

# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrbereich Anorganische Chemie

Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München

## Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von $\alpha$ -Allyl- $\omega$ - methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid- Copolymeren mit $\text{CaCO}_3$ und Portlandzement

**Bernhard Karl Sachsenhauser**

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann Peter Plank

2. Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen

3. apl. Prof. Dr. Anton Lerf

Die Dissertation wurde am 15.04.09 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 22.05.09 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2005 bis Januar 2009 unter der Anleitung von

**Prof. Dr. Johann Plank**

am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Publikationen bereits veröffentlicht:

- J. Plank, B. Sachsenhauser "Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution", Cem. Concr. Res. 39(1), **2008**, 1-5.
- B. Sachsenhauser, J. Plank "Thermodynamische Untersuchungen zur Adsorption von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln an Kalksteinmehl", GDCh-Monographie 39, **2008**, 373-384.
- J. Plank, B. Sachsenhauser "Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxypolyethylene glycol – maleic anhydride superplasticizers", J. Adv. Concr. Techn. 4(2), **2006** 233-239.
- J. Plank, B. Sachsenhauser "Einfluss der Molekülstruktur von Fließmitteln auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer bezüglich Zeta-Potential und Adsorption an Portlandzement", GDCh-Monographie 35 **2005** 70-89.

In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt.

*(Sir Isaac Newton)*

Besonderer Dank gilt meinem geschätzten akademischen Lehrer

## **Herrn Prof. Dr. Johann Plank**

für die Ermöglichung der Bearbeitung dieses sehr interessanten Themas, die hervorragende Unterstützung während der gesamten Promotionszeit sowie sein großes Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Phillip Andres und Herrn Dr. Seidl für die Betreuung dieser Arbeit und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, sowie der organisatorischen Unterstützung beim praktischen Teil dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich meine Dankbarkeit folgenden Personen gegenüber zum Ausdruck bringen:

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Christian Hirsch, Dr. Dorina Vlad, Dr. Patrick Wilhelm und Dr. Sebastian Wistuba für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, das sehr kollegiale Verhältnis und das gute Arbeitsklima.

Bei den wissenschaftlichen Mitarbeitern des Lehrstuhls Dipl.-Chem. Friedrich von Hoessle, Dipl.-Chem. Markus Gretz, Dipl.-Chem. Vera Nilles, Master of Sci. Nadia Zouaoui sowie Dipl.-Chem. Johanna de Reese möchte ich mich herzlichst für die stets gute Zusammenarbeit, das freundschaftliche Arbeitsklima, die interessanten wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Diskussionen und für die schöne gemeinsame Zeit am Lehrstuhl bedanken.

Für die zahlreichen Polymeranalysen mittels GPC danke ich Herrn Thomas Tafelmaier recht herzlich. Herrn Richard Beiderbeck gilt mein Dank für die Unterstützung bei analytischen Problemen und für die Einarbeitung in mehrere analytische Methoden.

Zudem möchte ich mich noch ganz besonders bei Frau Daniela Michler und Herrn Markus Gillmeister für die Unterstützung bei organisatorischen Aufgaben bzw. bei der Lösung von Softwareproblemen bedanken.

Mein Dank gilt außerdem allen weiteren Mitgliedern des Lehrstuhls sowie der Fakultät für Chemie, die durch ihre tatkräftige Unterstützung ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin gilt mein Dank der Firma Nippon Oil & Fats in Japan für die Bereitstellung großer Mengen der in dieser Arbeit benötigten Allylether-Monomere.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern Adelheid und Josef Sachsenhauser, die mir bezüglich meines Ausbildungsweges sämtliche Freiheiten gelassen haben und mir mein Chemiestudium ermöglichten. Auf deren Unterstützung konnte ich mich stets verlassen.

## Abkürzungen

a	Länge einer Ethylenoxid-Einheit
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
AIBN	Azoisobutyronitril
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
blank	Blindwert (Wasser-Bindemittelgemisch ohne Additiv)
bwoc	bezüglich der Zementeinwaage (by weight of cement)
bwoCaCO <sub>3</sub>	bezüglich der Einwaage an CaCO <sub>3</sub>
c	Konzentration
CEM I	Portlandzement mit max. 5% Nebenbestandteilen
CVI	kolloidaler Vibrationsstrom (colloidal vibration current)
d	Abstand zur Partikeloberfläche
d <sub>s</sub>	Abstand der Scherebene zur Partikeloberfläche
Da	Dalton
DADMAC	Diallyl-dimethylammoniumchlorid
DC	„Decorated chain“ – Lösungsstruktur eines Polymers
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DLVO-Theorie	nach <i>Derjaguin, Landau, Verwey</i> und <i>Overbeek</i>
D <sub>50</sub> -Wert	50% der Partikel haben einen kleineren, 50% einen größeren Durchmesser als der D <sub>50</sub> -Wert
E	Energie
EO	Ethylenoxid
eq	Ladungsequivalent
FBS	„Flexible backbone star“ – Lösungsstruktur eines Polymers
FBW	„Flexible backbone worm“ – Lösungsstruktur eines Polymers
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
IEP	Isoelektrischer Punkt

M	Molar (Mol pro Liter)
mA	Milliampere
MA	Methacrylsäure
M.-%	Massenprozent
MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mV	Millivolt
MPEG	Methoxypolyethylenglykol
MSA	Maleinsäureanhydrid
$\mu$	Mikro
$N_A$	<i>Avogadro</i> -Konstante
nm	Nanometer
NSF	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd- Harz
PC	Polycarboxylat
PEO	Polyethylenoxid
R	Gaskonstante
$R_g$	Gyrationsradius
$R_h$	Hydrodynamischer Radius
RI	Refractive Index
rpm	Umdrehungen/Minute
SBS	„Stretched backbone star“ – Lösungsstruktur
SBW	„Stretched backbone worm“ – Lösungsstruktur
SSA	Spezifische Oberfläche (specific surface area)
TOC	Total Organic Carbon (Gesamtkohlenstoff)
TVI	totaler Vibrationsstrom
w/z-Wert	Wasser/ Zement-Wert (Gewichtsverhältnis)
XPS	Röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)

## In der Bauchemie wichtige Kurzformeln und Schreibweisen

In der Zementchemie wird die chemische Zusammensetzung der Mineralphasen häufig nicht in der dem Chemiker vertrauten Formelsprache, sondern in Form einer Kurzschreibweise angegeben. Sie beruht auf Abkürzungen für die Oxide der Elemente, und nicht auf den bekannten Elementsymbolen. Da diese Schreibweise seit Jahrzehnten in der relevanten Fachliteratur verwendet wird, ist sie im Folgenden erläutert und, falls sinnvoll, im Text der Arbeit angegeben.

A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
C	$\text{CaO}$
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
H	$\text{H}_2\text{O}$
K	$\text{K}_2\text{O}$
M	$\text{MgO}$
N	$\text{Na}_2\text{O}$
S	$\text{SiO}_2$
$\bar{\text{S}}$	$\text{SO}_3$

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnung
$\text{AF}_t$ bzw. $\text{C}_3\text{A} \cdot 3 \bar{\text{C}} \cdot \text{H}_{32}$	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Trisulfat-Aluminat-Hydrat, Ettringit
$\text{AF}_m$ bzw. $\text{C}_3\text{A} \cdot \bar{\text{C}} \cdot \text{H}_{12}$	$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Monosulfat-Aluminat-Hydrat, Monosulfat
$\text{C}_3\text{A}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Tricalciumaluminat, Aluminat-Phase
C-A-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminathydrat, C-A-H-Phase
$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Tetracalciumaluminatferrit, Ferrit-Phase
C-A-F-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminatferrithydrat, C-A-F-H-Phase
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid, Portlandit
$\text{C}_2\text{S}$	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	Dicalciumsilikat, Belit
$\text{C}_3\text{S}$	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Tricalciumsilikat, Alit
C-S-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumsilikathydrat
$\bar{\text{C}} \cdot \text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Dihydrat, Gips

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Aufgabenstellung</b> .....	<b>4</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Fließmittel</b> .....	<b>6</b>
2.1.1. Historische Entwicklung von Verflüssigern und Fließmittel .....	8
2.1.2. Adsorptionsverhalten und Wirkmechanismen .....	11
<b>2.2. Polycarboxylat-Fließmittel</b> .....	<b>15</b>
2.2.1. Technisch- industrielle Entwicklung .....	16
2.2.2. Struktur-Wirkungsbeziehungen .....	21
2.2.3. Lösungsstrukturen der Polycarboxylate .....	24
2.2.4. Verhalten in Lösung bei Anwesenheit verschiedener Ionen .....	29
2.2.4.1. Einfluss des pH-Wertes .....	29
2.2.4.2. Ionenstärke und Gegenionen Kondensation .....	32
2.2.4.3. Calciumkomplexierung .....	33
2.2.4.4. Einfluss von Sulfat auf die PEO-Seitenkette .....	36
<b>2.3. Oberflächenpotential und Stabilität disperser Systeme</b> .....	<b>38</b>
2.3.1. Elektrochemische Doppelschicht und Zeta-Potential .....	38
2.3.2. Stabilität disperser Systeme .....	42
<b>2.4. Calcitisches CaCO<sub>3</sub> als Adsorbens</b> .....	<b>47</b>
<b>2.5. Portlandzement</b> .....	<b>49</b>
2.5.1. Chemisch-mineralogische Zusammensetzung .....	49
2.5.2. Hydratation .....	51
2.5.3. Zeta-Potential der Klinker- und Hydratphasen in wässriger Suspension .....	57
<b>2.6. Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen</b> .....	<b>59</b>
2.6.1. Grundlagen der Oberflächenadsorption .....	59
2.6.1.1. Adsorptionsisotherme und Adsorptionskonformation .....	59
2.6.1.2. Einflussgrößen auf die Polyelektrolytadsorption .....	62
2.6.1.3. Zeitlicher Verlauf des Adsorptionsprozesses .....	67
2.6.2. Adsorption und Zeta-Potential kolloidaler Partikel .....	70
2.6.3. Thermodynamische Triebkräfte der Adsorption .....	73
2.6.3.1. Grundlagen zur Thermodynamik des Adsorptionsprozesses .....	73
2.6.3.2. Standardadsorptionseenthalpie und -entropie .....	76
2.6.3.3. Isostere Adsorptionseenthalpie und -entropie .....	78
<b>2.7. Adsorption von Polycarboxylaten auf Zement und CaCO<sub>3</sub></b> .....	<b>80</b>

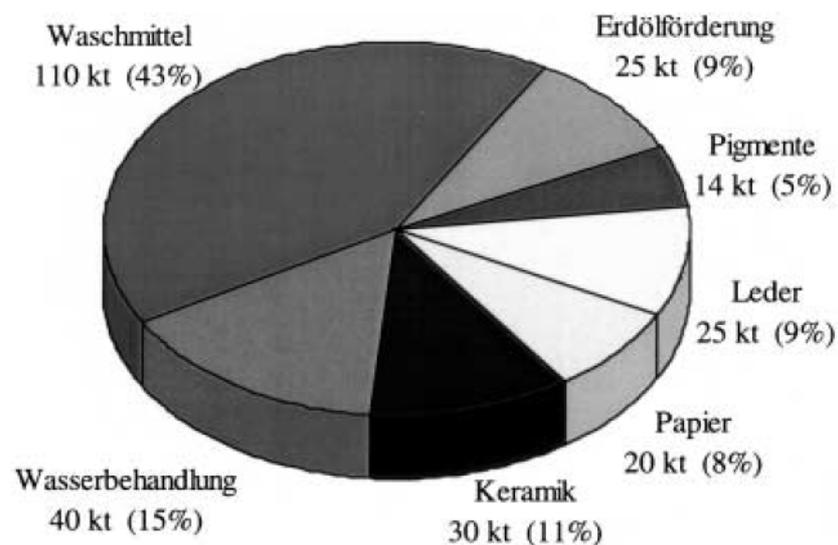
<b>3. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>83</b>
<b>3.1. Synthese und Charakterisierung der Allylether-MSA-Copolymere .....</b>	<b>83</b>
3.1.1. Herstellverfahren für anionische Allylether-MSA-Copolymere .....	84
3.1.2. Lösungsstruktur der Allylether-MSA-Copolymere.....	88
3.1.3. Elektrokinetische Charakterisierung der Copolymere .....	93
3.1.3.1. Strömungspotential-Messungen .....	93
3.1.3.2. Anionische Ladungsmenge der Copolymere.....	97
3.1.4. $\text{Ca}^{2+}$ - Komplexierung der Copolymere.....	101
<b>3.2. Wechselwirkung der Copolymere mit <math>\text{CaCO}_3</math> .....</b>	<b>106</b>
3.2.1. Dispergierwirkung .....	106
3.2.2. Verhalten in nativer $\text{CaCO}_3$ -Suspension .....	112
3.2.2.1. Adsorption und Zeta-Potential .....	114
3.2.2.2. Thermodynamik des Adsorptionsprozesses.....	117
3.2.3. Wechselwirkung mit $\text{CaCO}_3$ bei pH 12,6.....	128
3.2.3.1. Adsorption und Zeta-Potential .....	130
3.2.3.2. Thermodynamik des Adsorptionsprozesses.....	133
3.2.4. Wechselwirkung mit $\text{CaCO}_3$ bei pH 12,6 und 1 g/L $\text{Ca}^{2+}$ .....	138
3.2.4.1. Adsorption und Zeta-Potential .....	140
3.2.4.2. Thermodynamik des Adsorptionsprozesses.....	144
3.2.5. Zusammenfassung .....	148
3.2.6. Austauschexperimente zum Adsorptionsgleichgewicht zwischen verschiedenen Adsorbaten.....	152
<b>3.3. Wechselwirkung der Copolymere mit Portlandzement.....</b>	<b>160</b>
3.3.1. Dispergierwirkung .....	160
3.3.2. Adsorption und Zeta-Potential .....	168
3.3.3. Adsorptionskonformation .....	175
<b>3.4. Vergleich von Dispergierwirkung und Adsorptionsverhalten an <math>\text{CaCO}_3</math> und Zement.....</b>	<b>184</b>
3.4.1. Dispergierwirkung .....	184
3.4.2. Adsorption und Zeta-Potential .....	189
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>194</b>
<b>4.1. Zusammenfassung.....</b>	<b>194</b>
<b>4.2. Ausblick.....</b>	<b>201</b>
<b>5. Experimenteller Teil .....</b>	<b>204</b>
<b>5.1. Synthesen.....</b>	<b>204</b>
5.1.1. Synthese der Allylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymere .....	204
5.1.2. Herstellung von Methacrylsäureester- basierten Polycarboxylaten.....	206

<b>5.2.</b>	<b>Analytik</b> .....	<b>207</b>
5.2.1.	Gelpermeationschromatographie .....	207
5.2.2.	Strömungspotential und Ladungstitration .....	207
5.2.3.	Fließmaßbestimmung .....	209
5.2.4.	TOC-Bestimmung .....	210
5.2.5.	Zeta-Potential Messungen .....	211
5.2.6.	Charakterisierung des Kalksteinmehls .....	213
5.2.7.	Charakterisierung des Portlandzements.....	214
<b>6.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>216</b>
<b>6.1.</b>	<b>Charakterisierung der Polycarboxylate mittels GPC</b> .....	<b>216</b>
6.1.1.	Charakterisierung der Allylether-MSA-Copolymere.....	216
6.1.2.	Charakterisierung der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere .....	223
<b>6.2.</b>	<b>Berechnung der Lösungsstruktur der Allylether-MSA-Copolymere</b> .....	<b>226</b>
6.2.1.	Berechnung über das Modell nach <i>Gay</i> .....	226
6.2.2.	Berechnung des <i>Burchard</i> -Parameters .....	228
<b>6.3.</b>	<b>Thermodynamische Berechnungen</b> .....	<b>231</b>
6.3.1.	Berechnung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ .....	231
6.3.1.1.	Bestimmung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ aus den Adsorptionsisothermen in nativer $\text{CaCO}_3$ -Suspension .....	233
6.3.1.2.	Bestimmung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ aus den Adsorptionsisothermen in $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6.....	237
6.3.1.3.	Bestimmung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ aus den Adsorptionsisothermen in $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 + 1g/L $\text{Ca}^{2+}$ .....	241
6.3.2.	Berechnung von $\Delta H_{\text{isoster}}$ , $\Delta S_{\text{isoster}}$ und $\Delta G_{\text{isoster}}$ .....	245
6.3.2.1.	Bestimmung der isotheren thermodynamischen Größen $\Delta H_{\text{isoster}}$ , $\Delta S_{\text{isoster}}$ und $\Delta G_{\text{isoster}}$ aus den Adsorptionsisothermen in nativer $\text{CaCO}_3$ -Suspension.....	247
6.3.2.2.	Bestimmung der isotheren thermodynamischen Größen $\Delta H_{\text{isoster}}$ , $\Delta S_{\text{isoster}}$ und $\Delta G_{\text{isoster}}$ aus den Adsorptionsisothermen in $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 .....	251
6.3.2.3.	Bestimmung der isotheren thermodynamischen Größen $\Delta H_{\text{isoster}}$ , $\Delta S_{\text{isoster}}$ und $\Delta G_{\text{isoster}}$ aus den Adsorptionsisothermen in $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 + 1g/L $\text{Ca}^{2+}$ .....	255
<b>7.</b>	<b>Verwendete Geräte, Software, Chemikalien</b> .....	<b>259</b>
<b>7.1.</b>	<b>Geräte</b> .....	<b>259</b>
<b>7.2.</b>	<b>Software</b> .....	<b>259</b>
<b>7.3.</b>	<b>Chemikalien</b> .....	<b>260</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>261</b>

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1. Einleitung

Wasserlösliche Polycarboxylate haben zahlreiche industrielle Anwendungsgebiete (siehe **Abbildung 1**). Obwohl diese Polymere biologisch nur gering abbaubar sind, sind sie toxikologisch unbedenklich. Im Abwasser können sie durch Ausfällung als wasserunlösliche Calciumsalze zu über 90% über die Schlammphase in Kläranlagen eliminiert werden [1]. Der Einsatz von Polycarboxylaten ist unter ökologischen Gesichtspunkten demnach unproblematisch.



**Abbildung 1:** Einsatzbereiche von wasserlöslichen Polycarboxylaten [2]

Die Waschmittelindustrie hat mengenmäßig den größten Bedarf an Polycarboxylaten. Seit Inkrafttreten der Phosphathöchstmengenverordnung Anfang der 80er Jahre wurden in Pulverwaschmitteln phosphathaltige Substanzen zunehmend durch eine Mischung aus Calciumcarbonat, Zeolith A und Natriumsalzen von Polycarboxylaten ersetzt. Bei diesen in phosphatfreien Waschmittelformulierungen zu 2-5% enthaltenen Hilfsstoffen handelt es sich um Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymerisaten aus Acrylsäure und Maleinsäure. Eine Aufgabe der Polycarboxylate im Waschprozeß besteht darin, die Ablagerung anorganischer Calciumsalze auf den Textilien und in der Waschmaschine zu verhindern, indem durch Adsorption an den ausgefällten Kristallisationskeimen deren

weiteres Wachstum zu makroskopischen Kristallen unterbunden wird. Außerdem dispergieren sie die abgelösten Schmutzpartikel in der Wasserlauge und verhindern die Redeposition des Schmutzes auf den Textilien [3]. Polycarboxylate stellen demnach sowohl Kristallwachstumsinhibitoren als auch wirksame Dispergiermittel für kolloidale Suspensionen dar. Polycarboxylate sind zudem wasserenthärtende Substanzen. Diese Eigenschaft ist auf deren Calciumbindevermögen zurückzuführen. Toxische Schwermetallionen bilden mit Polycarboxylaten schwerlösliche Komplexe und können somit bei der Wasserbehandlung ausgefällt und abgetrennt werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Polycarboxylaten ist ihr tensidischer Charakter. Auf diese Weise ist ihr Einsatz als Reinigungsmittel ebenfalls von Bedeutung.

Die Eigenschaft, Partikel in Suspension effektiv zu dispergieren, ist neben der Waschmittelindustrie für die Papierindustrie, die Lackindustrie und die Zementindustrie von entscheidender Bedeutung. Die Dispergierung der Partikel führt dabei in allen Fällen zu einer optischen bzw. physikalisch-mechanischen Verbesserung des entstehenden Produkts. In zementären Suspensionen werden Polycarboxylate als Fließmittel eingesetzt. Dort verbessern sie während der Verarbeitungszeit, d.h. der frühen Phase der Zementhydratation, die Rheologie bzw. Fließeigenschaften des Frischbetons. Zusätzlich gewährleisten sie durch Reduzierung des Wasser-Zement-Werts bessere Eigenschaften des ausgehärteten Zementsteins. Durch den Einsatz Polycarboxylat-basierter Fließmittel in Zementleimsuspensionen wurden neuartige Baumaterialien wie z.B. ultrahochfester Beton und selbstverdichtender Beton erst möglich [4].

In der Bauindustrie wird teilweise reiner Portlandzement verwendet, und zwar vorwiegend in der Trockenmörtelindustrie. Die moderne Betonindustrie stellt ihre Produktion hingegen derzeit rasant auf Portlandkompositzemente um. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen während der Herstellung sind bei diesen Kompositzementen weitaus geringer. Daher sind sie billiger zu produzieren und folglich wirtschaftlicher zu vermarkten. Neben Portlandzement sind in diesen Kompositzementen zusätzlich anorganische Zuschlagstoffe wie Kalksteinmehl, Flugasche, Hüttensand und Mikrosilika enthalten. Diese Umstellung auf Portlandkompositzemente führt oftmals zu Problemen bis hin zum Verlust der Dispergierwirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln. Aussagen zur Wechselwirkung zwischen den unterschiedlichen anorganischen Partikeln in Suspension und Polycarboxylat-Fließmitteln lassen sich unter Anwendung dieses immer komplexer

werdenden Multikomponentensystems nur bedingt treffen. In der bauchemischen Forschung müssen daher zunächst vereinfachte Modellsysteme verwendet werden, um fundamentale Aussagen zur Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit den unterschiedlichen anorganischen Partikeln in Zementleimsuspensionen treffen zu können.

## 1.2. Aufgabenstellung

Die Wechselwirkung von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln mit Portlandzement in wässriger Suspension stellt ein wichtiges Forschungsgebiet der Bauchemie dar. Untersuchungen zur Wechselwirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln mit suspendiertem Portlandzement werden häufig an kommerziellen Zementen durchgeführt. Dies führt zu praxisnahen Ergebnissen. Auf Grund der vielseitigen mineralogischen Zusammensetzung des Portlandzements und der Existenz zahlreicher verschiedener Ionen in der Porenlösung der Zementleimsuspension, wird diese Wechselwirkung von zahlreichen Faktoren bestimmt. Diese vielfältigen Einflussgrößen sind in ihrer Gesamtheit nur schwer zu überblicken. Wichtige grundlegende Erkenntnisse zur Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit Zementkornoberflächen in wässriger Suspension sind auf diese Weise nur schwer zugänglich.

Durch die steigende Produktion von Portlandkompositzementen gewinnt die Erforschung der Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit  $\text{CaCO}_3$  zunehmend an Bedeutung.  $\text{CaCO}_3$  stellt ein definiertes und in Suspension zeitlich inertes Modellsystem für Portlandzement dar [5, 6]. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb vor allem mit kolloidchemischen Untersuchungen und einer thermodynamischen Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Polycarboxylaten und  $\text{CaCO}_3$ . Die gewonnenen Ergebnisse sollten auf Portlandzement übertragen und damit verglichen werden.

Als Fließmittel wurden Polycarboxylate basierend auf  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren verwendet. Diese alternierenden Copolymere zeichnen sich durch eine definierte Primärstruktur aus. Auf diese Weise sind sie besonders für kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit anorganischen Partikeloberflächen in Suspensionen geeignet. Es wurden unterschiedliche Molekülstrukturen synthetisiert und mittels GPC charakterisiert. Die hergestellten Copolymere unterschieden sich bezüglich Haupt- und Seitenkettenlänge und zeigten somit unterschiedliche Molekülarchitekturen. Durch Ladungstitration war zunächst das elektrokinetische Verhalten der Copolymere in Lösung in Abhängigkeit der ionischen Zusammensetzung der Porenlösung und der Molekülstruktur der Polymere zu bestimmen. Es galt die Frage zu klären, inwiefern die

anionische Ladung der Polymere durch den pH-Wert und die hohe Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Zementleimporenlösung beeinflusst wird.

Ein wesentliches Ziel der Arbeit bestand darin, mittels thermodynamischer Untersuchungen die Triebkraft für die Adsorption dieser Copolymere in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur auf  $\text{CaCO}_3$  zu bestimmen. Insbesondere sollte geklärt werden, ob der Adsorptionsprozess von Polycarboxylaten vorwiegend enthalpisch oder entropisch bestimmt ist. Dabei wurden die thermodynamischen Parameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Porenlösung, der Polycarboxylatstruktur und der Oberflächenbelegung der  $\text{CaCO}_3$ -Partikel ermittelt. Der Ionengehalt der Porenlösung der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension wurde bei diesen Experimenten schrittweise derjenigen der Zementleimsuspension (pH 12,6;  $c(\text{Ca}^{2+}) = 1 \text{ g/L}$ ) angepasst.

Mit Hilfe dieser Experimente sollte der Einfluss der Art der verwendeten Porenlösung und der Polycarboxylatstruktur auf Adsorption, Dispergierwirkung und den Wirkungsmechanismus dieser Copolymere in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension aufgeklärt werden. Mittels Fließmaßbestimmung, Adsorptions- und Zeta-Potentialmessungen sollte ein Modell zum Zusammenhang zwischen Polycarboxylatstruktur und Dispergierwirkung entwickelt werden.

Zum Schluss sollte die Beziehung zwischen Molekülarchitektur und Dispergierwirkung dieser Copolymere geklärt werden. Dabei war die Frage zu beantworten, inwieweit die Adsorptionskonformation die Dispergierwirkung der Copolymere beeinflusst. Im Rahmen dieser Untersuchungen kamen kolloidchemische Methoden wie z.B. Fließmaßbestimmungen, Adsorptions- und Zeta-Potentialmessungen zum Einsatz.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1. Fließmittel

Fließmittel gehören zur Gruppe der Dispergiermittel und finden ihre Anwendung als organische bauchemische Zusatzmittel in zementären oder gipsbasierten Baustoffsystemen. Neben den Dispergiermitteln werden zahlreiche weitere bauchemische Zusatzmittel mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z.B. Verzögerer (Phosphonate,  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren), Beschleuniger ( $\text{CaCl}_2$ , Calciumformiat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), Wasserretentionsmittel (Celluloseether, Bentonite, Biopolymere), Luftporenbildner (Tenside), und Entschäumer (Glykole, Tributylphosphat) in diesen Systemen eingesetzt. Die Verflüssigungswirkung von Dispergiermitteln beruht auf einer Verhinderung der Agglomeration einzelner Zementkörner in Bindemittelsuspensionen. Die Viskosität der Suspension wird auf diese Weise verringert (siehe **Abbildung 2**).



**Abbildung 2:** Zementleimsuspension mit identischem Wassergehalt ohne Fließmittel (links) und mit Fließmittel (rechts)

Durch den Einsatz von Dispergiermitteln wird der Wasserbedarf vermindert und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit eines Mörtels oder Betons durch eine fließfähige Konsistenz gewährleistet. Gleichzeitig werden die physikalischen Eigenschaften, unter anderem die Druckfestigkeit, Dichtigkeit und Widerstandsfähigkeit der sich ausbildenden Zementsteinmatrix verbessert. In der Praxis wird eine Zementschlämme mit möglichst niedrigem Wassergehalt angestrebt, um die Festigkeit und Langlebigkeit des Zements durch Verringerung des schädlichen Kapillarporenanteils zu verbessern. Je nach Wirksamkeit werden Dispergiermittel als Verflüssiger oder Fließmittel bezeichnet. Zu den

Verflüssigern zählen die Lignosulfonate und die wirtschaftlich weniger bedeutenden Huminsäuren. Die später entwickelten Fließmittel sind wesentlich wirksamer und erzielen bei gleicher Verarbeitbarkeit der Zementleimsuspension eine höhere Wassereinsparung. Fließmittel werden wiederum in die Gruppen der Polykondensate und Polycarboxylate unterteilt, die kommerziell am bedeutendsten sind. Daneben gehören Biopolymere, wie z.B. Casein und als neueste Entwicklung die „small molecules“ zu den Fließmitteln. Unter den Polykondensaten haben die  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate und die Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harze die größte industrielle Bedeutung. Die später entwickelten Polycarboxylate zeichnen sich durch eine sehr breite Strukturvielfalt aus und sind äußerst effektive Fließmittel. In **Tabelle 1** ist die erzielbare Wassereinsparung der verschiedenen Dispergiermittel aufgeführt.

**Tabelle 1:** Erzielbare Wassereinsparung für die gängigsten Dispergiermittel [7]

Fließmittel / Verflüssiger	erzielbare Wasserreduktion	
	durchschnittlich	maximal
Lignosulfonat	5-15%	20%
Polykondensate	10-25%	30%
Polycarboxylate	20-35%	40%

Die Fließmitteldosierungen bezüglich der eingesetzten Zementmasse sind gering und betragen in typischen Zementschlämmen mit einem w/z-Wert von 0,4-0,5 zum Teil weniger als 0,1 Massenprozent bezüglich der Zementeinwaage (M.-% bwoc). Spezielle Fließmittel gewährleisten in höheren Dosierungen die Verarbeitbarkeit von hochkonzentrierten Zementleimsuspensionen bis zu einem w/z-Wert von 0,15 [8, 9]. Bei diesen Zementen wird eine möglichst hohe Packungsdichte durch Verwendung einer breiten Korngrößenverteilung angestrebt. Beim Erhärten entsteht eine sehr stabile Zementsteinmatrix. Dieser ultrahochfeste Beton zeichnet sich durch seine außerordentliche Stabilität und Langlebigkeit aus. Die Verwendung von Fließmitteln bietet neben den technischen auch wirtschaftliche Vorteile. Die verbesserte Verarbeitbarkeit ermöglicht eine Arbeitserleichterung und eine höhere Produktivität für die Arbeiter auf der Baustelle. Durch den Einsatz von Fließmitteln im Bereich Beton und Trockenmörtel wurden zeitsparende Techniken und hochinnovative Bauprodukte, wie z.B. die

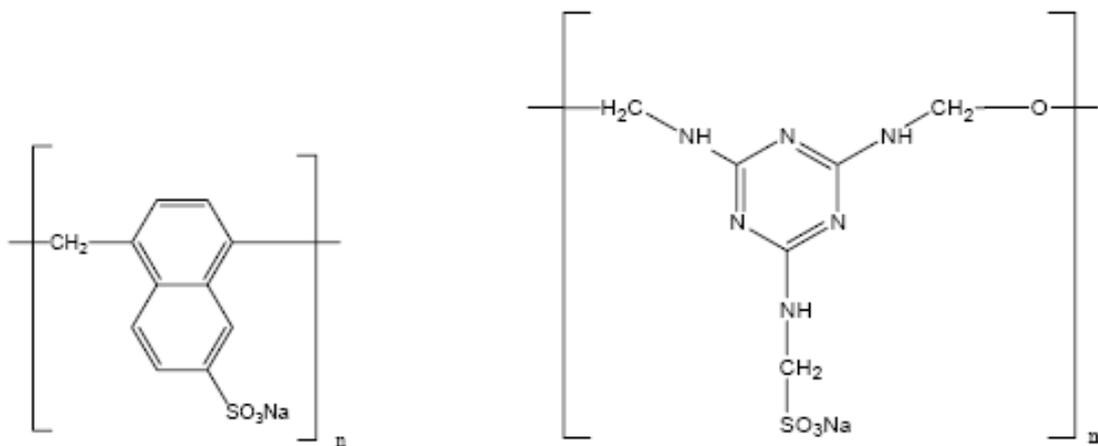
Verwendung von Fließbeton, Fließestriche, selbstnivellierende Fußbodenausgleichsmassen, selbstverdichtender und ultrahochfester Beton erst möglich.

### **2.1.1. Historische Entwicklung von Verflüssigern und Fließmittel**

Am Beginn der Dispergiermittelentwicklung standen die Lignosulfonate. Sie fallen bei der Zellstoffgewinnung im Rahmen der Papierherstellung als Nebenprodukt an. Lignosulfonate basieren auf Lignin, einem komplexen, hochpolymeren Naturstoff, der zusammen mit Cellulose den Hauptbestandteil des Holzes bildet. Das Biopolymer Lignin besteht aus Phenolgruppen mit drei charakteristischen Struktureinheiten, die sich von Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol ableiten. Beim Sulfitprozess zur Gewinnung von Cellulose für die Papierindustrie wird Holz in heißer Calciumbisulfitleuge aufgelöst. Dabei wird das Lignin depolymerisiert und gleichzeitig sulfoniert. Aus dem wasserunlöslichen Lignin entsteht das wasserlösliche Lignosulfonat. Für Bauanwendungen wird das Rohprodukt durch Sulfomethylierung und Oxidation weiter gereinigt. Aus linearen und niedermolekularen Lignosulfonaten entstehen schließlich verzweigte Polymere und Mikrogele mit mittleren bis hohen Molekulargewichten und vernetzten, kugelförmigen Strukturen. Aufgrund dieser Unterschiede in Bezug auf Ausgangsmaterial und Herstellungsweise kann für Lignosulfonat keine allgemein gültige chemische Formel angegeben werden [7].

Die dispergierende Wirkung dieser Verflüssiger wurde schon um 1920 beim Straßenbau in den USA entdeckt. Bestimmte Fahrbahnstreifen wurden damals durch Aufsprühen von ligninhaltigen Ablaugen aus der Papierproduktion dunkel eingefärbt. Man stellte überraschend fest, dass Lignosulfonat den Straßenbeton nicht nur verfärbte, sondern auch dispergierte. Damit war der Weg frei für die kommerzielle Vermarktung des ersten Dispergiermittels. Lignosulfonate werden wegen ihres geringen Preises auch heute noch in großen Mengen eingesetzt, obwohl ihre Wirksamkeit in Bezug auf die Wasserreduktion vergleichsweise gering ist. Die immer höher werdenden Anforderungen der bauchemischen Industrie bezüglich Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Betons, sowie die zahlreichen Nachteile des Lignosulfonats, wie z.B. die Tendenz zur Schaumbildung, ungenügende Verflüssigungswirkung bei niedrigen w/z-Werten und die Tendenz zum „Bluten“ des Betons verlangte nach der Entwicklung von effizienteren Dispergiermitteln.

So schlug zeitgleich in Japan und Deutschland die Geburtsstunde der ersten Fließmittel. Die japanische Firma Kao Soap produzierte im Jahr 1962 als erste  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate (NSF). Deren zement-dispergierende Wirkung wurde bereits 1933 in einem US-Patent beschrieben. NSF-Polykondensate werden durch Sulfonierung von Naphthalin bei 120 - 150°C, anschließender Umsetzung mit Formaldehyd und nachfolgender alkalischer Kondensation unter Druck erhalten. Fast gleichzeitig gelang den Süddeutschen Kalkstickstoffwerken die Entwicklung der Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harze (MFS). MFS entsteht durch Umsetzung von Melamin mit Formaldehyd zu Trimethylolmelamin, nachfolgendem Sulfitenbau und anschließender Kondensation. Sowohl NSF als auch MFS kondensieren in der Regel zu Oligomeren von weniger als 10 Monomerbausteinen. Die zahlenmittleren Molmassen von NSF und MFS sind mit 660 bis 11000 relativ gering [10]. Die chemischen Strukturen von NSF und MFS sind in **Abbildung 3** dargestellt.



**Abbildung 3:** Chemische Strukturen von  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (links) und Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz (rechts)

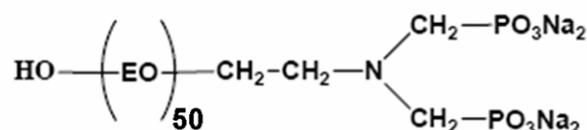
Die hohe Wirksamkeit der Polykondensate bei geringer Dosierung begünstigte ihren Einsatz im Fertigteilbeton. Ein Nachteil der Polykondensate besteht allerdings darin, dass ihre Fließwirkung bereits nach 30 Minuten deutlich abnimmt und bei niedrigen w/z-Werten kaum noch vorhanden ist. Ein Einsatz im Transportbeton war deswegen nur bedingt möglich. NSF bewirkt im Unterschied zu MFS eine etwas länger anhaltende Fließwirkung. Für den Transportbeton musste ein neuartiges Fließmittel gefunden werden, das Zementleimsuspensionen über einen noch längeren Zeitraum dispergieren konnte. In Japan gelang der Firma Nippon Shokubei im Jahr 1986 mit der Einführung der

hochwirksamen Polycarboxylate ein weiterer Meilenstein der Fließmittelentwicklung. Bei diesem Polycarboxylat handelte es sich um ein Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymer, welches durch radikalische Copolymerisation aus den Monomeren Methacrylsäure und  $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-Methacrylatester (MPEG-Ester) synthetisiert wurde. Diesem Ausgangsprodukt der neuen Fließmittelgeneration sollten noch zahlreiche weitere strukturell verschiedene Polycarboxylate folgen (siehe Abschnitt 2.2.1).

Als gemeinsames Strukturelement besitzen alle Polycarboxylate in alkalischer wässriger Lösung negativ geladene Carboxylatgruppen in der Hauptkette, sowie mehrere ungeladene Seitenketten. Bezüglich ihrer Primärstruktur sind sie der Gruppe der Kamm- oder Bürstenpolymere zuzuordnen. Die chemischen Strukturen der gängigsten Polycarboxylat-basierten Fließmittel werden in Abschnitt 2.2.1 erläutert. Wegen ihrer außerordentlichen Strukturvielfalt können Polycarboxylate gezielt auf die jeweiligen gewünschten Eigenschaften der entsprechenden Bindemittelsuspension angepasst werden. Sie werden daher nicht nur im Transportbeton, sondern auch im Fertigteilbeton angewendet.

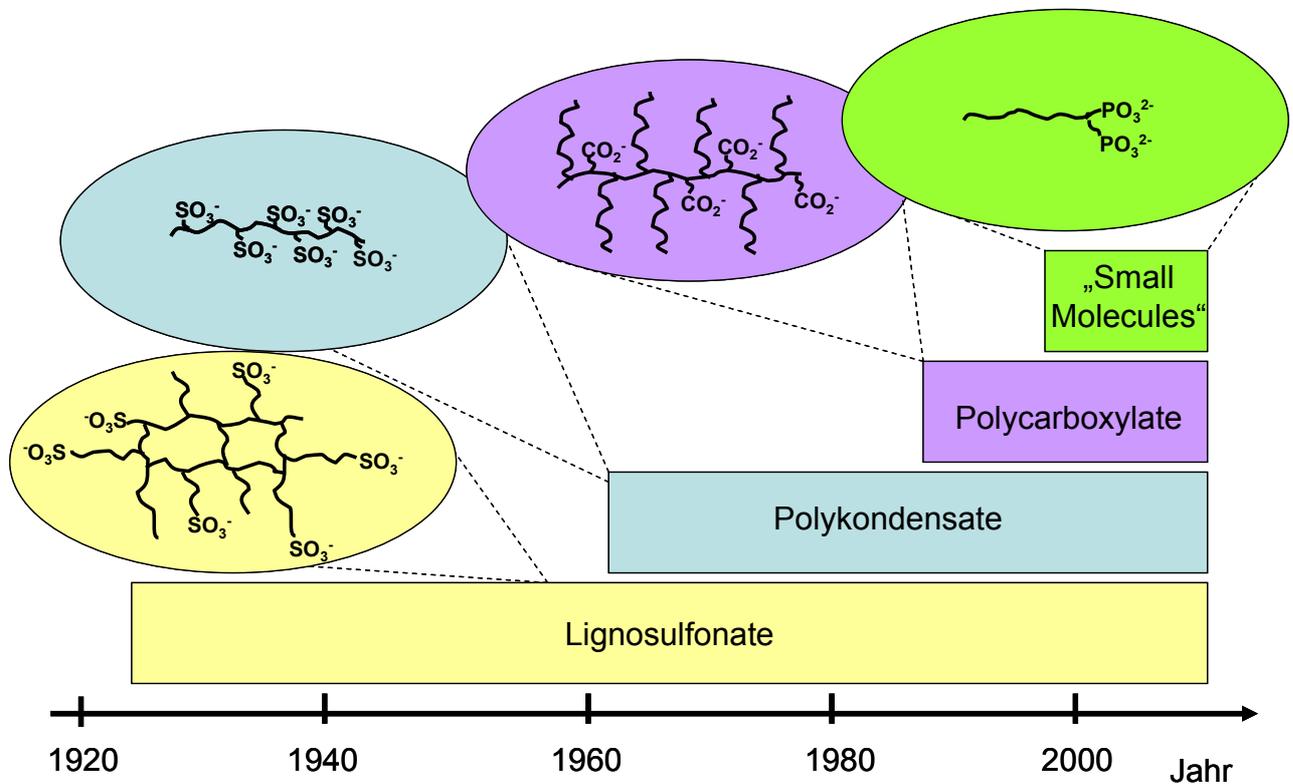
Da Polycarboxylate strukturell variabelere Fließmittel darstellen und ihre Anwendung aus diesem Grund in unterschiedlichen Einsatzgebieten möglich ist, sind sie den Polykondensaten überlegen und verdrängen diese in zunehmendem Maße vom Markt. Dennoch weisen auch Polycarboxylate Schwächen auf, wie z.B. ihre teilweise Unverträglichkeit mit Zementen mit hohem Gehalt an löslichen Sulfaten, die Notwendigkeit der Verwendung eines Entschäumers und der hohe Preis [7].

Das bislang neueste Konzept der „small molecules“ wurde Ende der 90er Jahre in Frankreich von den Firmen Lafarge / Chryso entwickelt. Die Fließmittelstruktur der Polycarboxylate wurde dabei auf die für die Fließwirkung wesentlichen Strukturmerkmale reduziert, nämlich eine anionische Ankergruppe und eine ungeladene Seitenkette. Ein derartiges Fließmittel besteht z.B. aus einer Diphosphonat-Ankergruppe sowie einer aminverknüpften PEO-Kette. Die Molekülstruktur eines typischen „small molecules“ ist in **Abbildung 4** dargestellt. Diese Fließmittel sind schon bei sehr niedrigen Dosierungen hoch wirksam und eignen sich daher besonders im Fertigteilbetonbereich.



**Abbildung 4:** Chemische Struktur eines „small molecule“ - Fließmittels

Die chronologische Entwicklung der Fließmittel, sowie deren Strukturmerkmale und Unterschiede bezüglich der anionischen Ankergruppen sind in **Abbildung 5** zusammenfassend dargestellt.



**Abbildung 5:** Chronologische Entwicklung und schematische Molekülstruktur wichtiger Beton-Fließmittel

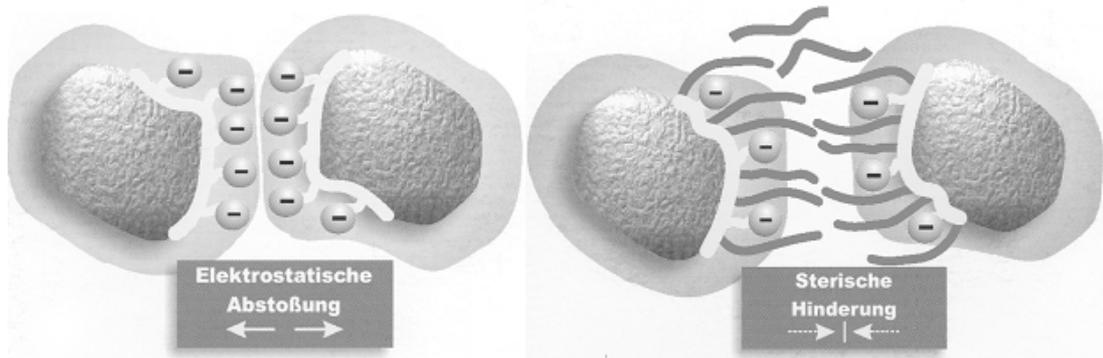
### 2.1.2. Adsorptionsverhalten und Wirkmechanismen

Für die Dispergierwirkung von Fließmitteln in Suspensionen kommen nach *Ohta et al.* vier Wirkmechanismen in Frage [11]. Polyelektrolyte, die auf anorganischen Oberflächen adsorbieren, bewirken entweder eine durch die DLVO-Theorie beschriebene elektrostatische Abstoßung der Partikel oder einen durch den adsorbierten Polyelektrolyt induzierten sterischen Effekt [12-14]. Im Falle eines nicht adsorptiven Wirkmechanismus kann die erstmals von *Napper et al.* beschriebene Verarmungsstabilisierung auftreten [14, 15]. Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung kolloidaler Suspensionen ist der in der Literatur beschriebene „Tribology effect“. Dabei bewirken niedermolekulare Polyelektrolyte in Suspensionen, ohne zu adsorbieren, eine Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers. Dies führt zu einer geringeren Viskosität der

Suspension [16]. Allen bekannten Fließmitteln für zementäre Suspension liegt jedoch ein adsorptiver Mechanismus zu Grunde. Die Fließmittelmoleküle adsorbieren auf der Partikeloberfläche und bewirken eine Stabilisierung der Zementleimsuspension. Diese erfolgt entweder durch interpartikuläre elektrostatische Abstoßung, durch sterische Hinderung, oder durch beide Effekte (elektrosterischer Wirkmechanismus). Der Wirkmechanismus von Fließmitteln wird somit maßgeblich durch ihre anionische Ladungsmenge und chemische Struktur bestimmt.

Mit Hilfe von Zeta-Potential-Messungen wurde der Wirkmechanismus von Fließmitteln aufgeklärt [17]. Bei Polykondensaten wurde mit zunehmender Fließmitteldosierung und Adsorption ein Potentialanstieg zu stark negativen Werten in Zementleimsuspension beobachtet. Die Zementkörner werden durch die Adsorption der Polykondensate negativ geladen. Diese einheitlich negative Ladung führt zu gegenseitiger Abstoßung der Partikel. Auf diese Weise wird Agglomeration verhindert und die Suspension verflüssigt. Polykondensate dispergieren Zementleimsuspensionen folglich über einen elektrostatischen Wirkmechanismus.

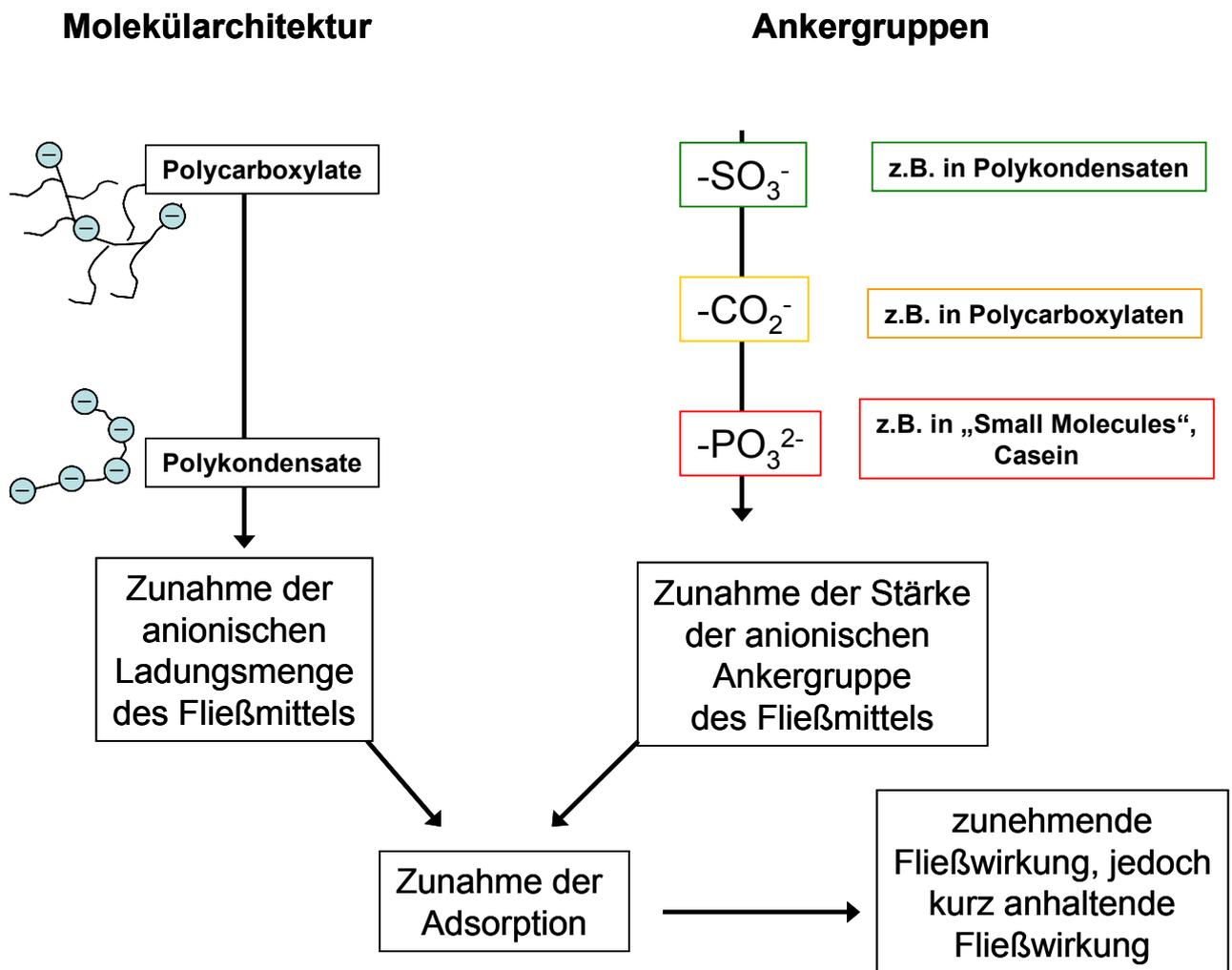
Die Adsorption von Polycarboxylaten auf Zement führt kaum zu einer Veränderung des Zeta-Potentials. Nach Erreichen der Sättigungsadsorption wird ein Zeta-Potential in der Nähe des isoelektrischen Punktes erhalten (vgl. Abschnitt 2.6.2). Dies widerspricht einem elektrostatischen Wirkmechanismus und ist ein klares Indiz für einen sterischen Wirkmechanismus [18]. Polycarboxylate besitzen, wegen ihrer ungeladenen PEO-Seitenketten, im Vergleich zu Polykondensaten eine niedrigere anionische Ladungsmenge. Die in der Zementleimporenlösung negativ geladenen Carboxylatgruppen des Polymerrückgrats adsorbieren auf positiv geladenen Teilbereichen der Zementpartikel. Die ungeladenen PEO-Seitenketten ragen in die Porenlösung. Die Stabilisierung der Bindemittelsuspension erfolgt durch einen von den PEO-Seitenketten induzierten interpartikulären sterischen Effekt. Auf diese Weise verhindern die Seitenketten durch sterische Abschirmung der Partikeloberflächen eine Agglomeration der Zementpartikel. Neben den Polycarboxylaten wirken „small molecules“ und Biopolymere, wie z.B. Casein, ebenfalls durch sterische Hinderung. In **Abbildung 6** sind die Wirkmechanismen von Polykondensaten bzw. von Polycarboxylaten zur Dispergierung der Zementpartikel schematisch dargestellt.



**Abbildung 6:** Vergleich der Wirkmechanismen von Polykondensaten (links) und Polycarboxylaten (rechts) [19]

Das Adsorptionsverhalten von Fließmitteln wie auch deren Wirkmechanismus wird maßgeblich durch ihre chemische Struktur bestimmt. Entscheidende Faktoren sind dabei die anionische Ladungsmenge, die Art der anionischen Gruppen, die Molmasse des Polymers sowie die Zusammensetzung des verwendeten Zements und der Feststoffgehalt der Zementleimsuspension [20-24]. Das Verhältnis der Anzahl negativer Ladungen zur Gesamtmasse des Polymers ist ein Maß für die anionische Ladungsmenge von Fließmitteln. Die Stärke der Ankergruppe nimmt in der Reihe  $-\text{SO}_3^- \rightarrow -\text{COO}^- \rightarrow -\text{PO}_3^{2-}$  zu [25-27]. Diese Reihenfolge korreliert mit der zunehmenden Stabilität dieser Liganden in  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexen [28]. Mit zunehmender Stärke der Ankergruppe wird folglich die Fixierung des Polymers mittels  $\text{Ca}^{2+}$ -Oberflächenkomplexierung auf der  $\text{Ca}^{2+}$ -beladenen Zementkornoberfläche verstärkt. Fließmittel-Moleküle mit hoher anionischer Ladungsmenge und starker anionischer Ankergruppe adsorbieren direkt nach der Zugabe in hohem Anteil auf den positiv geladenen Teilbereichen der Zementkornoberfläche. Adsorptionsgrad und damit die Fließwirkung nehmen mit zunehmender Zeit allerdings schnell ab, da nur noch wenige Fließmittel-Moleküle in der Porenlösung für eine Adsorption an den später gebildeten Zementhydratphasen zur Verfügung stehen. Diese Fließmittel sind dementsprechend nur über einen kurzen Zeitraum wirksam und werden folglich nur für Fertigteilbeton eingesetzt. Beispiele für derartige Fließmittel sind Polykondensate und Polycarboxylate mit hoher anionischer Ladungsmenge. Fließmittel-Moleküle mit niedriger anionischer Ladungsmenge und schwachen anionischen Ankergruppen adsorbieren hingegen zunächst nur in geringem Maße. Ein Großteil der Makromoleküle verbleibt in der Porenlösung und steht zu einem späteren Zeitpunkt für die Adsorption an den sich neu bildenden Zementhydratphasen zur Verfügung. Folglich

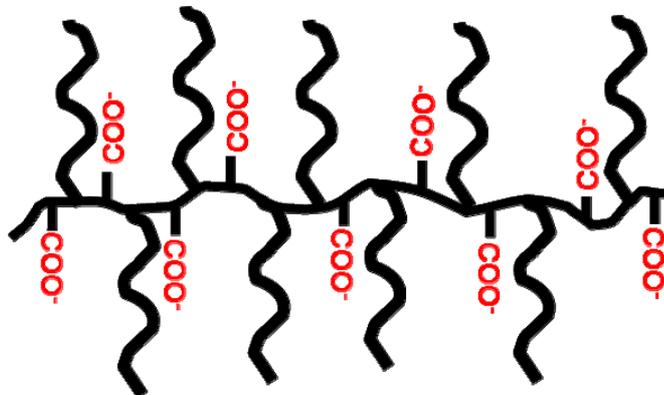
werden diese Fließmittel in höheren Dosierungen eingesetzt, um eine ausreichende Verflüssigung der Zementschlämme beim Anmischen zu gewährleisten. Die Dispergierwirkung bleibt allerdings über einen längeren Zeitraum erhalten oder nimmt sogar zu (Nachverflüssigung). Fließmittel dieses Typs finden im Transportbeton ihre Anwendung. Ein Beispiel dafür sind Polycarboxylate mit niedriger anionischer Ladungsmenge. **Abbildung 7** zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge bzw. Art der anionischen Ankergruppe des Fließmittel-Moleküls und resultierender Adsorption und Dispergierwirkung über die Zeit.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung zum Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur eines Fließmittels und dessen Dispergierwirkung

## 2.2. Polycarboxylat-Fließmittel

Polycarboxylate gehören zur Gruppe der in Abschnitt 2.1. vorgestellten Fließmittel. Im folgenden Abschnitt sollen die in dieser Arbeit verwendeten Polycarboxylat-Fließmittel ausführlich beschrieben werden. Polycarboxylate werden durch radikalische Copolymerisation dargestellt. Sie bestehen aus einer Hauptkette und mehreren, strukturell unterschiedlichen, nicht-ionischen, hydrophilen Seitenketten. In der Hauptkette befinden sich zahlreiche Carboxylatgruppen. Diese sind in alkalischer, wässriger Lösung negativ geladen. Die allgemeine Struktur dieser Bürsten- oder Kammpolymere ist in **Abbildung 8** schematisch dargestellt.



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Molekülstruktur eines Polycarboxylats-Fließmittels

Für die radikalische Copolymerisation zur Darstellung Polycarboxylat-basierter Fließmittel kann eine Vielzahl von Monomeren eingesetzt werden, wobei ein Monomer die Carboxylatankergruppe und das zweite Monomer die Seitenkette trägt. Als Monomere mit Carboxylatgruppen kommen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid und Itaconsäure in Frage. Diese Monomere werden in den meisten Fällen mit ungesättigten Polyalkylenoxyden oder Polyamidoaminen umgesetzt. Die Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette kann mittels Ester-, Ether- oder Amidbindung erfolgen. Als Starter für die radikalische Copolymerisation eignen sich Peroxoverbindungen (z.B. Ammoniumperoxodisulfat) oder Azoverbindungen (z.B. AIBN). Zur Einstellung definierter Hauptkettenlängen müssen Kettenregler, wie z.B. Mercaptane oder Allylverbindungen (z.B. Methallylsulfonsäure) verwendet werden. Die radikalische Copolymerisation findet meist in wässriger Lösung statt. Seltener werden organische

Lösungsmittel, unter anderem Toluol, verwendet. Die zahlenmittleren Molmassen können je nach verwendeten Monomeren und Synthesebedingungen unterschiedlich sein. Typische zahlenmittlere Molmassen für Polycarboxylate befinden sich zwischen 5.000 und 100.000 Da. Die Polydispersitäten bei radikalischer Copolymerisation betragen zwischen 2 und 5. Durch RAFT-Copolymerisation (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization), die allerdings bei Polycarboxylaten wirtschaftlich keine Bedeutung besitzt, kann die Polydispersität der Copolymere erheblich verringert werden [29].

Aus der Vielzahl an Möglichkeiten zur Steuerung der Molekülstruktur, wie z.B. Art und Molverhältnis der verwendeten Monomere, Zusammensetzung und Länge der Seitenkette, Hauptkettenlänge sowie der Monomerabfolge innerhalb der Hauptkette (z.B. Blockcopolymere, alternierende Copolymere) ergibt sich die große Strukturvielfalt der Polycarboxylate. Ihr Einsatzgebiet als Fließmittel ist aus diesem Grund vielfältig und hängt von der jeweiligen Molekülstruktur ab [30].

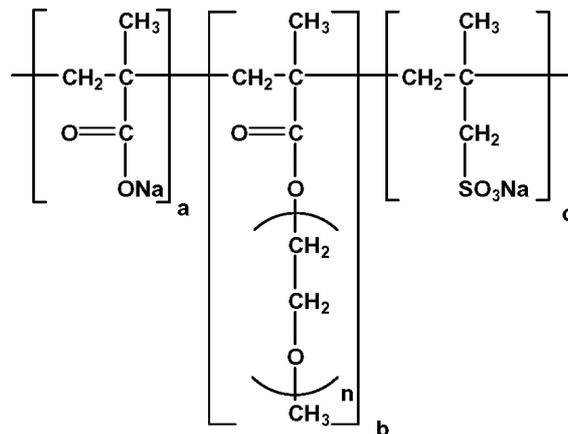
20 % des Umsatzes mit Zusatzmitteln in Europa entfallen auf Polycarboxylat-Fließmittel. Dieser Marktanteil ist stetig steigend. Bei einem Umsatz von 570 Millionen Euro für den gesamten Zusatzmittelmarkt entfallen dementsprechend 114 Millionen Euro pro Jahr auf Polycarboxylate. Wegen ihrer zum Teil lang anhaltenden Fließwirkung werden sie in zunehmendem Maße im Transportbetonbereich eingesetzt. Der Anteil von Polycarboxylaten am Umsatz mit Zusatzmitteln für Transportbeton beträgt in Europa 20%. Dies entspricht 68 Millionen Euro (60% des Gesamtumsatzes an Polycarboxylaten). Die restlichen Anwendungen der Polycarboxylate entfallen auf die Bereiche Fertigteilbeton (ca. 20%), Tiefbohrzementierung (ca. 15%) und sonstige Anwendungen (5%) [31].

### **2.2.1. Technisch- industrielle Entwicklung**

Die technische Entwicklung von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln erfolgte sehr rasch. Im Laufe der Jahre wurden vier Produktgenerationen entwickelt, die im Folgenden vorgestellt werden.

1. Generation (1986):

Das erste Polycarboxylat-basierte Fließmittel wurde in Japan von der Firma Nippon Shokubai entwickelt. Die Synthese erfolgte mittels radikalischer Copolymerisation von Acryl- bzw. Methacrylsäure mit MPEG-Methacrylatestern ( $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-methacrylatester) in wässriger Lösung. Wegen der ähnlich hohen Reaktivität der (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester polymerisieren diese Monomere leicht mit sich selbst. Es entstehen Copolymere mit hohem Anteil an Homopolymerblöcken in der Hauptkette. Die Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette erfolgt über Estergruppen. Die chemische Struktur der Polycarboxylate der 1. Generation ist in **Abbildung 9** dargestellt.



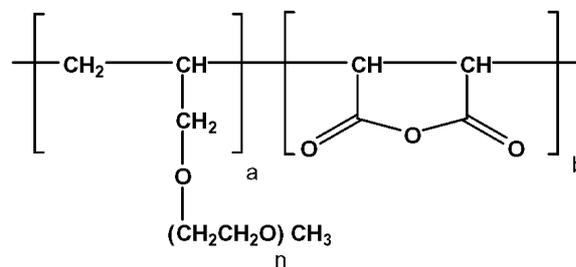
**Abbildung 9:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 1. Generation

Die Copolymerisation des MPEG-Methacrylatesters mit Methacrylsäure führt, im Unterschied zur Copolymerisation mit Acrylsäure, zu hydrolysestabileren Produkten bei hohem pH-Wert. Die hohe Reaktivität der Monomere erfordert den Einsatz eines Kettenreglers (meist Methallylsulfonsäure). Durch Variation des stöchiometrischen Verhältnisses von Acryl- bzw. Methacrylsäure zu MPEG-Methacrylatester kann die Seitenkettendichte und damit die anionische Ladungsdichte gezielt verändert werden. Durch die Wahl unterschiedlicher Längen der Polyethylenglykol-Kette des Methacrylatester-Monomers kann zudem die Seitenkettenlänge des Copolymers variiert werden. Die Hauptkettenlänge lässt sich über die Menge an eingesetztem Regler sowie der verwendeten Initiatorkonzentration steuern. Als Initiator werden meist Peroxoverbindungen eingesetzt, die bei der üblichen Reaktionstemperatur von 70°C

thermisch in Radikale zerfallen. Die breite Strukturvielfalt dieser klassischen Polycarboxylate eröffneten sowohl im Transport- als auch im Fertigteilbetonbereich breite Anwendungsmöglichkeiten.

## 2. Generation (1989):

Die in dieser Arbeit synthetisierten und verwendeten Polycarboxylate der 2. Generation wurden erstmals von der japanischen Firma Nippon Oil & Fats entwickelt. **Abbildung 10** zeigt die chemische Struktur dieser Polycarboxylate.



