der statischen Lichtstreuung (*Rayleigh*-Streuung [131]). Die Lichtstreuung lässt sich anhand der Rayleigh'schen Streuformel beschreiben:

$$R_{\theta} = \frac{l_s \cdot r^2}{l_o \cdot V_0} = \frac{2\pi^2 n_o^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) M \cdot c$$

Die Größe n_o beinhaltet den Brechungsindex des reinen Lösemittels, N_A die Avogadro-Zahl, λ die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes, dn/dc die Änderung des Brechungsindex mit der Änderung der Polymerkonzentration, θ der Beobachtungswinkel, M die molare Masse des Polymers und c die Konzentration des Polymers. Bis auf die molare Masse des Polymers sind

alle Größen Konstanten oder leicht bestimmbar. Die Bestimmung der Polymerkonzentration erfolgt durch einen Brechungsindexdetektor. Da die Fließmittelpolymere massenmäßig überwiegend aus Polyethylenglycol bestehen, wird für den dn/dc -Wert der Wert für Polyethylenglycol (0,135 mL/g) eingesetzt [132].

Bei radikalischen Polymerisationen entsteht immer ein Produktgemisch aus Polymeren mit unterschiedlichen Molmassen, da die Kettenabbruchreaktion ein statistischer Prozess ist. Es entstehen also einige lange Polymerketten neben einigen relativ kurzen Ketten. Wichtige Kenngrößen sind die zahlenmittlere Molmasse M_n und die gewichtsmittlere Molmasse M_w , welche sich wie folgt berechnen:

$$M = \frac{\sum_i N_i M_i^k}{\sum_i N_i M_i^{k-1}}$$

N_i beschreibt die Anzahl der Moleküle mit der Masse M_i und M_i die Molmasse der i Moleküle. Für die zahlenmittlere Molmasse M_n gilt $k = 1$, die gewichtsmittlere Molmasse M_w berechnet sich mit $k = 2$.

Eine weitere wichtige Größe in der Polymercharakterisierung ist der Polydispersitätsindex, welcher sich aus dem Quotienten aus Gewichtsmittel M_w und Zahlenmittel M_n errechnet. Der Polydispersitätsindex (kurz PDI) ist im Idealfall 1. In diesem Fall sind Zahlen- und Gewichtsmittel gleich und es liegen nur Polymere mit der identischen Molmasse vor. Je größer der PDI, desto breiter ist die Molmassenverteilung des Polymers (vgl. **Abbildung 3-6**).

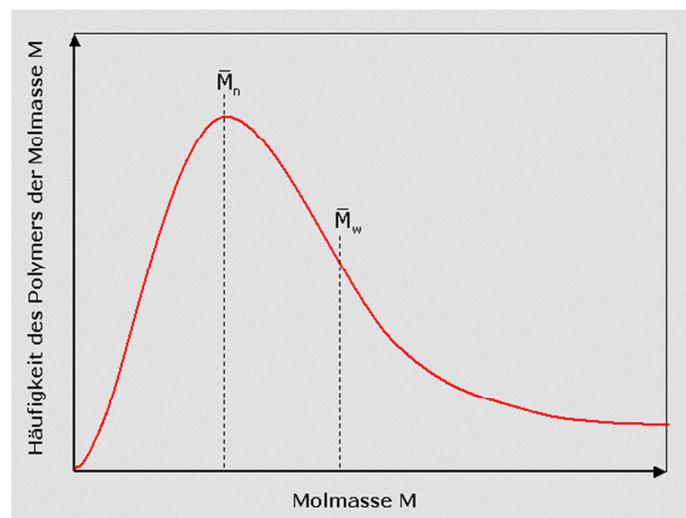


Abbildung 3-6: Schematische Darstellung der Molmassenverteilung eines Polymeres

Bei freien radikalischen Polymerisationen ist ein $PDI < 2$ als sehr gut zu betrachten. Werte zwischen 2 und 3 sind immer noch gut. Ein Wert $< 1,5$ kann in einer freien radikalischen Polymerisation praktisch nicht erreicht werden.

Für die Durchführung der Messung werden Lösungen der Polymere mit einer Konzentration von 10 mg/mL hergestellt. Als Lösungsmittel wird 0,1 M NaNO_3 -Lösung mit einem pH-Wert von 12,0 (über NaOH eingestellt) eingesetzt. Die Charakterisierung erfolgt durch ein Waters 2695 Separationsmodul ausgestattet mit einem Brechungsindexdetektor (2414 RI von Waters, Eschborn/Deutschland) und einem 3-Winkel Lichtstreuendetektor (Dawn EOS von Wyatt Technology, Santa Barbara, USA).

3.3.2. Messung der anionischen Ladungsmenge mittels Ladungstitration

Die anionische Ladung der PCE-Fließmittel ist entscheidend für ihre Adsorption auf den positiven Bereichen der Zementoberfläche und eine essentielle Eigenschaft dieser Moleküle. Die Ladungsmenge, welche für eine optimale Wirkung erforderlich ist, ist sowohl von der chemischen Basis der Fließmittelpolymere (MPEG, APEG, IPEG usw.) als auch von der Seitenkettenlänge abhängig. Über eine Ladungstitration ist die anionische Ladungsmenge der Fließmittelpolymere bestimmbar. Die Titration erfolgt durch einen kationischen Polyelektrolyten, welcher die Ladung der anionischen Fließmittelpolymere in einer Komplexbildungsreaktion neutralisiert. Als kationisches Polymer dient Polydiallyldimethylammoniumchlorid (kurz PolyDADMAC), wie in **Abbildung 3-7** dargestellt.

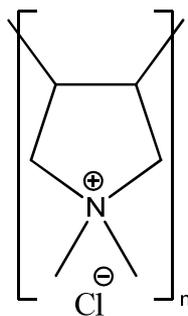


Abbildung 3-7: Chemische Struktur des kationischen Polyelektrolyten Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PolyDADMAC)

Die Ladungsmenge wird mit Hilfe des Strömungspotentials in wässriger Lösung durch einen Particle Charge Detector (PCD) bestimmt. In einer Teflon-Messzelle ist ein Teflon-Kolben mit nur geringem Spiel von ca. 1,0 mm eingepasst. Am unteren und oberen Ende der Messzelle sind Elektroden vorhanden, womit eine elektrische Potentialdifferenz gemessen werden kann. Eine stark verdünnte Fließmittellösung wird nun in die Messzelle gegeben. Ein Motor bewegt den Kolben mit einer Frequenz von ca. 2 Hz. Der Hub des Kolbens beträgt während dieser oszillierenden Bewegung ca. 1 cm. Aufgrund von Van der Waals-Wechselwirkungen adsorbiert immer ein Teil der Fließmittelmoleküle an den Wänden der Messzelle sowie an dem Kolben. Durch die Bewegung des Kolbens und aufgrund des sehr geringen Laufspiels zwischen Kolben und Messzelle entsteht eine sehr starke Strömung, welche die Gegenionen (z.B. Na^+ bei anionischen, Cl^- bei kationischen Polyelektrolyten) der Polyelektrolyten abschert. Durch diese Ladungstrennung entsteht eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, wodurch eine elektrische Spannung gemessen werden kann. Der Aufbau der Messapparatur ist in **Abbildung 3-8** dargestellt.

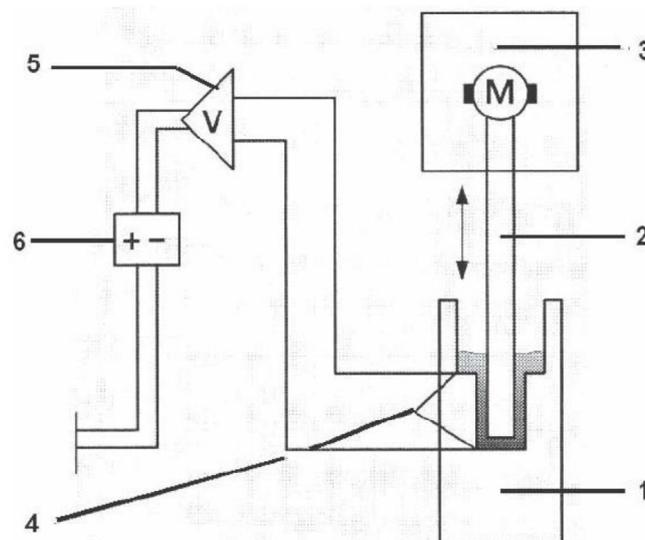


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des Particle Charge Detectors (PCD): Messzelle mit Polyelektrolytlösung (1), Teflonkolben (2), Antriebsmotor (3), Elektroden der Messzelle (4), Verstärkereinheit (5) und Spannungsanzeige (6)

Die Ladungstitration wird automatisch durchgeführt, indem so lange Gegenelektrolyt zuge tropft wird, bis ein Strömungspotential von 0 mV (Ladungsneutralität) gemessen wird. Die Ladungsmenge des Polymers lässt sich nun über den Verbrauch des Gegenelektrolyten gemäß folgender Gleichung berechnen:

$$q = \frac{c \cdot V}{M}$$

q ist die Ladungsmenge in Äquivalenten/g (eq/g), c ist die Konzentration der Gegenelektrolyt-Lösung, V das verbrauchte Volumen an Gegenelektrolyt-Lösung und M ist die Masse des zu bestimmenden Polyelektrolyten.

Zur Bestimmung der anionischen Ladung der Fließmittelpolymere werden je Polymer zwei Lösungen mit einer Konzentration von je 0,2 g/L vorbereitet. Bei der ersten Lösung dient 0,1 M NaOH als Lösungsmittel (pH = 13,0) und bei der zweiten Lösung synthetische Zementporenlösung, um die anionische Ladungsmenge in einem Zementleim zu simulieren.

Um einen Liter synthetische Zementporenlösung herzustellen, werden in einem 1 L Messkolben 1,72 g Gips (Calciumsulfat-Dihydrat) in 850 mL VE-Wasser gelöst. Sobald eine klare Lösung vorliegt, werden zwei Bechergläser mit je 150 mL dieser Gipslösung gefüllt. Im ersten Becherglas werden unter Rühren 6,959 g wasserfreies Natriumsulfat gelöst, während man im zweiten Becherglas 4,757 g wasserfreies Kaliumsulfat löst. Beide Lösungen in den Bechergläsern werden unter Rühren zurück in den 1 L Messkolben mit der restlichen Gipslösung gegeben. In einem weiteren Becherglas werden 7,120 g Kaliumhydroxid in 100 mL VE-Wasser gelöst und unter sehr starkem Rühren tropfenweise zu der Lösung in dem 1 L Messkolben gegeben. Zuletzt wird ein Volumen von 1,0 L mit VE-Wasser eingestellt.

Zur Ladungsmengenbestimmung werden jeweils 10,0 mL Fließmittellösung in die Messzelle des PCD gegeben und anschließend mit 0,001 M PolyDADMAC-Lösung bis zur Ladungsneutralität titriert. Je Polymer werden mindestens zwei Messungen durchgeführt. Weicht der zweite Wert stark vom ersten ab, werden weitere Messungen ausgeführt, bis sich reproduzierbare Werte ergeben. Besonders bei Messungen in synthetischer Zementporenlösung ergeben sich durch die hohe Ionenkonzentration zum Teil willkürliche Werte. In diesem Fall wird die Messung nur in VE-Wasser und in 0,1 M Natronlauge durchgeführt. Die anionische Ladungsmenge der Fließmittelpolymere wird aus dem Mittelwert der einzelnen Messungen berechnet.

3.3.3. Berechnen des HLB-Wertes der Fließmittelpolymere

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei PCE-Fließmitteln generell um Makrotenside, da sie hydrophile Gruppen (Carboxylate, Polyethylenglycole) und lipophile Gruppen (terminierende CH₃-Gruppen, CH₂-Ketten) in einem Molekül vereinen. Eine charakteristische Größe, welche die Grenzflächenaktivität eines Tensids beschreibt, ist der sogenannte HLB-Wert (hydrophilic-lipophilic balance). Dieser Wert beschreibt das Verhältnis von hydrophilen zu lipophilen Gruppen in einem Molekül und wird nach *Griffin* anhand folgender Gleichung berechnet [133] [134]:

$$HLB = 20 \cdot \frac{M_h}{M}$$

M_h ist die Molmasse des hydrophilen Teils des Moleküls und M ist die Molmasse des gesamten Moleküls.

Besteht ein Molekül vollständig aus lipophilen Gruppen, ist der HLB-Wert 0. Vollständig hydrophile Moleküle besitzen einen HLB-Wert von 20. Beispiele für gängige Tenside sind Natriumoleat (HLB-Wert = 18), Ölsäure (HLB-Wert = 1) oder Glycerylmonostearat (HLB-Wert = 5) [135].

Substanzen mit einem HLB-Wert von ca. 0-3 sind unlöslich in Wasser. Emulsionen trennen sich nach kurzer Zeit in ihre Bestandteile. Bei einem HLB-Wert von 3 bis etwa 12 ist eine Wasserlöslichkeit nach wie vor nicht gegeben, es bilden sich milchige, jedoch stabile Emulsionen. Substanzen mit einem HLB-Wert von etwa 13 bis 20 sind gut in Wasser löslich und bilden klare Lösungen.

Die Berechnung des HLB-Wertes für die Fließmittelpolymere erfolgte nach der Methode von *Griffin* [134], wobei folgende Annahmen gemacht wurden:

- Polyethylenglycol wird vollständig dem hydrophilen Teil des Moleküls zugeordnet
- Carboxylat-Gruppen und Gruppen in direkter Nachbarschaft zu diesen Carboxylaten werden ebenfalls dem hydrophilen Teil des Moleküls zugeordnet
- Sonstige Ether-Sauerstoffatome und terminierende –OH-Gruppen werden dem hydrophilen Teil des Moleküls zugeordnet
- Terminierende –CH₃-Gruppen und alle anderen Gruppen im Fließmittelpolymer werden dem lipophilen Teil zugeordnet.

Die Berechnung der HLB-Werte ist exemplarisch für die Fließmittel G-MPEG-7, APEG-34OH, IPEG-52 und VPEG-23 in **Abbildung 3-9** dargestellt.

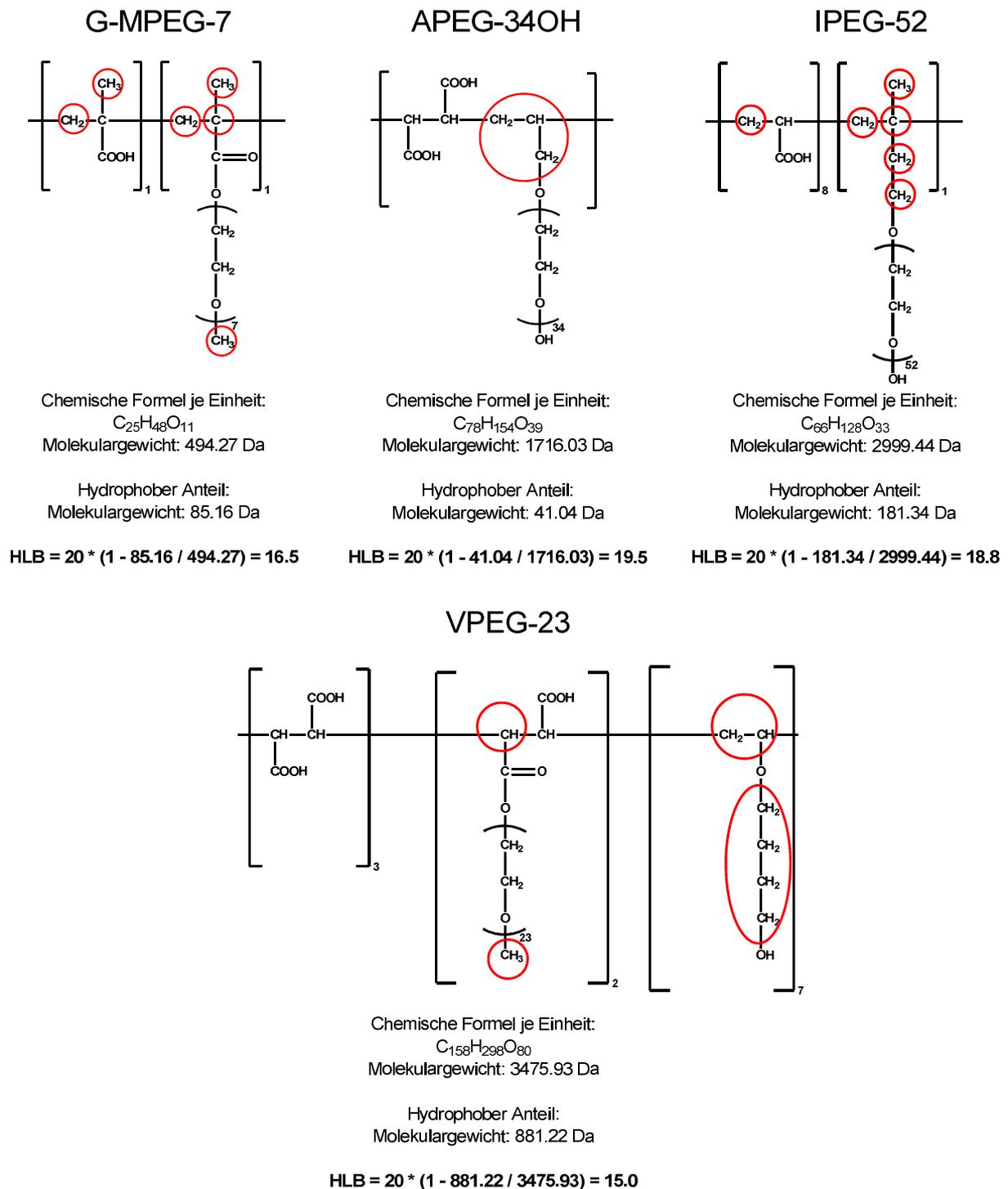


Abbildung 3-9: Beispielhafte Berechnung der HLB-Werte für verschiedene PCE-Fließmittel nach der von Griffin für Makrotenside entwickelten Methode [134]. Die hydrophoben Gruppen der PCE-Moleküle sind rot gekennzeichnet.

3.4. Wechselwirkung der Polycarboxylate mit Zement

Die dispergierende Wirkung der Fließmittel wird an einem Zementleim getestet. Als Referenzzement dient ein CEM I 52,5 N Portlandzement (HeidelbergCement Milke Classic®). Da die PCE-Fließmittel besonders stark wirkende Fließmittel darstellen, wird ein sehr niedriger Wasser-Zement-Wert von 0,30 gewählt.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Fließmittel auf die frühe Ettringitkristallisation in Zement werden weitere Portlandzemente eingesetzt. Neben dem Referenzzement CEM I 52,5 N wurden ein CEM I 32,5 N, CEM I 32,5 R, CEM I 42,5 N, CEM I 42,5 R, CEM I 42,5 R HS, CEM I 52,5 R, CEM I 52,5 R HS sowie ein API Class G-Tiefbohrzement von verschiedenen Herstellern untersucht. Auch bei diesen Zementen wird immer ein W/Z-Wert von 0,30 gewählt. Die initiale Hydratationsenergie der Zemente während der ersten 5 Minuten liefert wichtige Hinweise auf die Menge an unmittelbar gebildeten Hydratationsprodukten.

3.4.1. Charakterisierung der Zemente

Bei den neun verschiedenen Zementen in dieser Studie handelt es sich durchwegs um Portlandzemente (CEM I) der Festigkeitsklassen 32,5 N bis 52,5 R. Bei einem Zement handelt es sich um einen API Class G-Tiefbohrzement (entspricht etwa einem CEM I 32,5 N-HS). Alle Zemente wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf ihre Oxidzusammensetzung untersucht. Die Phasenzusammensetzung wurde über quantitative Röntgendiffraktometrie mittels der *Rietveld*-Methode berechnet [136]. Der Freikalkgehalt wurde nach *Franke* titriert [137]. Die Zementproben wurden hinsichtlich ihres C₃A-Gehaltes so ausgewählt, dass ein möglichst breiter Bereich zwischen 1,20 und 9,85 M.-% abgedeckt wird.

3.4.2. Mini slump Test am Zementleim

Der mini slump Test in Anlehnung an die Norm DIN 1164 ist ein gängiger Test, um die Wirksamkeit eines Zementfließmittels zu quantifizieren. Für den Fließmaßtest wird ein

VICAT-Ring (Höhe: 4 cm, Durchmesser oben: 7 cm, Durchmesser unten: 8 cm) in die Mitte einer 40 cm durchmessenden Glasplatte gelegt. Der VICAT-Ring wird bis zum oberen Rand mit Zementleim gefüllt und dann angehoben. Der Zementleim breitet sich auf der Glasplatte aus und sein Durchmesser wird nach vollständiger Ausbreitung mit einer Schiebelehre vermessen (vgl. **Abbildung 3-10**).

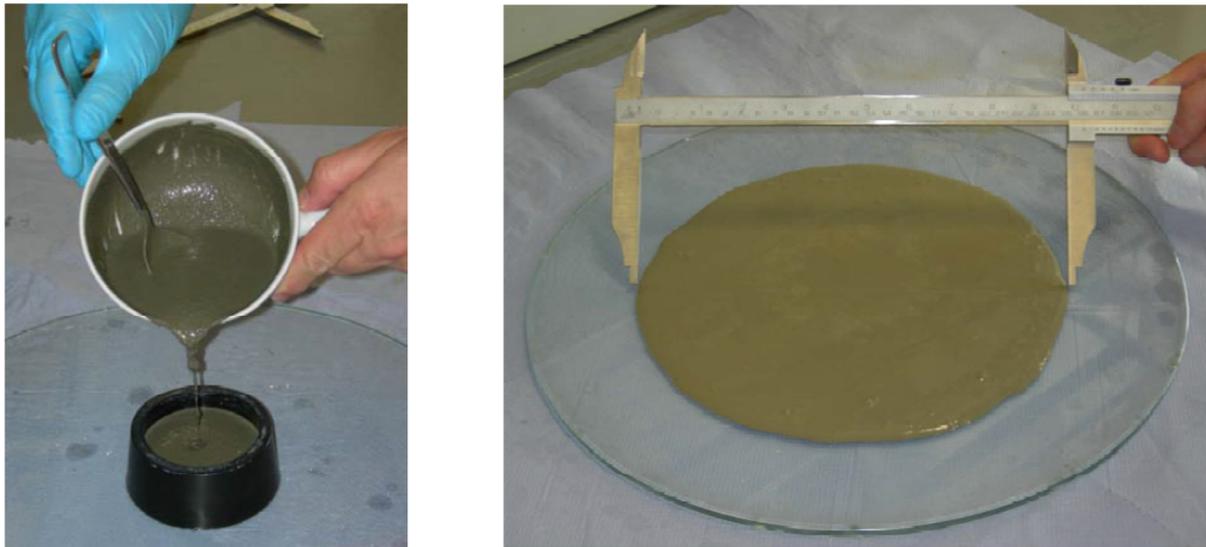


Abbildung 3-10: Durchführung des mini slump Tests an einem Zementleim

Der Zementleim besteht aus 350 g Zement (Referenzement HeidelbergCement CEM I 52,5 N) und 105 g VE-Wasser (W/Z-Wert = 0,3). Das Anmachwasser wird in einer Kasserolle vorgelegt. Der Zement wird nun innerhalb von 10 Sekunden in das Anmachwasser gestreut und gründlich von Hand mit einem Löffel gemischt. Die Gesamtmischdauer beträgt 4 Minuten. Ohne Fließmittel zeigt dieser Zementleim eine steife Konsistenz und keinerlei Fließfähigkeit. Das Fließmaß auf der Glasplatte beträgt 8,0 cm, was dem Durchmesser des VICAT-Rings entspricht. Der Test wird wiederholt, wobei in dem Anmachwasser nun so viel PCE-Fließmittel gelöst wird, bis man im mini slump Test ein Ausbreitmaß von $26 \pm 0,5$ cm erreicht.

Soll die zeitliche Abhängigkeit der verflüssigenden Wirkung untersucht werden, wird der Zementleim möglichst vollständig wieder in die Kasserolle überführt und mit einem feuchten Tuch abgedeckt, um Verdunstung des Wassers zu verhindern. Nach einer Wartezeit von 13 Minuten wird für 2 Minuten nochmals intensiv gerührt und der Fließmaßtest wiederholt. Dieser Schritt wird über einen Zeitraum von 90 Minuten wiederholt.

Bei dem besonders schwer zu dispergierenden Zement CEM I 32,5 R wird zusätzlich der Einfluss des Zugabezeitpunktes des Fließmittels auf das Fließmaß untersucht. Neben der sofortigen Fließmittelzugabe (= Fließmittel gelöst im Anmachwasser) wird das Fließmittel auch verzögert hinzugegeben. Hierzu wird zunächst der Zement mit dem Anmachwasser vermischt, das Fließmittel wird dann erst nach 10, 20 und 30 Sekunden hinzugegeben. Die restliche Prozedur ist identisch wie bei den Versuchen mit vorgelöstem Fließmittel im Anmachwasser.

3.4.3. Adsorptionsisothermen an Zement

Die Fließmitteladsorption auf der Zementoberfläche kann leicht mittels der Abreicherungs-methode bestimmt werden. In diesem Test werden der Referenzzement CEM I 52,5 N sowie der besonders schwer zu dispergierende Zement CEM I 32,5 R untersucht. Die nicht-adsorbierte Fließmittelmenge in der Zementporenlösung wird durch den organischen Kohlenstoffgehalt (= Total Organic Carbon, TOC) bestimmt. Zu diesem Zweck werden 50 g Zement und 15 g VE Wasser ($W/Z = 0,3$) mit der entsprechenden Menge an Fließmittel in ein Zentrifugenröhrchen gegeben. Ein weiterer kleiner Teil des Anmachwassers wird unmittelbar für die TOC Messung vorbereitet. Das Zentrifugenröhrchen wird anschließend intensiv für 4 Minuten bei 2400 U/min durch einen Wobbler (VWR International, Darmstadt, Deutschland) geschüttelt, wodurch ein homogener Zementleim entsteht. Anschließend wird für 30 Minuten zentrifugiert. Die lange Zentrifugation ist notwendig, da bei dem CEM I 32,5 R bei höheren Fließmitteldosierungen sehr feine Schwebstoffe in der Porenlösung entstehen, die sich nur sehr schwer abtrennen lassen. Der wässrige Überstand nach der Zentrifugation wird mit VE-Wasser verdünnt. Die Verdünnung muss durch exaktes Wiegen auf $\pm 0,1$ mg protokolliert werden, um später nach der Messung wieder auf den Ausgangswert zurückrechnen zu können. Die genauesten TOC-Messungen werden erreicht, wenn der Kohlenstoffgehalt in der Lösung zwischen 100 und 300 mg/L liegt. Die Verdünnung kann gut abgeschätzt werden, da gängige PCE-Fließmittel einen Kohlenstoffgehalt von ~ 50 M.-% aufweisen. Der TOC-Gehalt wird durch Verbrennung der Probe bei 890 °C in einem High TOC II Messgerät (Elementar Analysensysteme, Hanau, Deutschland) bestimmt. Eventuell vorhandener anorganischer Kohlenstoff (= Total Inorganic Carbon, TIC) in Form von Carbonaten wird automatisch vor der Messung des TOC-Gehaltes durch Versetzen der Probe mit verdünnter HCl-Lösung ausgetrieben. Zusätzlich wird der TOC-Gehalt des Anmachwassers der Probe sowie einer

Zementporenlösung des reinen Zements ohne Fließmittel bestimmt. Diese Messung ist erforderlich da auch in einer reinen Zementsuspension immer organischer Kohlenstoff, z.B. durch die dem Zement zugesetzten Mahlhilfsstoffe, gefunden wird. Die adsorbierte Fließmittelmenge kann nun wie folgt berechnet werden:

$$Ads(\%) = 100\% - \frac{TOC(Probe\ Überstand) - TOC(reiner\ Zement)}{TOC(Probe\ Anmachwasser)} \cdot 100\%$$

Die adsorbierte Fließmittelmenge kann anhand folgender Gleichung auch in mg Fließmittel je g Zement angegeben werden:

$$Ads\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{Ads(\%) \cdot PCE\ Dosierung(\% bwoc)}{10}$$

Für eine Adsorptionsisotherme werden folgende Fließmitteldosierungen verwendet: 0,075; 0,15; 0,3; 0,45; 0,6 und 1 % bwoc.

3.4.4. Initiale Hydratationsenergie der Zemente

Die initiale Hydratationsenergie der Zemente wird durch zwei unterschiedliche Methoden bestimmt.

Die Messung erfolgt zuerst durch ein isothermes Kalorimeter (TAM Air Thermometric, Järfälla, Schweden, vgl. **Abbildung 3-11**).



Abbildung 3-11: Isothermes Kalorimeter zur Bestimmung der initialen Hydratationsenergie der Zemente

Zu diesem Zweck werden 4,0 g des zu bestimmenden Zements und 2,0 g VE-Wasser in zwei getrennte Behältnisse des Kalorimeters eingewogen. Es wird nun so lange gewartet, bis das Kalorimeter eine konstante Basislinie zeigt, d.h. Wasser und Zement haben die Temperatur der Messkammer des Kalorimeters angenommen. Durch eine Manipulationsvorrichtung kann nun von außen das Wasser zum Zement gegeben werden und durch einen kleinen Mischer manuell gemischt werden. Da dieser Vorgang in der Messzelle des Kalorimeters stattfindet, wird die freiwerdende Hydratationswärme unmittelbar nach dem ersten Wasserkontakt erfasst. Die Messdauer beträgt 100 Minuten. Nach dieser Zeit ist die initiale Hydratation weitestgehend beendet und das Kalorimeter zeigt wieder den Wert der Ausgangsbasislinie. Da das isotherme Kalorimeter eine gewisse Trägheit besitzt und die Hydratationsenergie der ersten Minuten nicht quantitativ erfasst werden kann, wird der Versuch in einem adiabatischen Bombenkalorimeter wiederholt. Hierbei handelt es sich um ein vollständig gegen äußere Einflüsse isoliertes Dewar-Gefäß mit einer inneren Höhe von 9 cm und einem inneren Durchmesser von 7 cm. In dem Gefäß sind ein Rührwerk und ein digitaler Messfühler für die Temperatur vorhanden. In diesem adiabatischen Bombenkalorimeter kann mit größeren Mengen gearbeitet werden, sodass hier 300 g Zement und 150 g VE-Wasser eingesetzt werden. Vor der Messung werden Zement und Wasser auf eine Temperatur von 20 ± 1 °C eingestellt. Das Anmachwasser wird nun in das Bombenkalorimeter gefüllt und es wird so lange gewartet, bis Temperaturkonstanz am Messfühler des Kalorimeters beobachtet werden kann. Unter Rühren wird nun der Zement innerhalb von 10 Sekunden eingestreut. Innerhalb kürzester Zeit ist ein Temperaturanstieg am Temperaturmessfühler beobachtbar. Im adiabatischen Bombenkalorimeter kann bereits nach 5 Minuten Temperaturkonstanz

beobachtet werden, d.h. innerhalb dieser Zeit ist die initiale Hydratation des Zements abgeschlossen. Die Versuche werden in Anwesenheit von Fließmitteln im Anmachwasser wiederholt. Wie später in den Ergebnissen gezeigt wird (Kapitel 4.3), haben die Fließmittel jedoch keinen Einfluss auf die initiale Hydratationsenergie der ersten 5 Minuten.

Über die Temperaturerhöhung und die spezifischen Wärmekapazitäten von Wasser ($4,18 \text{ KJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und Zement ($0,75 \text{ KJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) kann nun die freigesetzte Wärmemenge berechnet werden [138].

3.4.5. Extraktion von initial gebildetem Ettringit aus Zementleim

Initial gebildeter Ettringit kann leicht aus einem Zementleim durch Zentrifugation entfernt werden, sofern Fließmittel im Zement vorhanden ist. Der Ettringit lagert sich in diesem Fall als wässrige Schicht oberhalb des Zementrückstands ab. In Abwesenheit von Fließmittel kann diese Schicht nicht beobachtet werden. Für die Extraktion wird der gleiche Zementleim wie aus dem mini slump Test verwendet, jedoch wird der W/Z-Wert auf 0,5 % erhöht und eine konstant hohe Fließmitteldosierung von 1.0 M.-% bezogen auf die Zementmasse gewählt. Bei diesem hohen W/Z-Wert und gleichzeitig hoher Fließmitteldosierung zeigt der Zementleim ausgeprägt starkes Bluten (Entmischen der Zementsuspension). Nach dem Anmischen wie im mini slump Test lässt man den Zementleim 5 Minuten ruhen. Anschließend wird das „Blutwasser“, in dem sich der Ettringit anreichert, vorsichtig mit einer Pipette entfernt und für 30 Minuten bei 10.000 g zentrifugiert.

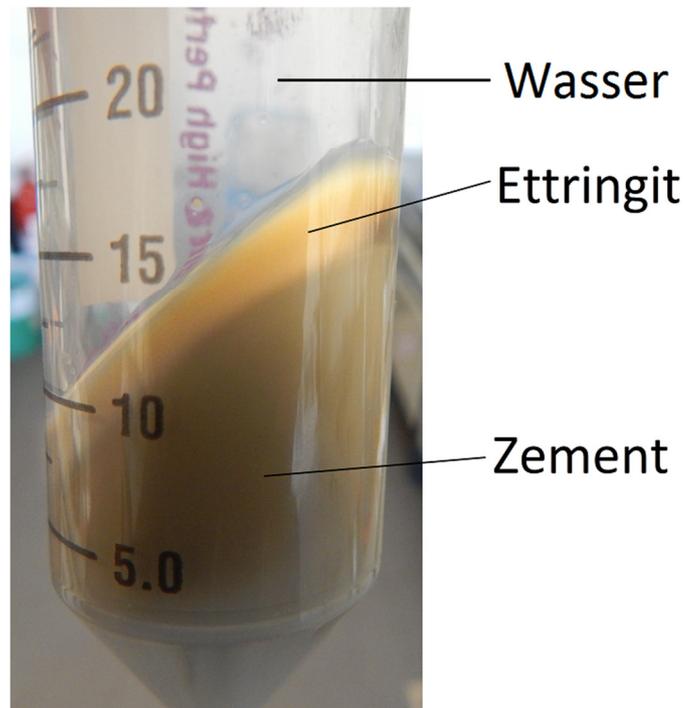


Abbildung 3-12: Bildung einer Ettringit-Schicht nach Zentrifugation des „Blutwassers“ von Zementleim in Anwesenheit von Fließmittel

Wie **Abbildung 3-12** zeigt, lagert sich Ettringit als nahezu farblose, z.T. fast transparente, gelartige Schicht mit einem Feststoffgehalt von ca. 85 % über dem Zementrückstand ab. Die Ettringitschicht wird vorsichtig mit einem Spatel entfernt und bei 30 °C unter Atmosphärendruck getrocknet. Es ist besonders wichtig, den Ettringit sehr vorsichtig zu trocknen, denn bei höherer Temperatur bzw. im Vakuum dehydratisiert Ettringit sehr rasch zu Metaettringit, welcher röntgenamorph ist [139]. Das resultierende, nahezu farblose Pulver wird mittels Röntgendiffraktometrie (Bruker AXS D8 Advance, Karlsruhe, Deutschland), Elementaranalyse (Elementar Vario EL, Hanau, Deutschland) und Thermogravimetrie (Netzsch STA 409 TG-MS, Selb, Deutschland) analysiert.

Da Ettringit nach dieser Methode nur bei Anwesenheit von Fließmittel abgetrennt werden kann, wird der zeitliche Einfluss der Fließmittelzugabe berücksichtigt. Wie bereits beim mini slump Test beschrieben, werden Mischungen vorbereitet, bei denen das Fließmittel zeitverzögert nach 10, 20 beziehungsweise 30 Sekunden hinzugegeben wird.

3.4.6. Einfluss der Fließmittel auf die Morphologie von synthetischem Ettringit

Um den Einfluss der Fließmittel auf die Morphologie von Ettringit näher zu untersuchen, wird synthetischer Ettringit nach *Struble* hergestellt [140]. Dazu wird Ettringit aus Lösung gefällt, indem 0,255 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ in 10 mL VE-Wasser gelöst werden. Zu dieser Lösung werden unter starkem Rühren 100 mL gesättigte Calciumhydroxid-Lösung rasch hinzugefügt. Eine sofortige Trübung der Lösung zeigt augenblickliche Ettringitfällung an. Der Einfluss der PCE-Fließmittel wird untersucht, indem das entsprechende Fließmittel der Aluminiumsulfat-Lösung hinzugegeben wird. Die Menge an Fließmittel wird mit 0,35 g (~ 10 % der zu erwartenden Ettringitmenge) konstant gehalten. Die Ettringitfällung ist nach maximal 2 Minuten vollständig beendet. Ein Teil der Ettringit-Suspension wird für 30 Minuten bei 10.000 g zentrifugiert und der Rückstand vorsichtig bei 30 °C, Atmosphärendruck und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50 % an Luft getrocknet. Das farblose Pulver wird mittels Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie analysiert. Der andere Teil der Suspension wird ohne weitere Aufreinigung mittels dynamischer Lichtstreuung (ZetaSizer Nano ZS, Malvern Instruments, Worcestershire, Großbritannien) auf die Partikelgrößenverteilung untersucht.

3.5. Mörtelversuche

Der Einfluss der PCE-Fließmittel auf das Fließverhalten von Zementsuspensionen in Kombination mit Gesteinskörnung lässt sich im kleinen Maßstab am besten an Mörtel beobachten. Einerseits sind Versuche an Beton im Labormaßstab aufgrund der großen Gesteinskörnung und daher großen Mengen sehr aufwändig, andererseits sind die Effekte an einem Zementleim oft gering und schwierig auszuwerten.

3.5.1. Mörtelzusammensetzung und Anmischverfahren

Der verwendete Mörtel besitzt einen besonders niedrigen W/Z-Wert von 0,30 (wie bereits im mini slump Test für Zementleim). Er besteht aus 675 g Zement, 1350 g Normsand (Zement : Sand = 1 : 2) und 202,5 g VE-Wasser. Als Zement wird der Referenzzement Milke CEM I 52.5 N eingesetzt. Um den Luftporengehalt gering zu halten, sollte der Mörtel einen Entschäumer (Dowfax[®] DF 141) mit einer Dosierung von ca. 75 ppm bezüglich der Zementmasse enthalten. Ein genaues Einwiegen dieser kleinen Menge ist nicht möglich, sodass je Mischung ein kleiner Tropfen des flüssigen Entschäumers (~ 45 – 55 mg) verwendet wird. Das Anmischen erfolgt durch einen automatischen Mischer (ToniMIX, Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Berlin, Deutschland) nach dem in der Norm DIN EN 196 beschriebenen Programm [141]. Im Mischtopf wird das Anmachwasser zusammen mit Entschäumer und Fließmittel vorgelegt, der Mischtopf am Gerät befestigt und anschließend wird der Zement eingestreut und das Mischprogramm gestartet. Zuerst wird der Zement mit dem Wasser für 30 s bei niedriger Geschwindigkeit vermengt. Sodann wird innerhalb 30 s der Sand eingestreut. Nach beendeter Sandzugabe wird auf hohe Mischgeschwindigkeit geschaltet und für weitere 30 s gemischt. Es folgt eine Ruheperiode von 90 s, wobei in den ersten 30 s eventuell am Rand des Mischtopfes anhaftende Zement- und Sandreste mit einem Schaber in den Mörtel befördert werden, um eine homogene Vermischung zu gewährleisten. Zuletzt wird für 90 s bei hoher Geschwindigkeit gemischt.

Nach dem Mischvorgang lässt man den Mörtel für 5 Minuten ruhen, um ähnliche Bedingungen wie in einem Beton-Mischwerk zu simulieren. Anschließend wird mit den Prüfverfahren begonnen.

3.5.2. Fließmaß im Ausbreitversuch

Der Ausbreitversuch erfolgt in Anlehnung an die Norm DIN EN 1015-3 mit einem Hägermann-Trichter auf einer Glasplatte [142]. Die Fließmitteldosierung wird so gewählt, dass ein Fließmaß des Mörtels von $18 \pm 0,5$ cm erreicht wird (vgl. **Abbildung 3-13**).

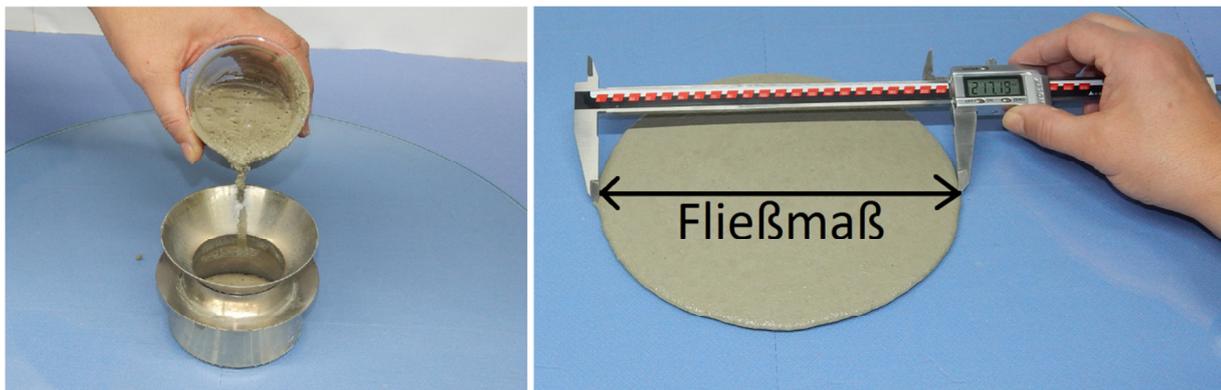


Abbildung 3-13: Ausbreitversuch nach DIN EN 1015-3 an Mörtel unter Verwendung eines Hägermann-Trichters auf einer Glasplatte

Nach dem Befüllen des Hägermann-Trichters (unterer Durchmesser: 10 cm, oberer Durchmesser: 7 cm, Höhe: 6 cm) wird dieser angehoben. Nachdem der Mörtel sein endgültiges Fließmaß erreicht hat, erfolgt die Messung wie bereits beim mini slump Test mit einer Schiebelehre, wobei an zwei um 90° versetzten Stellen gemessen wird. Das Fließmaß wird aus dem Mittelwert beider Messungen berechnet.

3.5.3. Fließverhalten in der Fließrinne

Das Verhalten in der Fließrinne nach DIN EN 13395-2 ist eng mit dem Fließmaß mittels des Hägermann-Trichters verknüpft, simuliert jedoch eher das Ausbreiten eines Mörtels oder Betons in einer engen Schalung [143]. Die Fließrinne besteht aus einem trichterförmigen Behältnis mit Sperrschieber im Auslauf (vgl. **Abbildung 3-14**). Der Mörtel mit gleicher Mischung wie beim Ausbreitversuch wird in das trichterförmige Behältnis bis zum Eichstrich (1,0 L) gefüllt. Anschließend wird der Sperrschieber nach oben herausgezogen, wodurch der Mörtel in die Rinne läuft und sich ausbreitet. Gleichzeitig mit dem Öffnen des Sperrschiebers wird auch eine Stoppuhr gestartet, um die Fließdauer zu messen. Man beobachtet die Fließfront und stoppt die Zeit, sobald keine Bewegung mehr zu erkennen ist. Die Fließstrecke

ist an der Skala der Fließrinne ablesbar. Als Ablesepunkt wird das vordere Ende der Fließfront herangezogen.

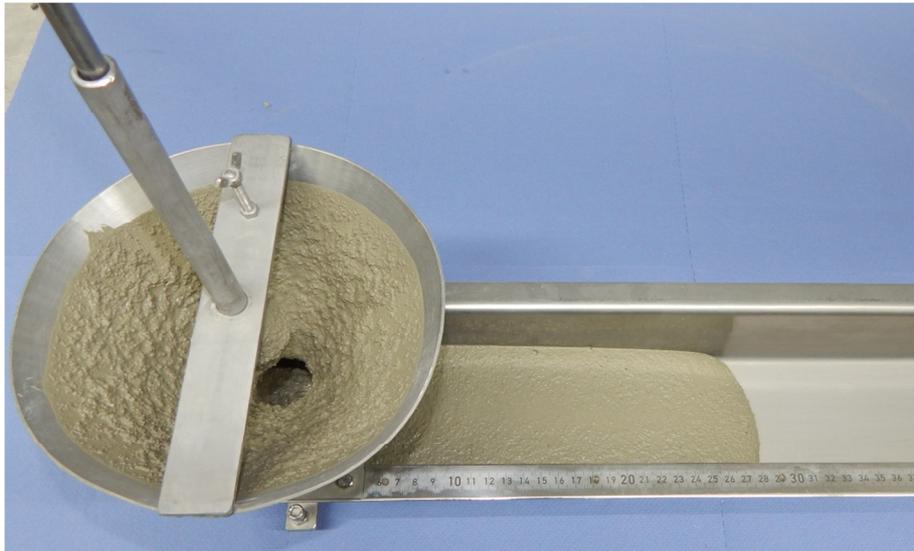


Abbildung 3-14: Aufbau und Durchführung des Fließverhaltens eines Mörtels in der Fließrinne nach DIN EN 13395-2

3.5.4. Trichterauslaufzeit aus einem V-Trichter

Ein weiterer Test, um das Fließverhalten eines Mörtels zu quantifizieren, ist die Trichterauslaufzeit aus einem V-Trichter nach DIN EN 12350-9 (vgl. **Abbildung 3-15**) [144].

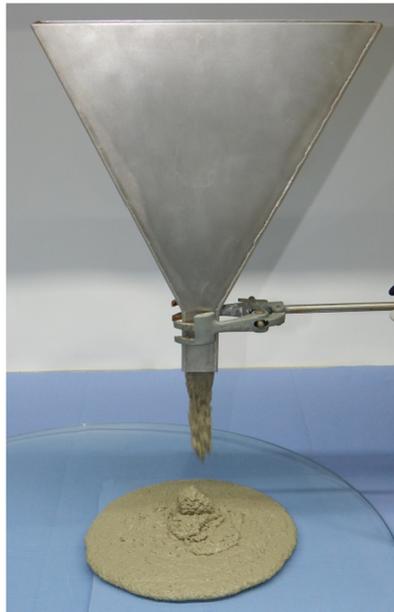


Abbildung 3-15: Durchführung und Bestimmung der Trichterauslaufzeit aus einem V-Trichter nach DIN EN 12350-9

Es handelt sich um einen flachen Trichter mit einer Breite von 270 mm oben und einem Auslauf von 30x30 mm unten. Die Länge des Auslaufteils beträgt 60 mm. Die Höhe des Trichters beträgt 240 mm. Die Tiefe beträgt über die gesamte Trichterfläche 30 mm. Der Mörtel mit dem Mischungsverhältnis wie im Ausbreitversuch, wird bis zum Eichstrich (1,0 L) in den Trichter gefüllt. Anschließend wird die untere Absperrung entfernt und die Auslaufzeit mittels Stoppuhr gemessen. Die Zeit wird gestoppt, sobald der kontinuierliche Mörtelstrom abreißt (sichtbar an einem Loch in der Mitte des Trichters), oder wenn der Fluss aufgrund zu hoher Mörtelviskosität stehen bleibt. Mörtel, der an den Wänden des Trichters kleben bleibt, wird nicht entfernt.

3.5.5. Rheologisches Profil des korrespondierenden Zementleims

Rheologische Messungen am Mörtel waren nicht möglich, da ein entsprechendes Gerät fehlte. Stattdessen wird der korrespondierende Zementleim (gleiche Zusammensetzung und Fließmitteldosierung wie im Mörtel) verwendet. Die Messung erfolgt an einem Rotationsviskosimeter (FANN 3500s von Chandler Engineering, Tulsa/Oklahoma, USA). Der Zementleim wird bis zum Eichstrich des Messzylinders gefüllt. Anschließend wird die Schubspannung bei Scherraten von 1,7, 3,4, 5,1, 10,2, 17,0 und 34 s⁻¹ gemessen. Durch grafische Auftragung der Schubspannung gegen die Scherrate wurden die plastische

Viskosität und die Fließgrenze nach dem Modell von *Bingham* bestimmt [145]. Der Zusammenhang zwischen Schubspannung τ , Fließgrenze τ_F , plastischer Viskosität η und Scherrate $\dot{\gamma}$ ist wie folgt:

$$\tau = \tau_F + \eta \dot{\gamma}$$

4. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit wird der Einfluss verschiedener Zemente auf die dispergierende Wirkung der synthetisierten PCE-Fließmittel (= Zementkompatibilität) ausführlich betrachtet. Zusätzlich wird ein Konzept erstellt, mit dem die plastische Viskosität und damit die Fließgeschwindigkeit eines Mörtels oder Betons anhand der chemischen Struktur des verwendeten Fließmittels vorhergesagt werden kann.

4.1. Charakterisierung der PCE-Fließmittel

Sämtliche Fließmittelpolymere werden aufgrund der einfacheren Handhabung als wässrige Lösung mit einem Feststoffgehalt zwischen 30 und 50 M.-% eingesetzt. Der Feststoffgehalt wird unmittelbar nach der Synthese mit Hilfe einer Trocknungswaage bestimmt. Alle in dieser Arbeit erwähnten Fließmitteldosierungen beziehen sich auf den tatsächlichen Wirkstoffgehalt der Lösung. Eine Fließmitteldosierung von 1 M.-% bwoc (by weight of cement) bedeutet z.B. 1,0 g PCE-Fließmittel je 100 g Zement. Bei einer Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von 50,0 M.-% müssten demnach 2,0 g Fließmittellösung eingewogen werden. Um den Wasser/Zement-Wert nicht zu verfälschen, wird das durch die Fließmittellösung eingebrachte Wasser bei der Menge des Anmachwassers berücksichtigt. Wenn nicht anders erwähnt, wird die entsprechende Fließmittelmenge im Anmachwasser gelöst.

Die Fließmittel werden mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie auf ihre molare Masse, Einheitlichkeit und Umsatz untersucht. Eine weitere wichtige Größe, welche insbesondere zur Vorhersage von Mörtelviskositäten benötigt wird, ist der HLB-Wert. Die dispergierende Wirkung der Fließmittelpolymere und ihre Adsorption werden an Zementleim und Mörtel untersucht.

4.1.1. Molmassenverteilung, Polydispersität und Umsatz

Die Gelpermeationschromatographie wird zur Bestimmung der molaren Masse und des Polydispersitätsindex (= Einheitlichkeit) der Fließmittelpolymere eingesetzt. Anhand der

Chromatogramme ist auch eine Aussage über den Monomerumsatz während der Synthese möglich. Die Chromatogramme sind unabhängig von chemischer Basis, Seitenkettenlänge, Hauptkettenlänge und auch molarer Masse der Polymere sehr ähnlich.

Im Folgenden soll anhand des Chromatogramms des Fließmittelpolymers APEG-34AM die Messmethode der Gelpermeationschromatographie erläutert werden. In diesem Chromatogramm sind alle relevanten Peaks sehr deutlich zu erkennen (vgl. **Abbildung 4-1**).

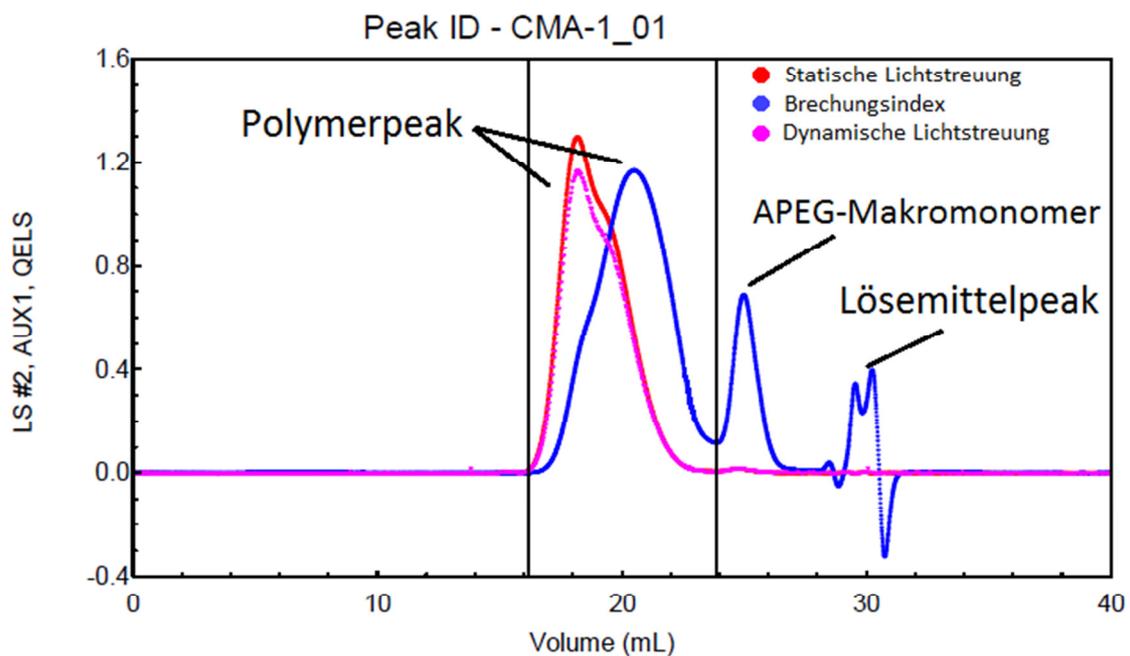


Abbildung 4-1: Chromatogramm des Fließmittelpolymers APEG-34AM mit Signalen der statischen Lichtstreuung, dynamischen Lichtstreuung und des Brechungsindexdetektors mit charakteristischen Peaks.

Die x-Achse des Chromatogramms zeigt das Elutionsvolumen. Bei der verwendeten Flussrate von 1 mL/min ist der Betrag des Elutionsvolumen identisch mit dem Betrag der Retentionszeit t_R . Die y-Achse zeigt relative Einheiten für die statische Lichtstreuung, die dynamische Lichtstreuung und den Brechungsindex. Da die Gelpermeationschromatographie eine Größenausschluss-Chromatographie darstellt, wird nicht nach Polarität sondern nach Größe der Moleküle getrennt. Kleine Moleküle können länger mit der porösen Matrix der stationären Phase wechselwirken und weisen aus diesem Grund längere Retentionszeiten auf als große Moleküle. Bei einer Retentionszeit von 16 bis 23 Minuten erkennt man den Peak des eigentlichen Fließmittelpolymers. Je größer ein Molekül, desto intensiver ist die verursachte Lichtstreuung. Aus diesem Grund wirken die Peaks der statischen und dynamischen Lichtstreuung im Vergleich zum Signal des Brechungsindex-Detektors leicht in

Richtung kürzerer Retentionszeiten versetzt. Die leicht asymmetrische Form dieses Peaks wird durch eine Uneinheitlichkeit des Fließmittelpolymers hervorgerufen, was besonders bei den Synthesen der APEG-PCEs in Substanz zu beobachten ist. Bei sehr hohen Umsätzen kann durch zunehmende Viskosität der Polymerschmelze der *Trommsdorff*-Effekt beobachtet werden, wodurch gegen Ende der Polymerisation besonders hochmolekulare PCE-Moleküle entstehen [146]. Diese hochmolekularen Polymere sind als Schulter bei kürzeren Retentionszeiten im RI-Signal des Polymerpeaks im Chromatogramm erkennbar. Natürlich hat der *Trommsdorff*-Effekt großen Einfluss auf die Einheitlichkeit der Fließmittelpolymere, sodass besonders bei APEG-basierten Fließmitteln, welche in Substanz (Schmelze) synthetisiert wurden, in der Regel sehr große Polydispersitäten > 2.5 gefunden werden. Je kontrollierter die radikalische Polymerisation (z.B. in wässriger Lösung), desto einheitlicher werden die Polymere. Im Falle von MPEG-PCEs, Hergestellt durch Veresterung von niedermolekularer Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglycol, wird die Polydispersität des Produktes überwiegend von der Polydispersität der Polymethacrylsäure gesteuert. Bei diesen MPEG-PCE-Fließmitteln findet man in der Regel die niedrigsten Polydispersitäten, da die Synthese der Polymethacrylsäure mit Polydispersitäten $< 1,5$ leicht durchführbar ist. Für die Synthese der G-MPEG-Fließmittel wurde eine Polymethacrylsäure mit einem PDI von 1.2 eingesetzt (vgl. **Tabelle 2-1**). Der Trend der Polydispersitäten lässt sich meist wie folgt festlegen: G-MPEG $<$ R-MPEG = IPEG $<$ VPEG $<$ APEG. Spezielle Herstellverfahren können jedoch zu anderen Reihungen führen.

Bei einer Retentionszeit von 25 Minuten erkennt man das Signal des APEG-Restmonomers. Aufgrund der niedrigen Molmasse ist das Signal der statischen und dynamischen Lichtstreuung bereits sehr schwach und kaum mehr erkennbar. Die geringe Molmasse hat jedoch keinen Einfluss auf den konzentrationsabhängigen Brechungsindex, sodass hier ein normales Signal beobachtet werden kann. Durch den kleinen Polydispersitätsindex des Monomers (vgl. MALDI-TOF-Analytik in **Abbildung 3-1**) ist das Signal sehr schmal und symmetrisch. Bei einer Retentionszeit von ca. 30 Minuten erkennt man einen weiteren, asymmetrischen und breiten Peak, welcher sogar negative Werte annimmt. Hierbei handelt es sich um Salze (z.B. Sulfate des Radikalstarters) oder sehr kleine organische Verbindungen wie z.B. Restmonomer in Form von Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäure oder Reste eines organischen Initiators wie Benzoylperoxid. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede in der Molmasse dieser Verbindungen werden diese nicht mehr vollständig mittels der Chromatographiesäule getrennt, wodurch ein stark asymmetrischer Peak entsteht. Negative

Werte können erreicht werden, da als Laufmittel eine 0.1 M Natriumnitrat-Lösung bei einem pH von 12,0 eingesetzt wird. Durch Verdünnungseffekte während der Injektion der Fließmittellösung kann nun die Salzkonzentration unter die des reinen Laufmittels fallen, wodurch ein negativer Wert des Brechungsindexdetektors erhalten wird.

Die Berechnung der molekularen Masse der Polymere erfolgt aus den Signalen der statischen Lichtstreuung und des Brechungsindex anhand der Rayleigh'schen Streuformel.

Durch Integration der Brechungsindexsignale von Polymerpeak und Restmonomerpeak kann der Umsatz der Polymerisation abgeschätzt werden. Im gezeigten Fall liegt der Umsatz bei ca. 85 %. Die Zuordnung der Peaks erfolgt manuell an einem Computer, in **Abbildung 4-1** sind die Peakgrenzen des Polymerpeaks erkennbar. Die Auswertung der molekularen Massen, des Polydispersitätsindex sowie der Wiederfindungsrate (= Umsatz) erfolgt anschließend automatisch. Man erhält Werte für die zahlenmittlere Molmasse M_n , die gewichtsmittlere Molmasse M_w sowie den Polydispersitätsindex berechnet aus M_w/M_n . In **Tabelle 4-1** sind die Ergebnisse der GPC-Analytik für sämtliche Polymere zusammengefasst.

Es fällt sofort auf, dass langkettige APEG-PCEs nur verhältnismäßig niedrige Umsätze (63-78 %) aufweisen, was auf die geringe Reaktivität von Maleinsäure(anhydrid) und der Allylether zurückzuführen ist. Dieser Effekt ist bei langkettigen Allylethern besonders ausgeprägt, da die Reaktivität des Allylether-Macromonomers mit steigender Kettenlänge stark abnimmt. Gleiches gilt für VPEG-45, welches ebenfalls einen geringen Umsatz (59 %) aufweist. Auch bei den IPEG-PCEs und bei den durch radikalische Copolymerisation hergestellten MPEG-PCEs ist beobachtbar, dass mit steigender Kettenlänge die Reaktivität der Macromonomere sinkt. Es ist noch anzumerken, dass das APEG-34OH Fließmittelpolymer nach der Synthese dialysiert wurde. Wie man anhand der Wiederfindungsrate im GPC-Spektrum erkennt (64 % Umsatz), wurde bei der Dialyse nur überschüssige Maleinsäure entfernt, jedoch nicht das Allylether-Makromonomer. Wäre sämtliches Restmonomer durch die Dialyse entfernt worden, würde im GPC-Spektrum nur der Polymerpeak mit einem Umsatz von 100 % erscheinen.

Tabelle 4-1: Charakteristische Eigenschaften der synthetisierten PCE-Fließmittelpolymere

Polymer	Molmasse M_n [g/mol]	Molmasse M_w [g/mol]	PDI	Umsatz [%]
R-MPEG-25	31.300	68.800	2.2	95
R-MPEG-45	18.200	35.900	2.0	93
PMAA für G-MPEG	6.100	7.100	1.2	99
G-MPEG-7	23.300	44.300	1.9	92
G-MPEG-17	27.100	59.100	2.2	90
G-MPEG-25	27.700	54.000	1.9	90
G--MPEG-45	31.700	59.500	1.9	97
G-MPEG-114	31.800	68.600	2.2	98
APEG-7	19.700	37.500	1.9	99
APEG-10	20.100	45.400	2.2	98
APEG-23	23.700	69.000	2.9	78
APEG-34	21.400	57.900	2.7	76
APEG-70	12.300	27.700	2.3	63
APEG-34AM	24.800	78.400	3.2	85
APEG-34OH	6.100	10.700	1.8	64
IPEG-25	36.500	93.800	2.6	95
IPEG-52	40.100	101.200	2.5	90
IPEG-70	33.500	80.300	2.4	88
IPEG-90	32.600	81.600	2.5	82
VPEG-23	8.000	21.390	2.4	90
VPEG-45	12.500	36.400	2.9	59

Bei den durch Pfropfreaktion („Grafting“) hergestellten MPEG-PCEs (G-MPEG) ist ein umgekehrter Trend zu erkennen. Hier werden die Umsätze mit steigender Seitenkettenlänge besser. Der Grund liegt in der wesentlich geringeren Pfropfungsdichte der Fließmittel mit langer Seitenkette. Wie bereits erwähnt wurden die Fließmittel auf maximale Dispergierkraft bei niedrigster Dosierung eingestellt. Bei einem G-MPEG-7 ist die Pfropfungsdichte daher bedeutend höher als bei einem G-MPEG-114 (vgl. Molverhältnisse in **Tabelle 3-2**). Ein vollständiger Umsatz wird also mit langkettigen Polyglycolen durch die wenigen zu veresternden Positionen wesentlich schneller erreicht.

Die Molmassen aller synthetisierten Fließmittelpolymere liegen stets im optimalen Bereich zwischen ca. 20.000 g/mol und 100.000 g/mol. Lediglich das Fließmittel APEG-34OH ist mit nur 10.700 g/mol etwas darunter. Dieses APEG-Fließmittel musste in wässriger Lösung synthetisiert werden, um eine Alkoholyse von Maleinsäureanhydrid durch den OH-terminierten Allylether zu verhindern. Hierdurch sinken sowohl Umsatz als auch Reaktivität der Monomere nochmals drastisch ab, was die sehr niedrige Molmasse erklärt. Trotzdem ist die Wirkung dieses Fließmittels nicht nennenswert schlechter als die des Pendantes aus der Synthese in Substanz mit CH₃-terminierter Seitenkette, APEG-34.

Bei allen Fließmitteln handelt es sich um wurmförmige Polymere. Lediglich das Polymer APEG-34OH weist aufgrund seiner geringen Molmasse und daher kurzen Hauptkette eher eine sternförmige Struktur auf. Anhand der chemischen Zusammensetzung und Molmassenbestimmung kann die Molekülstruktur mittels Computer (ChemDraw Ultra 12) berechnet werden. Die äußerst rechenintensive dynamische Molekülberechnung wurde für die Polymere G-MPEG-7, G-MPEG-25, APEG-34 und IPEG-52 am A-Star Institut Singapur durchgeführt [147]. Die Struktur dieser Polymere ist in **Abbildung 4-2** dargestellt.

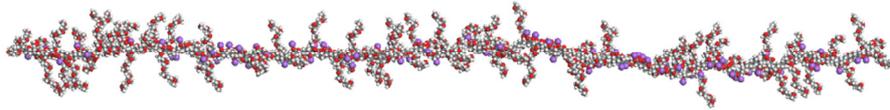
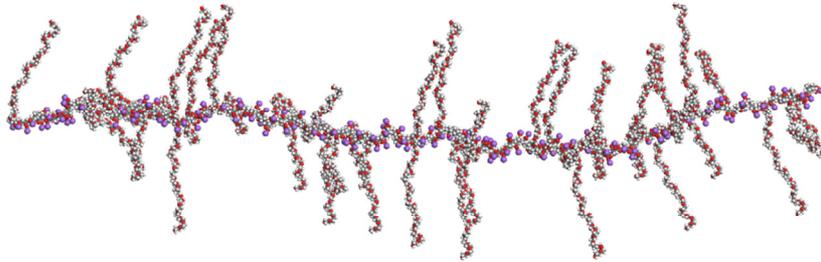
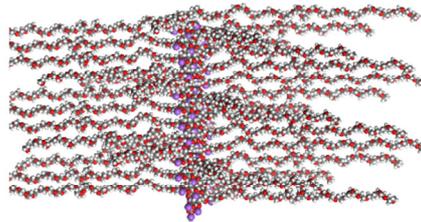
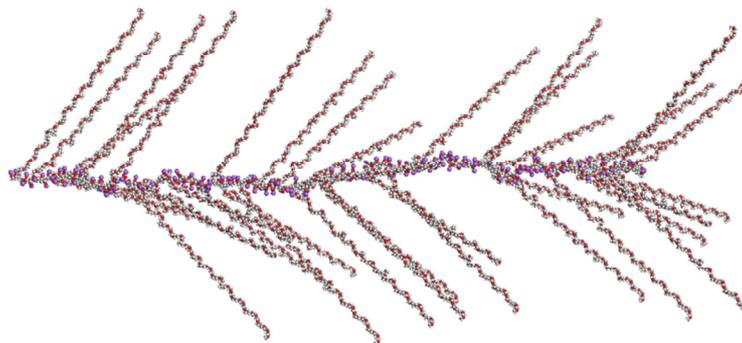
**G-MPEG-7****G-MPEG-25****APEG-34OH****IPEG-52**

Abbildung 4-2: Molekulare Simulation der chemischen Struktur ausgewählter synthetisierter PCE-Fließmittel, ermittelt anhand der Monomerzusammensetzung und Molmasse der Polymere [147]

4.1.2. Spezifische anionische Ladungsmenge

Die spezifische anionische Ladungsmenge wird mittels Ladungstitration gemessen. Die Messung erfolgt in alkalischer Lösung (0.1 M Natronlauge, pH = 13.0). Der hohe pH-Wert entspricht dem einer Zementporenlösung und stellt eine vollständige Deprotonierung des Polymerrückgrads sicher. Eine Messung in synthetischer Zementleimporenlösung wird ebenfalls durchgeführt, jedoch konnte nicht für alle Fließmittel ein sinnvolles Ergebnis erhalten werden. Besonders bei den IPEG-PCEs und einigen APEG-PCEs konnte kein Ergebnis erhalten werden. Die verbrauchte PolyDADMAC-Lösung schwankte zwischen 2 und > 20 mL. Die gemessenen Werte waren zum Teil völlig erratisch und nie reproduzierbar. Für die Auswertung werden daher nur die Werte in 0.1 M NaOH herangezogen.

Der Grund, weshalb bei einigen Fließmitteln in synthetischer Zementporenlösung keine stabilen Werte gemessen werden können, liegt an der starken Calcium-Komplexierung dieser Fließmittel. Die chelatisierende Wirkung von Maleinsäure sowie die äußerst stabilen Calcium-Komplexe mit Acrylsäure machen die Abscherung der Ionen von den APEG- und IPEG-Fließmitteln sehr schwierig. Die Ca^{2+} -Menge in synthetischer Porenlösung reicht aus, um sämtliche Carboxylatgruppen dieser Fließmittel zu chelatisieren, sodass das gemessene Strömungspotential äußerst gering ist.

Der allgemeine Trend ist jedoch auch in Ca^{2+} -freien Lösungen deutlich erkennbar. Da die MPEG-PCEs mit einem konstanten Massenverhältnis zwischen Methacrylsäure und Polyethylenglycol synthetisiert wurden, sind für alle MPEG-PCEs identische anionische Ladungsmengen bezogen auf die Polymermasse zu erwarten, was experimentell bestätigt wurde (**Abbildung 4-3**). Auch bei den IPEG-PCEs sind sehr ähnliche anionische Ladungsmengen zu erwarten, da ebenfalls immer ein identisches Massenverhältnis zwischen Acrylsäure und Isoprenoether vorherrscht. Lediglich bei den Allylether-basierten PCE-Fließmitteln sinkt durch das konstante Molverhältnis von 1:1 aus Maleinsäure und Allylether die zu erwartende anionische Ladungsmenge mit steigender Seitenkettenlänge.

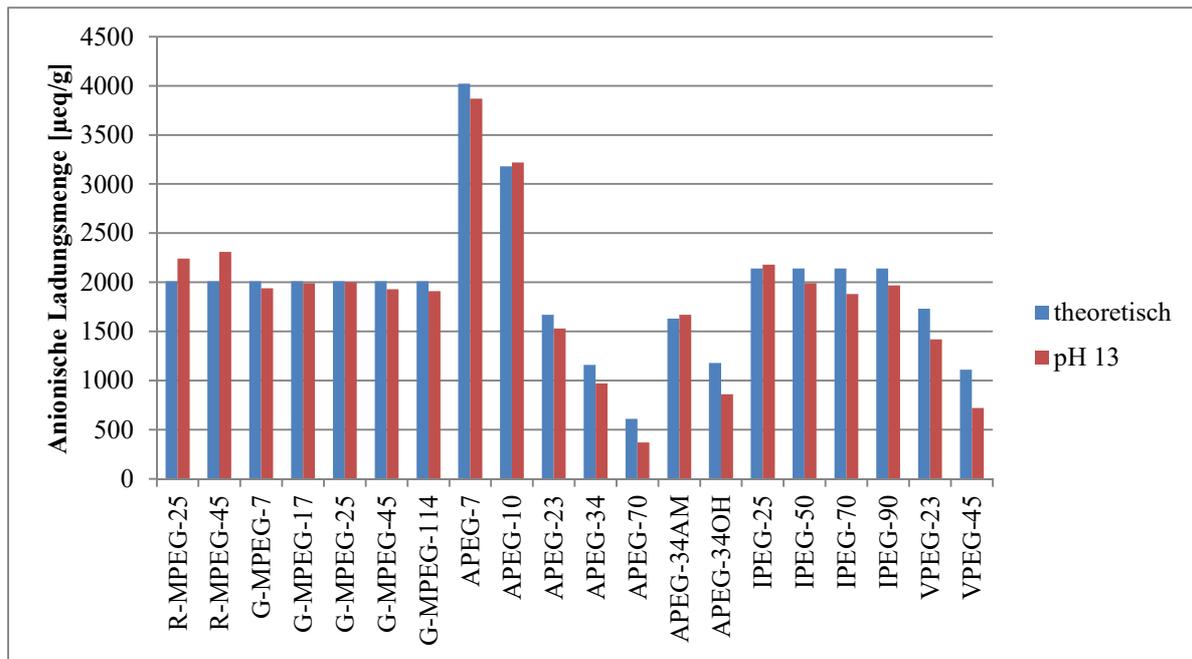


Abbildung 4-3: Theoretisch berechnete und in 0,1 M NaOH gemessene anionische Ladungsmengen aller synthetisierten Fließmittelpolymere

Da die chemische Zusammensetzung sämtlicher Fließmittel exakt bekannt ist, kann die anionische Ladungsmenge theoretisch berechnet werden. Die Elementarladungen je Wiederholungseinheit des Polymers werden durch die molare Masse der Wiederholungseinheit geteilt, wodurch man die theoretische anionische Ladung in eq/g erhält. Es wurden fast immer mit den Messungen gut übereinstimmende Werte erhalten. Durch Multiplikation mit der Faraday-Konstante kann die Ladung auch in C/g ausgedrückt werden.

Wie in **Abbildung 4-3** ersichtlich unterscheiden sich die gemessenen Werte nur geringfügig von den theoretisch berechneten anionischen Ladungen. Größere Abweichungen sind nur bei den APEG-PCEs mit langer Seitenkette sowie den VPEG-PCEs feststellbar. Diese Unterschiede sind auf die verhältnismäßig geringen Umsätze während der Polymerisation zurückzuführen. Da die Polymere nicht gereinigt wurden, befindet sich das Restmonomer nach wie vor in der Fließmittellösung, sodass die anionische Ladung des Fließmittelpolymers durch das ungeladene Polyglycol-Restmonomer verringert wird.

Wie erwartet unterscheiden sich die Ladungsmengen aller MPEG- und IPEG-PCEs nur sehr geringfügig. Eine anionische Ladungsmenge von ca. 2000 µeq/g scheint für die größtmögliche Dispergierwirkung der Fließmittelpolymere ideal zu sein. Eine höhere anionische Ladungsmenge verringert die verflüssigende Wirkung eines Fließmittels, da die sterische Komponente der Dispergierkraft zu gering wird. Eine zu niedrige anionische

Ladungsmenge hingegen verhindert eine hohe Fließmitteladsorption auf der Zementoberfläche. Aus diesem Grund werden für die VPEG-PCEs und die sehr kurz- bzw. langkettigen APEG-PCEs die höchsten Fließmitteldosierungen gefunden, wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher beschrieben wird. Bei nicht-modifizierten APEG-PCEs liegt das Optimum der verflüssigenden Wirkung bei einer Seitenkettenlänge von ca. 25 EO-Einheiten. In diesem Bereich wird auch eine anionische Ladungsmenge von ca. 2000 $\mu\text{eq/g}$ erreicht. Eine Ausnahme zeigt sich bei dem mit Allylmaleat modifizierten APEG-PCE APEG-34AM. Die dispergierende Wirkung ist bedeutend besser als die des Ausgangspolymers APEG-34, was sich in wesentlich niedrigeren Dosierungen bemerkbar macht. Der Grund ist eine weitere anionische Ladung, welche durch das Allylmaleat eingebracht wird. Das Optimum wird deshalb bei einer etwas längeren Seitenkette von ~ 34 EO-Einheiten erreicht.

4.1.3. HLB-Werte der Fließmittel

Die Struktur der PCE-Fließmittel lässt sich auch als Makrotensid auffassen. Das hydrophile Polymerrückgrat mit den anionischen Ladungen ist vereint mit zum Teil lipophilen Gruppen wie z.B. terminalen CH_3 -Gruppen oder CH_2 -Gruppen ohne Nachbarschaft zu elektronegativen Sauerstoff.

Nach *Griffin* kann der HLB-Wert anhand der chemischen Struktur eines Fließmittels berechnet werden, wie beispielhaft in **Abbildung 3-9** dargestellt ist [134]. Die Berechnung nach *Griffin* gilt in der Regel für nichtionische Tenside, im Falle der Fließmittel also nur für die protonierten Spezies bei niedrigem pH-Wert. Da sich in alkalischem Milieu der hydrophile Charakter der Fließmittel verstärkt, wurde die Annahme getroffen, dass Gruppen in direkter Nachbarschaft zu den Carboxylaten ebenfalls zu den hydrophilen Komponenten des Moleküls zu zählen sind. Ansonsten wurden die Regeln nach *Griffin* direkt übernommen: Polyglycole werden als vollständig hydrophil betrachtet, lediglich terminale CH_3 -Gruppen und sonstige Gruppen außerhalb des Polyglycols werden dem hydrophoben Teil des Polymers zugerechnet.

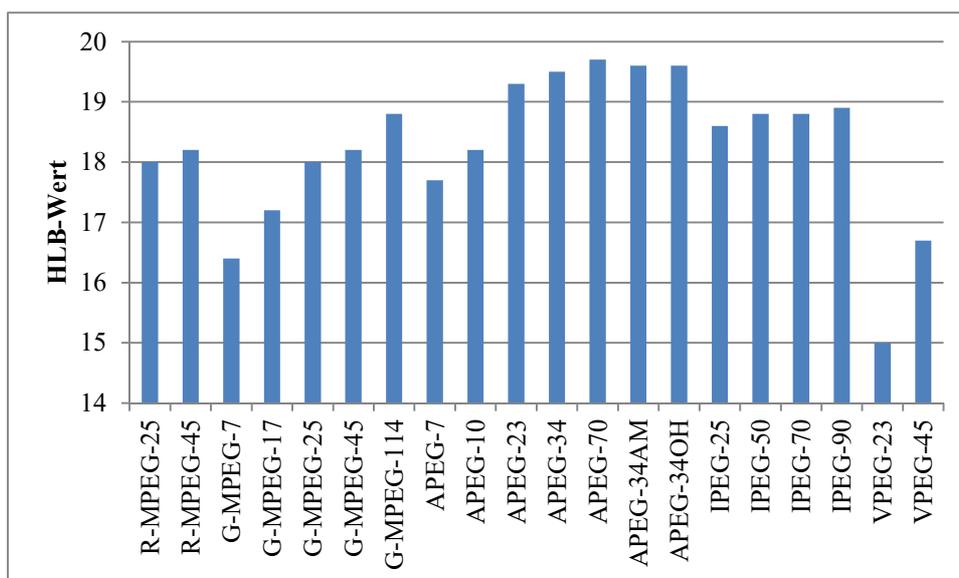


Abbildung 4-4: HLB-Werte der synthetisierten PCE-Fließmittel, berechnet nach *Griffin* [134]

Die berechneten HLB-Werte sind in **Abbildung 4-4** dargestellt. Die MPEG-PCEs aus radikalischer Copolymerisation haben die gleichen Werte wie die MPEG-PCEs aus der Veresterung niedermolekularer Polymethacrylsäure, da die molekulare Struktur in beiden Fällen identisch ist.

Besonders bei den MPEG-PCEs und den APEG-PCEs fällt auf, dass die HLB-Werte mit zunehmender Seitenkettenlänge steigen. Begründet wird dieses Verhalten durch die CH_3 -terminierten Seitenketten. Je länger die Seitenkette, desto geringer ist der prozentuale Massenanteil der hydrophoben CH_3 -Gruppe im Gesamtmolekül. Bei der Berechnung des HLB-Werts fällt der hydrophobe Teil daher mit längeren Seitenketten immer weniger ins Gewicht. Bei den IPEG-PCEs ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt, da die Isoprenoether immer OH-terminiert sind. Ein geringfügiger Anstieg des HLB-Wertes ist hier nur auf die verhältnismäßig geringere Anzahl an hydrophoben Isoprenol-Gruppen zurückzuführen.

Der für wasserlösliche Polymere sehr niedrige HLB-Wert (= hydrophober Charakter) der VPEG-PCEs ist auf den hohen Anteil an Hydroxybutylvinylether zurückzuführen. Besonders bei VPEG-23 reicht die sehr kurze Seitenkette nicht aus, um den HLB-Wert nennenswert zu erhöhen. Dieses Fließmittel ist bereits derart hydrophob, dass die protonierte Form bei niedrigem pH-Wert nicht mehr vollständig wasserlöslich ist. Durch den starken Tensidcharakter dieses Fließmittels ist auch ein starkes Schäumen der Polymerlösung, z.B. nach längerem Schütteln, beobachtbar.

4.2. Wechselwirkung der PCE-Polymere mit Zement

Eine schnelle Methode, um die Wirksamkeit von Fließmitteln zu überprüfen, ist der mini slump Test am Zementleim. Der Wirkmechanismus der Fließmittel basiert auf ihrer Adsorption auf positiv geladenen Bereichen der Zementoberfläche. Die adsorbierten Fließmittelmengen werden experimentell bestimmt. Über die Menge an adsorbiertem Fließmittel lassen sich auch Informationen über die Zementverträglichkeit gewinnen, wie im Folgenden detaillierter beschrieben wird.

4.2.1. Phasenzusammensetzung der Zemente

Die Oxidanalyse der neun verwendeten Zemente ist in **Tabelle 4-2** dargestellt.

Tabelle 4-2: Oxidzusammensetzung der Zemente, bestimmt anhand von Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Zement- probe	Oxidgehalte (M.-%)								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂ +MnO +P ₂ O ₅
CEM I 32.5 N	67,1	20,3	3,77	4,18	0,64	0,14	0,64	2,76	0,47
CEM I 32.5 R	62,8	19,1	5,10	3,18	2,94	0,27	0,90	3,26	2,45
CEM I 42.5 N	64,7	19,7	3,81	2,37	1,38	0,15	0,76	2,73	4,40
CEM I 42.5 R	65,7	24,2	3,95	1,55	0,59	0,09	0,66	2,47	0,79
CEM I 42.5 R HS	65,8	22,4	3,51	4,08	0,76	0,15	0,63	2,33	0,34
CEM I 52.5 N	67,1	23,5	3,98	1,25	0,58	0,01	0,77	2,66	0,15
CEM I 52.5 R	66,4	20,5	5,26	2,80	1,19	0,04	0,54	2,98	0,29
CEM I 52.5 R HS	66,3	21,0	3,36	5,43	0,74	0,17	0,35	2,08	0,57
API Glass G	62,8	21,8	4,27	5,30	0,69	0,14	0,56	2,34	2,10

Die Phasenzusammensetzung, erhalten durch Röntgendiffraktometrie und ausgewertet nach der *Rietveld*-Methode, sowie der Freikalkgehalt nach *Franke* sind in **Tabelle 4-3** dargestellt.