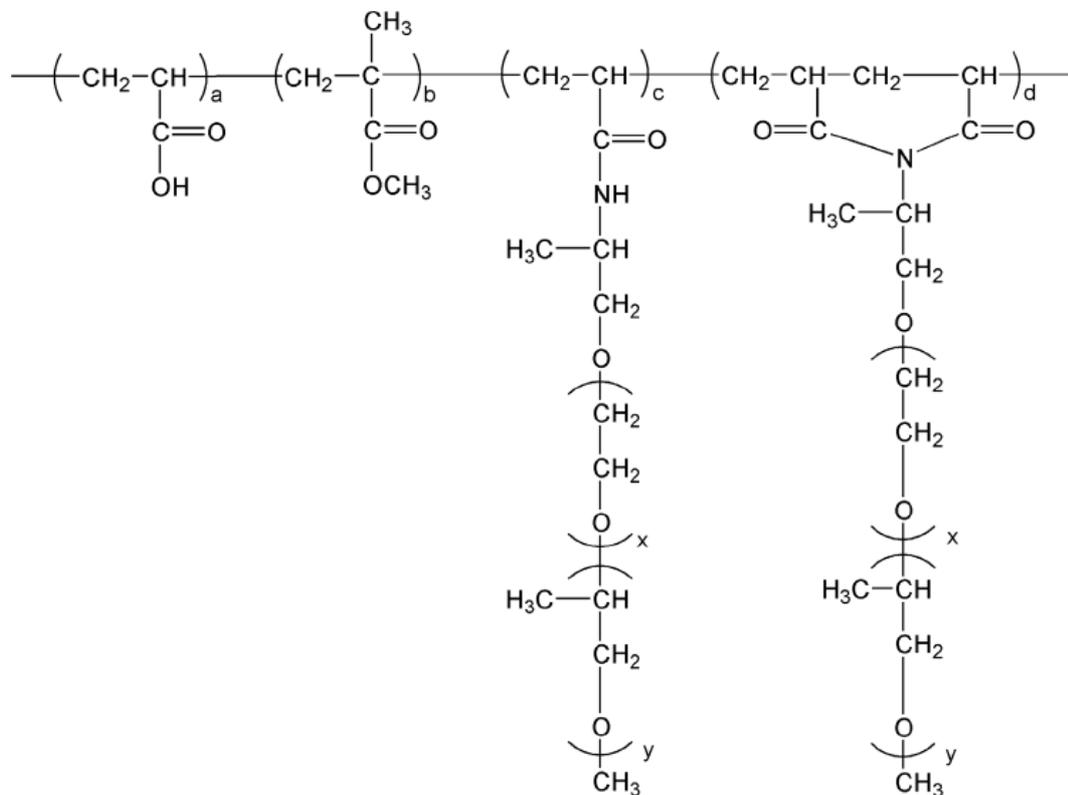
**Abbildung 10:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 2. Generation

Die Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette erfolgt über hydrolyse- und temperaturstabile Etherbrücken. Die Synthese wird mittels radikalischer Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenoxiden durchgeführt. Die Synthese kann wahlweise in wässriger Lösung oder in Substanz erfolgen, wobei im letzteren Fall das Allylethermonomer als Lösungsmittel fungiert. Alternativ kann im organischen Medium, wie z.B. in Toluol, polymerisiert werden. Im Gegensatz zu den Polycarboxylaten der 1. Generation erfolgt die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit dem Allylether-Monomer streng alternierend (Monomerabfolge: ABAB...) [32]. Aus diesem Grund besitzen diese Polycarboxylate eine sehr definierte Primärstruktur. Die Länge der Seitenketten dieser Copolymere ist vom Polymerisationsgrad des Ethylenoxids im Allylether-Monomer abhängig. Die Hauptkettenlänge kann über die Initiatorkonzentration und das verwendete Lösungsmittel gesteuert werden. Generell werden bei der Synthese in Substanz, aufgrund des *Tromsdorff-Norrish*-Effekts, höhere Molmassen als bei der Synthese in wässriger Lösung erhalten. Allylether-Monomere neigen wegen der hohen Stabilität des  $\alpha$ -Allyl-Radikals zur degradativen

Kettenübertragung [33, 34]. Die Hauptkette wird frühzeitig abgebrochen. Die Molmassen und damit die Hauptkettenlängen der Polycarboxylate der 2. Generation sind aus diesem Grunde im Vergleich zu Polycarboxylaten der 1. Generation tendenziell geringer. Als Initiator werden Dibenzoylperoxid bei der Synthese in Substanz, AIBN bei der Polymerisation in Toluol und Ammonium- bzw. Natriumperoxodisulfat bei der Synthese in wässriger Lösung verwendet. Die Polymerisation wird bei Temperaturen zwischen 70 und 90°C durchgeführt. Die alternierende Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid und  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenoxid führt zu Copolymeren mit hoher Seitenkettendichte. Eine Verringerung der Seitenkettendichte ist durch den Einbau von z.B. Styrol oder Methallylsulfonsäure als Spacer möglich [5]. Polycarboxylate der 2. Generation werden wegen ihrer lang anhaltenden Fließwirkung häufig im Transportbeton eingesetzt [35].

### 3. Generation (1989)

Ende der 80iger Jahre gelang der amerikanischen Firma W.R. Grace die Entwicklung von Polycarboxylaten basierend auf N-Methoxy-poly(propylenglykol-ethylenglykol)-acrylamid. Ihre chemische Struktur ist in **Abbildung 11** dargestellt.



**Abbildung 11:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 3. Generation

Hauptmerkmal ist die Amid- bzw. Imidverknüpfung von Haupt- und Seitenkette. Im Gegensatz zu Polycarboxylaten der 1. und 2. Generation werden bei der Synthese keine Makromonomere verwendet. Das Polymer wird synthetisiert, indem zunächst Acrylsäure und Methacrylsäuremethylester auf die gewünschte Kettenlänge copolymerisiert werden. Die Einführung der Seitenkette erfolgt anschließend durch Umsetzen des Acrylsäure-Methacrylsäureester-Copolymers mit Jeffaminen<sup>®</sup> mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad an Polyethylen- und Polypropylenoxid. Der Anwendungsbereich dieser Polycarboxylate ist wegen ihrer Strukturvielfalt (Variation der Hauptkettenlänge, Seitenkettenlänge, hydrophiler Charakter der Seitenkette sowie Seitenkettendichte) wie auch bei den Polycarboxylaten der 1. Generation sehr vielfältig. Als Einsatzgebiet kommen daher sowohl der Fertigteilbeton- als auch der Transportbetonbereich in Frage.

4. Generation (2000)

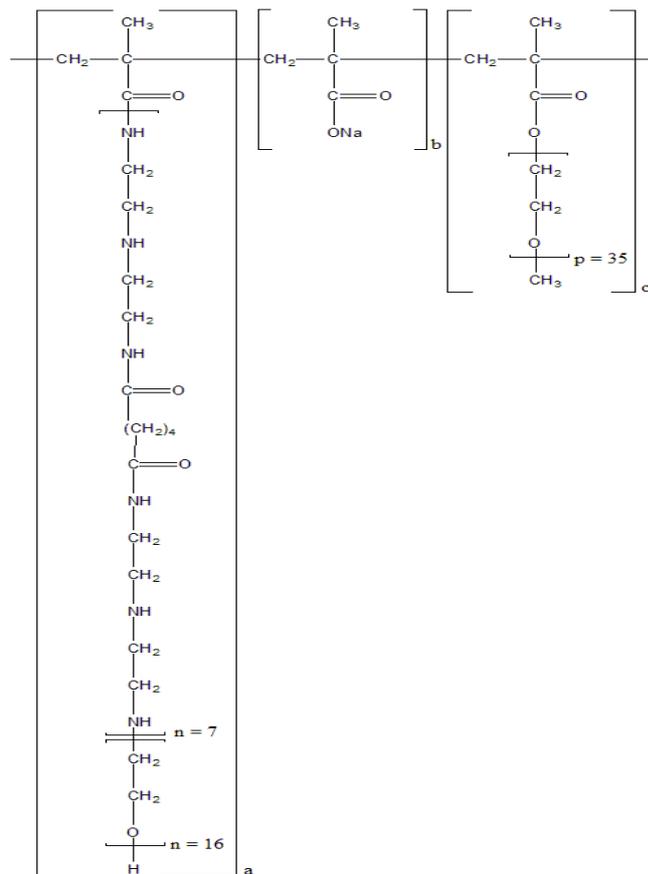


Abbildung 12: Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 4. Generation

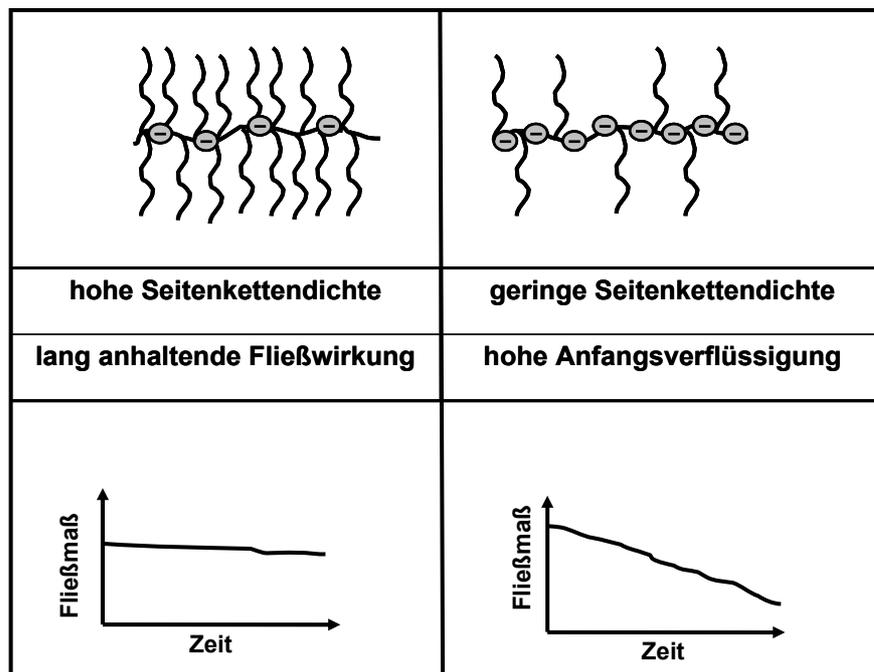
Bei der neuesten Generation handelt es sich um zwitterionische Polymere mit Carboxylatgruppen in der Hauptkette und Polyamidoaminen in den Seitenketten. Diese Polycarboxylate wurden von der Firma Sika in der Schweiz gemeinsam mit der japanischen Firma Toho entwickelt. In **Abbildung 12** ist die chemische Struktur dieses Fließmittels dargestellt.

Diese Polycarboxylate zeichnen sich durch ihre außerordentlich hohe Verflüssigungswirkung bei extrem niedrigen w/z-Werten von bis zu 0,12 sowie durch niedrige Viskositäten ihrer wässrigen Lösungen aus. Das Anwendungsgebiet dieser Polycarboxylate ist ultrahochfester Beton, da bei geringen w/z- Werten extrem hohe Druckfestigkeiten des Betons erreicht werden können. Der Nachteil dieser Fließmittel ist ihr relativ hoher Preis.

### **2.2.2. Struktur-Wirkungsbeziehungen**

Die Struktur-Wirkungsbeziehungen von Polycarboxylat-Fließmitteln in Zementleimsuspensionen sind außerordentlich komplex. Polycarboxylate können für die jeweilig gewünschte Anwendung durch die Synthese geeigneter Fließmittelstrukturen gezielt hergestellt werden. Die Molekülstruktur bestimmt Effektivität und Einsatzgebiet als Fließmittel. Zu den wichtigsten strukturellen Einflussgrößen für die Dispergierwirkung zählen die anionische Ladungsmenge, die Seitenkettenlänge, die Hauptkettenlänge und die Seitenkettendichte des Polycarboxylats. Schon relativ früh wurde erkannt, dass Polycarboxylate mit hoher anionischer Ladungsmenge (niedrige Seitenkettendichte, kurze Seitenketten) schnell und in hohem Maße auf der Zementkornoberfläche adsorbieren. Der hohe Adsorptionsgrad bewirkt eine sehr hohe Anfangsverflüssigung der Zementschlämme schon bei niedrigen Dosierungen. Die verflüssigende Wirkung nimmt allerdings bereits nach wenigen Minuten deutlich ab. Wegen des hohen Adsorptionsgrades sind in der Porenlösung nur noch wenige Fließmittelmoleküle vorhanden. Diese können später kaum noch auf den während der Zementhydratation sich neu bildenden Hydratphasen adsorbieren. Auf Grund der effektiven und schnellen Fließwirkung werden diese Polycarboxylate bevorzugt für Fertigbeton eingesetzt. Im Gegensatz dazu adsorbieren Polycarboxylate mit einer niedrigen anionischen Ladungsmenge (hohe Seitenkettendichte, lange Seitenketten) direkt nach der Zugabe in

geringerem Maße und bewirken bei gleicher Dosierung eine geringere Anfangsverflüssigung. In der Porenlösung sind noch genug Fließmittelmoleküle vorhanden, um bei fortschreitender Hydratation auf den sich neu bildenden Hydratphasen zu adsorbieren. Die verflüssigende Wirkung bleibt folglich über einen längeren Zeitraum erhalten. Diese Polycarboxylate werden wegen ihrer geringeren Anfangsverflüssigung meistens in höheren Dosierungen eingesetzt. Sie finden wegen ihrer lang anhaltenden Fließwirkung vorwiegend im Transportbeton Einsatz. **Abbildung 13** verdeutlicht den Zusammenhang von Molekülstruktur und Fließwirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln.



**Abbildung 13:** Zusammenhang von Molekülstruktur und zeitlichem Verlauf der Verflüssigungswirkung von Polycarboxylaten [7]

Dieser einfache Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Fließwirkung berücksichtigt allerdings nicht weitere für die Dispergierwirkung wichtige Einflussgrößen, wie z.B. die Hauptkettenlänge, die Lösungsstruktur und die Adsorptionskonformation des Polycarboxylats. Diese Fließmittel wirken stets durch sterische Stabilisierung der Zementleimsuspension (vgl. Abschnitt 2.1.2). Eine ausreichende sterische Stabilisierung wird bei hohen adsorbierten Mengen an Polycarboxylat auf der Zementkornoberfläche erzielt. Je höher dabei das Verhältnis von adsorbierter Menge an Polycarboxylat zur spezifischen Oberfläche der Partikel in Suspension (Dichte und Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht), umso stärker ist die induzierte sterische Stabilisierung und

die verflüssigende Wirkung des verwendeten Polycarboxylats [18]. Gemäß der klassischen Theorie zur sterischen Stabilisierung von Suspensionen nimmt die Dispergierwirkung mit steigender Seitenkettenlänge und -dichte von Polycarboxylaten zu. Dennoch kann die Dispergierwirkung in zementären Suspensionen nicht vollständig mit diesem Modell erklärt werden. *Ohta et al.* zeigten 1997, dass die Fließwirkung stark vom geometrischen Gleichgewicht zwischen Haupt- und Seitenkettenlänge abhängig ist. Für eine maximale Dispergierwirkung existiert daher ein Optimum aus Seitenketten-, Hauptkettenlänge und Seitenkettendichte des Polycarboxylats [11]. Ein weiterer Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Dispergierwirkung wurde 2000 von *Yamada et al.* für Polycarboxylate der 1. Generation basierend auf Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymeren vorgestellt [36]. Sie stellten fest, dass die Fließwirkung mit steigender Seitenkettenlänge und sinkender Hauptkettenlänge in Zementleimsuspensionen zunimmt. Dieser Befund wird mit sinkendem w/z-Wert immer deutlicher. 2003 stellten *Sugiyama et al.* für die gleiche Substanzklasse fest, dass Polycarboxylate mit einer langen Seitenkette, einer kurzen Hauptkette und einer niedrigen Seitenkettendichte hochwirksame Fließmittel sind. Gleichzeitig bewirken Polycarboxylate mit langen Seitenketten, einer sehr kurzen Hauptkette und hoher Seitenkettendichte eine lang anhaltende Fließwirkung [37]. *Nawa et al.* untersuchten die Struktur-Wirkbeziehung von Polycarboxylaten der 2. Generation basierend auf  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenoxid-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und beobachteten, dass deren Fließwirkung von der Dichte und Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht beeinflusst wird. Dabei ist das Verhältnis zwischen Haupt- und Seitenkettenlänge entscheidend [38]. Während die Allylether-MSA-Copolymere mit geringer Seitenkettenlänge dicht auf der Zementkornoberfläche adsorbieren, wurde bei kurzer Hauptkettenlänge und langen Seitenketten eine weniger dichte, aber dafür weit in die Porenlösung ragende adsorbierte Polymerschicht beobachtet (siehe Abschnitt 2.7). Das Optimum für eine maximale Fließwirkung ist demnach bei einer mittleren Seitenkettenlänge erreicht. Dies bestätigte die von *Ohta et al.* Jahre zuvor vorgestellten Ergebnisse, dass ein optimales Gleichgewicht zwischen Seitenkettenlänge, Hauptkettenlänge und Seitenkettendichte für eine hohe Wirksamkeit von Polycarboxylat- Fließmitteln in Zementleimsuspensionen existiert. *Sakai* beobachtete, dass die Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere in Kalksteinmehlsuspension mit steigender Seitenkettenlänge sogar geringer wird [35]. Neben dem Einfluss der Molekülstruktur sind zahlreiche weitere Faktoren entscheidend, die die Lösungsstruktur und damit die Dispergierwirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln

beeinflussen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Art des verwendeten Zements. Vielfach wurde von Problemen hinsichtlich der Kompatibilität von Polycarboxylaten mit sulfatreichen Zementen berichtet [39, 40]. Besonders die leicht löslichen Alkalisulfate verringern die Adsorption und damit die dispergierende Wirkung der anionischen Polycarboxylate auf der Zementkornoberfläche. Bei hoher Sulfatkonzentration im Porenwasser wird die Adsorption und Dispergierwirkung von Polycarboxylaten mit geringer anionischer Ladungsmenge (hohe Seitenkettendichte, lange Seitenketten) im Gegensatz zu denjenigen mit hoher anionischer Ladungsmenge (niedrige Seitenkettendichte, kurze Seitenketten) stark herabgesetzt. Zudem ist bekannt, dass Sulfat mit der Hydrathülle der PEO-Seitenketten wechselwirken kann (vgl. Abschnitt 2.2.4.4). Mit steigender Sulfatkonzentration verlieren die adsorbierten PEO-Seitenketten in zunehmendem Maße ihre Hydrathülle. Der sterische Effekt der Seitenketten wird dadurch herabgesetzt [41]. Lösliches Sulfat reagiert zudem mit  $C_3A$  zu Ettringit (siehe Abschnitt 2.5.2). Es wurde gezeigt, dass auf Ettringit hohe Mengen an Fließmittel adsorbieren können [42]. Durch die Entstehung neuer Oberflächen verringert sich das Verhältnis von adsorbierter Menge an Polymer zu spezifischer Oberfläche des Zements und seiner Hydratationsprodukte. Polycarboxylate mit hoher Ladungsdichte adsorbieren rasch und in hohem Maße auf der Zementkornoberfläche. Sie stehen folglich für eine spätere Adsorption auf den sich neu bildenden Ettringitkristallen nicht mehr in ausreichender Menge zur Verfügung. Die verflüssigende Wirkung dieser Polycarboxylate nimmt im Fall von stark ettringitbildenden Zementen über die Zeit sehr schnell ab.

### **2.2.3. Lösungsstrukturen der Polycarboxylate**

Bei der Beschreibung der Lösungsstruktur von Polycarboxylaten ist zunächst ihre Molekülstruktur, d.h. die Länge von Haupt- und Seitenketten, Seitenkettendichte sowie Art und Anzahl der negativen Ladungen in der Hauptkette zu berücksichtigen. Da es sich bei Polycarboxylaten um schwach anionische Polyelektrolyte handelt, ist deren Lösungsstruktur vom pH-Wert und der Ionenstärke der Porenlösung abhängig. Daneben wird deren Lösungsstruktur von speziellen Ionen in der Porenlösung, die mit diesen Polyelektrolyten elektrostatische bzw. spezifische Wechselwirkungen eingehen können, beeinflusst. Zu den beiden wichtigsten Ionen in der Zementleimporenlösung, die die Lösungsstruktur von Polycarboxylaten verändern können, zählen Calcium und Sulfat.

Während Calcium mit den Carboxylatgruppen der Polymerhauptkette komplexiert (Abschnitt 2.2.4.3), verringert die Anwesenheit von Sulfat den hydrodynamischen Radius der PEO-Seitenketten der Polymere (Abschnitt 2.2.4.4). In diesem Abschnitt soll zunächst der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Lösungsstruktur beschrieben werden. In Abschnitt 2.2.4. werden weitere Einflussgrößen auf die Lösungsstruktur von Polycarboxylaten aufgeführt.

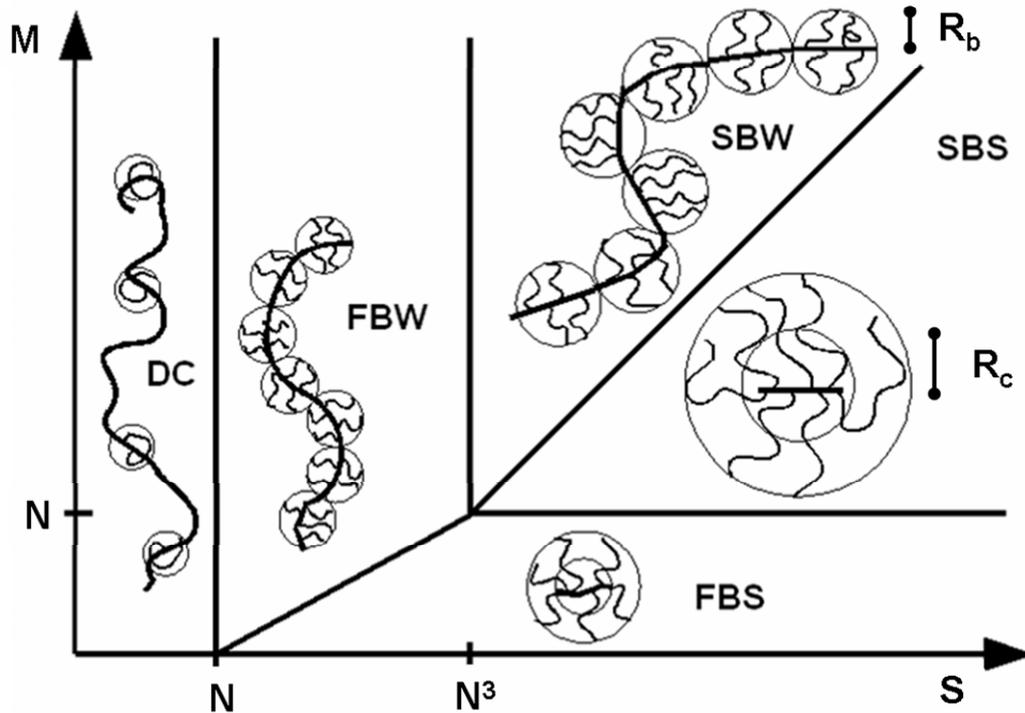
Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Lösungsstruktur von Polycarboxylaten wird in der Literatur häufig über das Modell nach Gay beschrieben [43]. Dieses Modell gilt eigentlich nicht für Polyelektrolyte, sondern für neutrale Kammpolymere. In der Zementleimporenlösung sind auf Grund der hohen Ionenstärke und der hohen Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen die negativen Ladungen der Polycarboxylat-Moleküle elektrostatisch abgeschirmt. Polycarboxylate mit PEO-Seitenketten können folglich in der Zementleimporenlösung näherungsweise als neutrale Kammpolymere betrachtet werden. Die Bestimmung der Lösungsstruktur von Polycarboxylaten in Zementleimporenlösungen über das Modell nach Gay ist demnach näherungsweise zulässig [44]. Im Folgenden wird das Modell zur Beschreibung der Lösungsstruktur von Polycarboxylat-Kammpolymeren vorgestellt. Jedes Kammpolymer besitzt dabei drei wichtige Strukturparameter:

- **Hauptkettenlänge:** Die Anzahl an Segmenten ( $M$ ) ist ein Maß für die Hauptkettenlänge des Polymers. Ein Segment besteht aus der kleinsten sich wiederholenden Struktureinheit an Monomeren in der Polymerhauptkette.  $M$  beschreibt zugleich die Anzahl der PEO-Seitenketten pro Makromolekül.
- **Seitenkettendichte:** Die Anzahl an Monomeren pro Segment ( $N$ ) ist ein Maß für die Seitenkettendichte des Kammpolymers. Je größer die Anzahl an Monomeren pro Segment, umso geringer die Seitenkettendichte des Polymers.
- **Seitenkettenlänge:** Die Seitenkettenlänge wird über die Anzahl an Ethylenoxid-Einheiten pro Seitenkette ( $S$  oder  $n_{\text{EO}}$ ) angegeben.

Anhand dieser drei Parameter kann die Lösungsstruktur eines Polycarboxylat-Moleküls eindeutig bestimmt und in fünf unterschiedliche Lösungsstrukturregime eingeteilt werden (siehe **Abbildung 14**):

- **DC ("decorated chain" - Regime) ( $S < N$ ):** Bei langer Hauptkette, kurzer Seitenkette und geringer Seitenkettendichte ähneln die Kammpolymere in ihrem Aussehen fadenförmigen Molekülen. Die einzelnen Seitenketten des Polymers sind weit voneinander entfernt und treten miteinander nicht in Wechselwirkung.
- **FBW ("flexible backbone worm" – Regime) ( $N < S < N^3$ ):** Mit steigender Seitenkettenlänge und Seitenkettendichte nähern sich die Seitenketten an und beeinflussen sich gegenseitig. Das Kammpolymer ist nun ein wurmförmiges Molekül mit flexibler Hauptkette.
- **SBW („stretched backbone worm"- Regime) ( $N^3 < S ; M > N$ ):** Bei weiterer Zunahme der Seitenkettenlänge bzw. -dichte wird die Hauptkette wegen des erhöhten Platzbedarfes der einzelnen Seitenketten zunehmend gestreckter. Die Flexibilität dieser Wurmpolymere nimmt deutlich ab.
- **SBS („stretched backbone star"- Regime) ( $N^3 < S ; M > N$ ):** Sternförmige Lösungsstrukturen sind bei Kammpolymeren mit noch längerer Seitenkette und sehr kurzer Hauptkette zu beobachten.
- **FBS („flexible backbone star“- Regime) ( $M < N$ ):** Bei geringer Hauptkettenlänge und langen Seitenketten tritt der seltene Fall von flexiblen Sternpolymeren auf.

In **Abbildung 14** sind die Lösungsstrukturregime von Kammpolymeren in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge ( $S$ ), Seitenkettendichte ( $N$ ) und Hauptkettenlänge ( $M$ ) dargestellt. Jedes wurmförmige Kammpolymer besteht aus mehreren sich gegenseitig abstoßenden kugelförmigen Bereichen („Blobs“) entlang der Hauptkette, in denen sich mehrere PEO-Seitenketten befinden. Die Anzahl der Seitenketten pro „Blob“ ( $n_b$ ) nimmt mit steigender Seitenkettenlänge zu und mit steigender Seitenkettendichte ab. Der Radius eines „Blobs“ ( $R_b$ ) nimmt mit zunehmender Seitenkettenlänge und Seitenkettendichte zu. Sternpolymere bestehen nur noch aus einem „Blob“. Dieser wird in eine innere Region mit dem Radius  $R_c$ , in der sich die Hauptkette und dicht gepackte Seitenketten befinden, und eine äußere Region mit weniger dicht gepackten Seitenketten unterteilt. Der Übergang von einem Stern- zu einem Wurmpolymer erfolgt dann, wenn die Seitenkettenlänge ( $S$ ) kleiner wird als der Radius der inneren Region ( $R_c$ ) des Sternpolymers.



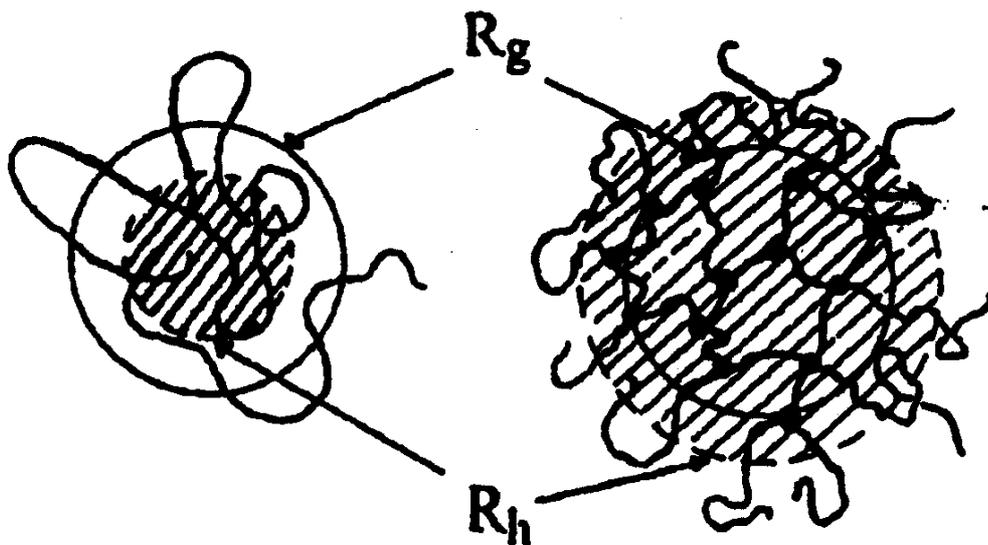
**Abbildung 14:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs von Molekülstruktur und Lösungsstruktur von Kammpolymeren nach Gay [43]

Mit Hilfe des Modells nach Gay kann sowohl der theoretische Gyrationradius ( $R_g$ ) als auch der effektive Radius der PEO-Seitenketten ( $R_b$ ) theoretisch berechnet werden. Dazu benötigt man die Länge einer EO-Einheit ( $a$ ). Diese beträgt laut *Borget et al.* 0,359 nm [45] und gemäß *Ohta et al.* 0,2786 nm [46]. Während *Ohta* eine helixförmigen Verschraubung der PEO-Seitenketten annimmt, bezieht sich *Borget* auf die Bindungsabstände und die Bindungswinkel der Atombindungen des EO und geht folglich von einer gestreckten PEO-Kette aus. In der **Tabelle 2** sind die für das jeweilige Lösungsstrukturregime relevanten Formeln zur Berechnung von  $R_g$  und  $R_b$  aufgeführt.

**Tabelle 2:** Formeln zur Berechnung des Gyrationradius und des Radius eines „Blobs“ von Kammpolymeren mit unterschiedlicher Lösungsstruktur [43]

Lösungsstrukturregime	Gyrationradius ( $R_g$ )	Radius eines „Blobs“ ( $R_b$ )
FBW	$R_g = a M^{3/5} S^{2/5} N^{1/5}$	$R_b = a S^{7/10} N^{-1/10}$
SBW	$R_g = a M^{3/5} S^{3/10} N^{1/2}$	$R_b = a S^{3/4} N^{-1/4}$
SBS	$R_g = a M^{1/5} S^{3/5}$	$R_c = a N M$

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Lösungsstruktur von Polymeren wurde von *Burchard et al.* entwickelt [47]. Demnach hängt die Lösungsstruktur eines Makromoleküls vom Verhältnis zwischen Gyrationradius ( $R_g$ ) und hydrodynamischem Radius ( $R_h$ ) ab. Die geometrische Größe der Makromoleküle wird durch den Abstand der Kettenenden voneinander, oder dem damit in Beziehung stehenden Gyration- oder Trägheitsradius, beschrieben. Das Quadrat des Trägheitsradius ergibt sich aus der Mittelung der quadratischen Abstände der Segmente vom Molekülschwerpunkt. Der hydrodynamische Radius ist hingegen davon abhängig, wie tief das Lösungsmittel bei der Bewegung des Makromoleküls ungehindert in sein Inneres eindringen kann. Aus diesem Grund wird der hydrodynamische Radius auch als Durchströmungsradius bezeichnet. Bei gleicher geometrischer Größe ist bei kompakten Polymeren der hydrodynamische Radius größer als der Gyrationradius. **Abbildung 15** verdeutlicht den Unterschied zwischen hydrodynamischem und Gyrationradius für lockere und kompakte Polymerknäuel.



**Abbildung 15:** Hydrodynamischer Radius und Gyrationradius eines lockeren (links) und kompakten (rechts) Polymerknäuels [48]

Ist sowohl der hydrodynamische als auch der Gyrationradius eines Makromoleküls bekannt, kann auf die Geometrie des Polymers in Lösung geschlossen werden. Der als  $\rho$ -Parameter oder *Burchard*-Parameter bekannte Quotient aus zentrifugemittlerem Gyrationradius und hydrodynamischem Radius beschreibt somit die Lösungsstruktur eines Polymers. Die Zuordnung bestimmter  $\rho$ -Werte zur jeweiligen Lösungsstruktur des Polymers erfolgt gemäß **Tabelle 3**.

**Tabelle 3:** Zusammenhang zwischen *Burchard*-Parameter und Lösungsstruktur eines Polymers [48]

<b>Lösungsstruktur</b>	<b><math>\rho</math>-Parameter</b>
Steife Ketten	2,2
Lineare, statistische Knäuel	1,5 – 2,05
Sternförmig verzweigte Moleküle	1,0
Kompakte Kugeln	0,778
Mikrogele, globuläre Strukturen	0,3 – 0,5

#### 2.2.4. Verhalten in Lösung bei Anwesenheit verschiedener Ionen

Lösungsstruktur und elektrokinetisches Verhalten schwacher Polyelektrolyte werden maßgeblich vom pH-Wert und der Ionenstärke der wässrigen Lösung beeinflusst. Zusätzlich sind spezifische Wechselwirkungen bestimmter Ionen mit den funktionellen Gruppen des Polymers (Komplexierung), sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von Ionen mit den Wassermolekülen der Hydrathülle des Polymers von Bedeutung. Zu den wichtigsten spezifischen Wechselwirkungen zwischen Ionen der Zementleimporenlösung und Polycarboxylaten zählen, wie bereits erwähnt, die Calciumkomplexierung der Carboxylatgruppen und die Zunahme des hydrophoben Charakters der PEO-Seitenketten in Anwesenheit von Sulfat (Aussalzeffekt).

Im folgenden Abschnitt sollen diese vier wichtigen Einflussgrößen bezüglich Lösungsstruktur, Löslichkeit und anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten beschrieben werden.

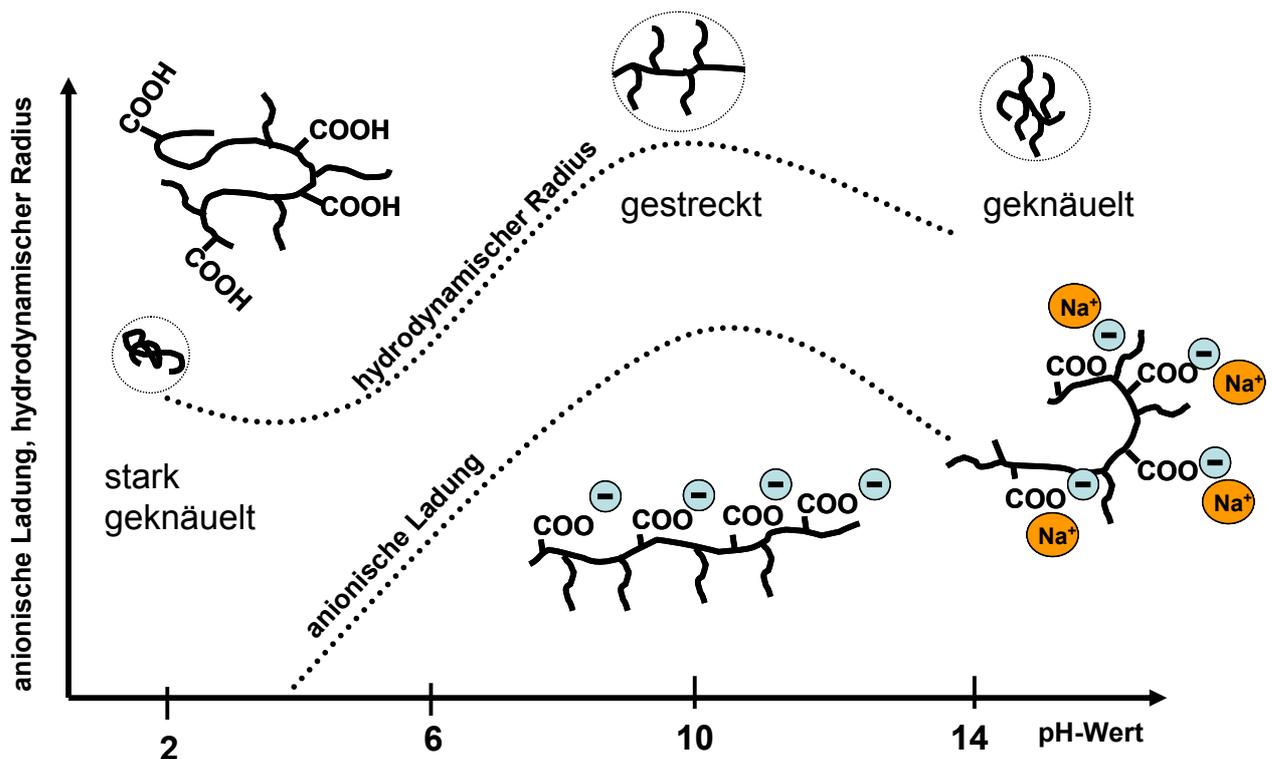
##### 2.2.4.1. Einfluss des pH-Wertes

Polycarboxylate sind schwache anionische Polyelektrolyte. Im Gegensatz zu starken Polyelektrolyten werden ihre negative Ladung und ihre Lösungsstruktur vom pH-Wert der Lösung beeinflusst. Die anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten hängt von der Anzahl an deprotonierten COO<sup>-</sup>-Gruppen in der Hauptkette ab und nimmt folglich mit steigendem pH-Wert der Lösung zu. Der Deprotonierungsgrad ist wiederum von der

Basizität der  $\text{COO}^-$ -Gruppen abhängig. Mittels potentiometrischer Titration von linearen Polycarboxylaten wie z.B. Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Acrylsäure-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren wurde die pH-Abhängigkeit des Deprotonierungsgrades der Carboxylatgruppen bei unterschiedlichen Ionenstärken untersucht [49-53]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde festgestellt, dass die Basizität der  $\text{COO}^-$ -Gruppen in der Polymerhauptkette mit zunehmendem Deprotonierungsgrad steigt. Eine Erhöhung der Dichte der  $\text{COO}^-$ -Gruppen entlang der Hauptkette führt ebenso zu einer Zunahme der Basizität der benachbarten Carboxylatgruppen. Die negativen Ladungen benachbarter  $\text{COO}^-$ -Gruppen innerhalb der Hauptkette beeinflussen und verstärken sich gegenseitig. Die vollständige Deprotonierung schwach anionischer Polyelektrolyte erfolgt, verglichen mit voneinander getrennten  $\text{COO}^-$ -Gruppen, z.B. im Falle eines Monomers, erst bei viel höheren pH-Werten [54]. Eine vollständige Deprotonierung des Polymerrückgrades tritt wegen dieser beschriebenen Pufferwirkung beispielsweise bei Polymethacrylsäure erst bei pH 10 auf [55]. Bei hohen pH-Werten treten die  $\text{COO}^-$ -Gruppen in Wechselwirkung mit Gegenionen. Die anionische Ladung der  $\text{COO}^-$ -Gruppen nimmt folglich im stark alkalischen Milieu mit steigendem pH-Wert ab.

Neben der anionischen Ladungsmenge verändern sich auch die Lösungsstruktur und der hydrodynamische Radius eines Polycarboxylat-Moleküls mit steigendem pH-Wert. Durch dynamische Lichtstreuungsmessungen konnte die Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom pH-Wert verfolgt werden [56]. Bei sehr niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} < 4,5$ ) wurde eine Eigenkomplexierung von Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymeren über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ethersauerstoffatomen der PEO-Gruppen der Seitenkette und den Carboxylatgruppen der Hauptkette beobachtet. Während bei  $\text{pH} < 4,5$  die H-Brückenbindungen intermolekular koordinieren, tritt im Bereich  $4,5 < \text{pH} < 5,5$  eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung auf. Bei  $\text{pH} > 5,5$  wurden keine H-Brückenbindungen mehr beobachtet. Im Bereich der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung findet eine Agglomeration der Polycarboxylat-Moleküle statt. Der ermittelte hydrodynamische Radius ist durch diese Polymeragglomeration hoch. Im Bereich der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung entspricht der hydrodynamische Radius wiederum dem Radius eines einzelnen Makromoleküls und ist gering [56]. Ab  $\text{pH} > 5,5$  wurde wiederum ein Anstieg des hydrodynamischen Radius beobachtet [57]. Auch *Pohlmeier et al.* beobachteten einen Anstieg des hydrodynamischen Radius ab  $\text{pH} > 5$  im Falle von Polymethacrylsäure [55]. Die

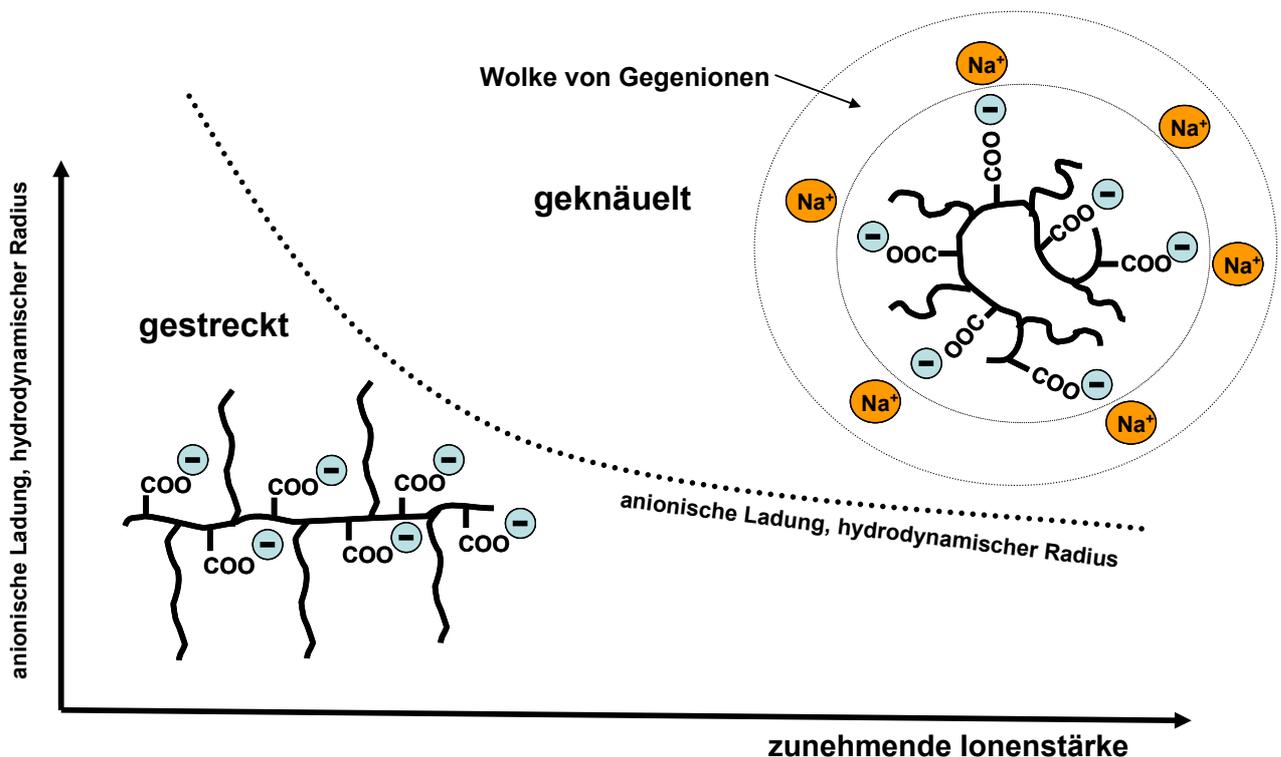
zunehmende anionische Ladung der Carboxylatgruppen induziert ab  $\text{pH} > 5$  eine steigende elektrostatische Abstoßung der  $\text{COO}^-$ -Gruppen innerhalb der Hauptkette. Die negativ geladenen Polymersegmente entfernen sich möglichst weit voneinander. Aus diesem Grund liegt die Hauptkette bei vollständiger Deprotonierung der  $\text{COO}^-$ -Gruppen in einer gestreckten Molekülkonformation vor. Eine weitere Zunahme des pH-Wertes führt hingegen, wegen der steigenden Konzentration an Gegenionen in der Lösung, zu einer zunehmenden elektrostatischen Abschirmung der Ladungen innerhalb der Hauptkette (siehe Abschnitt 2.2.4.2). Die Verknäuelung des Makromoleküls nimmt zu und der hydrodynamische Radius wird geringer. Der Einfluss des pH-Wertes auf die anionische Ladungsmenge und die Lösungsstruktur von Polycarboxylaten ist in **Abbildung 16** zusammenfassend dargestellt.



**Abbildung 16:** Einfluss des pH-Wertes auf den hydrodynamischen Radius und die anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten

### 2.2.4.2. Ionenstärke und Gegenionenkondensation

Die anionische Ladungsmenge sowie die Lösungsstruktur von Polyelektrolyten werden neben dem pH-Wert auch von der Ionenstärke in der Lösung beeinflusst. Aus der *Coulomb*-Wechselwirkung von Kationen (z.B.  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$ ) mit den anionischen Gruppen des Polyelektrolyten resultiert eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Kationen um das Makromolekül. Der anionische Polyelektrolyt ist von einer Wolke von Gegenionen umgeben. Dieses Phänomen der so genannten Gegenionenkondensation an Polyelektrolyten wurde erstmals von *Manning et al.* beschrieben [58, 59]. Der Effekt der Gegenionenkondensation steigt mit zunehmender elektrostatischer Anziehung zwischen Gegenion und Polyelektrolyt, mit zunehmender Ionenstärke der Lösung und mit abnehmender Länge sowie mit zunehmender Flexibilität der Hauptkette des Polyelektrolyten [60]. In **Abbildung 17** ist der Einfluss der Ionenstärke auf die effektive anionische Ladungsmenge und auf den hydrodynamischen Radius eines Polycarboxylats schematisch dargestellt.



**Abbildung 17:** Einfluss der Ionenstärke auf den hydrodynamischen Radius und die anionische Ladungsmenge eines Polycarboxylats bei vollständiger Deprotonierung der Carboxylatgruppen ( $\text{pH} > 10$ )

Mit zunehmender Ionenstärke der Lösung nimmt die Anzahl an Gegenionen um den Polyelektrolyt zu. Die Ladungen der anionischen Gruppen werden durch die Kationen verstärkt elektrostatisch abgeschirmt. Die anionische Ladungsmenge sinkt und es findet eine zunehmende Verknäuelung des Polymers statt [61].

In der Zementleimporenlösung ist die Ionenstärke hoch. In diesem Milieu findet folglich eine starke Verknäuelung des Polycarboxylats statt. Die anionische Ladungsmenge ist gering.

#### 2.2.4.3. Calciumkomplexierung

In der Zementleimporenlösung liegen hohe Konzentrationen an gelöstem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen vor (bis  $1\text{g/L Ca}^{2+}$ ). In diesem Milieu komplexieren  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit den Carboxylatgruppen des Polycarboxylat-Makromoleküls. Dies verändert die anionische Ladungsmenge sowie die Lösungsstruktur von Polycarboxylaten. Im Gegensatz zu monovalenten Kationen wechselwirken  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wesentlich stärker mit den Carboxylatgruppen des Polymers [52, 53]. Zahlreiche Untersuchungen zur Calciumkomplexierung von Polycarboxylaten wurden im Laufe der Jahre durchgeführt [62-64].

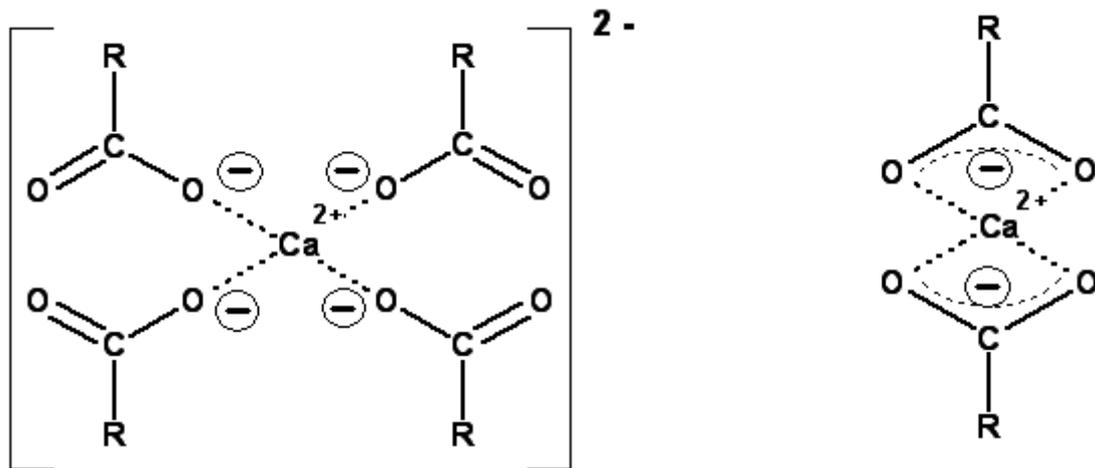
In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nimmt die anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung der Carboxylatgruppen ab. Es resultiert ein zunehmend hydrophober Charakter des Polymers und folglich eine Abnahme der Löslichkeit in Wasser. In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  wurden in wässrigen Polycarboxylatlösungen sowohl Phasentrennungen, Präzipitate als auch Gele beobachtet [65]. Die Löslichkeit von Polycarboxylat-Molekülen in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  wird durch die Anwesenheit von hydrophilen Seitenketten (z.B. PEO) beeinflusst. Während die Löslichkeit von linearen Polycarboxylaten ohne stabilisierende hydrophile Seitenketten mit zunehmender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration sehr schnell abnimmt, gewährleisten hydrophile Seitenketten selbst bei hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen eine gute Löslichkeit der Makromoleküle [66]. Diese stabilisierende Wirkung der PEO-Seitenketten auf die Löslichkeit von Polycarboxylaten in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  ist in **Abbildung 18** dargestellt.



**Abbildung 18:** Vergleich der unterschiedlichen Löslichkeiten von Polycarboxylaten mit hydrophilen Seitenketten (links) und Polyacrylsäure (rechts) in wässriger Lösung in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ ; (pH 12,6 ; 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; Polymerkonzentration: 20 g/L)

*Borget et al.* beobachteten mittels dynamischer Lichtstreuung bei einer Ionenstärke von  $I \approx 0,4 \text{ mol/L}$  und einem pH-Wert von 12,6 weder ein Schrumpfen noch eine Aggregation von Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymeren in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen [45]. Dieser pH-Wert und diese Salzkonzentration liegen in einer typischen Zementleimporenlösung vor. Bei hoher Ionenstärke wird der hydrodynamische Radius kammförmiger Polycarboxylate folglich durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nicht beeinflusst. Für lineare Polycarboxylate ohne stabilisierende PEO-Seitenketten wurde allerdings eine starke Abnahme des hydrodynamischen Radius in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen festgestellt [67, 68].

Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung von Polycarboxylaten kann inter- oder intramolekular erfolgen.  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen können auf unterschiedliche Art und Weise mit Carboxylatgruppen koordinieren. Bindet ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion an ein Sauerstoffatom der  $\text{COO}^-$ -Gruppe, bezeichnet man diese Art der Koordination als monodentat (einzähnig). Koordiniert hingegen eine  $\text{COO}^-$ -Gruppe über beide Sauerstoffatome mit  $\text{Ca}^{2+}$ , liegt ein zweizähniger (bidentat) Komplex vor. Um eine vollständige Neutralisation der Ladung von +2 eines  $\text{Ca}^{2+}$ -Kations zu erreichen, werden dementsprechend vier monodentat, zwei monodentat und ein bidentat oder zwei bidentat bindende Carboxylatliganden benötigt (siehe **Abbildung 19**).



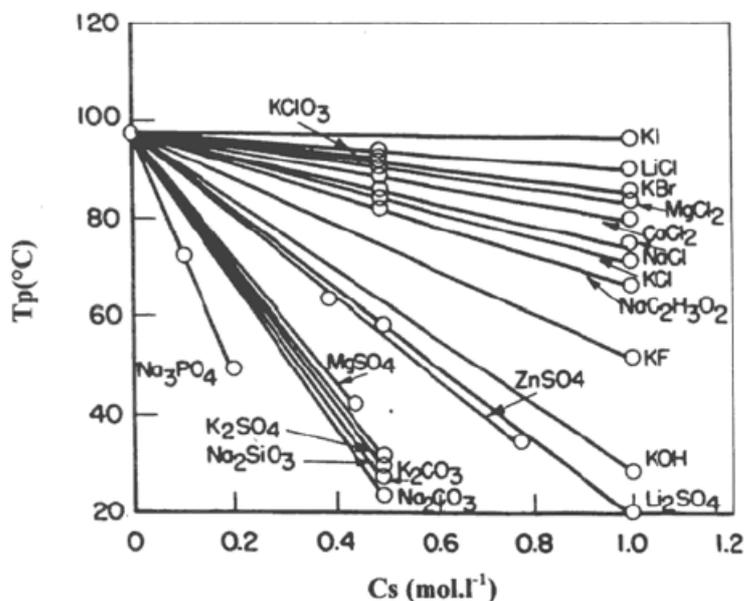
**Abbildung 19:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Koordinationsarten von  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{COO}^-$ -Gruppen: monodentat-Koordination des anionischen  $\text{Ca}^{2+}$ -Tetracarboxylat-Komplexes (links) und bidentat-Koordination des neutralen  $\text{Ca}^{2+}$ -Bicarboxylat-Komplexes (rechts)

Während im Fall einer monodentat-Koordination insgesamt bis zu sechs Liganden mit  $\text{Ca}^{2+}$  wechselwirken können, werden bei einer bidentat-Koordination sechs bis acht Liganden an das Zentralatom gebunden [69]. Als weitere Liganden kommen neben den  $\text{COO}^-$ -Gruppen Wassermoleküle und die PEO-Seitenketten in Frage, die über das freie Elektronenpaar des Sauerstoffs mit  $\text{Ca}^{2+}$  wechselwirken können [70-72].

Die Molekülstruktur von Polycarboxylaten beeinflusst die Koordinationsart und das Calciumbindevermögen der  $\text{COO}^-$ -Gruppen des Polymers erheblich. Während bei monodentat-Koordination das  $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ -Verhältnis 0,25 beträgt, liegt bei bidentat-Koordination ein  $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ -Verhältnis von 0,5 vor (vgl. **Abbildung 19**). Bei Polyacrylsäure wurde ein  $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ -Verhältnis von 0,3 gefunden [73]. Die Carboxylatgruppen dieser Polymere koordinieren  $\text{Ca}^{2+}$  überwiegend monodentat. Die Anwesenheit von PEO-Seitenketten vermindert jedoch die Zugänglichkeit der  $\text{COO}^-$ -Gruppen in der Hauptkette, so dass eine vollständige Koordination der  $\text{COO}^-$ -Gruppen mit  $\text{Ca}^{2+}$  stereochemisch erschwert wird [74]. Eine ladungsmäßige Absättigung der  $\text{COO}^-$ -Gruppen kann entweder über eine bidentat-Koordination oder über die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome des Wassers bzw. der PEO-Seitenketten erfolgen.

#### 2.2.4.4. Einfluss von Sulfat auf die PEO-Seitenkette

Wie bereits erwähnt, gewährleisten die hydrophilen PEO-Seitenketten die Löslichkeit von Polycarboxylaten in Anwesenheit von Kationen wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ , welche die Hydrophilie der  $\text{COO}^-$ -Gruppe stark herabsetzen (siehe Abschnitt 2.2.4.3). Dennoch wird der hydrophile Charakter der PEO-Seitenketten in wässriger Lösung mit zunehmender Salzkonzentration sowie mit zunehmender Temperatur geringer [12]. Dieses Phänomen des „Aussalzeffektes“ beruht auf einer Wechselwirkung von Ionen mit der Hydrathülle der PEO-Seitenketten. Bestimmte Ionen sind in der Lage, über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Wasserstoffbrückenbindungen von Wassermolekülen zu den Ethersauerstoffatomen der PEO-Seitenketten aufzubrechen. Daraus resultiert eine Abnahme der Hydrathülle und eine zunehmende Hydrophobie der PEO-Seitenketten [75]. Die Polymerlösung entmischt sich ab einer bestimmten Konzentration von Anionen bzw. ab einer bestimmten Temperatur, der so genannten Entmischungstemperatur ( $T_p$ ). In **Abbildung 20** ist der Einfluss der Entmischungstemperatur ( $T_p$ ) einer wässrigen PEO-Lösung als Funktion der Salzkonzentration ( $C_s$ ) sowie der Art des verwendeten Salzes dargestellt.

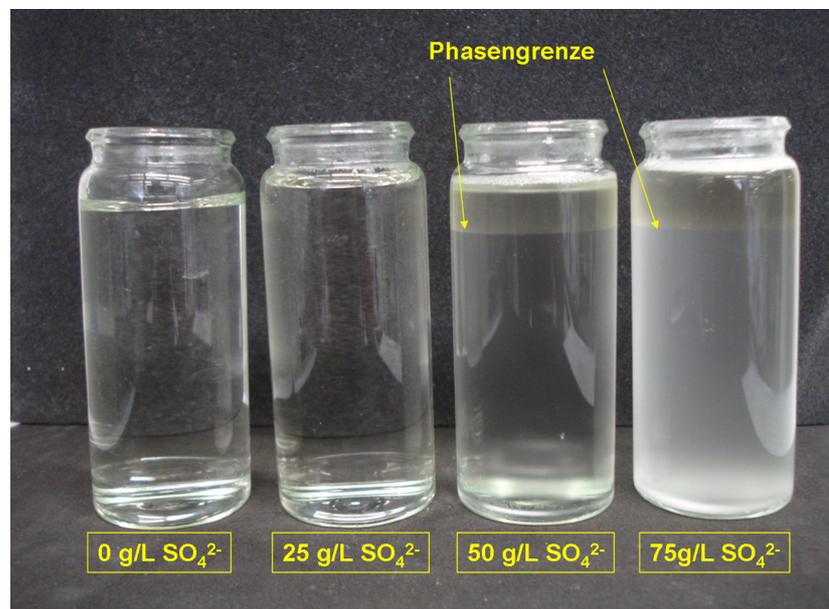


**Abbildung 20:** Einfluss der Entmischungstemperatur ( $T_p$ ) einer 0,5 M.-% PEO- Lösung ( $M_w = 4 \cdot 10^6$  g/mol) als Funktion der Konzentration ( $C_s$ ) und Art des verwendeten Salzes [76]

Kationen wechselwirken wegen der größeren Hydrathülle, im Gegensatz zu Anionen, wesentlich schwächer mit der Hydrathülle des PEO. Der Einfluss von Anionen auf die

Entmischung von PEO-Lösungen ist aus diesem Grunde weitaus stärker ausgeprägt. Laut *Ataman* nimmt die Entmischung von PEO-Lösungen mit steigender Ladung des Anions, steigender Salzkonzentration sowie mit steigender Polymerkonzentration zu [77].

Da die Sulfatkonzentration in der Zementleimporenlösung sehr hoch ist (bis 20 g/L), können Löslichkeit sowie hydrodynamischer Radius von Polycarboxylaten in Zementleimporenlösungen stark herabgesetzt werden. Dennoch reicht die Konzentration von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen in der Zementleimporenlösung meistens nicht aus, um Polycarboxylat-Lösungen zu entmischen. In **Abbildung 21** ist der Aussalzeffekt in Abhängigkeit von der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration im Falle eines  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykols ( $n_{\text{EO}}=130$ ) dargestellt. Die verwendete Konzentration des Makromonomers ist deutlich höher als übliche Fließmitteldosierungen in der Zementleimsuspension. Bei geringeren Polymerkonzentrationen wird selbst bei hohen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration kein Aussalzen des Polymers beobachtet. Der „Aussalz-Effekt“ sollte demnach vor allem bei hohen Fließmitteldosierungen in konzentrierten Zementleimsuspensionen (d.h. bei w/z-Werten  $< 0,4$  wie z.B. im ultrahochfesten Beton) eine Rolle spielen.



**Abbildung 21:** Einfluss der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration auf die Entmischung von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykols ( $n_{\text{EO}}=130$ ) bei pH 12,6; Makromonomerkonzentration: 5 M.-%

## 2.3. Oberflächenpotential und Stabilität disperser Systeme

In Wasser dispergierte Partikel besitzen meist eine Oberflächenladung. Die geladenen Partikel sind Voraussetzung dafür, dass Polycarboxylate auf der Partikeloberfläche adsorbieren können und eine Verflüssigung der Suspension durch elektrostatische oder sterische Dispergierwirkung erreicht wird. Daher soll nun im folgenden Abschnitt das elektrokinetische Verhalten sowie die Stabilität von Partikeln in Suspensionen anhand von kolloidchemischen Grundlagen erläutert werden.

### 2.3.1. Elektrochemische Doppelschicht und Zeta-Potential

#### - Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht

Die Oberflächenladung von Partikeln in wässriger Suspension entsteht entweder durch dissoziierbare Gruppen oder durch die Adsorption von Ionen auf der Partikeloberfläche. Die geladenen Partikel sind in wässriger Suspension von einer elektrochemischen Doppelschicht umgeben. Zahlreiche Modelle zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht um Partikel in elektrolythaltigem Wasser wurden im Laufe der Zeit von *Helmholtz*, *Gouy* und *Chapman* und schließlich von *Stern* entwickelt [78-81]. Das im Augenblick neueste Modell stammt von *Bockris* und soll nun näher erläutert werden [82].