Tabelle 4-3: Phasenzusammensetzung der Zementproben ermittelt anhand von Q-XRD nach der *Rietveld* Methode und Freikalkgehalt nach Franke

Zement- probe	Phasengehalt (M.-%)							
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO (Frei)	CaSO ₄ ·2 H ₂ O	CaSO ₄ ·0.5 H ₂ O	CaSO ₄
CEM I 32,5 N	66,1	16,4	1,90	14,9	0,11	3,0	0,0	0,0
CEM I 32,5 R	55,1	17,1	9,85	8,8	0,97	0,0	2,0	2,2
CEM I 42,5 N	61,1	13,4	6,00	10,1	0,15	0,8	0,7	1,2
CEM I 42,5 R	55,1	15,9	7,57	10,6	0,04	1,2	2,3	0,0
CEM I 42,5 R HS	44,7	24,4	1,77	19,2	0,06	2,0	0,0	0,7
CEM I 52,5 N	51,5	25,3	8,04	2,3	0,03	1,2	0,0	2,6
CEM I 52,5 R	71,2	8,4	8,90	7,4	0,10	0,0	0,9	1,9
CEM I 52,5 R HS	59,5	18,7	1,56	15,1	0,27	0,0	2,9	0,1
API Glass G	51,2	24,2	1,20	16,0	0,10	3,0	0,0	0,0

Bei der Phasenzusammensetzung fallen die besonders niedrigen C₃A-Gehalte der HS-Zemente (= hohe Sulfatbeständigkeit) sowie des CEM I 32,5 N und API Class G-Tiefbohrzement auf. Da der Aluminiumoxid-Gehalt dieser Zemente vergleichbar mit sämtlichen anderen Zementen ist (vgl. RFA-Analytik), ist der Großteil des Aluminats in der C₄AF-Phase gebunden. Der Massenanteil an C₄AF ist bei diesen Zementen sehr hoch. Durch die positive Oberflächenladung der C₃A- und C₄AF-Phase in wässriger Dispersion wirken sich diese Bestandteile besonders stark auf die benötigte Menge an Fließmittel aus. Auch initial gebildete Hydratationsprodukte wie Ettringit besitzen eine positive Oberflächenladung in der Zementporenlösung, sodass auch sie den Fließmittelbedarf beeinflussen. Besonders viel Ettringit wird durch die äußerst rasche Hydratation des C₃A gebildet. Um nicht sofort zu erstarren, muss dem Zement daher ein Sulfatträger wie Gips, Halbhydrat oder Anhydrit zugesetzt werden.

Die silikatischen Phasen C₃S und C₂S haben kaum Einfluss auf die benötigte Fließmittelmenge, da ihre Oberflächenladung negativ ist und kaum Fließmittel auf ihnen adsorbiert wird. Außerdem beginnt die Hydratation des C₃S und C₂S erst einige Stunden nach Wasserkontakt.

Die gewählten Zemente decken einen sehr breiten Bereich des C₃A-Gehaltes zwischen 1,20 M.-% (API Class G) und 9,85 M.-% (CEM I 32,5 R) ab, wodurch der Einfluss des C₃A-Gehaltes auf die Fließmittel gut untersucht werden kann.

4.2.2. Verflüssigende Wirkung am Zementleim

Bei dem hier durchgeführten mini slump Test handelt es sich um einen modifizierten Test nach der Norm DIN 1164 [148]. Der Test wurde auf einen sinnvollen Labormaßstab skaliert. Da die PCE-Fließmittel sehr stark dispergierend wirken, wird ein W/Z-Wert von 0,3 gewählt. Je mini slump Test wird ein Zementleim bestehend aus 350 g Zement und 105 g Wasser angemischt. Unabhängig vom verwendeten Zement zeigt der Zementleim bei diesem niedrigen Wassergehalt eine erdfeuchte Konsistenz und keinerlei Fließfähigkeit. Die benötigte Menge an Fließmittel wird dem Anmachwasser zugegeben. Die Fließmitteldosierung wird so gewählt, dass im mini slump Test ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm erreicht wird. Bei diesem Fließmaß ist der Zementleim sehr gut dispergiert, ohne Entmischungseffekte („Bluten“) zu zeigen. Starkes Bluten kann ab einem Fließmaß von ca. 32 cm beobachtet werden.

In **Abbildung 4-5** sind die Fließmitteldosierungen für ein Fließmaß von 26 cm am Referenzzement CEM I 52,5 N (Milke) dargestellt.

Man erkennt sofort die für PCE-Fließmittel typisch niedrigen Dosierungen von < 0.25 % bwoc, trotz des sehr niedrigen W/Z-Wertes. Beim CEM I 52,5 N handelt es sich um einen leicht zu dispergierenden Zement, der keine Unverträglichkeit mit PCE-Fließmitteln aufweist. Aus diesem Grund können alle hier getesteten Fließmittel das geforderte Fließmaß von 26 cm bei sehr niedrigen Dosierungen erreichen. Herausragend sind die besonders niedrigen Dosierungen sämtlicher Fließmittel auf Isoprenoether-Basis, die nach dem derzeitigen Stand der Technik zu den besten Zementfließmitteln zählen. Vergleichbar niedrige Dosierungen werden sonst nur noch von den MPEG-PCEs mit 25 und 45 EO-Einheiten in der Seitenkette sowie vom modifizierten APEG-PCE APEG-34AM erreicht. Die übrigen APEG-PCEs benötigen wesentlich höhere Dosierungen, um das geforderte Fließmaß zu erreichen. Bei den kurzkettigen APEG-PCEs liegt dieses Verhalten an der zu hohen anionischen Ladungsmenge (= zu niedrige Seitenkettendichte), die jedoch durch die streng alternierende Molekülstruktur nicht angepasst werden kann. Bei den langkettigen APEG Fließmitteln sind die hohen Dosierungen überwiegend auf den niedrigen Umsatz während der Polymerisation zurückzuführen (vgl. **Tabelle 4-1**).

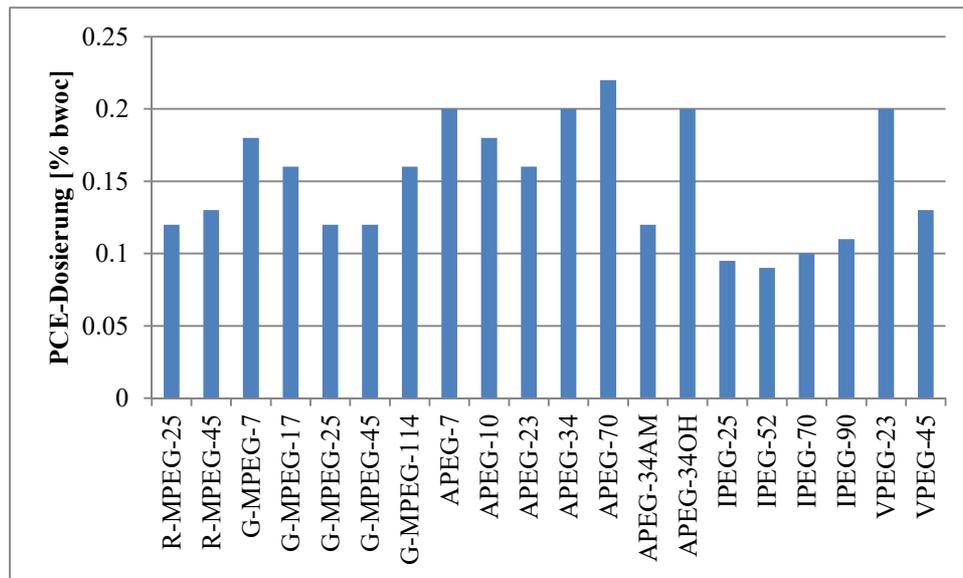


Abbildung 4-5: PCE-Dosierungen für ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm, bestimmt im mini slump Test am Zement CEM I 52,5 N; die Fließmittel wurden im Anmachwasser vorgelegt

Ein komplett anderes Bild zeigt sich, wenn ein vergleichsweise schwer zu dispergierender Zement verwendet wird, wie z.B. der CEM I 32,5 R. Die für ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm benötigten Fließmitteldosierungen sind in **Abbildung 4-6** dargestellt.

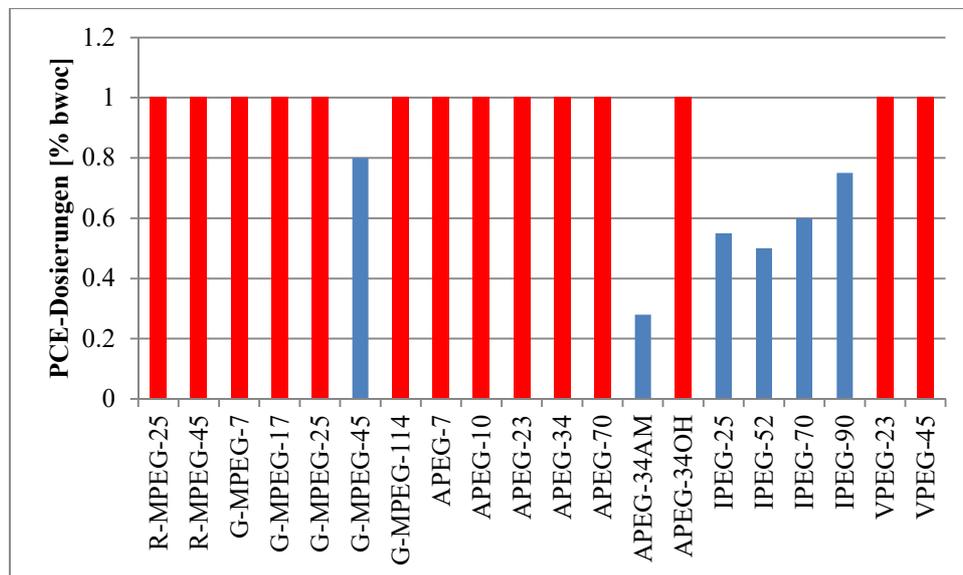


Abbildung 4-6: PCE-Dosierungen für ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm, bestimmt am Zement CEM I 32,5 R. Die Fließmittel wurden im Anmachwasser vorgelegt. Rote Balken signalisieren eine Dosierung von > 1 % bwoc und damit Unwirtschaftlichkeit bzw. völliges Versagen dieser PCEs

Es zeigt sich, dass bei diesem Zement sehr viele Fließmittel völlig versagen und den CEM I 32,5 R nicht dispergieren können, sofern das Fließmittel im Anmachwasser gelöst wird. Die Dispergierwirkung wurde nur bis 1 % bwoc Dosierung betrachtet, da noch größere Zugaben bei Hochleistungsfließmitteln unwirtschaftlich sind. Ein roter Balken in **Abbildung 4-6**

bedeutet eine Dosierung von $> 1,0 \%$ bwoc und damit ein Versagen des PCEs. Mit den IPEG-PCEs lässt sich dieser Zement noch verflüssigen, die gefundenen Dosierungen sind mit 0,5 bis 0,8 % bwoc jedoch um den Faktor 5 bis 7 höher als bei dem Referenzzement CEM I 52,5 N. Sämtliche Fließmittel auf MPEG-Basis versagen bei diesem Zement ebenfalls. Lediglich mit dem Fließmittel G-MPEG-45 ist noch ein Fließmaß von 26 cm möglich, jedoch mit einer unwirtschaftlich hohen Dosierung von 0,8 % bwoc.

Überraschenderweise erreicht man mit dem modifizierten APEG-PCE APEG-34AM ein Fließmaß von 26 cm mit einer geringen Dosierung von nur 0,28 % bwoc. Diese ist im Vergleich zum CEM I 52,5 N zwar immer noch merklich höher, eine Verflüssigung ist aber problemlos möglich.

Anhand der chemischen Struktur der Fließmittel kann somit nicht vorhergesagt werden, aus welchem Grund die meisten Fließmittel beim CEM I 32.5 R versagen. Ein interessanter Effekt tritt auf, wenn das Fließmittel nicht im Anmachwasser gelöst ist, sondern zeitverzögert hinzugegeben wird. Bereits nach 30 Sekunden verschwinden sämtliche Fließmittelunverträglichkeiten vollständig und mit allen Fließmitteln kann problemlos wieder ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm erreicht werden. Bei einer um 30 s verzögerten Zugabe liegen die Dosierungen sogar unterhalb derer des CEM I 52,5 N!

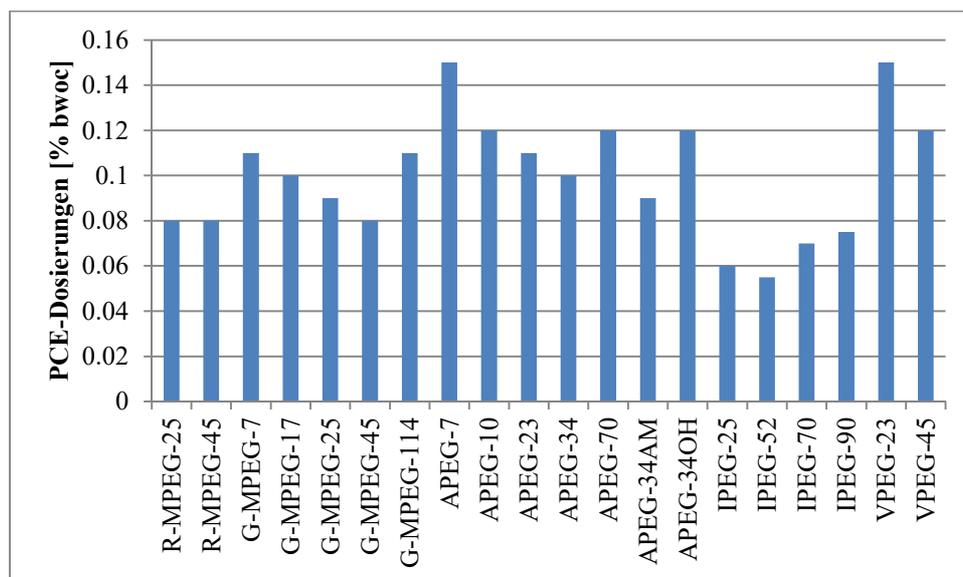


Abbildung 4-7: PCE-Dosierungen für ein Fließmaß von 26 cm, bestimmt am CEM I 32.5R unter Zugabe des Fließmittels 30 s nach dem Anmischen

Abbildung 4-7 zeigt, dass bei verzögerter Fließmittelzugabe (30 Sekunden nach dem Anmischen) wesentlich niedrigere Fließmitteldosierungen genügen. Der Trend der Dosierungen ist nun in etwa vergleichbar mit den Ergebnissen des Referenzzements CEM I 52.5N.

Offensichtlich hat die Zementhydratation in den ersten 30 Sekunden nach Wasserkontakt entscheidenden Einfluss auf die Zementkompatibilität verschiedener PCE-Fließmittel. Auch bei den anderen Zementen kann ein höheres Fließmaß bei einer verzögerten Fließmittelzugabe beobachtet werden. Besonders stark ist der Effekt bei Zementen mit sehr hohem C_3A -Gehalt (sehr stark bei CEM I 32,5 R, CEM I 42,5 R, CEM I 52.5 N und CEM I 52,5 R) und unter Verwendung der MPEG- sowie der nicht modifizierten APEG-PCEs. Lediglich bei dem Fließmittel APEG-34AM sowie den IPEG-PCEs hat der Zugabezeitpunkt einen weniger starken Einfluss auf das Fließmaß.

Die zeitliche Abhängigkeit der Fließmittelzugabe wurde am CEM I 32,5 R, CEM I 42,5 R und CEM I 52,5 R für das Fließmittel R-MPEG-25 näher untersucht. Es wurde eine konstante Dosierung von 0,10 % bwoc gewählt und das Fließmittel nach 0 s (= gelöst im Anmachwasser), 15 s, 30 s, 60 s und 120 s nach Wasserkontakt zugegeben. Die Messergebnisse sind in **Abbildung 4-8** dargestellt. Sie bestätigen, dass der Effekt der Zementinkompatibilität nach ca. 30 Sekunden verschwindet.

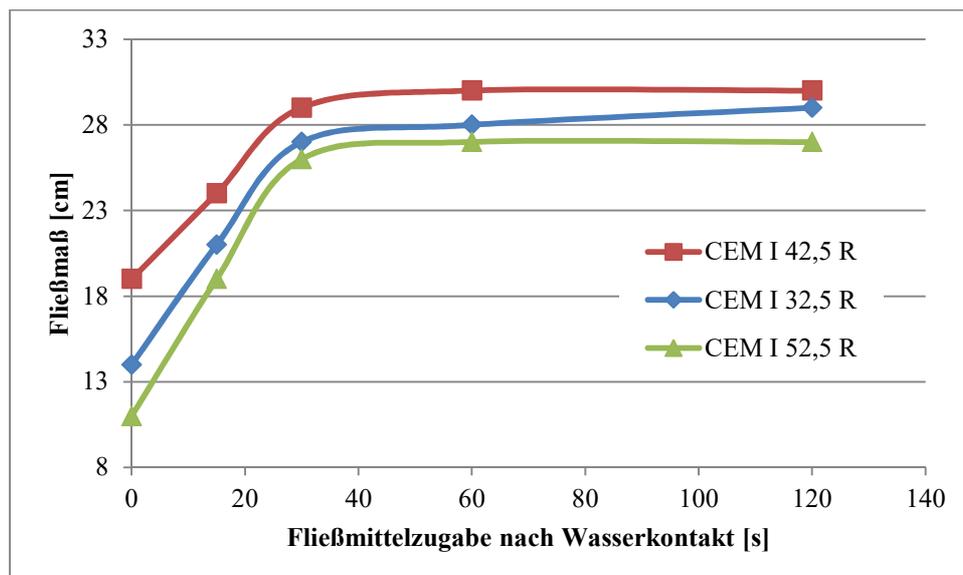


Abbildung 4-8: Abhängigkeit des Fließmaßes vom Zugabezeitpunkt des Fließmittels R-MPEG-25, gemessen am CEM I 32,5 R, CEM I 42,5 R und CEM I 52,5 R.

Bei Zementen mit niedrigem C_3A -Gehalt (CEM I 32,5 N, CEM I 42,5 R HS, CEM I 52,5 R HS und API Class G) wirkt sich der Zugabezeitpunkt des Fließmittels nur minimal auf das zu erreichende Fließmaß aus. Bei diesen Zementen verhalten sich sämtliche Fließmittel sehr ähnlich, wie in **Abbildung 4-9** dargestellt.

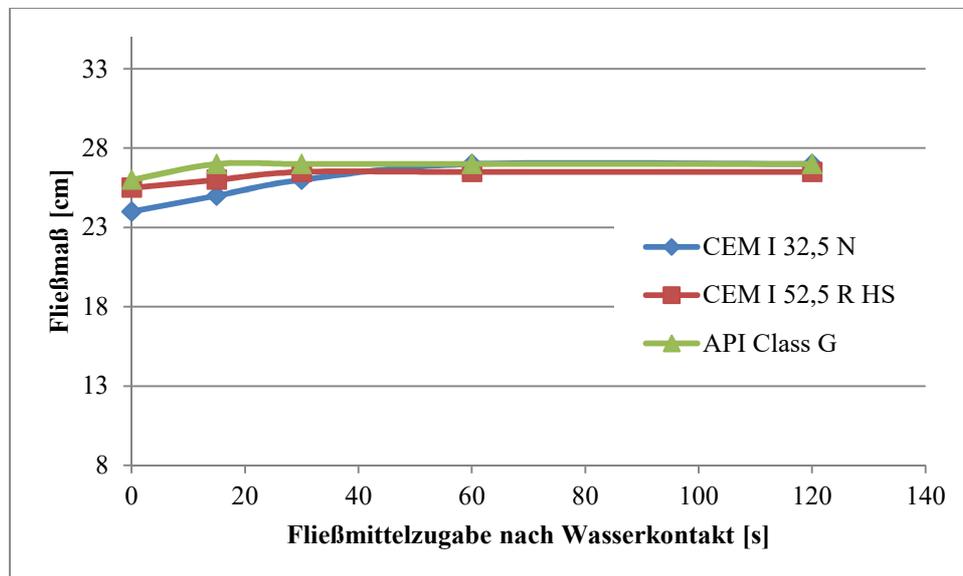


Abbildung 4-9: Abhängigkeit des Fließmaßes vom Zugabezeitpunkt des Fließmittels R-MPEG-25, gemessen am CEM I 32,5 N, CEM I 52,5 R HS und API Class G Zement.

Da in Betonwerken das Fließmittel meist nur wenige Sekunden (2-5 Sekunden) nach dem Anmachwasser zugegeben wird, kann es auch in der Praxis zu Inkompatibilitätsproblemen zwischen bestimmten Zementen und Fließmitteln kommen. Der Grund für dieses Verhalten sowie die ungewöhnlich niedrige Dosierung des APEG-34AM bei schwierig zu dispergierenden Zementen wird im Folgenden näher erläutert.

4.2.3. Adsorptionsisothermen und adsorbierte Fließmittelmengen

Die Messung der Adsorptionsisothermen erfolgt am Zement CEM I 52,5 N (Referenzzement) und dem extrem schwierig zu dispergierenden Zement CEM I 32,5 R. Die Adsorptionsisothermen werden für die Fließmittel G-MPEG-25, R-MPEG-45, G-MPEG-45, APEG-10, APEG-34, APEG-34AM, IPEG-25 und IPEG-52 bestimmt.

Für PCE-Fließmittel werden generell *Langmuir*-Isothermen erwartet [149]. Die adsorbierte Fließmittelmenge ist hauptsächlich von der anionischen Ladung der Fließmittel und deren Wechselwirkung mit initial gebildeten Hydratphasen abhängig. Hohe C_3A - und C_4AF -Werte begünstigen ebenfalls die Fließmitteladsorption. Auch eine größere Mahlfeinheit des Zements führt aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche zu höheren Fließmitteldosierungen [150].

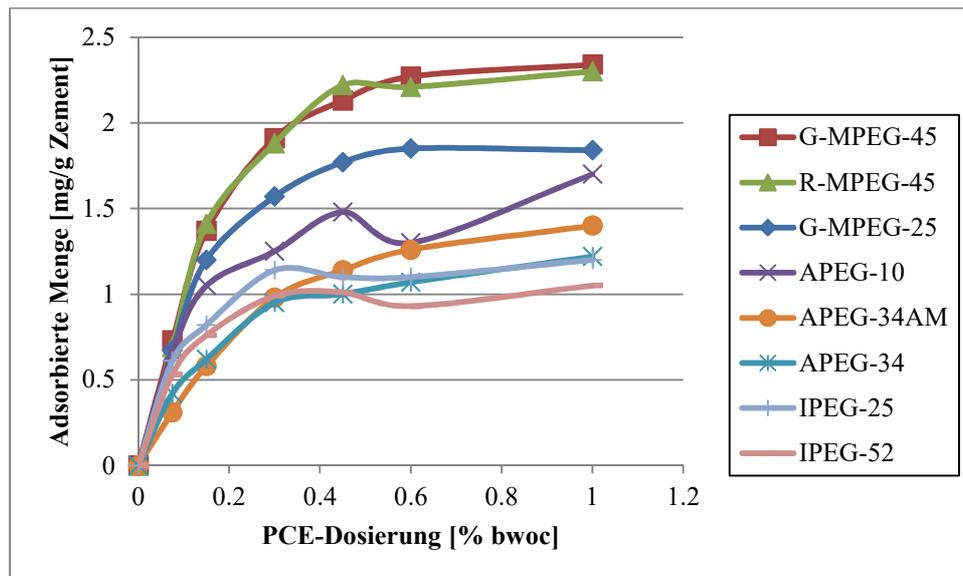


Abbildung 4-10: Adsorptionsisothermen der PCE-Fließmittel am leicht zu dispergierenden Zement CEM I 52.5 N

Wie in **Abbildung 4-10** ersichtlich, bestätigen die Adsorptionsisothermen weitestgehend den Trend für die erforderlichen Dosierungen für ein Fließmaß von 26 cm. Je geringer die adsorbierte Menge im relevanten Bereich zwischen $\sim 0,1$ und $0,2$ % bwoc, desto niedriger ist auch die erforderliche PCE-Dosierung. Diese Fließmittel können mit weniger Molekülen eine größere Oberfläche besetzen, die Dispergierwirkung setzt also bei geringeren Fließmitteldosierungen früher ein. Die Adsorptionsisothermen zeigen, dass die verhältnismäßig hohe erforderliche Dosierung der Fließmittel APEG-34 und APEG-10 auf den geringen Umsatz während der Polymerisation zurückzuführen ist. Würde man die Polymere vollständig von nicht umgesetztem Restmonomer befreien, würde man bedeutend niedrigere Dosierungen finden. Wie bereits beim mini slump Test lassen sich die Fließmittel G-MPEG-45 und R-MPEG-45 praktisch nicht unterscheiden, was bestätigt, dass es sich um nahezu identische Moleküle handelt.

Wird der sehr schwierig zu dispergierende Zement CEM I 32,5 R untersucht, ergibt sich ein völlig anderes Bild für die Adsorptionsisothermen. Bei diesem Zement ist ein sehr langes Zentrifugieren notwendig, um die Porenlösung abzutrennen, denn bei höheren Fließmitteldosierungen bildet sich ein sehr feiner Schwebstoff. Der Schwebstoff enthält sehr viel Fließmittel, sodass das Messergebnis bei nicht vollständiger Abtrennung stark verfälscht wird. Bei ausreichend langer Zentrifugation lagert sich der Schwebstoff als gelartige Schicht über dem Zementrückstand an. Bei diesem sehr feinen Schwebstoff handelt es sich um nanokristallinen Ettringit mit großen Mengen an adsorbiertem PCE-Fließmittel, wie in Kapitel 4.3 näher erläutert wird.

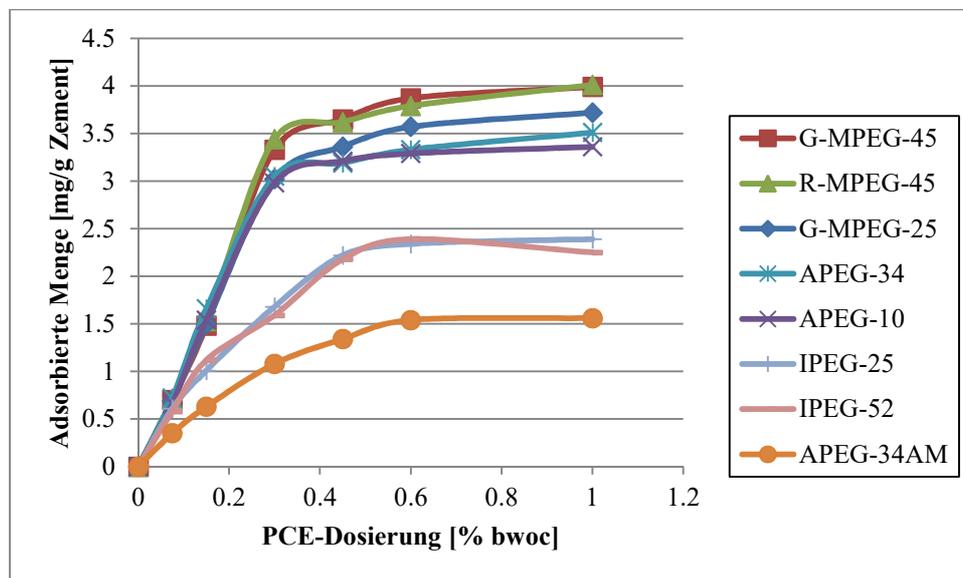


Abbildung 4-11: Adsorptionsisothermen der PCE-Fließmittel am schwer zu dispergierenden Zement CEM I 32,5 R

Bei allen Fließmitteln liegen die adsorbierten Mengen wesentlich höher als bei dem CEM I 52,5 N, obwohl der CEM I 32,5 R weniger fein gemahlen ist. Besonders bei Fließmitteln, die bei Fließmittelzugabe im Anmachwasser den CEM I 32,5 R praktisch nicht dispergieren können, findet man sehr große adsorbierte Fließmittelmengen von > 3 mg/g (vgl. **Abbildung 4-11**). Interessanterweise liegen die inkompatiblen Fließmittel bezüglich der adsorbierten Menge sehr nahe beieinander. Bis zu einer Dosierung von ca. 0,3 % bwoc befindet man sich bei diesen Fließmitteln noch im nahezu linear ansteigenden Bereich der *Langmuir*-Isotherme. In diesem Bereich adsorbieren nahezu 100 % der zugesetzten Fließmittelmoleküle. Durch die starke Affinität der Fließmittel zu diesem Zement kommt es zu der beobachteten Inkompatibilität, da bei üblichen Dosierungen nicht ausreichend viele Fließmittelmoleküle vorhanden sind, um die Oberfläche des Zements und der initial gebildeten

Hydratationsprodukte ausreichend zu besetzen. Warum jedoch auch bei höheren Dosierungen $> 0,5\%$ bzw. keine Verflüssigung beobachtet werden kann, lässt sich aus den Adsorptionsisothermen nicht erklären, da in diesem Bereich eine Sättigungsadsorption erreicht wird. Möglicherweise ist in diesem Bereich die Abtrennung des nanokristallinen Ettringits nicht vollständig, sodass die Messergebnisse verfälscht werden und die adsorbierten Mengen in Wahrheit noch höher sind.

Die beiden IPEG-PCEs IPEG-25 und IPEG-52 erreichen eine Sättigungsadsorption bei etwa $2,3\text{ mg/g}$. Gleichzeitig ist die Steigung der Adsorptionsisotherme bei niedrigen Dosierungen geringer. Dieses Verhalten erklärt die bessere Dispergierwirkung der IPEG-PCEs, denn es wird weniger Fließmittel benötigt, um die Oberfläche der Zementpartikel und initialen Hydratationsprodukte vollständig zu besetzen. Herausragend ist die besonders niedrige adsorbierte Menge des Fließmittels APEG-34AM. Mit einer Sättigungsadsorption von knapp über $1,5\text{ mg/g}$ ist diese Menge nicht wesentlich größer als beim leicht zu dispergierenden Zement CEM I 52,5 N. Bei diesem Fließmittel wird auch kein extrem feinkristalliner Ettringitniederschlag beobachtet. Es wird eine gute Verflüssigung bei niedrigen Dosierungen erreicht. Die Ursache für dieses außergewöhnliche Verhalten des APEG-34AM kann jedoch anhand der Adsorptionsisothermen nicht erklärt werden.

Ähnlich wie beim mini slump Test erhält man ein völlig anderes Bild für die Adsorptionsisothermen, wenn das Fließmittel zeitverzögert (nach 30 s) dem Zement zugegeben wird. Vergleicht man die Adsorptionsisothermen der Fließmittel G-MPEG-45, IPEG-52 und APEG-34AM, so liegen diese sehr nahe beieinander (vgl. **Abbildung 4-12**). Die adsorbierten Mengen liegen sogar unter denen des CEM I 52,5 N. Bei der verzögerten Fließmittelzugabe wird kein feinkristalliner Schwebstoff während des Zentrifugierens beobachtet. Bereits nach wenigen Minuten Zentrifugation erhält man eine komplett klare Porenlösung, unabhängig von der Fließmitteldosierung.

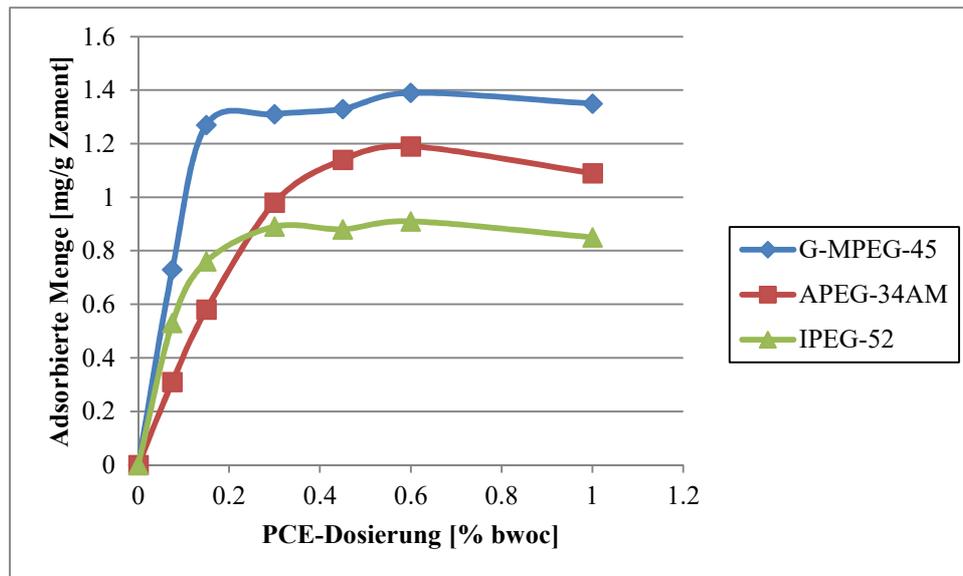


Abbildung 4-12: Adsorptionsisothermen von G-MPEG-45, APEG-34AM und IPEG-52 am Zement CEM I 32,5 R bei verzögerter Fließmittelzugabe (nach 30 s)

Anhand des mini slump Tests und der Adsorptionsisothermen zeigt sich, dass der CEM I 32,5 R seine Eigenschaften und sein Verhalten gegenüber PCE-Fließmitteln innerhalb der ersten 30 – 60 Sekunden der Hydratation extrem verändert.

Auch bei anderen Zementen mit hohem C_3A -Gehalt kann dieses Verhalten besonders am mini slump Test gut beobachtet werden. Jedoch ist nicht nur der C_3A -Gehalt alleine für diesen Effekt verantwortlich, denn der Referenzzement CEM I 52,5 N enthält mit ca. 8 M.-% ebenfalls sehr viel C_3A , ist aber dennoch leicht zu dispergieren.

Während der Gewinnung der Porenlösung durch Zentrifugation zur Messung der Adsorptionsisothermen wurde sehr oft der sehr feinkristalline Ettringitniederschlag beobachtet. Inwieweit dieser im Zusammenhang mit der Zementunverträglichkeit einiger PCE Fließmittel steht, wird im Folgenden näher erläutert.

4.3. Zementunverträglichkeit einiger PCEs

Besonders bei der Durchführung des mini slump Tests an verschiedenen Zementen zeigen sich sehr unterschiedliche Dosierungen zwischen den Fließmitteln. Wie bereits erwähnt, versagen einige Fließmittel sogar vollständig darin bestimmte Zemente zu dispergieren, wenn das Fließmittel im Anmachwasser gelöst wird. Setzt man das Fließmittel verzögert zu (hier reichen bereits wenige Sekunden!), verschwindet dieser Effekt und alle hier betrachteten Fließmittel dispergieren die Zemente vergleichbar gut. Diese Beobachtung legte den Schluss nahe, dass sich die Hydratation eines Zements innerhalb der ersten Sekunden nach Wasserkontakt massiv auf die Leistungsfähigkeit von PCE-Fließmitteln auswirkt.

Bei der Gewinnung von Porenlösung zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen wurde besonders bei dem CEM I 32,5 R bei höheren Fließmitteldosierungen stets ein sehr feiner Schwebstoff beobachtet. Um diesen abzutrennen, musste für mindestens 30 Minuten bei 10.000 g zentrifugiert werden, was auf extrem kleine Partikel hindeutete. Bei ausreichend langem Zentrifugieren lagert sich der Schwebstoff als nahezu transparente, gelartige Schicht auf dem Zementrückstand ab. Die Zusammensetzung des Gels wird nun näher untersucht.

4.3.1. Einfluss der Fließmittel auf die frühe Ettringitkristallisation im Zement

Die Analytik des äußerst feinkristallinen Schwebstoffes erwies sich anfangs als sehr schwierig. Durch ausreichend lange Zentrifugation ist ein Abtrennen des Schwebstoffes möglich. Da unter normaler Erdbeschleunigung auch keine Sedimentation des kolloidalen Schwebstoffes eintritt, lässt sich die extrahierbare Menge signifikant steigern, indem man den Zementleim mit einem hohen W/Z-Wert von 0,5 und einer hohen Fließmitteldosierung von 1,0 % bzw. anmischt. Ein solcher Zementleim zeigt eine starke, jedoch erwünschte Sedimentation des Feststoffanteils. Der Zementklinker sedimentiert unter diesen Bedingungen sehr rasch, sodass sich der feinkristalline Schwebstoff in dem „Blutwasser“ stark anreichert. Wird das „Blutwasser“ aufgenommen und zentrifugiert, lassen sich große Mengen des gelartigen Ettringits extrahieren.

Die ersten Versuche wurden mit CEM I 32,5 R durchgeführt, da hier die größte Menge an Gel extrahiert werden kann (vgl. **Abbildung 3-12**). Ein Messen des Feststoffgehalts des Gels liefert einen reproduzierbaren Wert von ca. 85 M.-%, unabhängig vom eingesetzten Fließmittel. Ohne Fließmittel wurde dieses Gel niemals gefunden. Bereits sehr früh wurde Ettringit als möglicher Bestandteil des Gels vermutet. Ein Nachweis sollte über Röntgendiffraktometrie erfolgen. Es konnten jedoch bei den ersten Messungen keinerlei Signale gefunden werden, wie in **Abbildung 4-13** dargestellt.

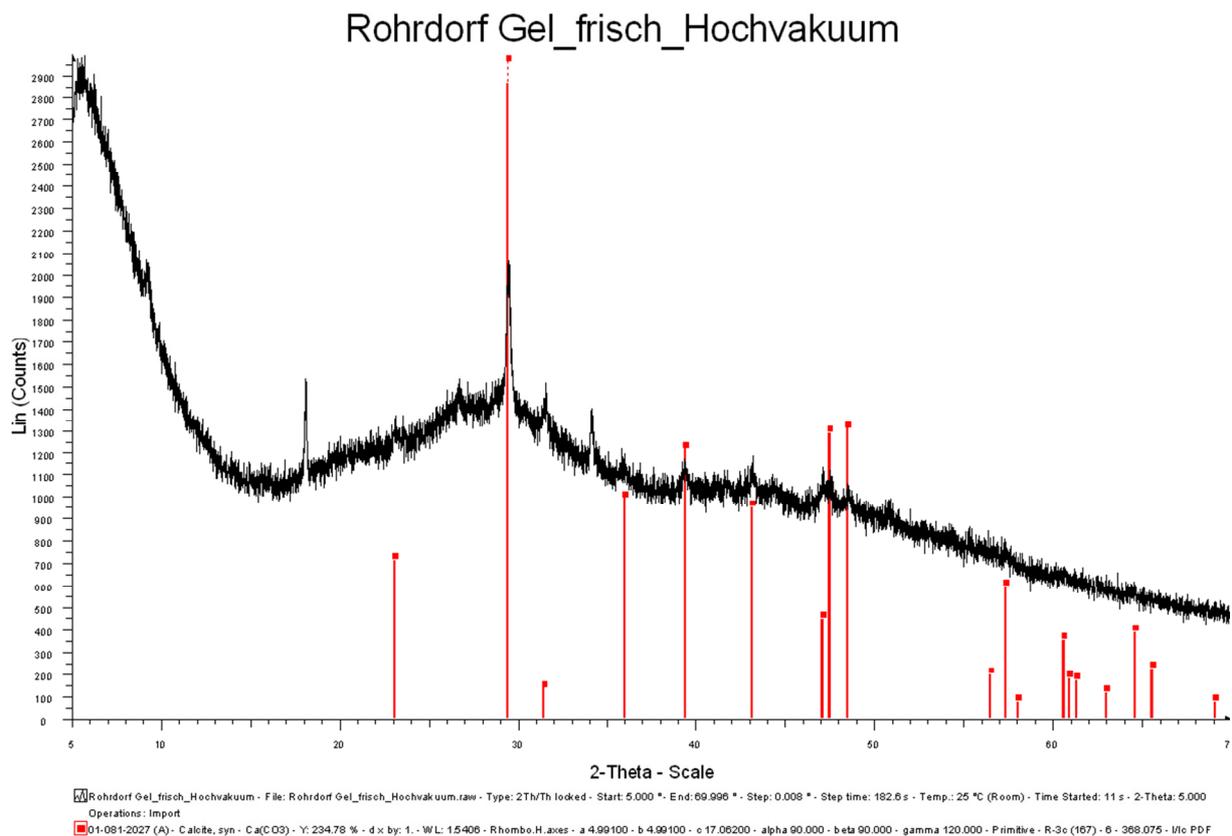


Abbildung 4-13: Diffraktogramm des gefriergetrockneten Gels aus CEM I 32,5 R und Fließmittel R-MPEG-25. Es sind nur schwache Signale von Calcit zu erkennen.

Der Grund war die Probenaufbereitung: Das Gel wurde nach dem Abtrennen aus dem Zentrifugenröhrchen bei einem Druck von 0,37 hPa für 24 Stunden gefriergetrocknet. Durch die extrem kleine Partikelgröße reicht bereits dieses Vakuum aus, dass Ettringit vollständig zu Metaettringit, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$, dehydriert [139]. Metaettringit ist vollständig röntgenamorph und kann daher nicht durch Röntgendiffraktometrie gefunden werden. Eine rasche Dehydratation zu Metaettringit findet bei gedrunenen Kristallen nur bei höheren Temperaturen und reduziertem Druck statt [139]. Bei ausreichend langer Dauer im

Hochvakuum wird die Dehydratation bereits bei Raumtemperatur erreicht [151] [152]. Durch die extrem geringe Kristallgröße des Ettringits in der Gelphase aus Zement reicht offenbar bereits ein Feinvakuum von 0,37 hPa aus, um eine vollständige Dehydratation des Ettringits innerhalb weniger Stunden zu erreichen.