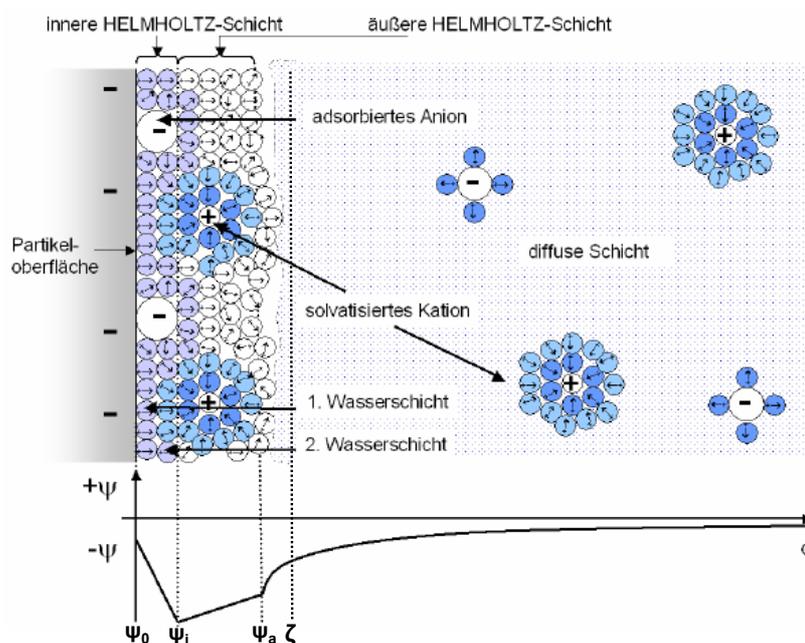


Abbildung 22: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht nach *Bockris* [83]

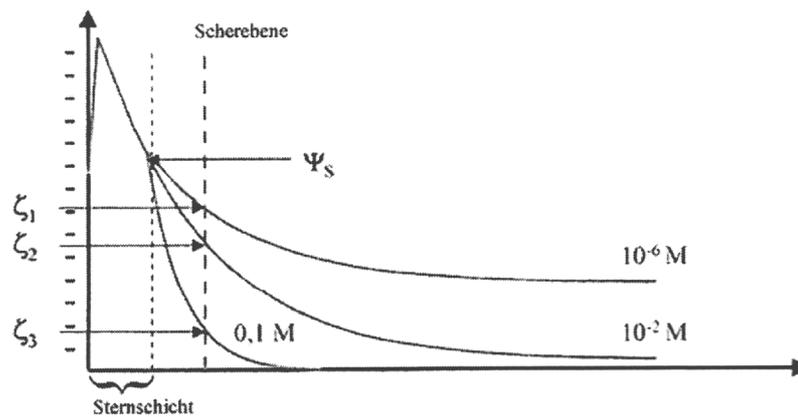
**Abbildung 22** zeigt die negativ geladene Oberfläche eines Partikels in Suspension mit dem zugehörigen *Nernst*-Potential  $\psi_0$ . In einer Elektrolytlösung ist die Partikeloberfläche mit einer Schicht dehydratisierter Anionen bedeckt. Die Wasserdipole, die sich zwischen den Anionen befinden, sind ladungsmäßig stark orientiert. Diese Schicht bezeichnet man als *innere Helmholtz*-Schicht, welche das Potential auf  $\psi_i$  erhöht. Das auf den ersten Blick unlogisch erscheinende Phänomen, dass Anionen auf einer negativ geladenen Oberfläche adsorbieren können, kann über *Van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Anion erklärt werden. Bei geringen Abständen sind diese Anziehungskräfte größer als die elektrostatischen Abstossungskräfte. Innerhalb der nächsten Schicht befinden sich hydratisierte Kationen und weniger stark orientierte Wasserdipole. Diese Schicht wird als *äußere Helmholtz*-Schicht bezeichnet und das Potential fällt auf  $\psi_a$ . Kationen können auf Grund ihres größeren Durchmessers mit der Oberfläche nicht mehr über *Van der Waals*-Kräfte wechselwirken. Die Bindung der Kationen zur inneren *Helmholtz*-Schicht erfolgt über elektrostatische Anziehungskräfte. Man bezeichnet innere und *äußere Helmholtz*-Schicht zusammen als *Stern*-Schicht. Die Kationen benötigen wegen ihrer großen Hydrathülle einen größeren Raumbedarf als die adsorbierten, nicht hydratisierten Anionen. Somit befinden sich in der *äußeren Helmholtz*-Schicht zahlenmäßig weniger Kationen als Anionen in der inneren Schicht. Die negative Ladung wird in der *äußeren Helmholtz*-Schicht nicht vollständig ausgeglichen und das Potential sinkt folglich nicht auf null. Die Ladungskompensation erfolgt erst durch eine diffuse Schicht von Gegenionen. Die Konzentration der Kationen in der diffusen Schicht nimmt mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche exponentiell ab, da deren elektrostatische Anziehung zur Oberfläche schwächer wird. Im Gegenzug wird mit zunehmender Entfernung zur *Stern*-Schicht die Konzentration der Anionen höher. Das Potential nimmt innerhalb der diffusen Schicht exponentiell ab. Folglich findet ab einer gewissen Entfernung ein vollständiger Ladungsausgleich gegenüber der Teilchenoberfläche statt. Dieser Punkt kennzeichnet das Ende der diffusen Schicht. *Stern*-Schicht und diffuse Schicht werden unter dem Begriff „elektrochemische Doppelschicht“ zusammengefasst [84]. Während die *Stern*-Schicht durch *Van der Waals*-Wechselwirkungen bzw. durch elektrostatische Anziehungskräfte fest mit dem Partikel verbunden ist, besteht die diffuse Schicht aus beweglichen und nur schwach gebundenen Ionen.

*- Messung des Zeta-Potentials*

Mit Hilfe von Zeta-Potentialmessungen kann das elektrokinetische Verhalten von Partikeln in Suspensionen aufgeklärt werden. Die Messung des Zeta-Potentials kann entweder elektrophoretisch, elektroosmotisch [85] oder elektroakustisch [86, 87] erfolgen. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes bewegen sich entweder die Partikel (elektrophoretisch) oder die Flüssigkeit (elektroosmotisch). Beim Anlegen einer Strömung bewegt sich die Flüssigkeit, während die Partikel stationär bleiben (elektroakustisch). Durch die Bewegung der Partikel bzw. der Flüssigkeit relativ zueinander erfolgt ein teilweises Abstreifen der locker gebundenen Ionen an einer Scherebene zur diffusen Schicht. Dem Partikel fehlen nun die entsprechenden Gegenionen zum Ladungsausgleich. Daraus resultiert eine Potentialdifferenz zwischen der Scherebene und dem Ende der diffusen Schicht. Diese Potentialdifferenz wird als Zeta-Potential bezeichnet. Das Zeta-Potential ist folglich nicht identisch mit der Oberflächenladung eines Partikels, sondern wird an der Scherebene in einem geringen Abstand zur Stern-Schicht in der diffusen Schicht gemessen (siehe **Abbildung 22**). Die Oberflächenladung selbst ist nicht direkt messbar. Die in dieser Arbeit verwendete elektroakustische Meßmethode wird in Abschnitt 5.2.5 beschrieben.

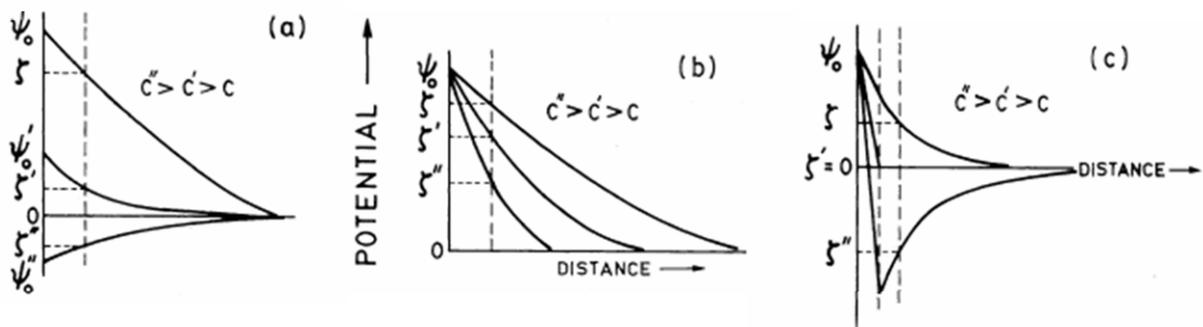
*- Einflussgrößen auf das Zeta-Potential*

Das Zeta-Potential ist von der Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht und der Oberflächenladung abhängig. Die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht wird von der Elektrolytkonzentration und der Wertigkeit der Gegenionen beeinflusst. Die Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht nimmt mit zunehmender Elektrolytkonzentration zu, da sich immer mehr Gegenionen in der Nähe der Oberfläche ansammeln können. Die Ladungsneutralisation findet infolgedessen schon bei relativ kurzen Distanzen zur Partikeloberfläche statt [88]. In Anwesenheit von höhervalenten Ionen genügen schon wenige Ionen, um den Ladungsausgleich innerhalb der diffusen Schicht zu erreichen. Mit zunehmender Ionenstärke findet demzufolge ein steilerer Potentialabfall innerhalb der diffusen Schicht statt und es wird ein geringeres Zeta-Potential an der Scherebene gemessen (vgl. **Abbildung 23**).



**Abbildung 23:** Zusammenhang zwischen Ionenstärke und gemessenem Zeta-Potential [83]

Oberflächenladung und Zeta-Potential von Partikeln in Suspension hängen maßgeblich von der Art und Größe der Partikel, sowie von Ionen, die spezifische Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche eingehen können, ab [89, 90]. Dabei gilt: je kleiner die Partikel, desto größer die Oberfläche und damit umso höher das Zeta-Potential. Die Art der Ionen in Lösung spielt ebenfalls eine große Rolle. *Fuerstenau et al.* unterscheiden zwischen reaktionslosen (indifferent electrolytes), potentialbestimmenden (potential determining electrolytes) und spezifisch adsorbierenden Elektrolyten [91]. Während das Zeta-Potential im Fall von reaktionslosen Elektrolyten mit zunehmender Ionenstärke in Richtung des isoelektrischen Punktes abnimmt (siehe **Abbildung 23**), sind sowohl potentialbestimmende als auch spezifisch adsorbierende Ionen in der Lage, die Oberflächenladung eines Partikels umzupolen (siehe **Abbildung 24**). Potentialbestimmende Ionen lösen sich bevorzugt aus dem Kristallgitter des Partikels. Sie kommen daher sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase der Suspension vor. Diese Ionen befinden sich in Lösung und auf der Partikeloberfläche in einem chemischen Gleichgewichtszustand. Wird die Konzentration dieser Ionen in Lösung verändert, verändert sich auch deren Einbau in das Kristallgitter und damit die Oberflächenladung des Partikels. Ionen, die chemisch nicht mit der anorganischen Oberfläche reagieren, allerdings innerhalb der *Stern*-Schicht stark elektrostatisch adsorbieren, werden als spezifisch adsorbierende Ionen bezeichnet. In **Abbildung 24** ist der Potentialverlauf innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht und das Zeta-Potential für die unterschiedlichen Elektrolytarten als Funktion des Abstandes zur Partikeloberfläche aufgetragen.



**Abbildung 24:** Potentialverlauf und Zeta-Potential einer Suspension mit zunehmender Elektrolytkonzentration ( $c < c' < c''$ ) als Funktion des Abstandes zur Partikeloberfläche im Fall eines (a) potentialbestimmenden, (b) reaktionslosen und (c) spezifisch adsorbierenden Elektrolyten [91]

$\text{OH}^-$ -Ionen bzw.  $\text{H}^+$ -Ionen können mit basischen oder aciden Gruppen auf oxidischen Partikeloberflächen Säure-Base-Reaktionen eingehen und sind aus diesem Grunde ebenfalls der Gruppe der potentialbestimmenden Ionen zuzuordnen. Während bei niedrigem pH-Wert die Oberfläche von Metalloxiden meist positiv geladen ist, wird mit steigendem pH-Wert die Oberflächenladung und infolgedessen das Zeta-Potential negativer. Der IEP (isoelektrische Punkt) kennzeichnet denjenigen pH-Wert, an dem das Zeta-Potential gleich null ist. Dieser ist von der chemischen Zusammensetzung der Partikel abhängig.

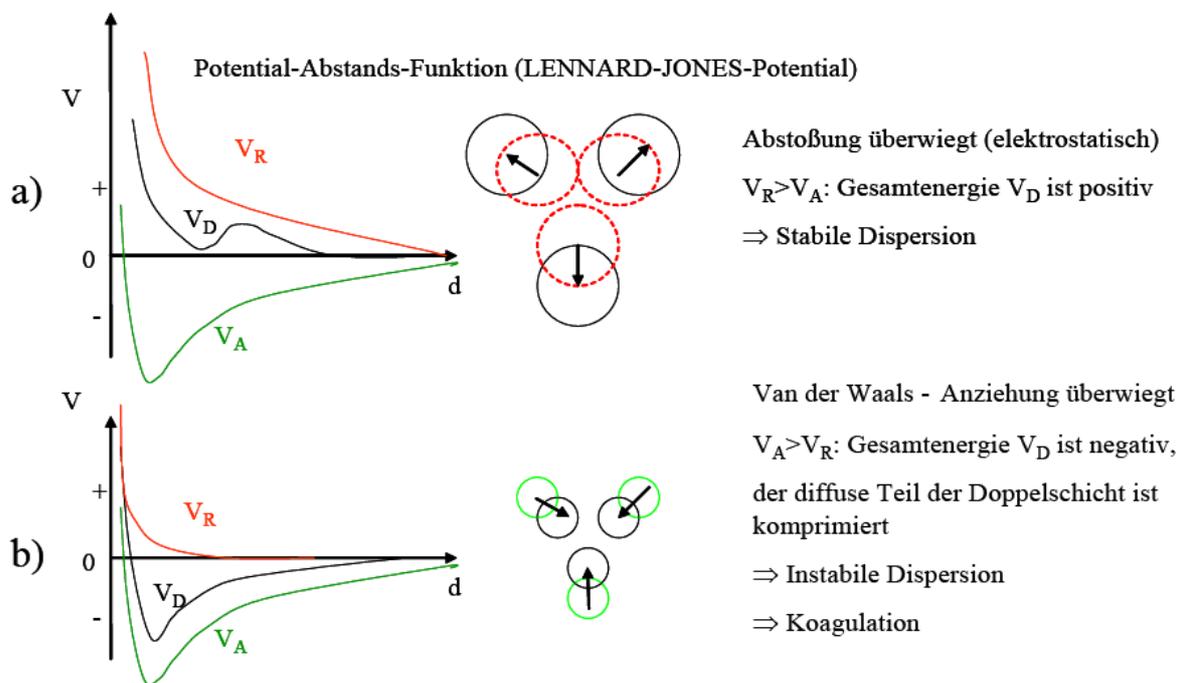
### 2.3.2. Stabilität disperser Systeme

Gemische aus zwei Phasen, von denen die eine Phase (disperse Phase) in der anderen (Dispersionsmittel) fein verteilt ist, werden als disperses System bezeichnet. Man unterscheidet zwischen molekulardispersen ( $< 1\text{nm}$ ), kolloiddispersen ( $10\text{-}100\text{ nm}$ ) und grobdispersen Systemen ( $> 1\mu\text{m}$ ). Im Falle von Zementleim- und  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen handelt es sich um grobdisperse Systeme. Für die Stabilität von Suspensionen sind interpartikuläre Kräfte von entscheidender Bedeutung. Kolloidsuspensionen sind demnach nur stabil, solange die Teilchen durch abstoßende Kräfte auf Distanz gehalten werden. Generell gibt es vier bekannte Stabilisierungsmechanismen: die elektrostatische Stabilisierung, die sterische Stabilisierung, die elektrosterische Stabilisierung (eine

Mischung aus elektrostatischer und sterischer Stabilisierung) und die Verarmungsstabilisierung.

In Abwesenheit von Makromolekülen ist nur die elektrostatische Stabilisierung von Bedeutung. Die elektrostatische Stabilisierung tritt bei Partikeln auf, die eine hohe Oberflächenladung aufweisen. Die Ladung der Oberfläche wird durch Gegenionen kompensiert, welche sich in der diffusen Schicht um die Teilchen befinden. Die Abstoßung zwischen den diffusen Ionenschichten stabilisiert die kolloiddisperse Lösung. Die DLVO-Theorie, benannt nach ihren Erfindern *Derjaguin, Landau, Verwey* und *Overbeek*, beschreibt die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei Partikeln als Summe der elektrostatischen Abstoßungskräfte und der anziehenden *Van der Waals*-Kräfte unter der Annahme von kugelsymmetrischen Potentialen der Partikel [83]. Die Anziehungskräfte ( $V_A$ ) und Abstoßungskräfte ( $V_R$ ) sowie die resultierende Gesamtwechselwirkung ( $V_{tot}$ ) sind eine Funktion des Abstandes zwischen den Partikeln. Für den Fall, dass sich die Partikel berühren, muss zusätzlich noch die *Bornsche Abstoßung* ( $V_B$ ) berücksichtigt werden. Das Gesamtpotential für die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei kugelförmigen Partikeln kann folglich gemäß **Gleichung 1** beschrieben werden [92, 93].

$$\text{Gleichung 1: } V_{tot} = V_A + V_R + V_B$$



**Abbildung 25:** Wechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln im Fall geringer (a) und hoher Elektrolytkonzentration (b) [94]

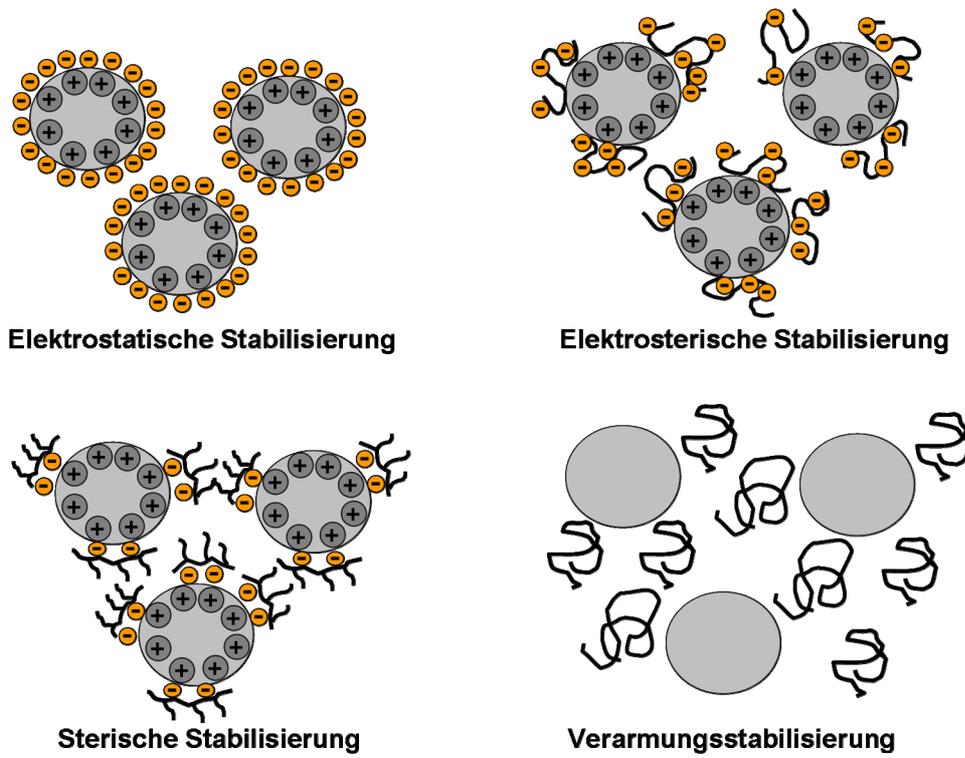
**Abbildung 25** zeigt das *Lennard-Jones*-Potential der Wechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln als Funktion des Abstandes im Fall einer stabilen (a) und instabilen (b) Dispersion. Die elektrostatische Abstossungskraft ( $V_R$ ) hängt sehr stark von der Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht ab. Bei hoher Elektrolytkonzentration ist die elektrochemische Doppelschicht stark komprimiert. Eine elektrostatische Abstoßung findet folglich erst bei sehr kurzen Abständen zwischen den Partikeln statt. Die anziehenden *Van der Waals*-Kräfte überwiegen jedoch bei sehr kurzen Abständen. Infolgedessen nähern sich die Partikel an. Die Suspension wird instabil und koaguliert. Bei niedriger Elektrolytkonzentration ist die elektrochemische Doppelschicht hingegen weit in die Porenlösung ausgedehnt. Die elektrostatische Abstoßung findet deshalb schon bei sehr großen Abständen zur Partikeloberfläche statt. Bei größeren Abständen der Partikel zueinander spielen anziehende *Van der Waals*-Kräfte eine untergeordnete Rolle. Folglich überwiegt die elektrostatische Abstoßung und die Partikel stoßen einander ab. Die Suspension ist stabil.

Anhand von Zeta-Potentialmessungen kann die elektrostatische Stabilisierung der Partikel in Suspension abgeschätzt werden. Laut *Ney* ist die elektrostatische Stabilisierung der Suspension umso größer, je höher der Betrag des Zeta-Potentials der Suspension ist (siehe **Tabelle 4**) [83].

**Tabelle 4:** Stabilitätsskala nach *Ney* zur Abschätzung der elektrostatischen Stabilisierung mineralischer Suspensionen [83]

Kennzeichen der Stabilität	Zeta-Potential [mV]
Gute Stabilität	+60 bis +80
Obere Grenze der Ausflockung	+3 bis +5
Maximale Ausflockung	-5 bis +3
Untere Grenze der Ausflockung	-10 bis -15
Mäßige bis mittlere Stabilität	-30 bis -60
Sehr gute Stabilität	-61 bis -80
Extrem gute Stabilität	-81 bis -100

Bei Anwesenheit von Makromolekülen in Suspension können alle vier bekannten Stabilisierungsmöglichkeiten auftreten (siehe **Abbildung 26**).



**Abbildung 26:** Stabilisierungsmechanismen für disperse Systeme

Die elektrostatistische Stabilisierung wird durch hoch geladene Polyelektrolyte, die auf der Partikeloberfläche adsorbieren, begünstigt. Durch die Adsorption werden die polymervergüteten Partikel stark geladen, das Zeta-Potential steigt und die Partikel stoßen sich folglich ab. Dieses Verhalten wurde, wie bereits erwähnt, bei Polykondensaten in Zementleimsuspensionen beobachtet. Im Falle einer sterischen Stabilisierung adsorbieren die Polyelektrolyte ebenfalls auf der geladenen Partikeloberfläche. Die adsorbierten Makromoleküle sorgen durch osmotische und entropische Effekte dafür, dass die Teilchen weit genug voneinander entfernt bleiben, so dass eine stabile Suspension entsteht. Im Falle einer sterischen Stabilisierung liegt das Zeta-Potential in der Nähe des IEP. Dieser Wirkmechanismus wird, wie bereits beschrieben, bei Polycarboxylaten in Zementleimsuspensionen beobachtet [95]. Eine elektrosterische Stabilisierung tritt dann auf, wenn das adsorbierte Makromolekül gleichzeitig elektrostatisch abstoßend und durch osmotische und entropische Effekte sterisch wirkt. Bei der Verarmungsstabilisierung adsorbiert das Makromolekül nicht auf

der Partikeloberfläche. Diese Stabilisierung wird erst bei hohen Polymerkonzentrationen in der Porenlösung beobachtet. In diesem Fall benötigen die Polymere aufgrund ihrer hohen Konzentration einen hohen Raumbedarf. Bei der Annäherung zweier Partikel müsste Polymer aus dem Raum zwischen den Partikeln verdrängt werden. Dieser Prozess ist entropisch ungünstig. Die Partikel bleiben auf Distanz und die Suspension wird auf diese Weise stabilisiert. Die Verarmungsstabilisierung spielt in Zementleimsuspensionen mit Fließmitteln keine Rolle, da diese erst bei wesentlich höheren Polymerkonzentrationen als für Fließmittel üblich auftritt. Fließmitteln liegt zudem ein adsorptiver Wirkmechanismus zu Grunde.

## 2.4. Calcitisches $\text{CaCO}_3$ als Adsorbens

### *- Kriterien für die Wahl von $\text{CaCO}_3$ als Modellsystem für Zement*

Für die kolloidchemischen und thermodynamischen Untersuchungen zur Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit anorganischen Oberflächen wurde in dieser Arbeit calcitisches  $\text{CaCO}_3$  als Modellsystem für Zement ausgewählt. Als weitere Alternativen für eine anorganische Adsorptionsmatrix kommen noch  $\text{SiO}_2$ , totgebranntes  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Frage. Im Unterschied zu Zement, sind diese Stoffe nahezu inert, d.h. es finden keine Kristallisationsprozesse, zeitlichen Veränderungen der Zusammensetzung der Porenlösung oder zeitlich verzögerte Lösungsprozesse statt. Außerdem besitzen sie im Unterschied zu Zement eine einheitliche chemische Zusammensetzung. Aus diesen Gründen eignen sich diese Modellsysteme besonders zur Grundlagenforschung, um die Wechselwirkung von Polymeren mit anorganischen Oberflächen zu verstehen. Die auf diese Weise erhaltenen Informationen zur Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit diesen Oberflächen können dann zum Teil auf Zementkornoberflächen übertragen werden.

$\text{CaCO}_3$  wurde den anderen Modellsystemen vorgezogen, da dessen Oberflächenladung, wie bei Zement, in erheblichem Maße von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$  als ladungsbestimmendes Ion) beeinflusst wird. Sowohl auf bestimmten Phasen des Zementkorns als auch auf den  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln befinden sich adsorbierte  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf der Oberfläche. Chemische Zusammensetzung und Ladung der Oberfläche bestimmen wiederum maßgeblich den Adsorptionsprozess von Polycarboxylaten. Ein weiterer Grund für die Auswahl von  $\text{CaCO}_3$  ist dessen relativ ähnliche Oberflächenladung im Vergleich zu Zement in wässriger Suspension bei pH 12,6. Außerdem besitzen beide Substanzen eine ähnliche Partikelgröße und spezifische Oberfläche.

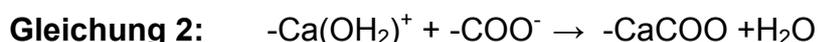
### *- Oberflächenchemie und -ladung von $\text{CaCO}_3$ in wässriger Suspension*

$\text{CaCO}_3$  kommt in der Natur in Form der Minerale Calcit, Aragonit und Vaterit vor. Calcit kristallisiert im trigonal-rhomboedrischen, Aragonit im orthorhombischen und Vaterit im hexagonalen Kristallgitter. Die beständigste Form, die den Hauptteil des Kalksteins bildet, ist der Calcit [96].

Oberflächenchemie und Oberflächenladung von CaCO<sub>3</sub> in wässriger Suspension sind relativ komplex. Folgende Ionen können die Oberflächenladung des CaCO<sub>3</sub> beeinflussen: H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup> [97]. Nach *Porovsky et al.* besteht die Oberfläche aus -Ca(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>, -CO<sub>3</sub>Ca<sup>+</sup>, -CaHCO<sub>3</sub>, -CO<sub>3</sub>H, -CaOH, -CaCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, und -CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen [98]. Diese Gruppen werden durch Anlagerung von gelösten Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup>-Ionen sowie von H<sub>2</sub>O-Molekülen an die -Ca<sup>+</sup> und -CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Oberflächenplätze des Calcits gebildet [99]. Die Calcitoberfläche in wässriger Suspension besteht demnach aus neutralen (-CaOH und -CO<sub>3</sub>H) sowie aus ionischen Gruppen (-Ca<sup>+</sup> und -CO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Bei niedrigen pH-Werten (pH 8) dominieren -CO<sub>3</sub>H und -Ca<sup>+</sup>-Gruppen auf der Oberfläche. Daraus resultiert eine positive Oberflächenladung. Bei höheren pH-Werten nimmt die Anzahl von -CaOH und -CO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen zu. Die Oberfläche ist dann negativ geladen. Das Zeta-Potential wässriger CaCO<sub>3</sub>-Suspensionen sinkt folglich von stark positiven Werten bei pH 8 zum isoelektrischen Punkt (IEP) bei pH 9,5-11 und ist ab pH>11 negativ. Der IEP von Kalksteinmehlsuspensionen hängt sehr stark von der Reinheit des verwendeten CaCO<sub>3</sub> ab. Schon bei geringen Spuren von Fremdionen (z.B. Mg<sup>2+</sup>) in der CaCO<sub>3</sub>-Matrix, bei Verunreinigungen, sowie im Falle von bereits adsorbierten anionischen organischen Molekülen auf der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche verschiebt sich der IEP zu niedrigeren pH-Werten. Bei stark verunreinigten Proben wurde selbst bei niedrigen pH-Werten ein negatives Zeta-Potential gemessen [100].

#### - Adsorptionsplätze auf CaCO<sub>3</sub> für anionische Polycarboxylate

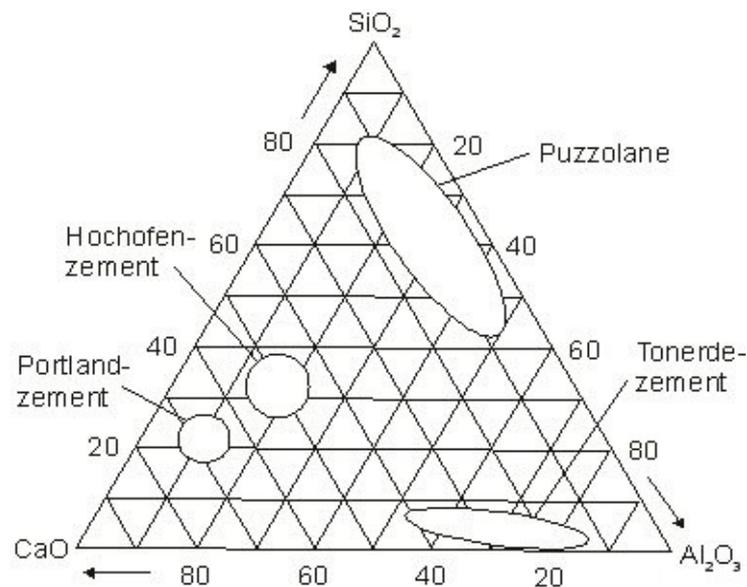
*Huang et al.* zeigten, dass gelöste Ca<sup>2+</sup>-Ionen infolge eines Enthalpiegewinns auf der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche adsorbieren und die bevorzugte Ionenspezies auf der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche sind [101]. Die Lewis-sauren adsorbierten Ca<sup>2+</sup>-Ionen stellen demnach ideale Adsorptionsplätze für anionische Polyelektrolyte dar. Bei der Adsorption von organischen Molekülen mit Carboxylatgruppen an CaCO<sub>3</sub> findet eine Komplexierung der Ca<sup>2+</sup>-Ionen an der Oberfläche mit den Carboxylatgruppen des Moleküls statt. Durch diese Komplexierung verlieren die hydratisierten -Ca(OH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-Gruppen gemäß **Gleichung 2** ihre Wassermoleküle. Dieser Vorgang ist somit entropisch begünstigt [99].



## 2.5. Portlandzement

### 2.5.1. Chemisch-mineralogische Zusammensetzung

Portlandzement ist der Gruppe der anorganischen Bindemittel zuzuordnen, zu der neben anderen Zementarten auch Gips, Baukalk und weitere Bindemittel wie z.B. Magnesia- und Phosphatbinder gehören. Seine Zusammensetzung basiert auf dem Dreistoffsystem  $\text{CaO}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , das auch die Grundlage weiterer Bindemittel wie Tonerdezement, Puzzolanen und Hochofenzement bildet. Die Einordnung des Portlandzements in dieses Dreistoffsystem kann durch das *Rankin*-Diagramm dargestellt werden (siehe **Abbildung 27**).



**Abbildung 27:** Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  und Zusammensetzung verschiedener Bindemittel nach *Rankin* und *Wright* [102]

Portlandzement besteht demnach aus einem hohen Anteil an  $\text{CaO}$  gefolgt von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Er ist ein hydraulisches Bindemittel, seine Hydratation erfolgt demnach sowohl an Luft als auch unter Wasser. Im Gegensatz zu Gips ist der ausgehärtete Zementstein wasserbeständig. Die Summe dieser Eigenschaften macht den Zement zu einem universell einsetzbaren Baustoff.

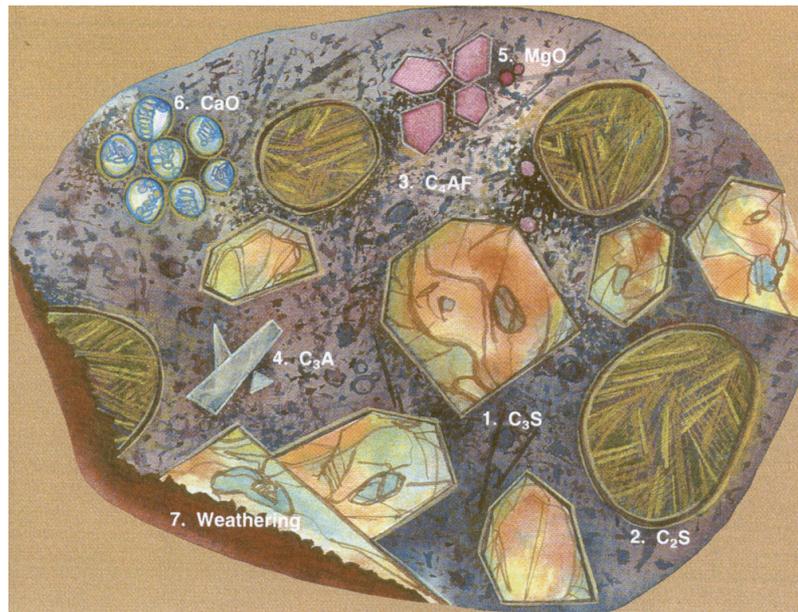
Rohstoffe für die Herstellung von Portlandzement sind in erster Linie Kalkstein und Ton. Die chemischen Hauptbestandteile dieses Rohstoffgemisches sind  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dieses Rohmehl wird bei 1400 bis 1500°C im Drehrohfen gesintert und anschließend rasch abgekühlt. Der entstehende grobkörnige Portlandzementklinker wird

danach fein zermahlen und besteht zu mindestens 95 M.-% aus den vier kristallinen Mineralphasen Tricalciumsilikat ( $C_3S$ ), Dicalciumsilikat ( $C_2S$ ), Tricalciumaluminat ( $C_3A$ ) und Calciumaluminatferrit ( $C_4AF$ ) [102]. Im industriellen Klinker sind diese Phasen mit Fremdionen dotiert, die durch die Roh- und Brennstoffe in den Klinker eingetragen werden. Somit sind sie nicht mehr stöchiometrisch zusammengesetzt und werden als Alit, Belit, Aluminat und Aluminatferrit bezeichnet. Diese vier Klinkerphasen sind maßgeblich für die hydraulische Aktivität und die Festigkeitsentwicklung des Portlandzements verantwortlich und bestimmen die späteren Eigenschaften des ausgehärteten Zementsteins. Ihr Anteil im Portlandzementklinker und allgemeine Eigenschaften sind in **Tabelle 5** dargestellt. Neben diesen vier Hauptbestandteilen enthält Portlandzement noch eine Reihe von Nebenbestandteilen wie CaO (Freikalk), freies MgO (Periklas) und Alkalien, die vor allem als Sulfate ( $Na_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$ ) vorliegen. Laut EN 197/DIN 1164 muss Portlandzement folgende oxidische chemische Zusammensetzung aufweisen: 61-69% CaO, 18-24%  $SiO_2$ , 4-8%  $Al_2O_3$ , 1-4%  $Fe_2O_3$ , 0,5-4% MgO, 2-3,5%  $SO_3$ , 0-0,5%  $Mn_2O_3$ . Der Anteil an Freikalk soll zwischen 0,2 und 2 M.-% liegen.

**Tabelle 5:** Zusammensetzung und allgemeine Eigenschaften der Hauptklinkerphasen des Portlandzements [96, 102]

Bezeichnung der Phase im Klinker	<b>Alit</b>	<b>Belit</b>	<b>Aluminatphase</b>	<b>Aluminatferrit / Ferritphase</b>
Bezeichnung der reinen Phase	Tricalciumsilicat	Dicalciumsilicat	Tricalciumaluminat	Calciumaluminatferrit
Chemische Formel	$Ca_3(SiO_4)O$	$Ca_2SiO_4$	$Ca_3Al_2O_6$	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$
Kurzschreibweise	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
im technischen Klinker vorkommende Modifikationen	monoklin	$\beta$ - Belit, monoklin ( $\gamma$ - und $\gamma'$ - Belit, selten $\alpha$ - und $\alpha'$ – Belit)	kubisch, orthorhombisch, teragonal	orthorhombisch
Anteile im Klinker [M.-%]	40 - 80 Ø 60	0 - 30 Ø 15	3 - 15 Ø 7	4 – 15 Ø 8
Hydratationsgeschwindigkeit	hoch	mäßig, abhängig von Kühlgeschwindigkeit und Fremdoxidgehalt	hoch, muss durch Gipszusatz gebremst werden	gering
Festigkeit	hohe Früh- und Endfestigkeit	hohe Endfestigkeit	fördert frühes Erstarren	sehr gering
Hydratationswärme [J/g]	500	250	1340	420
Besondere Merkmale	Hauptträger der Festigkeit im Portlandzement	Modifikationen entscheidend für Festigkeitsentwicklung: $\alpha' > \beta$	beeinflusst Wärmebehandlungsfestigkeit und Sulfatbeständigkeit	gibt dem Klinker und Zement die Farbe; verantwortlich für Korrosions- und Sulfatbeständigkeit

Eine qualitative und quantitative Analyse der Klinkerphasen kann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) oder Anschliffmikroskopie (**Abbildung 28**) erfolgen. Bei der zweiten genannten Methode wird der Anschliff eines Klinkerkorns mit einem Ätzmittel (z.B. CDTA = 1,2-Cyclohexandiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure-di-Natriumsalz) behandelt. Die einzelnen Klinkerphasen sowie bestimmte Fremdoxide erscheinen unter dem Polarisationsmikroskop auf diese Weise farbig [7].



**Abbildung 28:** Schematische Darstellung der Bestandteile eines Portlandzementklinkers nach Ätzung mit CDTA (Weathering: Verwitterungsrand) [7]

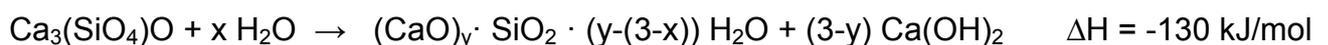
### 2.5.2. Hydratation

Bei der Hydratation von Portlandzement reagieren die einzelnen Haupt- und Nebenphasen unter Bindung von Wasser zu Hydratphasen. Das zunächst plastische Gemisch aus Wasser und Zement (Zementleim) wandelt sich im Verlauf der Hydratation in ein hartes und belastbares Baumaterial (Zementstein) um. Unmittelbar nach der Zugabe von Wasser zum Zement (Anmachen) beginnt die Ausbildung der Hydratphasen. Zunächst führt die Hydratation zum Erstarren, erkennbar an einer verminderten Plastizität des Zementleims. Mit fortschreitender Hydratation bildet sich zunehmend das Gefüge der Zementsteinmatrix aus. Aus dem Zementleim entsteht durch Erhärten der Zementstein. Während für das Erstarren der Zementleimsuspension vorrangig die Aluminatphase bzw. die Kombination

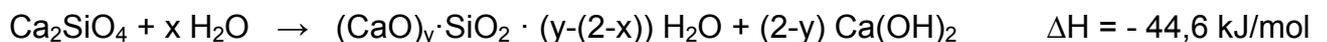
aus C<sub>3</sub>A und Sulfatträger verantwortlich ist, sind für das Erhärten und die Endfestigkeit die silikatischen Phasen wichtig. Bei der Hydratation und Verfestigung von Portlandzement laufen verschiedene Prozesse nach- und nebeneinander ab. Diese sind teilweise sehr komplex, da die einzelnen Klinkerphasen nicht unabhängig voneinander reagieren, sondern sich gegenseitig beeinflussen können. Vereinfacht lässt sich das Multiphasensystem Portlandzementklinker als Vierphasensystem (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF) beschreiben. Die Reaktionen von C<sub>3</sub>S und C<sub>3</sub>A überlagern sich, während die Reaktionen von C<sub>2</sub>S und C<sub>4</sub>AF eine untergeordnete Rolle spielen. Die einzelnen Reaktionen während der Hydratation der Klinkerphasen sollen nun näher beschrieben werden.

*- Hydratation der silikatischen Phasen*

C<sub>3</sub>S (Alit) und C<sub>2</sub>S (Belit) bilden mit 80 % der Gesamtmasse die Hauptbestandteile des Portlandzementklinkers. Bei der exothermen Reaktion dieser beiden Klinkerphasen mit Wasser bilden sich abhängig vom verwendeten w/z-Wert Calcium-Silicat-Hydratphasen (C-S-H-Phasen). Je mehr Wasser im Zementleim vorhanden ist, umso kalkärmer sind die entstehenden Hydrate. Neben diesen Phasen entsteht zudem Portlandit (Ca(OH)<sub>2</sub>), der durch Dissoziation in Ca<sup>2+</sup> und OH<sup>-</sup>-Ionen für die hohe Basizität des Zementleimes verantwortlich ist.



**Gleichung 3:** Reaktion von C<sub>3</sub>S mit Wasser [103]



**Gleichung 4:** Reaktion von C<sub>2</sub>S mit Wasser [103]

Die silikatischen Phasen reagieren mit Wasser, im Vergleich zu den anderen Klinkerphasen, relativ langsam, wobei C<sub>3</sub>S wesentlich schneller hydratisiert als C<sub>2</sub>S. Die Bildung der C-S-H-Phasen beginnt erst nach einigen Stunden der Hydratation. Ihre langen, nadelförmigen Kristalle, die zu einem Verzahnen der Zementkörner untereinander führen, sind für die Endfestigkeit des Zementsteins verantwortlich. C-S-H-Phasen sind aufgrund ihrer geringen Größe (Länge 200-300 nm / Durchmesser 10-50 nm) röntgenamorph bzw.

submikrokristallin. Ihre Bildung kann deshalb röntgenographisch nicht direkt verfolgt werden. Somit lässt sich ihre Entstehung nur indirekt über den Rückgang der  $C_3S$ -Röntgenbeugungssignale oder über die Bildung des Portlandits verfolgen [102].

#### *- Hydratation der Aluminatphase*

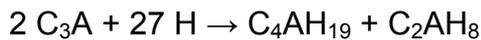
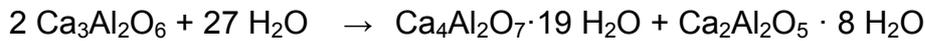
$C_3A$  ist die reaktivste aller Zementklinkerphasen. Je höher der  $C_3A$ -Gehalt eines Zements, umso schneller steift dieser an und umso größer ist die Wärmeentwicklung. Aus diesem Grund hat es einen entscheidenden Einfluss auf die frühe Phase der Zementhydratation und folglich auf das Erstarrungsverhalten des Zementleims. Die Reaktion von  $C_3A$  mit Wasser führt zu Calciumaluminat-Hydraten (C-A-H).

Die Hydratation von  $C_3A$  hängt von der Modifikation des  $C_3A$  ab.  $C_3A$  existiert sowohl in einer kubischen als auch in einer orthorhombischen Modifikation. Die Reaktion von kubischem  $C_3A$  verläuft bei Abwesenheit von Sulfat deutlich schneller als diejenige von orthorhombischen  $C_3A$ . Die unterschiedliche Reaktivität von kubischem und orthorhombischen  $C_3A$  beruht auf einer unterschiedlichen Dotierung des  $C_3A$  mit Alkalioxiden ( $Na_2O$  und  $K_2O$ ) [104]. Mit steigender Dotierung ändert sich die Modifikation von kubisch zu orthorhombisch. Die Belegung der Zwischengitterplätze mit Alkalimetallkationen verhindert das schnelle Eindringen von Wasser in das Kristallgitter, so dass die Reaktion verlangsamt wird. Neben der Modifikation des  $C_3A$  spielt die An- oder Abwesenheit von Sulfat für die Hydratation des  $C_3A$  eine entscheidende Rolle.

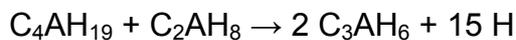
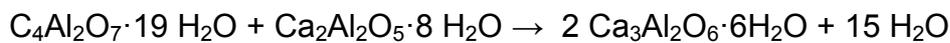
#### *a) Hydratation ohne Beteiligung von Sulfat*

Ist kein Sulfat anwesend, reagiert  $C_3A$  mit Wasser sofort zu Calciumaluminathydraten. Bei dieser Reaktion entstehen die schichtenförmig aufgebauten Hydratphasen  $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{13}$  und  $C_4AH_{19}$  als Zwischenstufen (siehe **Gleichung 5**). Die beiden calciumreicheren Aluminathydrate entstehen erst in Gegenwart von  $Ca(OH)_2$ , das während der Zementhydratation von den silikatischen Phasen freigesetzt wird. Die C-A-H-Phasen bilden hexagonale, dünntafelige Kristalle, die den wassergefüllten Porenraum sehr schnell durch ein kartenhausähnliches Gefüge verbrücken. Die hohe Geschwindigkeit dieser Reaktion würde bei Zementen ohne Erstarrungsregler zum sofortigen Erstarren führen. In der Praxis

werden deshalb Zemente mit hohem C<sub>3</sub>A-Anteil und zugleich geringem Sulfatgehalt möglichst vermieden, da diese zu früh ansteifen und nicht verarbeitbar sind. Nach Tagen bis einigen Wochen entstehen aus den dünntafeligen C-A-H-Phasen thermodynamisch stabilere, kompakte und kubische bzw. oktaedrische C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>-Kristalle, der so genannte Katoit [105, 106] (siehe **Gleichung 6**).



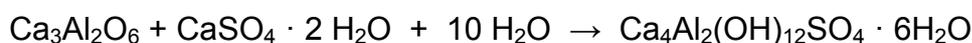
**Gleichung 5:** Hydratation von C<sub>3</sub>A unter Bildung sulfatfreier C-A-H-Phasen



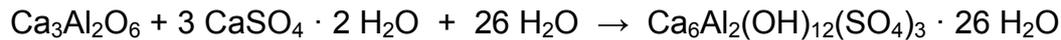
**Gleichung 6:** Umwandlung der hexagonalen C-A-H-Phasen zum stabileren Katoit

### *b) Hydratation in Anwesenheit von Sulfat*

In Portlandzementen werden Sulfatträger wie z.B. Gips, Anhydrit, Halbhydrat oder Alkalisulfate zur Abbinderegelung des Zements verwendet. Die Löslichkeit der Sulfate steigt in oben genannter Reihe. Mit steigender Löslichkeit und Konzentration der Sulfate findet eine stärkere Erstarrungsverzögerung statt. Durch Einbau von Sulfat entstehen die beiden Calciumaluminatsulfathydrate Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Monosulfat) und Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 26H<sub>2</sub>O (Ettringit). Ist in der Zementleimporenlösung nur wenig Sulfat vorhanden, führt die Reaktion von C<sub>3</sub>A zu Monosulfat (siehe **Gleichung 7**). Bei hoher Sulfatkonzentration ist hingegen die Bildung von Ettringit bevorzugt (siehe **Gleichung 8**). Ettringit spielt für die Verarbeitungseigenschaften des Zementleims in den ersten Minuten nach dem Anmischen eine entscheidende Rolle. Untersuchungen zeigten außerdem, dass Fließmittel bevorzugt auf Ettringit adsorbieren [42, 107]. Adsorption und Dispergierwirkung von Fließmitteln werden demnach in entscheidendem Maße von der Ettringitbildung beeinflusst.



**Gleichung 7:** Reaktion von C<sub>3</sub>A mit Gips und Wasser unter Bildung von Monosulfat



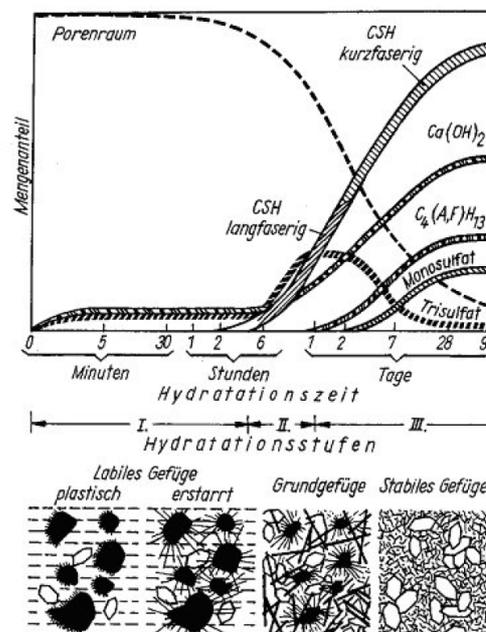
**Gleichung 8:** Reaktion von C<sub>3</sub>A mit Gips und Wasser unter Bildung von Ettringit

Bei ausreichender Menge an Sulfatträger bildet sich innerhalb weniger Minuten nach dem Anmischen der Suspension eine große Menge an Ettringit. Dies ist an einem raschen Abfall der Ca<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration in der Reaktionslösung zu erkennen [108, 109]. Im Unterschied zu C-A-H-Phasen verbrückt der so genannte primäre Ettringit auf Grund seiner geringen Größe nicht den Porenraum zwischen den Zementkörnern. Es entstehen vielmehr gedrungene, kurzstielige Ettringitkristalle welche die Zementkornoberfläche bedecken. Nach *Scrivener* wird durch Bildung dieser Ettringithülle auf dem Zementkorn die Hydratation des C<sub>3</sub>A vorübergehend diffusionskontrolliert und somit verlangsamt [110]. Das frühzeitige Erstarren des Zementleims bleibt auf diese Weise aus. Des Weiteren ist zwischen homogener und heterogener Ettringitkeimbildung zu unterscheiden. Bei der homogenen Keimbildung entstehen relativ große Ettringitkristalle. Sie kristallisieren aus der übersättigten Lösung und bedecken einen Teil der Oberfläche des Zementkorns. Im Fall heterogener Keimbildung wachsen die Kristalle topochemisch aus an der Zementkornoberfläche befindlichem C<sub>3</sub>A heraus. Dadurch entstehen charakteristische Nester von relativ kleinen und gedrungenen Ettringitkristallen [10]. Da die Menge an Sulfatträger im Zement meist nicht ausreicht, um eine quantitative Umsetzung des Aluminats in Ettringit zu gewährleisten, sinkt im Verlauf der Zementhydratation die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Konzentration in der Porenlösung ständig ab. Auch die schützende Ettringithülle reagiert im Verlauf der Hydratation zum stabileren Monosulfat und das restliche Aluminat wird unter hoher Wärmefreisetzung hydratisiert.

#### - Hydratation der Aluminatferritphase

Die Hydratation von C<sub>4</sub>AF ist bislang noch nicht vollständig aufgeklärt. Generell existieren zwei unterschiedliche Modelle. Nach *Taylor* bildet C<sub>4</sub>AF mit dem Sulfatträger eisenhaltiges Monosulfat bzw. eisenhaltiges Calciumaluminattrisulfat („Eisenettringit“) [111]. Nach *Stark* findet hingegen zunächst die Auslaugung des Aluminiums aus den C<sub>4</sub>AF-Körnern statt [102, 112]. Die in der Porenlösung befindlichen Aluminiumionen reagieren mit Ca(OH)<sub>2</sub> und Sulfat zu eisenfreiem Ettringit, der sich später in Monosulfat und sekundärem Gips umwandelt. Nach Beendigung der Auslaugung bleibt ein „Eisengel“ (C<sub>2</sub>F) zurück.

Nach ihrem zeitlichen Ablauf kann die Zementhydratation in fünf Stadien, nämlich die Induktionsperiode, die dormante Phase, die Akzelerationsperiode, die Retardations- und die Finalperiode unterteilt werden. Für die gesamte Zementhydratation wurden mehrere Modelle entwickelt. Nach dem Modell von *Locher, Richartz und Sprung* wird während der Induktionsperiode  $\text{Ca(OH)}_2$  aus  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  freigesetzt [113]. Dies führt zu einem sprunghaften Anstieg des pH-Wertes. Gleichzeitig kommt es zur Ettringitbildung. Die  $\text{C}_3\text{A}$ -Oberfläche wird durch die Bildung einer Ettringithülle inhibiert. In der nachfolgenden dormanten Phase findet nur ein geringer Umsatz an  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_3\text{A}$  statt. In der Akzelerationsperiode kommt es zur verstärkten Bildung der C-S-H-Phasen. Diese wandeln sich von langfaserigen zu kurzfasrigen Phasen um. Gleichzeitig entsteht Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). In der Retardationsperiode findet ein weiteres diffusionskontrolliertes Wachstum der C-S-H-Phasen statt. Durch den fallenden Sulfatgehalt in der Porenlösung wandelt sich der Ettringit in das stabilere Monosulfat um. Die Hydratation der Ferritphase setzt erst sehr spät ein. In der Finalperiode klingen schließlich alle Reaktionen ab. In **Abbildung 29** ist die Bildung der Hydratphasen und die Gefügeentwicklung während der Zementhydratation in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer zusammenfassend schematisch dargestellt.



**Abbildung 29:** Schematische Darstellung der Zementhydratation in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer nach *Locher et al.* [113]

Das Modell der Zementhydratation nach *Stark et al.* erweitert das klassische Bild von *Locher, Richartz* und *Sprung* um die Bildung der metastabilen Mineralphase Syngenit ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) bei  $\text{K}_2\text{O}$ -reichen Zementen [114, 115]. Im Unterschied zu *Locher, Richartz* und *Sprung* wurde nach einigen Tagen mittels ESEM-Untersuchungen eine Umwandlung von stumpfnadeligen in spitznadelige C-S-H-Phasen beobachtet.

### 2.5.3. Zeta-Potential der Klinker- und Hydratphasen in wässriger Suspension

Das Zeta-Potential von Zementleimsuspensionen ist von zahlreichen Faktoren wie z.B. der Zusammensetzung des Zements, der Hydratationszeit und dem w/z-Wert abhängig. Generell kann man wegen der Vielfalt der mineralischen Phasen und der daraus resultierenden ungleichmäßigen Ladungsverteilung von einer mosaikartig aufgebauten Oberflächenladung des Zementkorns sprechen. Auf Grund dieser inhomogenen Ladungsverteilung der Zementkornoberfläche kann eine bevorzugte Fließmitteladsorption auf bestimmten mineralischen Phasen stattfinden (siehe Abschnitt 2.7).

Das Zeta-Potential der Klinker- und Hydratphasen in wässriger Suspension wird vom pH-Wert, der Ionenstärke der Lösung und von multivalenten Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in erheblichem Maße beeinflusst. In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten beschrieben, in denen das Zeta-Potential von  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ , Ettringit und C-S-H-Phasen experimentell mittels elektrophoretischer und elektroakustischer Meßmethode ermittelt wurde. *Yoshioka et al.* bestimmten das Zeta-Potential der Klinkerphasen in stark verdünnter wässriger Suspension und fanden heraus, dass  $\text{C}_3\text{S}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  negative,  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_4\text{AF}$  hingegen positive Zeta-Potentiale besitzen [116]. *Suzuki et al. und Nachbaur et al.* beobachteten eine starke Abhängigkeit des Zeta-Potentials von  $\text{C}_3\text{S}$  von der verwendeten  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Porenlösung. Während die Oberfläche von  $\text{C}_3\text{S}$  bei niedriger  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration negativ geladen ist, wurden bei hohem Calciumgehalt positive Zeta-Potentiale gemessen [117, 118]. Nach neuesten Untersuchungen von *Zingg* mit 2 M.-%  $\text{C}_3\text{S}$  bzw.  $\text{C}_3\text{A}$ , beträgt das Zeta-Potential in 0,1 mol/L KOH-Lösung jeweils ca. +10 mV. In realer und synthetischer Zementleimporenlösung wurden für  $\text{C}_3\text{S}$  positive und für  $\text{C}_3\text{A}$  hingegen negative Zeta-Potentiale gemessen [107]. Im Gegensatz zu  $\text{C}_3\text{S}$  findet bei  $\text{C}_3\text{A}$  durch Adsorption in der Zementleimporenlösung befindlicher  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen eine Ladungsumkehr der Oberfläche von positiven zu negativen Werten statt.

*Mehta et al.* fanden in verdünnter Suspension negative, *Hirsch* hingegen positive Zeta-Potentiale für Ettringit [119, 120]. *Pointeau et al.* zeigten, dass das Zeta-Potential von Ettringit stark vom pH-Wert der Lösung abhängig ist. So ist bei niedrigen pH-Werten das Zeta-Potential negativ, ab pH 11 positiv und bei pH-Werten über pH 12,9 wiederum negativ [121]. Das Zeta-Potential von suspendiertem Ettringit ist sowohl von der  $\text{Ca}^{2+}$ - als auch von der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration der Porenlösung abhängig. So wurden negative Zeta-Potentiale in Anwesenheit von 0,1 mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  und positive Zeta-Potentiale in Anwesenheit von 0,1 mol/L  $\text{Ca}^{2+}$  bei pH 13 gemessen [107]. Auch bei den C-S-H-Phasen wurde eine starke Abhängigkeit des Zeta-Potentials der Suspension vom pH-Wert [122] und von der verwendeten Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen [117, 123] in der Porenlösung beobachtet. Während ausreichende Mengen an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu positiven Zeta-Potentialen der C-S-H-Phasen führen, wurden in Gegenwart von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen negative Zeta-Potentiale gemessen [124]. In realer und synthetischer Zementleimporenlösung bei einem Feststoffgehalt von 2 M.-% zeigte *Zingg*, dass Ettringit ein stark negatives Zeta-Potential von -13 mV und C-S-H-Phasen ein leicht positives Zeta-Potential aufweisen [107].

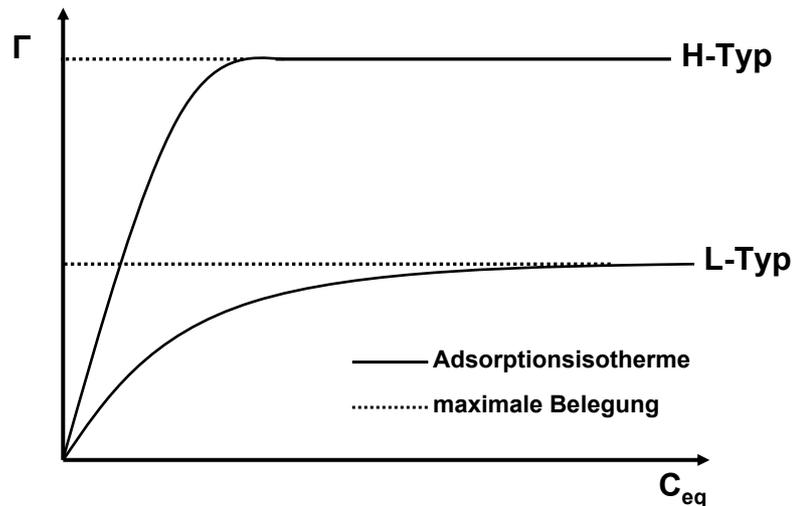
## 2.6. Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen

### 2.6.1. Grundlagen der Oberflächenadsorption

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen anorganischen Oberflächen handelt es sich um einen äußerst komplexen Vorgang. Die adsorbierte Menge und die Adsorptionskonformation des Adsorbats (siehe Abschnitt 2.6.1.1) werden von vielen Variablen, wie dem pH-Wert und der Ionenstärke der Porenlösung, der Lösungsstruktur und Ladung des Polyelektrolyten und der Oberflächenladung des Substrats beeinflusst (siehe Abschnitt 2.6.1.2). Bei der Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen ist außerdem der zeitliche Verlauf von Diffusions-, Anlagerungs- und Reorganisationsprozessen der Polymere zur bzw. auf der Oberfläche von entscheidender Bedeutung (siehe Abschnitt 2.6.1.3).

#### 2.6.1.1. Adsorptionsisotherme und Adsorptionskonformation

Die adsorbierte Menge an Polyelektrolyt auf der anorganischen Oberfläche als Funktion der Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung bei gegebener Temperatur wird als Adsorptionsisotherme bezeichnet. Anhand des Verlaufs der Adsorptionsisotherme wird zwischen *Langmuir*-, *Freundlich*- und *Brunauer-Emmett-Teller*-Adsorptionsisothermen unterschieden. Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an Grenzflächen zwischen flüssiger und fester Phase wird häufig eine Adsorptionsisotherme nach *Langmuir* beobachtet. Bei geringen Konzentrationen an Adsorptiv ist die adsorbierte Menge ( $\Gamma$ ) proportional zur Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung ( $C_{eq}$ ). Bei hohen Konzentrationen nähert sich die Kurve asymptotisch einem Grenzwert an, der bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche erreicht ist (Sättigungsadsorption). Der Verlauf einer *Langmuir*-Adsorptionsisotherme kann je nach Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens unterschiedlich sein. Generell wird zwischen Adsorptionsisothermen mit hoher Affinität (H-Typ) und geringer Affinität (L-Typ) des Adsorptivs zum Adsorbens unterschieden (siehe **Abbildung 30**) [125].



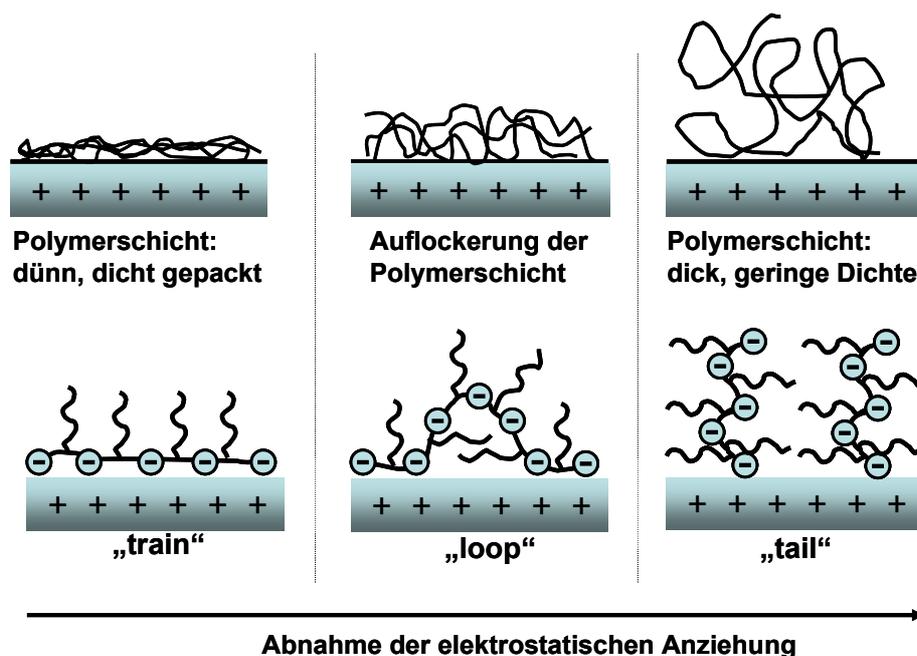
**Abbildung 30:** Adsorptionsisothermen nach *Langmuir* im Falle einer hohen (H-Typ) und geringen Affinität (L-Typ) des Adsorptivs zum Adsorbens

Adsorptionsisothermen nach *Langmuir* setzen folgende Bedingungen voraus:

- Annahme einer maximal monomolekularen Belegung der Oberfläche
- einheitliche Oberfläche mit energetisch und chemisch gleichwertigen Bindungsstellen
- die Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens ändert sich nicht mit steigender Oberflächenbelegung an Adsorbat

Die Konformation der Polyelektrolyte im adsorbierten Zustand unterscheidet sich grundlegend von derjenigen in Lösung. Die geladene Oberfläche des Substrats bewirkt eine elektrostatische Anziehung der geladenen ionischen Gruppen des Makromoleküls zur Oberfläche, während ungeladene Gruppen in die Porenlösung ragen. Polyelektrolyte können grundsätzlich auf unterschiedliche Art adsorbieren. Die möglichen Adsorptionsmodi sind „train“, „tail“ und „loop“ und wurden erstmals von *Jenckel* und *Rumbach* beschrieben [126]. Ein „train“-Adsorptionsmodus liegt vor, wenn alle ionischen Gruppen des Polyelektrolyts auf der Substratoberfläche adsorbieren. Falls nur ein Teil der geladenen Ankergruppen bzw. nur eine ionische Gruppe des Makromoleküls adsorbiert, spricht man von einer „loop“- bzw. „tail“-Adsorptionskonformation. Je stärker dabei die elektrostatische Anziehung des Polyelektrolyts zur Oberfläche, umso höher die Wahrscheinlichkeit, dass der Polyelektrolyt flach, d.h. im „train“-Modus auf der Oberfläche adsorbiert. Die sich ausbildende adsorbierte Polymerschicht ist aufgrund dieser starken

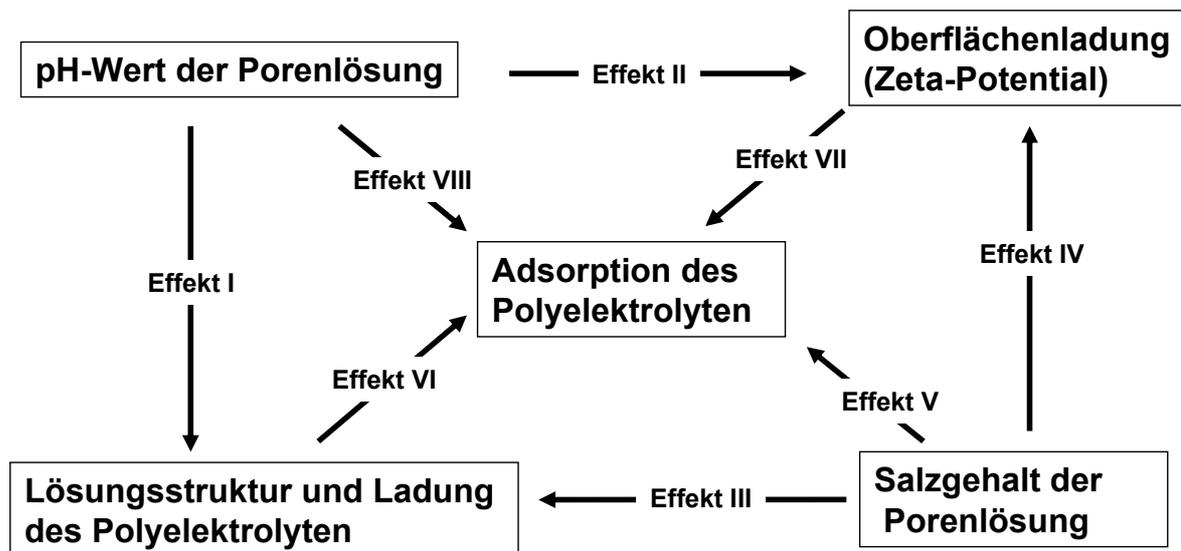
Wechselwirkung sehr dünn und dicht gepackt. Im Fall einer schwachen elektrostatischen Anziehung des Polymers zur anorganischen Oberfläche tritt hingegen häufig die „tail“ oder „loop“-Adsorptionskonformation mit einer lockeren und weit in die Porenlösung ragenden adsorbierten Polymerschicht auf [127, 128]. Der Zusammenhang zwischen Adsorptionskonformation und den Eigenschaften der sich ausbildenden adsorbierten Polymerschicht ist in **Abbildung 31** schematisch dargestellt. Generell ist der Anteil an „loop“- und „tail“-Fraktionen für Kammpolymere im Vergleich zu linearen homologen Polymeren höher, da die ungeladenen Seitenketten mögliche Adsorptionsplätze zum Teil sterisch abschirmen [129, 130]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Allylether-MSA-Copolymere mit hoher Seitenkettendichte ist daher eine „train“-Adsorptionskonformation nur für eine sehr hohe anionische Ladungsmenge möglich (starke elektrostatische Anziehung zum Substrat).



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung der Adsorptionskonformation anionischer Kammpolymere und der daraus resultierenden Eigenschaften der adsorbierten Polymerschicht auf einer positiv geladenen Oberfläche

### 2.6.1.2. Einflussgrößen auf die Polyelektrolytadsorption

Zahlreiche Arbeiten beschäftigten sich in den letzten Jahren mit der Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen anorganischen Oberflächen in wässrigen Suspensionen [97, 131-139]. Zu den wichtigsten vier Einflussgrößen auf adsorbierte Menge und Adsorptionskonformation von Polyelektrolyten zählen der pH-Wert und Salzgehalt der Porenlösung, Lösungsstruktur und Ladung des Polyelektrolyten sowie die Oberflächenladung des Substrats [132, 140]. Diese Einflussgrößen beeinflussen sich zum Teil gegenseitig, so dass eine allgemeingültige Interpretation der Polyelektrolytadsorption äußerst schwierig ist. Einen Überblick über die einzelnen Effekte, welche die Polyelektrolytadsorption indirekt (Effekte I-IV) und direkt (Effekte V-VIII) entscheidend beeinflussen, zeigt **Abbildung 32**. Diese sollen im Folgenden genauer erläutert werden.



**Abbildung 32:** Schematische Darstellung wichtiger Einflussgrößen auf die Polyelektrolytadsorption auf geladenen anorganischen Oberflächen in wässriger Suspension

- *Effekt I: Einfluss des pH-Wertes auf Lösungsstruktur und Ladung des Polyelektrolyten*

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Lösungsstruktur und die Ladung von Polycarboxylaten wurde bereits in Abschnitt 2.2.4.1 beschrieben. Generell ist die Ladung schwacher Polyelektrolyte vom pKs-Wert der basischen bzw. sauren funktionalen

Gruppen des Polymers und vom pH-Wert der Porenlösung abhängig. Mit steigender Ladung des Polyelektrolyten liegt das Makromolekül zunehmend in einer gestreckten Konformation vor.

*- Effekt II: Einfluss des pH-Wertes auf die Oberflächenladung des Substrats*

Das Zeta-Potential aller metalloxidischer Oberflächen ist stark vom pH-Wert der Porenlösung abhängig [141]. Die pH-abhängigen Oberflächenladungen entstehen meist durch Adsorption und Desorption von Protonen an Hydroxyl- oder Sauerstoffionen an der Partikeloberfläche. Bei geringen pH-Werten ist die Oberfläche folglich positiv, bei hohen pH-Werten negativ geladen. Der IEP der Oberfläche wird je nach chemischer Zusammensetzung des Substrats bei unterschiedlichen pH-Werten erreicht. So unterscheidet sich beispielsweise der IEP von SiO<sub>2</sub> (pH 2), TiO<sub>2</sub> (pH 4) und α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (pH 9) in charakteristischer Weise [142-144].

*- Effekt III: Einfluss des Salzgehaltes der Porenlösung auf Lösungsstruktur und Ladung des Polyelektrolyts*

Der Einfluss der Ionenstärke und insbesondere der Einfluss von Ca<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>- Ionen in der Porenlösung auf anionische Ladung und Lösungsstruktur der Polycarboxylate wurde bereits in Abschnitt 2.2.4 vorgestellt. Generell sinkt die Ladung und steigt die Verknäuelung von Polyelektrolyten mit zunehmender Ionenstärke der Porenlösung.

*- Effekt IV: Einfluss des Salzgehaltes der Porenlösung auf die Oberflächenladung des Substrats*

Die Oberflächenladung anorganischer Partikel nimmt in wässriger Suspension mit zunehmender Ionenstärke der Porenlösung ab. Dieses Verhalten kann durch die Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht mit steigender Elektrolytkonzentration in der Suspension erklärt werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Zudem

können potentialbestimmende Ionen (z.B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) und spezifisch adsorbierende Ionen das Zeta-Potential von Partikeln in Suspension umladen (vgl. auch Abschnitt 2.3.1) [132, 145].

- Effekt V: *Einfluss des Salzgehaltes der Porenlösung auf die Polyelektrolytadsorption*

Mit zunehmender Ionenstärke wird sowohl die Ladung des Polyelektrolyts (Effekt III) als auch die Oberflächenladung (Effekt IV) geringer. Dies führt gleichzeitig zur Abschwächung der elektrostatischen Anziehung des Polyelektrolyts zur entgegengesetzt geladenen Oberfläche und zur Verringerung der elektrostatisch abstoßenden Beiträge zwischen den ionischen Gruppen des Polymers. Während der erstgenannte Effekt die Adsorption der Polyelektrolyte auf der Oberfläche verringert, führt letzterer zu einer höheren Adsorption. Die Adsorption kann aus diesen Gründen mit steigender Salzkonzentration der Porenlösung entweder zunehmen („screening-enhanced adsorption regime“) oder abnehmen („screening-reduced adsorption regime“) [146, 147]. Im „screening-enhanced adsorption regime“ wird die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Polyelektrolyte mit steigender Salzkonzentration geringer. Dies führt zu höheren adsorbierten Mengen an Polymer [50]. Zudem nimmt der hydrodynamische Radius der Polymere mit steigender Ionenstärke ab (siehe Abschnitt 2.2.4.2). Aufgrund des geringeren Platzbedarfs können folglich mehr Makromoleküle auf der Oberfläche adsorbieren. Im „screening-reduced adsorption regime“ bewirkt eine höhere Elektrolytkonzentration eine zunehmende Abschirmung der Oberflächenladung des Substrats. Die Polyelektrolyt-Moleküle sind zu gering geladen, um mit gleichgeladenen Ionen auf der Oberfläche des Substrats ausreichend um freie Adsorptionsplätze konkurrieren zu können. In diesem Fall sinkt die adsorbierte Menge des Polymers und man spricht von kompetitiver Adsorption [148, 149].

Mit zunehmender Ionenstärke nehmen die elektrostatischen Anziehungskräfte ab. Daraus resultiert eine geringere Anzahl an adsorbierten Polymersegmenten auf der Oberfläche. Folglich steigt der Anteil an „loop“ und „tail“-Adsorptionsmodi. Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht nimmt zu [146, 147, 150].

- Effekt VI: *Einfluss der Lösungsstruktur und Ladung des Polymers auf die Polyelektrolytadsorption*

Die Adsorption geladener Polyelektrolyte auf einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche bewirkt eine Neutralisation oder sogar eine Umkehr der Oberflächenladung des Substrats [135]. Eine Überkompensation der Ladung erfolgt bei einer starken elektrostatischen Wechselwirkung der Polyelektrolyte zur Oberfläche. Weiterhin kann eine Umkehr der Oberflächenladung resultieren, falls der Abstand der Ladungen auf der Partikeloberfläche größer als der Abstand der Ladungen innerhalb des Polymers ist [151, 152]. Ab einer gewissen Oberflächenbelegung des Substrats mit Polyelektrolyt findet folglich keine elektrostatische Anziehung, sondern eine elektrostatische Abstoßung der adsorbierenden Polymere zur bereits adsorbierten Polymerschicht statt [131]. Die Adsorption ist dann beendet. Polymere mit hoher Ladungsmenge neutralisieren die Ladung der Partikeloberfläche schon bei geringer Oberflächenbelegung. Bei geringer Ladungsmenge erfolgt die elektrostatische Abstoßung hingegen erst bei höheren Oberflächenbelegungen. Die maximal erreichbare Sättigungsadsorption steigt aus diesem Grund mit abnehmender Ladungsmenge des Polyelektrolyten. Eine hohe Ladungsmenge des Polyelektrolyten führt zu einer dünnen adsorbierten Polymerschicht im „train“-Adsorptionsmodus. Bei geringer Ladungsmenge wird hingegen eine dicke adsorbierte Polymerschicht mit vielen „loop“- und „tail“-Anteilen beobachtet [146].

Eine hohe Ionenstärke in der Porenlösung bewirkt eine Verringerung der elektrostatisch attraktiven Beiträge zwischen Polyelektrolyt und Substrat. Daraus resultiert häufig eine Abnahme der adsorbierten Menge mit abnehmender Ladungsmenge des Polyelektrolyten. Oftmals existiert daher bei gegebener Ionenstärke eine optimale Ladungsmenge des Polyelektrolyten, um eine maximale Adsorption auf der Partikeloberfläche zu gewährleisten [133, 153]. Ist diese zu gering, können die Polymersegmente nicht ausreichend mit gleichgeladenen Ionen auf der Partikeloberfläche um freie Adsorptionsplätze konkurrieren. Ist sie hingegen zu hoch, tritt der elektrostatische Abstoßungsterm bereits bei geringen Oberflächenbelegungen auf.

Neben der Ladungsmenge spielt der Einfluss der Lösungsstruktur auf die adsorbierte Menge und die Adsorptionskonformation von Polyelektrolyten eine entscheidende Rolle. Bei der Adsorption von linearen Polyelektrolyten auf entgegengesetzt geladenen

Oberflächen nehmen die adsorbierte Menge und die Dicke der adsorbierten Polymerschicht mit steigender Hauptkettenlänge zu. Dies kann durch die mit zunehmender Hauptkettenlänge steigende inter- und intramolekulare elektrostatische Abstoßung der Polymersegmente auf der Partikeloberfläche erklärt werden. Der Anteil an „loop“- und „tail“-Adsorptionsmodi wird größer und die Dichte der adsorbierten Polymerschicht geringer [154]. Dieses Verhalten wurde auch bei Kammpolymeren mit zunehmender Seitenkettenlänge sowohl über theoretische Berechnungen als auch experimentell beobachtet [129, 130, 155] (siehe Abschnitt 2.6.1.1).

*- Effekt VII: Einfluss der Oberflächenladung auf die Polyelektrolytadsorption*

Die elektrostatische Anziehung zwischen Polyelektrolyt und entgegengesetzt geladener Oberfläche nimmt mit zunehmender Ladung der Oberfläche zu [146]. Dies führt zu höheren adsorbierten Mengen an Polyelektrolyt. Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht wird geringer und der Anteil an „train“-adsorbierenden Polymersegmenten steigt mit zunehmender Ladung der Oberfläche. Im Fall gleich geladener Partikeloberflächen und Makromoleküle wird eine Adsorption nur bei hohen Ionenstärken, geringen Ladungsmengen des Polyelektrolyten und attraktiven nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen beobachtet (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen) [136, 156, 157].

*- Effekt VIII: Einfluss des pH-Wertes der Porenlösung auf die Polyelektrolytadsorption*

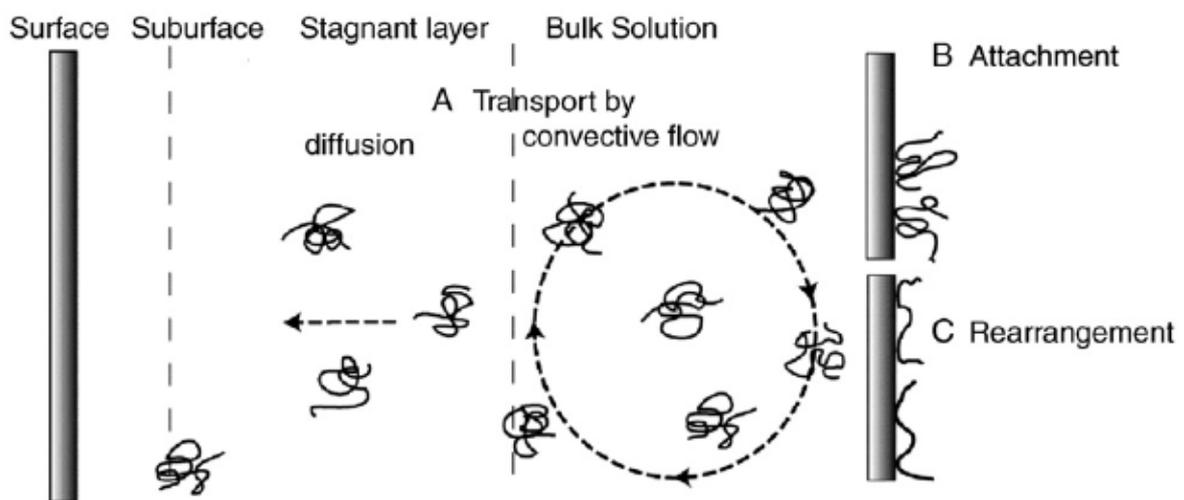
Der pH-Wert der Porenlösung beeinflusst sowohl die Oberflächenladung des Substrats als auch Lösungsstruktur und Ladungsmenge des Polyelektrolyten (vgl. **Abbildung 32**). Bei gegebenem pH-Wert hängt die adsorbierte Menge an Polymer und die Adsorptionskonformation von der Ladungsdifferenz bzw. der Stärke der elektrostatischen Anziehung zwischen Substrat und entgegengesetzt geladenem Polyelektrolyt ab. Je höher die Ladungsdifferenz zwischen Polymer und Substrat, umso höher die adsorbierte Menge an Polymer und desto dünner und dichter gepackt die sich ausbildende Polymerschicht. Der Anteil an „train“-adsorbierenden Segmenten nimmt mit zunehmender elektrostatischer Anziehung zwischen Polyelektrolyt und Substrat zu. Dieser Trend ist

allerdings nur für rein elektrostatisch begünstigte Adsorptionsprozesse gültig. So können beispielsweise bei niedrigen pH-Werten, trotz gleicher Ladungen von Substrat und Polyelektrolyt, erhebliche Mengen an Polymer über Wasserstoffbrückenbindungen adsorbieren [144].

**2.6.1.3. Zeitlicher Verlauf des Adsorptionsprozesses**

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an Grenzflächen zwischen festen und flüssigen Phasen handelt es sich um einen Prozess, der aus drei aufeinander folgenden Schritten besteht (siehe **Abbildung 33**):

- A) Transport des Makromoleküls von der Porenlösung zur Oberfläche
- B) Anlagerung des Makromoleküls an die Oberfläche
- C) Reorganisationsprozesse der adsorbierten Makromoleküle auf der Oberfläche



**Abbildung 33:** Schematische Darstellung der Vorgänge während des Adsorptionsprozesses von Polyelektrolyten auf einer Oberfläche: (A) Transport zur Oberfläche, (B) Anlagerung an die Oberfläche, (C) Reorganisation [147]

Nachdem jeder Teilprozess abgeschlossen ist, liegt das thermodynamische Adsorptionsgleichgewicht ab einem bestimmten Zeitpunkt vor. Das System befindet sich dann im thermodynamisch stabilsten Zustand. Ist mindestens ein Teilprozess der Adsorption noch nicht beendet, wird die Adsorption kinetisch kontrolliert. Ausschlaggebend für die kinetische Kontrolle des Adsorptionsprozesses ist der jeweils langsamste Prozess. Falls die Diffusion der Polyelektrolyte zur Oberfläche langsamer als deren Anlagerung auf der Oberfläche ist, ist die Adsorptionsrate transportlimitiert. Findet die Diffusion schneller statt als die Anlagerung der Polyelektrolyte auf der Oberfläche, wird die Adsorptionsrate hingegen durch die Kinetik des Anlagerungsprozesses bestimmt. Ob der Diffusions- oder der Anlagerungsprozess langsamer ist, hängt von zahlreichen Faktoren wie z.B. der Größe des Polymers, der Oberflächenbelegung des Substrats an Adsorbat und der Ionenstärke sowie der Viskosität der Lösung ab:

*- Einfluss der Größe eines Makromoleküls auf die Adsorptionskinetik*

Der Zusammenhang zwischen dem hydrodynamischen Radius eines zur Oberfläche diffundierenden Makromoleküls und dem Diffusionskoeffizienten ( $D$ ) bei einer bestimmten Temperatur ist über die *Stokes-Einstein-Gleichung* gegeben (siehe **Gleichung 9**) [158].

**Gleichung 9:** 
$$D = \frac{k_B T}{6 \mu R_H}$$

Mit steigender Viskosität der Lösung ( $\mu$ ) und zunehmendem hydrodynamischen Radius ( $R_H$ ) des Polymers wird der Diffusionskoeffizient geringer, d.h. die Diffusionsrate der Makromoleküle zur Oberfläche nimmt ab. Die Kinetik des Adsorptionsprozesses wird mit steigendem Molekulargewicht der Polymere in zunehmendem Maße transportlimitiert [159]. Wegen ihres hohen Diffusionskoeffizienten adsorbieren niedermolekulare Polymere zunächst bevorzugt auf der Partikeloberfläche. Die Affinität von Polyelektrolyten zur Oberfläche steigt hingegen mit zunehmender Molmasse der Polymere, da eine höhere Anzahl von Ankergruppen innerhalb der Polymerkette zur Adsorption auf der Partikeloberfläche zur Verfügung steht. Hochmolekulare Polymere sind daher in der Lage, bereits adsorbierte niedermolekulare Polymere von der Oberfläche zu verdrängen [160].

*- Einfluss der Oberflächenbelegung des Substrats auf die Adsorptionskinetik*

Bei niedriger Oberflächenbelegung des Substrats an Adsorbat ist die Adsorptionskinetik transportlimitiert. In diesem Fall adsorbieren alle auf der Oberfläche ankommenden Makromoleküle sofort auf den zahlreichen zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätzen der Partikeloberfläche. Mit steigender Oberflächenbelegung werden die sterischen bzw. elektrostatischen abstoßenden Kräfte zwischen adsorbierenden und bereits adsorbierten Makromolekülen größer. Die Anlagerung weiterer Polyelektrolyte auf die Oberfläche wird folglich verlangsamt. Die Adsorptionskinetik wird dann über den Anlagerungsprozess auf der Oberfläche bestimmt [142].

*- Einfluss der Ionenstärke der Porenlösung auf die Adsorptionskinetik*

Bei niedriger Ionenstärke der Porenlösung ist die Affinität von Polyelektrolyten zur entgegengesetzt geladenen Oberfläche hoch (starke elektrostatische Anziehung). Gleichzeitig ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Polymere zur Oberfläche wegen des großen hydrodynamischen Radius der Polyelektrolyte gering. Folglich ist die Adsorptionskinetik bei niedriger Ionenstärke der Porenlösung in der Regel transportlimitiert. Mit steigender Ionenstärke nimmt der hydrodynamische Radius der Polyelektrolyte ab. Daraus resultiert eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit der Polymere zur Oberfläche. Die Adsorptionsrate nimmt folglich mit steigender Ionenstärke zu [161].

Bei hoher Ionenstärke der Lösung ist die Affinität der Polyelektrolyte zur Oberfläche gering (schwache elektrostatische Anziehung). Die Adsorptionskinetik wird nun durch die Geschwindigkeit der Anlagerung der Makromoleküle auf der Oberfläche bestimmt. Die Adsorptionsrate sinkt mit steigender Ionenstärke der Porenlösung, da die elektrostatische Anziehung zwischen Polyelektrolyt und Substrat geringer wird. Zusätzlich verlangsamt die kompetitive Adsorption mit gleichgeladenen Ionen die Adsorption der Makromoleküle auf der Substratoberfläche [142].

In den meisten Fällen der Polyelektrolytadsorption auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen ist der Umlagerungsprozess der adsorbierten Makromoleküle mit Abstand der langsamste Prozess. Die Geschwindigkeit dieses Reorganisationsprozesses ist hauptsächlich von der Stärke der elektrostatischen Affinität des Polyelektrolyten zum

Substrat abhängig. Je stärker diese elektrostatische Wechselwirkung, umso stabiler sind die bereits bestehenden Bindungen des Polymers zur Oberfläche und umso langsamer verläuft die Relaxation zum Gleichgewichtszustand. Im Fall einer starken elektrostatischen Wechselwirkung, insbesondere bei niedriger Ionenstärke der Porenlösung, kann die Reorganisation der Polymere auf der Oberfläche zum Gleichgewichtszustand sogar bis zu 30 Jahre dauern [162, 163]. Aufgrund der starken elektrostatischen Anziehung von Polyelektrolyt und Substrat wird eine elektrostatische Barriere für adsorbierende Makromoleküle aufgebaut. Erst durch die langsam fortschreitende Reorganisation und Desorption der bereits adsorbierten Polymermoleküle auf der Partikeloberfläche können weitere Makromoleküle auf der Oberfläche adsorbieren. Auf Grund der starken elektrostatischen Anziehung der Polymerankergruppen zum Substrat und der daraus resultierenden langsamen Umlagerung der adsorbierten Makromoleküle auf der Partikeloberfläche handelt es sich bei der Polyelektrolytadsorption in den überwiegenden Fällen um einen irreversiblen oder nur teilweise reversiblen Prozess. Dies bedeutet, dass das thermodynamische Gleichgewicht innerhalb des Zeitraumes in dem das Experiment abläuft, noch nicht vollständig erreicht ist. Dieses Verhalten wurde durch Desorptions- und Austauschexperimente beobachtet [147] [154]. Die adsorbierten Makromoleküle befinden sich auf der Partikeloberfläche in einem energetisch metastabilen Zustand. Da der Reorganisationsprozess unter Umständen sehr viel Zeit benötigt und sich das Gesamtsystem während dieses Zeitraumes nur langsam verändert, spricht man von einem quasistationären thermodynamischen Gleichgewicht.

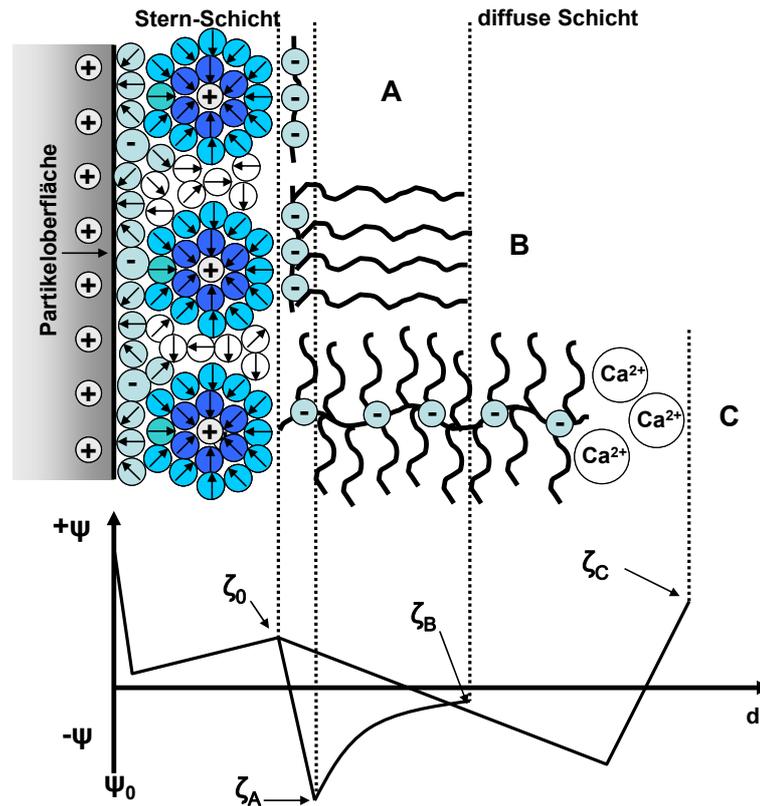
### **2.6.2. Adsorption und Zeta-Potential kolloidaler Partikel**

Die Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen verändert in der Regel das Zeta-Potential der Partikel in Suspension. Die Scherebene, an der das Zeta-Potential gemessen wird, entfernt sich mit zunehmender Adsorption von der Partikeloberfläche. Durch eine oszillierende Bewegung der Flüssigkeit (elektroakustisches Verfahren) wird die diffuse Ionenschicht von der adsorbierten Polymerschicht abgestripen. Die sich ausbildende Potentialdifferenz zwischen *Stern*-Schicht und diffuser Schicht unterscheidet sich von derjenigen der unbelegten Oberfläche. Auf diese Weise verändert sich das Zeta-Potential mit steigender Oberflächenbelegung des Substrats an Polymer. Ist die maximale

Sättigungsadsorption erreicht, findet keine weitere Verschiebung der Scherebene mehr statt und das gemessene Zeta-Potential bleibt konstant.

Die Adsorption anionischer Polyelektrolyte führt in der Regel zu einer Veränderung des Zeta-Potentials in Richtung zu negativeren Werten, während die Adsorption positiver Polyelektrolyte das Zeta-Potential zu positiveren Werten verschiebt. Bei der Adsorption von Polyelektrolyten auf einer entgegengesetzt geladenen Oberfläche wird im Falle einer starken elektrostatischen Anziehung zwischen Substrat und Polyelektrolyt, insbesondere bei niedrigen Ionenstärken der Porenlösung, oftmals eine Umladung des Zeta-Potentials beobachtet [144, 146, 147, 154]. Die Adsorption anionischer Polyelektrolyte kann in Anwesenheit von multivalenten Kationen, die mit funktionalen anionischen Gruppen der adsorbierten Polymerschicht wechselwirken, das Zeta-Potential auch zu positiveren Werten verschieben. Dies wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Allylether-MSA-Copolymere in Zementleimsuspensionen bereits beobachtet [95, 164]. Der Grund für dieses Phänomen basiert auf der Fähigkeit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, mit den Carboxylatgruppen der adsorbierten Polymerschicht zu komplexieren. An der Scherebene befindet sich dann eine Schicht aus  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, die an die freien Carboxylatgruppen der adsorbierten Polymerschicht gebunden sind.

Die ungeladenen Seitenketten kammförmiger Polycarboxylate beeinflussen das Zeta-Potential ebenfalls in erheblichem Maße. Diese ragen in die Porenlösung und verschieben die Scherebene zu größeren Distanzen zur Partikeloberfläche [165, 166]. Im Unterschied zu linearen Polycarboxylaten wird folglich ein geringes Zeta-Potential nach vollständiger Adsorption gemessen [22]. In **Abbildung 34** ist der Potentialverlauf und die Verschiebung der Scherebene in Abhängigkeit der Molekülstruktur der adsorbierten anionischen Polyelektrolyte auf einer positiv geladenen Oberfläche schematisch dargestellt.



**Abbildung 34:** Potentialverlauf und Zeta-Potential im Falle (A) eines adsorbierten linearen Polyelektrolyten, (B) eines Polycarboxylats im „train“-Modus und (C) eines Polycarboxylat-Moleküls im „tail“-Modus in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf einer positiv geladenen Partikeloberfläche

Das Zeta-Potential spielt für die Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in Suspension eine entscheidende Rolle. Über den Betrag des Zeta-Potentials nach erfolgter Adsorption kann abgeschätzt werden, ob die Dispergierwirkung auf einen sterischen (geringes Zeta-Potential) oder elektrostatischen (hohes Zeta-Potential) Wirkmechanismus basiert (siehe Abschnitt 2.1.2). Eine Zunahme der Ionenstärke der Porenlösung bewirkt oftmals einen Übergang vom elektrostatischen zum sterischen Wirkmechanismus [146]. Eine hohe Ionenstärke in der Porenlösung der Suspension führt zur Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht und zur Anlagerung zahlreicher Gegenionen an die adsorbierte Polymerschicht. Aus diesem Grund wird an der Scherebene ein geringes Zeta-Potential gemessen und die Dispergierwirkung der Polyelektrolyte beruht auf einem sterischen Effekt [167]. Bei niedriger Ionenstärke ist die elektrochemische Doppelschicht weit in die Porenlösung ausgedehnt und es findet kaum Gegenionen Kondensation an der

adsorbierten Polymerschicht statt. Folglich wird ein hohes Zeta-Potential gemessen und die Dispergierwirkung basiert auf einem elektrostatischen Abstoßungseffekt.

### **2.6.3. Thermodynamische Triebkräfte der Adsorption**

Um einen tieferen Einblick in die Triebkräfte und Vorgänge des Adsorptionsprozesses von Polyelektrolyten auf geladenen anorganischen Oberflächen zu erhalten, ist eine thermodynamische Betrachtungsweise der Polyelektrolytadsorption unverzichtbar. Im Folgenden sollen nun die Grundlagen der Thermodynamik des Adsorptionsprozesses sowie unterschiedliche Verfahren zur Berechnung thermodynamischer Größen erörtert werden.

#### **2.6.3.1. Grundlagen zur Thermodynamik des Adsorptionsprozesses**

Die Enthalpie ( $H(0)$ ) und Entropie ( $S(0)$ ) eines Polyelektrolytmoleküls in Lösung unterscheidet sich von der Enthalpie ( $H(1)$ ) und Entropie ( $S(1)$ ) eines adsorbierten Polyelektrolytmoleküls. Beim Übergang eines Makromoleküls von der Porenlösung zum adsorbierten Zustand auf der Partikeloberfläche ändert sich somit die Enthalpie ( $\Delta H$ ) und die Entropie ( $\Delta S$ ) und damit die *Gibbs'sche* freie Energie ( $\Delta G$ ) des Gesamtsystems. Diese Änderung enthalpischer und entropischer Größen infolge Adsorption wird über die Thermodynamik beschrieben (siehe **Gleichungen 10 bis 12**).

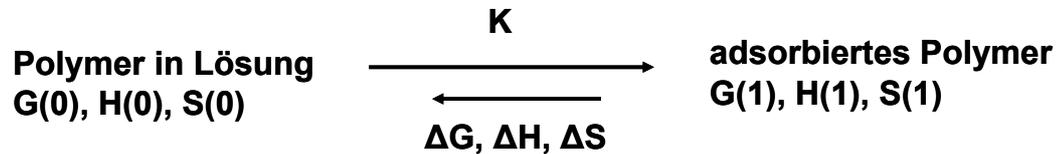
**Gleichung 10:**      $\Delta H = H(1) - H(0)$

**Gleichung 11:**      $\Delta S = S(1) - S(0)$

**Gleichung 12:**      $\Delta G = G(1) - G(0)$

Nach Diffusions- und Reorganisationsprozessen (siehe Abschnitt 2.6.1.2.) ist ein bestimmter Anteil der Polyelektrolyt-Moleküle in Lösung und im adsorbierten Zustand vorhanden. Adsorptions- und Desorptionsprozesse finden in gleichem Maße statt. Das System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht hängt

von  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  ab und wird über die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante  $K$  beschrieben (siehe **Abbildung 35**).



**Abbildung 35:** Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen gelösten und adsorbierten Makromolekülen

Die Abhängigkeit der *Gibbs'schen* freien Energie von der Gleichgewichtskonstante  $K$  kann mittels **Gleichung 13** beschrieben werden:

**Gleichung 13:**  $\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K$

Der Zusammenhang zwischen der Änderung der *Gibbs'schen* freien Energie ( $\Delta G$ ), Enthalpie ( $\Delta H$ ) und Entropie ( $\Delta S$ ) wird durch die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung beschrieben (**Gleichung 14**).

**Gleichung 14:**  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Die Adsorption von Polyelektrolyten auf anorganischen Oberflächen läuft dann freiwillig ab, wenn es sich um einen exergonischen Prozess handelt und  $\Delta G$  ein negatives Vorzeichen besitzt. Der Adsorptionsprozess läuft demnach spontan ab, falls Wärme freigesetzt wird ( $\Delta H < 0$ ) und/oder sich die Entropie des Gesamtsystems erhöht ( $\Delta S > 0$ ). Die Triebkraft der Adsorption von Polyelektrolyten kann somit enthalpisch, entropisch oder durch beide Größen begründet sein. Bei der Adsorption von Polyelektrolyten auf geladenen anorganischen Oberflächen gibt es verschiedene Prozesse und Wechselwirkungen, die einen Enthalpiegewinn bzw. Enthalpieverlust, sowie einen Entropiegewinn bzw. Entropieverlust des Gesamtsystems zur Folge haben können [29]:

- A)  $\Delta H < 0$ : Die elektrostatische Anziehung entgegengesetzter Ladungen zwischen Adsorptiv und Substrat setzt Wärme frei. Das Adsorbat befindet sich auf der Oberfläche in einem energetisch günstigeren Zustand als das Adsorptiv in Lösung.
- B)  $\Delta H > 0$ : Elektrostatische und sterische Abstoßung zwischen Adsorbat und Adsorptiv führen zu einem Enthalpiegewinn des Gesamtsystems. Das Adsorbat befindet sich in einem energetisch ungünstigeren Zustand als das Adsorptiv in Lösung. Es wird Energie bzw. eine Entropiezunahme benötigt, um diesen thermodynamisch unfreiwilligen Prozess zu ermöglichen.
- C)  $\Delta S < 0$ : Während sich das Makromolekül in Lösung frei bewegen kann (niedrige Ordnung), resultiert bei der Adsorption durch die Fixierung auf der Oberfläche ein erheblicher Verlust an Freiheitsgraden des adsorbierten Polyelektrolyten (hohe Ordnung). Folglich nimmt die Ordnung des Gesamtsystems zu und die Entropie ab.
- D)  $\Delta S > 0$ : Ein oftmals kaum beachtetes Phänomen ist eine Entropiezunahme bei der Adsorption von Polyelektrolyten. Ein Anstieg der Entropie kann aus der Freisetzung von Wassermolekülen und von Gegenionen des Substrats und/oder der Hydrathülle und Gegenionenwolke des Polyelektrolyten resultieren [168]. Die Überlappung der diffusen Schicht des Substrats und der Gegenionenwolke des Polyelektrolyten bei gegenseitiger Annäherung induziert eine Umordnung der elektrochemischen Doppelschicht [169]. Zahlreiche Ionen und Wassermoleküle werden in die Porenlösung freigesetzt. Diese wechselwirken nun nicht mehr mit dem elektrostatischen Feld des Polyelektrolyten und der elektrochemischen Doppelschicht des Substrats und sind somit frei beweglich. Die Entropie des Gesamtsystems steigt. Hydrophobe Wechselwirkungen sind eine weitere Möglichkeit, dass die Entropie bei der Adsorption eines Polyelektrolyten zunimmt [170, 171].

Gemäß der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung begünstigen die Prozesse A und D eine Adsorption der Polyelektrolyte auf der Substratoberfläche ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ). Bei den Prozessen B und C wird hingegen eine Adsorption verhindert ( $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$ ).

**2.6.3.2. Standardadsorptionsenthalpie und -entropie**

Die Standardadsorptionsenthalpie ( $\Delta H_0$ ), die Standardadsorptionsentropie ( $\Delta S_0$ ) sowie die *Gibbs'sche* freie Standardadsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) sind wichtige thermodynamische Größen, die die Triebkraft des Adsorptionsprozesses von Polyelektrolyten auf geladenen Oberflächen beschreiben. Im Unterschied zu den isothermen thermodynamischen Parametern (siehe Abschnitt 2.6.3.3) berücksichtigen diese thermodynamischen Standardgrößen keine Veränderung mit steigender Oberflächenbelegung des Substrats mit Polyelektrolyt [172]. Mit steigender Oberflächenbelegung werden im Falle einer inhomogenen Oberfläche zunächst die reaktiveren und mit fortschreitender Adsorption schließlich die weniger reaktiven Adsorptionsplätze mit Polymermolekülen besetzt. Zudem werden bei hohen Belegungsgraden der Oberfläche mit Polyelektrolyt Adsorptiv-Adsorbat-Wechselwirkungen immer bedeutender. Die thermodynamischen Standardgrößen beschreiben daher nur den Idealfall des Adsorptionsprozesses bei vollständiger Homogenität der Oberfläche des Substrats, sowie in Abwesenheit von Adsorptiv-Adsorbat-Wechselwirkungen. Dennoch liefern sie wichtige Aussagen über den generellen Trend der Thermodynamik des Adsorptionsprozesses.

$\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  sind experimentell durch temperaturabhängige Adsorptionsmessungen über die lineare *Langmuir*-Auftragung und anschließender *Van't Hoff*-Auftragung zugänglich [29, 173-176]. Alternativ kann  $\Delta G_0$  über pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen mittels der *Pradip*-Gleichung bestimmt werden [177]. Ein Überblick über die verschiedenen experimentellen Möglichkeiten zur Bestimmung der thermodynamischen Standardgrößen ist in **Tabelle 6** dargestellt.

**Tabelle 6:** Überblick über experimentelle Verfahren zur Bestimmung der thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  von Adsorptionsprozessen

thermodynamische Standardgrößen	temperaturabhängige Adsorptionsmessungen: lineare <i>Langmuir</i> - und <i>Van't Hoff</i> -Auftragung	pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen: <i>Pradip</i> -Gleichung
$\Delta G_0$	ja	ja
$\Delta H_0$	ja	nein
$\Delta S_0$	ja	nein

- Bestimmung von  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  und  $\Delta G_0$  aus den Langmuir-Adsorptionsisothermen

Um  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  sowie  $\Delta G_0$  zu erhalten, müssen zunächst mehrere Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt werden. Aus diesen Adsorptionsisothermen lassen sich mittels der linearen *Langmuir*-Auftragung (siehe **Gleichung 15**) die *Langmuir*-Adsorptionsgleichgewichtskonstanten ( $K$ ) für jede Temperatur bestimmen. Dazu sind zunächst die Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung ( $C_{eq}$ ) und die adsorbierte Menge an Polymer ( $Q_{ads}$ ) anhand von temperaturabhängigen Adsorptionsmessungen zu ermitteln.

**Gleichung 15:** 
$$\frac{C_{eq}}{Q_{ads}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{K Q_{max}}$$

Durch lineare Auftragung von  $C_{eq}/Q_{ads}$  gegen  $C_{eq}$  erhält man die Steigung der Geraden  $a$  gemäß **Gleichung 16**:

**Gleichung 16:** 
$$a = \frac{1}{Q_{max}}$$

$Q_{max}$  entspricht dabei der Sättigungsadsorption beim Erreichen des Plateaus der Adsorptionsisotherme. Sie wird gemäß **Gleichung 16** ermittelt. Für den Schnittpunkt mit der y-Achse  $b$  erhält man:

**Gleichung 17:** 
$$b = \frac{1}{K Q_{max}}$$

Entsprechend **Gleichung 17** kann  $K$  bestimmt werden. Diese Berechnungen werden für jede gemessene Adsorptionsisotherme durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit von  $K$  wird durch die *Van't Hoff*-Gleichung beschrieben. Durch die lineare *Van't Hoff*-Auftragung von  $\ln K$  gegen  $1/T$  gemäß **Gleichung 18** sind nunmehr die thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  zugänglich.

**Gleichung 18:** 
$$\ln K = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT}$$

Für die Steigung der Geraden  $a$  erhält man:

**Gleichung 19:** 
$$a = - \frac{\Delta H_0}{R}$$

Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse  $b$  folgt:

**Gleichung 20:** 
$$b = \frac{\Delta S_0}{R}$$

Mit Hilfe der **Gleichungen 19** und **20** können somit  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  ermittelt werden. Die Berechnung der *Gibbs'schen* freien Standardadsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) erfolgt durch Einsetzen von  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  in die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (siehe **Gleichung 14**:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ ).

- *Bestimmung von  $\Delta G_0$  aus pH-abhängigen Zeta-Potentialmessungen mittels Pradip-Gleichung*

Die Oberflächenladung und damit das Zeta-Potential von Partikeln in Suspension ist vom pH-Wert abhängig (siehe Abschnitt 2.3.1). Bei einem bestimmten pH-Wert besitzt die Partikeloberfläche keine Ladung und das Zeta-Potential ist null. Dieser pH-Wert wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet. Die Adsorption von Polyelektrolyten auf einer geladenen Oberfläche bewirkt eine Verschiebung des IEP. Diese Verschiebung ( $\Delta \text{pH}_{\text{IEP}}$ ) ist gemäß der *Pradip*-Gleichung (siehe **Gleichung 21**) abhängig von der Konzentration des Polyelektrolyts ( $c_0$ ) und von  $\Delta G_0$ , ein Maß für die Affinität des Polyelektrolyts zur Oberfläche. Die Berechnung von  $\Delta G_0$  erfolgt durch Bestimmung des IEP der Partikel in Suspension bei konstanter Temperatur in An- sowie in Abwesenheit des Polymers bei gegebener Konzentration [177].

**Gleichung 21:** 
$$\Delta \text{pH}_{\text{IEP}} = 1,0396 c_0 e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

### 2.6.3.3. Isostere Adsorptionsenthalpie und -entropie

Im Gegensatz zu den thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  berücksichtigen die isosteren thermodynamischen Größen, dass mit steigender Oberflächenbelegung des Substrats an Polyelektrolyt eine Veränderung von  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  eintritt. Die isostere *Gibbs'sche* freie Adsorptionsenergie ( $\Delta G_{\text{isoster}}$ ), die isostere Adsorptionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{isoster}}$ ) sowie die isostere Adsorptionsentropie ( $\Delta S_{\text{isoster}}$ ) beziehen sich jeweils auf eine bestimmte konstante Menge an adsorbiertem Polyelektrolyt auf der Oberfläche ( $Q_{\text{ads}} = \text{konst.}$ ). Da sich die isosteren thermodynamischen Größen in der Regel

mit steigender Belegung der Oberfläche an Polyelektrolyt verändern, werden folglich für jede Belegung auch unterschiedliche isostere thermodynamische Größen erhalten. Zur experimentellen Bestimmung von  $\Delta G_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta H_{\text{isoster}}$  und  $\Delta S_{\text{isoster}}$  müssen zunächst temperaturabhängige Adsorptionsmessungen durchgeführt werden. Anhand der ermittelten Adsorptionsisothermen wird dann die Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung  $(C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  bei konstanter adsorbierter Menge an Polymer ( $Q_{\text{ads}} = \text{konst.}$ ) für jede Temperatur berechnet. Der Zusammenhang von  $(C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  und  $\Delta H_{\text{isoster}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei gleicher adsorbierter Menge an Polymer wird durch die modifizierte *Clausius-Clapeyron*-Gleichung beschrieben (**Gleichung 22**) [172, 173, 178, 179].

**Gleichung 22:** 
$$\frac{\Delta H_{\text{isoster}}}{R} = \frac{d \ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}}{d(1/T)}$$

Alternativ erhält man durch Einsetzen von  $\ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  in die Gleichung nach *Van't Hoff* (siehe **Gleichung 18**) die **Gleichung 23**:

**Gleichung 23:** 
$$\ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}} = \ln \left( \frac{1}{K_{\text{isoster}}} \right) = -\ln K_{\text{isoster}} = \frac{\Delta H_{\text{isoster}}}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{isoster}}}{R}$$

Durch lineare Auftragung von  $\ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  gegen  $1/T$  erhält man für die Steigung  $a$ :

**Gleichung 24:** 
$$a = \frac{\Delta H_{\text{isoster}}}{R}$$

Der Abschnitt mit der y-Achse ( $b$ ) ist folglich:

**Gleichung 25:** 
$$b = -\frac{\Delta S_{\text{isoster}}}{R}$$

Mit Hilfe der **Gleichungen 24** und **25** kann somit  $\Delta H_{\text{isoster}}$  und  $\Delta S_{\text{isoster}}$  für jeweils eine konstante Oberflächenbelegung berechnet werden. Die Bestimmung von  $\Delta G_{\text{isoster}}$  erfolgt durch Einsetzen von  $\Delta H_{\text{isoster}}$  und  $\Delta S_{\text{isoster}}$  in die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung.

## 2.7. Adsorption von Polycarboxylaten auf Zement und CaCO<sub>3</sub>

Für die Adsorption von Polycarboxylaten, die anionische Polyelektrolyte darstellen, gelten alle in Abschnitt 2.6 bereits beschriebenen Merkmale der Polyelektrolytadsorption auf geladenen anorganischen Oberflächen. In diesem Abschnitt sollen speziell die Einflussgrößen auf die Adsorption von Polycarboxylaten mit ungeladenen PEO-Seitenketten an Klinkerphasen und frühen Hydratationsprodukten des Zements und auf CaCO<sub>3</sub>-Oberflächen beschrieben werden.

### - Adsorption auf der Zementkornoberfläche:

Wegen der hohen Ionenstärke der Zementleimsuspension ist die elektrostatische Anziehung von Polycarboxylaten zu positiven Teilbereichen der Zementkornoberfläche gering. Die adsorbierten Mengen kammförmiger Polycarboxylate mit ungeladenen PEO-Seitenketten auf Zementkornoberflächen sind verglichen mit Polykondensaten oder linearen Polycarboxylaten wesentlich geringer [66, 180]. Die PEO-Seitenketten induzieren durch sterische Hinderung eine Abschwächung der elektrostatischen Anziehung der COO<sup>-</sup>-Gruppen der Hauptkette zur Partikeloberfläche. Die Kontaktpunkte der Polymersegmente zur Oberfläche sind gering. Auf diese Weise wird die Desorption der Polycarboxylat-Makromoleküle in Anwesenheit von multivalenten Anionen wie z.B. Sulfat oder von anionischen organischen Molekülen und Polymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge begünstigt [181]. Eine steigende Ionenstärke und Sulfatkonzentration in der Porenlösung führt in den meisten Fällen zu einer Abnahme der adsorbierten Menge an Polycarboxylat [40, 182, 183]. Einzige Ausnahme stellt die Zugabe von Calciumsalzen zur Zementleimsuspension dar. Die Adsorption von Polycarboxylaten steigt in diesem Fall. Dies ist auf die Verringerung der Sulfatkonzentration in der Porenlösung durch die Ausfällung von Gips zurückzuführen [35] [182]. Auf Grund der geringen Affinität der Polycarboxylate zur Zementkornoberfläche und der Abnahme der Adsorption mit steigender Ionenstärke in der Porenlösung befindet man sich im „screening reduced adsorption regime“ (siehe Abschnitt 2.6.1.2). Folglich nimmt mit zunehmender anionischer Ladungsmenge die Adsorption von Polycarboxylaten in der Regel zu [37, 38, 66]. Die Affinität der Polycarboxylate zur Oberfläche steigt demnach mit zunehmender anionischer Ladungsmenge (siehe Abschnitt 2.6.1.2). Während eine hohe anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate (niedrige Seitenkettendichte, kurze Seitenketten) zu einer dünnen

und dicht gepackten adsorbierten Polymerschicht führt, wird im Fall einer niedrigen anionischen Ladungsmenge (hohe Seitenkettendichte, lange Seitenketten) eine weniger dichte, dafür aber weit in die Porenlösung ragende adsorbierte Polymerschicht beobachtet [38] (vgl. **Abbildung 31**).

In zahlreichen Arbeiten stellte man fest, dass verschiedene Zemente und Zementphasen unterschiedliche Mengen an Polycarboxylat-Fließmitteln adsorbieren können. *Yoshioka et al.* beobachteten in stark verdünnter wässriger Suspension eine höhere Adsorption von Polycarboxylaten auf aluminatischen ( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ) als auf silikatischen Zementklinkerphasen ( $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ) [116]. Dieser experimentelle Befund korreliert auch mit der Zunahme der Adsorption von Polycarboxylaten bei steigendem  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalt von Zement [184, 185]. Eine besonders hohe Adsorption von Polycarboxylaten wurde für das frühe Hydratationsprodukt Ettringit gefunden [20, 42, 107].

Polycarboxylate sind allerdings nicht nur in der Lage auf der Zementkornoberfläche zu adsorbieren, sondern auch in lamellare Zwischenschichten von Monosulfat und C-A-H-Hydratphasen einzulagern. Diese Interkalation der Fließmittelmoleküle führt zur Bildung von Organomineralphasen. Mittels XRD-Messungen und Elementaranalyse konnte nachgewiesen werden, dass die Interkalation von Polycarboxylat-Molekülen in diese lamellaren Zwischenschichten mit zunehmender Seitenkettendichte und -länge abnimmt. Die Interkalation ist ein unerwünschter Prozess, da hohe Mengen an Fließmittel verbraucht werden. Für den Adsorptionsprozess und für die daraus resultierende sterische Dispergierwirkung stehen sie folglich nicht mehr zur Verfügung [186-188].

#### *- Adsorption auf $\text{CaCO}_3$ -Oberflächen:*

Im Unterschied zu Zementleimsuspensionen liegt in  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen nur eine sehr geringe Ionenstärke vor. Die elektrostatische Anziehung der anionischen Polycarboxylat-Moleküle zur positiv geladenen Oberfläche ist daher hoch (siehe Abschnitt 2.6.1.2). Die Ladungsneutralisation der positiv geladenen  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche wird mit abnehmender anionischer Ladungsmenge erst bei höheren adsorbierten Polymermengen erreicht. Im Falle dieser starken elektrostatischen Wechselwirkung sollte laut kolloidchemischer Überlegungen daher die adsorbierte Menge an Polycarboxylat mit abnehmender

anionischer Ladungsmenge zunehmen. Dieses Verhalten wurde in MgO-Suspensionen bei niedriger Ionenstärke bereits beobachtet [74]. Zum Adsorptionsmechanismus und zum Zusammenhang zwischen adsorbierter Menge an Polycarboxylat und dessen Molekülstruktur auf CaCO<sub>3</sub>-Partikeln in wässriger Suspension ist in der Literatur allerdings noch wenig bekannt.

In einigen Arbeiten wurde eine Abnahme der Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in CaCO<sub>3</sub>-Suspensionen mit zunehmender Seitenkettenlänge festgestellt [35, 189, 190]. Über den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Adsorption gibt es unterschiedliche Ergebnisse. Während *Sakai et al.* eine Abnahme der adsorbierten Menge an Polymer mit steigender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere beobachteten [5, 6], wurde laut neueren Untersuchungen eine Zunahme der adsorbierten Menge an Polymer mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere experimentell bestimmt [191]. Es ist bekannt, dass organische Moleküle wie Benzoat, Glutamat, Citrat und Tartrat hauptsächlich entropisch gesteuert auf der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche in alkalischer wässriger Suspension adsorbieren [192]. Die Adsorption dieser Moleküle auf der Substratoberfläche beruht auf der Bildung von Ca<sup>2+</sup>-Carboxylat-Oberflächenkomplexen [99]. Auf diese Weise wird die Adsorption von Polycarboxylaten hauptsächlich von der Anzahl an kationischen –Ca<sup>+</sup>-Gruppen auf der Calcitoberfläche beeinflusst (siehe Abschnitt 2.4). Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Porenlösung führen demnach zu einer Zunahme [191], multivalente Anionen wie CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> hingegen zu einer Verringerung der Adsorption von Polycarboxylaten [6].

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Allylether-MSA-Copolymere wurden in unterschiedlichen Molekülarchitekturen synthetisiert und über wässrige GPC charakterisiert. Die Bestimmung der Lösungsstruktur der Copolymere erfolgte nach *Gay* und *Burchard*. Über Strömungspotentialmessung und Messung der anionischen Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere wurde das elektrokinetische Verhalten der Fließmittel in Abhängigkeit vom pH und der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in Lösung charakterisiert. Anschließend wurde die Adsorption und Dispergierwirkung der Copolymere auf  $\text{CaCO}_3$  in Abhängigkeit der Molekülstruktur und der Zusammensetzung der Porenlösung untersucht. Über thermodynamische Untersuchungen konnte die Triebkraft des Adsorptionsprozesses der Copolymere auf  $\text{CaCO}_3$  aufgeklärt werden. Die Dispergierwirkung und Adsorption der Polycarboxylate in Abhängigkeit ihrer Molekülstruktur wurde zudem auf Portlandzement untersucht und mit  $\text{CaCO}_3$  verglichen. Der Zusammenhang zwischen Adsorptionskonformation und dispergierender Wirkung der Allylether-MSA-Copolymere in Zementleimsuspension konnte über Zeta-Potential-Messungen, Berechnung der maximalen Oberflächenbelegung und Berechnung von interpartikulären Potentialkurven beschrieben werden.

#### 3.1. Synthese und Charakterisierung der Allylether-MSA-Copolymere

Zunächst werden die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Allylether-MSA-Copolymere beschrieben. Anschließend wird deren Lösungsstruktur mittels aus der GPC gewonnener Daten gemäß dem Modell nach *Gay* berechnet. Der Einfluss von Gegenionen auf das elektrokinetische Verhalten der Polycarboxylate in Lösung wird anhand von Messungen des Strömungspotentials und von Polyelektrolyttitrationen diskutiert. Diese Experimente bilden die Grundlage für das Verständnis der Wechselwirkung dieser Polycarboxylate mit der Zementkornoberfläche bzw. mit der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche in wässriger Suspension.

### 3.1.1. Herstellverfahren für anionische Allylether-MSA-Copolymere

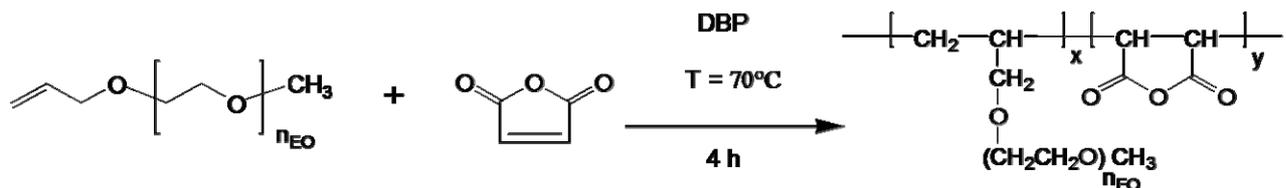
Die Synthese von anionischen Allylether-MSA-Copolymeren erfolgt mittels radikalischer Copolymerisation von MSA mit  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol. Das Allylether-Monomer kann dabei in unterschiedlichen Kettenlängen eingesetzt werden ( $n_{EO} = 7, 10, 23, 34, 70, 90, 130$ ). Da weder MSA noch die Allylether-Monomere mit sich selbst homopolymerisieren, entstehen streng alternierende Copolymere (Monomerabfolge: ABAB...) [32, 33, 193]. Aus diesem Grund besitzen diese Copolymere eine sehr hohe Seitenkettendichte. Wegen der geringen Reaktivität des Allylether-Monomers werden generell niedrige Molmassen erhalten. Im Falle von sterisch anspruchsvollen Allylether-Monomeren mit langen PEO-Ketten kann als Nebenreaktion die degradative Kettenübertragung unter Bildung des stabilen  $\alpha$ -Allylradikals auftreten (siehe Abschnitt 2.1.1). Dies kann zu geringen Umsätzen führen. Durch die Wahl des Lösungsmittels, der verwendeten Initiatorkonzentration und der Zahl an EO-Einheiten im Allylether-Monomer kann die Molekülstruktur dieser Polycarboxylate gezielt variiert werden.

Als Lösungsmittel fungierte entweder Wasser oder das bei der verwendeten Polymerisationstemperatur von 70°C flüssige Allylether-Monomer. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit durchgeführten Syntheserouten für die Substanzpolymerisation und für die Polymerisation in wässriger Lösung vorgestellt:

#### *- Radikalische Copolymerisation in Substanz*

Bei der Polymerisation in Substanz werden das flüssige Allylether-Monomer und das MSA bei 70°C vorgelegt. Das Molverhältnis von Allylether-Monomer zu MSA betrug 1:1. Während der Polymerisation wird das Reaktionsgemisch mit Stickstoff gespült. Als Initiator wird festes Dibenzoylperoxid (DBP) eingesetzt. Dieses wird dem Reaktionsgemisch zu einem Drittel zum Start der Polymerisation zugesetzt. Der Rest wird in regelmäßigen Abständen über 90 Minuten hinzugefügt. Die für das jeweilige synthetisierte Polycarboxylat verwendete Initiatormenge ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.1.1) angegeben. Nach der Initiatorzugabe werden weitere 2 h bei 70°C und 0,5 h bei 90°C gerührt und anschließend die doppelte Menge des Volumens des Reaktionsgemisches an Wasser zugegeben. Die Polycarboxylatlösung wird schließlich

mit 4 mol/L NaOH-Lösung auf pH 7 neutralisiert. Der Feststoffgehalt beträgt zwischen 20-30%. Die Polycarboxylatlösungen sind schwach gelblich bis braun gefärbt und weisen keinen besonderen Geruch auf. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Synthesen findet sich in Abschnitt 5.1.1. **Abbildung 36** zeigt schematisch die Reaktionsgleichung zur Polymerisation in Substanz:



**Abbildung 36:** Polymerisation von MSA mit  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykol in Substanz

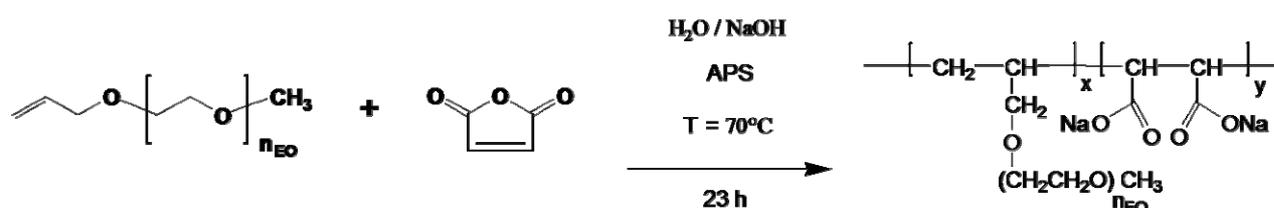
Generell verläuft die Polymerisation in Substanz im Vergleich zu derjenigen in wässriger Lösung schnell (innerhalb von 4 h). Sie führt bei hohen Umsätzen zu Polycarboxylaten mit langen Hauptketten und breiten Molmassenverteilungen. Dieses Phänomen kann auf den *Trommsdorff-Norrish-Effekt* zurückgeführt werden. Aufgrund der hohen Viskosität der Allylether-Monomere bzw. der entstehenden Makromoleküle während der Polymerisation in Substanz wird die Diffusion der Makroradikale zueinander und folglich die Abbruchreaktionen verlangsamt. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der niedermolekularen Monomere zu den Makroradikalen führt zu einer fortschreitenden Polymerisation ohne Abbruchreaktionen. Der Polymerisationsgrad ist aus diesem Grund hoch. Gleichzeitig werden im Laufe der Polymerisation ständig neue Makroradikale gebildet. Es entsteht eine breite Molmassenverteilung.

Je länger die PEO-Seitenkette des Allylether-Monomers, umso langsamer verläuft die Polymerisation und umso höher ist die Initiatorkonzentration zu wählen, um einen ausreichenden Umsatz innerhalb von 4h zu gewährleisten. Bei hohen Kettenlängen der Allylether-Monomere ( $n_{EO} > 34$ ) erfolgt unabhängig von der verwendeten Initiatorkonzentration kein quantitativer Umsatz. Die Hauptkettenlänge der synthetisierten Polycarboxylate wird kaum von der verwendeten Initiatorkonzentration, sondern ausschließlich von der Kettenlänge des Allylether-Monomers beeinflusst. Dabei gilt: Je höher der Polymerisationsgrad an EO-Einheiten des Allylether-Monomers, umso kürzer die entstehende Hauptkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere. Diese Phänomene sind mit der abnehmenden Reaktivität der Allylether-Monomere mit steigender PEO-

Kettenlänge zu erklären. Durch die Verknäuelung der ungeladenen PEO-Kette ist die Doppelbindung der Allylether-Monomere nicht frei zugänglich. Die sterische Abschirmung der Doppelbindung wird mit steigender PEO-Kettenlänge größer. Dadurch sinkt die Reaktivität der Allylether-Monomere. Während bei kurzer PEO-Kette die Polymerisation kinetisch gegenüber der degradativen Kettenübertragung bevorzugt ist, gewinnt mit steigender PEO-Kettenlänge ( $n_{EO} > 34$ ) die degradative Kettenübertragung als Konkurrenzreaktion unter Bildung eines stabilen  $\alpha$ -Allylradikals zunehmend an Bedeutung. Folglich sinkt mit zunehmender PEO-Kettenlänge des Allylether-Monomers die Geschwindigkeit der Polymerisation, der Polymerisationsgrad wie auch der Umsatz.