Bei den weiteren Versuchen wurde das Gel nicht mehr im Vakuum gefriergetrocknet, sondern bei Normaldruck (~ 960 hPa) und 30 °C unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 50 % getrocknet. Unter diesen Bedingungen erfolgt keinerlei Dehydratation des Ettringits. Eine erneute Analyse des Gels mittels Röntgendiffraktometrie bestätigte, dass es sich um praktisch reinen Ettringit handelt (vgl. **Abbildung 4-14**).

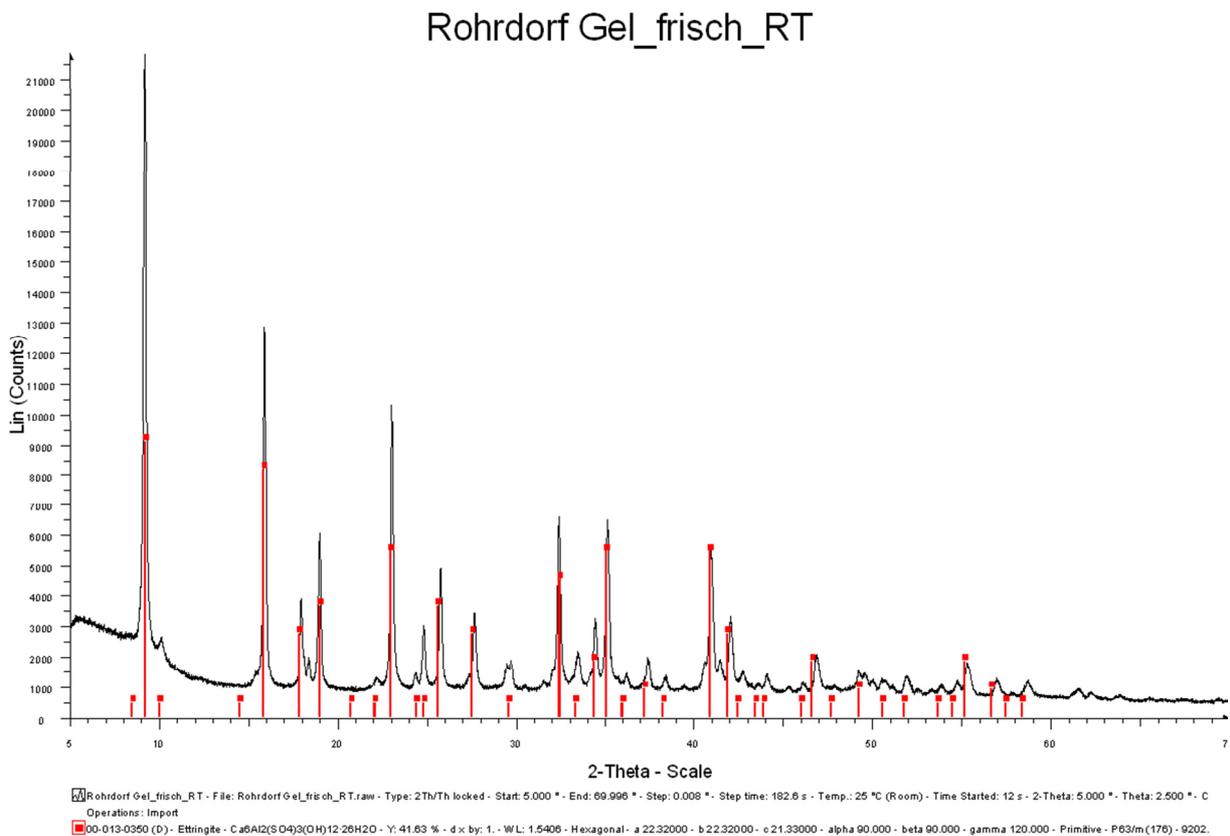


Abbildung 4-14: Röntgendiffraktogramm des Gels aus CEM I 32,5 R und Fließmittel R-MPEG-25 nach schonender Trocknung bei 30 °C und 50 % relativer Luftfeuchte unter Normaldruck

Der Ettringit kann auch gut über Thermogravimetrie nachgewiesen werden. Ettringit mit der Formel $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ enthält 32 Mol Kristallwasser, was ca. 46 Gewichtsprozent entspricht. Ettringit ist daher eines der Mineralien mit dem höchsten bekannten Kristallwassergehalt. Die Dehydratation zu Metaettringit verläuft stufenweise,

nach [152] sinkt der Kristallwassergehalt bereits an trockener Luft und Raumtemperatur auf 28 bis 30 Mol. Das röntgenamorphe Verhalten wird jedoch erst bei stärkerer Dehydratation ab einem Kristallwassergehalt von ~ 12 Mol beobachtet.

Die thermogravimetrische Charakterisierung wurde sowohl für das gefriergetrocknete Gel als auch für das schonend getrocknete Gel durchgeführt. Die Probe wurde hierzu innerhalb von 100 Minuten auf 1000 °C erhitzt (10 °C/min). Entweichende Gase wurden mittels Massenspektroskopie nachgewiesen. Da die Zusammensetzung des Gels (Ettringit) bereits aus der Röntgendiffraktometrie bekannt war, wurden im Massenspektrometer nur die Massen 18 u (H_2O) und 44 u (CO_2) betrachtet. Da die Probe an Luft erhitzt wird, verbrennen organische Bestandteile bei höherer Temperatur unter Bildung von CO_2 , sodass die adsorbierte Fließmittelmenge auf dem nanokristallinen Ettringit über den CO_2 -Verlust der Probe abgeschätzt werden kann.

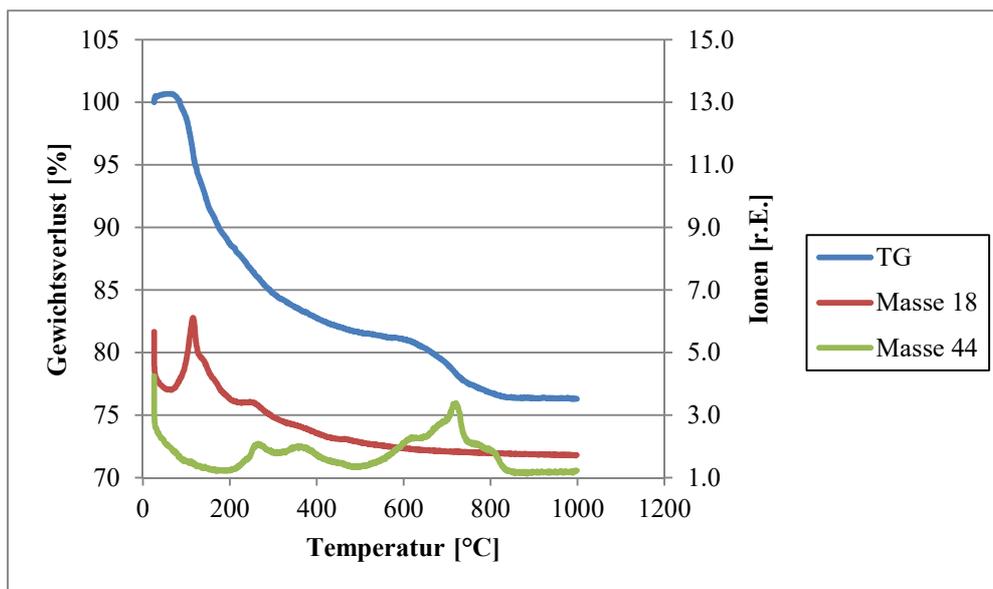


Abbildung 4-15: Thermogravimetrische Analyse mit Massenspektroskopie der entstehenden Gase des gefriergetrockneten Gels aus CEM I 32,5 R und Fließmittel R-MPEG-25

Abbildung 4-15 zeigt die TG-MS-Analytik des gefriergetrockneten Gels. Bis zu einer Temperatur von 200 °C kann die Abspaltung von Kristallwasser beobachtet werden. Der Masseverlust durch Wasserabspaltung beträgt jedoch nur etwa 10-15 M.-% anstatt der theoretischen 46 M.-%. Diese Messung zeigt, dass der Ettringit tatsächlich bereits durch das Vakuum der Gefrier Trocknung weitestgehend dehydratisiert ist. Die Probe wurde nach dem Gefrier Trocknen an Luft gelagert, demnach fand unter diesen Raumbedingungen ($\sim 50\%$ relative Luftfeuchtigkeit) keine Rehydratation zu Ettringit statt. Gemäß Literatur wird eine

Rehydratation des Metaettringits zu Ettringit ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von $\sim 80\%$ beobachtet [139].

Einen Hinweis auf die adsorbierte Fließmittelmenge liefert die aufgezeichnete CO_2 -Abspaltung, welche ab ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt. Zuerst zersetzen sich die Polyglycole (relativ instabile Polyether) der PCE-Seitenketten ($200 - 400\text{ }^\circ\text{C}$). Ab einer Temperatur von ca. $550\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt die Verbrennung des wesentlich stabileren PCE-Rückgrats (im weitesten Sinne ein Polyolefin). Der Masseverlust durch CO_2 -Abspaltung beträgt in erster Näherung ca. 10 M.-% . Das gefriergetrocknete Gel bestand demnach zu ca. 90% aus Metaettringit und zu 10% aus adsorbiertem PCE, schließt man weitere Verunreinigungen aus.

Analysiert man das unter Raumbedingungen getrocknete Gel mittels Thermogravimetrie, zeigt sich eine wesentlich größere Menge an Kristallwasser, wie in **Abbildung 4-16** dargestellt ist.

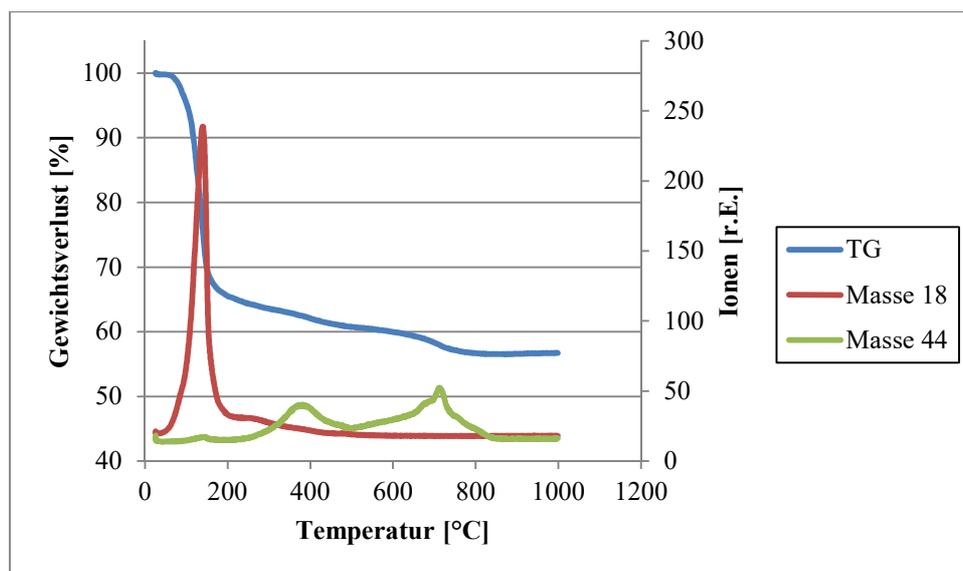


Abbildung 4-16: TG-MS Analytik des Gels aus CEM I 32,5 R und Fließmittel R-MPEG-25, welches unter schonenden Bedingungen getrocknet wurde.

Die Wasserabspaltung erfolgt wieder bis zu einer Temperatur von ca. $200\text{ }^\circ\text{C}$. Der Massenverlust durch Wasser beträgt nun ca. 35 M.-% . Für einen vollständig hydratisierten Ettringit mit einem Kristallwassergehalt von 32 Mol würde man einen Massenverlust von 46 M.-% erwarten. Selbst unter den sehr schonenden Trocknungsbedingungen bei $30\text{ }^\circ\text{C}$, Raumdruck und ca. 50% relative Luftfeuchtigkeit hat der extrem feinkristalline Ettringit aus der Zementextraktion bereits einige Mol Kristallwasser verloren.

Die Analyse des CO₂-Signals zeigt, dass auch hier wieder knapp 10 % Massenverlust durch das Verbrennen organischer Komponenten verursacht wird. Es ist auch wieder die zweistufige CO₂-Freisetzung erkennbar, welche wie bisher auf die unterschiedliche Zersetzungstemperatur der PCE-Bestandteile zurückzuführen ist. Bedenkt man, dass aus 300 g CEM I 32,5 R bis zu 5 g schonend getrocknetes Gel extrahiert werden können und es sich bei den ca. 5 g nur um einen Bruchteil des tatsächlich gebildeten Ettringits handelt, lassen sich sehr leicht die enormen Mengen an verbrauchtem Fließmittel erklären. Selbst 5 g des Gels enthalten nach der TG-MS-Analyse bereits 500 mg PCE, was 0,17 % der Zementmasse entspricht. Diese Fließmittelmenge wird bei einfach zu dispergierenden Zementen für ein Fließmaß von 26 cm bei einem W/Z-Wert von 0,3 benötigt. Durch die enorme PCE-Aufnahme des feinkristallinen Ettringits reicht das Fließmittel bei diesen Zementen nicht mehr zur vollständigen Dispergierung aus, was das Versagen bestimmter Fließmittel erklärt.

Die Kristallgröße im Gel kann mittels dynamischer Lichtstreuung nicht zuverlässig ermittelt werden, da immer Reste von Zementklinker darin zurückbleiben, was die Messung verfälscht. Ein Betrachten des Gels unter dem Elektronenmikroskop bestätigt jedoch die Zusammensetzung aus nanoskaligen Ettringitkristallen.

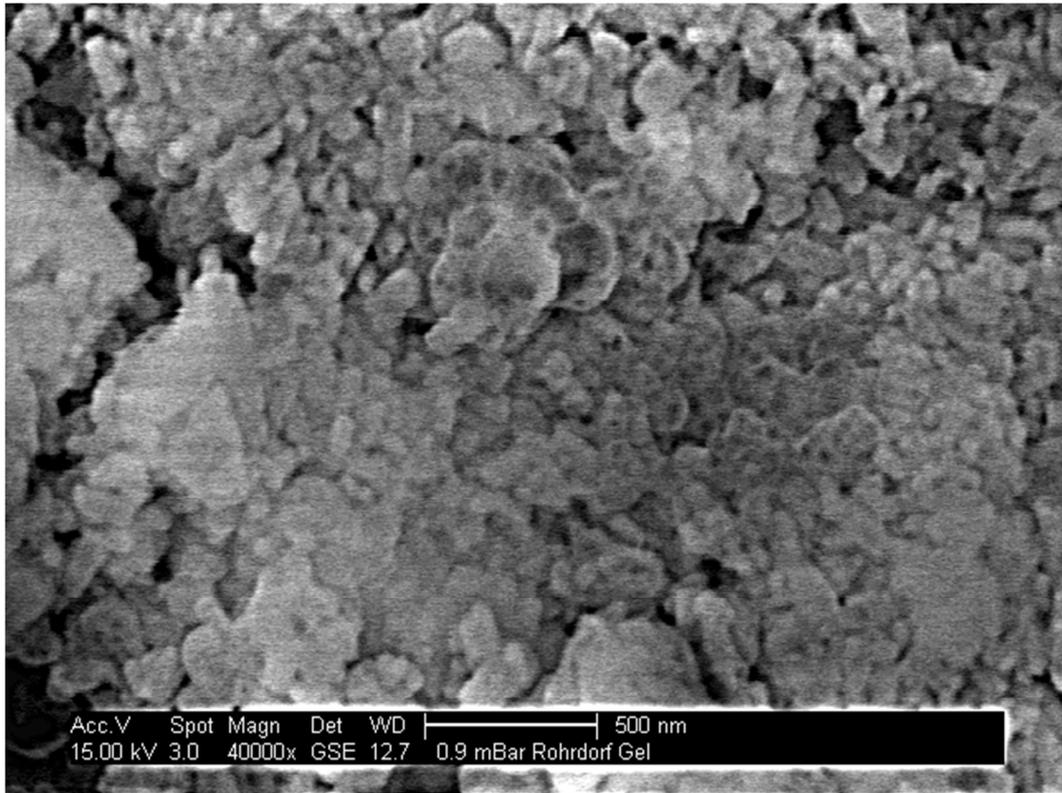


Abbildung 4-17: SEM-Aufnahme des feinkörnigen, nanoskaligen Ettringits aus CEM I 32,5 R und Fließmittel R-MPEG-25. Größere Partikel sind auf Reste des Zementklinkers zurückzuführen.

Abbildung 4-17 zeigt feinkörnige, nanoskalige Partikel im Gel. Durch starke Aufladungseffekte, verursacht durch den Elektronenstrahl und der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Ettringits ist eine bessere Auflösung nicht möglich. Ein feineres Verteilen des Pulvers auf dem Probenträger erwies sich als schwierig, da durch den hohen PCE-Anteil ein stärkeres Agglomerieren während der Trocknung auftrat. Ein direktes Aufbringen des feuchten Gels auf den Probenträger war durch den sehr hohen Feststoffgehalt von ca. 85 % nicht erfolgreich. Ein weiteres Problem war die fortschreitende Dehydratation des Ettringits unter den Vakuumbedingungen sowie dem starken Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops. Bei längerer Betrachtung der gleichen Stelle wurde das Bild zusehends unscharf und der Ettringit schien sich zu zersetzen.

Da in Zementleimen ohne PCE die Gelphase niemals gefunden wurde, kann davon ausgegangen werden, dass verschiedene Fließmittel massiven Einfluss auf das Kristallisationsverhalten bzw. die Morphologie von Ettringit haben. Der Einfluss verschiedener Fließmittel auf die Ettringitkristallgröße lässt sich an Zementleimen, die nicht bluten, aus den oben genannten Gründen nur schwer verfolgen. Es ist auch nicht ersichtlich, wann (d.h. wie schnell) die Ettringitkristallisation erfolgt. Da die gefundenen Ettringitkristalle

in der Porenlösung dispergiert und nicht auf den Oberflächen der verschiedenen Klinkerphasen adsorbiert sind oder nachweislich aus diesen herauswachsen wird davon ausgegangen, dass der nanokristalline Ettringit aus der Porenlösung durch Übersättigung gefällt wird.

Die Ettringitkristallisation soll deshalb an einem verdünnten, synthetischen System untersucht werden, wodurch sich die analytischen Prozesse durch die Abwesenheit von Verunreinigungen wesentlich vereinfachen. Dieses Verfahren wird nun näher erläutert.

4.3.2. Überprüfen der Ergebnisse an synthetischem Ettringit

An synthetischem Ettringit lässt sich der Einfluss von PCE-Fließmitteln auf das Kristallisationsverhalten wesentlich einfacher untersuchen als am Zementleim. Ettringit kann nach [140] durch Zusammenfügen stöchiometrischer Mengen an Aluminiumsulfat und Calciumhydroxid gefällt werden. Die Ettringitfällung ist immer quantitativ, da die Löslichkeit von Ettringit in schwach alkalischem Wasser ($\text{pH} \geq 9$) vernachlässigbar gering ist, das Löslichkeitsprodukt beträgt $10^{-44,8}$ (zum Vergleich: $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $4 \cdot 10^{-38}$) [153] [154]. Die Fällung kann problemlos in Anwesenheit von PCE-Fließmitteln erfolgen, indem das Fließmittel zusammen mit der Aluminiumsulfat-Lösung vorgelegt wird. Wichtig ist hierbei, dass die Fließmittellösung immer auf einen neutralen bis schwach basischen pH-Wert (7 - 9) eingestellt ist. Würde man das Fließmittel in protonierter Form zusetzen, würde die Ettringitfällung bei dem niedrigen pH-Wert unterbleiben. Ettringit reagiert besonders empfindlich auf Säuren und beginnt sich bereits bei einem pH-Wert < 9 aufzulösen. Der für die quantitative Fällung notwendige hohe pH-Wert von mindestens 12 wird durch Zugabe der gesättigten Calciumhydroxid-Lösung erreicht ($\text{pH} = 12,6$).

Die sichtbare Ettringitfällung beginnt bereits ca. 10 Sekunden nach dem Vereinigen der Aluminiumsulfat- und Calciumhydroxid-Lösungen, was an einer Trübung der Mischung erkennbar ist. In einigen Fällen kann unmittelbar nach dem Mischen der Lösungen kurzzeitig eine Trübung beobachtet werden, die jedoch innerhalb von Sekunden wieder verschwindet. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Aluminiumhydroxid, das jedoch unter Bildung von Aluminat rasch wieder in Lösung geht. Das zeitliche Auftreten des ersten Ettringitniederschlags erfolgt unabhängig von der Anwesenheit und Art des PCE-Fließmittels.

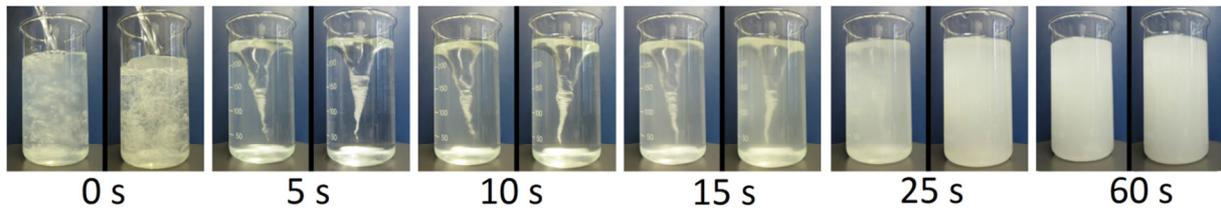


Abbildung 4-18: Verlauf der synthetischen Ettringitfällung ohne PCE (jeweils links) und mit PCE (jeweils rechts): Aufnahmen im Moment des Zusammenfügens (0s), nach 5 s, nach 10 s, nach 15 s, nach 25 s und nach 60 s

Der Ablauf der Ettringitfällung ist als Bildfolge in **Abbildung 4-18** dargestellt. Die jeweils linke Probe ist die Referenzprobe ohne Fließmittel, die jeweils rechte Probe enthält das Fließmittelpolymer R-MPEG-25. Unmittelbar während dem Vereinigen der Aluminiumsulfat- und Calciumhydroxid-Lösung ist bei beiden Proben eine schwache Trübung durch möglicherweise ausfallendes Aluminiumhydroxid zu erkennen (linkes Bild, 0 s). Dieser Niederschlag geht nach ca. 5 Sekunden wieder vollständig in Lösung, sodass nun klare Lösungen vorliegen (5 s). Nach weiteren 5 Sekunden ist in beiden Fällen eine erste, leichte Trübung durch die beginnende Ettringitfällung zu erkennen (10 s). Da sich beide Lösungen etwa mit der gleichen Geschwindigkeit trüben, kann davon ausgegangen werden, dass das Fließmittel keinen Einfluss auf die Kristallisationsgeschwindigkeit hat (15 s). Nach etwa 20 Sekunden ist jedoch bereits mit bloßem Auge ein Unterschied in der Kristallgröße feststellbar. Trotz starkem Rühren sind bei der Probe ohne PCE größere Kristalle sichtbar und die Lösung ist etwas weniger milchig als die Probe mit PCE, welche homogen erscheint (25 s). Nach ca. 45 Sekunden ist die Ettringitkristallisation vollständig abgeschlossen und es ist keine optische Änderung der Suspension mehr zu erkennen (60 s). Auch zu dieser Zeit sind die unterschiedlichen Kristallgrößen leicht mit bloßem Auge unterscheidbar. Besonders eindrucksvoll wirken sich die sehr unterschiedlichen Kristallgrößen auf die Sedimentationsgeschwindigkeit aus: Wird der Magnetrührer abgeschaltet, sedimentieren die großen, gedrunenen Kristalle der Probe ohne Fließmittel innerhalb ca. 60 Sekunden vollständig und bilden einen Bodensatz mit klarer überstehender Lösung (**Abbildung 4-19**).



Abbildung 4-19: Suspensionen von synthetischem Ettringit, erhalten durch Fällung ohne PCE (links) und mit PCE (rechts) nach Stehenlassen für 2 Minuten. Die großen Kristalle aus der Fällung ohne PCE haben sich vollständig am Boden des Gefäßes abgesetzt, während die Nanokristalle in Gegenwart von PCE gleichmäßig suspendiert bleiben.

Die nanokristalline Ettringitdispersion aus der Fällung in Anwesenheit von Fließmittel hingegen ist über mehrere Wochen stabil. Wie in **Abbildung 4-19** gezeigt behält diese Suspension ihr milchiges Aussehen dauerhaft. Mit bloßem Auge sind auch nach langer Lagerzeit keine Kristalle und kein Bodensatz erkennbar, sodass auch eine *Ostwald*-Reifung innerhalb dieser Zeit unwahrscheinlich ist [155] [156].

Die Analyse beider Produkte mittels Röntgendiffraktometrie zeigt keinerlei Unterschiede zwischen den Fällungen mit und ohne Fließmittel. In beiden Fällen wird reiner Ettringit gebildet. Lediglich die Signalbreite ist bei der Fällung in Anwesenheit von PCE etwas größer, was auf die wesentlich kleineren Kristalle hindeutet. Die Diffraktogramme des synthetischen Ettringits sind in **Abbildung 4-20** und **Abbildung 4-21** dargestellt. Man erkennt keine nennenswerten Unterschiede zum Diffraktogramm des nanokristallinen Ettringits aus Zementleim (**Abbildung 4-14**).

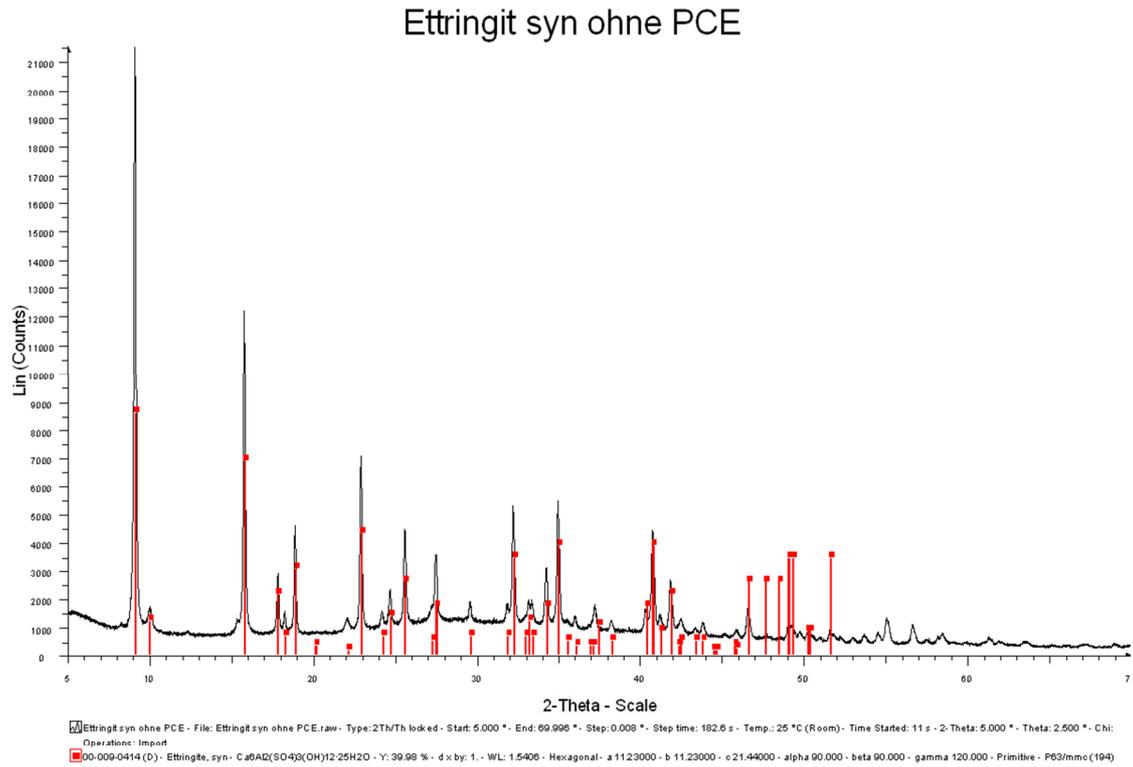


Abbildung 4-20: Röntgendiffraktogramm des synthetischen Ettringits, gefällt in Abwesenheit von Fließmittel

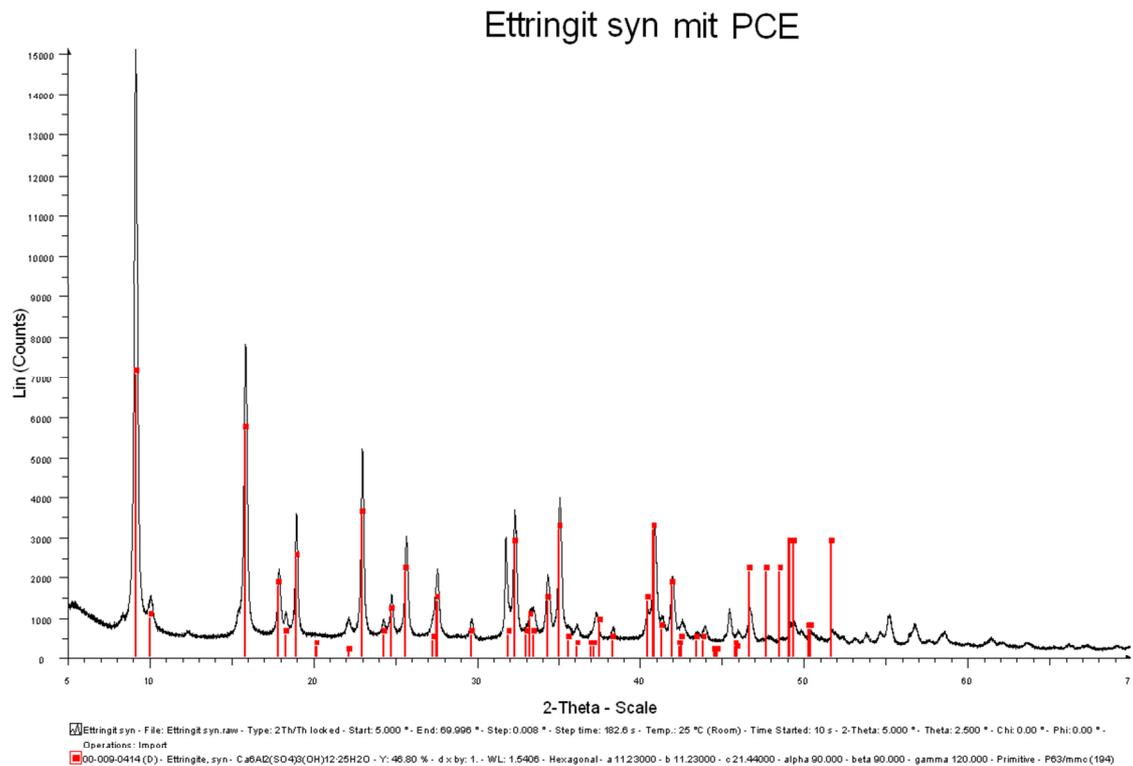


Abbildung 4-21: Röntgendiffraktogramm von synthetischem Ettringit, gefällt in Anwesenheit des Fließmittels R-MPEG-25

Da während der Fällung des synthetischen Ettringits keinerlei Verunreinigungen anwesend sind und es sich um eine sehr verdünnte Suspension handelt, ist die Größenbestimmung der Kristalle mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) möglich. Hierzu wurde die Ettringitsuspension direkt aus der Fällung verwendet und ohne weitere Aufreinigung vermessen. Die Messung ist nur bei Ettringitsuspensionen möglich, welche in Anwesenheit von Fließmitteln hergestellt wurden. Die starke Sedimentation macht eine Messung der Referenzprobe ohne PCE mittels DLS unmöglich. Diese Probe wurde deshalb mittels Lasergranulometrie vermessen. Der gefundene d_{50} -Wert liegt wie erwartet im Mikrometerbereich von 10 μm . In Anwesenheit von Fließmittel werden bedeutend kleinere Werte gemessen. Es wurde immer die gleiche PCE-Konzentration eingesetzt. Die Messwerte verschiedener PCEs sind in **Tabelle 4-4** zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Einfluss verschiedener PCE-Fließmittel auf die Kristallgröße von synthetischem Ettringit

Polymer	Kristallgröße des synthetischen Ettringits Durchmesser [nm]
Referenz (ohne Fließmittel)	ca. 10.000 (Lasergranulometer)
R-MPEG-25	613 \pm 11
R-MPEG-45	714 \pm 18
G-MPEG-7	718 \pm 14
G-MPEG-25	669 \pm 19
G-MPEG-45	706 \pm 10
APEG-7	1.322 \pm 97
APEG-34	1.536 \pm 38
APEG-34AM	2.050 \pm 65
APEG-34OH	1.327 \pm 48
IPEG-25	1.720 \pm 93
IPEG-52	1.820 \pm 102

Man erkennt, dass alle PCEs die Kristallgröße des synthetischen Ettringits deutlich beeinflussen. Besonders kleine Kristalle werden in Anwesenheit von Fließmitteln auf MPEG-Basis erzeugt, ihre Größen liegen zwischen 600 und 800 nm. Übliche APEG-PCEs weisen etwas größere Kristalle mit Durchmessern von ca. 1.400 nm auf, während IPEG-PCEs mit durchschnittlichen Kristallgrößen von 1.800 nm noch höher liegen. Die größten Ettringit-Kristalle (2.050 nm) werden in Anwesenheit des Fließmittels APEG-34AM gemessen.

Zusätzliche Versuche ergaben, dass bereits relativ geringe Variationen in der chemischen Struktur der Fließmittel einen großen Einfluss auf die Kristallgröße des synthetischen

Ettringits ausüben können. Alle bisher beschriebenen Fließmittel waren in ihrer chemischen Struktur so optimiert, dass sie eine sehr hohe Dispergierwirkung bei niedrigen Dosierungen erreichten. Weicht man von dieser optimalen Struktur ab wie z.B. mit dem Polymer 45PC6 (ein MPEG-PCE mit 45 EO-Einheiten in der Seitenkette und einem Molverhältnis von Methacrylsäure zu MPEG-Ester von 6:1 anstelle von 7,9:1 des bisher verwendeten), so werden bereits wesentlich größere Kristalle von ca. 3,6 μm gefunden. Bei der Synthese des Polymers 45PC6 wurde jedoch eine neue Makromonomer-Probe eingesetzt, weshalb der Unterschied in der Kristallgröße möglicherweise auch darauf zurückzuführen ist. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass schwach vernetzte Fließmittel eine höhere Zementkompatibilität aufweisen [157]. Möglicherweise führt ein höherer Diester-Gehalt im neuen Makromonomer zu einer leichten Vernetzung der Fließmittelmoleküle und damit einhergehend zu einer besseren Zementkompatibilität. Dieser Zusammenhang wurde hier jedoch nicht näher untersucht.

Die dynamische Lichtstreuung geht immer von sphärischen Partikeln aus. Da es sich bei Ettringit um nadelförmige Kristalle handelt, sind die gemessenen Werte mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet. Dennoch lassen sich aus den gemessenen Partikeldurchmessern die spezifischen Oberflächen der verschiedenen Ettringitkristalle grob abschätzen. Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wird eine Dichte von 1,77 g/cm^3 für Ettringit verwendet [158], die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-5** dargestellt.

Tabelle 4-5: Zusammenhang zwischen Partikeldurchmesser und spezifischer Oberfläche von Ettringit

Durchmesser [nm]	Oberfläche [μm^2]	Volumen [μm^3]	Anzahl Partikel je μm^3 [1/ μm^3]	Anzahl Partikel je mg [1/mg]	Spezifische Oberfläche [m^2/g]
2.000	12,56	4,19	0,24	$0,14 \cdot 10^9$	1,76
1.500	7,07	1,77	0,56	$0,32 \cdot 10^9$	2,26
1.000	3,14	0,52	1,92	$1,08 \cdot 10^9$	3,39
800	2,01	0,27	3,70	$2,09 \cdot 10^9$	4,20
600	1,13	0,11	9,10	$5,14 \cdot 10^9$	5,81
400	0,50	0,03	33,33	$18,83 \cdot 10^9$	9,42

Anhand der theoretischen Berechnung der spezifischen Oberfläche erkennt man sehr gut, dass besonders kleine Partikel unter 1 μm sehr große Oberflächen besitzen und daher entsprechend große Mengen an PCE adsorbieren können. Diese Eigenschaft erklärt, weshalb die MPEG-PCEs bei der Dispergierung des CEM I 32,5 R große Schwierigkeiten haben und die erforderlichen Dosierungen sehr hoch sind.

Da bei den Partikelgrößenmessungen mittels dynamischer Lichtstreuung und bei der theoretischen Berechnung der spezifischen Oberfläche immer sphärische Partikel angenommen werden, wird die tatsächliche Morphologie der Ettringitkristalle mittels Elektronenmikroskop näher untersucht.

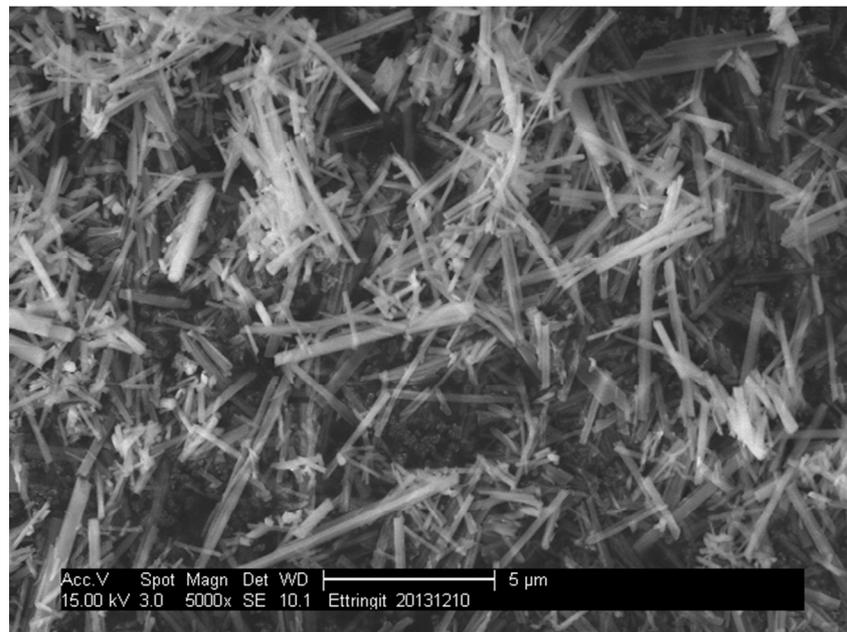


Abbildung 4-22: SEM-Aufnahme des synthetischen Ettringits in Abwesenheit von Fließmittel

Abbildung 4-22 zeigt die bekannte, nadelförmige Morphologie der Ettringitkristalle, welche in Abwesenheit von Fließmittel gefällt wurden. Die Kristalle sind groß genug, um die hexagonale Morphologie erkennen zu lassen. Die Länge der Kristalle liegt zwischen ca. 3 und 7 μm , die Dicke um ca. 500 nm. Offensichtlich sind die Messwerte des Lasergranulometers mit einem d_{50} -Wert von ca. 10 μm etwas größer als die optische Messung mittels Elektronenmikroskop. Vermutlich ist eine Agglomeration der Ettringitkristalle, welche nicht durch die Ultraschalldispersion des Lasergranulometers verhindert werden kann, für den höheren Wert verantwortlich.

Ein überraschendes Ergebnis liefert die SEM-Aufnahme des feinkristallinen Ettringits, welcher in Anwesenheit des Fließmittels R-MPEG-25 gefällt wurde. Die Ettringitkristalle sind dort noch deutlich kleiner, als die DLS Messung vermuten ließ.