#### - Radikalische Copolymerisation in wässriger Lösung

Bei der Polymerisation in wässriger Lösung wird das Allylether-Monomer mit der doppelten Menge an entionisiertem Wasser vorgelegt und MSA zugegeben. Das Molverhältnis von Allylether-Monomer zu MSA beträgt 1:1. Die Polymerisation erfolgt unter Stickstoffatmosphäre und bei einer Temperatur von 70°C. Die wässrige Initiatorlösung aus Ammoniumperoxodisulfat oder Natriumperoxodisulfat wird innerhalb von 2 h kontinuierlich zugegeben. Durch die eingesetzte Menge an Initiator kann gezielt die Hauptkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere gesteuert werden. Die für das jeweilige synthetisierte Polycarboxylat verwendete Initiatormenge ist in Abschnitt 5.1.1 angegeben. Die Polymerisation erfolgt über einen Zeitraum von 23 h. Nach beendeter Synthese wird mit 4 mol/L NaOH-Lösung auf pH 7 neutralisiert. Der Feststoffgehalt beträgt ca. 20-25%. Die Polycarboxylatlösungen sind farblos bis schwach gelblich gefärbt und besitzen keinen besonderen Geruch. Eine genaue Beschreibung der einzelnen Synthesen findet sich in Abschnitt 5.1.1. Die Reaktionsgleichung zur Polymerisation in wässriger Lösung ist in **Abbildung 37** schematisch dargestellt:



**Abbildung 37:** Polymerisation von MSA mit  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykol in wässriger Lösung

Bei der Polymerisation in wässriger Lösung werden generell niedrigere Molmassen und engere Molmassenverteilungen beobachtet, da aufgrund der verminderten Viskosität des Reaktionsgemisches der bereits beschriebene *Trommsdorff-Norrish*-Effekt nicht auftritt. Die Reaktivität der Monomere wird wegen der höheren Verdünnung im Reaktionsgemisch zusätzlich erniedrigt. Daher werden längere Reaktionszeiten zum Erreichen des maximalen Umsatzes benötigt. Die außerordentlich geringe Reaktivität der Monomere in wässriger Lösung führt zu einer kinetischen Begünstigung der degradativen Kettenübertragung gegenüber der Polymerisation. Wie auch im Falle der Polymerisation in Substanz, wird mit steigender PEO-Kettenlänge des Allylether-Monomers die degradative Kettenübertragung gegenüber der Polymerisation bevorzugt. Aus diesen Gründen können nur Allylether-Monomere mit  $n_{EO} \leq 34$  mit MSA in wässriger Lösung copolymerisiert werden. Die Molmasse kann über die Initiatorkonzentration gesteuert werden. Dabei gilt: Je höher die Initiatorkonzentration desto niedriger die Molmassen. Bei längeren PEO-Ketten findet, unabhängig von der gewählten Initiatorkonzentration, keine Polymerisation mehr statt.

Die Reinigung sämtlicher Polycarboxylate erfolgte mittels kontinuierlicher Dialyse in regenerierten Cellulosemembranen (MWCO 6.000-8.000 Da). Für die weiteren Untersuchungen wurden 14 strukturell unterschiedliche und dialysierte Polycarboxylate mit hohem Umsatz und möglichst geringer Polydispersität (PDI) ausgewählt. In **Tabelle 7** sind die aus der GPC erhaltenen wichtigsten polymerspezifischen Daten nach der Dialyse in tabellarischer Form aufgelistet. Die Nomenklatur der Polycarboxylate lautet dabei wie folgt: SA-MB. Während der Parameter S die Anzahl an EO-Einheiten pro Seitenkette beschreibt und ein Maß für die Seitenkettenlänge ist, bestimmt M die Anzahl an durchschnittlichen Segmenten des Makromoleküls und ist ein Maß für die Hauptkettenlänge des Polymers. Die Anzahl an Polymersegmenten in der Hauptkette wurde mittels **Gleichung 26** über die zahlenmittlere Molmasse der Polymere ( $M_n$ ) berechnet.  $M_s$  ist dabei die molare Masse eines Polymersegments, d.h. die Summe aus molarer Masse des Allylether-Monomers und der Maleinsäure.

**Gleichung 26:** 
$$M = \frac{M_n}{M_s}$$

**Tabelle 7:** Zusammenfassung der polymerspezifischen Daten der synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere aus der GPC-Analytik

Polymer	Syntheseroute	S	M <sub>w</sub> [Da]	M <sub>n</sub> [Da]	PDI [M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> ]	Polymergehalt [24]	R <sub>n</sub> (avg) [nm]
S7-M10	wässrig	7	12.440	4.699	2,6	93,3	1,9
S7-M16	wässrig	7	14.880	7.753	1,9	94,1	3,0
S7-M31	in Substanz	7	37.030	15.310	2,4	94,0	6,5
S10-M9	wässrig	10	10.160	5.645	1,8	96,6	2,1
S10-M14	wässrig	10	16.080	8.932	1,8	97,2	3,2
S10-M29	in Substanz	10	53.690	18.360	2,9	99,0	6,0
S23-M19	in Substanz	23	103.200	22.370	4,6	94,6	7,3
S34-M9	wässrig	34	36.400	15.230	2,4	94,6	4,9
S34-M13	in Substanz	34	60.530	21.290	2,8	74,2	5,8
S34-M16	in Substanz	34	66.790	26.750	2,5	81,6	9,0
S34-M28	in Substanz	34	149.600	47.810	3,1	94,6	9,6
S70-M12	in Substanz	70	114.700	38.040	3,0	63,7	10,3
S90-M6	in Substanz	90	105.300	24.970	4,2	59,1	9,0
S130-M5	in Substanz	130	76.200	28.120	2,7	56,2	9,5

Generell wurden bei der Synthese in Substanz deutlich höhere Molmassen als bei der Polymerisation in Lösung erhalten. Die gewichtsmittleren Molmassen M<sub>w</sub> bei der Substanzpolymerisation liegen zwischen 37.000 und 150.000 Da. Bei der Polymerisation in wässriger Lösung betragen sie hingegen zwischen 10.000 und 36.000 Da. Im Vergleich zu Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymeren handelt es sich bei den Allylether-MSA-Copolymeren demzufolge um Polycarboxylate mit geringem Molekulargewicht [95]. Der hydrodynamische Radius und der PDI steigen mit zunehmender Molmasse. Bei der Polymerisation in Substanz ist der PDI wegen des *Trommsdorff-Norrish*-Effekts stets höher als bei der Polymerisation in wässriger Lösung. Bei langen Seitenketten (n<sub>EO</sub>>34) konnten, trotz Dialyse, nur geringe Polymerreinheiten erzielt werden.

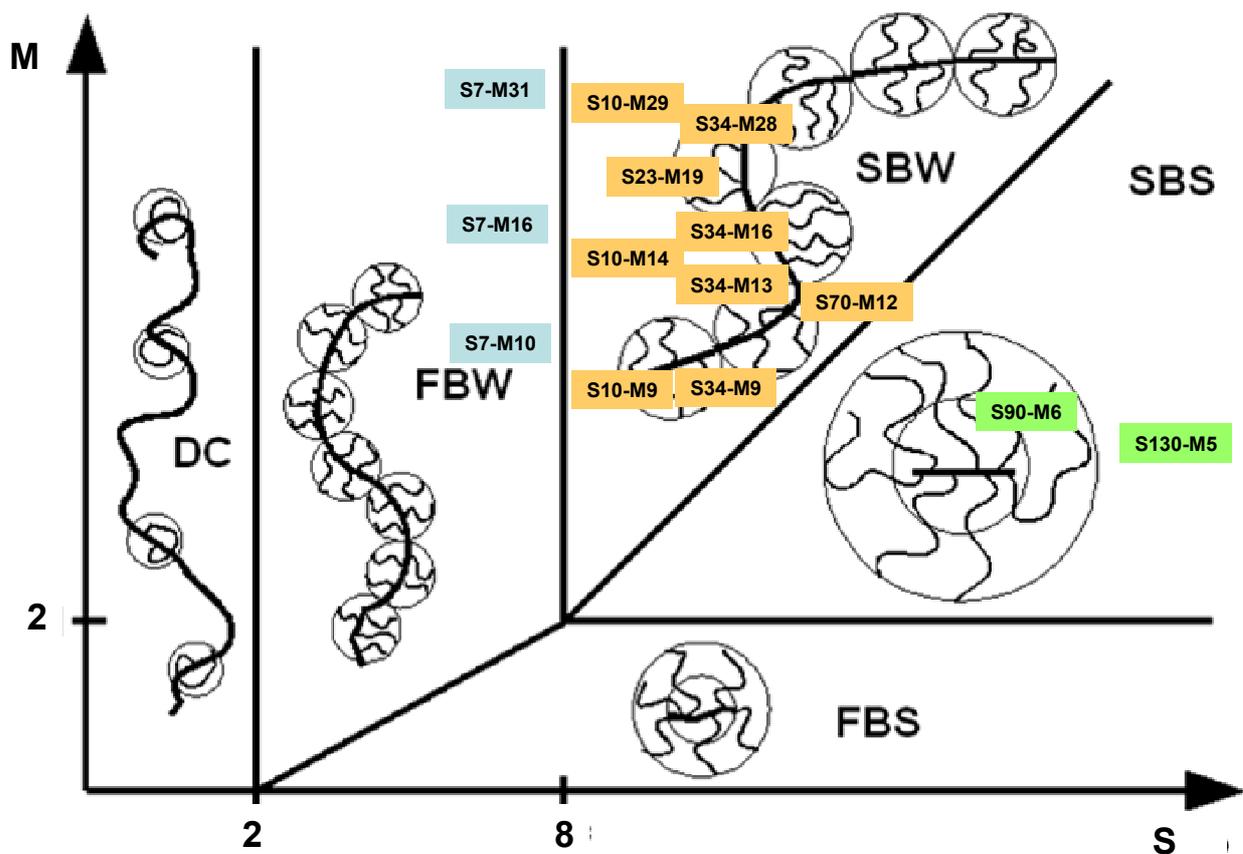
### 3.1.2. Lösungsstruktur der Allylether-MSA-Copolymere

Im folgenden Abschnitt ist die Bestimmung der Lösungsstruktur der synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere mittels der gemessenen Daten aus der GPC beschrieben. Dazu wird das in Abschnitt 2.2.3 vorgestellte Modell nach Gay verwendet. Um zusätzliche

Aussagen über die Lösungsstruktur der Copolymere treffen zu können, wird außerdem der *Burchard*-Parameter für die synthetisierten Polycarboxylate bestimmt. Die Berechnung der Lösungsstruktur der Allylether-MSA-Copolymere nach *Gay* und *Burchard* ist im Anhang (Abschnitt 6.2) ausführlich beschrieben.

Unter Berücksichtigung der Kriterien des Modells nach *Gay*, handelt es sich bei den synthetisierten Polycarboxylaten um Wurmpolymere ( $n_{EO} \leq 70$ ) oder um Sternpolymere mit gestreckter Hauptkette ( $n_{EO} > 70$ ). Die Polycarboxylate mit sehr kurzer Seitenkette ( $n_{EO} = 7$ ) sind dem „flexible backbone worm“- und diejenigen mit längerer Seitenkette ( $10 \leq n_{EO} \leq 70$ ) dem „stretched backbone worm“-Lösungsstrukturregime zuzuordnen. Die Flexibilität der Hauptkette nimmt demnach mit steigender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere ab.

In **Abbildung 38** ist die Zuordnung der synthetisierten Copolymere zur jeweiligen Lösungsstruktur schematisch dargestellt.



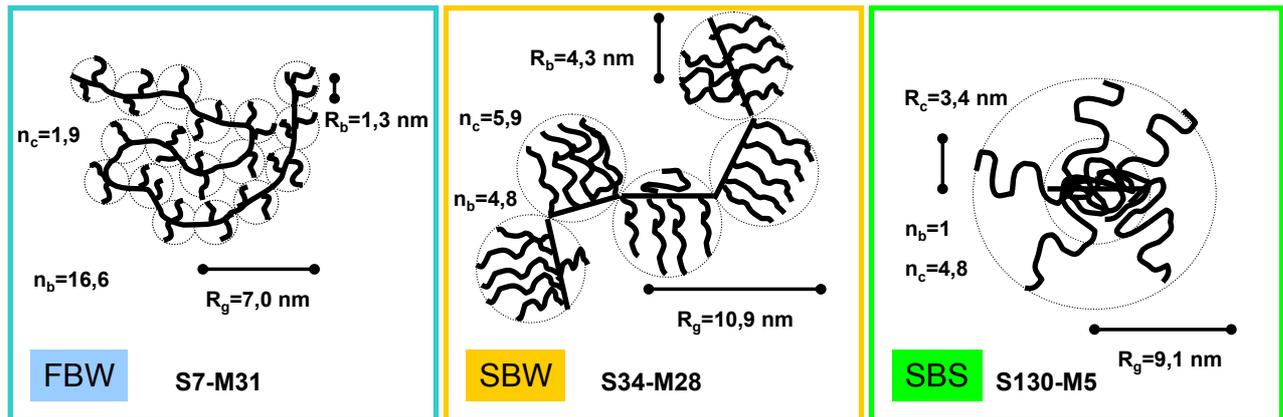
**Abbildung 38:** Zuordnung der Lösungsstrukturen der synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere nach *Gay* [43]

Der Radius eines „Blobs“ sowie der Gyrationradius der Polycarboxylate wurde mittels der Gleichungen in **Tabelle 2** (siehe Abschnitt 2.2.3) unter Annahme einer gestreckten PEO-Kette (*Borget*) [45] bzw. einer helixartig verschraubten PEO-Kette (*Ohta*) [46] berechnet. Die so erhaltenen polymerspezifischen Größen sind in **Tabelle 8** dargestellt.

Mittels dieser Werte können die Lösungsstrukturen der Polymere schematisch gezeichnet werden. Diese sind für die drei Polycarboxylate S7-M31 (FBW), S34-M28 (SBW) und S130-M5 (SBS) als typische Vertreter aller drei Lösungsstrukturregime schematisch in **Abbildung 39** dargestellt.

**Tabelle 8:** Anzahl der „Blobs“ ( $n_b$ ), Anzahl der Seitenketten pro „Blob“ ( $n_c$ ) sowie berechnete Radii der „Blobs“ ( $R_b$ ) und Gyrationradii ( $R_g$ ) für  $a=0,2786$  nm (*Ohta*) bzw.  $a=0,359$  nm (*Borget*) für die synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere

Polymer	$n_c$	$n_b$	$R_b(Ohta)$ [nm]	$R_b(Borget)$ [nm]	$R_g(Ohta)$ [nm]	$R_g(Borget)$ [nm]	Lösungsstruktur
S7-M10	1,9	5,1	1,0	1,3	2,7	3,5	FBW
S7-M16	1,9	8,4	1,0	1,3	3,6	4,7	FBW
S7-M31	1,9	16,6	1,0	1,3	5,5	7,0	FBW
S10-M9	2,4	3,8	1,3	1,7	2,9	3,8	SBW
S10-M14	2,4	6,0	1,3	1,7	3,9	5,0	SBW
S10-M29	2,4	12,4	1,3	1,7	6,0	7,7	SBW
S23-M19	4,4	4,2	2,5	3,2	5,8	7,5	SBW
S34-M9	5,9	1,5	3,3	4,3	4,3	5,5	SBW
S34-M13	5,9	2,1	3,3	4,3	5,2	6,7	SBW
S34-M16	5,9	2,7	3,3	4,3	6,0	7,7	SBW
S34-M28	5,9	4,8	3,3	4,3	8,5	10,9	SBW
S70-M12	10,2	1,1	5,7	7,3	6,1	7,9	SBW
S90-M6	6,0	1,0	3,4	4,3	5,9	7,6	SBS
S130-M5	4,8	1,0	2,7	3,4	7,1	9,1	SBS



**Abbildung 39:** Schematische Darstellung der Lösungsstrukturen der synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere S7-M31, S34-M28 und S130-M5 ( $a = 0,359 \text{ nm}$  nach *Borget*)

Zur Berechnung des *Burchard*-Parameters muss der z-mittlere Gyrationradius bekannt sein. Dieser ist über die dynamische und statische Lichtstreuung der GPC-Messung zugänglich. Die Bestimmung des Gyrationradius ist allerdings nur für hochmolekulare Polymere möglich, da zur Messung der Lichtstreuung ein Rotlichtlaser mit einer Wellenlänge von  $690 \text{ nm}$  verwendet wurde. Dieser Laser erfasst Gyrationradien im Bereich der anisotropen Streuung im Mie-Bereich ab einer Größe von ca.  $13 \text{ nm}$ . Da es sich bei den Allylether-MSA-Copolymeren um Makromoleküle mit geringer Molmasse handelt, konnte der z-mittlere Gyrationradius nur für einige hochmolekulare Polymere bestimmt werden. Für sämtliche Copolymere wurde der z-mittlere Gyrationradius mittels des Modells nach *Gay* über die zentrifugenmittlere Molmasse ( $M_z$ ) mit Hilfe der Gleichungen in **Tabelle 2** bestimmt (siehe Abschnitt 2.2.3). Anhand dieser berechneten z-mittleren Gyrationradii wurde der *Burchard*-Parameter (auch  $\rho$ -Parameter) für die Allylether-MSA-Copolymere bestimmt. In **Tabelle 9** sind die berechneten, die experimentell bestimmten (falls vorhanden) z-mittleren Gyrationradii sowie die berechneten *Burchard*-Parameter und die sich daraus ergebenden Lösungsstrukturen für alle Copolymere zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Berechnete und experimentell bestimmte z-mittlere Gyrationradii und berechneter *Burchard*-Parameter ( $\rho$ ) der Allylether-MSA-Copolymere

Polymer	$R_{gz}$ ( <i>Ohta</i> ) *	$R_{gz}$ ( <i>Borget</i> )*	$R_{gz}$ (GPC) **	$\rho$ ( <i>Borget</i> )	Lösungs- struktur ( <i>Borget</i> )	$\rho$ ( <i>Ohta</i> )	Lösungs- struktur ( <i>Ohta</i> )
S7-M10	7,8	10,0	-	5,3	steife Ketten	4,1	steife Ketten
S7-M16	7,7	9,9	-	3,3	steife Ketten	2,6	steife Ketten
S7-M31	14,6	18,8	-	2,9	steife Ketten	2,2	steife Ketten
S10-M9	5,8	7,4	-	3,5	steife Ketten	2,8	steife Ketten
S10-M14	7,7	10,0	-	3,1	steife Ketten	2,4	steife Ketten
S10-M29	20,5	26,4	-	4,4	steife Ketten	3,4	steife Ketten
S23-M19	27,5	35,5	-	4,9	steife Ketten	3,8	steife Ketten
S34-M9	11,3	14,5	-	3,0	steife Ketten	2,3	steife Ketten
S34-M13	15,8	20,4	-	3,5	steife Ketten	2,7	steife Ketten
S34-M16	18,0	23,2	-	2,6	steife Ketten	2,0	steife Ketten
S34-M28	30,1	38,8	-	4,0	steife Ketten	3,1	steife Ketten
S70-M12	23,2	29,9	-	2,9	steife Ketten	2,2	steife Ketten
S90-M6	9,9	12,7	17,7	1,4	sternförmig	1,1	sternförmig
S130-M5	10,3	13,3	15,7	1,4	sternförmig	1,1	sternförmig

\* berechnet; \*\* experimentell bestimmt

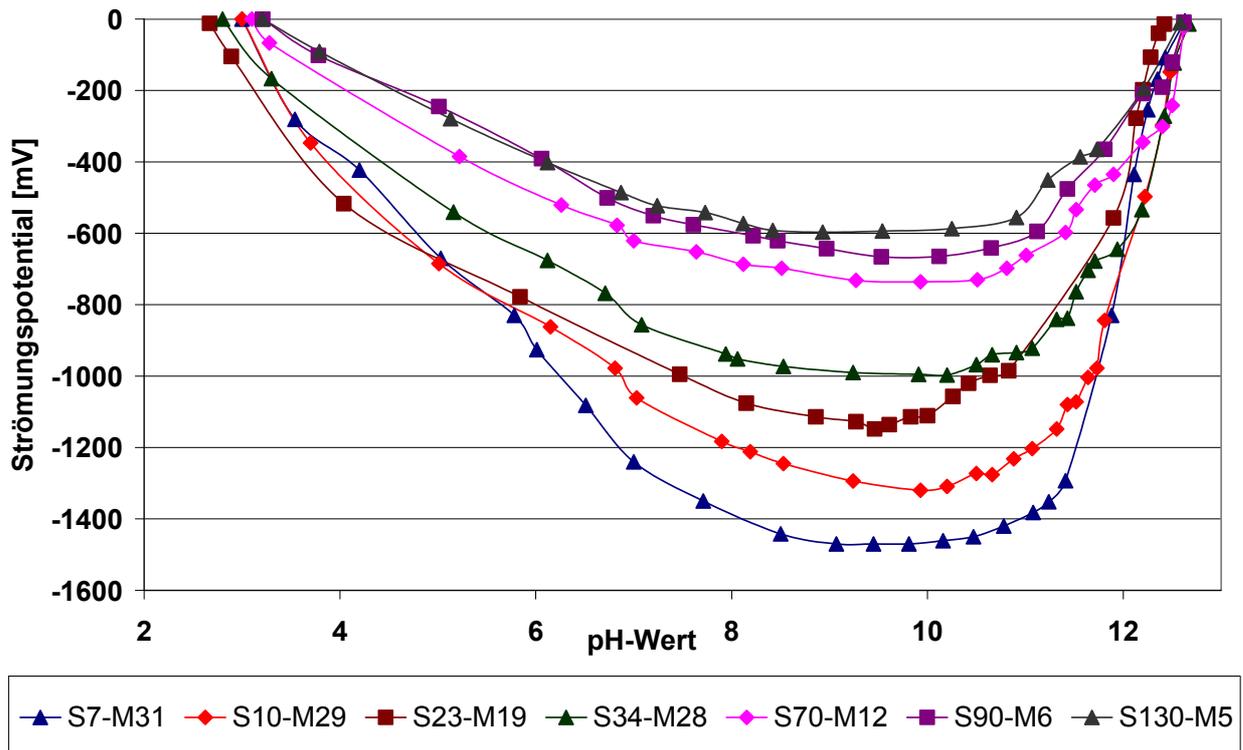
Anhand des Modells nach *Gay* und der Bestimmung der *Burchard*-Parameter konnte die Lösungsstruktur der Allylether-MSA-Copolymere bestimmt werden. Generell nimmt die Flexibilität der Hauptkette der Copolymere beim Übergang vom FBW- zum SBW- zum SBS-Lösungsstrukturregime mit steigender Seitenkettenlänge ab. Der *Burchard*-Parameter nimmt sowohl mit steigender Seiten- und Hauptkettenlänge der Copolymere ab. Die wurmförmigen Copolymere des FBW- und des SBW-Regimes konnten anhand der sehr hohen  $\rho$ -Parameter ( $\rho > 2$ ) laut *Burchard* steifen Ketten zugeordnet werden. Die Copolymere des SBS-Lösungsstrukturregimes ähneln auf Grund des geringen *Burchard*-Parameters von 1,1–1,4 eher sternförmig verzweigten Molekülen, bei denen das Wasser weniger weit in das Innere des Polymerknäuels eindringen kann (siehe Abschnitt 2.2.3).

### 3.1.3. Elektrokinetische Charakterisierung der Copolymere

#### 3.1.3.1. Strömungspotential-Messungen

Die Strömungspotentialmessungen wurden mit einem Particle Charge Detector durchgeführt. Durch die oszillierende Bewegung eines Kolbens wird eine Flüssigkeit in Bewegung versetzt. Die diffuse Gegenionenwolke der an einer Gefäßwand adsorbierten Polyelektrolyte wird durch die Strömung der Flüssigkeit abgestreift. Daraus resultiert eine Potentialdifferenz zwischen Polyelektrolyt und diffuser Ionenschicht, die einen Strom induziert und als Strömungspotential detektiert wird. Das Strömungspotential ist dabei ein Maß für die Ladung eines Polyelektrolyten. Die Funktionsweise des Particle Charge Detectors ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.2) beschrieben. Die Messung des Strömungspotentials erlaubt es, das elektrokinetische Verhalten von Polycarboxylaten und damit deren anionische Ladung in Abhängigkeit unterschiedlicher Ionen in der Lösung zu untersuchen. Das Strömungspotential sowie die anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten hängen in erster Linie vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen der verwendeten Lösung ab (siehe Abschnitt 2.2.4). Aus diesem Grund wurden Strömungspotentialmessungen der Allylether-MSA-Copolymere in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie der Calciumkonzentration durchgeführt.

Der Verlauf des Strömungspotentials als Funktion des pH-Wertes und der Molekülstruktur der Allylether-MSA-Copolymere ist in **Abbildung 40** dargestellt. Für die Messung wurden dialysierte und neutralisierte Polymere (pH 7) aus der Substanzpolymerisation mit jeweils unterschiedlicher Seitenkettenlänge mit NaOH-Lösung (0,1 mol /L) bzw. HCl-Lösung (0,1 mol/L) titriert.



**Abbildung 40:** Strömungspotentialverlauf der in Substanz polymerisierten Allylether-MSA-Copolymere ( $c = 2 \text{ g/L}$ ) in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Molekülstruktur

Bei niedrigen pH-Werten ( $\text{pH} \leq 3$ ) wurde bei allen Allylether-MSA-Copolymeren ein Strömungspotential von 0 mV gemessen. Die Polymere besitzen folglich keine Ladung. Alle Carboxylatgruppen der Polymere liegen vollständig protoniert vor. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Deprotonierung der Carboxylatgruppen zu und die anionische Ladung der Polycarboxylate steigt. Das negativste Strömungspotential wird, unabhängig von der Seitenkettenlänge der Polycarboxylate, bei einem pH-Wert von 10 erhalten. Sämtliche Carboxylatgruppen in der Hauptkette der Polymere liegen nun deprotoniert vor und die Polycarboxylate besitzen die höchste anionische Ladung. Ähnlich wie bei Polymethacrylsäure, tritt folglich auch bei den Allylether-MSA-Copolymeren aufgrund der Nähe der Carboxylatgruppen im Polymerrückgrat die vollständige Deprotonierung des Polymerrückgrades erst bei diesem hohen pH-Wert auf [55]. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes bewirkt, dass das Strömungspotential in Richtung des isoelektrischen Punktes (IEP) abfällt. Diese Abnahme ist durch die zunehmende Gegenionencondensation von  $\text{Na}^+$ -Ionen mit fortschreitender NaOH-Titration zu erklären. Bei hohen pH-Werten werden die zahlreichen  $\text{Na}^+$ -Ionen in der diffusen Gegenionenwolke nicht mehr vollständig durch

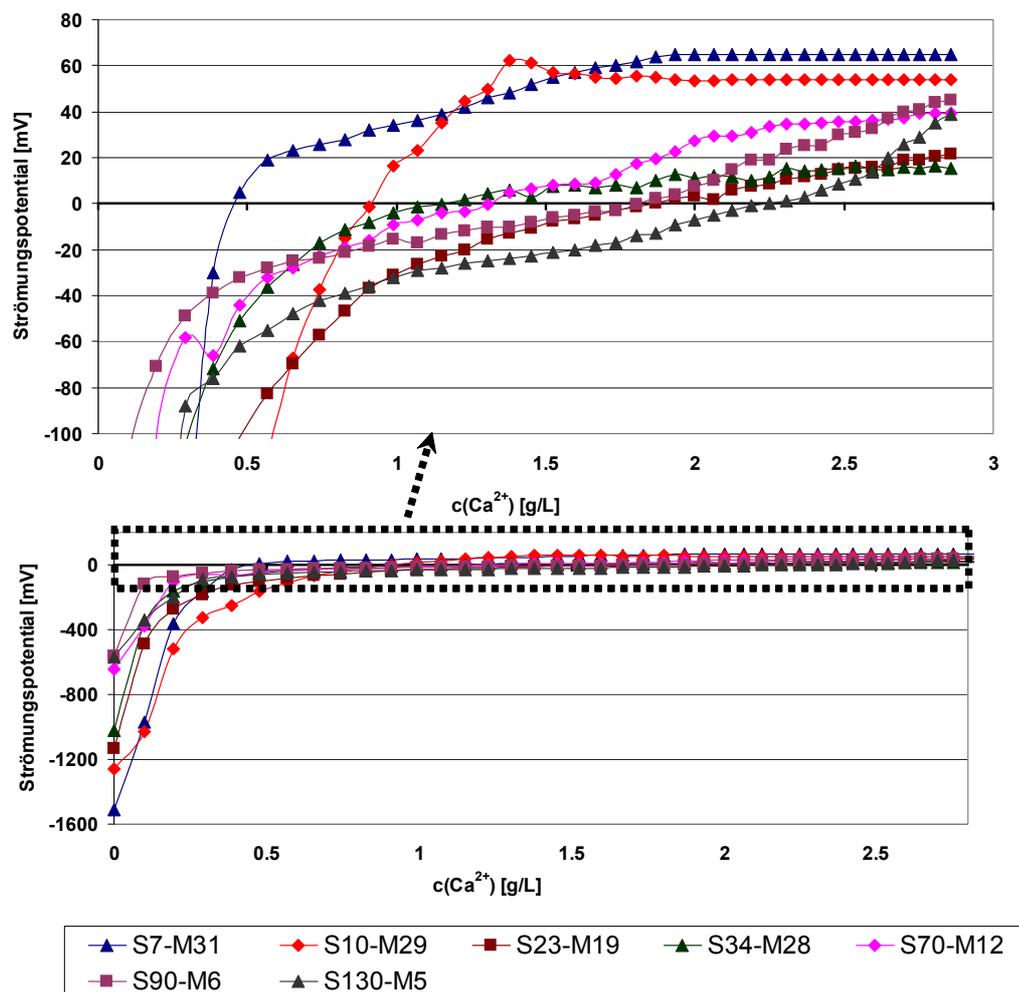
die Strömung der Flüssigkeit vom Polymer abgestreift. Der Betrag des Strömungspotentials wird geringer und die anionische Ladung der Polycarboxylate nimmt ab. Bei dem im Zementleimfiltrat vorliegenden pH-Wert von ca. 12,6 wird für die Allylether-MSA-Copolymere aufgrund der hohen Gegenionencondensation nur noch ein geringes Strömungspotential erhalten. Im Filtrat der Kalksteinmehlsuspension (pH 9) liegen die Carboxylatgruppen der Copolymere hingegen nahezu vollständig deprotoniert vor und es tritt kaum Gegenionencondensation auf. Das Strömungspotential der Copolymere ist in diesem Fall höher.

Der Verlauf des Strömungspotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert ist für alle Allylether-MSA-Copolymere vergleichbar. Lediglich der Betrag des Strömungspotentials verändert sich mit der Molekülstruktur. Dabei gilt: Je geringer die Seitenkettenlänge der Copolymere, desto höher der Betrag des Strömungspotentials und folglich die anionische Ladung. Bei gegebenem pH-Wert nimmt das Strömungspotential mit zunehmender Seitenkettenlänge ab, da die Anzahl der Carboxylatgruppen pro Gesamtmasse des Polycarboxylats geringer wird.

Das elektrokinetische Verhalten der Allylether-MSA-Copolymere steht im Einklang mit der bereits beschriebenen pH-abhängigen Ladung von schwachen Polyelektrolyten (siehe Abschnitt 2.2.4.1).

Neben dem pH-Wert der Lösung wird das Strömungspotential der Allylether-MSA-Copolymere noch durch Calciumionen in der Lösung beeinflusst. In **Abbildung 41** ist das Strömungspotential in Abhängigkeit von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Lösung dargestellt. Bei diesem Experiment wurde eine 0,25 mol/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zu einer 2 g/L PC-Lösung titriert und das Strömungspotential in Abhängigkeit der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration aufgezeichnet. Der pH-Wert der PC-Lösung wurde vor der Titration mit NaOH auf pH 10,7 eingestellt, um eine vollständige Deprotonierung der Carboxylatgruppen zu gewährleisten. Gleichzeitig wird auf diese Weise eine starke Gegenionencondensation der  $\text{Na}^+$ -Ionen verhindert. Im Bereich dieses pH-Wertes sollten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen folglich die höchste Affinität zu den Carboxylatgruppen der Copolymere besitzen. Es sei darauf hingewiesen, dass durch Strömungspotentialmessungen von Polycarboxylat-Lösungen in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nur qualitative, aber keinesfalls quantitative Aussagen über das Calciumbindevermögen von Polycarboxylaten getroffen werden können. Bei

schwachen Polyelektrolyt-Gegenion-Wechselwirkungen bewirkt die mechanische Bewegung ein Abstreifen der Gegenionen vom Polyelektrolyt. Dies bewirkt eine hohe Potentialdifferenz zwischen Polyelektrolyt und diffuser Schicht und damit ein hohes Strömungspotential. Bei starken Polyelektrolyt-Gegenion-Wechselwirkungen werden die Gegenionen hingegen nicht durch die mechanische Bewegung vom Polyelektrolyt abgestreift. Die Ladung des Polyelektrolyten wird von den Gegenionen elektrostatisch abgeschirmt. An der Scherebene tritt keine oder nur eine geringe Potentialdifferenz auf. Folglich wird ein Strömungspotential in der Nähe des IEP erhalten.



**Abbildung 41:** Strömungspotentialverlauf der in Substanz polymerisierten Allylether-MSA-Copolymere ( $c = 2 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 10,7$ ) bei Zutitration einer  $0,25 \text{ mol/L}$   $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung

Wie aus **Abbildung 41** zu erkennen ist, nimmt das Strömungspotential mit zunehmender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Lösung bei allen untersuchten Allylether-MSA-Copolymeren zunächst sehr rasch in Richtung des IEP ab. Diese Abnahme kann durch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung der Carboxylatgruppen und die Zunahme der Gegenionen Kondensation mit steigender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration erklärt werden. Die zum Erreichen des IEP benötigte Menge an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ist von der Molekülstruktur der untersuchten Polycarboxylate abhängig. Mit steigender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere werden immer höhere Mengen an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen benötigt, um den IEP zu erreichen. Bei geringer Seitenkettenlänge der Polycarboxylate findet die Ladungsneutralisation schon bei sehr geringen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen statt, d.h. durch Anlegen der oszillierenden Strömung werden die stark an das Polycarboxylat gebundenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen kaum abgestreift. Die Ladungsneutralisation durch Komplexierung erfolgt demnach schon bei geringen Mengen an gebundenem  $\text{Ca}^{2+}$ . Bei langer Seitenkette hingegen wechselwirken die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen schwächer mit den Polycarboxylat-Makromolekülen und werden von der Strömung teilweise abgestreift. Im Fall von Polycarboxylaten mit langer Seitenkette werden folglich höhere  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen benötigt, um den IEP zu erreichen. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Stärke der Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit steigender Seitenkettenlänge abnimmt.

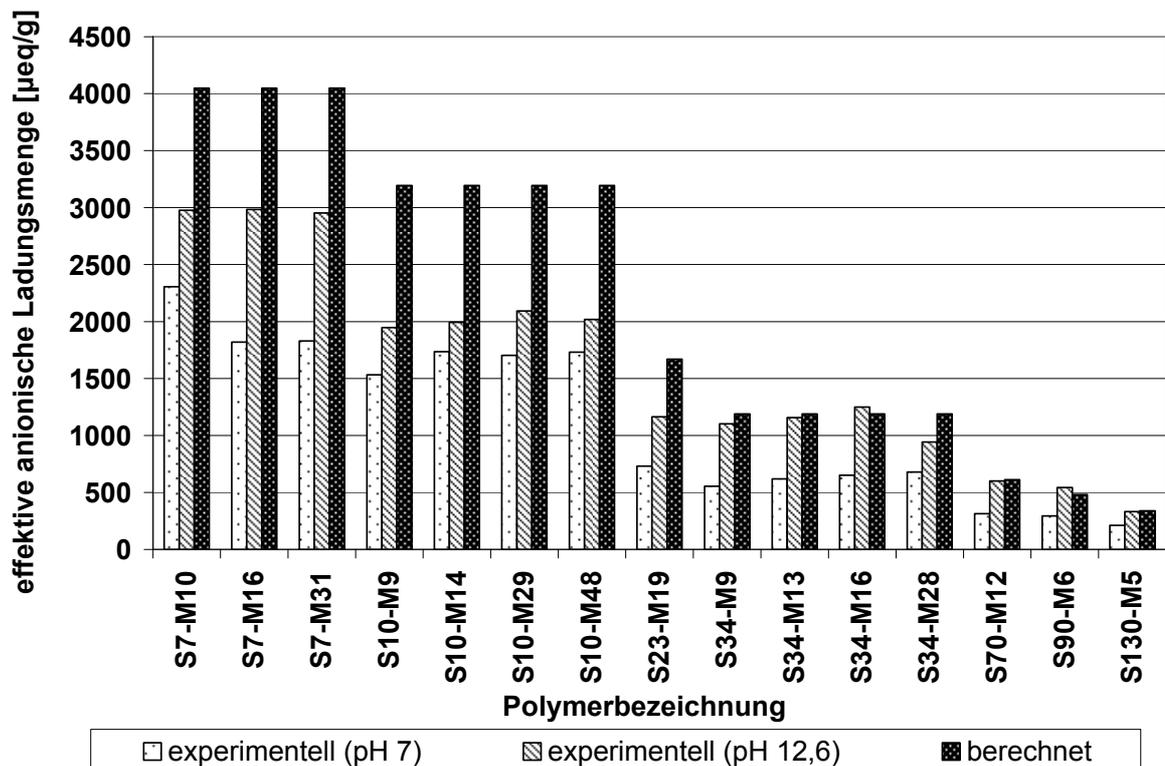
Bei hoher  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration findet sogar eine Ladungsumkehr der anionischen Polycarboxylate ins Positive statt. Diese Ladungsumkehr wurde allerdings nicht für PC-Lösungen mit deutlich höherem pH-Wert (pH 12,6) und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  sowie im Zementleimfiltrat ( $w/z=0,5$ ) beobachtet (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Bei der hohen Ionenstärke dieser Porenlösungen tritt verstärkt Gegenionen Kondensation auf. Dadurch wird ein Strömungspotential nahe dem IEP erhalten.

### 3.1.3.2. Anionische Ladungsmenge der Copolymere

Die effektive anionische Ladungsmenge der Copolymere wurde mit dem Particle Charge Detector mittels Ladungstitration mit Poly-DADMAC, einem kationischen Polyelektrolyt, bestimmt. Durch die Titration der kationischen Poly-DADMAC-Lösung zu einer PC-Lösung mit bekannter Konzentration kommt es zur Bildung neutral geladener Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Komplexe [194, 195]. Über den Verbrauch an Poly-DADMAC zum Erreichen des IEP kann die effektive anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate

berechnet werden (siehe Abschnitt 5.2.2). Die effektive anionische Ladungsmenge ist ein Maß, wie stark ein anionischer Polyelektrolyt durch elektrostatische Anziehung mit einem kationischen Polyelektrolyt wechselwirken kann. Die Polyelektrolyt-Ladungstitration stellt daher eine Meßmethode dar, mit deren Hilfe die effektive Ladung eines negativ geladenen Polymers bei der Adsorption auf einer positiv geladenen anorganischen Oberfläche näherungsweise quantifiziert werden kann.

In **Abbildung 42** sind die durch Ladungstitration experimentell bestimmten anionischen Ladungsmengen der Allylether-MSA-Copolymere bei pH 7 und pH 12,6 sowie die theoretisch berechneten maximalen anionischen Ladungsmengen bei vollständiger Deprotonierung der Carboxylatgruppen im Polymerrückgrat dargestellt.



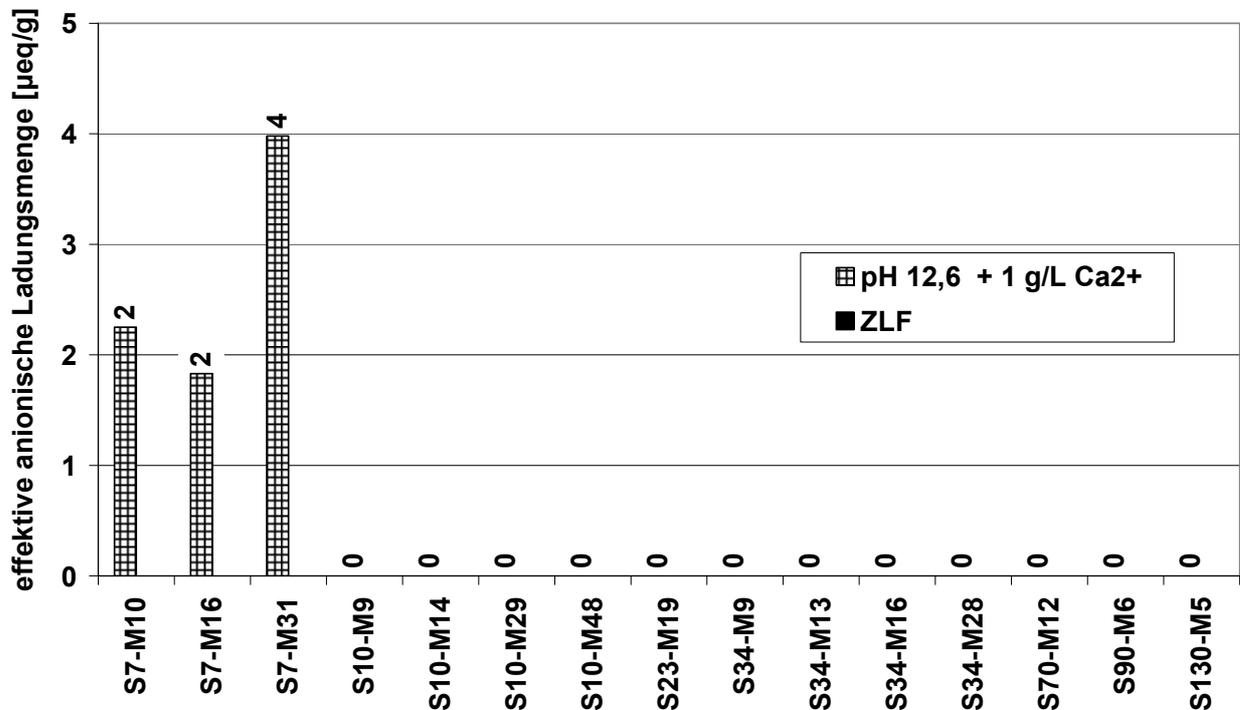
**Abbildung 42:** Experimentell bestimmte effektive anionische Ladungsmengen der Allylether-MSA-Copolymere bei pH 7 und pH 12,6 sowie theoretisch berechnete maximale anionische Ladungsmenge bei vollständiger Deprotonierung der Carboxylatgruppen

Die effektive anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate sinkt mit steigender Seitenkettenlänge, da die Anzahl der negativ geladenen Carboxylatgruppen pro Molmasse der Copolymere abnimmt. Ein Einfluss der Hauptkettenlänge auf die anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate wurde nicht festgestellt. Bei pH 12,6 sind die experimentell bestimmten effektiven anionischen Ladungsmengen der Copolymere höher als bei pH 7. Dies kann auf eine zunehmende Deprotonierung der Carboxylatgruppen mit steigendem pH-Wert zurückgeführt werden. Dennoch erscheint dieses Verhalten auf den ersten Blick unlogisch, da bei pH 7 stärker negative Strömungspotentiale als bei pH 12,6 gemessen wurden (siehe Abschnitt 3.1.3.1). Folglich sollte die effektive anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate bei pH 12,6 wegen der höheren Gegenionencondensation von  $\text{Na}^+$ -Ionen im Vergleich zu pH 7 geringer sein. Allerdings werden durch die elektrostatische Anziehung zwischen positiv geladenem Poly-DADMAC und anionischem Polycarboxylat die schwach gebundenen  $\text{Na}^+$ -Ionen der diffusen Gegenionenwolke zum größten Teil in die Lösung freigesetzt. Entscheidend für die anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten ist demnach vor allem der pH-abhängige Deprotonierungsgrad der Carboxylatgruppen. Aus diesem Grund wird bei pH 12,6 eine höhere effektive anionische Ladungsmenge als bei pH 7 gemessen.

Die theoretisch berechneten anionischen Ladungsmengen bei vollständiger Deprotonierung der Carboxylatgruppen sind für die Allylether-MSA-Copolymere mit geringer Seitenkettenlänge ( $n_{\text{EO}} < 34$ ) stets höher als die bei pH 12,6 experimentell bestimmten. Für  $n_{\text{EO}} \geq 34$  stimmen die theoretisch berechneten sehr gut mit den experimentell bestimmten anionischen Ladungsmengen überein. Bei langen Seitenketten werden demzufolge sämtliche  $\text{Na}^+$ -Gegenionen vom kationischen Polyelektrolyt verdrängt, während bei kurzen Seitenketten die Gegenionen nicht quantitativ in die Porenlösung freigesetzt werden. Die Stärke der Wechselwirkung von monovalenten Ionen mit den Copolymeren sinkt folglich mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Polycarboxylate.

Um die effektive anionische Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sowie im Zementleimfiltrat (ZLF) zu untersuchen, wurde Poly-DADMAC-Lösung zu calciumhaltigen Polycarboxylatlösungen (pH 12,6 + 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ) sowie zu Polycarboxylat-Zementleimfiltratlösungen titriert. Das Zementleimfiltrat wurde

aus dem Zementleim von CEM I 32,5 R (Rohrdorf) bei  $w/z=0,5$  gewonnen. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 43** dargestellt.



**Abbildung 43:** Experimentell bestimmte effektive anionische Ladungsmengen der Allylether-MSA-Copolymere bei pH 12,6 mit 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$  und im Zementleimfiltrat (ZLF)

Das Strömungspotential und die effektive anionische Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere ist bei pH 12,6 in Anwesenheit von 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  und im Zementleimfiltrat gleich null. Lediglich für  $n_{\text{EO}}=7$  bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  konnte noch ein schwach negatives Strömungspotential und folglich eine äußerst geringe effektive anionische Ladungsmenge gemessen werden. Diese Ergebnisse sind für das Verständnis des Adsorptionsprozesses der Allylether-MSA-Copolymere auf den Zementkornoberflächen von fundamentaler Bedeutung. Die in der Literatur oftmals beschriebene elektrostatische Triebkraft der Adsorption von Polycarboxylaten auf positiven Teilbereichen der Zementkornoberfläche spielt demnach für die Allylether-MSA-Copolymere in Zementleimsuspensionen praktisch keine Rolle. Die Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymere (siehe Abschnitt 2.1.1) mit geringer Seitenkettendichte besitzen hingegen im Zementleimfiltrat noch eine relativ hohe effektive anionische Ladungsmenge von 500 – 2.200 µeq/g. Diese nimmt mit

zunehmender Seitenkettendichte der Copolymere jedoch stark ab [196]. Die Allylether-MSA-Copolymere besitzen wegen ihrer alternierenden Monomerabfolge (siehe Abschnitt 2.2.1) eine sehr hohe Seitenkettendichte und verhalten sich bezüglich ihrer äußerst geringen anionischen Ladungsmenge in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ähnlich wie die Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere mit hoher Seitenkettendichte. Die effektive anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sinkt folglich mit zunehmender Seitenkettendichte. Dieses Verhalten kann durch die Ausbildung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Monodentatkomplexen bei niedriger Seitenkettendichte und  $\text{Ca}^{2+}$ -Bidentatkomplexen bei hoher Seitenkettendichte der Polycarboxylate erklärt werden (siehe Abschnitt 3.1.4).

#### 3.1.4. $\text{Ca}^{2+}$ - Komplexierung der Copolymere

Die anionische Ladungsmenge und damit das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylaten auf anorganischen Oberflächen werden maßgeblich durch deren Fähigkeit mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu komplexieren beeinflusst. Das Calciumbindevermögen von Polycarboxylaten ist, wie bereits in Abschnitt 2.2.4.3 beschrieben, von der Molekülstruktur der Makromoleküle abhängig. Die Seitenkettendichte und -länge der Polycarboxylat-Moleküle beeinflussen dabei in entscheidendem Maße die Koordination der Carboxylatgruppen mit den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen als monodentat- oder bidentat- Komplex. Während im Falle einer monodentat-Koordination vier Carboxylatgruppen an ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion binden und der Komplex auf diese Weise eine negative Ladung von -2 besitzt, komplexieren bei einer bidentat-Koordination nur zwei Carboxylatgruppen mit einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion und der sich ausbildende Komplex weist keine Ladung mehr auf. Anhand der unterschiedlichen Ladungen von monodentat- oder bidentat-  $\text{Ca}^{2+}$ -Polycarboxylat-Komplexen können somit über die experimentelle Bestimmung der anionischen Ladungsmengen in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen Aussagen über das Calciumbindevermögen von Polycarboxylaten in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur getroffen werden.

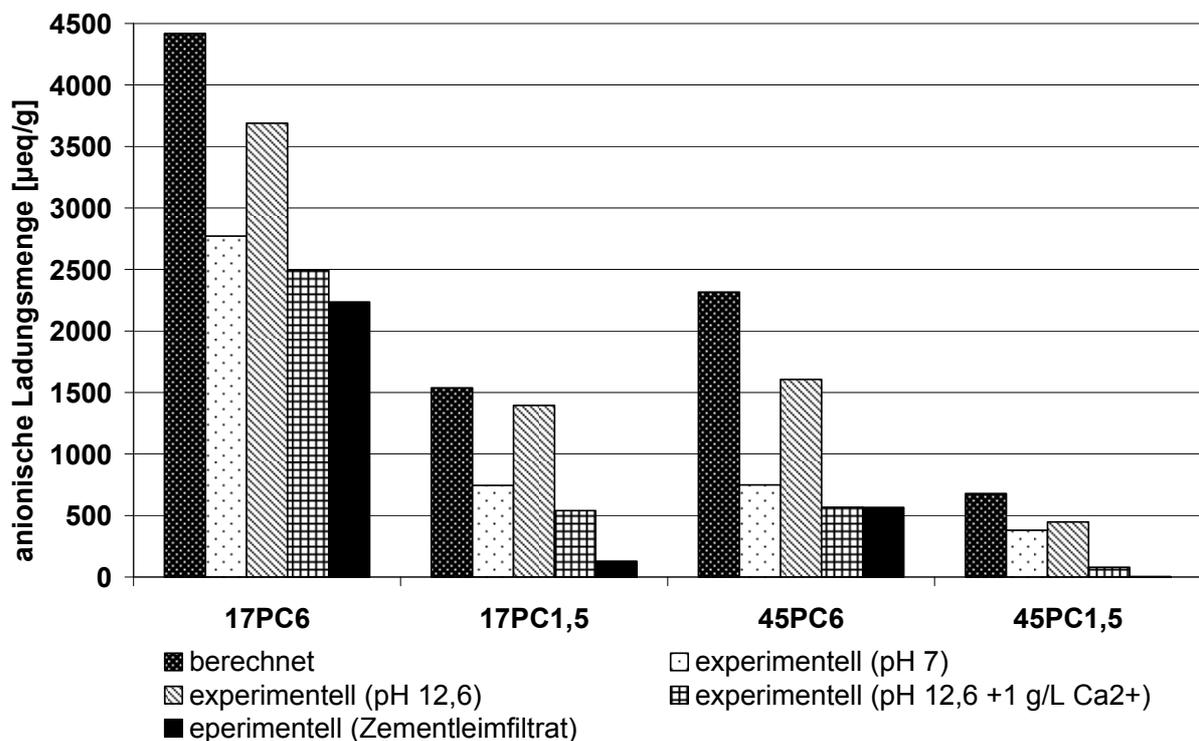
Das Calciumbindevermögen wurde für die Allylether-MSA-Copolymere mit Hilfe einer calciumselektiven Elektrode ermittelt. Dabei wurden sehr hohe  $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$  - Verhältnisse von 0,5 bei kurzen Seitenketten ( $n_{\text{EO}}=7$ ) oder von 1 bei langen Seitenketten ( $n_{\text{EO}}=23$ ) und kurzer Hauptkette der Allylether-MSA-Copolymere gefunden [197]. Diese Ergebnisse

deuten auf eine bidentat-Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$  mit zwei bzw. nur einer Carboxylatgruppe der Maleinsäure hin. Die Stabilisierung dieser Komplexe erfolgt über die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome der PEO-Seitenketten. Die resultierende Ladung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Polycarboxylat-Komplexe ist somit 0 oder sogar positiv. Wie bereits in Abschnitt 3.1.3.2 gezeigt, weisen die Allylether-MSA-Copolymere keine anionische Ladungsmenge in Anwesenheit hoher Mengen an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung mehr auf. Dieses Ergebnis bestätigt wiederum das Auftreten von  $\text{Ca}^{2+}$ -Polycarboxylat-bidentat-Komplexen bei den Allylether-MSA-Copolymeren (siehe Abschnitt 2.2.4.3).

Um das Calciumbindevermögen von Polycarboxylaten in Abhängigkeit ihrer Molekülstruktur genauer aufzuklären, wurde die effektive anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten mit geringerer Seitenkettendichte bestimmt. Dazu wurden strukturell verschiedene Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymere hergestellt und deren anionische Ladungsmenge in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur untersucht. Die Herstellung dieser Copolymere ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.1.2) beschrieben. Bei diesen Copolymeren kann neben der Seitenkettenlänge gezielt auch die Seitenkettendichte variiert werden. Die Nomenklatur dieser Polycarboxylate lautet wie folgt: X-PC-Y. X beschreibt die Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten pro Seitenkette und ist somit ein Maß für die Seitenkettenlänge der Copolymere ( $n_{\text{EO}}$ ). Der Parameter Y bezieht sich auf die Seitenkettendichte der Copolymere und beschreibt das molare Verhältnis von Methacrylsäure zu MPEG-Methacrylat in der Hauptkette. Die Charakterisierung dieser Copolymere mittels GPC sowie die polymerspezifischen Daten sind im Anhang (Abschnitt 6.1.2) beschrieben.

Für die Untersuchungen wurden sowohl die Seitenkettenlänge ( $n_{\text{EO}}=17$  bzw. 45) als auch die Seitenkettendichte (Methacrylsäure:MPEG-Methacrylat = 1,5:1 bzw. = 6:1) der Copolymere variiert. Die anionische Ladungsmenge der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere wurde sowohl theoretisch berechnet als auch experimentell bei pH 7, pH 12,6 ( $10^{-1,4}$  mol/L NaOH), pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$  ( $10^{-1,4}$  mol/L NaOH + 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  als  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und im Zementleimfiltrat von CEM I 32,5 R (w/z=0,5) ermittelt. In **Abbildung 44** sind die gemessenen anionischen Ladungsmengen der Copolymere in Abhängigkeit ihrer Molekülstruktur und der Art der verwendeten Porenlösung dargestellt.

Die anionische Ladungsmenge der Copolymere sinkt in der Reihe 17PC6 > 45PC6 > 17PC1,5 > 45PC1,5. Dieses Verhalten kann durch die Abnahme des Verhältnisses der Carboxylatgruppen zur Molmasse der Polymere mit steigender Seitenkettenlänge und -dichte erklärt werden. Die theoretisch berechnete anionische Ladungsmenge der Copolymere ist außerdem stets höher als die experimentell bei pH 12,6 und vollständiger Deprotonierung der Carboxylatgruppen bestimmte Ladungsmenge. Diese Diskrepanz aus theoretisch berechneten und experimentell bestimmten anionischen Ladungsmengen kann wiederum durch die Gegenionen Kondensation von  $\text{Na}^+$ -Ionen bei hohen pH-Werten erklärt werden (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Bei pH 7 ist die anionische Ladungsmenge geringer als bei pH 12,6, da die Protonierung der Carboxylatgruppen mit fallendem pH-Wert zunimmt.



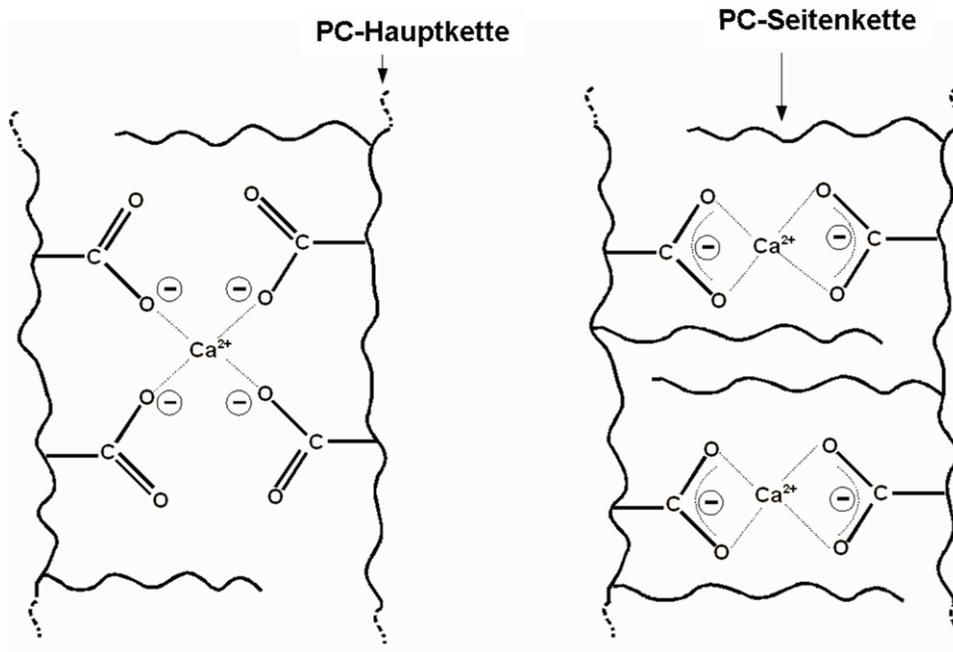
**Abbildung 44:** Berechnete und experimentell ermittelte anionische Ladungsmengen der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere

In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen bei pH 12,6 und im Zementleimfiltrat nimmt die anionische Ladungsmenge der Copolymere stark ab. Im Vergleich zu den Allylether-MSA-Copolymeren ist diese Abnahme bei den Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymeren jedoch geringer. Sie hängt stark von deren Molekülstruktur ab. Während die

Copolymere mit geringer Seitenkettenlänge und -dichte (z.B. 17PC6) hohe anionische Ladungsmengen in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Porenlösung aufweisen, besitzen die Copolymere mit langer Seitenkette und hoher Seitenkettendichte (z.B. 45PC1,5) kaum noch eine anionische Ladungsmenge. Letztere ähneln in ihrer Molekülstruktur auf Grund ihrer hohen Seitenkettendichte den Allylether-MSA-Copolymeren und verhalten sich bezüglich ihres Calciumbindevermögen ähnlich. Generell ist die Abnahme der anionischen Ladungsmenge der Polycarboxylate in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Porenlösung umso stärker, je höher die Seitenkettendichte und je länger die Seitenkettenlänge der Copolymere ist. Polycarboxylate mit hoher Seitenkettendichte und langer Seitenkette sind in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen neutral geladen. Folglich koordinieren sie mit zwei Carboxylatgruppen an ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation als bidentat-Komplex. Die Zugänglichkeit der Carboxylat-Liganden wird durch hohe Seitenkettendichte und -länge stereochemisch erschwert. Die zahlreichen Ether-Sauerstoffatome der PEO-Seitenketten stabilisieren diese Komplexe als zusätzliche Liganden.

Im Falle von Polycarboxylat-Molekülen mit geringer Seitenkettendichte und -länge stehen hingegen zahlreiche Carboxylatgruppen als Liganden im Polymerrückgrat zur Koordination mit  $\text{Ca}^{2+}$  als monodentat-Komplex zur Verfügung. Da vier Carboxylatgruppen (Ladung: -4) an ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion (Ladung: +2) koordinieren, bleibt die Ladung des resultierenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Polycarboxylat-Komplexes negativ (siehe **Abbildung 45**).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen die anionische Ladungsmenge von Polycarboxylaten erniedrigen. Die Stärke der Abnahme der anionischen Ladungsmenge ist von der Molekülarchitektur der Polycarboxylate und der daraus resultierenden Koordinationsart von  $\text{Ca}^{2+}$  mit den Carboxylatgruppen des Polymers abhängig. Generell koordinieren Carboxylatgruppen von Polycarboxylaten mit geringer Seitenkettendichte überwiegend mit  $\text{Ca}^{2+}$  als monodentat-Komplex. Daraus resultiert eine geringe Abnahme der anionischen Ladungsmenge der Polycarboxylate in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ . Polycarboxylate mit hoher Seitenkettendichte, wie z.B. die Allylether-MSA-Copolymere, begünstigen hingegen  $\text{Ca}^{2+}$ -bidentat-Komplexe. Die anionische Ladungsmenge dieser Copolymere nimmt in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen stark ab.



**Abbildung 45:** Schematische Darstellung der Monodentat-Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$  durch zwei PC-Ketten mit geringer Seitenkettendichte (links) und Bidentat-Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$  durch zwei PC-Ketten bei hoher Seitenkettendichte (rechts)

## 3.2. Wechselwirkung der Copolymere mit $\text{CaCO}_3$

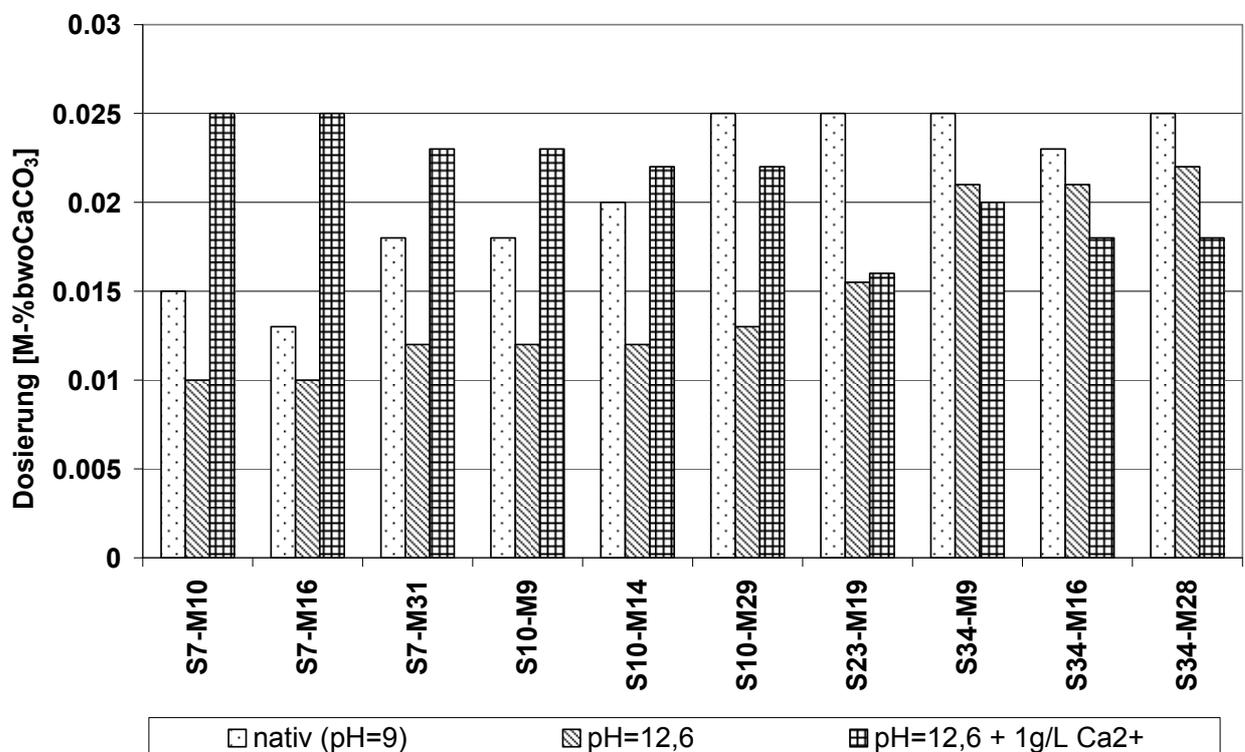
Für die Untersuchung der Wechselwirkung der Copolymere mit  $\text{CaCO}_3$  wurde calcitisches Kalksteinmehl "Precal 18" der Firma Schäfer mit einer Dichte von  $2,74 \text{ g/cm}^3$  und einer mittleren Partikelgröße ( $D_{50}$ ) von  $9,71 \text{ }\mu\text{m}$  verwendet. Der Gehalt an  $\text{CaCO}_3$  ist laut Hersteller 98,5 %. Die spezifische Oberfläche des Kalksteinmehls beträgt nach *Blaine*  $0,345 \text{ m}^2/\text{g}$  und nach der *BET*-Methode  $0,488 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Charakterisierung des Kalksteinmehls ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.6) beschrieben.

### 3.2.1. Dispergierwirkung

Die Fließwirkung der Allylether-MSA-Copolymere in wässriger Kalksteinmehlsuspension wurde mittels mini slump-Test untersucht [198]. Die experimentelle Durchführung dieser Methode ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.3) genauer beschrieben. Um ein Fließmaß von  $18 \pm 0,5 \text{ cm}$  der Kalksteinmehlsuspension in Abwesenheit von Polymer zu erreichen, wird ein  $w/\text{CaCO}_3$ -Wert (Massenverhältnis Wasser zu  $\text{CaCO}_3$ ) von 0,425 benötigt. Bei diesem  $w/\text{CaCO}_3$ -Wert wurde für jedes Fließmittel die benötigte Dosierung für ein Standard-Fließmaß von  $26 \pm 0,5 \text{ cm}$  ermittelt. Diese Standarddosierung bezieht sich auf den prozentualen Massenanteil an eingesetztem Polymer, bezogen auf die Einwaage an  $\text{CaCO}_3$ . Die Fließmaße wurden jeweils für strukturell unterschiedliche Polymere in unterschiedlichen Porenlösungen (pH 9, pH 12,6 und pH 12,6 +1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ) durchgeführt. Die für eine vergleichbare Dispergierung der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension benötigten Dosierungen der Allylether-MSA-Copolymere sind in **Abbildung 46** zusammengefasst.

Die für ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5 \text{ cm}$  benötigten Dosierungen sind für alle untersuchten Polymere gering ( $\leq 0,025 \text{ M.-% bwoCaCO}_3$ ). Es sei darauf hingewiesen, dass bei den verwendeten Standarddosierungen von 0,011-0,025 M.-% bwo $\text{CaCO}_3$  die Partikeloberfläche nur zu ca. 25-50% der maximal adsorbierbaren Mengen an Polymer bedeckt ist. Die Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere in der nativen (pH 9) und stark alkalischen (pH 12,6)  $\text{CaCO}_3$ -Suspension nimmt mit steigender anionischer Ladungsmenge (geringe Seitenkettenlänge) zu. Bei pH 12,6 werden im Vergleich zur nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 9) stets geringere Dosierungen an Fließmittel benötigt. In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nimmt die Dispergierwirkung hingegen mit steigender

anionischer Ladungsmenge der Copolymere deutlich ab. Demnach werden Polycarboxylate mit längerer Seitenkette ( $n_{EO} \geq 23$ ), die eine geringe spezifische anionische Ladungsdichte besitzen, durch Zugabe von  $Ca^{2+}$  hinsichtlich ihrer Dispergierwirkung bemerkenswerterweise nicht beeinträchtigt. Diese Polymere sind daher für zementäre Systeme, in deren Porenlösung hohe Calciumkonzentrationen vorherrschen, besonders geeignet. Diese experimentellen Ergebnisse bestätigen, dass sowohl die Molekülstruktur der Polycarboxylate, als auch die Art der Porenlösung einen entscheidenden Einfluss auf die Dispergierwirkung ausüben.



**Abbildung 46:** Benötigte Dosierung der Allylether-MSA-Copolymere, um ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm der  $CaCO_3$ -Suspension ( $w/CaCO_3=0,425$ ) zu erreichen

Es stellt sich nun die Frage, wie diese experimentellen Befunde mit dem Wirkmechanismus von Polycarboxylaten in Zusammenhang stehen. Die Dispergierung der  $CaCO_3$ -Partikel kann entweder sterisch, elektrosterisch oder elektrostatisch erfolgen (siehe Abschnitt 2.3.2). Während bei einer sterischen Stabilisierung der Suspension die Dicke und Dichte der adsorbierten Polymerschicht entscheidend ist, wird die elektrostatische Stabilisierung vom Betrag des Zeta-Potentials bei der jeweils verwendeten Dosierung an Fließmittel beeinflusst. Aus diesem Grund wurden bei den für

ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm jeweils benötigten Dosierungen sowohl die adsorbierte Menge an Polycarboxylat als auch das Zeta-Potential bestimmt.

In **Tabelle 10** sind das Zeta-Potential und die adsorbierte Menge an Polycarboxylat bei gegebener Dosierung der Allylether-MSA-Copolymere in der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 9) zusammengefasst.

**Tabelle 10:** Zeta-Potential und adsorbierte Menge an Polycarboxylat für die Standard-Fließmitteldosierung in der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) und daraus abgeleiteter Wirkmechanismus

Polymer	Dosierung [M.-% bwo $\text{CaCO}_3$ ]	Zeta-Potential [mV]	Adsorbierte PC-Menge [mg/g]	Wirkmechanismus
S7-M10	0,015	-14 mV	0,12	elektrosterisch
S7-M16	0,013	-14 mV	0,12	elektrosterisch
S7-M31	0,018	-14 mV	0,14	elektrosterisch
S10-M9	0,018	-10 mV	0,14	elektrosterisch
S10-M14	0,020	-10 mV	0,15	elektrosterisch
S10-M29	0,025	-9 mV	0,20	sterisch
S23-M19	0,025	-2 mV	0,20	sterisch
S34-M9	0,025	+ 4 mV	0,18	sterisch
S34-M16	0,023	+ 1 mV	0,18	sterisch
S34-M28	0,025	+3 mV	0,20	sterisch

Bei der Adsorption der Copolymere auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche werden im Falle von Polycarboxylaten mit hoher anionischer Ladungsmenge ( $n_{\text{EO}} \leq 10$ ) stark negative Zeta-Potentiale bei den entsprechenden Dosierungen gemessen. Laut der Stabilitätsskala nach Ney (siehe Abschnitt 2.3.2) wird die  $\text{CaCO}_3$ -Suspension mit steigendem Betrag des Zeta-Potentials in zunehmendem Maße elektrostatisch stabilisiert. Polycarboxylate mit hoher anionischer Ladungsmenge wirken demnach bereits bei geringen Dosierungen nicht nur sterisch sondern gleichzeitig auch elektrostatisch. Die benötigten Dosierungen, um die Suspension zu verflüssigen, sind auf Grund der elektrosterischen Stabilisierung sehr gering. Demzufolge reichen bereits geringe adsorbierte Mengen an Polycarboxylat aus, um eine hohe Dispergierung der Suspension zu erreichen. Eine elektrostatische Stabilisierung der Suspension spielt bei Allylether-MSA-Copolymeren mit  $n_{\text{EO}} \geq 23$

praktisch keine Rolle mehr. Dies wird durch die geringen Zeta-Potentiale deutlich. Um eine vergleichbare Dispergierwirkung der Suspension zu gewährleisten, benötigen die Allylether-MSA-Copolymere mit langen PEO-Seitenketten eine höhere adsorbierte Menge auf der Oberfläche als diejenigen mit kurzen Seitenketten. Die elektrosterische Stabilisierung der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension durch die adsorbierten Copolymere ist daher effektiver als die rein sterische Stabilisierung.

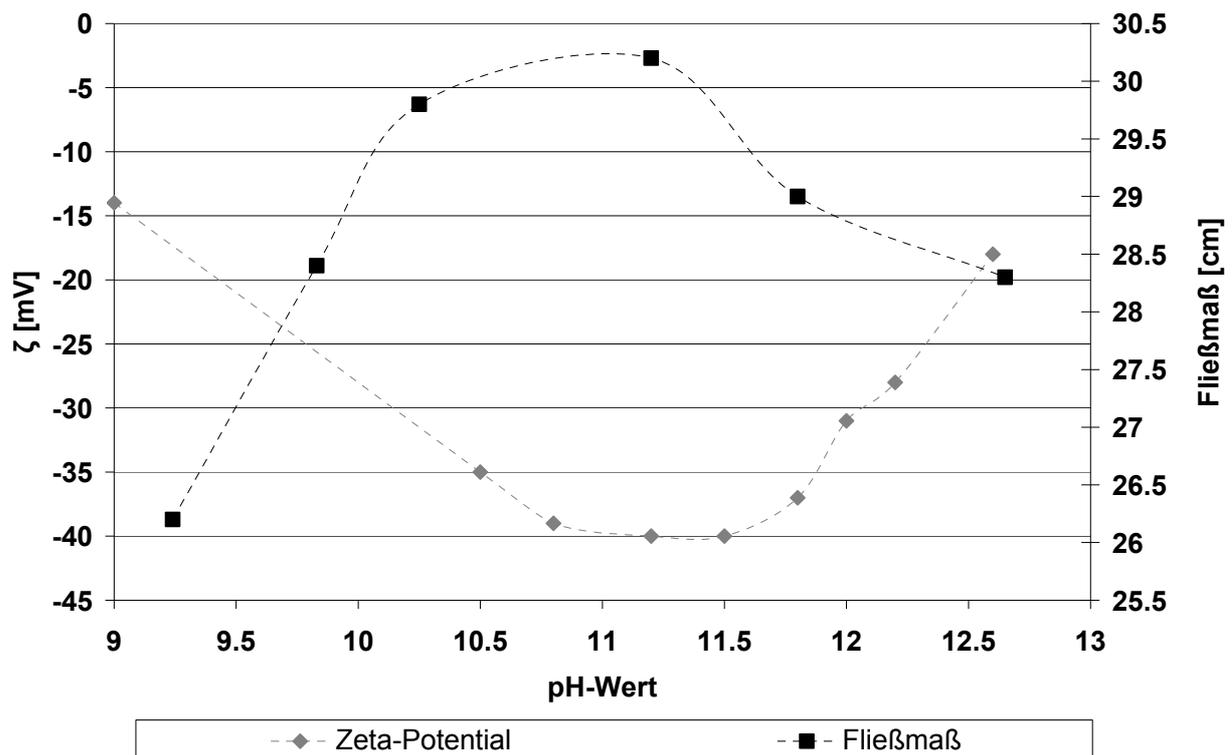
Adsorbierte Menge und Zeta-Potential bei gegebener Standarddosierung der Allylether-MSA-Copolymere in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei einem pH-Wert von 12,6 sind in **Tabelle 11** zusammengefasst. Wie auch im Fall der nativen Kalksteinmehlsuspension, wirken die Copolymere mit kurzen Seitenketten ( $n_{\text{EO}} \leq 10$ ) über einen elektrosterischen Wirkmechanismus, da bereits bei geringen Dosierungen hohe negative Beträge des Zeta-Potentials gemessen werden. Bei Copolymeren mit langen Seitenketten wird ein Zeta-Potential in der Nähe des IEP erhalten. Diese Polycarboxylate wirken wiederum nur über einen sterischen Wirkmechanismus.

Die elektrostatische Abstoßung der mit Polymer bedeckten  $\text{CaCO}_3$ -Partikel ist bei pH 12,6 stärker ausgeprägt als bei pH 9 (vgl. Zeta-Potential). Die benötigte Fließmittelmenge zur Dispergierung der Suspension sinkt folglich mit steigendem pH-Wert der Porenlösung.

**Tabelle 11:** Zeta-Potential und adsorbierte Menge an Polycarboxylat für die Standard-Fließmitteldosierung in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) und daraus abgeleiteter Wirkmechanismus

Polymer	Dosierung [M.-% bwo $\text{CaCO}_3$ ]	Zeta-Potential [mV]	Adsorbierte PC-Menge [mg/g]	Wirkmechanismus
S7-M10	0,01	-20 mV	0,06	elektrosterisch
S7-M16	0,01	-19 mV	0,07	elektrosterisch
S7-M31	0,012	-17 mV	0,09	elektrosterisch
S10-M9	0,012	-13 mV	0,10	elektrosterisch
S10-M14	0,012	-13 mV	0,10	elektrosterisch
S10-M29	0,013	-12 mV	0,11	elektrosterisch
S23-M19	0,0155	-8 mV	0,13	sterisch
S34-M9	0,021	-7mV	0,15	sterisch
S34-M16	0,021	-7mV	0,15	sterisch
S34-M28	0,022	-4mV	0,17	sterisch

Um den Zusammenhang zwischen pH-Wert der Porenlösung und der Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere genauer zu untersuchen, wurden pH-abhängige Zeta-Potentialmessungen und Fließmaßbestimmungen für PC S7-M31 durchgeführt. Wie aus **Abbildung 47** zu erkennen ist, korreliert das Fließmaß mit dem Zeta-Potential der Kalksteinmehlsuspension. Je höher der Betrag des Zeta-Potentials bei gegebener Polymerdosierung, umso höher das Fließmaß.



**Abbildung 47:** pH-Abhängigkeit des Fließmaßes und des Zeta-Potentials von PC S7-M31 (Dosierung: 0,018 M.-% bwoCaCO<sub>3</sub> ; w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

Zunächst steigt sowohl der Betrag des Zeta-Potentials als auch das Fließmaß der Suspension bis zu einem pH-Wert von ca. 11,5 an. Dieser Anstieg des Zeta-Potentials zu hohen negativen Werten kann einerseits durch die Abnahme der positiven Oberflächenladung der CaCO<sub>3</sub>-Partikel, andererseits durch die mit steigendem pH-Wert zunehmende Deprotonierung der adsorbierten Polycarboxylate erklärt werden. Nimmt der pH-Wert der Porenlösung weiter zu (pH>11,5), wird die elektrochemische Doppelschicht der Partikel in Suspension wegen der hohen Elektrolytkonzentration der Porenlösung in zunehmendem Maße komprimiert. Zudem tritt bei hohen pH-Werten

Gegenionencondensation von  $\text{Na}^+$ -Ionen an der bereits adsorbierten Polymerschicht auf (siehe Abschnitt 3.1.3.1). Der Betrag des Zeta-Potentials wird auf diese Weise geringer und die elektrostatische Stabilisierung sowie die Dispergierwirkung der Polycarboxylate nehmen ab. Die Allylether-MSA-Copolymere dispergieren demnach bei pH 11,5 die  $\text{CaCO}_3$ -Suspension am effektivsten.

In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen bei pH 12,6 nimmt der elektrostatische Anteil der Dispergierwirkung wegen der Wechselwirkung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit den Carboxylatgruppen der gelösten und adsorbierten Polymere ab. Die gemessenen Zeta-Potentiale der Suspension weisen bei allen Copolymeren stets geringe positive Werte auf (siehe **Tabelle 12**).

**Tabelle 12:** Zeta-Potential und adsorbierte Menge an Polycarboxylat für die Standard-Fließmitteldosierung in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 und 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$  (w/ $\text{CaCO}_3$ =0,425) und daraus abgeleiteter Wirkmechanismus

Polymer	Dosierung [M.-% bwo $\text{CaCO}_3$ ]	Zeta-Potential [mV]	Adsorbierte PC-Menge [mg/g]	Wirkmechanismus
S7-M10	0,025	+ 3 mV	0,20	sterisch
S7-M16	0,025	+ 6 mV	0,20	sterisch
S7-M31	0,023	+ 7 mV	0,18	sterisch
S10-M9	0,023	+ 8 mV	0,18	sterisch
S10-M14	0,022	+ 8 mV	0,17	sterisch
S10-M29	0,022	+ 8 mV	0,17	sterisch
S23-M19	0,016	+ 12 mV	0,12	sterisch
S34-M9	0,020	+ 10 mV	0,15	sterisch
S34-M16	0,018	+11 mV	0,14	sterisch
S34-M28	0,018	+11 mV	0,14	sterisch

Die Dispergierwirkung beruht nun, unabhängig von der Molekülstruktur, einzig auf einem sterischen Effekt. Polycarboxylate mit kurzen Seitenketten wirken folglich in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Lösung nicht mehr über einen elektrosterischen, sondern nur noch über einen sterischen Wirkungsmechanismus. Sie sind daher weniger effektiv als Polymere mit längeren Seitenketten. Im Vergleich zu den  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen werden höhere Dosierungen dieser Polymere benötigt, um die Suspension in gleicher Weise zu dispergieren. Für eine ausreichende sterische

Stabilisierung der Suspension ist daher eine höhere Oberflächenbelegung der  $\text{CaCO}_3$ -Partikel mit Polymer nötig. Bei langen Seitenketten der Polycarboxylate hingegen, die bereits in der nativen Suspension und bei pH 12,6 weitgehend sterisch wirken, bewirkt die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen gar eine Erhöhung ihrer Dispergierwirkung. Die sterische Hinderung der Partikel nimmt mit steigender Seitenkettenlänge der adsorbierten Allylether-MSA-Copolymere zu.

Die Molekülstruktur von Polycarboxylaten, der pH-Wert der Porenlösung sowie die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen bestimmen maßgeblich den Wirkmechanismus und die Dispergierwirkung von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln in wässriger Suspension. Copolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge wirken in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  über einen elektrosterischen Wirkmechanismus. Die Dispergierwirkung steigt in diesem Fall mit zunehmender anionischer Ladungsmenge der Copolymere. Ein sterischer Wirkmechanismus wird hingegen für die Allylether-MSA-Copolymere mit längeren Seitenketten und für alle Copolymere in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen beobachtet. Die Effektivität des sterischen Wirkmechanismus steigt mit zunehmender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere.

### **3.2.2. Verhalten in nativer $\text{CaCO}_3$ -Suspension**

Neben der bereits beschriebenen Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension wird nun deren Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Porenlösung untersucht. Dazu wurden vier strukturell unterschiedliche Polycarboxylate (S7-M10, S7-M31, S23-M19 und S34-M13) und zum Vergleich ein NSF-Polykondensat (Melcret<sup>®</sup> 500F) verwendet. Die Polycarboxylate unterscheiden sich durch ihr Molekulargewicht bei gleicher Seitenkettenlänge (S7-M10, S7-M31) bzw. durch die Länge ihrer Seitenkette bei ähnlicher zahlenmittlerer Molmasse (S7-M31, S23-M19, S34-M13) (siehe Abschnitt 3.1.1).

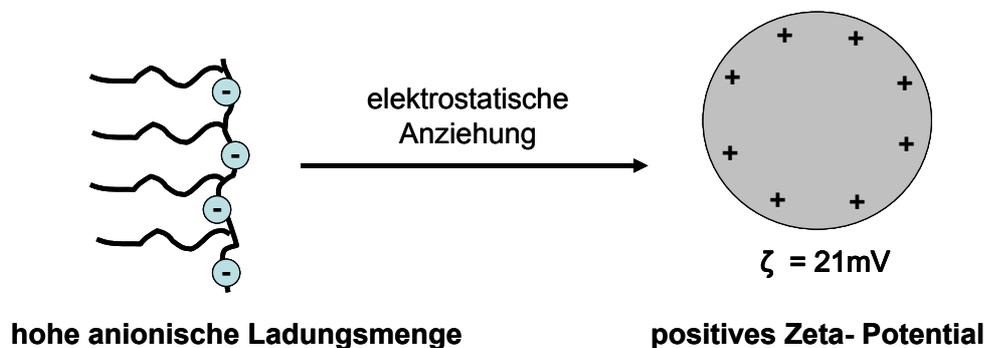
In der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) weist die Porenlösung einen pH-Wert von ca. 9 auf. Die Ionenstärke der Porenlösung ist gering. Die Konzentration an löslichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Filtrat der Suspension beträgt 28 mg/L. Trotz dieser niedrigen Konzentration wird die anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate durch  $\text{Ca}^{2+}$ -

Komplexierung der  $\text{COO}^-$ -Gruppen verringert. Aus diesem Grund wurden die spezifischen anionischen Ladungsmengen von NSF und den Polycarboxylaten im Filtrat der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bestimmt (siehe **Tabelle 13**).

**Tabelle 13:** Spezifische anionische Ladungsmenge der Polymere im Filtrat der nativen Kalksteinmehlsuspension

Polymer	NSF	S7-M10	S7-M31	S23-M19	S34-M13
spezifische anionische Ladungsmenge [ $\mu\text{eq/g}$ ]	4.224	2.312	1.845	747	526

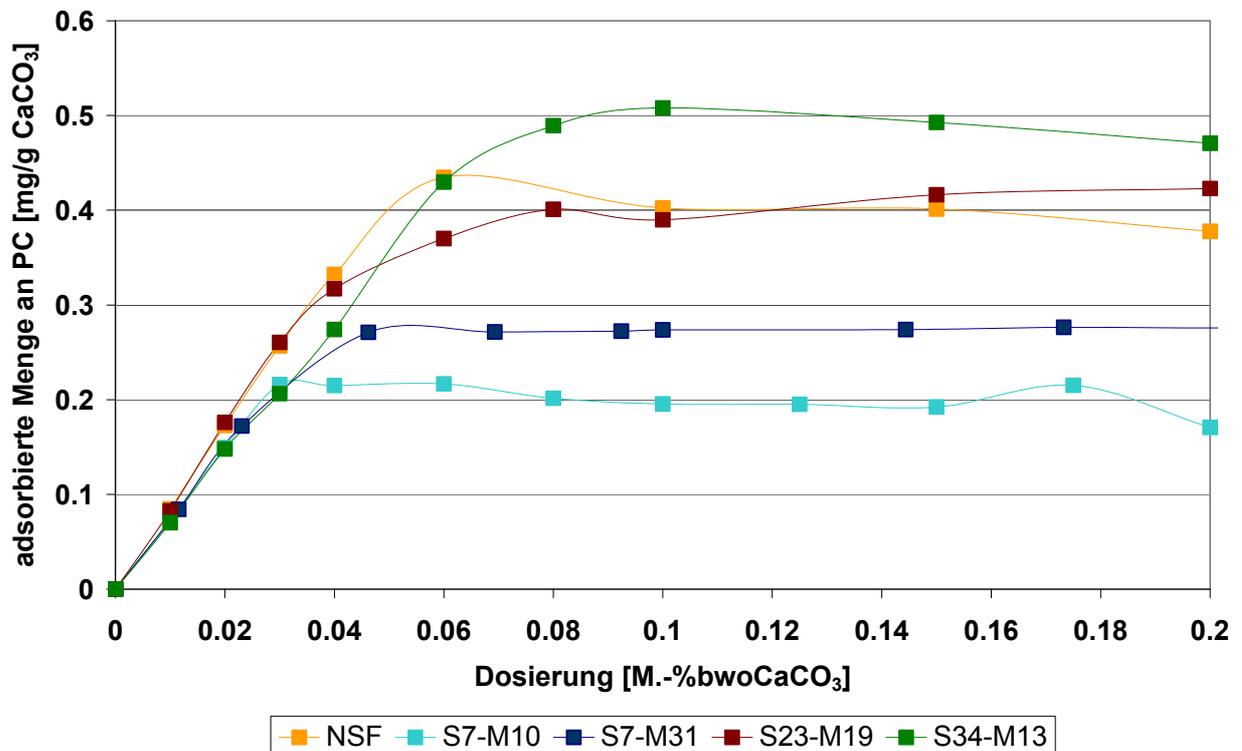
Die anionische Ladungsmenge nimmt in der Reihe  $\text{NSF} > \text{S7-M9} > \text{S7-M31} > \text{S23-M19} > \text{S34-M13}$  ab. Das Zeta-Potential der  $\text{CaCO}_3$ -Partikel in wässriger Suspension bei  $w/\text{CaCO}_3=0,425$  beträgt  $+21 \text{ mV}$ . Die Partikeloberfläche ist somit stark positiv geladen. Folglich kann man von einer starken elektrostatischen Anziehung zwischen anionischem Polymer und positiv geladener  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche ausgehen (siehe **Abbildung 48**).



**Abbildung 48:** Schematische Darstellung der Triebkraft des Adsorptionsprozesses von PCs auf der Partikeloberfläche in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension

### 3.2.2.1. Adsorption und Zeta-Potential

Die Adsorptionsisothermen der vier strukturell unterschiedlichen Allylether-MSA-Copolymere und des NSF-Polykondensatharzes bei Raumtemperatur sind in **Abbildung 49** dargestellt.

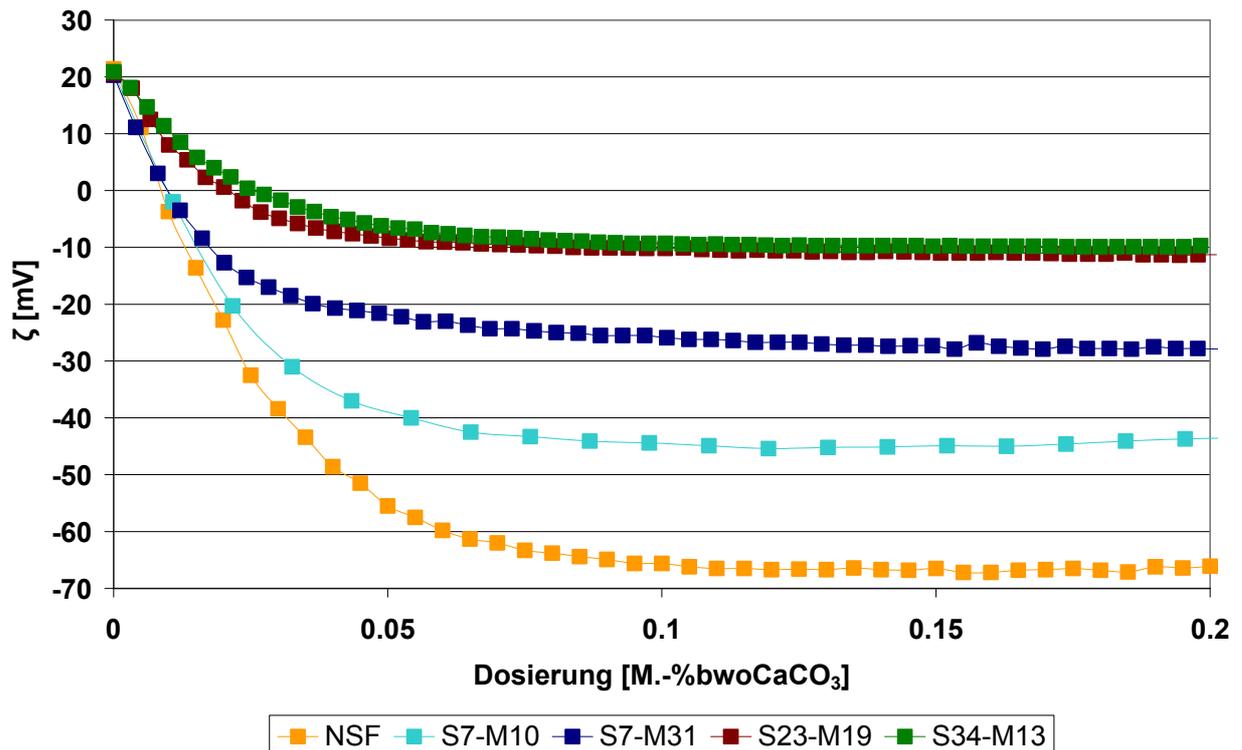


**Abbildung 49:** Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere und von NSF in nativer CaCO<sub>3</sub>-Suspension (RT; w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

Sämtliche Adsorptionsisothermen der Polymere steigen zunächst linear an und erreichen bereits bei geringen Dosierungen die Sättigungsadsorption (Dosierung < 0,1 M.-% bwoCaCO<sub>3</sub>). Je höher die anionische Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere, umso geringere Dosierungen werden zum Erreichen der Sättigungsadsorption benötigt. Die adsorbierten Mengen an Polycarboxylat bei vollständiger Belegung der Oberfläche nehmen mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere zu. Die Polyelektrolytadsorption auf der entgegengesetzt geladenen Oberfläche findet solange statt, bis die Oberflächenladung des Substrats vollständig kompensiert ist. Bei Polycarboxylaten mit hoher anionischer Ladungsmenge (kurze Seitenketten) ist das Verhältnis von ladungstragenden COO<sup>-</sup>-Gruppen zur Molmasse des Makromoleküls

größer als bei Polycarboxylaten mit niedriger anionischer Ladungsmenge (lange Seitenketten). Die Allylether-MSA-Copolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge kompensieren folglich die Ladung der Oberfläche bereits bei geringen Dosierungen und Oberflächenbelegungen. Da das NSF-Polykondensat im Vergleich zu den Allylether-MSA-Copolymeren die höchste anionische Ladungsmenge besitzt, sollte es die niedrigste maximale Sättigungsadsorption aller untersuchten Polymere aufweisen. Die Adsorptionsisotherme des NSF-Polykondensates ähnelt in ihrem Verlauf allerdings eher derjenigen von PC S23-M19. Die im Vergleich zu den Polycarboxylaten mit ähnlicher anionischer Ladungsmenge höhere maximale Sättigungsadsorption des NSF kann durch die unterschiedlich starken Affinitäten der Carboxylatgruppen der Polycarboxylate bzw. der Sulfonatgruppen des NSF-Harzes zu positiv geladenen Bereichen der Substratoberfläche erklärt werden [28].

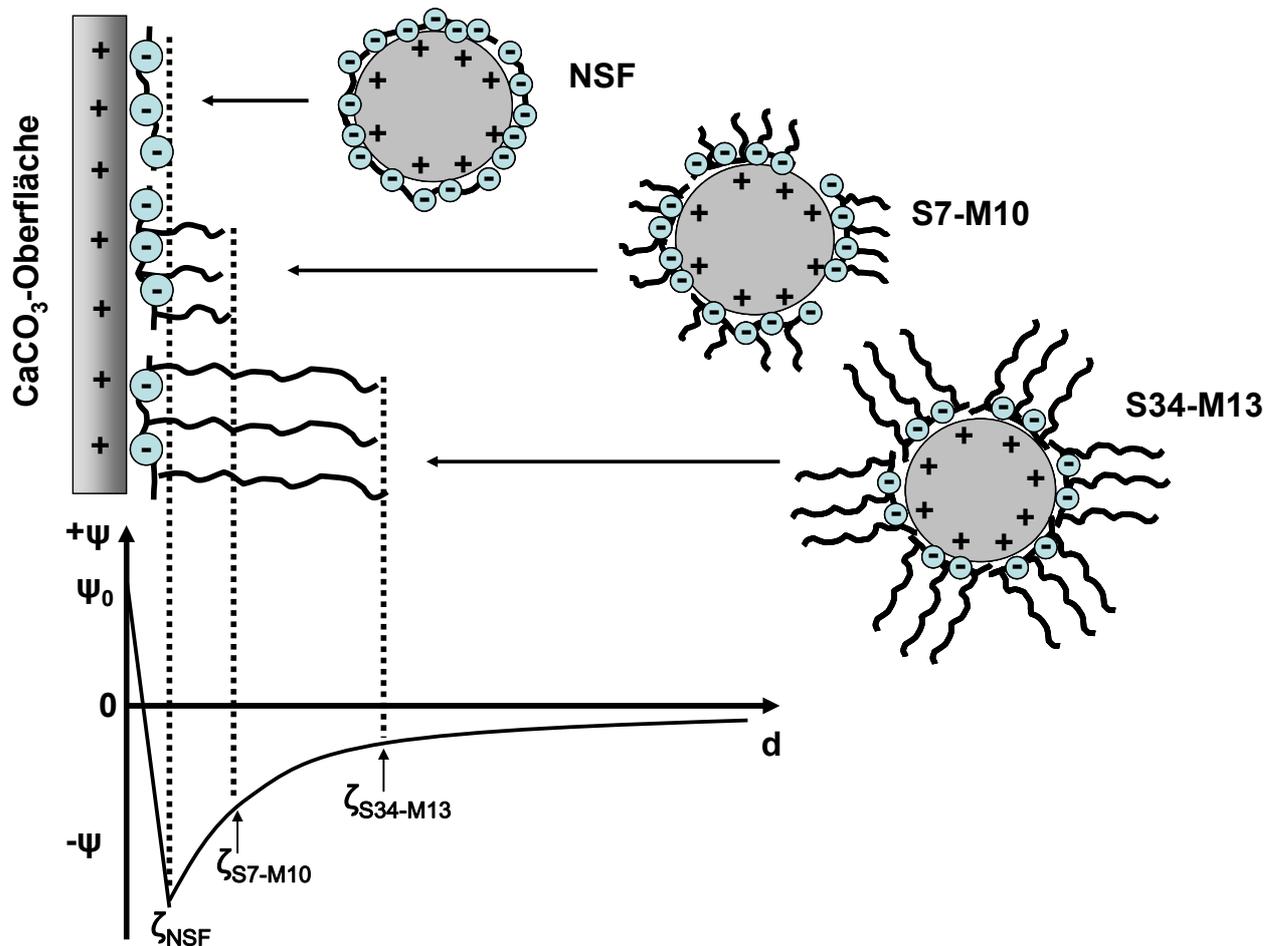
Wie man anhand des Zeta-Potentialverlaufs in **Abbildung 50** bei der Polymertitration zur nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension erkennen kann, führt die Adsorption aller untersuchten Polymere zur Ladungsumkehr der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche vom Positiven ins Negative. Eine polyelektrolytinduzierte Umkehr der Oberflächenladung des Substrats wurde in der Literatur bereits vielfach beschrieben. Sie tritt bei geringen Ionenstärken der Porenlösung und bei einer starken elektrostatischen Anziehung des Polyelektrolyten zur entgegengesetzt geladenen Oberfläche auf [147]. Die Vorzeichenumkehr des Zeta-Potentials bei Adsorption der Polymere korreliert dabei mit deren anionischer Ladungsmenge. Die zum Erreichen des IEP benötigten Fließmitteldosierungen sinken mit zunehmender anionischer Ladungsmenge der Polymere. Das bei Sättigungsadsorption vorliegende Zeta-Potential nimmt entsprechend der steigenden anionischen Ladungsmenge der Polymere in der Reihe  $\text{S34-M13} < \text{S23-M19} < \text{S7-M31} < \text{S7-M10} < \text{NSF}$  immer negativere Werte an. Aus diesem Grund wirken Allylether-MSA-Copolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge schon bei geringen Dosierungen elektrosterisch, während den Copolymeren mit niedriger anionischer Ladungsmenge ein sterischer Wirkmechanismus zu Grunde liegt (siehe Abschnitt 3.2.1).



**Abbildung 50:** Zeta-Potential der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension als Funktion der Fließmitteldosierung (RT;  $w/\text{CaCO}_3=0,425$ )

In der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension findet eine starke elektrostatische Anziehung der anionischen Polyelektrolyte zur positiv geladenen  $\text{CaCO}_3$ -Partikeloberfläche statt. Aus diesem Grund ist von einer Adsorptionskonformation im „train“-Modus auszugehen (siehe Abschnitt 2.6.1.1). Diese konnte über Adsorptionsmessungen durch die Berechnung der Oberflächenbelegung experimentell bestätigt werden (siehe Abschnitt 3.4.2). Der Potentialverlauf bei der Adsorption von NSF, von PCs mit kurzen Seitenketten (S7-M10) bzw. von PCs mit langen Seitenketten (S34-M13) ist in **Abbildung 51** schematisch dargestellt. Die Adsorption der anionischen Gruppen auf der positiv geladenen  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche führt zu einem starken Potentialabfall zu negativen Werten. Nach erfolgter Adsorption des NSF-Polykondensats mit hoher anionischer Ladungsmenge wird ein stark negatives Zeta-Potential gemessen ( $\zeta_{\text{NSF}}$ ). Die Adsorption der PCs im „train“-Modus bewirkt, dass die ungeladenen PEO-Seitenketten in die Porenlösung ragen. Im Bereich der ungeladenen Seitenketten findet ein exponentieller Potentialabfall in Richtung des IEP statt. Mit zunehmender Länge der Seitenketten wird die Scherebene vom Partikel weg in Richtung der Porenlösung verschoben. Die Allylether-MSA-Copolymere mit kurzen

Seitenketten (S7-M10) verschieben die Scherebene in geringerem Maße als diejenigen Copolymere mit langen Seitenketten (S34-M13). Der Betrag des gemessenen negativen Zeta-Potentials bei Sättigungsadsorption auf der Oberfläche sinkt folglich mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere (siehe **Abbildung 51**).



**Abbildung 51:** Potentialverlauf um ein  $\text{CaCO}_3$ -Partikel bei Adsorption der Fließmittel NSF, S7-M10 und S34-M13 (native  $\text{CaCO}_3$ -Suspension)

### 3.2.2.2. Thermodynamik des Adsorptionsprozesses

Um die Triebkräfte während des Adsorptionsprozesses der Polymere in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Adsorptionsmessungen durchgeführt. Anhand der *Langmuir*-Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen kann die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante

K des Adsorptionsprozesses ermittelt werden. Durch anschließende *Van't Hoff*-Auftragung sind die thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  zugänglich (siehe Abschnitt 2.6.3.2). Die thermodynamischen Berechnungen sind im Anhang (Abschnitt 6.3.1.1) ausführlich beschrieben.

Die ermittelten thermodynamischen Standardgrößen des Adsorptionsprozesses sind für die native  $\text{CaCO}_3$ -Suspension in **Tabelle 14** zusammengefasst.

**Tabelle 14:** Thermodynamische Größen  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  zur Adsorption von Fließmittel-Polymeren in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 9; w/ $\text{CaCO}_3$ =0,425; RT)

Polymer	$\Delta G_0$ [kJ/mol]	$\Delta H_0$ [kJ/mol]	$\Delta S_0$ [J/mol K]
NSF	-36,5	-73,2	-124,6
S7-M10	-28,1	-32,1	-13,5
S7-M31	-29,7	-25,9	+13,1
S23-M19	-30,3	-18,7	+39,6
S34-M13	-28,0	-14,6	+45,5

Die *Gibbs*'sche freie Standardadsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) ist für alle Polymere negativ. Bei der Adsorption handelt es sich daher um einen freiwilligen (exergonischen) Prozess. Während die Allylether-MSA-Copolymere ähnliche Werte für  $\Delta G_0$  aufweisen (-28 bis -30,3 kJ/mol), ist die *Gibbs*'sche freie Standardadsorptionsenergie für NSF mit -36,5 kJ/mol höher.

Die Standardadsorptionsenthalpie ( $\Delta H_0$ ) aller untersuchten Polymere ist negativ, d.h. der Adsorptionsprozess verläuft exotherm. Während des Adsorptionsprozesses wird Wärme freigesetzt und die adsorbierten Makromoleküle befinden sich auf der Partikeloberfläche in einem energetisch günstigeren Zustand als in Lösung. Der exotherme Charakter des Adsorptionsprozesses nimmt mit zunehmender anionischer Ladungsmenge der Polymere in der Reihe S34-M13  $\rightarrow$  S23-M19  $\rightarrow$  S7-M31  $\rightarrow$  S7-M10  $\rightarrow$  NSF zu. Diese Reihenfolge lässt sich mit der Zunahme der elektrostatischen Anziehung aufgrund steigender

anionischer Ladungsmengen der Polymere zur positiv geladenen Substratoberfläche erklären.

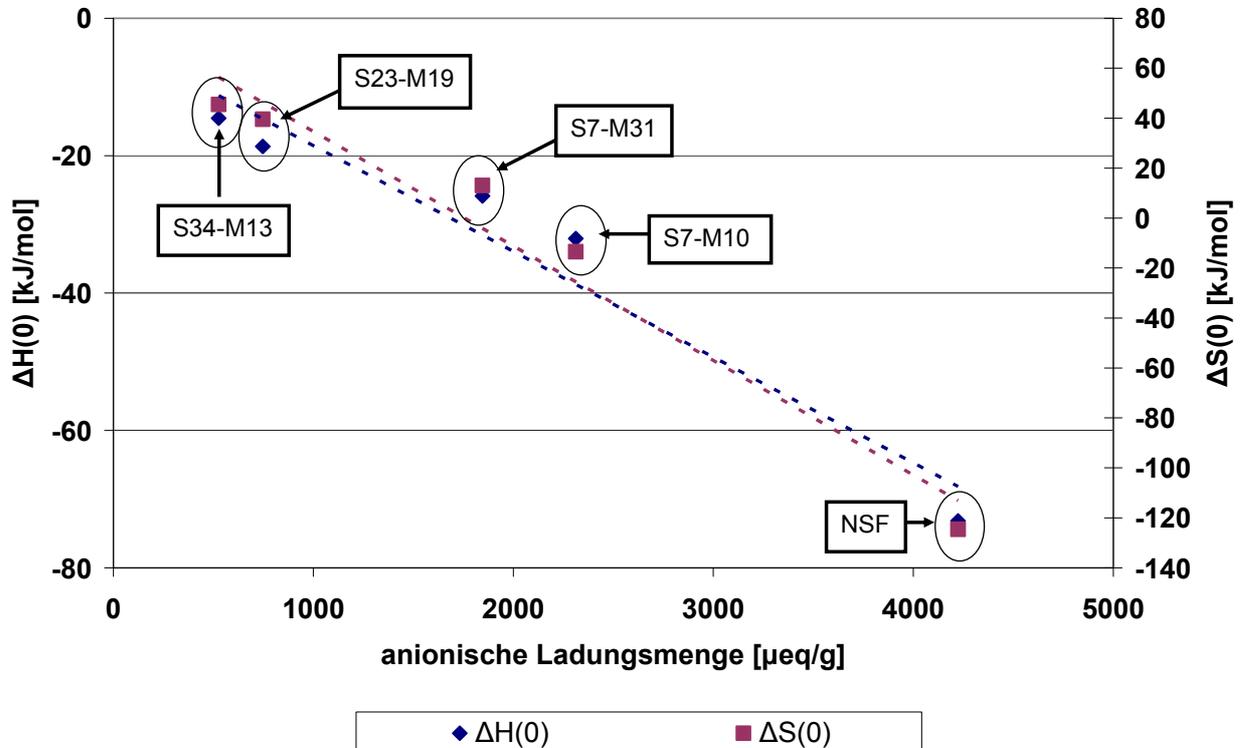
Die Standardadsorptionsentropie ( $\Delta S_0$ ) besitzt für Polymere mit hoher anionischer Ladungsmenge (NSF, S7-M10) ein negatives (Entropieverlust) und für die PCs mit niedriger anionischer Ladungsmenge (S7-M31, S23-M19, S34-M13) ein positives Vorzeichen (Entropiegewinn). Während ein Entropieverlust aus der Fixierung des Makromoleküls auf der Substratoberfläche resultiert, wird ein Entropiegewinn durch die Verdrängung von Wassermolekülen und Gegenionen bei der Adsorption von Polyelektrolyten beobachtet (siehe Abschnitt 2.6.3.1).

Mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Polymere können die Gegenionen vom Polyelektrolyt leichter abgestreift werden (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Bei Polymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge sind die Gegenionen hingegen stärker an die Makromoleküle gebunden und können dementsprechend nicht vollständig in die Porenlösung freigesetzt werden (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Der Entropiegewinn nimmt aus diesem Grund mit sinkender anionischer Ladungsmenge der Polymere zu.

Die Adsorption führt gleichzeitig zu einem Verlust an Freiheitsgraden des Polymers. Dies bewirkt einen Entropieverlust, der aus dem Übergang von der beweglichen Konformation des Polymers in Lösung auf die fixierte Adsorptionskonformation auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Dieser Entropieverlust ist folglich von der Adsorptionskonformation und der Lösungsstruktur der Polymere abhängig. Ein in Lösung befindliches flexibles Wurmpolymer (S7-M9, S7-M31) besitzt viele Freiheitsgrade, welche durch die Adsorption auf der Partikeloberfläche reduziert werden. Daraus resultiert ein hoher Entropieverlust ( $\Delta S_0 < 0$ ). Gestreckte Wurmpolymere (S23-M19, S34-M13) besitzen in Lösung hingegen weniger Freiheitsgrade und ihre Bewegungsmöglichkeiten werden aus diesem Grund bei der Adsorption auf der Partikeloberfläche nur wenig beeinträchtigt. Der Entropieverlust ist in diesem Fall geringer.

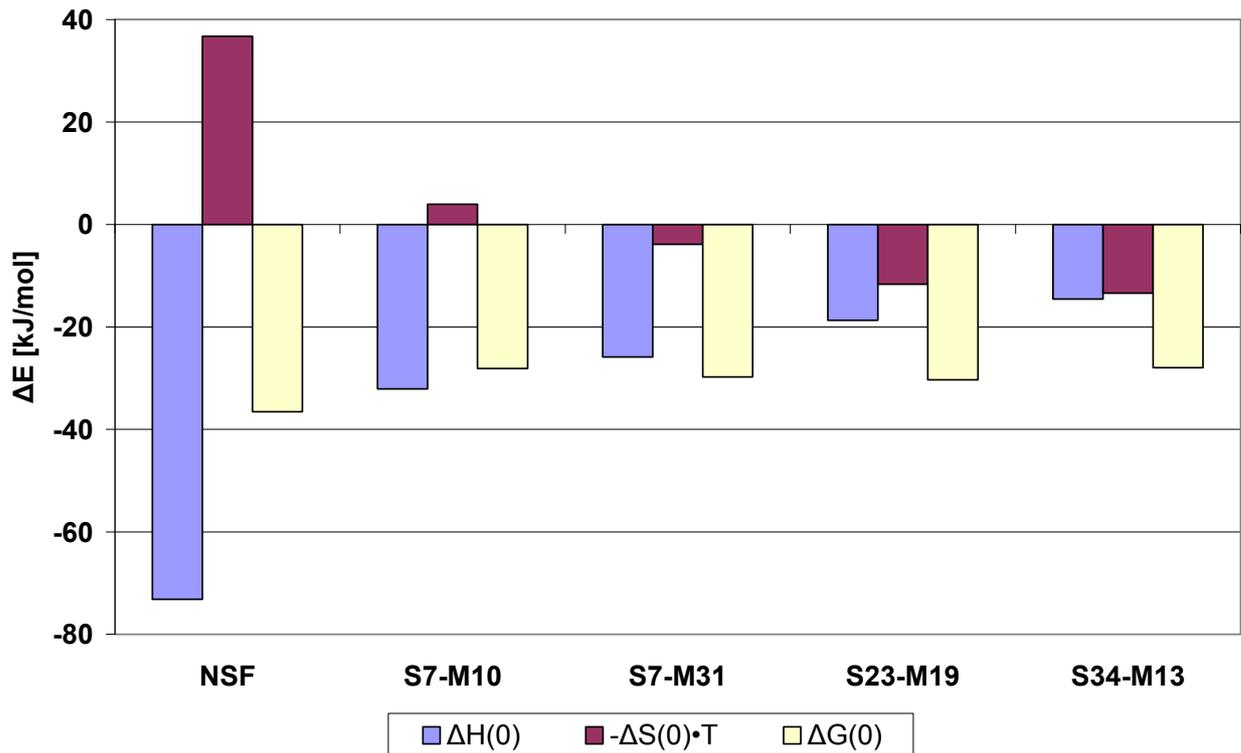
Aus den oben genannten Gründen nimmt mit zunehmender anionischer Ladungsmenge der Polyelektrolyte der Entropiegewinn bei der Adsorption ab (geringere Verdrängung von Gegenionen) und gleichzeitig der Entropieverlust zu (größerer Verlust an Freiheitsgraden). Zwischen der anionischen Ladungsmenge der Polymere und den

thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  existiert ein linearer Zusammenhang, der in **Abbildung 52** dargestellt ist.



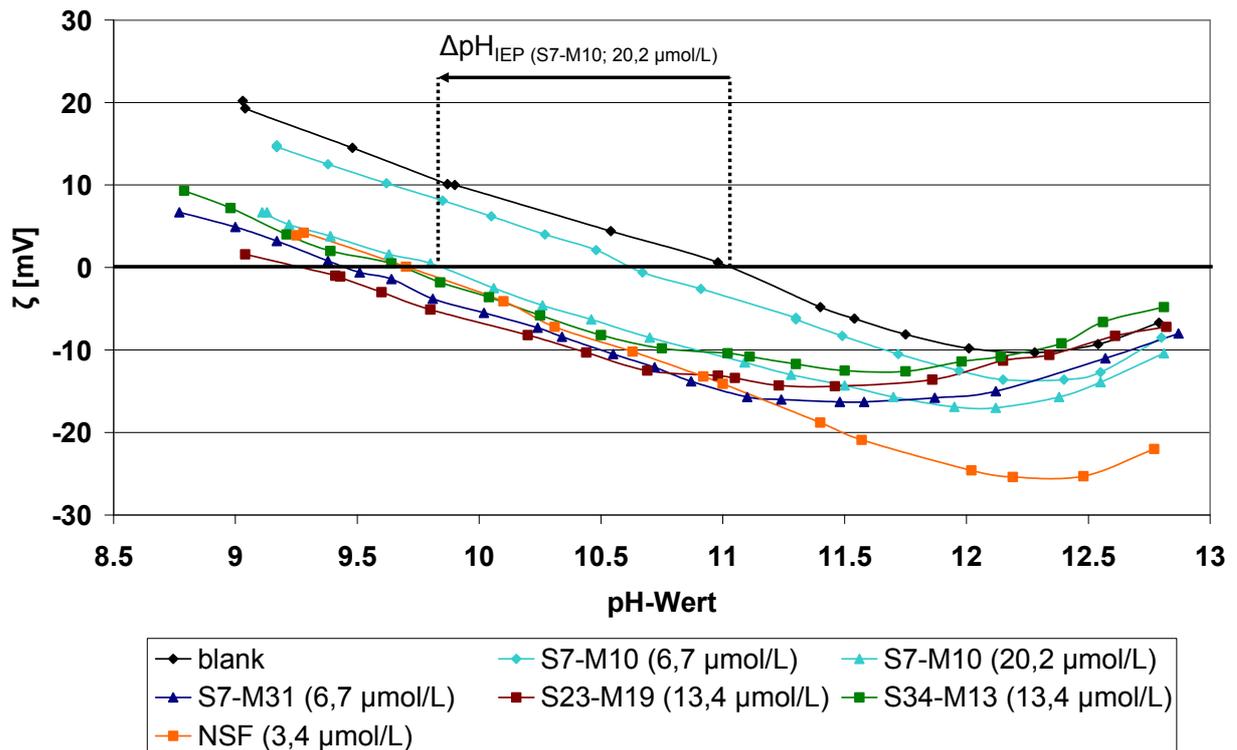
**Abbildung 52:** Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge und den thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension

Um Aussagen über den Zusammenhang zwischen der Triebkraft des Adsorptionsprozesses und der Molekülstruktur der Polymere treffen zu können, wurden sowohl die enthalpischen als auch die entropischen Beiträge zur *Gibbs'schen* freien Adsorptionsenergie berechnet. Negative Werte für  $\Delta E$  kennzeichnen einen freiwilligen (exergonischen) Adsorptionsprozess ( $\Delta H_0 < 0$ ;  $\Delta S_0 > 0$ ), positive Werte für  $\Delta E$  hingegen einen unfreiwilligen (endergonischen) Prozess ( $\Delta H_0 > 0$ ;  $\Delta S_0 < 0$ ). Gemäß **Abbildung 53** wird der Adsorptionsprozess von NSF und PC S7-M10 enthalpisch durch eine hohe Enthalpiefreisetzung begünstigt und entropisch durch eine Entropieabnahme verhindert. Bei der Adsorption der Allylether-MSA-Copolymere mit niedriger anionischer Ladungsmenge (S7-M31, S23-M19, S34-M13) verläuft die Adsorption sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigt.



**Abbildung 53:** Beitrag der Standardadsorptionseenthalpie ( $\Delta H_0$ ) und -entropie ( $\Delta S_0$ ) zur *Gibbs'schen* freien Adsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) bei der Adsorption von Fließmitteln in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension

Um die aus den Adsorptionsmessungen ermittelte *Gibbs'sche* freie Standardadsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) zu überprüfen, wurden pH-abhängige Zeta-Potential-Messungen durchgeführt. Dabei wurde eine 0,1 mol/L NaOH-Lösung zur nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension in Ab- und Anwesenheit von Polymer titriert. Anhand der Verschiebung des IEP in Anwesenheit geringer Mengen an Polycarboxylat kann  $\Delta G_0$  mittels der *Pradip*-Gleichung bestimmt werden (siehe Abschnitt 2.6.3.2). Das Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes in An- und Abwesenheit von Polymer ist in **Abbildung 54** dargestellt.



**Abbildung 54:** Zeta-Potential als Funktion des pH-Wertes und Verschiebung des IEP von nativer  $CaCO_3$ -Suspension ( $w/CaCO_3=0,425$ ) in Anwesenheit der Allylether-MSA-Copolymere

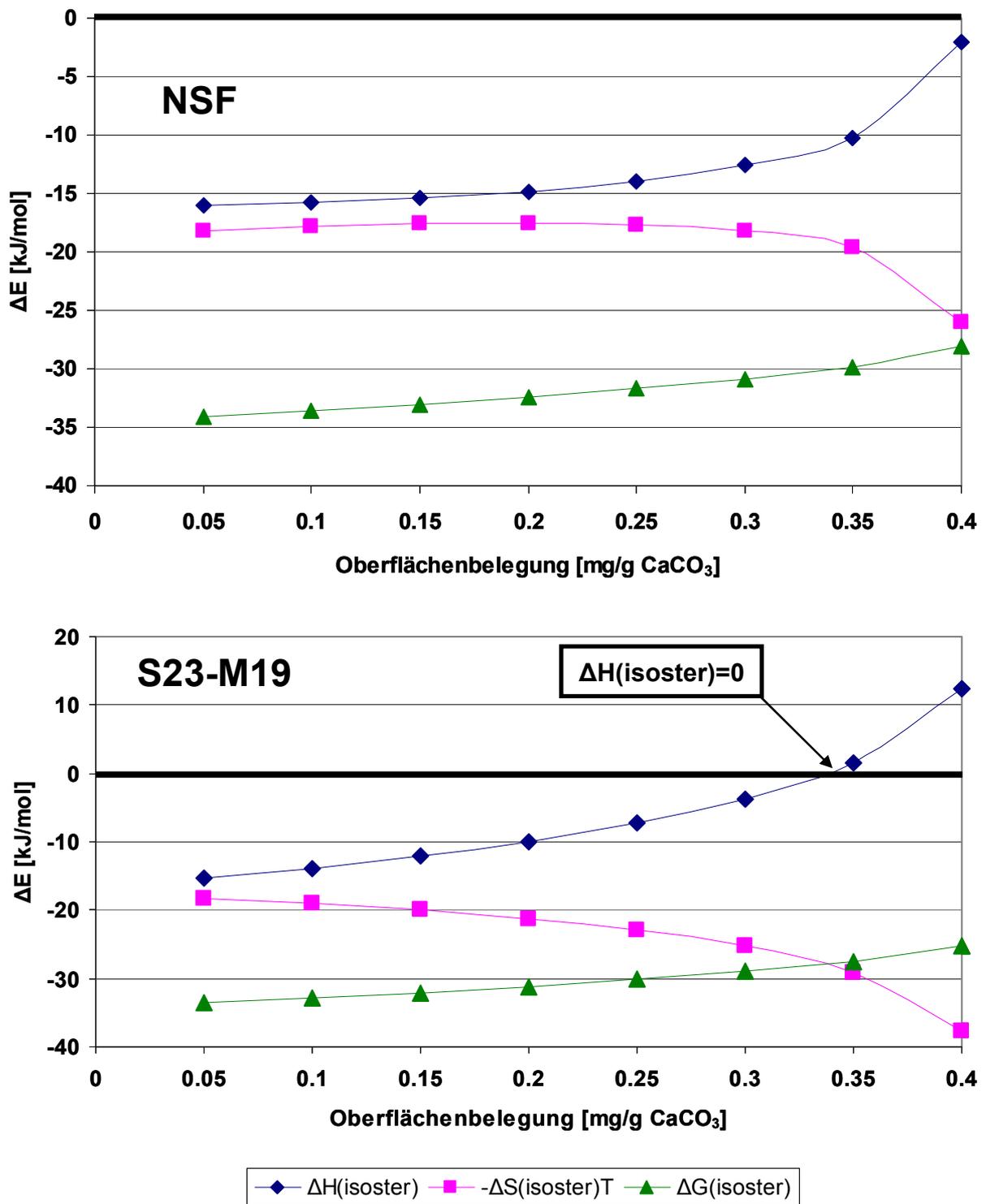
**Tabelle 15:** Vergleich der  $\Delta G_0$ -Werte aus Adsorptions- und Zeta-Potentialmessungen bei gegebener Polymerkonzentration ( $c_0$ ) (Verschiebung des IEP ( $\Delta pH_{IEP}$ ))

Polymer	$c_0$ [ $\mu mol/L$ ]	$\Delta pH_{IEP}$	$\Delta G_0$ (aus Zeta-Potential) [kJ/mol]	$\Delta G_0$ (aus Adsorption) [kJ/mol]
NSF	3,4	1,31	- 31,4	- 36,5
S7-M10	6,7	0,39	- 26,8	- 28,1
S7-M10	20,2	1,19	- 26,8	- 28,1
S7-M31	6,7	1,55	- 30,2	- 29,7
S23-M19	13,4	1,75	- 28,8	- 30,3
S34-M13	13,4	1,33	- 28,1	- 28,0

$\Delta G_0$  berechnet sich gemäß der *Pradip*-Gleichung aus der Differenz des IEP der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension in Abwesenheit von Polymer (blank) und in Anwesenheit von Polymer. Die Verschiebung des IEP ( $\Delta \text{pH}_{\text{IEP}}$ ) bei gegebener Konzentration an Polymer ( $c_0$ ) und die über die *Pradip*-Gleichung ermittelten Werte für  $\Delta G_0$  sind in **Tabelle 15** aufgelistet und mit den experimentell aus den Adsorptionsmessungen bestimmten Werten für  $\Delta G_0$  verglichen.

In Anwesenheit von anionischen Polyelektrolyten sollte die Verschiebung des IEP der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension zu niedrigeren pH-Werten gemäß der *Pradip*-Gleichung proportional zur verwendeten Konzentration des Polymers sein. Aus diesem Grund wurde der IEP über Zeta-Potentialmessungen in Anwesenheit von PC S7-M10 bei unterschiedlichen Konzentrationen bestimmt. Bei dreifacher Konzentration des Polymers in der Suspension erhöht sich auch  $\Delta \text{pH}_{\text{IEP}}$  um den dreifachen Wert. Die berechnete *Gibbs*'sche freie Standardadsorptionsenergie ist demnach konzentrationsunabhängig. Die Proportionalität zwischen der Verschiebung des IEP und der verwendeten Konzentration an Polymer konnte somit experimentell bestätigt werden. Die mittels Zeta-Potentialmessungen erhaltenen Werte für  $\Delta G_0$  stimmen in ihrer Größenordnung gut mit den experimentell anhand von Adsorptionsmessungen ermittelten Werten überein. Wiederum sind die über Zeta-Potential-Messungen erhaltenen Werte für  $\Delta G_0$  bei den Allylether-MSA-Copolymeren, unabhängig von ihrer Molekülstruktur, ähnlich. Die bestimmten Werte für  $\Delta G_0$  nehmen mit steigender Hauptkettenlänge der Copolymere leicht zu. Dieser Trend konnte für die über Adsorptionsmessungen ermittelten Werte von  $\Delta G_0$  allerdings nicht beobachtet werden. Bei beiden Meßmethoden wurde übereinstimmend eine höhere *Gibbs*'sche freie Adsorptionsenergie im Falle des stark exotherm adsorbierenden NSF-Harzes gegenüber den Allylether-MSA-Copolymeren festgestellt.

Um die Abhängigkeit der thermodynamischen Größen von der Oberflächenbelegung des Substrats an Polymer zu untersuchen, wurden die isosteren thermodynamischen Größen ( $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$ ) anhand der temperaturabhängigen Adsorptionsmessungen mittels *Clausius-Clapeyron*-Gleichung berechnet (siehe Abschnitt 2.6.3.3). Die thermodynamischen Berechnungen sind im Anhang (Abschnitt 6.3.2.1) näher beschrieben. Zu diesem Zweck wurden die isosteren thermodynamischen Größen für NSF und das PC S23-M19, stellvertretend für die übrigen PCs, als Funktion der Oberflächenbelegung aufgetragen.



**Abbildung 55:** Isostere thermodynamische Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  als Funktion der Oberflächenbelegung von CaCO<sub>3</sub> mit NSF (oben) und S23-M19 (unten) bei pH 9

Gemäß **Abbildung 55** verändern sich die isothermen thermodynamischen Größen mit steigender Oberflächenbelegung der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche an Polymer. Die Affinität der Polymere zur  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche sinkt mit steigender Oberflächenbelegung an Adsorbat.