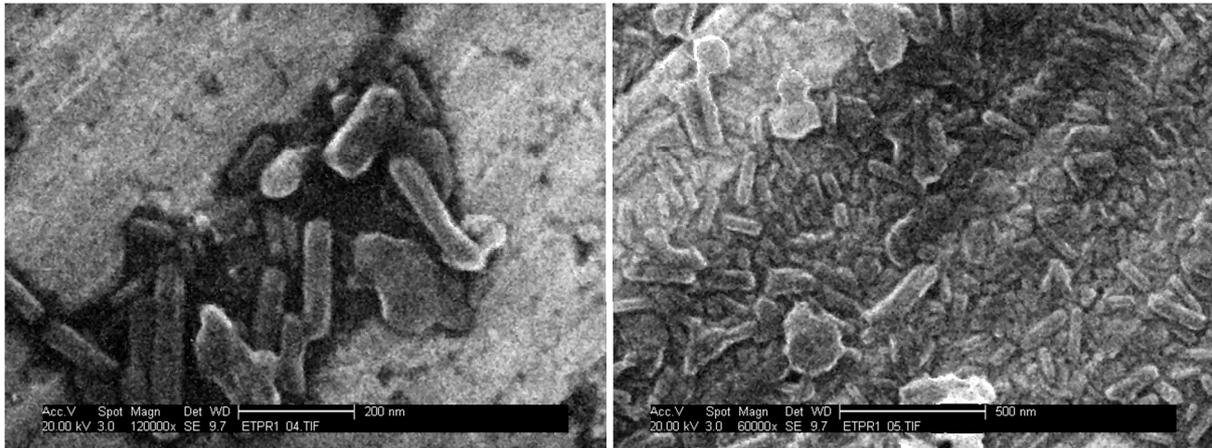


Abbildung 4-23: Nanoskalige, synthetische Ettringitkristalle, wie sie in Anwesenheit des Fließmittels R-MPEG-25 entstehen. Die hexagonale Morphologie verschwimmt durch den starken Elektronenstrahl.

Die Länge der sehr feinen Kristalle beträgt nur ca. 200 nm, bei einer Dicke von ca. 20-40 nm. Vermutlich ist wie beim Lasergranulometer die mittels DLS gemessene Partikelgröße auf Agglomeration der Ettringitkristalle zurückzuführen. Aufgrund des Vakuums in der Messkammer des Elektronenmikroskops und des starken Elektronenstrahls sind keine Details auf der Oberfläche des Ettringits zu erkennen. Man sieht deutlich elektrostatische Aufladungen (helle Bereiche) an den Kanten der Kristalle. Aus diesem Grund geht auch die hexagonale Struktur des Ettringits zum Teil verloren. Ähnlich wie bereits bei den SEM-Aufnahmen des feinkristallinen Ettringit Gels aus CEM I 32,5 R scheint sich der Ettringit unter dem starken Elektronenstrahl des Mikroskops langsam zu zersetzen (vgl. **Abbildung 4-17**), denn bei längerer Betrachtung der gleichen Stelle wird das Bild zusehends unscharf und Konturen verschwimmen.

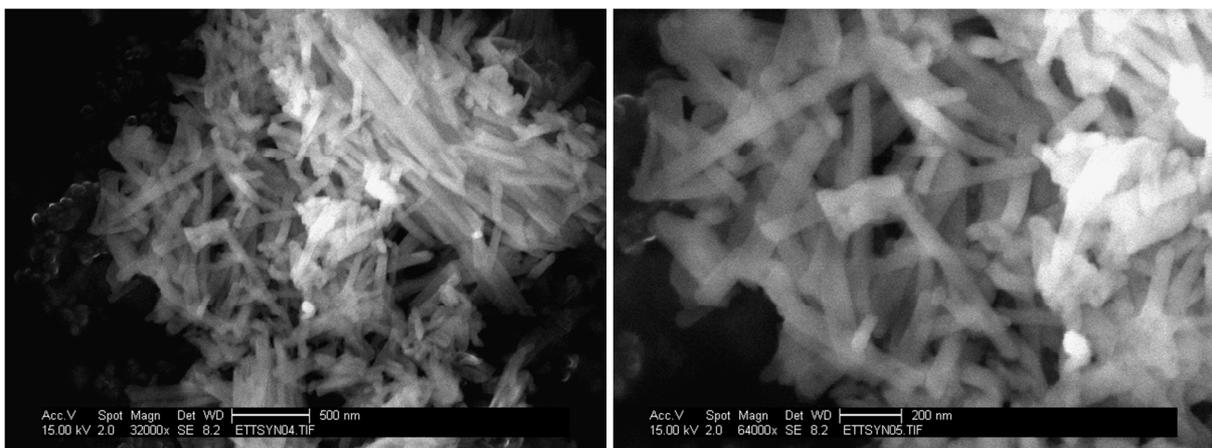


Abbildung 4-24: SEM-Aufnahme des Synthetischen Ettringits gefällt in Anwesenheit des Fließmittels IPEG-52

Abbildung 4-24 zeigt synthetischen Ettringit, der in Anwesenheit des Fließmittels IPEG-52 gefällt wurde. Man erkennt, dass die Kristallgröße im Vergleich zur Referenzprobe ohne Fließmittel ebenfalls deutlich kleiner ist. Mit einer Kristalllänge von 500 bis 1.000 nm werden jedoch wesentlich größere Kristalle erhalten als bei Verwendung des Fließmittels R-MPEG-25. Hier wird auch die leichte Agglomeration der Ettringitnadeln deutlich, was die größeren Messwerte mittels Lichtstreuung erklärt.

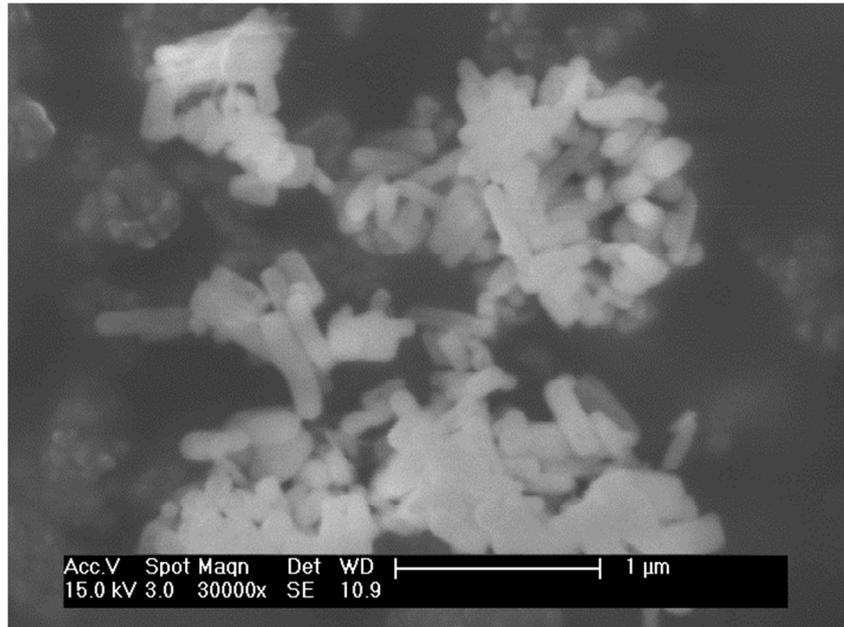


Abbildung 4-25: SEM-Aufnahme des synthetischen Ettringits, gefällt in Gegenwart des Fließmittels APEG-34AM

In Anwesenheit des Fließmittels APEG-34AM besitzen die Ettringitkristalle eine ähnliche Länge wie beim Polymer IPEG-52, auffallend ist jedoch die gedrungene, dicke Gestalt (geringeres Aspektverhältnis) der Kristalle (**Abbildung 4-25**). Die Agglomeration der einzelnen Ettringitkristalle zu größeren Partikeln ist wieder deutlich sichtbar.

Anhand der SEM-Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass die DLS-Messung die tatsächliche Größe der Ettringitkristalle um den Faktor 2 bis 3 überschätzt. Dennoch stimmt der Trend für die Größe mit den SEM-Untersuchungen überein, sodass die wesentlich einfachere Messung der Partikelgröße mittels Lichtstreuung zur Überprüfung des Fließmitteleinflusses herangezogen werden kann.

Durch die sehr kleinen Kristalle stehen den Fließmitteln für die Adsorption große Oberflächen zur Verfügung, was sich an den hohen adsorbierten Fließmittelmengen bei früher Fließmittelzugabe am CEM I 32,5 R deutlich zeigt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Fließmittel mit geringerem Einfluss auf die Ettringit-Kristallgröße eine höhere Zementkompatibilität aufweisen. Die gemessenen Größen stimmen mit den notwendigen Fließmitteldosierungen für ein Fließmaß von 26 cm am CEM I 32,5 R überein. Zur Gruppe der zementinkompatiblen Fließmittel gehören alle MPEG-PCEs sowie die gewöhnlichen APEG-PCEs (Kristallgröße nach DLS-Messung: ≤ 1.000 nm). Fließmittel auf IPEG-Basis zeigen bereits eine wesentlich bessere Zementkompatibilität, was durch die wesentlich größeren Ettringit-Kristalle bestätigt wird ($d_{\text{DLS}} \sim 1.800$ nm). Die höchste Zementkompatibilität wird mit dem modifizierten Fließmittel APEG-34AM erreicht (Kristallgröße ≥ 2.000 nm).

Zuletzt muss der Einfluss des Zements auf die Ettringitbildung untersucht werden, um optimale Fließmittel/Zement-Kombination zu erkennen.

4.3.3. Einfluss der Zementzusammensetzung auf die Verträglichkeit mit PCEs

Anhand des nun bekannten großen Einflusses von Fließmitteln auf das Kristallisationsverhalten von Ettringit kann die Ursache für die Zementunverträglichkeit erklärt werden. Demnach ist ein Zement dann „schwierig“ oder „inkompatibel“, wenn er innerhalb der ersten Sekunden nach Wasserkontakt sehr große Mengen an Ettringit bildet.

Um die Menge an initial gebildeten Hydratationsprodukten zu quantifizieren, wurde die initiale Wärmefreisetzung verschiedener Zemente bestimmt. Die erste Messung erfolgte mittels isothermer Wärmekalorimetrie. Mit diesem Kalorimeter ist es möglich, sowohl Zement als auch Anmachwasser vor der eigentlichen Messung zu temperieren und den Mischvorgang innerhalb der Messzelle durchzuführen. Durch dieses Verfahren wird die Energiefreisetzung ab dem allerersten Wasserkontakt erfasst. Ein Nachteil des isothermen Kalorimeters ist das verhältnismäßig langsame Ansprechen der Messelektronik, bedingt durch den überwiegend konvektiven Wärmetransport innerhalb der Messzelle.

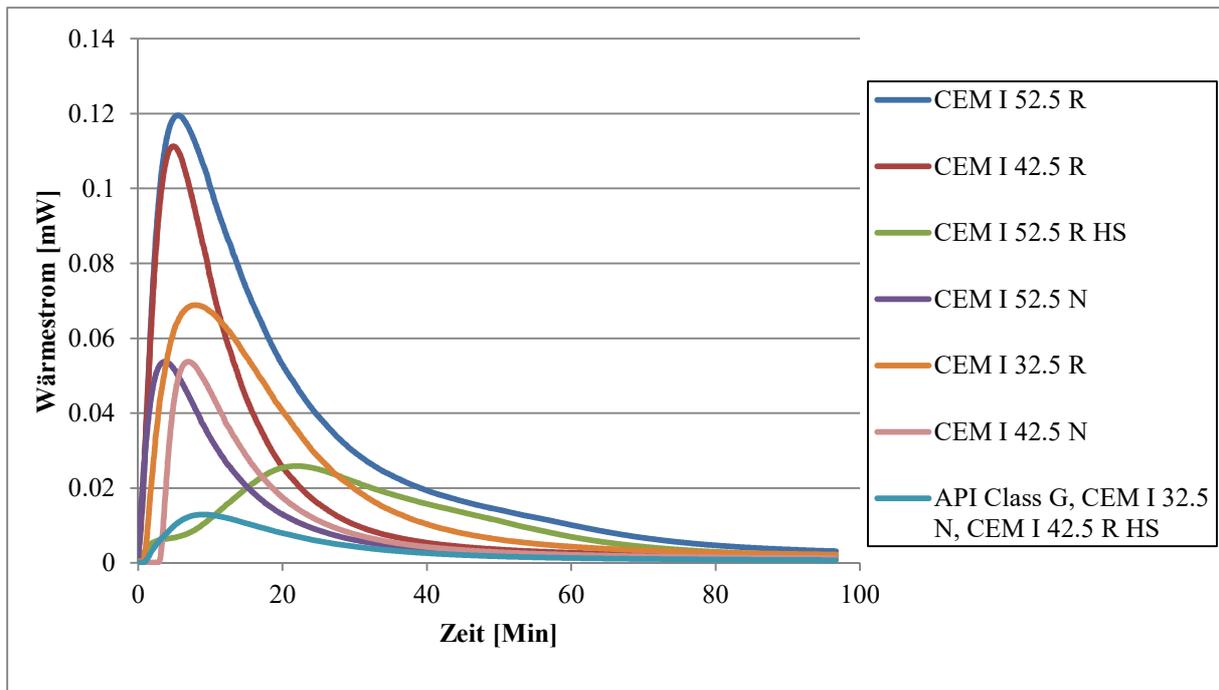


Abbildung 4-26: Isotherme Wärmekalorimetrie der untersuchten Zemente innerhalb der ersten 100 Minuten nach Wasserzugabe

Die Hydratationskurven der untersuchten Zemente für die ersten 100 Minuten nach Wasserkontakt sind in **Abbildung 4-26** dargestellt. Die Zemente API Class G, CEM I 32,5 N und CEM I 42,5 R HS zeigen nur eine sehr geringe Energiefreisetzung und auch der Verlauf der Kurven ist sehr ähnlich. Daher sind diese Zemente aus Gründen der Übersichtlichkeit in einer Linie zusammengefasst. Bei dem Zement CEM I 52.5 R HS zeigt die Kurve einen ungewöhnlichen Verlauf mit einem verzögert auftretenden Maximum. Es ist anzunehmen, dass die Energie hier nicht sofort nach Wasserkontakt freigesetzt wird, sondern erst nach ca. 10-15 Minuten der Hydratation. Der bereits als sehr schwierig identifizierte Zement CEM I 32,5 R wird bezüglich der initialen Energiefreisetzung überraschenderweise noch von den Zementen CEM I 42,5 R und CEM I 52,5 R übertroffen. Zusätzlich zeigt auch der Referenzzement, welcher als relativ leicht dispergierbar eingestuft wurde, eine nennenswerte Energiefreisetzung innerhalb der ersten 100 Minuten nach Wasserkontakt.

Da aufgrund der Trägheit des isothermen Kalorimeters nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, wann exakt die Wärmeenergie freigesetzt wird, wurde die Messung in einem adiabatischen Bombenkalorimeter wiederholt. Es handelt sich dabei um ein gegen äußere Einflüsse und Temperaturexaustausch isoliertes Dewar-Gefäß mit Temperaturmessfühler. Vor der eigentlichen Messung werden Zement und Anmachwasser auf eine konstante Temperatur eingestellt. Über ein Rührwerk werden anschließend Zement und Anmachwasser automatisch

vermischt. Unmittelbar nach Wasserkontakt wird die Innentemperatur des Bombenkalorimeters alle 5 Sekunden abgelesen. Die freigesetzte Energie kann über die Erwärmung des Zementleims mittels der bekannten Wärmekapazitäten von Zement und Wasser berechnet werden.

Es wurde sowohl bei dem isothermen Kalorimeter als auch bei dem adiabatischen Bombenkalorimeter festgestellt, dass die Zugabe von Fließmittel keinerlei Einfluss auf die initial freigesetzte Energiemenge hat.

Tabelle 4-6: Energiefreisetzung innerhalb der ersten Minuten der Zementhydratation sowie extrahierbare Gelmenge in Anwesenheit von PCE-Polymer R-MPEG-25 (W/Z = 0,50, PCE-Dosierung = 1 % bwoc, Ettringitextraktion aus Blutwasser)

Zement	C ₃ A-Gehalt (Rietveld) [%]	CaO-Gehalt (Franke) [%]	Initiale Hydratationswärme nach 5 min		Ettringit Gelmenge mit R- MPEG-25	Dosierung für Fließ- maß von 26 cm bei W/Z 0,3 [% bwoc]
			Adiabatisch [J/g]	Isotherm [J/g]		
CEM I 32.5 N	1,90	0,11	1,71	5,52	Kein Gel	0,11
CEM I 32.5 R	9,85	0,97	23,88	14,83	Sehr groß	> 1,0
CEM I 42.5 N	6,00	0,15	13,65	11,66	Groß	0,21
CEM I 42.5 R	7,57	0,04	22,18	23,95	Sehr groß	0,36
CEM I 42.5 R HS	1,77	0,06	0,88	7,26	Kein Gel	0,12
CEM I 52.5 N	8,04	0,03	8,25	11,10	Mittel	0,15
CEM I 52.5 R	8,90	0,10	31,28	25,74	Sehr groß	0,80
CEM I 52.5 R HS	1,56	0,27	0,00	5,65	Kein Gel	0,13
API Glass G	1,20	0,10	1,99	2,75	Kein Gel	0,09

Die Ergebnisse der initialen Energiefreisetzung sind in **Tabelle 4-6** zusammengefasst. Es fällt sofort auf, dass die Zemente mit sehr niedrigem C₃A-Gehalt sehr wenig Hydratationsenergie in den ersten Minuten nach Wasserkontakt freisetzen. Ein sehr hoher C₃A-Gehalt bedeutet im Umkehrschluss jedoch nicht zwangsläufig eine sehr hohe Energiefreisetzung. Ausnahme ist hier der Referenzzement CEM I 52.5 N mit einem hohen C₃A-Gehalt von 8,04 M.-% aber nur geringer freigesetzter Energie (8,25 J/g) in den ersten 5 Minuten der Hydratation. Als Ursache wird vermutet, dass bei diesem Zement das Tricalciumaluminat überwiegend in der weniger reaktiven, kubischen Modifikation vorliegt [159].

Die Menge an Ettringit-Gel, in Anwesenheit von R-MPEG-25 welche aus dem Blutwasser des entsprechenden Zementleims extrahiert werden kann, ist sehr von der spezifischen Zementzusammensetzung abhängig. Bei allen Zementen mit sehr niedrigem C₃A-Gehalt und

dadurch sehr niedriger initialer Hydratationswärme wird keinerlei Ettringit-Gel beobachtet. Nach Zentrifugation des Blutwassers bleibt nur sehr feiner Zementklinker als Bodensatz erkennbar.

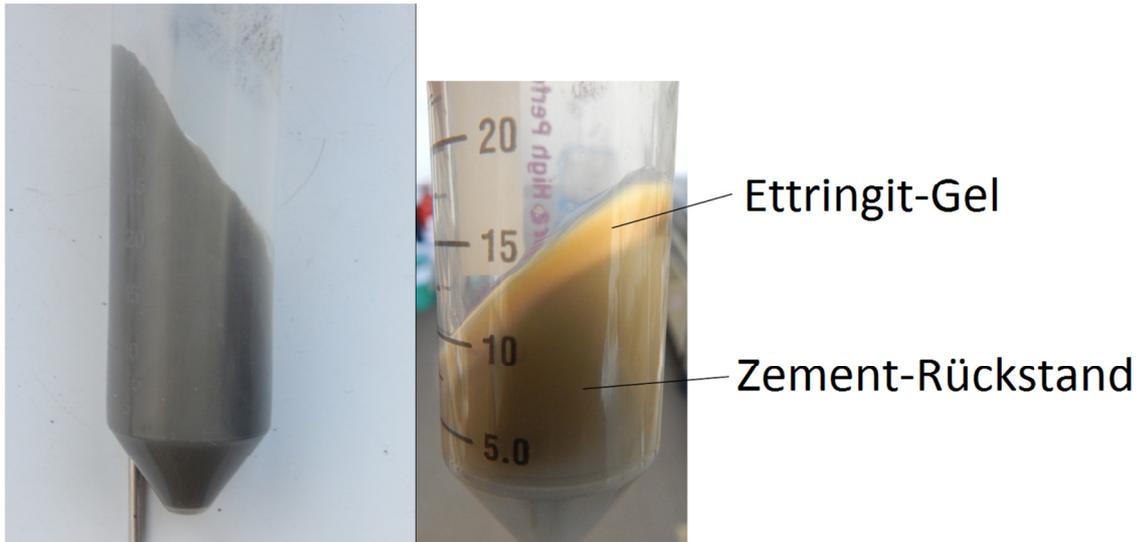


Abbildung 4-27: Zentrifugat des Blutwassers aus einem Zement mit niedrigem C_3A -Gehalt (1.56 M.-%) und niedriger Wärmefreisetzung (CEM I 52,5 R HS) und einem Zement mit hohem C_3A -Gehalt (9.85 M.-%) und hoher initialer Wärmefreisetzung (CEM I 32,5 R)

In **Abbildung 4-27** sind die Unterschiede dargestellt. Die in **Tabelle 4-6** genannten Gelmengen beziehen sich auf die relative Dicke der nahezu farblosen Ettringit-Gelschicht. Eine absolute Menge kann hier nicht angegeben werden, da die Extraktion des Blutwassers nicht immer reproduzierbar erfolgen kann, denn es ist mal mehr oder mal weniger Zementklinker darin suspendiert. Daher ist auch das Befüllen der Zentrifugenröhrchen mit einem großen Fehler behaftet, denn die Dichte des Blutwassers schwankt stark je nach enthaltenem Feststoff. Dessen ungeachtet lässt sich die Menge gut an der beobachteten Ettringit-Schichtdicke abschätzen.

Auch die Art des verwendeten Fließmittels beeinflusst die extrahierbare Gelmenge. Während alle in dieser Arbeit untersuchten MPEG-PCEs sehr ähnliche Gelmengen produzieren und auch das optische Erscheinungsbild des Ettringit-Gels unabhängig vom Zement immer gleich ist, bildet sich in Anwesenheit der APEG- (außer bei APEG-34AM) und IPEG-PCEs etwas weniger Ettringit-Gel. Zusätzlich wirkt das Gel mit den APEG- und IPEG-Fließmitteln weniger transparent („weißer“), was auf die größeren Kristalle zurückzuführen ist.



Abbildung 4-28: Ettringit-Gel aus CEM I 52,5 R, links entstanden in Anwesenheit des Fließmittels APEG-34, rechts in Anwesenheit des Fließmittels G-MPEG-45.

Abbildung 4-28 zeigt ein Ettringit-Gel, welches aus CEM I 52,5 R abzentrifugiert wurde. Bei Anwesenheit von APEG-34 als Fließmittel ist die Gelschicht nur etwa halb so dick wie bei der Verwendung von G-MPEG-45. Die intensivere Weißfärbung ist ebenfalls gut erkennbar. Bei den IPEG-PCEs ist das Erscheinungsbild der Gelschicht vergleichbar. Wird hingegen ein Zementleim mit dem besonders zementkompatiblen Fließmittel APEG-34AM angemischt und die Ettringitabtrennung durchgeführt, tritt nur noch eine sehr dünne, weiße Gelschicht auf.

Bei allen Zementen kann bei verzögerter Fließmittelzugabe 30 Sekunden nach dem ersten Wasserkontakt kein Ettringit-Gel mehr gefunden werden. Dieses Verhalten zeigt, dass die Ursache einer Zementinkompatibilität auf der augenblicklichen Wechselwirkung zwischen Zementklinker, Wasser und PCE-Fließmittel beruht. Je nach Zement werden sofort sehr große Mengen an Ettringit gebildet, welcher durch bestimmte PCEs eine nanoskalige Größe annimmt. Die Mengen an Ettringit-Gel korrelieren sehr gut mit den Fließmitteldosierungen, welche im mini slump Test benötigt werden und auch mit den initial freigesetzten Wärmemengen während der Hydratation. Demnach kann ein Zement als „schwierig“ eingestuft werden, wenn er innerhalb sehr kurzer Zeit nach Wasserkontakt große Wärmemengen freisetzt und dabei große Mengen an Ettringit erzeugt. Die Inkompatibilität eines Fließmittels tritt zudem nur auf, wenn dieses stark als Morphologie-modifizierender Katalysator wirkt und besonders kleine Ettringit-Kristalle erzeugt.

4.3.4. Kurzzusammenfassung

Die Zementverträglichkeit der Fließmittel bzw. das Inkompatibilitätsphänomen zwischen bestimmten Fließmitteln und Zementen beruht auf dem Einfluss bestimmter PCEs auf die Größe und Morphologie von Ettringit. Demnach tritt eine „Inkompatibilität“ zwischen Zement und Fließmittel dann auf, wenn folgende Voraussetzungen gegeben sind:

- a) Der Zement enthält eine große Menge an reaktivem C_3A (> 6 M.-%, abgeleitet aus der Zementanalytik) und auch eine große Menge an sofort löslichen Sulfaten (Alkalisulfate, Halbhydrat), wodurch innerhalb von Sekunden sehr große Mengen an Ettringit gebildet werden.
- b) Das PCE-Polymer beeinflusst die Morphologie der Ettringitkristalle und bedingt die Bildung von nanoskaliger Ettringitnadeln, statt der üblichen meso-skaligen, großen Kristalle. Der nanoskalige Ettringit besitzt eine vielfach größere spezifische Oberfläche, auf der große Mengen an Fließmittel adsorbieren können. Dadurch werden sehr hohe PCE-Dosierungen notwendig

Möchte ein Anwender von PCE-Fließmitteln herausfinden, ob eine unerwartet hohe Fließmitteldosierung möglicherweise auf dieses Inkompatibilitätsphänomen zurückzuführen ist, bietet sich folgender einfacher Test an: Der Zement wird bei einem W/Z-Wert von 0,5 mit Wasser vermischt, welches 1 % bzw. des Fließmittels enthält. Nach kurzem Stehen wird das Blutwasser vorsichtig abgeschöpft und für 30 Minuten bei 10.000 g zentrifugiert. Bilden sich dabei größere Mengen eines nahezu transparenten, in einer dicken Schicht auf dem Zementrückstand abgelagerten weißlichen Gels, kann von einer Zementinkompatibilität ausgegangen werden. Wird kein Ettringit-Gel beobachtet, obwohl sehr hohe PCE-Dosierungen für die Zementdispersion erforderlich sind, ist die Ursache auf andere Faktoren zurückzuführen, z.B. auf Verunreinigungen durch Tone im Zement.

4.4. Einfluss von PCEs auf das Fließverhalten von Mörtel

Das Dispergiervermögen einzelner PCE-Fließmittel am Zementleim wurde im vorigen Teil untersucht. Reiner Zementleim wird jedoch in der Baupraxis nur selten eingesetzt, es handelt sich meistens um Mörtel und Betone. Im Folgenden werden deshalb Untersuchungen an einem Mörtel nach DIN EN 196 beschrieben. Durch die sehr starke Dispergierwirkung der PCE-Fließmittel wird bei diesem Mörtelsystem ähnlich wie bereits am Zementleim ein sehr niedriger W/Z-Wert von 0,30 verwendet. Für die Mörtelversuche wird nur noch der Referenzzement CEM I 52,5 N verwendet. Es handelt sich dabei um einen gewöhnlichen Portlandzement ohne spezielle Eigenschaften mit einem durchschnittlichen C_3A -Gehalt von 8,04 M.-% und guter Verträglichkeit mit PCE-Fließmitteln. Bei Mörteln und Betonen, welche mit PCE-Fließmitteln verflüssigt werden, erwartet der Anwender eine niedrige Viskosität, um leichte Pumpbarkeit und Verteilung aus einem Krankübel zu gewährleisten. Außerdem soll sich die Mischung schnell und ohne großen Energieaufwand in engen Schalungen mit dicht gepackter Bewehrung verteilen.

Es gibt mehrere Geräte, um die Verarbeitbarkeit eines Mörtels im Labormaßstab zu untersuchen. Die Fließfähigkeit wird wie beim Zementleim mittels eines mini slump Tests (Ausbreitversuch) bestimmt. Durch die aufgrund der Anwesenheit von Zuschlagsstoffen im Mörtel eingeschränkteren Fließfähigkeit wird nur noch ein Fließmaß von $18 \pm 0,5$ cm angestrebt. Das Ausbreitverhalten in einer engen Schalung wird mittels einer Fließrinne nach DIN EN 13395-2 untersucht. In einem letzten Versuch wird das Auslaufverhalten aus z.B. einem Krankübel simuliert. Hierzu wird die Auslaufzeit des Mörtels aus einem V-Trichter nach DIN EN 12350-9 gemessen.

4.4.1. Mörtelzusammensetzung und Eigenschaften

Der Mörtel wird nach DIN EN 196 hergestellt. Um bei dem sehr niedrigen W/Z-Wert eine ausreichende Fließfähigkeit in Anwesenheit von PCE ohne Entmischungseffekte (Bluten) zu ermöglichen, wird statt einem Zement/Sand-Verhältnis von 1:3 wie in der Norm beschrieben ein Verhältnis von 1:2 eingesetzt. Der höhere Zementanteil ermöglicht es, die Hohlräume zwischen den großen Sandkörnern besser zu füllen.

Der Mörtel besteht je Mischung aus 1350 g CEN-Normensand, 675 g Zement (Zement:Sand 1:2) und 202,5 g VE-Wasser ($W/Z = 0,30$). Das Anmischen erfolgt automatisch entsprechend dem Mischprogramm gemäß DIN EN 196. Ohne Fließmittel wirkt dieser Mörtel aufgrund des sehr niedrigen Wasser/Feststoff-Verhältnisses (202,5 g Wasser je 2025 g Feststoff) noch wesentlich trockener als der korrespondierende Zementleim. Eine Fließfähigkeit ist natürlich nicht gegeben. Der Mörtel wirkt krümelig und größere Aggregate können leicht mit der Hand zerkleinert werden.

Mittels PCE-Fließmittel, welches wie bereits beim mini slump Test am Zementleim im Anmachwasser gelöst ist, wird ein Fließmaß von $18 \pm 0,5$ cm eingestellt. Die dazu notwendige Dosierung wird empirisch bestimmt, wobei die Dosierung aus dem mini slump Test mit Zementleim als Anhaltspunkt dienen kann. Durch die starke Durchmischung beim automatischen Mischen werden aufgrund des schwachen Tensidcharakters der PCE-Fließmittel große Mengen an Luftporen in den Mörtel eingebracht (vgl. Berechnung der HLB-Werte). Zum Teil wurden Luftporengehalte von > 20 Vol.-% gefunden. Der Mörtel wirkte auch optisch sehr schaumig (vgl. **Abbildung 4-29**).

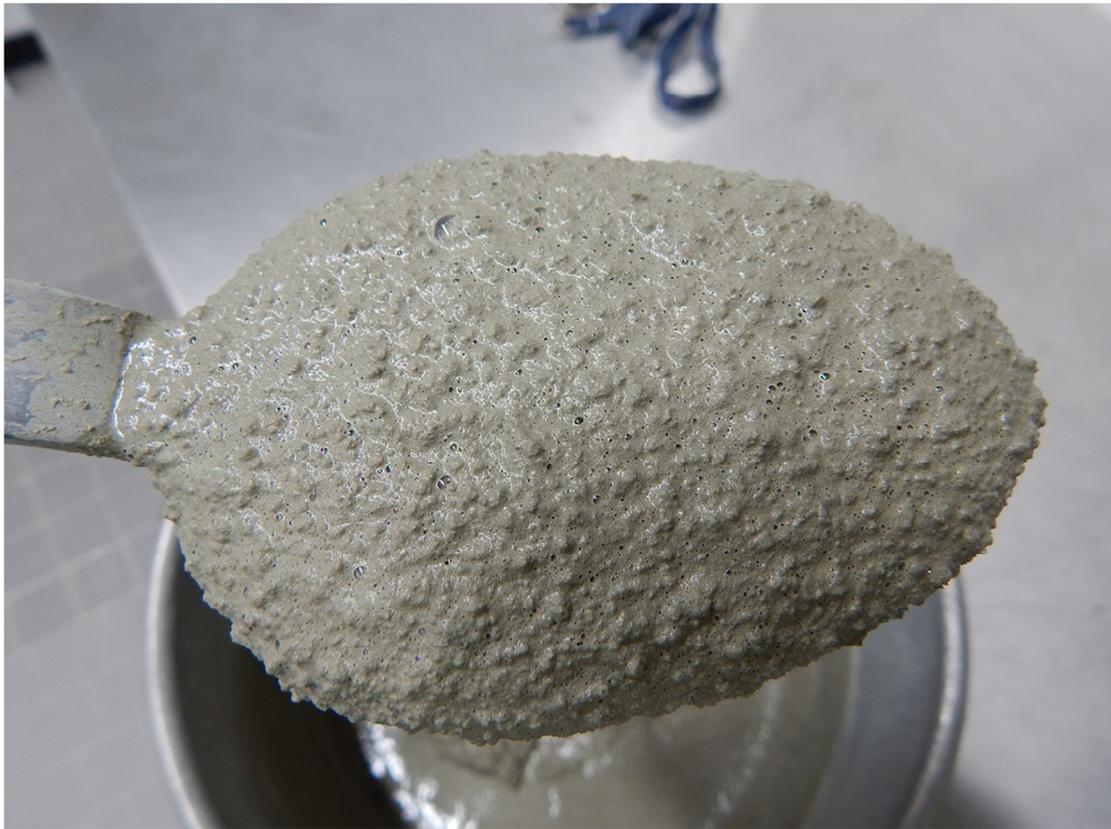


Abbildung 4-29: Schaumiger Mörtel, hergestellt mit Fließmittel R-MPEG-25 ohne Zusatz an Entschäumer

Um das extreme Schäumen und den hohen Luftporengehalt zu verhindern, muss dem Mörtel ein Entschäumer zugesetzt werden. In sämtlichen Versuchen wurde hierzu der kommerzielle Entschäumer DOWFAX® DF 141 (ein EO/PO Blockcopolymer) als bester ermittelt und eingesetzt. Der Entschäumer ist äußerst wirkungsvoll und effizient, sodass bereits eine Dosierung von ca. 50 ppm bezüglich der Zementmasse (ein sehr kleiner Tropfen des flüssigen Entschäumers je Mischung) ausreicht, um den Luftporengehalt auf < 2 Vol.-% unabhängig vom verwendeten Fließmittel zu verringern. Ein Luftporengehalt < 2 Vol.-% hat keinen Einfluss auf das Fließverhalten, sodass der entschäumte Mörtel in den Versuchen verwendet werden kann.

Ein weiterer Unterschied, der im Vergleich zu Versuchen am Zementleim beobachtet wird, ist ein je nach verwendetem Fließmittel (besonders bei MPEG-PCEs) starker Rückgang des Fließmaßes innerhalb der ersten Sekunden und Minuten nach Mischungsende. Sehr wahrscheinlich ist die Ettringitkristallisation für diesen Abfall verantwortlich. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurde der Mörtel nach dem Mischen für 5 Minuten gealtert, bevor die Tests durchgeführt wurden. Die Fließmitteldosierung wurde so eingestellt, dass ein Fließmaß von $18 \pm 0,5$ cm 5 Minuten nach dem Mischen erreicht wurde.

Auffallend war bereits unmittelbar nach dem Anmischen, dass die Mörtel je nach verwendetem Fließmittel unterschiedliche Konsistenzen aufwiesen. Während sich Mörtel mit einem bestimmten Fließmittel sehr viskos, zäh und fast honigartig verhielt und ein Umrühren nur mit großem Kraftaufwand möglich war, wirkte der Mörtel mit einem anderen Fließmittel bei gleichem Ausbreitmaß leichter rührbar, flüssiger und weniger klebrig. Diese Eigenschaft wird in den folgenden Versuchen näher erläutert.

4.4.2. Ausbreitmaß mittels *Hägermann*-Trichter

Die Bestimmung des Ausbreitmaßes erfolgt in sehr ähnlicher Weise wie bereits am Zementleim beschrieben, jedoch nach den Richtlinien der DIN EN 1015-3. Der Mörtel wird 5 Minuten nach dem Mischvorgang in einen *Hägermann*-Trichter auf einer Glasplatte bis zum oberen Rand gefüllt. Nach dem Anheben des Trichters breitet sich der Mörtel auf der Glasplatte aus. Durch die wesentlich höheren plastischen Viskositäten im Vergleich zu Zementleim dauert es hier bis zu 60 Sekunden, bis der Mörtel sein endgültiges Ausbreitmaß erreicht hat. Die Messung erfolgt wie bereits beim mini slump Test am Zementleim durch eine Schiebelehre zweimal jeweils im 90° Winkel zueinander versetzt, sobald der Mörtel zum Stillstand gekommen ist. Der Messwert wird aus dem Mittelwert der beiden Einzelmessungen gebildet.

Die für ein Ausbreitmaß von $18 \pm 0,5$ cm erforderliche Fließmitteldosierung folgt dem gleichen Trend wie bereits im mini slump Test mit Zementleim. Die Dosierungen sind jedoch insgesamt etwas höher, was auf den sehr geringen Wasser/Feststoffgehalt des Mörtels zurückzuführen ist.

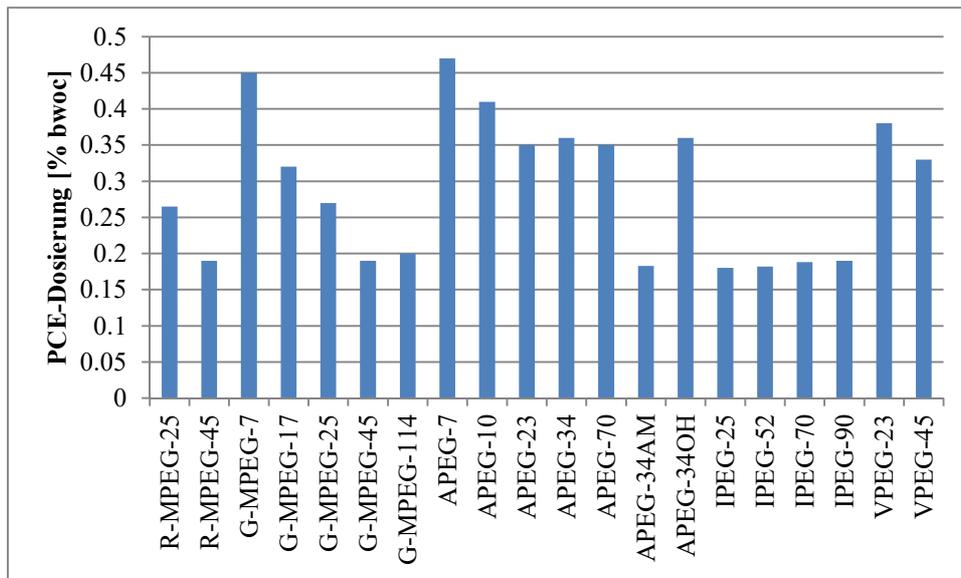


Abbildung 4-30: Notwendige PCE-Dosierungen für ein Ausbreitmaß von $18 \pm 0,5$ cm eines Mörtels aus 1350 g Sand, 675 g CEM I 52,5 N und 202,5 g Wasser ($W/Z = 0,3$), gemessen 5 Minuten nach dem Mischvorgang

Wie in **Abbildung 4-30** dargestellt, ist die Leistungsfähigkeit sämtlicher IPEG-PCEs herausragend. Vergleichbar niedrige Dosierungen benötigen nur die beiden MPEG-PCEs mit 45 EO-Einheiten in der Seitenkette sowie das modifizierte Polymer APEG-34AM. Die sehr hohen Dosierungen an G-MPEG-7 und APEG-7 sind auf die sehr kurze Seitenkette und einer daraus resultierenden geringen sterischen Komponente der Dispergierkraft zurückzuführen. Eine ausreichende Verflüssigung ist trotzdem problemlos möglich. Die restlichen MPEG-, APEG- und VPEG-PCEs liegen in einem ähnlichen Dosierungsbereich.

Durch die hohe Mörtelviskosität sind in diesem Ausbreitversuch nur geringe Unterschiede in den Fließgeschwindigkeiten aller Mörtel mit den einzelnen Fließmitteln feststellbar. Sämtliche Mörtel, die mit APEG-PCEs dispergiert wurden, wirken weniger klebrig und flüssiger. Sie erreichen ihr finales Ausbreitmaß innerhalb weniger Sekunden. Interessanterweise ist die PCE-Dosierung unabhängig von diesem Verhalten, denn ein Mörtel mit APEG-7 (Dosierung 0,47 % bwoc) ist vergleichbar flüssig wie ein Mörtel, welcher mit APEG-34AM dispergiert wurde (Dosierung 0,18 % bwoc). Auch die Mörtel mit IPEG-PCEs zeigen ein rasches Fließen und erreichen ihr finales Ausbreitmaß innerhalb kurzer Zeit. Im Gegensatz dazu zeigen sämtliche Mörtel mit MPEG- sowie VPEG-PCEs ein ausgesprochen honigartiges, kriechendes Verhalten. Das Erreichen des finalen Ausbreitmaßes von $18 \pm 0,5$ cm dauert bei diesen Mörteln merklich länger. Besonders ausgeprägt ist dieses zähe Fließen bei den VPEG-PCEs. Die Fließzeit ist dort in etwa doppelt so lang wie bei den Mörteln mit APEG-PCEs.

Der Ausbreitversuch diente zur Bestimmung der erforderlichen PCE-Dosierungen und wurde nicht zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit der Mörtel herangezogen, da die beobachteten Fließzeiten hier zu wenig unterschiedlich waren. Um dieses unterschiedliche Verhalten näher zu quantifizieren, wird im Folgenden das Fließverhalten in der Fließrinne sowie im V-Trichter näher betrachtet.

4.4.3. Fließverhalten in der Fließrinne

Das Fließverhalten in der Fließrinne simuliert das Ausbreiten der Mörtel in einer schmalen Schalung. In dem Test wird ein trichterförmiges Behältnis bis zum Eichstrich mit Mörtel befüllt und anschließend der Auslaufschieber geöffnet (vgl. **Abbildung 3-14**). Der Mörtel entleert sich über den Trichter in die Rinne. Der Versuch gilt als beendet, sobald die Fließfront stehen bleibt. Die zurückgelegte Strecke kann an der Skala der Fließrinne abgelesen werden. Neben der Strecke wird auch noch die Zeit zwischen dem Öffnen des Schiebers und dem Stillstand der Fließfront gemessen. Es wurden Mörtel mit gleicher Zusammensetzung wie beim Ausbreitversuch mit dem *Hägermann*-Trichter verwendet.

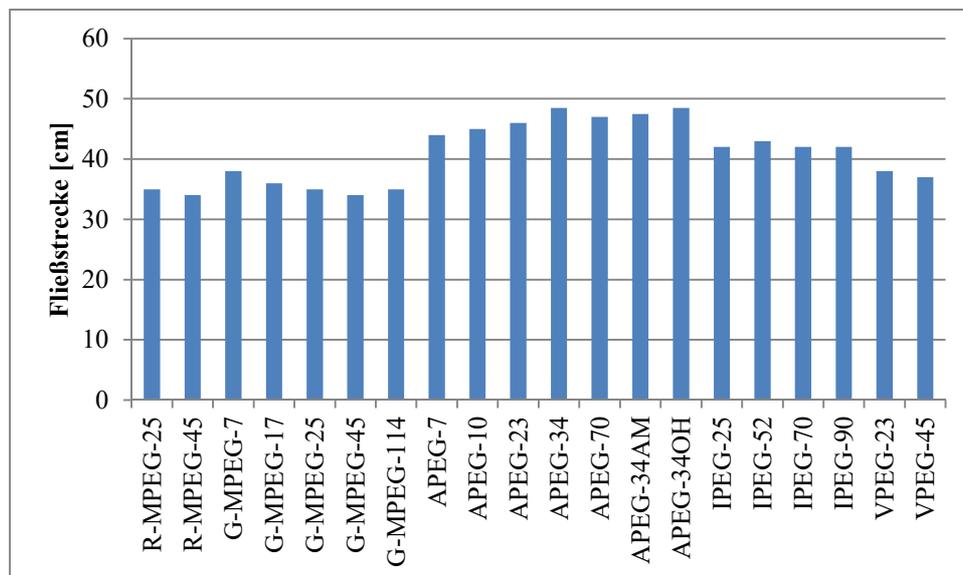


Abbildung 4-31: Fließverhalten der PCE-Mörtel in der Fließrinne

Die gemessenen Fließstrecken sind in **Abbildung 4-31** dargestellt. Insgesamt erreichen alle PCE-Mörtel ähnliche Fließstrecken zwischen 35 und 46 cm. Die größten Fließstrecken

erzielen APEG-PCEs, gefolgt von den IPEG-PCEs. Die MPEG- und VPEG-PCEs liefern vergleichbare, jedoch niedrigere Werte. Die niedrigeren Werte der Mörtel mit den MPEG-PCEs sind auf deren relativ schlechte Langzeitverflüssigung zurückzuführen. Die rasche Abnahme der Fließfähigkeit macht sich in der Zeit des Tests, welcher einige Minuten dauert, bereits bemerkbar. Der Unterschied zu den anderen Fließmitteln ist jedoch gering, sodass man anhand der Fließstrecke keine wesentlichen Unterschiede bezüglich der Dispergierwirkung der verschiedenen Fließmittel erkennen kann. Diese Ergebnisse waren zu erwarten, denn die Fließstrecke korreliert wie das Ausbreitmaß mit der Fließgrenze τ_F der Mörtel. Die Fließgrenze sagt aus, bis zu welcher Dicke der Mörtelkuchen unter Einfluss der Erdgravitation zerfließen kann. Da alle Mörtel das gleiche Ausbreitmaß zeigen, ist auch die Fließgrenze τ_F aller Mörtel ähnlich.

Sehr große Unterschiede sind jedoch in den gemessenen Fließzeiten erkennbar. Um auch die unterschiedlichen zurückgelegten Fließstrecken zu berücksichtigen, wird die Fließstrecke durch die Fließdauer dividiert, wodurch man die Fließgeschwindigkeit in cm/s erhält.

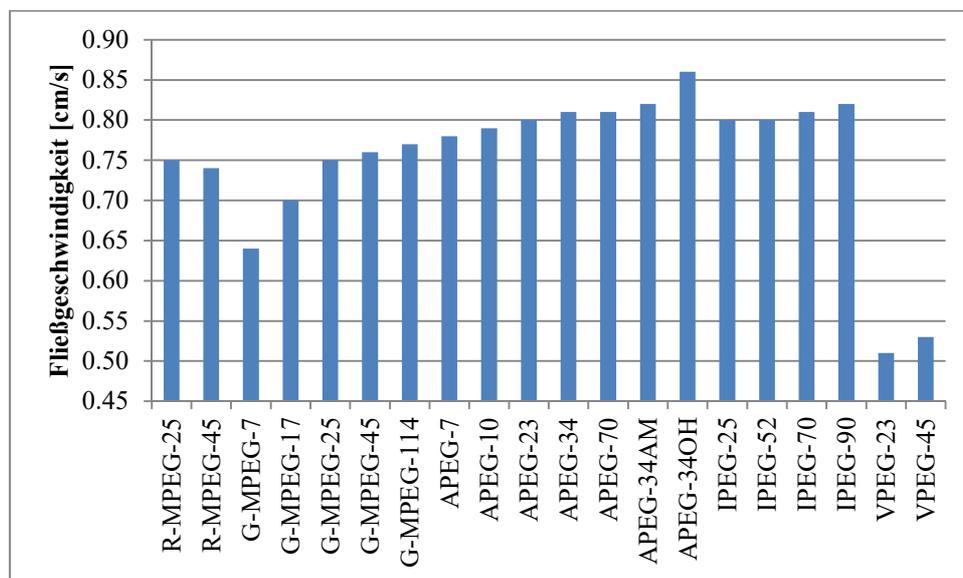


Abbildung 4-32: Fließgeschwindigkeit der PCE-Mörtel in der Fließrinne unter Berücksichtigung der Fließstrecke

Die unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten der PCE-Mörtel sind in **Abbildung 4-32** dargestellt. Besonders auffallend sind die extrem geringen Fließgeschwindigkeiten der Mörtel mit VPEG-PCEs. Der Mörtel mit VPEG-23 erreicht seine finale Fließstrecke von 39 cm erst nach 76,5 Sekunden, was einer Fließgeschwindigkeit von 0,51 cm/s entspricht. Die VPEG-PCEs verursachen eine derart klebrige und zähflüssige Mörtelkonsistenz, dass das

trichterförmige Reservoir nicht vollständig ausläuft und sogar ein kleiner Rest des Mörtels darin kleben bleibt.

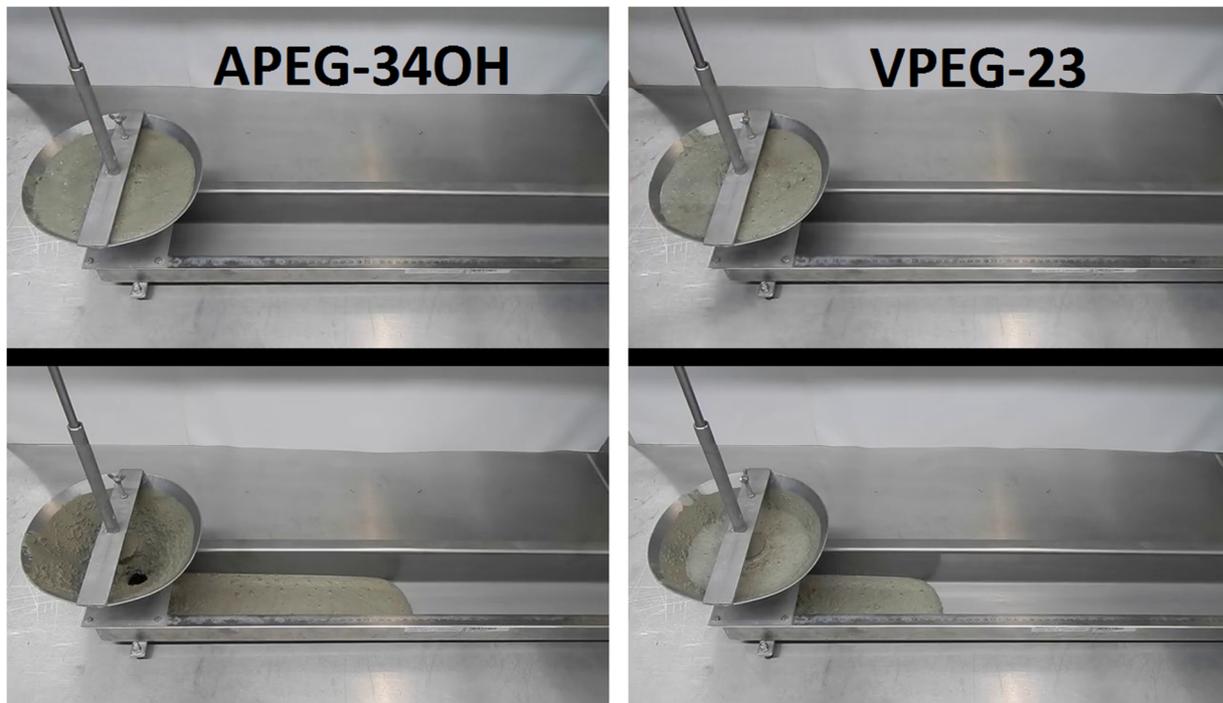


Abbildung 4-33: Vergleich der Fließgeschwindigkeiten von Mörteln mit den PCE-Fließmitteln APEG-34OH (links) und VPEG-23 (rechts) unmittelbar nach dem Öffnen des Sperrschiebers (oben) sowie nach 45 Sekunden

Die sehr unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten sind in **Abbildung 4-33** dargestellt. Während sich der trichterförmige Vorratsbehälter gefüllt mit dem durch APEG-34OH verflüssigten Mörtel nach 45 Sekunden bereits vollständig geleert hat und die endgültige Fließstrecke nahezu erreicht ist, befindet sich noch ca. die Hälfte des mit VPEG-23 verflüssigten Mörtels in dem Trichter. Die zurückgelegte Fließstrecke ist wesentlich geringer.

Bei den MPEG-PCEs ist der Trend erkennbar, dass mit steigender Seitenkettenlänge die Fließgeschwindigkeit zunimmt. Auch bei den konventionellen APEG-PCEs ist dieser Verlauf erkennbar, jedoch in abgeschwächter Form. Die größte Fließgeschwindigkeit erreicht der Mörtel mit dem Fließmittel APEG-34OH. Da sich dieses Polymer bis auf die Seitenkettenterminierung nicht von APEG-34 unterscheidet (z.B. erkennbar an der identischen erforderlichen Dosierung), sollte die Seitenkettenterminierung für die unterschiedliche Fließgeschwindigkeit verantwortlich sein.

Die Versuche in der Fließrinne zeigen deutlich, dass die Fließstrecke der Mörtel eng mit dem Fließmaß im Ausbreitversuch verknüpft ist. Wesentliche Unterschiede sind jedoch in der Auslaufzeit aus dem Vorratsbehälter sowie in der Zeit bis zum Erreichen der finalen Fließstrecke zu beobachten. In einem weiteren Test wird das rheologische Verhalten der Mörtel anhand der Trichterauslaufzeit aus einem V-Trichter näher untersucht.

4.4.4. Trichterauslaufzeiten aus einem V-Trichter

Da beim Verhalten in der Fließrinne die größten Unterschiede zwischen den einzelnen Mörteln in der Auslaufzeit aus dem Vorratsbehälter beobachtet werden konnten, wird das rheologische Verhalten mittels eines V-Trichters nach DIN EN 12350-9 näher untersucht. Dieser flache (nur 30 mm dicke) V-förmige Trichter besitzt eine kleinere Auslauföffnung als der Vorratsbehälter der Fließrinne. Außerdem sind die Wände des Trichters wesentlich steiler, sodass Effekte durch Reibung des Mörtels an der Trichterwand reduziert werden. Zur Durchführung wird der Trichter mit den gleichen Mörtelmischungen wie bereits beim Ausbreit- und Fließrinnenversuch bis zum Eichstrich befüllt. Anschließend wird die Auslaufsperrung am unteren Ende des Trichters entfernt und unmittelbar darauf die Zeitmessung begonnen. Die Messung wird gestoppt, sobald der Trichter entleert ist oder der konstante Mörtelstrom aufgrund zu klebriger Konsistenz abreißt. Eventuell an den Wänden des Trichters haftende Mörtelreste werden nicht entfernt. Bei diesem Test werden sehr große Unterschiede in den Trichterauslaufzeiten der einzelnen Mörtel beobachtet.

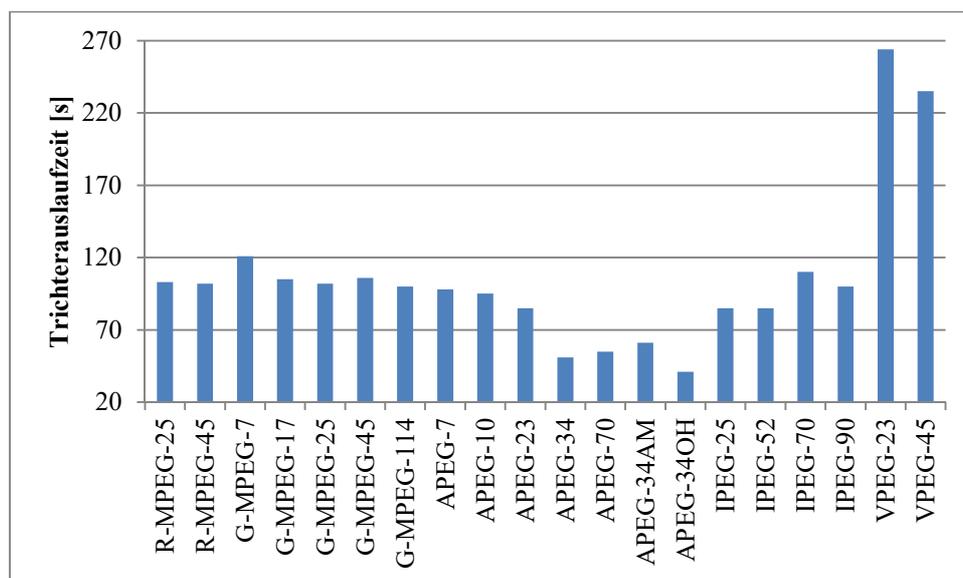


Abbildung 4-34: Trichterauslaufzeiten der PCE-Mörtel aus dem V-Trichter nach DIN EN 12350-9

Die gemessenen Trichterauslaufzeiten sind in **Abbildung 4-34** dargestellt. Auf den ersten Blick fallen die extrem langen Zeiten der beiden VPEG-PCEs auf. VPEG-23 benötigt mit einer Auslaufzeit von knapp 270 Sekunden am längsten, gefolgt von VPEG-45 mit einer Auslaufzeit von 230 Sekunden. Im Gegensatz dazu fließen die mit langkettigen APEG-PCEs dispergierten Mörtel fast wasserartig aus dem Trichter. Die kürzeste Trichterauslaufzeit wird vom Mörtel dispergiert mit APEG-34OH (41 Sekunden) erreicht, doch auch APEG-34, APEG-70 und APEG-34AM zeigen ein wasserartiges ausfließen aus dem V-Trichter. Sämtliche MPEG-PCEs entleeren deutlich langsamer aus dem Trichter. Die längste Auslaufzeit (121 Sekunden) benötigt MPEG-7, was dreimal langsamer ist als bei APEG-34OH. Die restlichen MPEG-PCEs ergeben Trichterauslaufzeiten um 100 Sekunden, wobei mit steigender Seitenkettenlänge eine geringe Abnahme der Trichterauslaufzeit beobachtet werden kann. Die IPEG-PCEs liegen etwa zwischen den Werten der APEG- und der MPEG-PCEs.

Im Gegensatz zum Ausbreitversuch und Fließverhalten in der Fließrinne ist die Trichterauslaufzeit unabhängig von der Fließgrenze τ_F . Vielmehr bestimmt die plastische Viskosität η der PCE-Mörtel deren Fließgeschwindigkeit. Anhand aller hier beschriebenen Mörtelversuche wird deutlich, dass Mörtel verflüssigt mit unterschiedlichen PCE-Fließmitteln bei gleicher Fließgrenze τ_F (Fließverhalten im Ausbreitversuch und in der Fließrinne) sehr unterschiedliche plastische Viskositäten aufweisen können (Trichterauslaufzeit). Dieser Effekt ist jedoch nur bei sehr niedrigen W/Z-Werten von $< 0,35$ zu beobachten.

In Vergleichsversuchen wurde der W/Z-Wert der Mörtelmischungen auf 0,50 erhöht und die PCE-Dosierung entsprechend verringert, um nach wie vor ein Ausbreitmaß von $18 \pm 0,5$ cm zu erreichen (Mörtelzusammensetzung: 1350 g Sand, 675 g Zement, 337,5 g Wasser, 1 Tropfen Entschäumer). Bei diesen Mörteln ist weder im Ausbreitversuch, noch in der Fließrinne oder in der Trichterauslaufzeit ein Unterschied zwischen den einzelnen Fließmitteln zu beobachten. Bei allen Mörteln liegt dann die Trichterauslaufzeit um 25 Sekunden und jede Mischung zeigt ein wasserartiges Fließen und dünnflüssiges Erscheinungsbild. Selbst bei dem Mörtel, welcher mit VPEG-23 verflüssigt wurde, ist keine längere Trichterauslaufzeit messbar. Offenbar sind bei allen Mörteln die plastischen Viskositäten η vergleichbar.

Bei den Mörtelversuchen in der Fließrinne und dem V-Trichter wurde deutlich, dass APEG-PCEs sehr niedrige plastische Viskositäten an Mörteln mit niedrigem W/Z-Wert erzeugen. Die IPEG-PCEs liegen zusammen mit den MPEG-PCEs im mittleren Bereich, wobei die MPEG-PCEs eher etwas höhere Werte für die plastische Viskosität verursachen. Mit großem Abstand folgen die VPEG-PCEs, die sehr hohe plastische Viskositäten und ein sehr zähes, honigartiges Fließen des Mörtels ergeben. Bereits beim einfachen Umrühren mit der Hand sind die signifikanten Unterschiede in der Mörtelkonsistenz spürbar, trotz der identischen Ausbreitmaße im Ausbreitversuch.

Im weiteren Verlauf soll die Ursache für dieses sehr unterschiedliche Fließverhalten näher untersucht werden, indem das rheologische Profil der Mörtel gemessen wird, denn bei allen durchgeführten Mörtelversuchen handelt es sich um anwendungsbezogene Messmethoden. Dabei können weder Fließgrenze τ_F noch plastische Viskosität η eines Mörtels erhalten werden. Bei der Verwendung gewöhnlicher Rotationsviskosimeter besteht die Gefahr von Entmischungseffekten an der Scherebene (z.B. Auftrennung von Zementleim und Zuschlag mit der Zeit), sodass eine zeitliche Änderung zwischen Scherrate und Schubspannung auftreten kann. Aus diesem Grund erfolgte die Bestimmung des rheologischen Profils an Zementleimen. Die plastische Viskosität eines Zementleims ist wesentlich niedriger als die eines Mörtels, sodass mit dem vorhandenen Rotationsviskosimeter gemessen werden kann.

4.5. Einfluss der PCE-Struktur auf die Mörtelrheologie

Wie die Versuche zum Fließverhalten von PCE-Mörteln zeigten, existieren signifikante Unterschiede in der plastischen Viskosität η der Mischungen, je nach verwendetem PCE-Fließmittel. Um die Gründe dafür zu ermitteln und um die PCE-Struktur mit dem rheologischen Verhalten der PCE-Mörtel zu verknüpfen, wird das rheologische Verhalten von Zementleimen näher untersucht. Anschließend werden die rheologischen Profile den charakteristischen PCE-Eigenschaften, insbesondere ihren HLB-Werten gegenübergestellt, um einen eventuellen Zusammenhang offenzulegen. Daraus sollte eine optimale PCE-Struktur für niedrigviskose Mörtel und Betone erkennbar werden.

4.5.1. Rheologische Untersuchungen

Die Versuche erfolgten an Zementleimen mit identischen PCE-Dosierungen, wie sie am Mörtel verwendet wurden. Die Messungen erfolgten an einem Rotationsviskosimeter (FANN 3500s von Chandler Engineering, Tulsa/Oklahoma, USA) bei fest vorgegebenen Scherraten von 1,7; 3,4; 5,1; 10,2; 17,0 und 34 s^{-1} . Hierzu wird die Messzelle mit dem Zementleim befüllt und die gewünschte Scherrate eingestellt. Sobald eine konstante Schubspannung abgelesen werden kann, wird der Wert notiert. Es wird nun auf die nächsthöhere Scherrate eingestellt und wiederum der Wert abgelesen. Ist man bei der höchsten Scherrate angelangt, wird nochmals gemessen, jedoch mit nun sinkenden Scherraten. Dieser Vorgang wird 3x wiederholt. Der für die Berechnung der plastischen Viskosität verwendete Wert der Schubspannung wird aus dem Mittelwert der 6 Einzelwerte berechnet.

Da wie bereits erwähnt bei hohem W/Z-Wert kein Unterschied mehr in den Fließgeschwindigkeiten in der Fließrinne und den Trichterauslaufzeiten beobachtbar war, wird die Messung des rheologischen Profils am Zementleim des Mörtels ($W/Z = 0,3$) als auch bei einem W/Z-Wert von 0,5 durchgeführt. Falls das Fließmittel bei hohem W/Z-Wert keinen Einfluss mehr auf die plastische Viskosität des Mörtels ausübt, sollte dieses Verhalten auch am korrespondierenden Zementleim sichtbar werden.

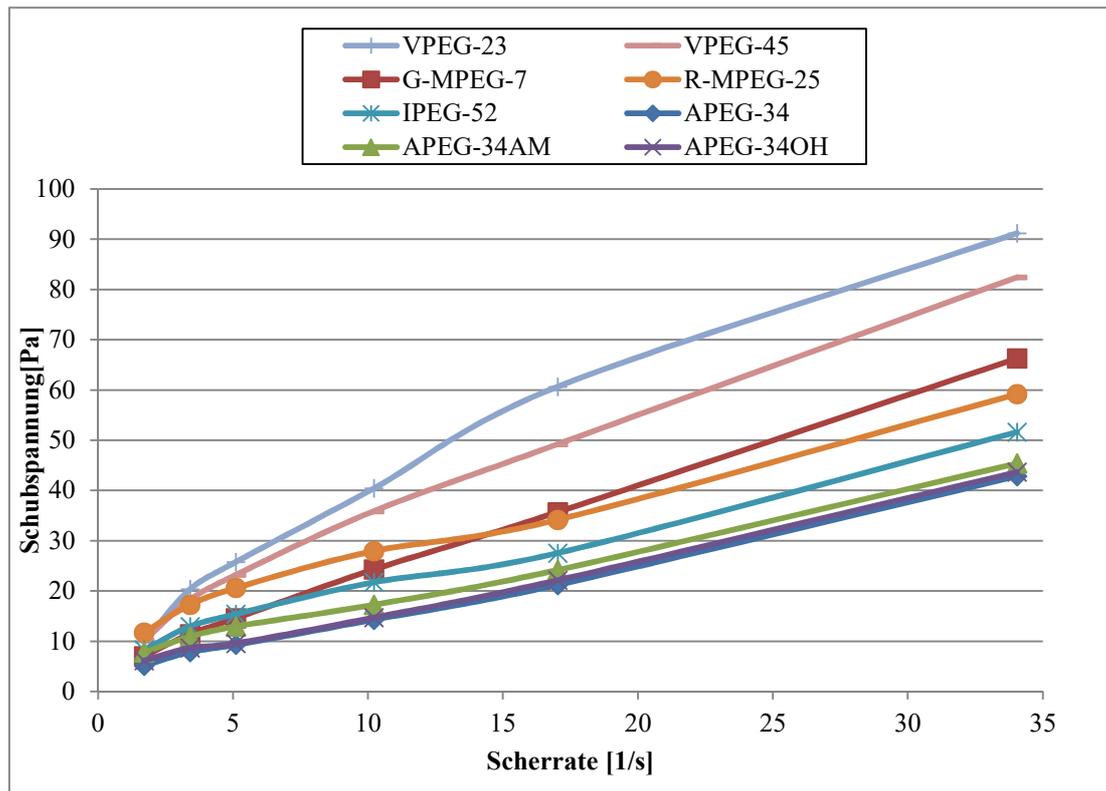


Abbildung 4-35: Rheogramme des Zementleims ($W/Z = 0,30$), verflüssigt mit verschiedenen PCE-Fließmitteln

Die Rheogramme der Zementleime mit niedrigem W/Z -Wert von 0,30 sind in **Abbildung 4-35** dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht alle gemessenen Fließmittel aufgeführt, da die Messwerte einiger PCEs, insbesondere der langkettigen MPEG-PCEs, IPEG-PCEs und kurzkettingen APEG-PCEs, sehr nahe beieinander liegen. Die gesamten Ergebnisse sind jedoch in **Tabelle 4-7** aufgeführt. Anhand der Rheogramme erkennt man, dass sich der Zementleim gemäß dem *Bingham*-Modell verhält:

$$\tau = \tau_F + \eta \dot{\gamma}$$

Die plastische Viskosität η ergibt sich nach diesem Modell aus der Steigung der Geraden, während der Schnittpunkt der Gerade mit der y-Achse die Fließgrenze τ_F widerspiegelt. Die Bestimmung von plastischer Viskosität und Fließgrenze erfolgt durch lineare Regressionsgeraden an den in **Abbildung 4-35** gezeigten Messpunkten.

Alle für die Zementleime mit niedrigem W/Z -Wert gemessenen plastischen Viskositäten und Fließgrenzen sind für die unterschiedlichen Fließmittel in **Tabelle 4-7** dargestellt.

Tabelle 4-7: Fließgrenzen und plastische Viskositäten der Zementleime (W/Z-Wert 0,30), erhalten für verschiedene Fließmittel

Zusatz an Polymer	Fließgrenze [Pa]	Plastische Viskosität [mPa·s]
R-MPEG-25	6,8	1401
R-MPEG-45	6,8	1366
G-MPEG-7	5,0	1806
G-MPEG-17	6,1	1550
G-MPEG-25	6,9	1388
G--MPEG-45	6,7	1348
G-MPEG-114	6,9	1339
APEG-7	6,5	1334
APEG-10	6,6	1330
APEG-23	6,5	1296
APEG-34	4,1	1146
APEG-70	5,6	1155
APEG-34AM	6,3	1130
APEG-34OH	5,2	1089
IPEG-25	7,1	1298
IPEG-52	7,7	1275
IPEG-70	7,1	1354
IPEG-90	6,9	1298
VPEG-23	7,2	2440
VPEG-45	5,8	2130

Wie zu erwarten liegen die Fließgrenzen aller Zementleime in einem sehr ähnlichen Bereich, denn die Fließgrenze korreliert mit dem Fließmaß im Ausbreitversuch. Die geringen Abweichungen liegen innerhalb der Messgenauigkeit und schwanken je nach Positionierung der Regressionsgerade um ± 2 Pa. Große Unterschiede sind hingegen in den plastischen Viskositäten der Zementleime zu beobachten. Diese korrelieren sehr gut mit den Auslaufzeiten aus dem V-Trichter (**Abbildung 4-36**). Die höchsten plastischen Viskositäten werden für die beiden VPEG-PCEs mit 2440 mPa·s (VPEG-23) und 2130 mPa·s (VPEG-45) gefunden, welche auch die mit Abstand höchsten Trichterauslaufzeiten ergeben. Auch die Zementleime mit den MPEG-PCEs besitzen hohe plastische Viskositäten, wobei G-MPEG-7 mit 1806 mPa·s wie bei der Trichterauslaufzeit den höchsten Wert besitzt. Die niedrigsten plastischen Viskositäten werden für die langkettigen APEG-PCEs gefunden, wobei das OH-terminierte APEG-34OH mit einer plastischen Viskosität von nur 1089 mPa·s am besten abschneidet. Der Mörtel mit APEG-34OH besitzt entsprechend die kürzeste Trichterauslaufzeit.

Vergleicht man APEG-34OH mit VPEG-23, ist bei dem Mörtel mit VPEG-23 die Trichterauslaufzeit etwa 6-mal länger, die plastische Viskosität unterscheidet sich jedoch nur

um den Faktor $\sim 2,5$. Nach dem Gesetz von *Hagen-Poiseuille* gilt für den Volumenstrom eines Fluids bei laminarer Strömung:

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l}$$

Der Volumenstrom ist abhängig vom Radius r des Rohres mit der Länge l , sowie der Druckdifferenz Δp und der Viskosität η des Fluids. Dieser Zusammenhang gilt für newtonsche Fluide, eine Verdoppelung der Viskosität verursacht demnach einen halbierten Volumenstrom. Nach diesem Gesetz müsste die zu erwartende plastische Viskosität des Zementleims mit VPEG-23 anstatt 2,5-fach etwa 6-fach höher sein als die des Zementleims mit APEG-34OH. Der Unterschied zwischen theoretischem und gemessenem Wert hat folgende Gründe: Einerseits gilt das Gesetz von *Hagen-Poiseuille* nur für newtonsche Fluide. Wie bereits gezeigt wurde, handelt es sich bei Zementleimsuspensionen jedoch um *Bingham* Fluide, sodass bei den geringen, durch Gravitation verursachten Druckdifferenzen Δp größere Abweichungen zum idealen newtonschen Verhalten entstehen. Zudem zeigt Zementleim ein thixotropes Verhalten. In Ruhe oder bei sehr geringen Scherraten können die Zementpartikel schwache Wechselwirkungen eingehen und ein Netzwerk bilden, sodass die plastische Viskosität rasch ansteigt. Bei hohen Scherraten wird dieses Netzwerk wieder zerstört und die plastische Viskosität sinkt auf den Ausgangswert, bei dem keine Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vorliegen, zurück. Bei der Messung am Rotationsviskosimeter liegen wesentlich höhere Scherraten vor als in dem V-Trichter. Bei dieser Messung wird die Scherung nur durch Gravitation verursacht. In dem Zementleim des Mörtels kann es also viel leichter zur Netzwerkbildung der Zementpartikel kommen, wodurch thixotropes Verhalten eintritt und die gemessenen plastischen Viskositäten weniger mit den Trichterauslaufzeiten übereinstimmen. Ein möglicher weiterer Grund ist der Einfluss des Zuschlagstoffes (Normensand) auf das rheologische Verhalten der Mörtel.

Dennoch ist ein klarer Zusammenhang zwischen gemessener plastischer Viskosität und Trichterauslaufzeit feststellbar. Trägt man die Trichterauslaufzeit eines Mörtels gegen die plastische Viskosität des korrespondierenden Zementleims auf, wird wie in **Abbildung 4-36** dargestellt eine lineare Abhängigkeit deutlich.

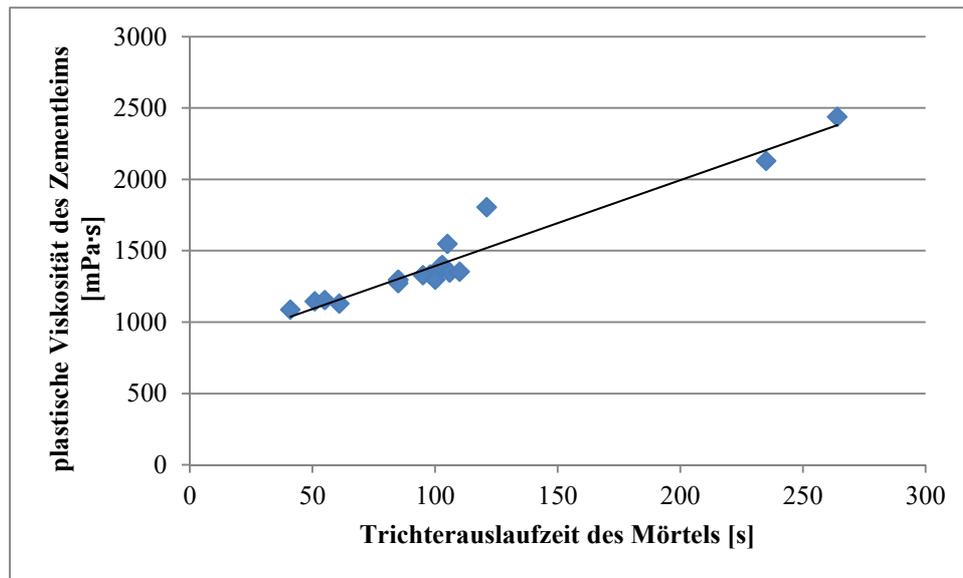


Abbildung 4-36: Korrelation von Trichterauslaufzeit eines Mörtels und plastischer Viskosität des korrespondierenden Zementleims, gemessen bei Zusatz der verschiedenen PCE-Fließmittel

Die Messungen an Zementleimen mit niedrigem W/Z-Wert zeigen, dass PCE-Fließmittel großen Einfluss auf die plastische Viskosität der Mörtel haben. Um zu bestätigen, ob dieser Effekt bei höheren W/Z-Werten verschwindet, werden die Rheogramme auch an Zementleimen mit $W/Z = 0,5$ bestimmt. Da diese Zementleime bedeutend flüssiger sind als jene mit $W/Z = 0,3$, erfolgte die Viskosimetrie bei wesentlich höheren Scherraten, um überhaupt Schubspannungen messen zu können. Es wurden Scherraten von 5,1; 10,2; 170,2; 340,5; 510,7 und 1021,4 s^{-1} eingestellt. Die Messungen erfolgten nach dem gleichen Prinzip wie bereits bei den Zementleimen mit $W/Z = 0,30$.

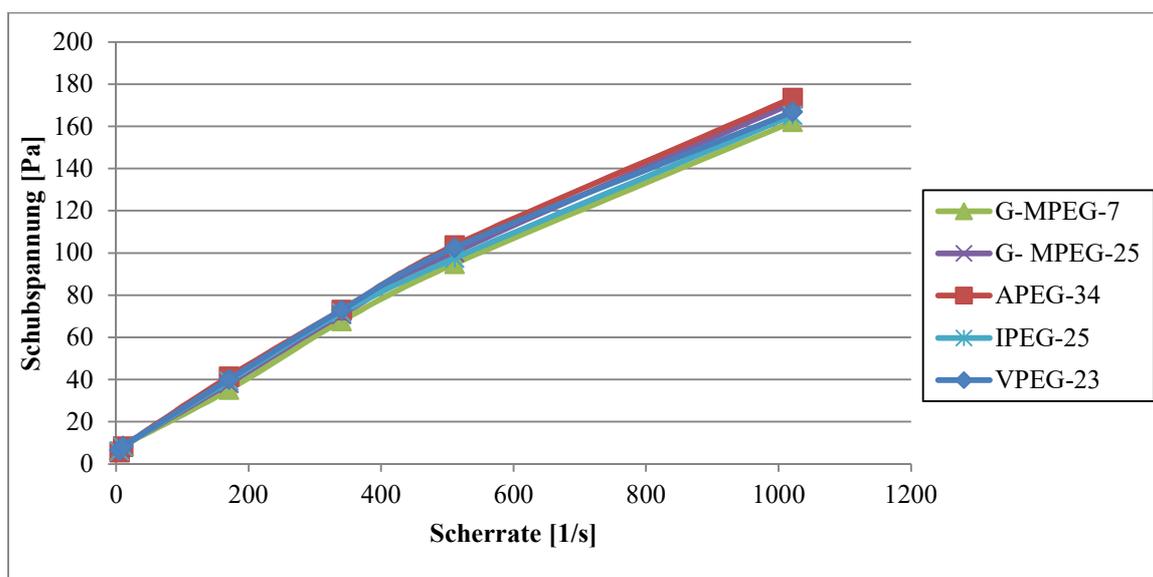


Abbildung 4-37: Rheogramme von Zementleimen mit $W/Z = 0,5$, gemessen bei Zusatz verschiedener PCE-Fließmittel

Wie aus **Abbildung 4-37** ersichtlich, gibt es bei hohem W/Z-Wert keinen Unterschied zwischen den verwendeten Fließmitteln. Die Fließgrenze τ_F liegt wie bei den Zementleimen mit $W/Z = 0,3$ im Bereich von 6 Pa. Dieser Wert wurde erwartet, da die PCE-Dosierung auf ein Ausbreitmaß von $18 \pm 0,5$ cm im Mörtelausbreitversuch eingestellt wurde. Unabhängig von den verwendeten Fließmitteln liegt die plastische Viskosität dieser Zementleime um $160 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, also etwa um den Faktor 10 niedriger als beim Zementleim mit $W/Z = 0,3$. Bei dieser Messung fällt die leicht abfallende Schubspannung bei der sehr hohen Scherrate von $1021,4 \text{ s}^{-1}$ auf. Hier wird das thixotrope Verhalten des Zementleims sichtbar. Die hohe Scherrate verursacht eine etwas niedrigere Viskosität, die erst wieder ansteigt, wenn niedrigere Scherraten auf den Zementleim wirken.

Generell zeigen die rheologischen Messungen am Zementleim, dass VPEG-PCEs die höchsten plastischen Viskositäten des Zementleims und Mörtels verursachten. Die MPEG-PCEs ergeben gefolgt von den IPEG-PCEs mittlere plastische Viskositäten, wobei kurzkettige MPEG-PCEs eher hohe Viskositäten und langsame Trichterauslaufzeiten verursachen. Die niedrigsten plastischen Viskositäten erzeugen Fließmittel auf APEG-Basis, wobei das Fließmittel APEG-34OH mit einer Trichterauslaufzeit von 41 s und einer korrespondierenden plastischen Zementleimviskosität von $1089 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ herausragend ist.

Der Grund für die sehr unterschiedlichen plastischen Viskositäten des Mörtels mit $W/Z = 0,3$ soll nun anhand der chemischen Strukturen der Fließmittel untersucht werden. Aus diesen Ergebnissen soll ein Modell entwickelt werden, welches die Vorhersage der plastischen Viskosität eines Mörtels oder Betons anhand der chemischen Fließmittelstruktur möglich macht.

4.5.2. Korrelation des rheologischen Verhaltens mit dem HLB-Wert der PCEs

Ursache für eine hohe plastische Viskosität ist die Wechselwirkung der Mörtelbestandteile untereinander. Je stärker die Wechselwirkung, desto höher sind die zu erwartenden plastischen Viskositäten. Geht man davon aus, dass die Zementpartikel weitestgehend vollständig durch Fließmittel voneinander getrennt sind, muss die hohe Viskosität auf einer Wechselwirkung zwischen den Fließmittelmolekülen beruhen (vgl. **Abbildung 4-38**).

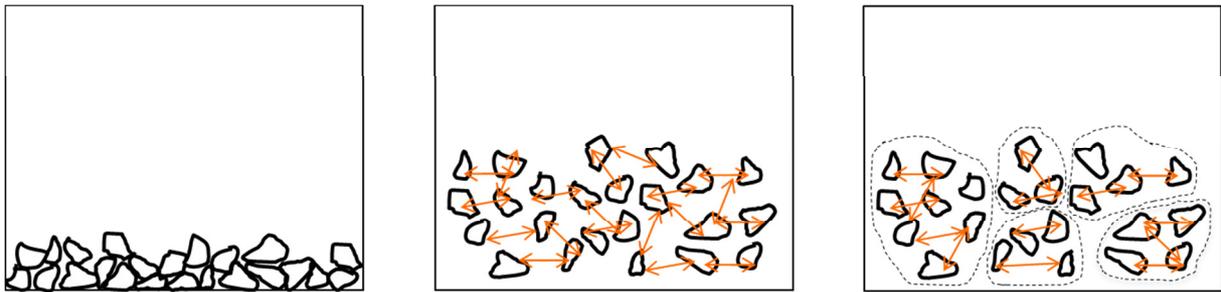


Abbildung 4-38: Vorstellung der unterschiedlichen experimentell gefundenen Mörtelviskositäten. Links: Mörtel ohne PCE, alle Partikel sind stark agglomeriert. Mitte: Mörtel mit PCE VPEG-23, Partikel sind ausreichend dispergiert, jedoch erzeugt eine Wechselwirkung der PCE-Moleküle eine hohe plastische Viskosität; rechts: Mörtel mit PCE APEG-34OH, Partikel sind ebenso ausreichend dispergiert, jedoch geringere Wechselwirkung zwischen den PCE Molekülen.