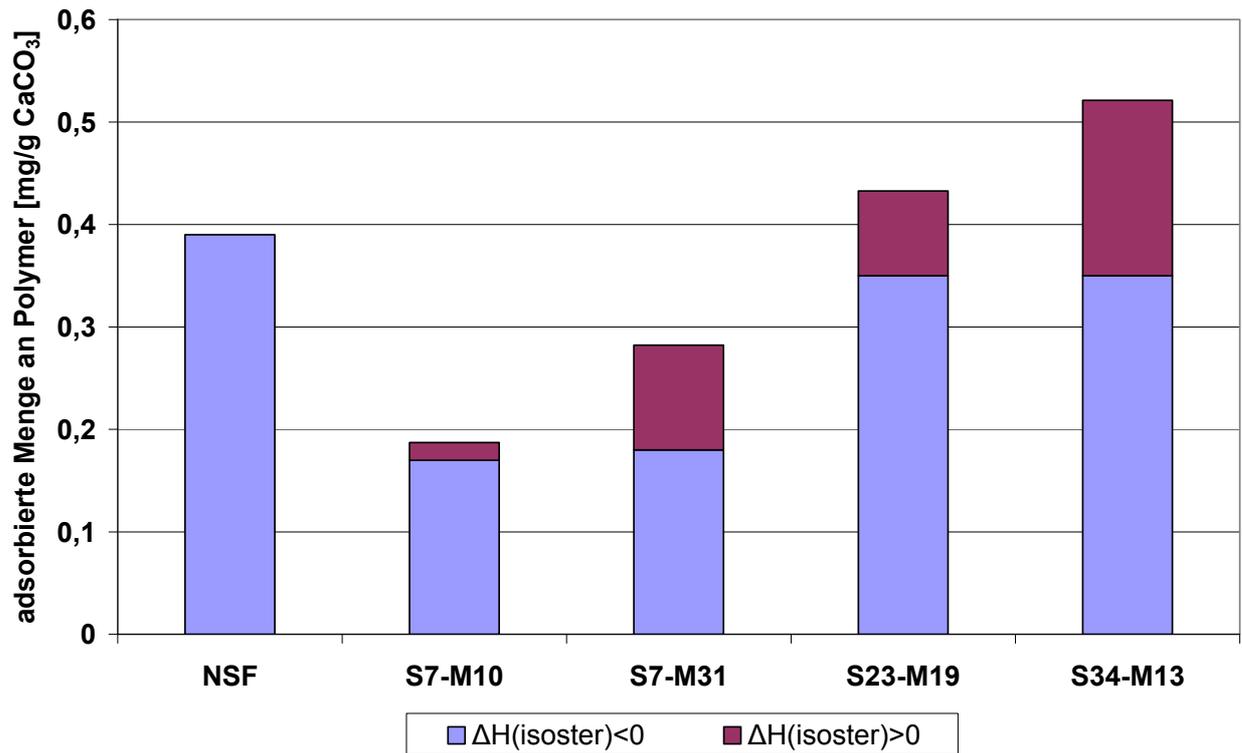
Die isostere *Gibbs'sche* freie Adsorptionsenergie nimmt mit steigender adsorbierter Menge an Polymer bei allen untersuchten Polymeren leicht ab, erreicht aber in der Nähe der Sättigungsadsorption nicht den Nullpunkt. Dieses Verhalten kann durch die mit steigender Oberflächenbelegung abnehmende Affinität der Polymere zur Oberfläche erklärt werden. Die Zunahme der Polymermenge auf der Oberfläche als Folge einer steigenden Adsorption bewirkt eine steigende elektrostatische Abstoßung zwischen adsorbierenden und bereits adsorbierten Makromolekülen. Mit zunehmender Adsorption der Polymere wird somit die elektrostatische Abstoßung größer und damit die Affinität der Polymere zur Oberfläche geringer. Die elektrostatische Wechselwirkung der Polymere zur Oberfläche wird durch die isostere Adsorptionsenthalpie ( $\Delta H_{\text{isoster}}$ ) beschrieben. Diese ist bei niedrigen Oberflächenbelegungen sowohl bei NSF als auch bei den Allylether-MSA-Copolymeren negativ, d.h. der Adsorptionsprozess verläuft wegen der starken elektrostatischen Anziehung der anionischen Polymere zur positiv geladenen Oberfläche zunächst exotherm.  $\Delta H_{\text{isoster}}$  nimmt mit steigender Oberflächenbelegung an Polymer in Richtung des Nullpunktes ab (NSF) oder erreicht sogar positive Werte im Falle der PCs. Dieses Verhalten ist auf eine mit steigender Oberflächenbelegung zunehmende elektrostatische Abstoßung zwischen den adsorbierenden und den bereits adsorbierten Polyelektrolyten zurückzuführen.

NSF adsorbiert solange, bis die elektrostatisch anziehende Kraft und die elektrostatisch bzw. sterisch abstoßenden Kräfte gleich sind ( $\Delta H_{\text{isoster}}=0$ ). In diesem Fall ist die maximale Oberflächenbelegung erreicht. Bei Polycarboxylaten ist jedoch eine Umkehr von exothermer zu endothermer isostere Adsorptionsenthalpie mit zunehmender Oberflächenbelegung zu beobachten (siehe Abschnitt 6.3). Polycarboxylate adsorbieren selbst dann noch, wenn die elektrostatisch und sterisch abstoßenden Kräfte größer sind als die elektrostatisch anziehenden Kräfte ( $\Delta H_{\text{isoster}}>0$ ). Bei hohen Oberflächenbelegungen ist der Adsorptionsprozess von Polycarboxylaten demnach rein entropisch gesteuert.

Sowohl für NSF als auch für die Allylether-MSA-Copolymere wurde eine Entropiezunahme bei der Adsorption der Polymere beobachtet. Der entropische Beitrag

nimmt mit steigender Belegung der Oberfläche an Polymer zu. Besonders bei hohen adsorbierten Polymermengen ist ein plötzlicher Anstieg des entropischen Beitrages festzustellen. Dieses Verhalten kann durch eine zunehmende Freisetzung von Wassermolekülen und Gegenionen bei steigender Oberflächenbelegung erklärt werden. Bei einer fast vollständig belegten Oberfläche an Polymer stehen nur noch wenig freie Adsorptionsplätze für die Polymeradsorption zur Verfügung. Diese sind oftmals mit Anionen oder Wassermolekülen belegt (siehe Abschnitt 2.4). Durch die Polymeradsorption werden die Anionen und Wassermoleküle in die Porenlösung verdrängt, woraus ein Entropiegewinn resultiert.

Wie bereits erwähnt, befinden sich ab einer bestimmten Oberflächenbelegung mit Polymer elektrostatisch anziehende und elektrostatisch bzw. sterisch abstoßende Kräfte im Gleichgewicht. In diesem Fall ist  $\Delta H_{\text{isoster}}=0$ .  $\Delta H_{\text{isoster}}=0$  wird je nach Molekülstruktur und Porenlösung bei unterschiedlichen adsorbierten Mengen an Polymer erreicht (siehe **Abbildung 56**). Die Adsorption von NSF ist über den gesamten Dosierungsbereich sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigt ( $\Delta H_{\text{isoster}}<0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} >0$ ). Bei den Allylether-MSA-Copolymeren ist der Adsorptionsprozess bei niedrigen Oberflächenbelegungen zunächst sowohl enthalpisch als auch entropisch und bei hohen Oberflächenbelegungen dann nur noch entropisch begünstigt ( $\Delta H_{\text{isoster}}>0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} >0$ ). Der Übergang von elektrostatisch anziehenden zu elektrostatisch bzw. sterisch abstoßenden Kräften ( $\Delta H_{\text{isoster}}=0$ ) wird bei den Allylether-MSA-Copolymeren mit niedriger anionischer Ladungsmenge (S23-M19, S34-M13) erst bei wesentlich höheren Oberflächenbelegungen als bei den Copolymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge (S7-M10, S7-M31) beobachtet. Außerdem nimmt der rein entropisch begünstigte Adsorptionsbereich mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Copolymere zu ( $\Delta H_{\text{isoster}}>0$ ). Beide Effekte führen zu einer Zunahme der adsorbierten Menge mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Copolymere.



**Abbildung 56:** Einfluss der thermodynamischen Größen des Adsorptionsprozesses auf die adsorbierten Mengen an Polymer (blau:  $\Delta H_{\text{isoster}} < 0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$  / violett:  $\Delta H_{\text{isoster}} > 0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$ ) (CaCO<sub>3</sub>-Suspension, pH 9, w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

### 3.2.3. Wechselwirkung mit CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6

Der pH-Wert der Porenlösung der CaCO<sub>3</sub>-Suspension wurde nun demjenigen des Zementleimfiltrats angeglichen. Dazu wurde eine 10<sup>-1,4</sup> mol/L NaOH-Lösung (pH 12,6) hergestellt und darin das Kalksteinmehl (w/CaCO<sub>3</sub>=0,425) suspendiert. Anschließend wurde die anionische Ladungsmenge der Polymere im Filtrat der Kalksteinmehlsuspension ermittelt (siehe **Tabelle 16**).

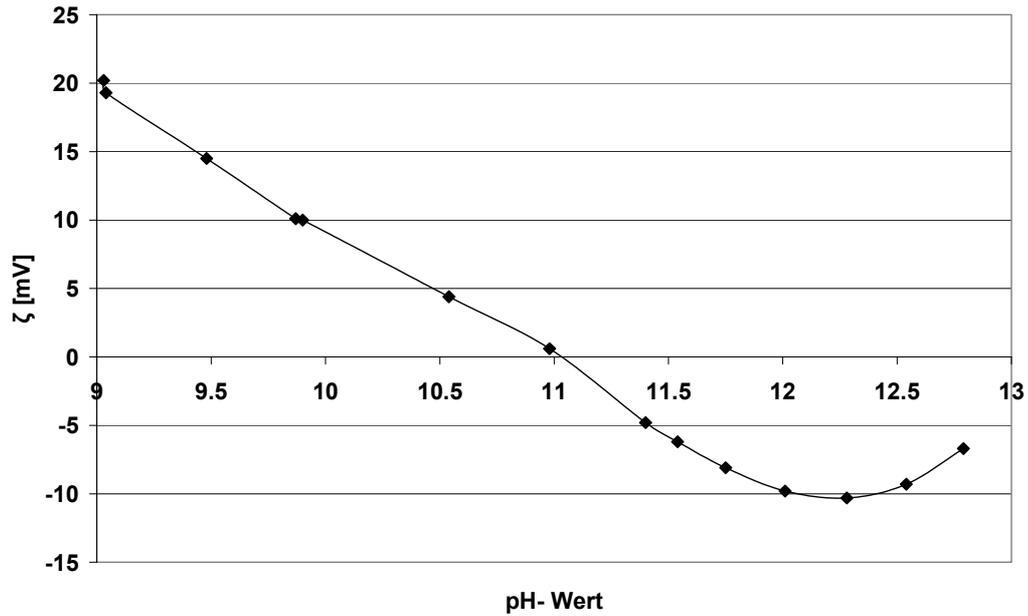
**Tabelle 16:** Spezifische anionische Ladungsmenge der Polymere im Filtrat der Kalksteinmehlsuspension bei pH 12,6

Polymer	NSF	S7-M10	S7-M31	S23-M19	S34-M13
spezifische anionische Ladungsmenge [µeq/g]	3.234	3.570	3.272	1.543	1.004

Die anionischen Ladungsmengen nehmen in der Reihe S7-M9 > S7-M31 > NSF > S23-M19 > S34-M13 ab. Während die Allylether-MSA-Copolymere eine höhere anionische Ladungsmenge als bei pH 9 besitzen, erfolgt bei NSF eine Abnahme der anionischen Ladungsmenge von pH 9 zu pH 12,6.

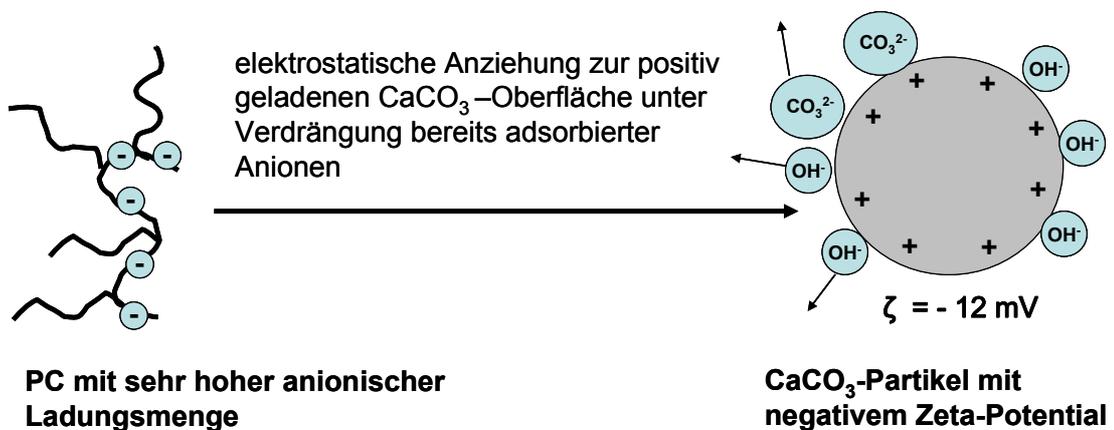
Der Zeta-Potentialverlauf der CaCO<sub>3</sub>-Suspension ohne Fließmittel ist als Funktion des pH-Wertes in **Abbildung 57** dargestellt. Der IEP wird bei pH 11 erreicht. Bei hohen pH-Werten (pH>12,2) nimmt das Zeta-Potential in Richtung des IEP ab. Dieses Verhalten ist auf die mit steigender Ionenstärke zunehmende Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen.

Bei pH 12,6 beträgt das Zeta-Potential der CaCO<sub>3</sub>-Partikel in wässriger Suspension -12 mV. Dieses negative Zeta-Potential resultiert aus der Adsorption von OH<sup>-</sup>- und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen auf der CaCO<sub>3</sub>-Partikeloberfläche. Die Partikeloberfläche ist somit im Durchschnitt negativ geladen.



**Abbildung 57:** Zeta-Potential der CaCO<sub>3</sub>-Suspension als Funktion des pH-Wertes (w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

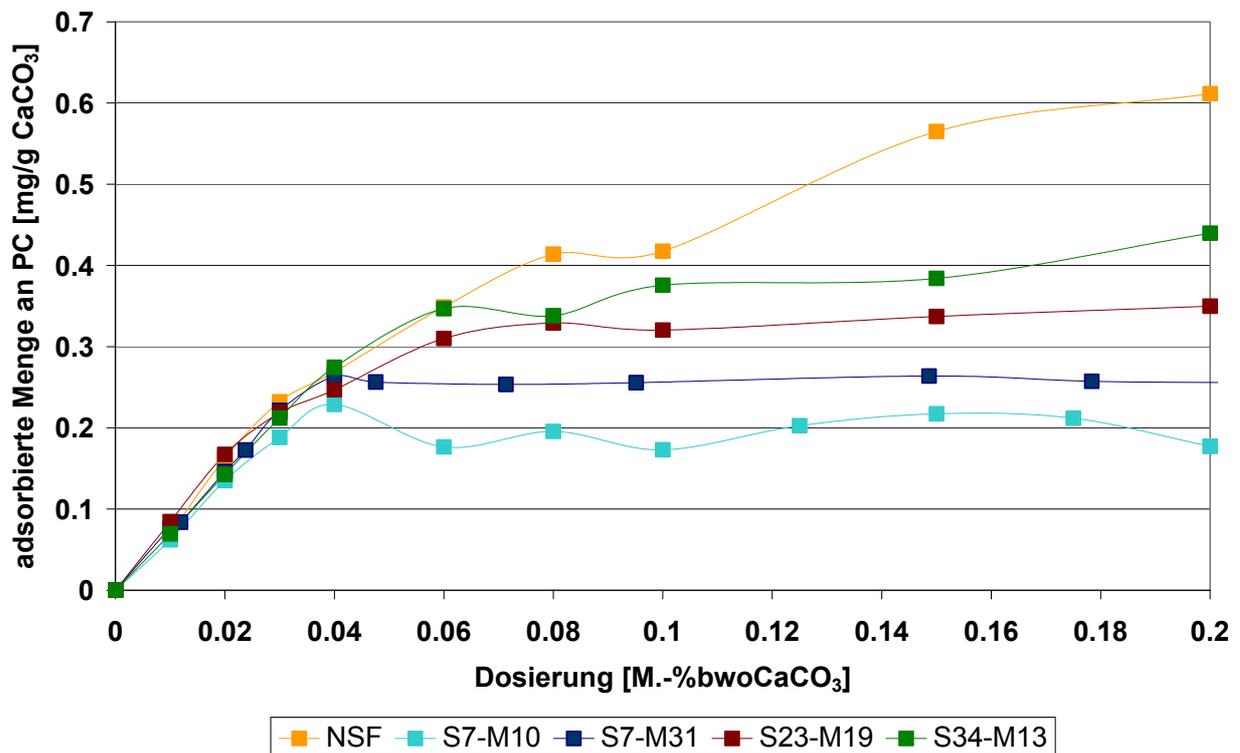
Trotz der negativen Oberflächenladung führt die hohe anionische Ladungsmenge der Polymere dennoch zu einer Adsorption auf der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche. Die anionischen Polyelektrolyte verdrängen dabei die OH<sup>-</sup>-Ionen von der Oberfläche. Folglich kann man von einer elektrostatischen Anziehung zwischen anionischem Polymer und positiv geladenen Oberflächenbereichen ausgehen. Die Polymere verdrängen dabei über einen Polyelektrolyt-Ionenaustauschmechanismus die adsorbierten Anionen von der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche (siehe **Abbildung 58**).



**Abbildung 58:** Schematische Darstellung der Triebkraft des Adsorptionsprozesses von PCs auf der Partikeloberfläche in CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6

### 3.2.3.1. Adsorption und Zeta-Potential

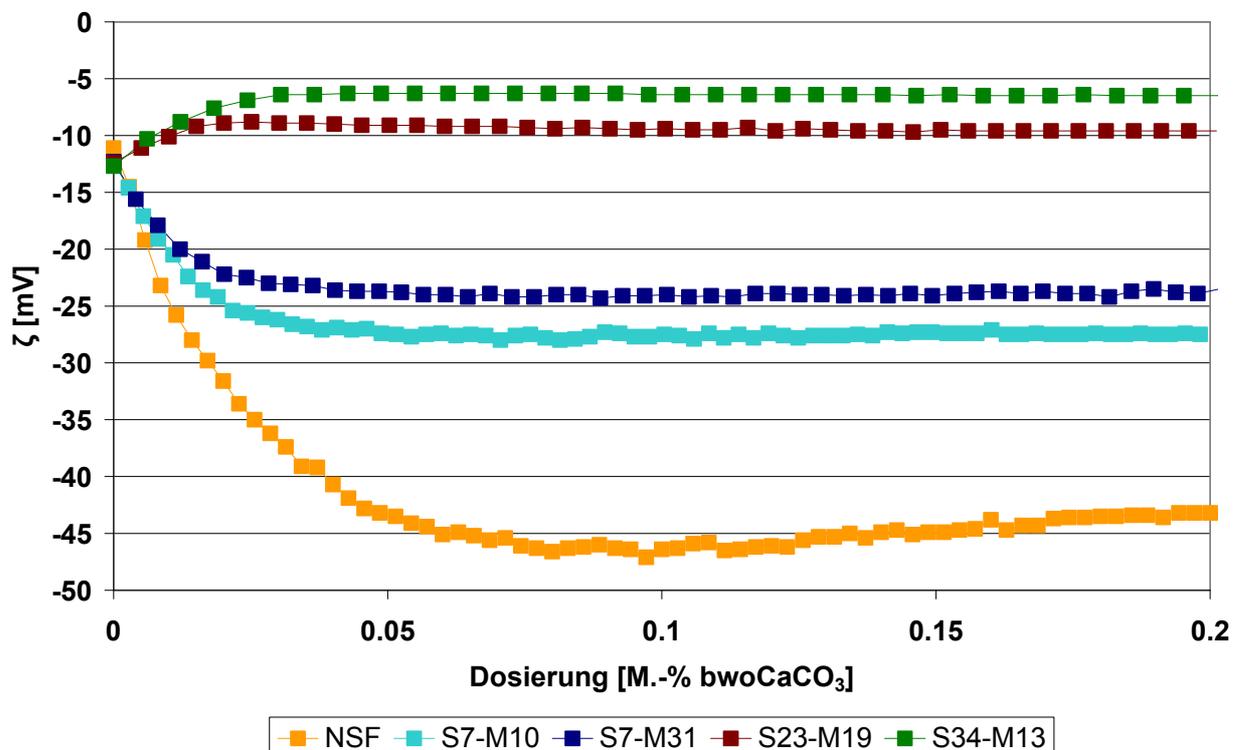
Die Adsorptionsisothermen der vier strukturell unterschiedlichen Allylether-MSA-Copolymere und des NSF-Polykondensatharzes bei Raumtemperatur sind in **Abbildung 59** dargestellt.



**Abbildung 59:** Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere und von NSF in CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 (RT; w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

NSF adsorbiert bei pH 12,6 in höherem Maße als die Allylether-MSA-Copolymere. Die Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere steigen zunächst linear an und erreichen bereits bei sehr geringen Dosierungen die maximale Sättigungsadsorption (Dosierung < 0,06 M.-% bwoCaCO<sub>3</sub>). Wie auch im Fall der nativen CaCO<sub>3</sub>-Suspension gilt: Je höher die anionische Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere, umso geringere Dosierungen werden benötigt, um die Sättigungsadsorption zu erreichen und umso geringer ist diese. Die Polyelektrolytadsorption auf der entgegengesetzt geladenen Oberfläche findet solange statt, bis die Oberflächenladung des Substrats vollständig neutralisiert ist. Im Unterschied zur nativen CaCO<sub>3</sub>-Suspension sind in der Suspension bei einem pH-Wert von 12,6 weniger freie positiv geladene Adsorptionsplätze auf der

CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche vorhanden. Die maximal adsorbierte Menge ist im Vergleich zur nativen CaCO<sub>3</sub>-Suspension demnach geringer und wird bereits bei geringeren Dosierungen an Polymer erreicht. Dennoch sind die adsorbierten Mengen für einen anionischen Polyelektrolyten hoch. Die Adsorption der anionischen Polyelektrolyte wird durch die gleichzeitige Desorption von Anionen über einen Polyelektrolyt-Ionenaustauschmechanismus möglich. Zudem ist bei pH 12,6 der hydrodynamische Radius der Polyelektrolyte aufgrund der Verknäuelung der Hauptkette gering (Gegenionenkondensation). Folglich passen mehr Polymermoleküle auf die Oberfläche und die Sättigungsadsorption wird erst bei hohen adsorbierten Polymermengen erreicht. Die Abnahme des hydrodynamischen Radius mit steigender Gegenionenkondensation sollte vor allem bei den linearen und hochgeladenen NSF-Polykondensaten eine wichtige Rolle spielen. Aus diesem Grund ist die adsorbierte Menge an NSF im Vergleich zu derjenigen der Allylether-MSA-Copolymeren höher. Die starke Gegenionenkondensation von Na<sup>+</sup>-Ionen erklärt demnach die etwas geringere anionische Ladungsmenge des NSF bei pH 12,6.

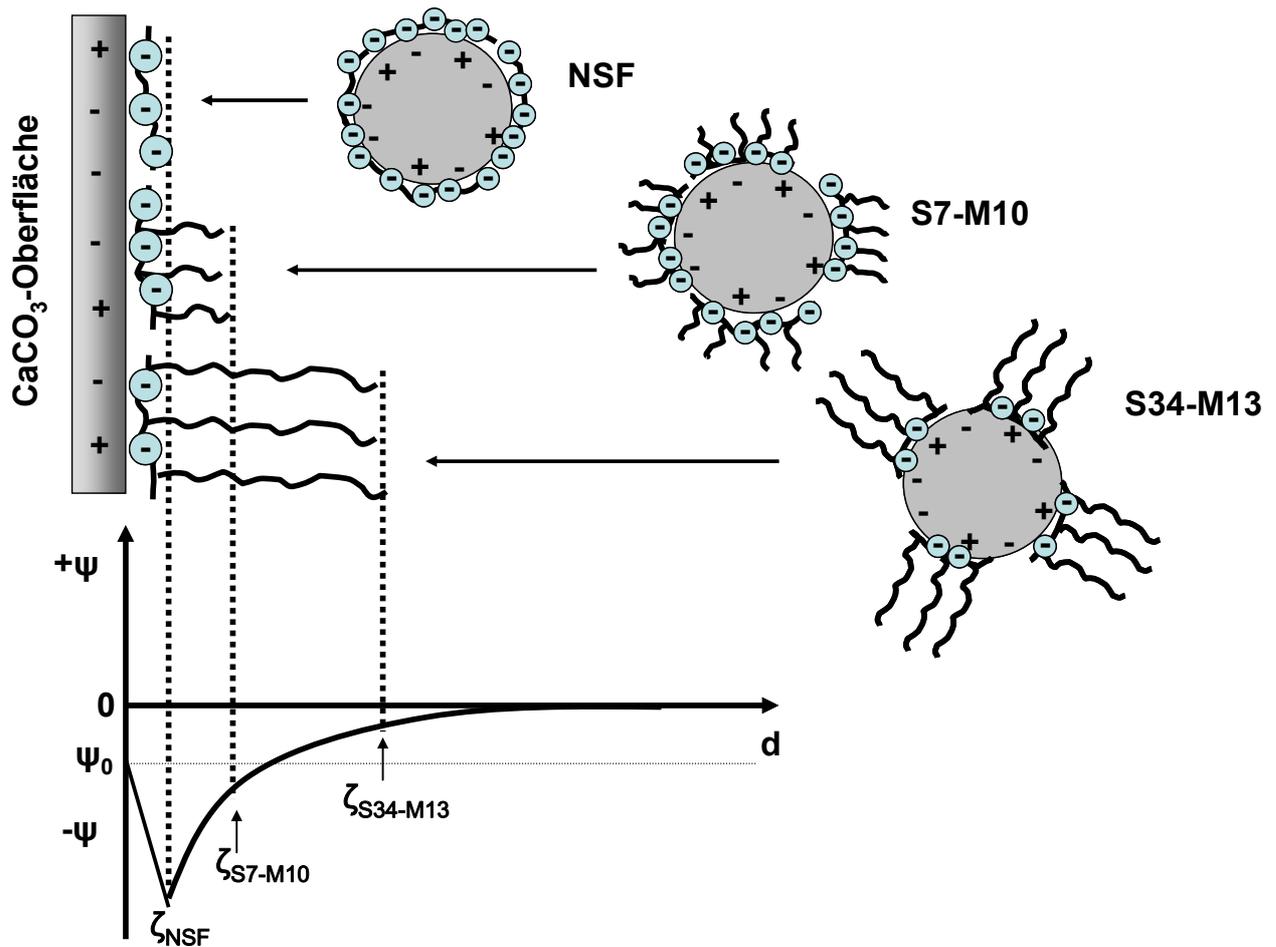


**Abbildung 60:** Zeta-Potential der CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 als Funktion der Fließmitteldosierung (RT; w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

Das Zeta-Potential der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 steigt mit zunehmender Polymerdosierung für Polymere mit hoher anionischer Ladungsmenge (NSF, S7-M10, S7-M31) zu negativeren Werten an (siehe **Abbildung 60**). Im Fall der Allylether-MSA-Copolymere mit niedriger anionischer Ladungsmenge (S23-M19, S34-M13) wurde hingegen ein Potentialabfall in Richtung des IEP beobachtet. Das Zeta-Potential bei Sättigungsadsorption nimmt entsprechend der steigenden anionischen Ladungsmenge der Polymere in der Reihe S34-M13  $\rightarrow$  S23-M19  $\rightarrow$  S7-M31  $\rightarrow$  S7-M10  $\rightarrow$  NSF höhere negativere Werte an. Dieses Verhalten korreliert mit den Ergebnissen in der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension.

Obwohl die  $\text{CaCO}_3$ -Partikel in wässriger Suspension bei pH 12,6 eine negative Oberflächenladung aufweisen, adsorbieren sowohl die negativ geladenen PCs als auch das NSF-Polykondensat auf der Partikeloberfläche. Dieses Verhalten kann, wie bereits erwähnt, durch die Verdrängung der adsorbierten Anionen von der Partikeloberfläche (z.B.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) bei der Adsorption der PCs erklärt werden. Durch die hohe anionische Ladungsmenge der PCs bei pH 12,6 sollte die elektrostatische Anziehung der Polymere zur Partikeloberfläche hoch sein. Es ist daher von einer Adsorptionskonformation im „train“-Modus auszugehen. Dies wird in Abschnitt 3.4.2 experimentell bestätigt.

Der Potentialverlauf bei der Adsorption von NSF, von Polycarboxylaten mit kurzen Seitenketten (S7-M10) bzw. von Polycarboxylaten mit langen Seitenketten (S34-M13) ist in **Abbildung 61** schematisch dargestellt. Die Adsorption der anionischen Gruppen auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche führt zu einem starken Potentialanstieg hin zu negativeren Werten. Im Fall von NSF wird aus diesem Grund ein stark negatives Zeta-Potential gemessen ( $\zeta_{\text{NSF}}$ ). Durch Adsorption der Polycarboxylate im „train“-Modus ragen die ungeladenen PEO-Seitenketten in die Porenlösung. Im Bereich der ungeladenen Seitenketten findet ein exponentieller Potentialabfall in Richtung des IEP statt. Mit zunehmender Länge der Seitenketten wird die Scherebene zu größeren Abständen von der Oberfläche in die Porenlösung verschoben. Die Allylether-MSA-Copolymere mit kurzen Seitenketten (S7-M10) verschieben die Scherebene in geringerem Maße als diejenigen Copolymere mit langen Seitenketten (S34-M13). Im Vergleich zur ursprünglichen Oberflächenladung ( $\psi_0$ ) wird daher ein negativeres Zeta-Potential bei den Copolymeren mit kurzen PEO-Seitenketten ( $\zeta_{\text{S7-M10}}$ ) bzw. ein weniger negatives Zeta-Potential bei den Copolymeren mit langen PEO-Seitenketten ( $\zeta_{\text{S34-M13}}$ ) beobachtet.



**Abbildung 61:** Potentialverlauf um ein  $\text{CaCO}_3$ -Partikel bei Adsorption der Fließmittel NSF, S7-M10 und S34-M13 ( $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6)

### 3.2.3.2. Thermodynamik des Adsorptionsprozesses

Die thermodynamischen Standardgrößen des Adsorptionsprozesses bei pH 12,6 wurden durch die Messung temperaturabhängiger Adsorptionsisothermen ermittelt und sind in **Tabelle 17** zusammengefasst. Die thermodynamischen Berechnungen sind im Anhang (Abschnitt 6.3 ausführlich) beschrieben.

**Tabelle 17:** Thermodynamische Größen  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  zur Adsorption von Fließmittel-Polymeren in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ; RT)

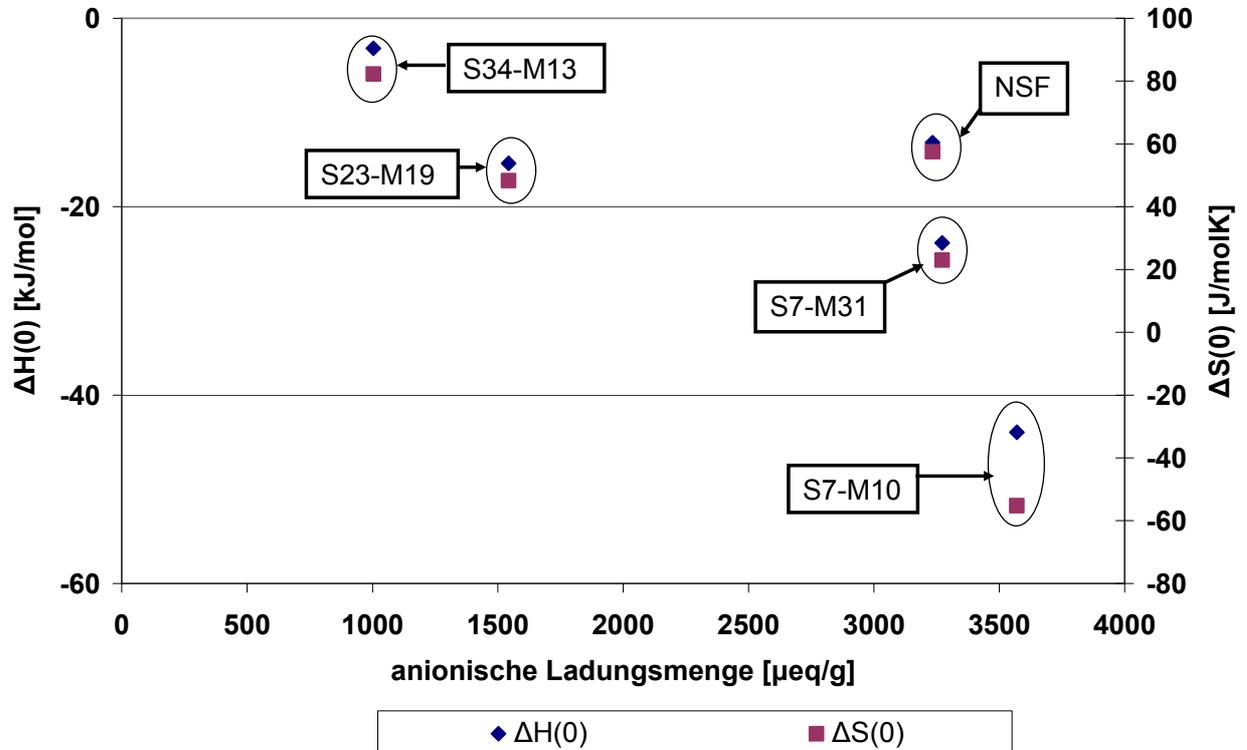
Polymer	$\Delta G_0$ [kJ/mol]	$\Delta H_0$ [kJ/mol]	$\Delta S_0$ [J/mol K]
NSF	-30,1	-13,2	+57,5
S7-M10	-27,7	-43,9	-55,2
S7-M31	-30,6	-23,8	+23,0
S23-M19	-29,6	-15,4	+48,3
S34-M13	-27,5	-3,2	+82,2

Bei der Adsorption der Polymere handelt es sich um einen exergonischen Prozess ( $\Delta G_0 < 0$ ). Sämtliche untersuchten Polymere besitzen ähnliche Werte für  $\Delta G_0$  (zwischen -27,5 bis -30,1 kJ/mol) und ähneln den Werten für die Adsorption in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 9.

Die Standardadsorptionseenthalpie ( $\Delta H_0$ ) aller untersuchten Polymere ist wie im Falle der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension negativ, d.h. der Adsorptionsprozess verläuft exotherm. Der exotherme Charakter des Adsorptionsprozesses nimmt wiederum mit zunehmender anionischer Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere in der Reihe S34-M13 → S23-M19 → S7-M31 → S7-M10 zu (siehe **Abbildung 62**).

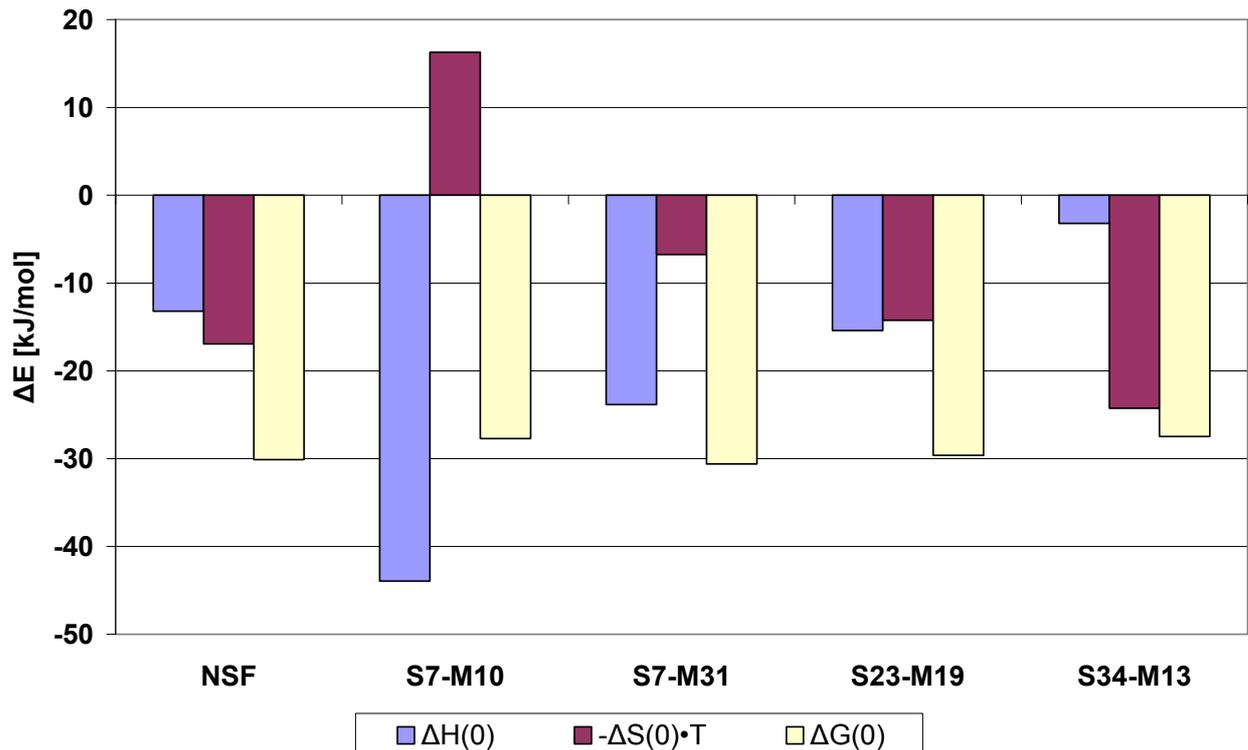
Diese Reihenfolge lässt sich mit der Zunahme der elektrostatischen Anziehung aufgrund steigender anionischer Ladungsmenge der Polymere zur positiv geladenen Substratoberfläche erklären. Das NSF-Polykondensat besitzt bei pH 12,6 zwar eine ähnliche anionische Ladungsmenge wie PC S7-M31, die thermodynamischen Standardgrößen ähneln aber eher denjenigen des PC S23-M19. NSF adsorbiert dementsprechend weniger exotherm als aufgrund seiner anionischen Ladungsmenge zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung ist wiederum die geringere Affinität von Sulfonatgruppen zur  $\text{CaCO}_3$ -Partikeloberfläche im Vergleich zu Carboxylatgruppen. Eine negative Standardadsorptionseentropie ( $\Delta S_0$ ) wurde nur für das Allylether-MSA-Copolymer S7-M10 bestimmt. Für die restlichen Copolymere mit niedriger anionischer Ladungsmenge und das NSF-Polykondensat wurde ein positives  $\Delta S_0$  ermittelt. Der Entropiegewinn des Adsorptionsprozesses der Polycarboxylate steigt, wie auch im Falle

der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension, mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Copolymere (siehe **Abbildung 62**).



**Abbildung 62:** Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge und den thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6

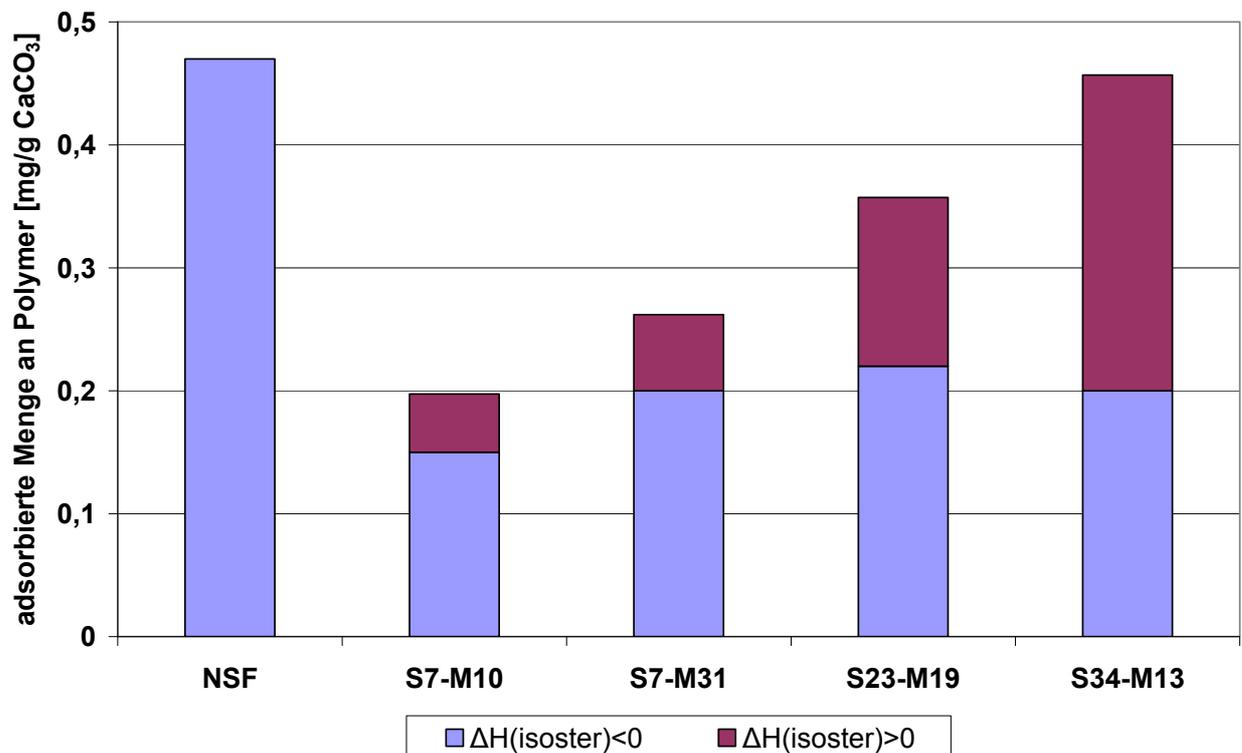
**Abbildung 63** verdeutlicht die Zunahme des entropischen und die Abnahme des enthalpischen Anteils zur negativen *Gibbs'schen* freien Adsorptionsenergie mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere.



**Abbildung 63:** Anteil der Standardadsorptionseenthalpie ( $\Delta H_0$ ) und -entropie ( $\Delta S_0$ ) zur Gibbs'schen freien Adsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6

Der Verlauf der isothermen thermodynamischen Größen als Funktion der Oberflächenbelegung an Polymer in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 ist ähnlich zur nativen Suspension (vgl. **Abbildung 55**). Wiederum adsorbiert NSF exotherm und eine Entropiezunahme ist über den gesamten Adsorptionsbereich zu beobachten. Bei den Allylether-MSA-Copolymeren ist ebenfalls eine Entropiezunahme bei allen Oberflächenbelegungen während des Adsorptionsprozesses festzustellen. Die Adsorption verläuft bei niedrigen Oberflächenbelegungen zunächst exotherm und bei hoher Oberflächenbelegung endotherm. Der Übergang von elektrostatisch anziehenden zu elektrostatisch bzw. sterisch abstoßenden Kräften ( $\Delta H_{\text{isoster}}=0$ ) findet im Vergleich zur nativen Suspension bei geringeren Oberflächenbelegungen statt (siehe **Abbildung 64**). Dies ist auf die bereits erfolgte Oberflächenbelegung von  $\text{CaCO}_3$  mit Anionen ( $\text{OH}^-$ ) bei pH 12,6 im Vergleich zu pH 9, zurückzuführen. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den adsorbierenden Copolymeren und der negativ geladenen adsorbierten Polymerschicht findet aus diesen Gründen bereits bei sehr geringen adsorbierten Mengen an Polymer statt. Sowohl der exotherme ( $\Delta H_{\text{isoster}}<0$ ) als auch der endotherme

Adsorptionsbereich ( $\Delta H_{\text{isoster}} > 0$ ) nehmen mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Copolymere zu. Die Erklärung für dieses Verhalten findet sich in Abschnitt 3.2.2.2. Die adsorbierte Menge steigt folglich mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Copolymere.



**Abbildung 64:** Einfluss der thermodynamischen Größen des Adsorptionsprozesses auf die adsorbierten Mengen an Polymer (blau:  $\Delta H_{\text{isoster}} < 0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$  / violett:  $\Delta H_{\text{isoster}} > 0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$ ) (CaCO<sub>3</sub>-Suspension, pH 12,6, w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

### 3.2.4. Wechselwirkung mit $\text{CaCO}_3$ bei pH 12,6 und 1 g/L $\text{Ca}^{2+}$

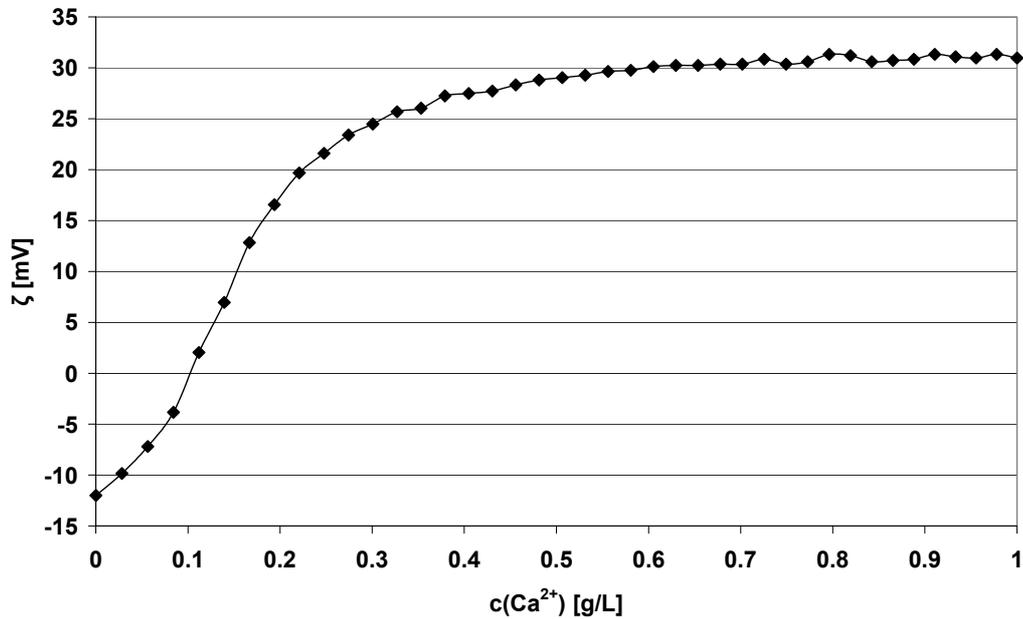
Bei der im Zementleimfiltrat vorliegenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration von ca. 1 g/L ist die anionische Ladungsmenge der untersuchten Allylether-MSA-Copolymere nur noch gering oder nicht mehr vorhanden (siehe **Abbildung 43**). Es stellt sich nun die Frage, inwiefern  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen die adsorbierte Menge an Polycarboxylat beeinflussen bzw. wie die in Anwesenheit von 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Zementleimporenlösung praktisch ungeladenen Copolymere überhaupt auf einer positiv geladenen Oberfläche adsorbieren können. Zu diesem Zweck wurde eine künstliche Porenlösung mit  $10^{-1,4}$  mol/L NaOH-Lösung (pH 12,6) und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  (als  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt und darin Kalksteinmehl suspendiert ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ). Anschließend wurde die anionische Ladungsmenge der Polymere im Filtrat der Suspension ermittelt (siehe **Tabelle 18**).

**Tabelle 18:** Spezifische anionische Ladungsmenge der Polymere im Filtrat der Kalksteinmehlsuspension bei pH 12,6 und 0,7 g/L  $\text{Ca}^{2+}$

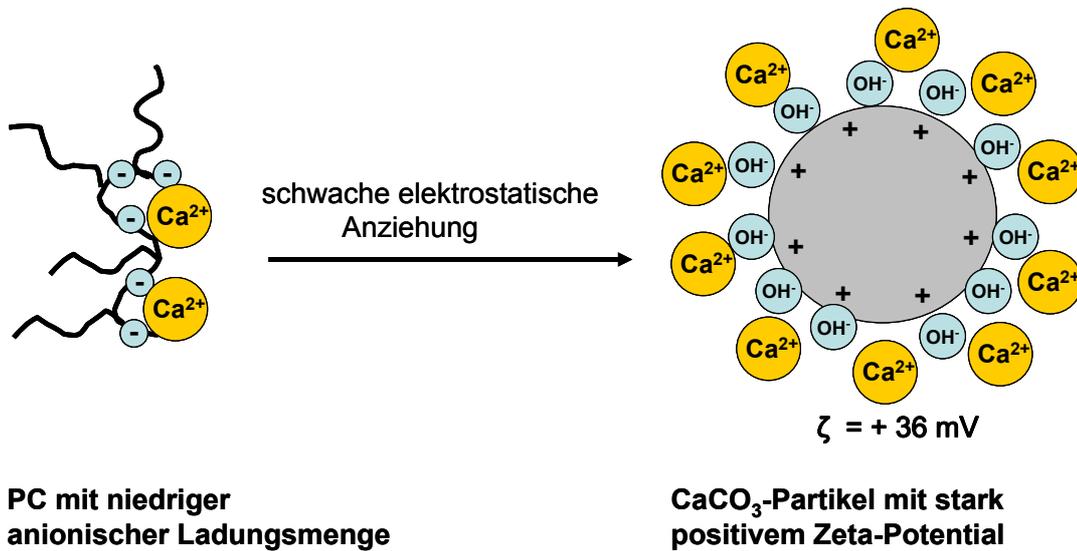
Polymer	NSF	S7-M10	S7-M31	S23-M19	S34-M13
spezifische anionische Ladungsmenge [ $\mu\text{eq/g}$ ]	2.180	290	262	194	0

Die anionischen Ladungsmengen der Polymere sind in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  gering und nehmen in der Reihe NSF >> S7-M9 > S7-M31 > S23-M19 > S34-M13 ab. Die Abnahme der anionischen Ladungsmenge des NSF-Polykondensates durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ist wegen der geringeren Komplexstabilität von  $\text{Ca}^{2+}$ -Sulfonatkomplexen im Unterschied zu  $\text{Ca}^{2+}$ -Carboxylatkomplexen wesentlich geringer als im Falle der Allylether-MSA-Copolymere [28]. Die Copolymere (S7-M10, S7-M31 und S23-M19) besitzen eine höhere anionische Ladungsmenge als in der Zementleimporenlösung (vgl. **Abbildung 43**). Dies ist auf Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf die bei pH 12,6 negativ geladene  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche zurückzuführen, so dass die Konzentration der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Filtrat der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension nur noch 0,7 g/L beträgt. Die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf  $\text{CaCO}_3$  führt zu einer Umladung der Oberfläche, woraus ein positives Zeta-Potential resultiert (siehe **Abbildung 65**). Durch die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche nimmt die Anzahl an positiv geladenen Adsorptionsplätzen zu. Auf Grund der geringen anionischen Ladungsmenge der Copolymere ist die elektrostatische Anziehung zu den

zahlreichen positiv geladenen Adsorptionsplätzen des Substrates nur schwach (S7-M10, S7-M31, S23-M19) oder gar nicht vorhanden (S34-M13) (siehe **Abbildung 66**).



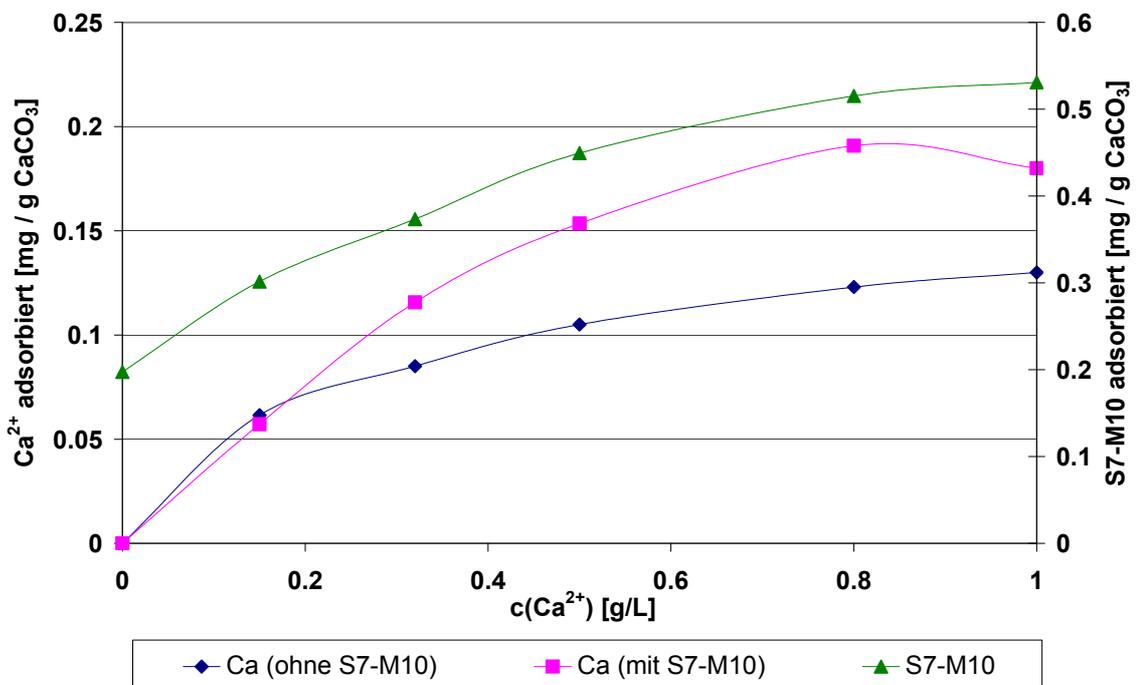
**Abbildung 65:** Zeta-Potential der CaCO<sub>3</sub>-Suspension als Funktion der Konzentration an Ca<sup>2+</sup>-Ionen bei pH 12,6



**Abbildung 66:** Schematische Darstellung der Triebkraft des Adsorptionsprozesses von PCs auf der Partikeloberfläche in CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L Ca<sup>2+</sup>

### 3.2.4.1. Adsorption und Zeta-Potential

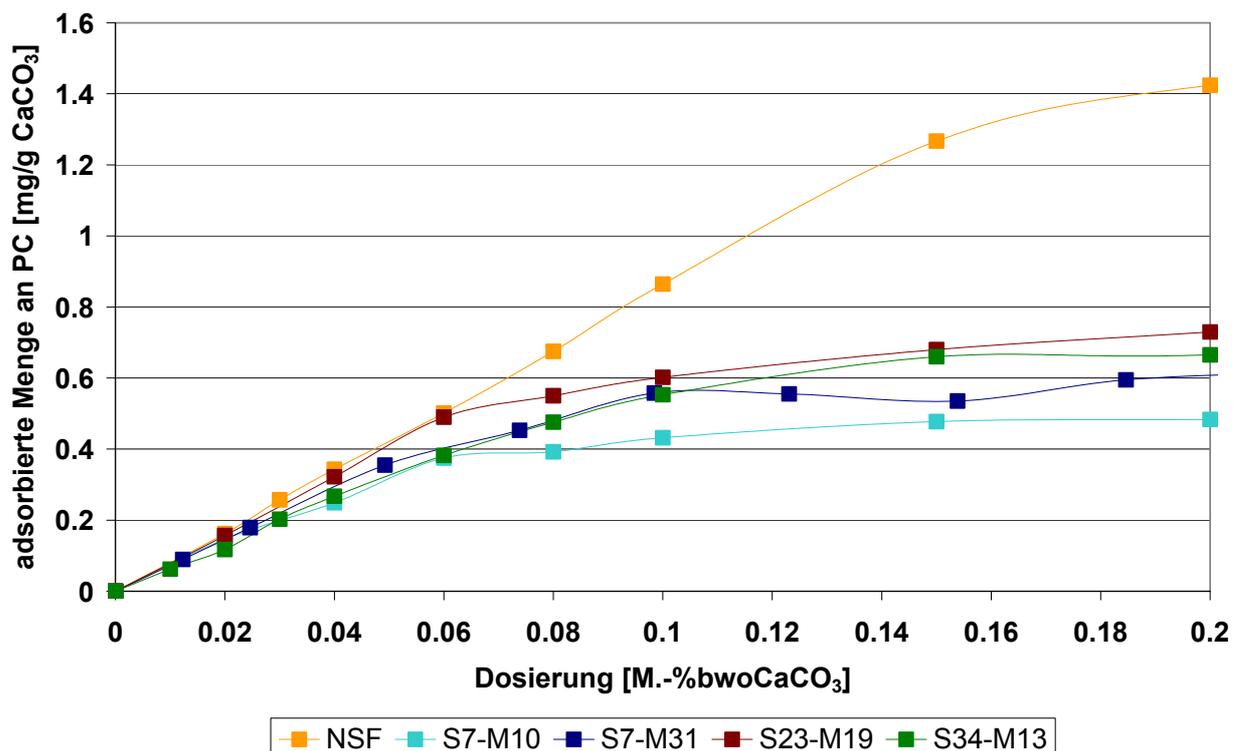
Wie bereits erwähnt, adsorbieren  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf der negativ geladenen Substratoberfläche bei pH 12,6. Die Zugabe einer 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ -Lösung bei pH 12,6 zum Kalksteinmehl ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) führt zu einem Adsorptionsgrad der Calciumionen von ca. 30% (siehe **Abbildung 67**). Die Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Filtrat der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension beträgt demnach nur noch 0,7 g/L. Bei einer üblichen Fließmitteldosierung von 0,1 M.-%  $\text{CaCO}_3$  nimmt die adsorbierte Menge an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sogar zu (ca. 42%). Dies deutet auf eine zusätzliche Wechselwirkung von  $\text{Ca}^{2+}$  mit der adsorbierten Polymerschicht. Eine Erhöhung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Porenlösung führt zu einer Zunahme der adsorbierten Menge an Polycarboxylat.



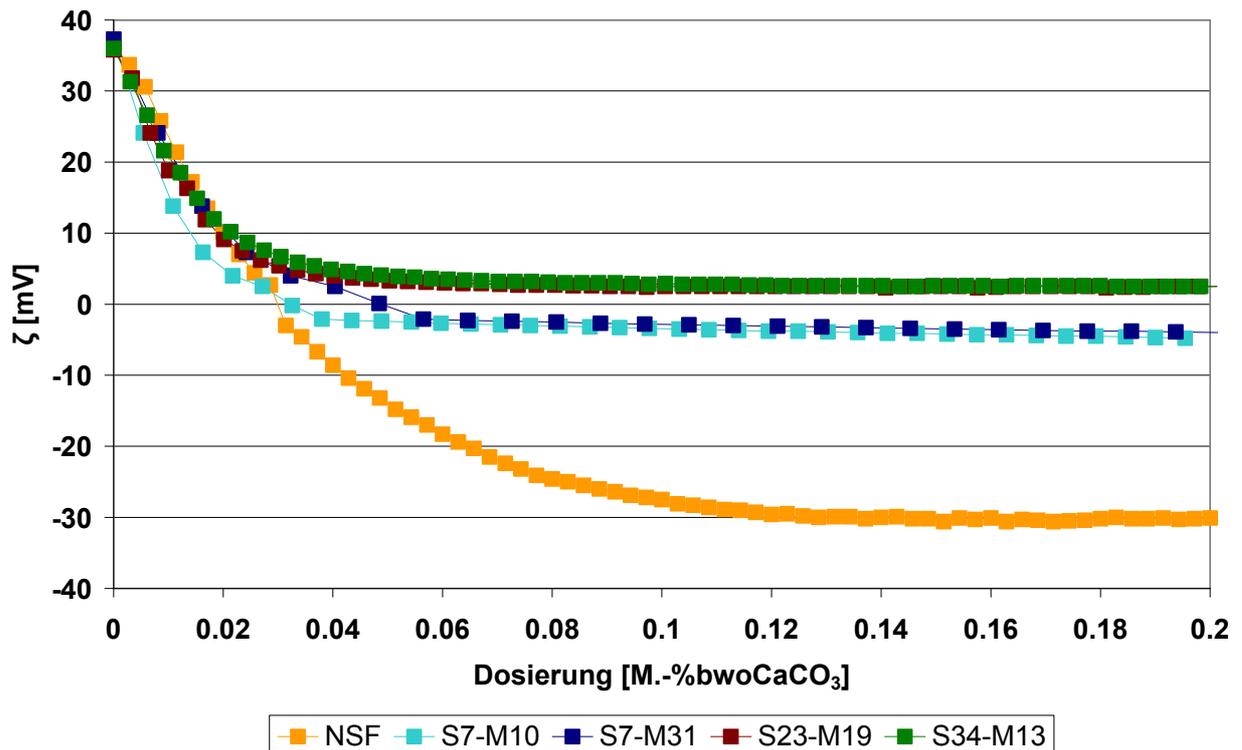
**Abbildung 67:** An  $\text{CaCO}_3$  adsorbierte Mengen an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ohne Polymerzusatz (blau), bei Anwesenheit von PC S7-M10 (pink) und adsorbierte Menge an S7-M10 (grün) als Funktion der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration (pH 12,6;  $w/\text{CaCO}_3=0,425$ )

In **Abbildung 68** sind die Adsorptionsisothermen aller untersuchten Polymere bei Raumtemperatur dargestellt. In Anwesenheit von 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nimmt die Adsorption der Polymere im Vergleich zur  $\text{CaCO}_3$ -Suspension mit pH 12,6 um ca. 100% zu. Wegen

der zahlreichen positiv geladenen Adsorptionsplätze auf der Substratoberfläche werden höhere Dosierungen an Polymer benötigt, um die Oberfläche vollständig mit Polymer zu bedecken. Die Sättigungsadsorption ist aus diesem Grund wesentlich höher als in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und wird erst bei höheren Polymerdosierungen erreicht. Das NSF-Polykondensat adsorbiert in höherem Maße als die Allylether-MSA-Copolymere. Wie auch im Fall der  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  gilt: Je höher die anionische Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere, umso geringere Dosierungen werden benötigt, um die Sättigungsadsorption zu erreichen, und umso geringer ist diese. Die Polyelektrolytadsorption auf der entgegengesetzt geladenen Oberfläche findet solange statt, bis die Oberflächenladung des Substrats vollständig neutralisiert ist. Wegen der äußerst geringen anionischen Ladungsmenge der Copolymere und den zahlreichen, für die Polymeradsorption zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen können folglich viele Makromoleküle auf der Oberfläche Platz finden, bis die positive Ladung der Oberfläche kompensiert wird.