Ein erster Hinweis auf die Wechselwirkung zwischen PCE-Molekülen als Ursache wurde am Fließmittelpolymer G-MPEG-7 beobachtet. Die Dosierung dieses Polymers für ein Fließmaß von $18 \pm 0,5$ cm ist höher als jene Dosierung, bei der die auf der Zementoberfläche adsorbierte Menge ihr Maximum erreicht. Die Zementpartikel sind dabei vollständig mit Fließmittel benetzt, es existieren jedoch noch größere Mengen an nicht adsorbierten Fließmittelmolekülen in der Porenlösung, die ebenfalls zur Dispergierung beitragen. Trotzdem wird mit diesem PCE im V-Trichter-Auslaufversuch eine lange Zeit bis zum vollständigen Entleeren gemessen.

Da das Fließmittel G-MPEG-7 eine sehr hohe Seitenkettendichte aufweist und CH_3 -terminierte Seitenketten vorliegen, sind in diesem Molekül relativ gesehen die meisten hydrophoben Endgruppen vorhanden. Man kann deshalb vermuten, dass Van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den hydrophoben Gruppen für die hohe plastische Viskosität des Mörtels verantwortlich sind. Diese hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Fließmittels G-MPEG-7 sind in **Abbildung 4-39** modellhaft dargestellt.

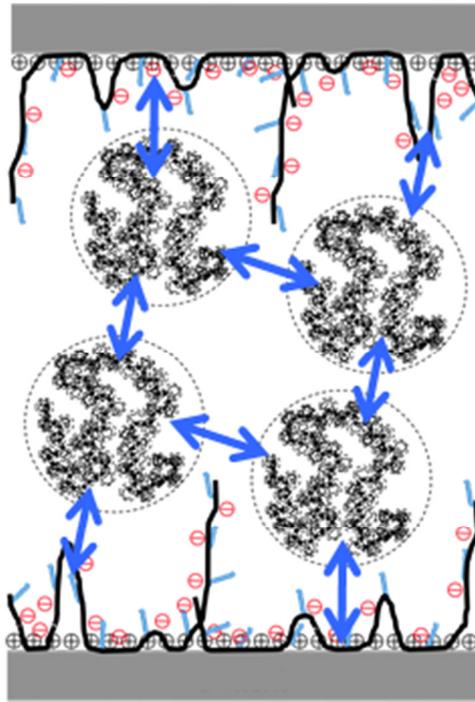


Abbildung 4-39: Modellvorstellung zu den hydrophoben Wechselwirkungen zwischen adsorbierten und nicht adsorbierten PCE-Molekülen des Fließmittels G-MPEG-7

Der hydrophobe Anteil in einem Makromolekül kann durch seinen HLB-Wert ausgedrückt werden und wird nach *Griffin* wie folgt berechnet:

$$HLB = 20 \cdot \frac{M_h}{M}$$

Es gilt: Je höher der Anteil an hydrophilen Gruppen (mit der Masse M_h) in einem Molekül mit der Gesamtmolekülmasse M , desto höher ist der HLB-Wert. Ein HLB-Wert von 0 charakterisiert ein Molekül, das vollständig aus hydrophoben (= lipophilen) Gruppen besteht, während ein Molekül mit einem HLB-Wert von 20 vollständig hydrophil ist.

Stimmt nun die Vermutung, dass die plastische Viskosität eines PCE-Mörtels von dem Anteil an hydrophoben Gruppen im Fließmittelmolekül abhängt, so sollte die Mörtelviskosität mit sinkendem HLB-Wert ansteigen. Es wurde eine Auswertung durch grafische Auftragung der HLB-Werte der Polymere gegen die Trichterauslaufzeit, die Fließgeschwindigkeit in der Fließrinne sowie die plastische Viskosität aus den rheologischen Messungen an Zementleim vorgenommen. Die Ergebnisse der grafischen Auftragung sind in **Abbildung 4-40**, **Abbildung 4-41** und **Abbildung 4-42** dargestellt.

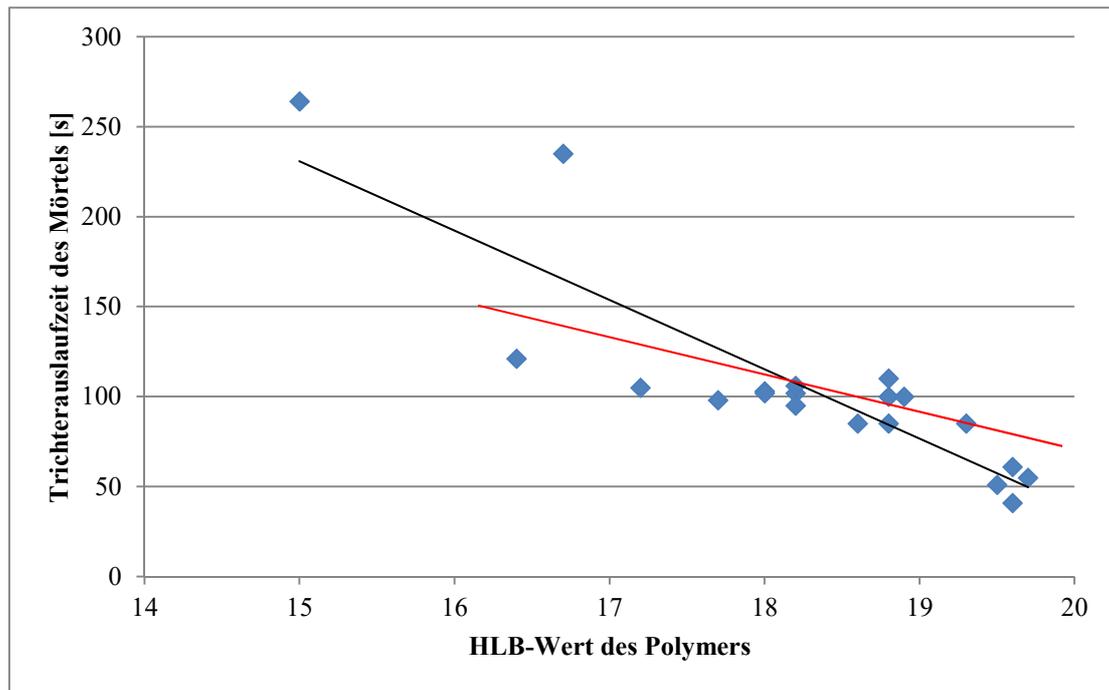


Abbildung 4-40: Korrelation des HLB-Werts der Fließmittelpolymere mit der Auslaufzeit aus dem V-Trichter. Die rote Linie zeigt den Trend ohne Berücksichtigung der beiden VPEG-PCEs mit besonders langen Trichterauslaufzeiten.

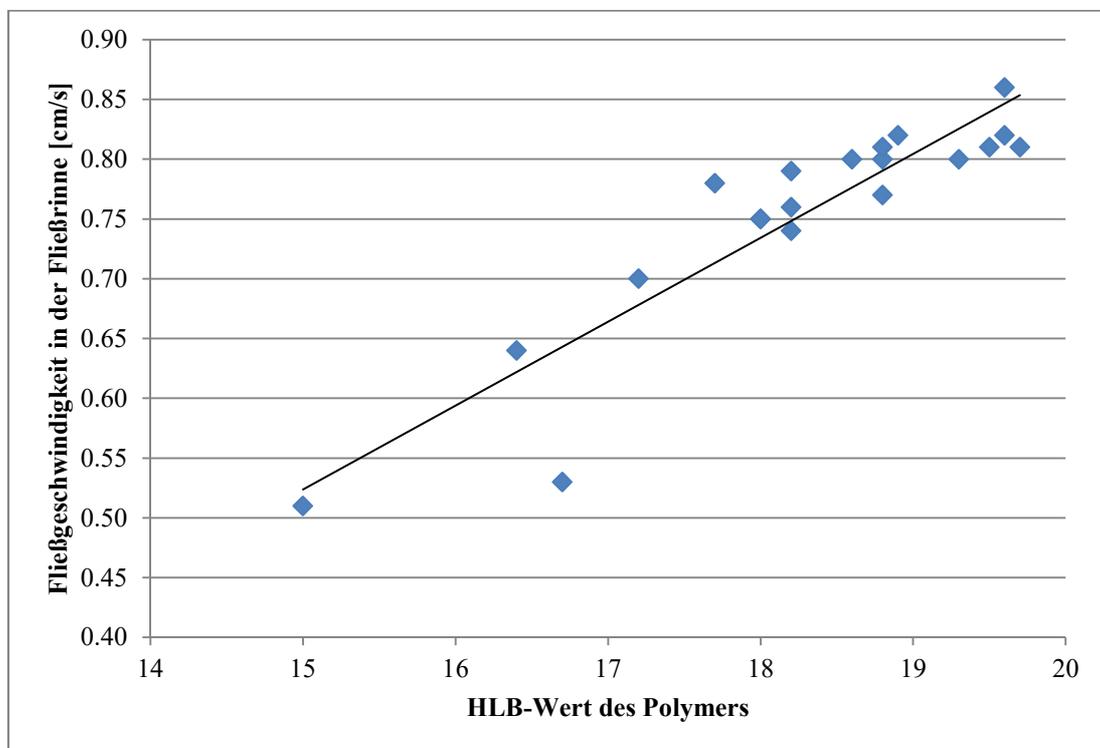


Abbildung 4-41: Korrelation des HLB-Werts der Fließmittelpolymere mit der Fließgeschwindigkeit in der Fließrinne

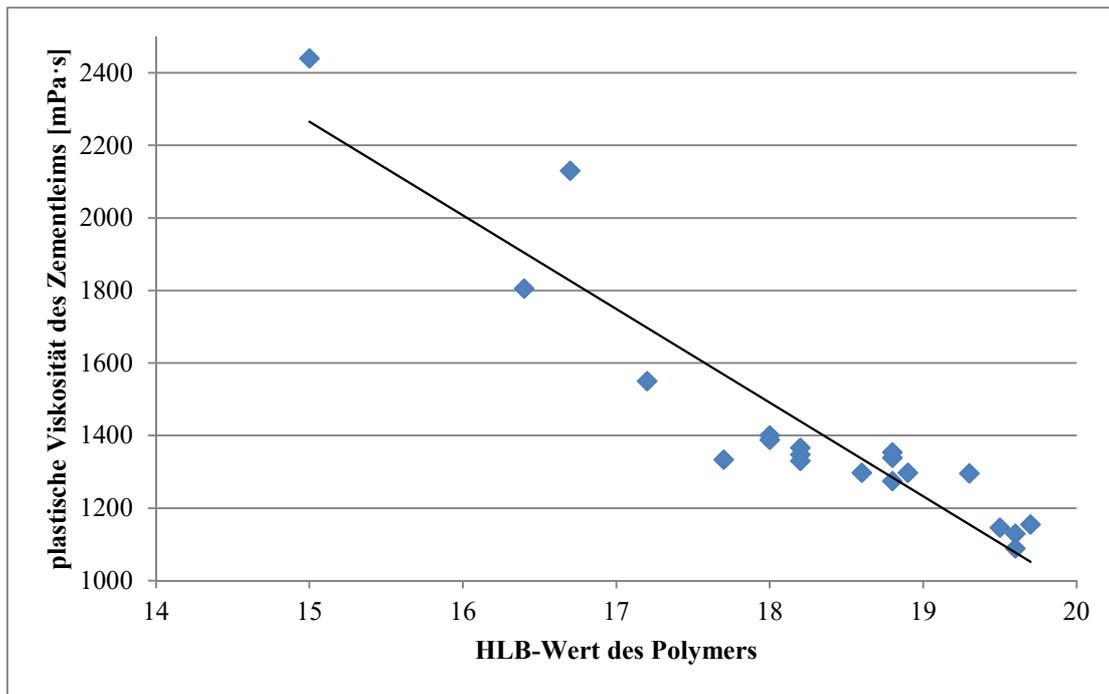


Abbildung 4-42: Korrelation des HLB-Werts von verschiedenen Fließmitteln mit der plastischen Viskosität der Zementleime (W/Z = 0.30)

Man erkennt besonders bei der plastischen Viskosität der Zementleime und der Fließgeschwindigkeit in der Fließrinne einen weitgehend linearen Zusammenhang mit dem HLB-Wert der eingesetzten Polymere, was die lineare Regressionsgerade in den Diagrammen verdeutlicht. Bei der Trichterauslaufzeit aus dem V-Trichter ist die Zuordnung weniger eindeutig, da die sehr langen Trichterauslaufzeiten der beiden Mörtel mit den PCEs VPEG-23 und VPEG-45 weit entfernt von den Werten der anderen Polymere liegen. Lässt man jedoch die VPEG-basierten Polymere außer Acht, so ist auch hier eine lineare Abhängigkeit zwischen HLB-Wert und Trichterauslaufzeit erkennbar. Die extrem langen Auslaufzeiten der Mörtel mit den VPEG-PCEs werden vermutlich nicht nur durch die hohe Mörtelviskosität, sondern wohl auch durch eine hohe Thixotropie des Zementleims verursacht.

Die Daten bestätigen, dass der HLB-Wert des verwendeten Polymers sehr großen Einfluss auf die plastische Viskosität des resultierenden Mörtels oder Betons bei gleichem Ausbreitmaß (= gleiche Fließgrenze) hat. Mit dieser Information lassen sich die Fließmittel in ihrer Struktur und Zusammensetzung so optimieren, dass möglichst rasch fließende Mörtel und Betone erzeugt werden. Diese optimale Fließmittelstruktur soll im Folgenden erörtert werden.

4.5.3. Optimierte Fließmittelstrukturen für Mörtel und Betone mit hoher Fließgeschwindigkeit

Um Fließmittel herzustellen, die möglichst rasch fließende Mörtel und Betone bei niedrigen W/Z-Werten erzeugen, muss ihre Struktur hinsichtlich des HLB-Werts optimiert werden. Legt man die gleichen Annahmen wie für die Berechnung der HLB-Werte zu Grunde (vgl. **Abbildung 3-9**), so müssen sämtliche hydrophoben Gruppen im PCE-Polymer entfernt werden. Betrachtet man das ladungstragende Monomer, so ist besonders Methacrylsäure ungünstig, denn sie hat sowohl eine hydrophobe CH_2 - als auch eine hydrophobe CH_3 -Gruppe. Sowohl die Carboxylatgruppe als auch das olefinische C-Atom in direkter Nachbarschaft werden dem hydrophilen Teil des Moleküls zugeordnet. Etwas besser ist die Verwendung von Acrylsäure als ladungstragendes Monomer, denn bei dieser fehlt die hydrophobe CH_3 -Gruppe.

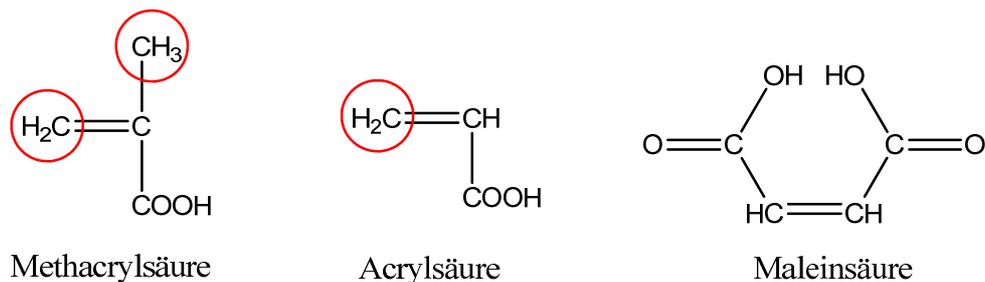


Abbildung 4-43: Hydrophobe Gruppen (rot markiert) in gängigen ladungstragenden Monomeren für die PCE-Synthese

Das ideale ladungstragende Monomer zur PCE-Synthese ist Maleinsäure(anhydrid), denn hier sind keine hydrophoben Gruppen im Molekül vorhanden. Die Struktur dieser Monomere ist in **Abbildung 4-43** dargestellt. Andere Ankergruppenmonomere werden in der PCE-Synthese aus Kostengründen in der Regel nicht eingesetzt.

Als Seitenkettenmonomer werden in der Industrie häufig MPEG-Methacrylat-Ester, Allylether, Isoprenylether oder Vinylether der Polyglykole eingesetzt. Bei den MPEG-Estern werden wieder hydrophobe Gruppen durch die Terminierung mit Methacrylat in das PCE-Polymer eingebracht. Da nun keine freie Carboxylatgruppe mehr vorhanden ist, muss der gesamte Methacrylat-Teil des Esters zum hydrophoben Teil des Moleküls gerechnet werden. Zusätzlich sind die Polyglykole der MPEG-Ester überwiegend CH_3 -terminiert, denn die Herstellung erfolgt durch säurekatalysierte Veresterung des entsprechenden Methoxypolyethylenglykols mit Methacrylsäure. Das Diol kann hier nicht eingesetzt werden,

denn eine selektive Veresterung nur einer OH-Gruppe ist nicht möglich. Es würde immer ein Diester gebildet werden, der bereits in sehr geringen Mengen die Leistungsfähigkeit der PCE-Polymere durch Vernetzungsreaktionen stark herabsetzt [160]. Alternativ ist der Einsatz von MPEG-Acrylat-Estern denkbar, wodurch eine hydrophobe CH₃-Gruppe vermieden wird. Der Nachteil dieser MPEG-Acrylat-Ester liegt in der größeren Hydrolyseempfindlichkeit dieser Esterbindung. Die alkalische Zementleimporenlösung reicht bereits aus, um die Ester innerhalb kurzer Zeit nennenswert zu verseifen [161].

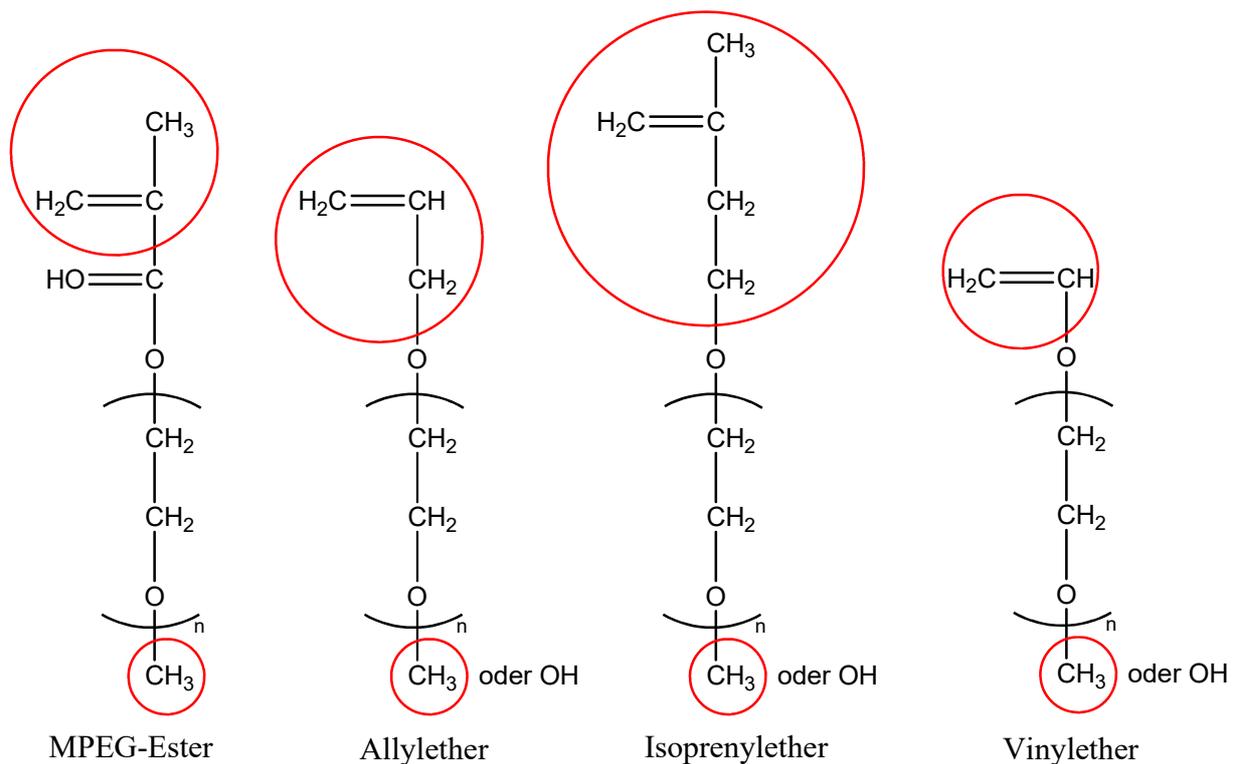


Abbildung 4-44: Hydrophobe Gruppen in häufig verwendeten Makromonomeren (rot markiert)

Leichter zugänglich sind OH-terminierte Seitenkettenmonomere in Form von Allylethern, Isoprenylethern und auch Vinylethern (vgl. **Abbildung 4-44**). Bei allen Makromonomeren werden jedoch zwangsläufig hydrophobe Gruppen durch den ungesättigten Teil der Moleküle eingebracht.

Eine weitere Syntheseroute zur Herstellung der PCE-Fließmittel ist die Veresterung eines anionischen Rückgrats mit Methoxypolyethylenglykol. Bei dieser Methode muss auch zwangsläufig immer ein CH₃-terminiertes Polyglycol eingesetzt werden, denn bei einem Diol würden die beiden reaktiven Zentren während der Veresterungsreaktion zu einer extrem starken Vernetzung des Rückgrats führen. Deshalb müssen z.B. die

Methoxypolyethylenglykole frei von Diol-Rückständen sein. Bereits sehr kleine Mengen eines Diols ($\sim 1\%$) führen unweigerlich zu einer starken Vernetzung und sehr hohen Molmassen des resultierenden Polymers. Man muss auch bedenken, dass bei der Veresterung des Polymerrückgrats dessen hydrophober Charakter durch Abnahme der freien Carboxylatgruppen zunimmt, sodass der Zugang zu extrem hydrophilen Fließmittelmolekülen mit dieser Methode ebenfalls eingeschränkt ist.

In dieser Studie besitzt das Fließmittelmolekül APEG-34OH den höchsten HLB-Wert und damit den niedrigsten Anteil an hydrophoben Gruppen. Die Struktur dieses Fließmittels ist in **Abbildung 4-45** dargestellt.

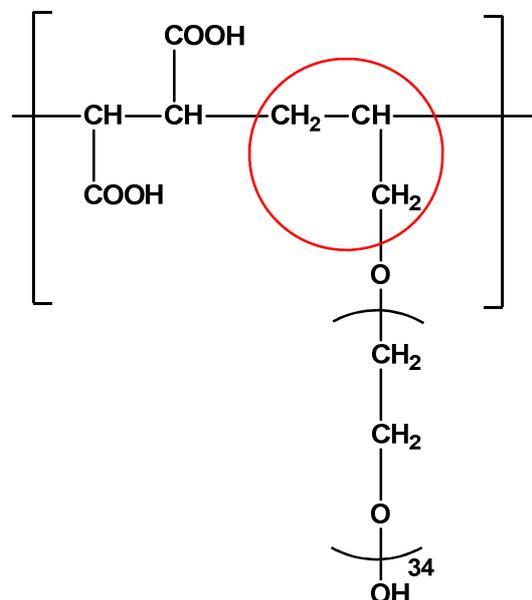


Abbildung 4-45: Chemische Struktur des Fließmittels APEG-34OH mit rot gekennzeichnete hydrophober Gruppe

Wie man erkennt, ist diese Fließmittelstruktur bezüglich des HLB-Werts ($\text{HLB} = 19,6$) bereits nahezu ideal. Eine weitere Optimierung dieses Moleküls wäre möglich, wenn statt des Allylethers ein Vinylether eingesetzt wird. Der hydrophobe Anteil würde sich um eine weitere CH_2 -Gruppe verringern.

Eine weitere, bezüglich des HLB-Werts sehr optimierte Fließmittelstruktur entsteht durch partielle Veresterung eines Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymers. Theoretisch wäre die selektive Veresterung einer Polymaleinsäure noch optimierter. Aufgrund der Resonanzstabilisierung der Maleinsäure und auch des Maleinsäureanhydrids ist jedoch eine Homopolymerisation nur schwer möglich. Eine Polymaleinsäure lässt sich nur als Oligomer

mit einer Molmasse von wenigen 100 g/mol synthetisieren [162]. Außerdem ist die Reaktionsführung schwierig, was die Synthese kostspielig macht. Für eine erfolgreiche Fließmittelsynthese wäre eine Polymaleinsäure mit einer Molmasse von ca. 10.000 g/mol notwendig. Für die Anwendung in der Bauchemie ist Polymaleinsäure daher nicht geeignet. Ein Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer kann im Gegensatz dazu einfach in wässriger Lösung polymerisiert werden. Die geringe Reaktivität der Maleinsäure ist vorteilhaft, denn sie regelt die Kettenlänge der entstehenden Polymere [163].

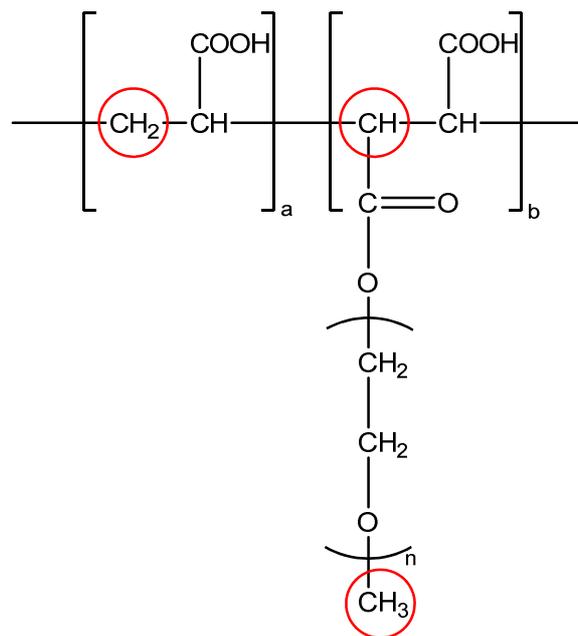


Abbildung 4-46: Chemische Struktur eines Fließmittelpolymers mit Acrylsäure-co-Maleinsäure-Rückgrat mit rot gekennzeichneten hydrophoben Gruppen

Die chemische Struktur eines Fließmittels mit Acrylsäure-co-Maleinsäure-Rückgrat ist in **Abbildung 4-46** dargestellt. Je nach Veresterungsdichte und Seitenkettenlänge lassen sich so Fließmittelmoleküle mit einem HLB-Wert von bis zu 19,8 synthetisieren. Längere Seitenketten sind immer bevorzugt, da mit steigender Seitenkettenlänge die terminale CH_3 -Gruppe immer weniger das Polymergewicht bestimmt. Dieses Verhalten sieht man auch deutlich bei den Polymeren dieser Arbeit. Besonders bei den APEG-PCEs sinkt mit steigender Seitenkettenlänge die Trichterauslaufzeit und die plastische Viskosität eines Mörtels oder Zementleims. Ein weiterer Syntheseweg zu dem in **Abbildung 4-46** gezeigten Polymer ist die Copolymerisation von Acrylsäure mit Methoxypolyethylenglykolmonomaleat. Der Maleinsäureester kann in quantitativer Menge durch einfaches Erhitzen von Maleinsäureanhydrid mit Methoxypolyethylenglykol hergestellt werden.

In der Industrie findet man weitere Ansätze zur Herstellung von Fließmitteln, die ein rasches Fließen von Mörtel und Beton und niedrige Viskositäten verursachen. Dies wird erreicht, indem weitere Bausteine dem Polymer hinzugefügt werden, um seine Hydrophilie zu erhöhen, wie zum Beispiel Polyethylenimin, ein Polyethylenimin-Polyethylenglykol Addukt, Polyvinylpyrrolidon oder Ethylenoxid-Addukte von Zuckeralkoholen wie z.B. Sorbitol, Polyglycerin und Trimethylolpropan [164] [165].

Wie man sieht, ist eine Vielzahl weiter optimierten Fließmittelstrukturen mit HLB-Werten nahe 20 denkbar. Die größten Variationsmöglichkeiten bieten die Seitenketten der Polymere, da die Ankergruppenmonomere aus Kostengründen weitestgehend festgelegt sind. Ziel künftiger Arbeiten muss sein, weitere Fließmittelstrukturen zu entwickeln und zu synthetisieren sowie deren Leistungsfähigkeit besonders bezüglich plastischer Viskositäten der Mörtel und Betone zu überprüfen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Wirkmechanismus von Polycarboxylat-Fließmitteln bezüglich Zementkompatibilität und rheologischem Verhalten von Mörteln und den Mörteln entsprechenden Zementleimen untersucht.

Zuerst wurden verschiedene Fließmittel auf MPEG-MA-Basis (MPEG-Methacrylate), Allylether-Basis (APEG), Isoprenylether-Basis (IPEG) und Vinylether-Basis (VPEG) synthetisiert. Die Struktur bzw. die Monomierzusammensetzung (Seitenkettendichte) während der Synthese wurde derart eingestellt, dass die erhaltenen Fließmittel die größtmögliche Dispergierwirkung bei niedrigstmöglicher Dosierung aufweisen. Die Charakterisierung der Fließmittelpolymere erfolgte durch Gelpermeationschromatographie (GPC) sowie durch Messung der anionischen Ladungsmenge.

Die Dispergierfähigkeit der Fließmittelpolymere wurde an Zementleimen aus mehreren Portlandzementen (CEM I) überprüft. Da es sich bei PCE-Fließmitteln um besonders effiziente und leistungsfähige Dispergiermittel handelt, wurde ein verhältnismäßig niedriger W/Z-Wert von 0,30 gewählt. Dabei fiel auf, dass sich einige Zemente sehr leicht verflüssigen ließen, während andere sehr hohe Fließmitteldosierungen erforderten. Bei einigen Zementen war es nicht möglich, ein angestrebtes Fließmaß zu erreichen. Es ist bekannt, dass mit Tonmineralien verunreinigte Mörtel bzw. Betone Inkompatibilitäten mit PCE-Fließmitteln aufweisen, die in dieser Dissertation verwendeten Zemente waren jedoch nachweislich tonmineralfrei. Besonders die MPEG- und APEG-basierten Fließmittelpolymere versagten zum Teil vollständig darin, einen Zement zu dispergieren. Die erforderlichen Dosierungen lagen über 1 % bwoc. Ein mit Allylmaleat modifiziertes APEG-Fließmittel (APEG-34AM) war hingegen bedeutend wirkungsvoller mit allen Zementen, eine Verflüssigung war immer möglich. Auch sämtliche Fließmittel auf IPEG-Basis zeigten weniger Zementinkompatibilitäten, obwohl die erforderliche Dosierung bei den leicht dispergierbaren Zementen wesentlich höher lag. Bei allen schwierig zu dispergierenden Zementen

verschwand dieser Effekt, wenn das Fließmittel nicht im Anmachwasser gelöst war, sondern der Zement zuerst nur mit Wasser angemischt wird und das Fließmittel nachträglich hinzugegeben wurde. Es reichte bereits eine verzögerte Zugabe von 30-60 Sekunden, um diese Inkompatibilität mit den Fließmitteln zu beseitigen. Die Dosierung aller Fließmittel reduzierte sich bei verzögerter Zugabe auf ein ähnliches Niveau wie bei den anderen, sehr leicht zu dispergierenden Zementen.

Die Zementanalytik erfolgte mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie (*Rietveld*-Methode), wobei sich herausstellte, dass das Inkompatibilitätsphänomen nur bei Zementen auftrat, bei denen ein sehr hoher C_3A -Gehalt gefunden wurde. C_3A -arme Zemente (alle HS-Zemente sowie ein API Class G Tiefbohrzement) sind grundsätzlich mit allen Fließmitteln kompatibel. Bei „inkompatiblen“ Zement zeigte sich, dass ungewöhnlich große Mengen adsorbiert wurden, wenn das Fließmittel bereits im Anmachwasser gelöst war. Wurde das Fließmittel jedoch verzögert hinzugegeben, reduzierten sich die adsorbierten Mengen drastisch. Bei der Gewinnung von Porenlösung zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen fiel auf, dass bei einigen schwer zu dispergierenden Zementen ein gelartiger, sehr feinkristalliner Schwebstoff entstand, der sich selbst durch langes Zentrifugieren nur schwer abtrennen lies. Bei ausreichend langer Zentrifugation bildete dieser feinkristalline Schwebstoff eine gelartige Schicht auf dem Zementrückstand. Die Analytik des Gels mittels Röntgendiffraktometrie, Elementaranalytik und Thermogravimetrie zeigte reinen Ettringit, mit relativ großen Mengen (~ 10 M.-%) an adsorbiertem PCE. Elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigten die nanoskalige Größe des Ettringits. Die Messung der initialen Hydratationsenergie der Zemente zeigte, dass die Bildung dieses Ettringits innerhalb weniger Sekunden vollständig und abgeschlossen ist. Die Menge an in Anwesenheit von PCE-Fließmittel gebildetem Ettringit-Gel korrelierte dabei sehr gut mit der initial freigesetzten Hydratationsenergie der ersten 5 Minuten nach Wasserkontakt.

Da einige Fließmittel offensichtlich großen Einfluss auf die Ettringitkorngröße ausüben, wurde synthetischer Ettringit in Anwesenheit der Fließmittel aus Lösung gefällt. Durch Kombination einer Aluminiumsulfat- mit einer Calciumhydroxid-Lösung kristallisiert nahezu spontan reiner Ettringit. Die Charakterisierung der Ettringitkristalle erfolgte durch Röntgendiffraktometrie, ihre Größe wurde mittels dynamischer Lichtstreuung und Elektronenmikroskopie untersucht. Bei einer Referenzprobe ohne Fließmittel wurden mesoskalige Kristalle mit einer Länge von ca. 10 μm gefunden. In Anwesenheit von

Fließmittel reduzierte sich die Größe stark in den nanoskaligen Bereich. Das Fließmittel R-MPEG-25 zum Beispiel ergab Kristalle von ca. 200 nm Länge. Auch die anderen MPEG-PCEs und übliche APEG-PCEs bewirkten ähnlich kleine Kristalle. Lediglich bei den zementkompatiblen Fließmitteln waren die gebildeten Ettringitkristalle größer. Die PCE-Fließmittel wirken nachweislich als Morphologie-modifizierende Katalysatoren. Es wurde offensichtlich, dass die Ettringitkristallgröße in direktem Zusammenhang mit der Struktur einzelner PCE-Fließmittel bei schwierig zu dispergierenden Zementen steht. Die PCE-Fließmittel erzeugen bei diesen Zementen große Mengen an nanokristallinem Ettringit, worauf aufgrund der großen Oberfläche sehr viel Fließmittel adsorbieren kann. Dadurch werden für eine starke Zementdispergierung sehr hohe Fließmitteldosierungen benötigt. Zusätzlich konnte die Ursache für die starke Ettringitbildung einiger Zemente gefunden werden. Sie beruht auf ihrem hohen C_3A -Gehalt und sofortiger Hydratation nach Wasserkontakt. Das Inkompatibilitätsphänomen verschwindet, sobald die initiale Ettringitbildung der Zemente abgeschlossen ist und das Fließmittel verzögert hinzugegeben wird.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die hier ausgeführten Schlussfolgerungen auf der Untersuchung einer begrenzten Zahl von PCE-Polymeren (insgesamt 11 Proben, und dabei aus drei verschiedenen PCE-Arten) beruhen. Es ist denkbar, dass sich bei Verwendung weiterer PCE-Fließmittel (insbesondere solche mit anderen Ankergruppen wie z.B. Phosphat) zusätzliche, in dieser Arbeit nicht berücksichtigte bzw. gefundene Gesichtspunkte ergeben. Im Rahmen dieser Doktorarbeit war die Probenanzahl jedoch limitiert.

Für Anwender konnte gezeigt werden, dass durch einen einfachen Test überprüft werden kann, ob ein Inkompatibilitätsphänomen zwischen Zement und Fließmittel vorliegt welches auf starke Wechselwirkung der PCEs mit initial gebildetem Ettringit zurückzuführen ist. Hierzu muss ein Zementleim mit $W/Z = 0,5$ und 1 % bwoc Fließmittel hergestellt werden. Nach kurzer Ruhephase wird das Blutwasser abgeschöpft und bei 10.000 g für 30 Minuten zentrifugiert. Findet man anschließend große Mengen an nanokristallinem Ettringit in einer gelartigen Schicht, so ist die Inkompatibilität auf die große Menge an nanoskaligem Ettringit zurückzuführen.

Anschließend wurde das Fließverhalten von Mörteln mit PCEs überprüft. Zur Herstellung der Mörtel nach DIN EN 196 wurde ein gewöhnlicher Portlandzement CEM I 52,5 N verwendet,

der sich zuvor als leicht dispergierbar (= gute Kompatibilität mit den Fließmitteln) erwiesen hatte. Es wurde ein Zement/Sand-Verhältnis von 1:2 gewählt, um bei dem niedrigen W/Z-Wert von 0,30 gute Fließfähigkeit zu gewährleisten. Anschließend wurden die PCE-Dosierungen für ein Ausbreitmaß von $18 \pm 0,5$ cm ermittelt. Um Effekte durch erhöhten Luftporengehalt im Mörtel auszuschließen, wurde allen Mörteln ein Entschäumer zugesetzt. Der Luftporengehalt lag damit immer unter 2 Vol.-%. Bei Versuchen in einer Fließrinne und am V-Trichter wurden große Unterschiede in der Fließgeschwindigkeit beobachtet, obwohl alle Mörtel auf das gleiche Ausbreitmaß eingestellt waren. Rheologische Untersuchungen an Zementleimen, welche den Zementleimen der Mörtel entsprachen zeigten, dass es große Unterschiede in der plastischen Viskosität der Zementleime je nach verwendetem Fließmittel gab. Die Fließgrenze, welche ausschlaggebend für das Ausbreitmaß ist, war bei allen Mischungen nahezu identisch. Es konnte jedoch eine Korrelation zwischen plastischer Viskosität des Zementleims, Fließgeschwindigkeit in der Fließrinne und Auslaufzeit aus dem V-Trichter gefunden werden. Die schnellsten Fließgeschwindigkeiten wurden bei Mörteln gefunden, welche mit APEG-PCEs dispergiert wurden. Die Fließgeschwindigkeiten der IPEG-PCEs waren etwas, die der MPEG-PCEs deutlich geringer. Ein besonders langsames, zähes, honigartiges Fließen des Mörtels verursachten die VPEG-PCEs.

Als Ursache für die unterschiedlichen plastischen Viskositäten der Zementleime und Mörtel wurde der HLB-Wert (Hydrophilic-Lipophilic Balance) der Fließmittelpolymere gefunden. Der HLB-Wert kann Werte zwischen 0 (= komplett hydrophobes Molekül) und 20 (= komplett hydrophiles Molekül) annehmen. Je hydrophober ein Fließmittelmolekül ist, d.h. je niedriger sein HLB-Wert, desto höher ist die plastische Viskosität eines Mörtels. Die Hydrophobie einiger Fließmittel wird durch terminale CH_3 -Gruppen der Polyglykol-Seitenketten und durch hydrophobe Polyalkane im Polymerrückgrat erzeugt. Es wurde eine direkte Korrelation des HLB-Werts sowohl mit der Auslaufzeit aus dem V-Trichter, der Fließgeschwindigkeit in der Fließrinne als auch der plastischen Viskosität des Zementleims nachgewiesen.

Durch Betrachtung der chemischen Strukturen verschiedener Fließmittel und Berechnung ihrer HLB-Werte nach *Griffin* konnten optimierte PCE-Strukturen vorhergesagt werden. Bei üblichen PCE-Fließmitteln zeigt sich bezüglich der Fließgeschwindigkeit von Mörteln folgender Trend: VPEG < MPEG < IPEG << APEG.

Weitere Versuche an Mörteln und Zementleimen mit einem höheren W/Z-Wert von 0,50 offenbarten, dass bei diesem hohen W/Z-Wert keine Unterschiede mehr in den plastischen Viskositäten der Mörtel gefunden werden können. Das Phänomen unterschiedlicher Fließgeschwindigkeiten tritt also ausschließlich bei sehr wasserarmen Systemen mit $W/Z \leq 0,3$ auf, wie sie häufig bei Hochleistungsbetonen wie z.B. ultrahochfestem Beton oder selbstverdichtendem Beton eingesetzt werden.

5.2. Ausblick

Bezüglich der Zementkompatibilität von Fließmitteln bleibt die Frage offen, warum einige Fließmittel sehr starke Morphologie-modifizierende Katalysatoren sind (z.B. die MPEG-PCEs), während andere nur einen geringen Einfluss auf die Kristallgröße haben (z.B. APEG-34AM). Selbst innerhalb einer PCE-Art lassen sich dadurch große Unterschiede in der Zementkompatibilität feststellen. Übliche APEG-PCEs beispielsweise zeigen starke Inkompatibilität mit verschiedenen Zementen, während das nur leicht chemisch modifizierte APEG-34AM sich völlig anders verhält. Zementunverträglichkeit kann demnach durch selbst nur geringe Unterschiede in der PCE-Struktur hervorgerufen werden. Dieser Effekt muss in weiteren Studien näher untersucht werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Zementinkompatibilität zu beseitigen, wäre die Entwicklung eines Fließmittels, das seine Wirkung erst einige Sekunden nach Zementkontakt entfaltet. Man könnte z.B. die Carboxylat-Ankergruppen durch einen sehr instabilen Ester schützen, welcher in der stark alkalischen Zementporenlösung sehr rasch innerhalb weniger Sekunden verseift.

Grundsätzlich wäre es auch erforderlich, die bisherigen Ergebnisse zur Zementkompatibilität, die auf lediglich 11 PCE-Proben beruhen, anhand weiterer Polymere nachhaltig zu untermauern. Dazu sollten insbesondere zusätzliche APEG-, IPEG- sowie HPEG- PCE-Fließmittel synthetisiert und ihre Zementkompatibilität anhand ihrer Wirkung als morphologischer Katalysator ermittelt werden. Diese Polymere wären mit unterschiedlichen Seitenkettendichten und -längen zu synthetisieren.

Der Einfluss von Fließmitteln auf die Mörtelrheologie kann an neuartigen Fließmittelstrukturen näher untersucht werden. Interessant wäre z.B. die Synthese von zwitterionischen Polycarboxylat-Fließmitteln, um den Einfluss der unterschiedlichen Ladungen zu erforschen. Es wäre auch möglich, kationische Ladungen in die Seitenketten des Fließmittels einzuführen. Diese Ladungen würden den elektrostatischen Abstoßungseffekt zwischen den Fließmittelmolekülen stark erhöhen, sodass eine hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Seitenketten sehr unwahrscheinlich wird.

Alle Versuche dieser Dissertation wurden an Portlandzement durchgeführt. Gewöhnlicher Portlandzement (CEM I) wird jedoch nach und nach durch die umweltfreundlicheren Kompositzementen CEM II und CEM III ersetzt. Sie setzen während der Produktion wesentlich weniger klimaschädliches CO₂ frei. Deshalb sollten die Versuche an diesen Zementen wiederholt werden, um zu prüfen, ob dort ähnliche Effekte auftreten.

5.3. Summary

The aim of this study was to elucidate the behavior of polycarboxylate type superplasticizers regarding cement compatibility and influence on the rheological properties of mortar and cement paste.

First, several different superplasticizers based on MPEG-MA (MPEG-methacrylate), allyl ethers (APEG), isoprenyl ethers (IPEG) and vinyl ethers (VPEG) were synthesized. Their structure and their molecular composition were adjusted in such a way that the resulting superplasticizers exhibited maximum dispersing performance at the lowest possible dosage. The synthesized superplasticizers were characterized by size exclusion chromatography (SEC) and by their anionic charge amount.

The dispersing force of the superplasticizers was verified using several different ordinary Portland cements (CEM I). As the PCE superplasticizers are known to be very powerful and efficient, a low w/c ratio of 0.30 was chosen for the cement pastes. It was observed that some cements were easily fluidified by the superplasticizers, whereas others required astonishing high dosages. In the case of some cements, it was even impossible to reach the targeted spread flow value. It is known that mortars or concretes contaminated by clay minerals encounter difficulties to become fluid with PCEs, but here no clay minerals were present. Especially the MPEG-based polymers as well as conventional APEG-based PCEs failed completely to disperse some cements, as their dosages were higher than 1 % bwoc. Only one APEG-based PCE (APEG-34AM) modified with allyl maleate was highly tolerant towards different cements and could disperse all of them. The IPEG-based PCEs also exhibited good cement compatibility, although their dosage was rather high in these “difficult” cement samples. The effect of cement incompatibility vanished for all cements when the superplasticizer was not dissolved in the mixing water, but was added in a delayed mode after the suspension has been mixed. A delay of 30-60 seconds was already sufficient to eliminate the problem of cement incompatibility with all superplasticizers. At delayed addition, the dosages of all superplasticizers were reduced to a similar level to that of when cements easy to disperse were present.

The cements were analyzed by quantitative X-Ray diffraction including *Rietveld*-refinement. It turned out that the incompatibility phenomenon only occurs for cements possessing an elevated C_3A content. Cements of low C_3A content (such as cements exhibiting high sulfate resistance as well as the API Class G oil well cement) generally showed good compatibility with all synthesized superplasticizers. Experiments revealed that abnormally high amounts of superplasticizer were adsorbed on the difficult cements when the PCE was present in the mixing water. However, when the PCE was added in a delayed mode, the adsorbed amounts were reduced drastically. When collecting pore solution from the cement pastes for the adsorption measurements it was observed that a finely suspended solid was formed when a cement difficult to disperse was used. After centrifuging the surface layer (“bleeding water” of the cement paste) for a long time, this fine particle matter collected as a gel-like, almost transparent layer above the cement residue. Analysis of the gel by X-ray diffraction, elemental analysis and thermogravimetry revealed pure ettringite with a large amount (~ 10 wt.-%) of adsorbed PCE. SEM images confirmed the nano-scaled size of the ettringite crystals. Measurement of the initial hydration energy of the cements revealed that the ettringite formation occurs within the very first few seconds of cement hydration. The amount of ettringite gel formed in the presence of PCE superplasticizers correlates well with the initial heat of hydration released within the first 5 minutes of cement hydration.

Obviously, some superplasticizers strongly impact the size of ettringite. To study further, synthetic ettringite was precipitated from solution in the presence of PCE. When combining an aluminum sulfate solution with a saturated calcium hydroxide solution, pure ettringite crystallizes almost instantaneously. The synthetic ettringite was characterized using X-ray diffraction, and its size was determined via dynamic light scattering and SEM imaging. In a reference sample without PCE, meso sized ettringite crystals with a d_{50} value of 10 μm were observed. In the presence of some specific PCE superplasticizers, ettringite crystal size was reduced to the nano scale. For example, the PCE polymer R-MPEG-25 produced crystal sizes of ~ 200 nm. Also, all other MPEG-based PCEs synthesized as well as conventional APEG-based PCEs impeded crystal growth in a similar way. Only for the more cement tolerant PCEs such as APEG-34AM and the IPEG-based PCEs, larger ettringite crystals (1-2 μm) were found. Thus, PCEs act as morphological catalyst and transform common micro meter sized crystals into nano scale. It was also found that the size of the ettringite crystals directly correlates with the PCE dosage required to disperse “difficult” cements. Most PCE superplasticizers generate a large amount of nano scale ettringite with very huge surface area

in these cements, where large amounts of superplasticizers can adsorb. Thus, abnormally high dosages of superplasticizer are required to disperse these cements. Additionally, the high amount of ettringite formed in “difficult” cements was correlated with their high C_3A content. This clinker phase hydrates immediately in the presence of water. The incompatibility phenomenon disappears as soon as the initial ettringite formation is complete and the PCE is added in a delayed mode.

It should be noted at this point that the conclusions set forth herein are based on the study of a limited number of polymers (a total of 11 samples, from three different kinds of PCEs). It is possible that when using other PCE superplasticizers (especially those with different anchor groups, such as phosphate) additional aspects not found or considered in this thesis may occur. In this thesis, the number of samples, however, was limited.

For applicators a simple test was developed which can reveal whether a specific PCE is incompatible with a specific cement as a result of nano-sized ettringite formation. For this test, a cement paste with a w/c ratio of 0.50 containing 1 % bwoc of superplasticizer must be prepared. After a short resting period of the cement paste, the bleeding water is collected and centrifuged for 30 minutes at 10,000 g. When a large volume of nano scale ettringite appears as a gel-like layer above the cement residue, then poor PCE performance can be assigned to incompatibility between the PCE and cement caused by the formation of huge amounts of nano-scale ettringite.

In this study, the performance of the PCE superplasticizers in mortar was also studied. A mortar was prepared according to DIN EN 196 using an ordinary Portland cement CEM I 52.5 N which was found earlier to possess good cement compatibility. A cement/sand ratio of 1:2 was chosen to ensure good mortar flowability, even at the low w/c ratio of 0.30. PCE dosages were adjusted to achieve a spread flow of 18 ± 0.5 cm in the mini slump test. To eliminate any influence originating from air entrainment, a defoamer was added to the mortar which reduced the air void content to below 2 vol.-percent. The flow behavior was assessed in a flow line and a V-funnel and large differences in the flow speeds could be observed, depending on the PCE polymer used, although all mortars were adjusted to the same spread flow value. Rotational viscometry of cement pastes revealed large differences in the plastic viscosity of the mortars. However, the yield stress which determines the spread flow value was almost the same in all mortars tested. Moreover, a correlation was found between the

plastic viscosity, the flow speed in the flow line and the funnel empty times. The highest flow speeds were observed for mortars holding APEG-PCEs while IPEG-based PCEs exhibited slower and MPEG-based PCEs again lower flow speeds. The lowest flow speeds were observed when adding VPEG-based PCEs to the mortar. Then the mortar exhibited a very slow, honey like, creeping flow behavior.

The cause for these different flow behaviors and plastic viscosities was found when calculating the HLB value (hydrophilic-lipophilic balance) of the polymers. The HLB value ranges between 0 (a molecule composed of hydrophobic components only) and 20 which describes a molecule completely made of hydrophilic compounds. A more hydrophobic PCE molecule, i.e. one possessing a lower HLB value, will produce mortars with a higher plastic viscosity. Lower HLB values are caused by hydrophobic groups in the molecule, such as terminate CH_3 groups in the polyglycols or hydrophobic polyalkanes in the polymer trunk chain. A direct correlation was revealed between the HLB value and the funnel empty times as well as the flow speed in the flow line and the plastic viscosity of the corresponding cement paste.

By studying the chemical structures of different PCE molecules and calculating their HLB values according to *Griffin*, optimized PCE structures could be proposed. For common PCE superplasticizers, the following trend in plastic viscosity of a mortar was observed: VPEG > MPEG > IPEG >> APEG.

Additional tests using mortars and cement pastes possessing a higher w/c ratio of 0.50 disclosed that the difference in plastic viscosity vanishes at such higher ratio. The phenomenon of sticky mortar consistency and honey like flow only emerges in mortar or concrete systems with a low w/c ratio of ≤ 0.30 . Such low w/c ratios are frequently used in high performance concrete, such as high strength or self-consolidating concrete.

5.4. Outlook

Regarding the cement compatibility of superplasticizers, the question remains why some PCEs are very strong morphology-modifying catalysts (e.g. MPEG-PCEs) while others have only a small influence on the crystal size (e.g. APEG-34AM). Even within the same kind of PCE large differences in the cement compatibility can be noticed. Ordinary APEG-PCEs show pronounced incompatibility with various cements, while APEG-34AM which is only slightly chemically modified behaves completely different. Cement incompatibility may therefore be caused by only a small difference in the PCE structure. This effect should be investigated in further studies.

Another way to eliminate the incompatibility with cement would be the development of a superplasticizer which exerts its effect a few seconds after contact with the cement paste. One could, for example, protect carboxylate anchor groups by a very unstable ester which rapidly hydrolyses in the strongly alkaline cement pore solution in a matter of seconds.

Generally, it would also be necessary to verify the results found for the cement compatibility based on 11 PCE samples only by investigating further polymers. In particular, additional APEG-, IPEG- and HPEG-PCE superplasticizers should be synthesized and their cement compatibility should be determined via their effect as a morphological catalyst. These polymers are to be synthesized with different side chain lengths and densities.

The influence of superplasticizers on the rheology of mortar can be examined in more detail by studying new PCE structures. It would be interesting to synthesise zwitterionic polycarboxylate superplasticizers to investigate the influence of different charges. It is also possible to introduce a cationic charge in the side chains of the superplasticizer. These charges would strongly increase the electrostatic repulsion effect between the solvated PCE molecules, so that a hydrophobic interaction between the side chains is highly unlikely.

All experiments of this thesis were conducted on ordinary Portland cement. Ordinary Portland cement (CEM I) is, however, gradually being replaced by more environmentally friendly composite cements such as CEM II and CEM III. They produce significantly less climate-affecting CO₂ during their production. Therefore, the experiments should be repeated on these cements to check whether similar effects occur.

6. Literaturverzeichnis

- [1] J. Stark und B. Wicht, *Geschichte der Baustoffe*, Springer Verlag, 1998.
- [2] L. Müller, „Portlandzement,“ *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 7, Nr. 1, pp. 19-24, 1973.
- [3] S. Hardeggen, *Burg Hardeggen und das Muthaus*, Geiger-Verlag, 2003.
- [4] M. Phocas, *Hochhäuser: Tragwerk und Konstruktion*, Vieweg+Teubner Verlag, 2005.
- [5] I. Rosenwaik, „Population History of New York City,“ *The Journal of Interdisciplinary History*, Bd. 5, Nr. 2, pp. 333-336, 1974.
- [6] C. Willis, „The Empire State Building,“ 1992, pp. 160-186.
- [7] N. Adomait, *Die höchsten Gebäude der Welt: Monumente und Bauwerke unserer Erde*, neobooks Self-Publishing, 2014.
- [8] P.-C. Aitcin und W. Wilson, „The Sky’s the Limit,“ *Concrete International*, Bd. 37, Nr. 1, pp. 45-50, 2015.
- [9] L. L. Mills und R. M. Zimmerman, „Compressive Strength of Plain Concrete Under Multiaxial Loading Conditions,“ *ACI Journal Proceedings*, Bd. 67, Nr. 10, pp. 802-807, 1970.
- [10] G. Washer, P. Fuchs und B. Greybeal, *Elastic Properties of Reactive Powder Concrete*, Deutsche Gesellschaft Fur Zerstorungsfreie Prufung E. V, 2007.
- [11] B. Felekoğlu, S. Türkel und B. Baradan, „Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete,“ *Building and Environment*, Bd. 42, Nr. 4, p. 1795–1802, 2007.
- [12] W. Commons, „File:BurjKhalifaHeight-de.svg,“ 16 August 2010. [Online]. Available: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:BurjKhalifaHeight-de.svg>. [Zugriff am 12 November 2014].
- [13] E. Fehling, M. Schmidt, T. Teichmann, K. Bunje, R. Bornemann und B. Middendorf, „Entwicklung, Dauerhaftigkeit und Berechnung Ultrahochfester Betone,“ *Kassel University Press Forschungsbericht DFG FE 497/1*, 2003.
- [14] B. Greybeal und J. Hartmann, *Strength and durability of ultra-high performance concrete*, Concrete Bridge Conference, Portland Cement Association, 2003.
- [15] D. W. Hobbs, „Aggregate influence on chloride ion diffusion into concrete,“ *Cement*

- and Concrete Research*, Bd. 29, Nr. 12, p. 1995–1998, 1999.
- [16] U. Schneider, J. Horvath, G. König und F. Dehn, „Materialverhalten von ultrahochfesten Betonen (UHPC),“ *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 96, Nr. 7, p. 468–477, 2013.
- [17] M. Gruber, C. Schröfl und J. Plank, „Polycarboxylat-Fließmittel zur Verflüssigung von ultra-hochfestem Beton (UHPC) mit Wasser-Zement-Werten unter 0,25,“ *GDCh-Monographie*, Bd. 37, pp. 87-96, 2007.
- [18] P. Schießl, O. Mazanec, D. Lowke, J. Plank, C. Schröfl, M. Gruber, M. Schmidt, D. Stephan und C. Glotzbach, „Investigations on the workability and microstructure development of UHPC; part 1: Effect of superplasticizer and silica fume on mixing and workability of UHPC,“ *Cement International*, Bd. 8, pp. 60-71, 2010.
- [19] P. Aitcin, C. Jolicoeur und J. MacGregor, „Superplasticizers: How They Work And Why They Occasionally Don't,“ *Concrete International*, Bd. 16, Nr. 5, pp. 45-52, 1994.
- [20] L. Agulló, B. Toralles-Carbonari, R. Gettu und A. Aguado, „Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer—A study based on the Marsh cone test,“ *Materials and Structures*, Bd. 32, Nr. 7, pp. 479-485, 1999.
- [21] T. Sugamata, T. Sugiyama und A. Ohta, „The Effects of a New High-Range Water-Reducing Agent on the Improvement of Rheological Properties,“ *ACI Special Publication*, Bd. 217, pp. 343-360, 2003.
- [22] A. Lange, T. Hirata und J. Plank, „Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behavior of mortar and concrete,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 60, Nr. 1, p. 45–50, 2014.
- [23] W. J. Arkell, *The Jurassic system in Great Britain*, London: Clarendon press, 1933.
- [24] F. Locher, *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Bau + Technik, 2000.
- [25] J. F. Ryan, „The story of Portland cement,“ *Journal of Chemical Education*, Bd. 6, Nr. 11, p. 1854, 1929.
- [26] A. Francis, *The cement industry 1796-1914: a history*, Newton Abbot; North Pomfret, Vt. : David & Charles, 1978.
- [27] R. H. Bogue, „Calculation of the Compounds in Portland Cement,“ *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, Bd. 1, Nr. 4, p. 192–197, 1929.

-
- [28] H. Pöllmann, „Composition of Cement Phases,“ *Structure and Performance of Cements*, Bd. 2, 2002.
- [29] *DIN EN 197-1:2011-11: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, 2011.
- [30] U. Vismann, „Beton nach DIN 1045-2,“ in *Wendehorst Bautechnische Zahlentafeln*, Vieweg+Teubner Verlag, 2012, pp. 571-600.
- [31] T. E. C. Association, „World Cement Production 2013,“ Cembureau, 2013.
- [32] W. Queiroz Lamas, J. C. Palau und J. R. Camargo, „Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 19, Nr. 1, p. 200–207, 2013.
- [33] M. Bigare, A. Guinier, C. Mazieres, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysbl und E. Woermann, „Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 50, Nr. 11, pp. 609-619, 1967.
- [34] M. Katsioti, P. Tsakiridis, P. Giannatos, Z. Tsibouki und J. Marinos, „Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 23, Nr. 5, pp. 1954-1959, 2009.
- [35] H. F. Taylor, *Cement Chemistry*, Aberdeen: Thomas Telford, 1997.
- [36] J. Plank, D. Stephan und C. Hirsch, *Bauchemie*, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [37] P. Gu, J. Beaudoin, E. Quinn und R. Myers, „Early Strength Development and Hydration of Ordinary Portland Cement/Calcium Aluminate Cement Pastes,“ *Advanced Cement Based Materials*, Bd. 6, Nr. 2, p. 53–58, 1997.
- [38] J. Stark, B. Möser und A. Eckart, „Neue Ansätze zur Zementhydratation,“ *ZKG International*, Bd. 54, Nr. 2, pp. 114-119, 2001.
- [39] S. Hashimoto, T. Fujita, Y. Geng und E. Nagasawa, „Realizing CO₂ emission reduction through industrial symbiosis: A cement production case study for Kawasaki,“ *Resources, Conservation and Recycling*, Bd. 54, Nr. 10, p. 704–710, 2010.
- [40] J. Davidovits, „Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries,“ *World Resource Review*, Bd. 6, Nr. 2, pp. 263-278, 1994.
- [41] V. D. Zementwerke, „CO₂ Monitoring Abschlussbericht 1990 - 2012,“ VDZ, Düsseldorf, 2012.

-
- [42] K. Andersson , B. Allard , M. Bengtsson und B. Magnusson , „Chemical composition of cement pore solutions,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 19, Nr. 3, p. 327–332, 1989.
- [43] F. Locher, W. Richartz und S. Sprung, „Erstarren von Zement Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung,“ *ZKG International*, Bd. 29, Nr. 10, pp. 435-442, 1976.
- [44] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud und A. Nonat, „Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 37, Nr. 10, p. 1418–1426, 2007.
- [45] F. Locher, W. Richartz und S. Sprung, „Erstarren von Zement Teil 2: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes,“ *ZKG International*, Bd. 33, Nr. 6, pp. 271-277, 1980.
- [46] H. Jennings, „A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 30, Nr. 1, pp. 101-116, 2000.
- [47] I. Richardson, „The nature of C-S-H in hardened cements,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 29, Nr. 8, pp. 1131-1147, 1999.
- [48] R. H. Rogue und W. Lerch, „Hydration of Portland Cement Compounds,“ *Industrial and Engineering Chemistry*, Bd. 26, Nr. 8, p. 837–847, 1934.
- [49] K. Yoshioka, E.-i. Tazawa, K. Kawai und T. Enohata, „Adsorption characteristics of superplasticizers on,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 32, Nr. 10, pp. 1507-1513, 2002.
- [50] O. Stern, „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht,“ *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, Bd. 30, pp. 508-516, 1924.
- [51] P. Horsman, B. Conway und E. Yeager, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 1: The Double Layer, Plenum; 1 edition, 1980.
- [52] R. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, Praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation.*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1996.
- [53] M. Alkan, M. Dogan und Ö. Demirbas, „Zeta potentials of perlite samples in various electrolyte and surfactant media,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 259, Nr. 1-3, pp. 155-166, 2005.
- [54] R. Flatt, „Dispersion forces in cement suspensions,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 34, Nr. 3, pp. 399-408, 2004.
- [55] R. Pickardt, T. Bose und W. Schäfer, *Beton - Herstellung nach Norm: Arbeitshilfe für*

- Ausbildung, Planung und Baupraxis, Bau + Technik, 2012.
- [56] C. Geisenhanslüke, M. Schmidt und R. Krelaus, Wirkung von Fließmitteln auf Zusatzstoffe im Beton, Weimar: Bauhaus-Universität Weimar, 2006.
- [57] N. M. Haque , H. Al-Khaiat und O. Kayali, „Strength and durability of lightweight concrete,“ *Cement and Concrete Composites*, Bd. 26, Nr. 4, p. 307–314, 2004.
- [58] *DIN 1045-3 - Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton*, 2012.
- [59] P. Walter, „Factors Influencing Concrete Strength,“ *ACI Journal Proceedings*, Bd. 47, Nr. 2, pp. 417-432, 1951.
- [60] B. D. GmbH, „Gesteinskörnungen für Normalbeton,“ BetonMarketing Deutschland GmbH, Erkrath, 2012.
- [61] M. F. Kaplan, „Flexural and Compressive Strength of Concrete as Affected by the Properties of Coarse Aggregates,“ *ACI Special Publication - Journal Proceedings*, Bd. 55, Nr. 5, pp. 1193-1208, 1959.
- [62] P. Mangat und M. Elgarf, „Flexural Strength of Concrete Beams with Corroding Reinforcement,“ *ACI Structural Journal*, Bd. 96, Nr. 1, pp. 149-158, 1999.
- [63] R. Springenschmid und W. Fleischer, „Über das Schwinden von Beton, Schwindmessungen und Schwindrisse,“ *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 88, Nr. 11, pp. 297-301, 1993.
- [64] W. Reichel, „Zur Dauerhaftigkeit von Beton,“ *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, Bd. 40, Nr. 3, pp. 322-328, 1992.
- [65] C. Ozyildirim, „Air-Void Characteristics of Concretes in Different Applications,“ *Journal of the Transportation Research Board*, Bd. 1893, Nr. Concrete 2004, pp. 70-74, 2004.
- [66] H. Cai und X. Liu, „Freeze-thaw durability of concrete: ice formation process in pores,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 28, Nr. 9, p. 1281–1287, 1998.
- [67] R. Schulz, „Kosmetik von Sichtbeton,“ *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 97, Nr. 12, pp. 634-643, 2002.
- [68] A. Eckert, H. M. Ludwig und J. Stark, „Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzementes,“ *ZKG-INTERNATIONAL*, Bd. 48, Nr. 8, pp. 443-452, 1995.
- [69] S.-i. Igarashi, A. Watanabe und M. Kawamura, „Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 35, Nr. 3, p. 513–519, 2005.

-
- [70] M. Mazloom, A. Ramezani pour und J. Brooks, „Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete,“ *Cement and Concrete Composites*, Bd. 26, Nr. 4, p. 347–357, 2004.
- [71] H. Sigloch, Technische Fluidmechanik, Springer Verlag, 2012.
- [72] W. Commons, Artist, *Fluide*. [Art]. Wikimedia Commons, 2013.
- [73] A. Metzner und J. Reed, „Flow of non-newtonian fluids—correlation of the laminar, transition, and turbulent-flow regions,“ *AIChE Journal*, Bd. 1, Nr. 4, pp. 434-440, 1955.
- [74] C. Ferraris, F. deLarrard und N. Martys, „Fresh Concrete Rheology - Recent Developments,“ *Materials Science of Concrete VI. Proceedings. American Ceramic Society*, pp. 215-241, 2001.
- [75] N. Roussel, „A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 36, Nr. 10, p. 1797–1806, 2006.
- [76] K. Stegmann, „Zu den deutschen Anfängen des Bauens mit Beton,“ *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 106, Nr. 6, pp. 415-424, 2011.
- [77] J. Gołaszewski und J. Szwabowski, „Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 34, Nr. 2, p. 235–248, 2004.
- [78] K. Asaga und D. Roy, „Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 10, Nr. 2, p. 287–295, 1980.
- [79] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara und M. Matsuhisa, „Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 30, Nr. 2, p. 197–207, 2000.
- [80] A. Otha, T. Sugiyama und Y. Tanaka, „Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticisers,“ *6th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete*, pp. 359-387, 1997.
- [81] H. Uchikawa, S. Hanehara und D. Sawaki, „The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 27, Nr. 1, p. 37–50, 1997.
- [82] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon und M. Kitahara, „Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete,“ *Journal of the American Ceramic*

- Society*, Bd. 80, Nr. 10, pp. 2667-2671, 1997.
- [83] R. Feigin und D. Napper, „Depletion stabilization and depletion flocculation,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 75, Nr. 2, pp. 525-541, 1980.
- [84] A. Lange, H. Tsuyoshi und J. Plank, „The Role of Non-Adsorbed PCE Molecules in Cement Dispersion: Experimental Evidence for a New Dispersion Mechanism,“ *10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, p. 435 – 449, 2012.
- [85] A. Lange und J. Plank, *Dispergierwirkung von nicht adsorbierenden Polymeren*, Garching: Nichtveröffentlichte Ergebnisse, 2015.
- [86] W. Boerjan, J. Ralph und M. Baucher, „Lignin Biosynthesis,“ *Annual Review of Plant Biology*, Bd. 54, pp. 519-546, 2003.
- [87] Z. Kaufmann, Über die chemischen Vorgänge beim Aufschluss von Holz nach dem Sulfitprozess, Zürich: Diss. Techn. Wiss. ETH Zürich, Nr. 1998, 1951.
- [88] W. Schubert, „Über Lignin und Lignifizierung,“ *Holz als Roh- und Werkstoff*, Bd. 12, Nr. 10, pp. 373-377, 1954.
- [89] I. Papayianni , G. Tsohos , N. Oikonomou und P. Mavria , „Influence of superplasticizer type and mix design parameters on the performance of them in concrete mixtures,“ *Cement and Concrete Composites*, Bd. 27, Nr. 2, p. 217–222, 2005.
- [90] L. Lei und J. Plank, „Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 42, Nr. 1, pp. 118-123, 2012.
- [91] S. Chandra und J. Björnström , „Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars—Part II,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 32, Nr. 10, p. 1613–1619, 2002.
- [92] T. Hirata, A. Lange und J. Plank, „Advanced Construction Chemicals and Materials,“ IAS, Garching, 2012.
- [93] O. Blask und D. Honert, „The electrostatic potential of highly filled cement suspensions containing various superplasticizers,“ *American Concrete Institute Special Publication*, Bde. %1 von %2SP-217, pp. 87-101, 2003.
- [94] B. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur und P. Aitcin, „The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste,“ *Cement and Concrete*

- Research*, Bd. 30, Nr. 6, pp. 887-893, 2000.
- [95] C. Hirsch und J. Plank, „Superplasticizer Adsorption on Synthetic Ettringite,“ *ACI Special Publication*, Bde. %1 von %2SP-217, pp. 283-298, 2003.
- [96] T. Hirata. Japan Patent Nippon Shokubai JP 84,2022 (S59-018338), 1981.
- [97] R. K. Dhir und T. D. Dyer, „Modern Concrete Materials: Binders, Additions and Admixtures,“ in *Proceedings of the International Conference Held at the University of Dundee, Scotland, UK on 8-10 September*, Dundee, 1999.
- [98] M. Zhu, „PCE Production in China, Presentation at 3rd International Conference on PCE Superplasticizers,“ Liaoning Oxiranchem, Beijing, 2011.
- [99] N. Zouaoui, „Einfluss der Molekülarchitektur von Polycarboxylaten, hergestellt durch Blockcopolymerisation und Pfropfreaktion, auf die Wechselwirkung mit Fluoroanhydrit und Portlandzement,“ Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, 2009.
- [100] B. Smith und J. Klier, „Determination of Monomer Reactivity Ratios for Copolymerizations of Methacrylic Acid with Poly(ethylene glycol)Monomethacrylate,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 68, Nr. 6, pp. 1019-1025, 1997.
- [101] D. Rinaldi, H. Naranjo, M. Mosquet, P. Maitrasse und A. Desseroir, „Viscosity-reducing super-plasticising copolymers“. United States Patent US 2012/0095134 A1, 19 April 2012.
- [102] I. Schober und R. Flatt, „Optimizing Polycarboxylate Polymers,“ *ACI Special Publication*, Bd. 8th CANMET/ACI International Conference, Nr. SP-239-12, pp. 169-184, 2006.
- [103] J. Plank und B. Sachsenhauser, „Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizers,“ *Journal of Advanced Concrete Technology*, Bd. 4, Nr. 2, pp. 233-239, 2006.
- [104] S. Mamedova, N. Rasulov und Z. Rzaev, „Alternating copolymerization of maleic anhydride with allyl chloroacetate,“ *Journal of Polymer Science*, Bd. 25, Nr. 2, pp. 711-717, 1987.
- [105] B. Sachsenhauser, Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von α -Allyl- ω -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-

- Copolymeren mit CaCO₃ und Portlandzement (Dissertation), Garching: Technische Universität München - Fakultät für Chemie, 2009.
- [106] J. Plank, „Current Developments on Concrete Admixtures in Europe,“ *Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete", Dalian/China*, pp. 13-27, 2004.
- [107] T. Yuasa, T. Nishikawa, N. Sakamoto, T. Hirata, H. Izukashi, T. Ueta, H. Tanaka, Y. Onda und T. Uno, „Polycarboxylic acid copolymer, production method and use thereof“. USA Patent US20020193547 A1, 19 Dezember 2002.
- [108] K. Nagare, „By storing in aqueous solution. the gel-like matter formation and/or decomposition reaction can be satisfactorily inhibited“. USA Patent US7030282 B2, 18 April 2006.
- [109] D. Hamada, F. Yamato, T. Mizunuma und H. Ichikawa, „Additive mixture for cement-based concrete or mortar contains a copolymer of polyalkoxylated unsaturated acid and a mixture of alkoxylated carboxylic acid with a corresponding ester and/or an alkoxylated alcohol“. Germany Patent DE10048139 A1, 12 April 2001.
- [110] L. Yinwen, Y. Chaolong, Z. Yunfei, Z. Jian, G. Huilong und L. Mangeng, „Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 64, pp. 324-332, 2014.
- [111] L. Lei und J. Plank, „A Study on the Impact of Different Clay Minerals on the Dispersing Force of Conventional and Modified Vinyl Ether Based Polycarboxylate Superplasticizers,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 60, Nr. 1, pp. 1-10, 2014.
- [112] T. Hirata, A. Lange und J. Plank, „Copolymer for dispersant for cement, dispersant for cement, and cement composition“. Germany Patent EP2644578 A1, 2 Oktober 2013.
- [113] S. Dittmar, R. König und H. G. Hauck, „Konsistenzhaltung von Frischbeton mit Glenium Sky 900: Ein neues Konzept für flexible Lösungen,“ *Beton*, Bd. 63, Nr. 09, pp. 342-346, 2013.
- [114] M. Mosquet, Y. Chevalier, S. Brunel, J. P. Guicquero und P. Le Perchec, „Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 65, Nr. 12, pp. 2545-2555, 1997.
- [115] T. Nawa, „Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-based Superplasticizer,“ *Journal of Advanced Concrete Technology*, Bd. 4, Nr. 2, pp.

- 225-232, 2006.
- [116] T. Sugiyama, A. Ohta und T. Uomoto, „The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers,“ *Proceedings of the 11th ICCI International congress on the chemistry of cement*, pp. 560-568, 2003.
- [117] E. Sakai, K. Yamada und A. Ohta, „Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan,“ *Journal of Advanced Concrete Technology*, Bd. 1, Nr. 1, pp. 16-25, 2003.
- [118] F. Richter, E. Winkler und R. Baur, „The calcium binding capacity of polycarboxylates,“ *Journal of the American Oil Chemists Society*, Bd. 66, Nr. 11, pp. 1666-1672, 1989.
- [119] T. Hirata und T. Nawa, „The effect of polycarboxylate-type superplasticizer controlled its adsorption rate onto the cement particles by changing the polymer structure,“ *Journal of Structural and Construction Engineering*, Bd. 74, Nr. 639, pp. 765-773, 2009.
- [120] T. Hirata, T. Nawa und T. Yuasa, „Polymethacrylate-graft-polyethylene Glycol as High-range Water Reducing Agent for a Concrete,“ *Kobunshi Ronbunshu*, Bd. 65, Nr. 11, pp. 659-669, 2008.
- [121] K. Yamada, „Superplasticizers - Is it possible to explain the slump based on the working mechanism?,“ *Taiheiyo Semento Kenkyu Hokoku*, Bd. 140, pp. 39-46, 2001.
- [122] H. Song und J. Plank, „Mechanistic Study on the Effect of Sulfate Ions on Polycarboxylate Superplasticizers in Cement,“ *Advances in Cement Research*, Bd. 25, Nr. 1, pp. 200-207, 2013.
- [123] A. Lange und J. Plank, „Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 42, Nr. 2, pp. 484-489, 2012.
- [124] F. Puertas, H. Santos, M. Palacios und S. Martínez-Ramírez, „Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes,“ *Advances in Cement Research*, Bd. 17, Nr. 2, pp. 77-89, 2005.
- [125] L. Lei und J. Plank, „Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Clay Tolerance,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Bd. 53, Nr. 3, pp. 1048-1055, 2013.

-
- [126] A. Papo und L. Piani, „Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 34, Nr. 11, p. 2097–2101, 2004.
- [127] M. Szwarc, „Comments on “Living Polymerization: Rationale for Uniform Terminology” by Darling et al.,“ *Journal of Polymer Science*, Bd. 38, Nr. 10, p. 1710, 2010.
- [128] S. Koltzenburg, M. Maskos und O. Nuyken, „Radikalische Polymerisation,“ in *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 217-258.
- [129] T. Otsu und M. Yoshida, „Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters,“ *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, Bd. 3, Nr. 2, pp. 127-132, 1982.
- [130] E. Fischer und A. Speier, „Darstellung der Ester,“ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Bd. 28, Nr. 3, pp. 3252-3258, 1895.
- [131] A. Young, „Rayleigh scattering,“ *Applied Optics*, Bd. 20, Nr. 4, pp. 533-535, 1981.
- [132] M. Teresa, R. Laguna, R. Medrano, M. P. Plana und M. Tarazona, „Polymer characterization by size-exclusion chromatography with multiple detection,“ *Journal of Chromatography A*, Bd. 919, Nr. 1, pp. 13-19, 2001.
- [133] W. Griffin, „Classification of surface active agents by HLB,“ *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, Bd. 1, Nr. 5, pp. 311-326, 1949.
- [134] W. Griffin, „Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants,“ *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, Bd. 5, Nr. 4, pp. 249-256, 1954.
- [135] T. Hargreaves, *Chemical Formulation: An overview of surfactant-based preparations used in everyday life*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2003.
- [136] H. M. Rietveld, „The Rietveld Method: A Retrospection,“ *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, Bd. 225, Nr. 12, pp. 545-547, 2010.
- [137] B. Franke, „Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat,“ *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Bd. 247, pp. 180-184, 1941.
- [138] Wikibooks, „Tabellensammlung Chemie/ spezifische Wärmekapazitäten --- Wikibooks, Die freie Bibliothek,“ Wikibooks, 23 März 2015. [Online]. Available: http://de.wikibooks.org/w/index.php?title=Tabellensammlung_Chemie/_spezifische_

- W%C3%A4rmekapazit%C3%A4ten&oldid=724590. [Zugriff am 23 März 2015].
- [139] Q. Zhou, E. Lachowski und F. Glasser, „Metaettringite, a decomposition product of ettringite,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 34, Nr. 4, p. 703–710, 2004.
- [140] J. Struble, „Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases,“ *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Bd. 6, Nr. 1, pp. 582-588, 1987.
- [141] *DIN EN 196-1:2005-05: Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*, 2005.
- [142] *DIN EN 1015-3:2007-05: Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk - Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch)*, 2007.
- [143] *DIN EN 13395-2:2002-09:Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Prüfverfahren; Bestimmung der Verarbeitbarkeit - Teil 2: Prüfung des Fließverhaltens von Vergussmörtel, Feinmörtel oder Mörtel*, 2002.
- [144] *DIN EN 12350-9:2010-12: Prüfung von Frischbeton - Teil 9: Selbstverdichtender Beton - Auslauftrichterversuch*, 2010.
- [145] E. C. Bingham, „An Investigation of the Laws of Plastic Flow,“ *U.S. Bureau of Standards Bulletin*, Bd. 13, Nr. 1, pp. 309-353 , 1916.
- [146] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier, „Makromolekulare Chemie,“ in *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, 2010, p. 71.
- [147] T. Hirata, A. Lange, J. Plank und P. Branicio, „Study on working Mechanism of Polycarboxylate Superplasticizers by Molecular Dynamics Simulations,“ *In Preparation*, 2015.
- [148] *DIN 1164-10:2013-03: Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Zement mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt*, 2010.
- [149] R. Qianping , S. Ponisseril , M. Changwen, L. Jiaping , W. Shishan und S. Jian , „Adsorption Mechanism of Comb Polymer Dispersants at the Cement/Water Interface,“ *Journal of Dispersion Science and Technology*, Bd. 31, Nr. 6, pp. 790-798, 2010.
- [150] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi und L. Gauckler, „Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts,“ *Cement and Concrete Composites*, Bd. 31, Nr. 3, p. 153–

- 162, 2009.
- [151] N. N. Skoblinskaya und K. G. Krasilnikov, „Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 1,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 5, Nr. 4, pp. 381-393, 1975.
- [152] N. N. Skoblinskaya, K. G. Krasilnikov, L. V. Nikitina und V. P. Varlamov, „Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 5, Nr. 5, pp. 419-431, 1975.
- [153] R. Perkins und C. Palmer, „Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) at 5–75°C,“ *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Bd. 63, Nr. 13-14, p. 1969–1980, 1999.
- [154] C. J. Warren und E. J. Reardon, „The solubility of ettringite at 25°C,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 24, Nr. 8, p. 1515–1524, 1994.
- [155] W. Ostwald, „Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper,“ *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 34, Nr. 1, p. 495–503, 1900.
- [156] C. Wagner, „Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung),“ *Zeitschrift für Elektrochemie*, Bd. 65, Nr. 7/8, pp. 581-591, 1961.
- [157] J. Plank, A. Lange und T. Hirata, „Copolymer for dispersant for cement, dispersant for cement, and cement composition“. European Patent EP2644578 A1, 2 Oktober 2013.
- [158] G. Vom Rath, „Über ein neues Mineral (Chalkomorphit) auf einem Einschluß in der Lava von Niedermendig,“ *Annalen der Chemie und Physik*, Bd. VI, Nr. 1, pp. 376-378, 1873.
- [159] H. J. Wächter und T. Uschold, „Über den Einfluß brennstoffbedingter Akzessorien auf die Hydratation des Trikalziumaluminats,“ *Silikattechnik*, Bd. 37, Nr. 4, p. 127, 1986.
- [160] J. Paas, M. Müller und J. Plank, „Influence of Diester Content in Macromonomers on Performance of MPEG-Based PCEs,“ *11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, p. in print, 2015.
- [161] H. Zhang, D. Jin und X. Zhao, „Influence of Molecular Structure on Properties of Polycarboxylate Superplasticizers,“ *Advanced Materials Research*, Bd. 568, pp. 388-391, 2012.
- [162] W. Denzinger, „Polymaleic acid, its preparation and its use“. USA Patent US4818795 A, 4 April 1989.
- [163] L. Lechermann und A. Lange, *Synthese von Fließmitteln mit Acrylsäure-co-*

Maleinsäure Backbone, Garching: Nichtveröffentlichte Studienarbeit, 2013.

- [164] T. Yuasa, H. Tanaka, N. Sakamoto, T. Nishikawa, H. Izukashi, T. Uno und Y. Onda, „Cement admixture and production method thereof“. USA Patent US 7,662,884, 16 Februar 2010.
- [165] T. Amay, A. Ikeda, J. Imamura und K. Saito, „Cement Dispersant and Concrete Composition Containing the Dispersant“. USA Patent US 6,680,348 B1, 20 Januar 2004.