**Abbildung 68:** Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere und von NSF in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  (RT; w/ $\text{CaCO}_3$ =0,425)



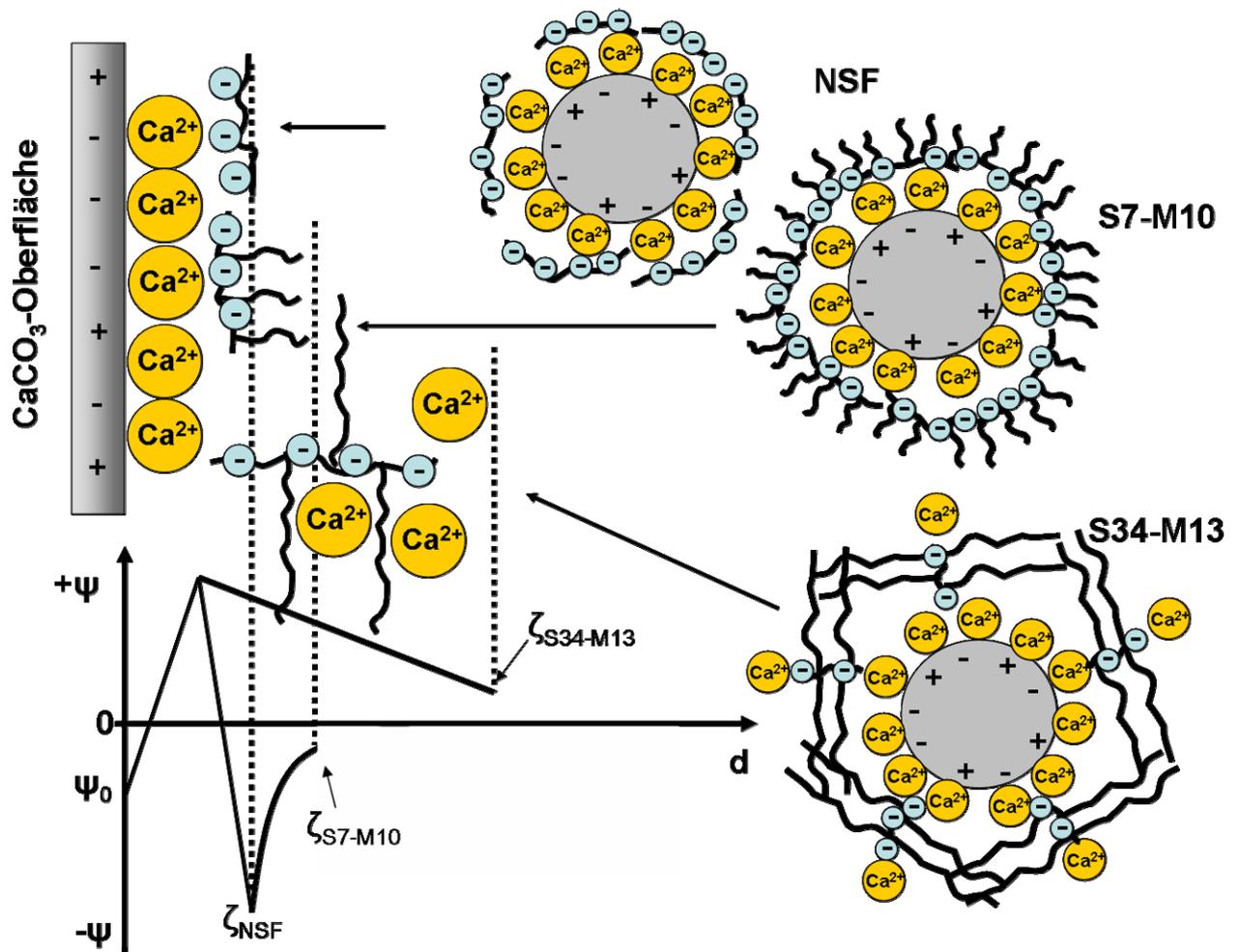
**Abbildung 69:** Zeta-Potential als Funktion der Fließmitteldosierung in der CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L Ca<sup>2+</sup> (RT; w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

Wie in **Abbildung 69** gezeigt, führt die Titration der Fließmittel zur CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L Ca<sup>2+</sup> bei Allylether-MSA-Copolymeren mit niedriger anionischer Ladungsmenge (S23-M19, S34-M13) zu einer Verringerung des Zeta-Potentials von stark positiven zu geringer positiven Potentialwerten und bei Copolymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge (S7-M10, S7-M31) zu gering negativen Potentialen. Die Titration des NSF-Polykondensates zur Suspension bewirkt eine Ladungsumkehr der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche, woraus ein negatives Zeta-Potential resultiert. Polycarboxylate zeigen eine wesentlich stärkere Wechselwirkung mit Ca<sup>2+</sup>-Ionen als Polykondensate. Die sich ausbildende adsorbierte Polymerschicht ist bei Polycarboxylaten nahezu neutral und bei den NSF-Polykondensaten negativ geladen. Wie auch in Zementleimsuspension wird bei Polycarboxylaten durch die hohe Konzentration an Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Porenlösung ein sterischer und im Falle der Polykondensate ein elektrostatischer Wirkmechanismus beobachtet. Die Konzentration an Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Porenlösung ist demnach ein entscheidendes Kriterium, ob Polycarboxylate elektrosterisch (geringe Ca<sup>2+</sup>-Konzentration) oder sterisch wirken (hohe Ca<sup>2+</sup>-Konzentration). Bei der Adsorption von

NSF und von Polycarboxylaten mit hoher anionischer Ladungsmenge ist von einem „train“- bei der Adsorption der nahezu ungeladenen Polycarboxylate S23-M19, S34-M13 hingegen von einem „tail“-Adsorptionsmodus auszugehen (siehe Abschnitt 2.6.1.2). Über die Berechnung der Oberflächenbelegung anhand von Adsorptionsmessungen konnten diese Adsorptionsmodi allerdings experimentell nicht bestätigt werden. Die hohen adsorbierten Polymermengen bei Sättigungsadsorption widersprechen einer Monoschicht-Adsorption der Allylether-MSA-Copolymere auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche. Vielmehr ist eine Doppelschicht aus adsorbierten Polycarboxylat-Molekülen wahrscheinlich (siehe Abschnitt 3.4.2). Diese Multiadsorptionsschicht kann durch intermolekulare Calcium-Carboxylat-Komplexe und intermolekulare hydrophobe Wechselwirkungen der PEO-Seitenketten stabilisiert werden.

Die experimentell mittels Zeta-Potentialmessungen und Adsorptionsmessungen ermittelten Dosierungen der Fließmittelmoleküle für Sättigungsadsorption unterscheiden sich stark (vgl. **Abbildung 68** und **Abbildung 69**). Gemäß den Zeta-Potentialmessungen wird diese bereits bei wesentlich geringeren Dosierungen erreicht, als aus den Adsorptionsisothermen hervorgeht. Diese Diskrepanz kann durch das Abstreifen der zweiten Adsorptionsschicht durch die induzierte Strömung der Flüssigkeit während der elektroakustischen Zeta-Potential-Messung erklärt werden. Daher soll im Folgenden der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Potentialverlauf bzw. gemessenem Zeta-Potential anhand einer Monoadsorptionsschicht diskutiert werden.

Wie in **Abbildung 70** schematisch dargestellt, bewirkt die Adsorption von NSF auf den zahlreichen positiven Adsorptionsplätzen eine Potentialumkehr zu stark negativen Werten. Im Falle der Allylether-MSA-Copolymere mit kurzen PEO-Seitenketten wird durch die in die Porenlösung ragenden Seitenketten die Scherebene in Richtung der Porenlösung verschoben. Das Zeta-Potential nähert sich demzufolge dem IEP an und erreicht leicht negative Werte. Bei Allylether-MSA-Copolymeren mit langen Seitenketten ( $n_{\text{EO}} > 23$ ) erfolgt eine Änderung der Adsorptionskonformation (siehe **Abbildung 70**). Sie adsorbieren mit ihrer Hauptkette senkrecht stehend auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche. Dabei werden zahlreiche  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch intra- und intermolekulare Komplexierung mit freien Carboxylatgruppen (siehe Abschnitt 2.2.4.3) in die adsorbierte Polymerschicht angelagert. Die nahezu neutral geladene Polymerschicht verschiebt die Scherebene zu größeren Abständen von der Partikeloberfläche in die Porenlösung. Das Zeta-Potential nähert sich dem IEP, bleibt aber positiv.



**Abbildung 70:** Potentialverlauf um ein  $\text{CaCO}_3$ -Partikel bei Adsorption der Fließmittel NSF, S7-M10 und S34-M13 ( $\text{CaCO}_3$ -Suspension mit 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; pH 12,6)

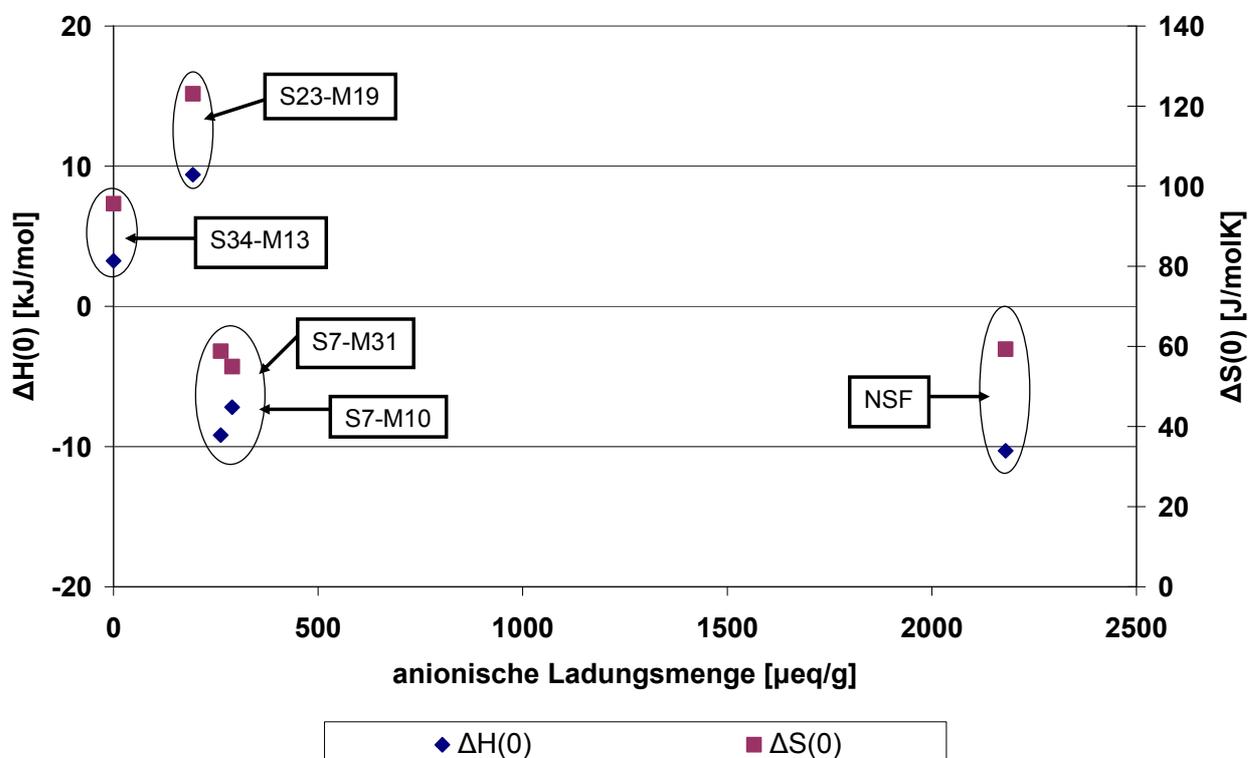
### 3.2.4.2. Thermodynamik des Adsorptionsprozesses

Die thermodynamischen Standardgrößen des Adsorptionsprozesses wurden anhand der Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen für die  $\text{CaCO}_3$ -Suspension mit pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  ermittelt. Sie sind in **Tabelle 19** aufgeführt. Die thermodynamischen Berechnungen sind im Anhang (Abschnitt 6.3) ausführlich beschrieben.

**Tabelle 19:** Thermodynamische Größen  $\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  zur Adsorption von Fließmittel-Polymeren in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ; RT)

Polymer	$\Delta G_0$ [kJ/mol]	$\Delta H_0$ [kJ/mol]	$\Delta S_0$ [J/mol K]
NSF	-27,7	-10,3	+59,3
S7-M10	-23,4	-7,2	+55,0
S7-M31	-26,5	-9,2	+58,8
S23-M19	-26,9	+9,4	+123,1
S34-M13	-24,9	+3,2	+95,6

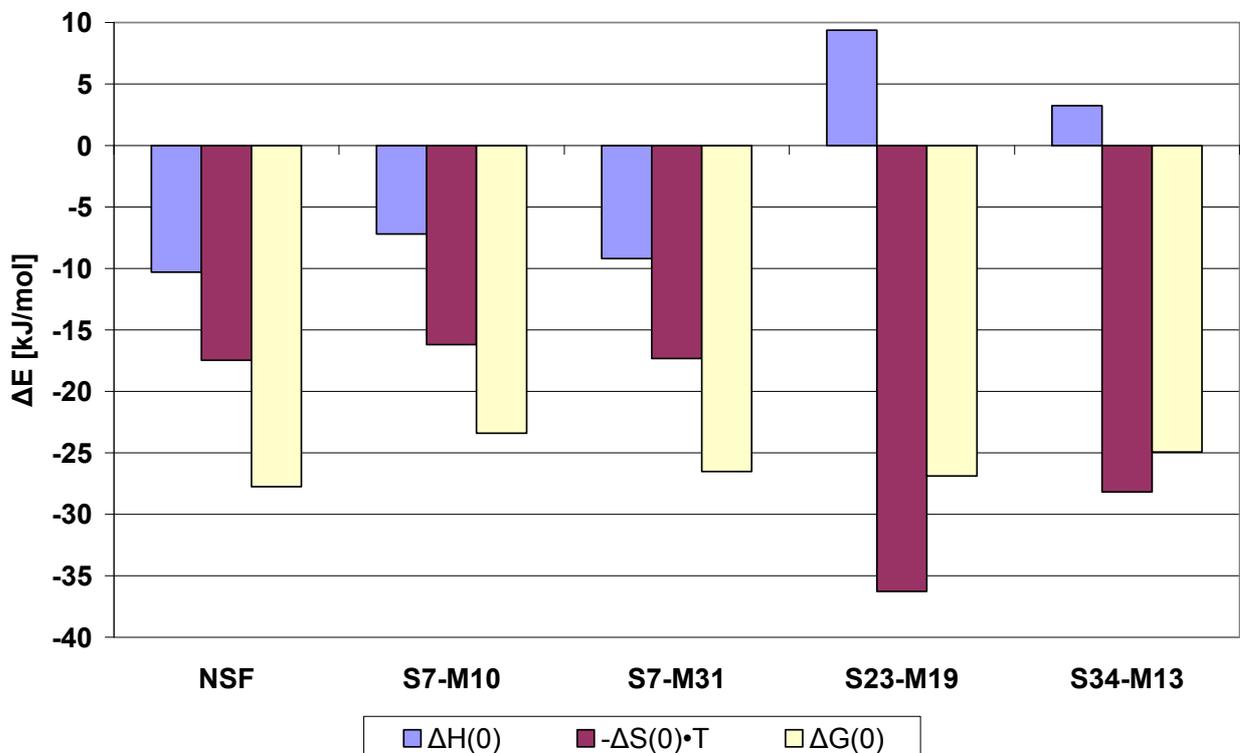
Bei der Adsorption der Polymere handelt es sich wiederum um einen exergonischen Prozess ( $\Delta G_0 < 0$ ). Sämtliche Polymere besitzen ähnliche Werte für  $\Delta G_0$  (zwischen -23,4 bis -27,7 kJ/mol). Im Vergleich zur  $\text{CaCO}_3$ -Suspension in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  sind diese allerdings stets geringer.



**Abbildung 71:** Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge und den thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$

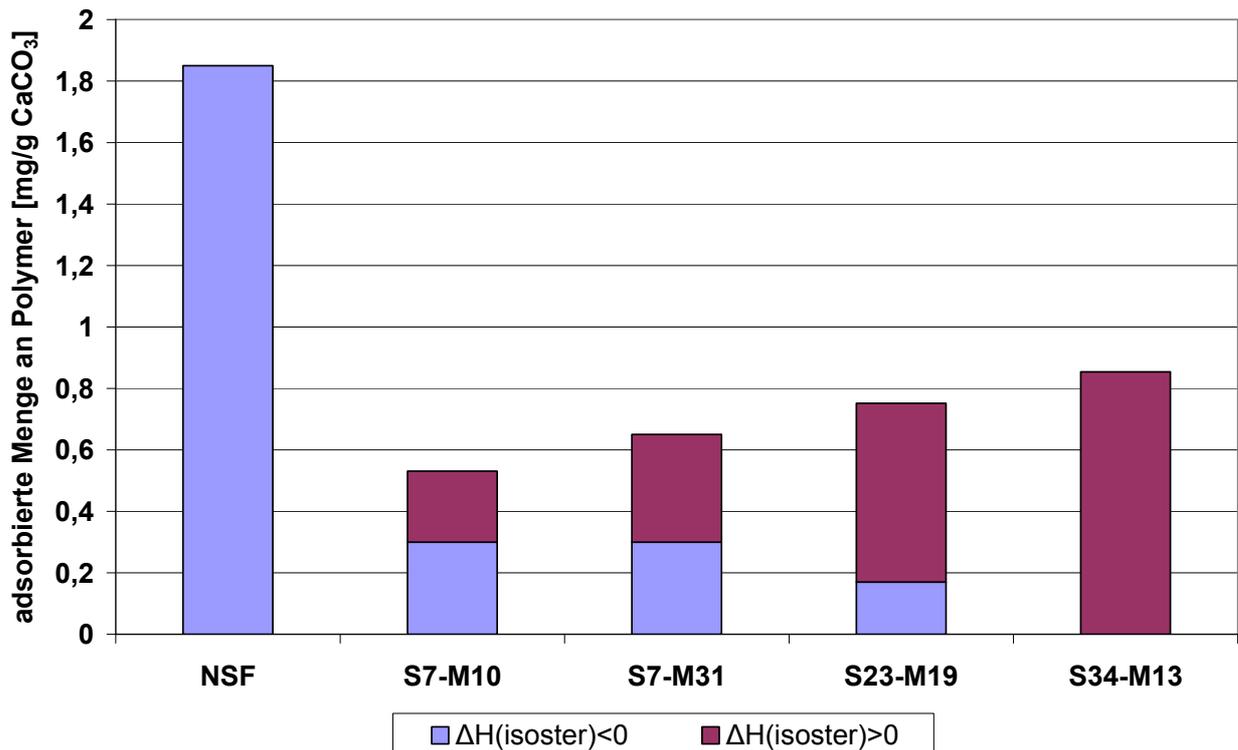
Der Adsorptionsprozess verläuft für NSF und die Allylether-MSA-Copolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge exotherm ( $\Delta H_0 < 0$ ) und im Falle der Polycarboxylate mit niedriger anionischer Ladungsmenge endotherm ( $\Delta H_0 > 0$ ). Bei der Adsorption aller untersuchter Copolymere erfolgt ein hoher Entropiegewinn ( $\Delta S_0 > 0$ ). Dieser nimmt tendenziell mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Polymere zu. Wie man in **Abbildung 71** erkennen kann, unterscheiden sich das NSF-Polykondensat und die PCs S7-M10 und S7-M31, trotz ihrer unterschiedlichen anionischen Ladungsmengen, hinsichtlich ihrer thermodynamischen Standardgrößen kaum.

**Abbildung 72** verdeutlicht die Zunahme des Entropiegewinns und die Abnahme des exothermen Charakters des Adsorptionsprozesses mit abnehmender anionischer Ladungsmenge der Polymere. Der entropische Beitrag zur *Gibbs'schen* freien Energie ist dabei stets höher als der enthalpische. Die Triebkraft des Adsorptionsprozesses der Copolymere basiert in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen somit ausschließlich auf einem hohen Entropiegewinn. Dieser hohe Entropiegewinn ist auf die Zunahme hydrophober Wechselwirkungen der PEO-Seitenketten zurückzuführen.



**Abbildung 72:** Beitrag der Standardadsorptionenthalpie ( $\Delta H_0$ ) und -entropie ( $\Delta S_0$ ) zur *Gibbs'schen* freien Adsorptionsenergie ( $\Delta G_0$ ) in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$

Die isothermen thermodynamischen Größen als Funktion der Oberflächenbelegung an Polymer in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  verlaufen ähnlich zur nativen Suspension. Die einzelnen Werte sind in Abschnitt 6.3.2 dargestellt. Wiederum adsorbiert NSF exotherm und über den gesamten Adsorptionsbereich ist eine Entropiezunahme zu beobachten. Bei den Allylether-MSA-Copolymeren ist ebenfalls eine Entropiezunahme bei allen Oberflächenbelegungen festzustellen. Bei niedrigen Oberflächenbelegungen verläuft die Adsorption der Polycarboxylate zunächst exotherm. Bei hoher Oberflächenbelegung verläuft sie hingegen endotherm. Der Übergang von elektrostatisch anziehenden zu elektrostatisch bzw. sterisch abstoßenden Kräften ( $\Delta H_{\text{isotherm}}=0$ ) findet mit abnehmender anionischer Ladungsmenge bei geringeren Oberflächenbelegungen der Copolymere statt (siehe **Abbildung 73**). Da die Allylether-MSA-Copolymere S23-M19, S34-M13 kaum noch negativ geladen sind, ist die elektrostatische Anziehung zur positiv geladenen Oberfläche außerordentlich gering. Folglich können die Copolymere nur bis zu einer geringen adsorbierten Menge über elektrostatische Anziehungskräfte auf der Oberfläche adsorbieren. Schon bei geringen adsorbierten Mengen an Polymer dominieren sterisch abstoßende Kräfte. Dennoch ist eine Entropiezunahme für die Polycarboxylate über den gesamten Adsorptionsbereich festzustellen. Vor allem bei den Copolymeren mit niedriger anionischer Ladungsmenge wird der endotherme und somit rein entropisch begünstigte Bereich fast über den gesamten Adsorptionsbereich beobachtet. Dieses Verhalten kann durch die Zunahme des hydrophoben Charakters mit zunehmender Länge der PEO-Seitenketten der Allylether-MSA-Copolymere erklärt werden. Bei langer Seitenkettenlänge der Copolymere tritt bei Adsorption ein hoher Entropiegewinn ein (siehe Abschnitt 2.6.3.1).



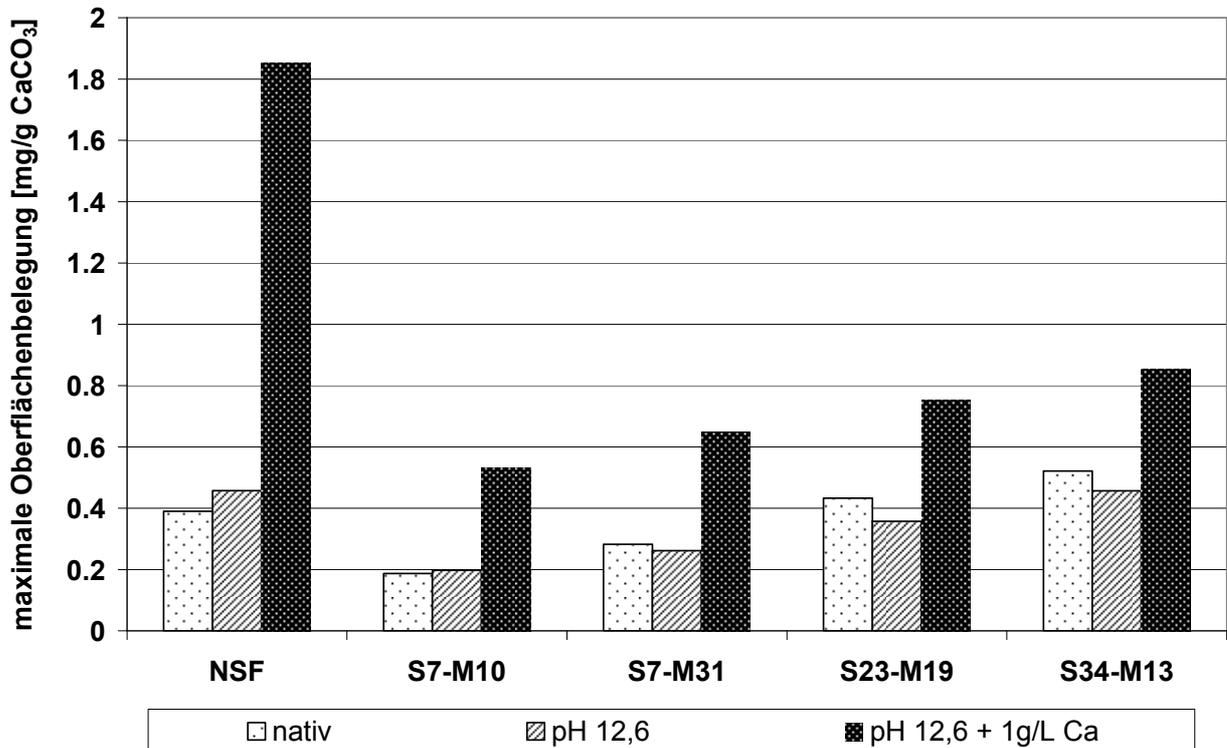
**Abbildung 73:** Einfluss der thermodynamischen Größen des Adsorptionsprozesses auf die adsorbierten Mengen an Polymer (blau:  $\Delta H_{\text{isoster}} < 0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$  / violett:  $\Delta H_{\text{isoster}} > 0$ ;  $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$ ) (CaCO<sub>3</sub>-Suspension, pH 12,6 + 1g/L Ca<sup>2+</sup>, w/CaCO<sub>3</sub>=0,425)

### 3.2.5. Zusammenfassung

Zusammenfassend werden nun alle thermodynamischen Ergebnisse zur Adsorption der Polymere in den unterschiedlichen CaCO<sub>3</sub>-Suspensionen miteinander verglichen. Anschließend wird ein allgemeingültiges Gesamtkonzept erstellt.

In **Abbildung 74** sind die maximalen Oberflächenbelegungen an Polymer in Abhängigkeit von der Art der verwendeten Porenlösung und des Fließmittels aufgetragen. Die maximal adsorbierte Menge an Polycarboxylat steigt in der Reihe pH 12,6 → nativ →→ pH 12,6 + 1 g/L Ca<sup>2+</sup> und mit sinkender anionischer Ladungsmenge der Polycarboxylate. Die maximal adsorbierte Menge an Polycarboxylat hängt sehr stark von der Anzahl der freien Adsorptionsplätze auf der CaCO<sub>3</sub>-Oberfläche (pH 12,6 < nativ << pH 12,6 + 1 g/L Ca<sup>2+</sup>)

und vom Entropiegewinn während des Adsorptionsprozesses ( $S7-M10 < S7-M31 < S23-M19 < S34-M13$ ) ab. Eine hohe Anzahl an freien Adsorptionsplätzen und ein hoher Entropiegewinn bei der Adsorption der Polycarboxylate führen demnach zu hohen maximalen Oberflächenbelegungen an Polymer. Das NSF-Polykondensat zeigt in Gegenwart von  $Ca^{2+}$ -Ionen eine besonders hohe Sättigungsadsorption.



**Abbildung 74:** Maximale Oberflächenbelegung von  $CaCO_3$  in Abhängigkeit von der Art der Porenlösung und des verwendeten Fließmittels

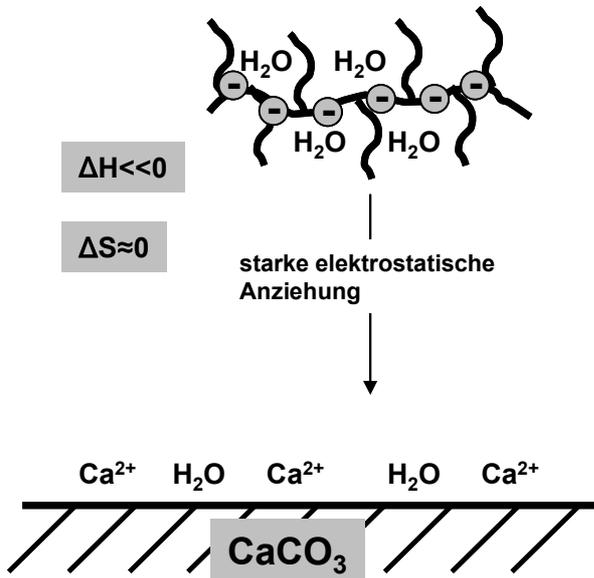
Der Adsorptionsprozess von NSF-Polykondensaten und Polycarboxylaten kann sowohl entropisch als auch enthalpisch begünstigt sein. Im Vergleich zu NSF ist der Entropiegewinn bei der Adsorption von Polycarboxylaten größer. Die Triebkraft des Adsorptionsprozesses bei Polycarboxylaten hängt von deren anionischer Ladungsmenge und der Oberflächenbelegung des Substrats ab. Generell gilt, je niedriger die anionische Ladungsmenge des Polycarboxylats und je höher die Oberflächenbelegung des Substrats an Polymer, umso positiver  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$ . Dies bedeutet: Der exotherme Charakter der Adsorption nimmt in dieser Reihenfolge ab und der Entropiegewinn zu.  $\Delta H_0$  ist umso negativer, je stärker die elektrostatische Anziehung des Makromoleküls zur Oberfläche des Substrats ist. Die Stärke der elektrostatischen Anziehung des Polymers zur

Oberfläche wiederum nimmt mit abnehmender anionischer Ladungsmenge und zunehmender Oberflächenbelegung des Substrats an Polymer ab. Während Polycarboxylate bei geringen Oberflächenbelegungen zunächst exotherm adsorbieren, findet ab einer gewissen Oberflächenbelegung ein Übergang zu endothermer Adsorption statt. Dieser Übergang von elektrostatisch anziehenden zu elektrosterisch abstoßenden Kräften ( $\Delta H_{\text{isoster}}=0$ ) ist von der anionischen Ladungsmenge der Polycarboxylate und der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen auf der Substratoberfläche abhängig. Polycarboxylate mit hoher anionischer Ladungsmenge adsorbieren bereits bei geringer Oberflächenbelegung endotherm. Bei niedriger anionischer Ladungsmenge der Polycarboxylate wird hingegen die Ladungsneutralität der Oberfläche erst bei hohen Belegungsgraden der Oberfläche erreicht. Demnach wird erst bei wesentlich höheren Oberflächenbelegungen eine endotherme Adsorption beobachtet. Polycarboxylate mit sehr niedriger anionischer Ladungsmenge adsorbieren bereits ab geringen Oberflächenbelegungen endotherm, da die elektrostatische Anziehung der Polycarboxylat-Makromoleküle zum Substrat gering ist.

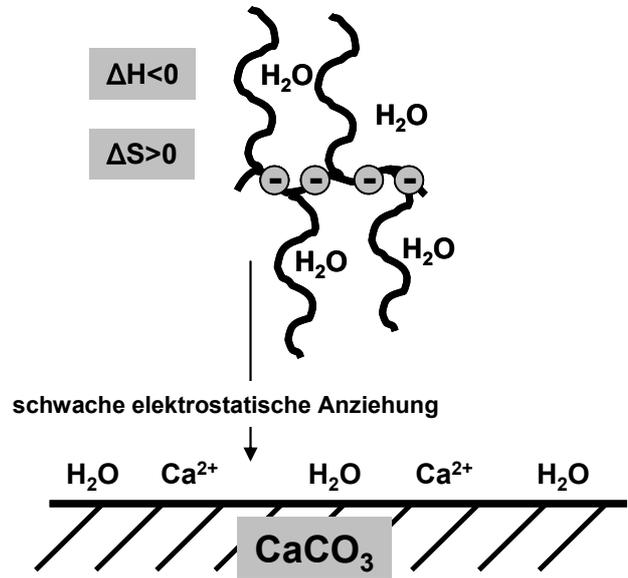
$\Delta S_0$  nimmt durch die Freisetzung von Gegenionen und Wassermolekülen während des Adsorptionsprozesses mit steigender Oberflächenbelegung an Polymer zu. Da die Gegenionen schwächer an Polycarboxylate mit niedriger anionischer Ladungsmenge gebunden sind, können diese während des Adsorptionsprozesses leichter in die Porenlösung freigesetzt werden. Daraus resultiert ein hoher Entropiegewinn. Zudem führt bei Polycarboxylaten mit niedriger anionischer Ladungsmenge eine Zunahme der PEO-Seitenkettenlänge zu einem zunehmend hydrophoben Charakter der adsorbierten Polymerschicht. Durch lange PEO-Seitenketten wird aus diesem Grund eine hohe Entropiezunahme bei der Adsorption durch hydrophobe Wechselwirkungen der Ketten untereinander beobachtet.

In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen führt die Polyelektrolytadsorption zu einem starken Entropiegewinn. Der exotherme Charakter des Adsorptionsprozesses ist hingegen wegen der geringen anionischen Ladung der Polycarboxylate in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  kaum oder nicht mehr vorhanden. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass in Zementleimsuspension die Triebkraft für die Adsorption ungeladener Allylether-MSA-Copolymere vor allem der hohe Entropiegewinn darstellt. Der Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge der Polymere und der bereits vorliegenden Oberflächenbelegung der  $\text{CaCO}_3$ -Partikel auf die Thermodynamik des Adsorptionsprozesses ist in **Abbildung 75** schematisch dargestellt.

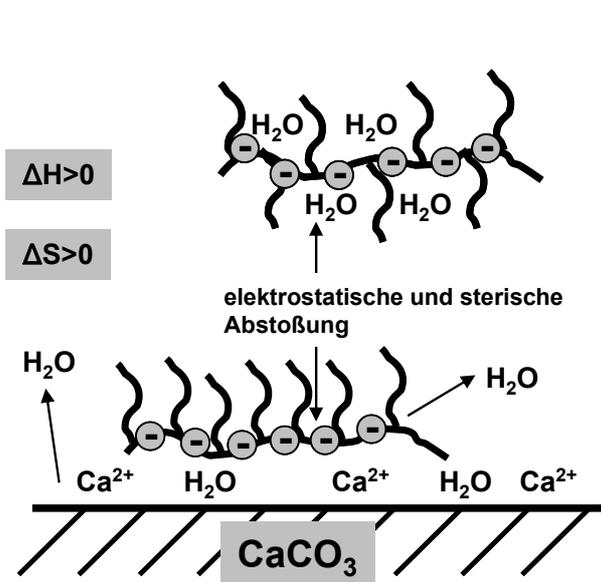
- A)**  
 - unbelegte  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche  
 - PC mit hoher anionischer Ladungsmenge  
 → exothermer Adsorptionsprozeß



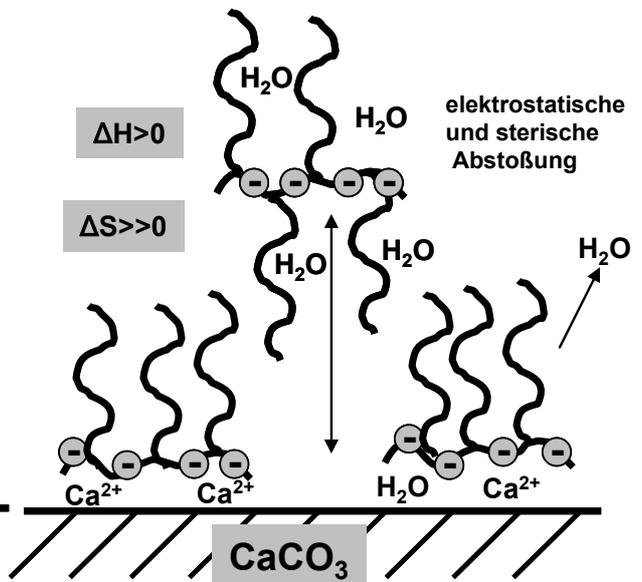
- B)**  
 - unbelegte  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche  
 - PC mit niedriger anionischer Ladungsmenge  
 → schwach exothermer Adsorptionsprozeß



- C)**  
 - Oberfläche bereits mit PC belegt  
 - PC mit hoher anionischer Ladungsmenge  
 → endothermer Adsorptionsprozeß  
 → Entropiegewinn



- D)**  
 - Oberfläche bereits mit PC belegt  
 - PC mit niedriger anionischer Ladungsmenge  
 → endothermer Adsorptionsprozeß  
 → besonders hoher Entropiegewinn



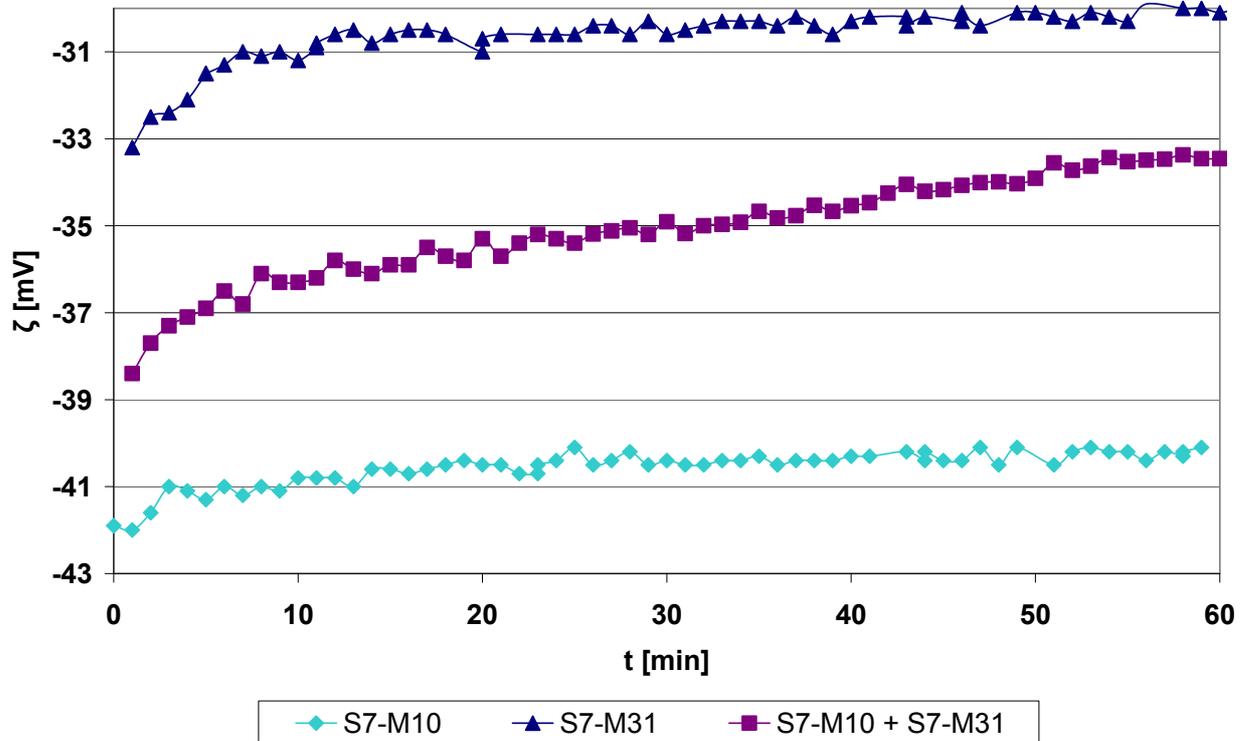
**Abbildung 75:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen anionischer Ladungsmenge der Polycarboxylate und der Oberflächenbelegung von  $\text{CaCO}_3$  auf die Thermodynamik des Adsorptionsprozesses

### 3.2.6. Austauschexperimente zum Adsorptionsgleichgewicht zwischen verschiedenen Adsorbaten

Zur Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichtes und der Reversibilität des Adsorptionsprozesses wurden Zeta-Potential-Untersuchungen in der nativen  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 9) durchgeführt. Diese Suspension stellt für die Untersuchungen ein geeignetes System dar, da keine wesentliche Veränderung der Partikelgröße und der Zusammensetzung der Porenlösung über die Zeit zu erwarten ist (siehe Abschnitt 2.4). Die auf Grund der geringen Ionenstärke weit in die Porenlösung ausgedehnte elektrochemische Doppelschicht führt zu hohen Beträgen des Zeta-Potentials. Das bei Sättigungsadsorption der Copolymere gemessene Zeta-Potential ist von der Molekülstruktur abhängig. Der Einfluss ist bei geringer Ionenstärke besonders stark. Schon geringe Verschiebungen der Scherebene über die Zeit als Folge von Austausch- oder Reorganisationsprozessen der Polymere auf der Substratoberfläche können auf diese Weise über das Zeta-Potential erfasst werden. Durch die Entwicklung des Zeta-Potentials in Anwesenheit von Polymer über einen längeren Zeitraum sowie durch Austauschexperimente können demnach Aussagen über das Adsorptionsgleichgewicht und über die Reversibilität des Adsorptionsprozesses getroffen werden.

Zunächst wurde der zeitliche Verlauf des Zeta-Potentials bei Sättigungsadsorption in Abhängigkeit von der Hauptkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere untersucht. Wie man aus **Abbildung 76** erkennen kann, unterscheiden sich die Zeta-Potentiale in Anwesenheit der beiden Copolymere S7-M10 bzw. S7-M31 deutlich. Während die Suspension mit PC S7-M10 bei einer Polymerdosierung von 0,1 M.-% bwo $\text{CaCO}_3$  ein Zeta-Potential von ca. -42 mV nach dem Anmischen aufweist, wird bei dem höhermolekularen Polycarboxylat S7-M31 ein geringer negatives Zeta-Potential von ca. -33 mV gemessen. Obwohl beide Copolymere die gleiche Seitenkettenlänge besitzen, werden unterschiedliche Zeta-Potentiale der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension erhalten. Diese Ergebnisse lassen sich auf die unterschiedlichen Hauptketten zurückführen. Mit steigender Hauptkettenlänge tritt eine Verschiebung der Scherebene zu größeren Distanzen von der Partikeloberfläche aufgrund des Übergangs der Adsorptionskonformation vom "train"- zum "loop"-Modus ein (siehe Abschnitt 3.4.2). Die Zeta-Potentiale der Suspension mit PC S7-M10 und PC S7-M31 (Polymerdosierung 0,1 M.-% bwo $\text{CaCO}_3$ ) bleiben über einen Zeitraum von 60 Minuten nach dem Anmischen

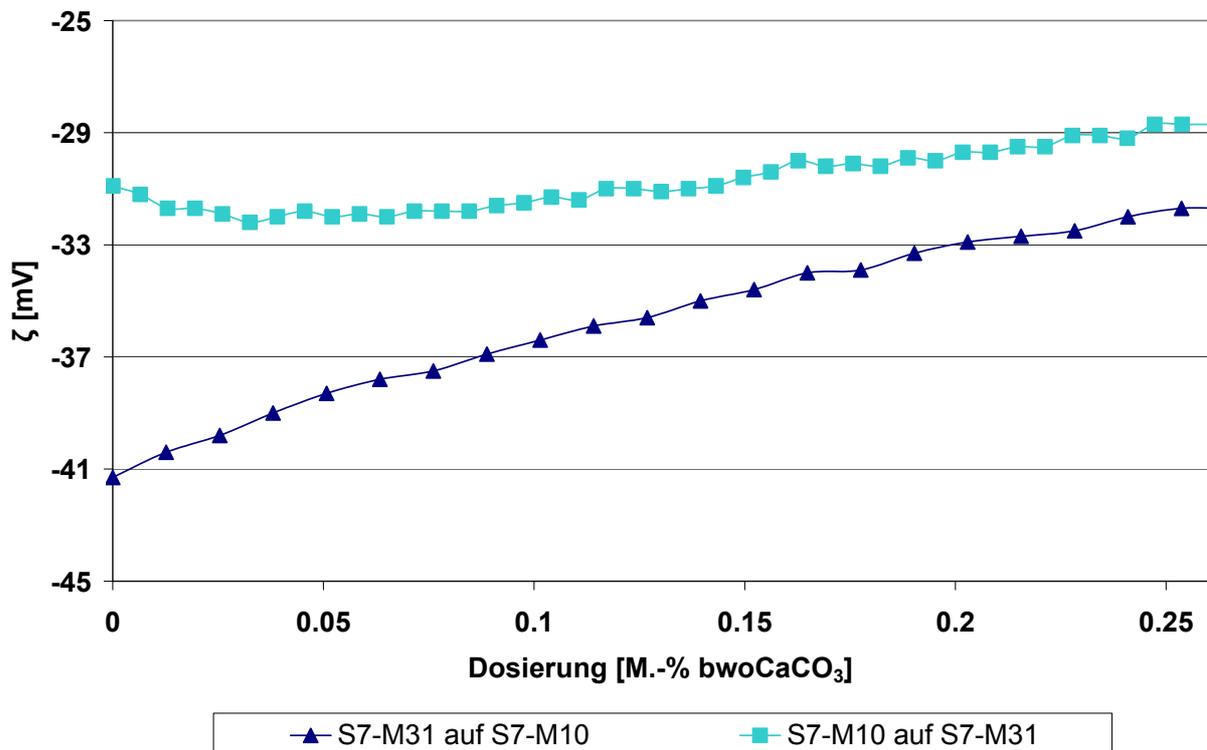
nahezu konstant. Lediglich innerhalb der ersten 10 Minuten wird eine leichte Abnahme des Zeta-Potentials beobachtet. Diese Abnahme des Zeta-Potentials über die Zeit ist bei PC S7-M31 stärker ausgeprägt.



**Abbildung 76:** Zeitlicher Verlauf des Zeta-Potentials von  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) in Anwesenheit von 0,1 M.-%  $\text{bwoCaCO}_3$  an S7-M10 und S7-M31 sowie einer Mischung von je 0,1 M.-%  $\text{bwoCaCO}_3$  der beiden Copolymere (S7-M10 + S7-M31)

Bei gleichzeitiger Zugabe der beiden Copolymere in einer Dosierung von je 0,1 M.-%  $\text{bwoCaCO}_3$  ähneln die gemessenen Zeta-Potentiale eher dem Zeta-Potential in Anwesenheit des niedermolekularen Copolymers S7-M10. Bei der Polymermischung nimmt das Zeta-Potential mit zunehmender Zeit ab und nähert sich nach ca. 60 Minuten dem Wert der Suspension in Anwesenheit des hochmolekularen Copolymers S7-M31. Das Copolymer mit der kürzeren Hauptkette adsorbiert folglich wegen der höheren Diffusionsgeschwindigkeit zuerst auf der Partikeloberfläche, wird allerdings später vom hochmolekularen Polymer verdrängt. Direkt nach dem Anmischen der Suspension ist bei gleichzeitiger Zugabe von zwei strukturell unterschiedlichen Copolymeren der Adsorptionsprozess zunächst transportlimitiert. Das niedermolekulare Polymer adsorbiert

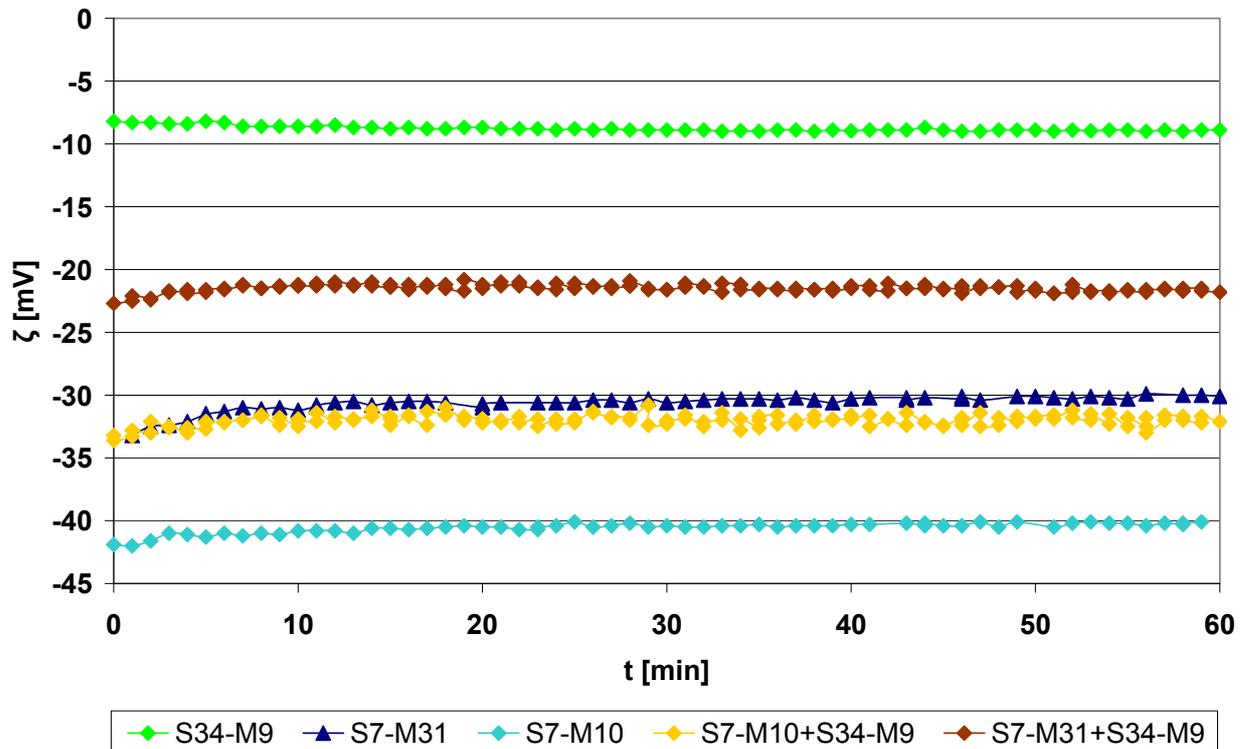
bevorzugt auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche. Im Lauf der Zeit werden die bereits adsorbierten niedermolekularen Polymere jedoch von hochmolekularen Polymeren verdrängt. Die Affinität von Polyelektrolyten zur Oberfläche nimmt mit zunehmender Molmasse der Polymere zu. Die höhere Affinität hochmolekularer Polymere kann durch die große Anzahl von anionischen Ankergruppen innerhalb der Polymerhauptkette erklärt werden. Dadurch stehen viele Polymersegmente zur Adsorption auf der Partikeloberfläche zur Verfügung (siehe Abschnitt 2.6.1.2).



**Abbildung 77:** Zeta-Potential in Abhängigkeit der Polymerdosierung bei der Titration eines Copolymers auf ein vorgelegtes Copolymer (0,1 M.-%  $\text{bwoCaCO}_3$ ) ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ )

Wie in **Abbildung 77** dargestellt, wird diese Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens der Copolymere von ihrer Hauptkettenlänge auch bei der Titration eines Copolymers auf ein bereits adsorbiertes Polymer beobachtet (Zeitraum: ca. 60 Minuten). Die Titration des höhermolekularen PC S7-M31 auf bereits adsorbiertes PC S7-M10 führt mit steigender Dosierung an PC S7-M31 zu einer zunehmenden Verdrängung des niedermolekularen Polycarboxylats von der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche. Das Zeta-Potential nimmt folglich mit zunehmender Dosierung an S7-M31 ab. Umgekehrt werden kaum Veränderungen des

Zeta-Potentials bei der Titration von S7-M10 auf adsorbiertes S7-M31 festgestellt. Die wenigen Polymersegmente von S7-M10 sind nicht in der Lage, die zahlreichen adsorbierten Ankergruppen des Polycarboxylats S7-M31 von der Partikeloberfläche zu desorbieren (siehe Abschnitt 2.6.1).

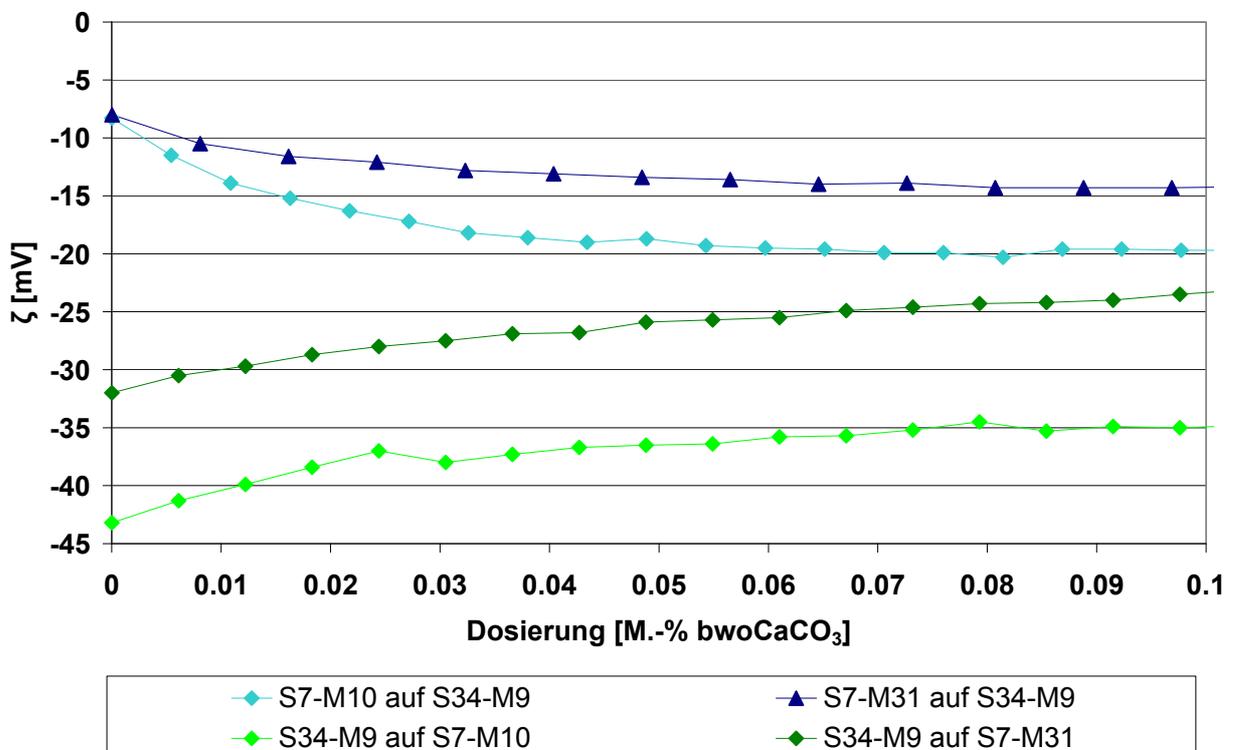


**Abbildung 78:** Zeitlicher Verlauf der Zeta-Potentiale von  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) in Anwesenheit von 0,1 M.-%  $\text{bwoCaCO}_3$  an S7-M10, S7-M31 und S34-M9 sowie einer Mischung von je 0,1 M.-%  $\text{bwoCaCO}_3$  der jeweiligen Copolymere

Neben dem Einfluss der Hauptkettenlänge wurde auch der Einfluss der Seitenkettenlänge auf das Adsorptionsgleichgewicht der Copolymere untersucht. Wie man aus **Abbildung 78** erkennen kann, bleibt das Zeta-Potential der Suspension bei den einzelnen Copolymeren und den Polymermischungen über die Zeit relativ konstant. Die Polymermischungen S7-M10 + S34-M9 und S7-M31 + S34-M9 weisen bezüglich des gemessenen Zeta-Potentials der Suspension allerdings deutliche Unterschiede auf. Die Mischung von PC S7-M10 und PC S34-M9 zeigt ein hohes negatives Zeta-Potential, das demjenigen in Anwesenheit von PC S7-M10 eher ähnelt. Mit anderen Worten: Das niedermolekulare PC S7-M10 adsorbiert zunächst auf der Partikeloberfläche und wird von PC S34-M9 über einen Zeitraum von 60 Minuten nicht von der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche

verdrängt. Im Falle der Mischung aus PC S7-M31 und PC S34-M9 wird ein Zeta-Potential genau zwischen den Zeta-Potentialen der beiden Polymere ermittelt. Da der hydrodynamische Radius beider Polymere nahezu identisch ist (siehe Abschnitt 3.1.1), sollte die Diffusionsgeschwindigkeit beider Polymere zur Oberfläche ähnlich sein. Die Polymere adsorbieren folglich direkt nach dem Anmischen der Suspension in gleichem Maße.

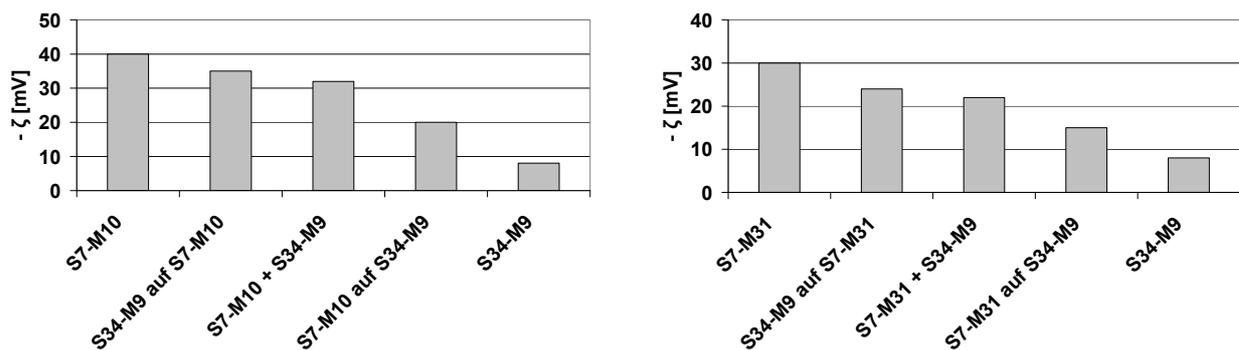
Um die Reversibilität des Adsorptionsprozesses von Polycarboxylaten an  $\text{CaCO}_3$  genauer zu untersuchen, wurden mit den PCs S7-M10, S7-M31 und S34-M9 Austauschexperimente durchgeführt. Dazu wurde jeweils ein Polymer bei einer Dosierung von 0,1 M.-% bwo $\text{CaCO}_3$  (Sättigungsadsorption) vorgelegt und das Zeta-Potential unter Zutitration des jeweils anderen Polymers verfolgt. Falls der Adsorptionsprozess innerhalb des Zeitraumes des Experimentes (ca. 1h) vollständig reversibel verläuft, sollte das zum Schluß ermittelte Zeta-Potential demjenigen der jeweiligen Polymermischung bei gleichzeitiger Zugabe beider Polymere zur Suspension entsprechen. In **Abbildung 79** ist der Verlauf des Zeta-Potentials bei Zutitration eines Copolymers auf ein vorgelegtes und bereits adsorbiertes Polymer dargestellt.



**Abbildung 79:** Zeta-Potential von  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) in Abhängigkeit von der Polymerdosierung bei der Titration eines Copolymers auf ein vorgelegtes Copolymer (0,1 M.-% bwo $\text{CaCO}_3$ )

Das Zeta-Potential verändert sich in allen Fällen mit zunehmender Dosierung an Polymer und nähert sich den Werten der Polymermischungen bei gleichzeitiger Zugabe an (vgl. **Abbildung 78**). Dies ist ein Indiz dafür, dass die nachträglich zugegebenen Polycarboxylat-Makromoleküle bereits adsorbierte Polyelektrolyte von der Oberfläche teilweise verdrängen können. Ein Austausch der strukturell unterschiedlichen Polymere auf der Oberfläche findet demzufolge statt. Folglich handelt es sich bei der Adsorption von Polycarboxylaten auf calcitischen Oberflächen nicht um einen irreversiblen, sondern einen dynamischen und reversiblen Prozess.

Bei einem vollständig reversiblen Adsorptionsprozess müsste das Zeta-Potential der Suspension unabhängig von der Zugabereihenfolge der zwei Polymere sein. Dies wird experimentell aber nicht beobachtet. Die Zeta-Potentiale der Suspension in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der beiden Copolymere sind in **Abbildung 80** zusammengefasst.



**Abbildung 80:** Zeta-Potentiale der CaCO<sub>3</sub>-Suspension in Anwesenheit von S7-M10 und S34-M9 bzw. S7-M31 und S34-M9 in Abhängigkeit der Zugabereihenfolge (Dosierung: je 0,1 M.-% bwoCaCO<sub>3</sub>)

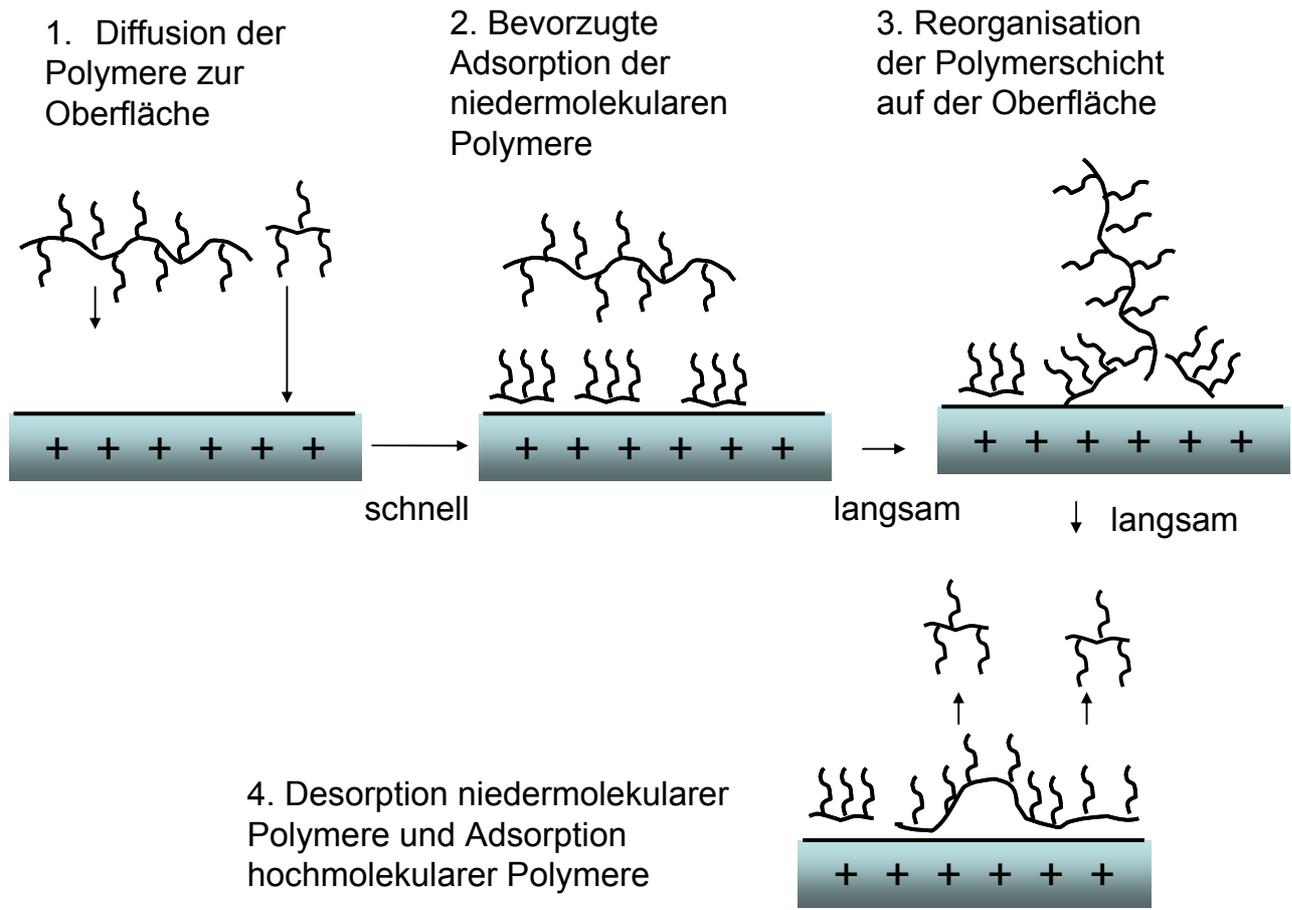
Die gemessenen Zeta-Potentiale der Suspension unterscheiden sich nach der Zugabereihenfolge der jeweiligen Polymere (gleiche Dosierung: 0,1 M.-% bwoCaCO<sub>3</sub>). Die Werte bei konsekutiver Zugabe der Polymere entsprechen denjenigen in Anwesenheit des bereits adsorbierten Polymers. So ähneln beispielsweise die Zeta-Potentiale bei nachträglicher Zugabe von PC S34-M9 auf bereits adsorbiertes PC S7-M10 eher denjenigen mit PC S7-M10 als mit PC S34-M9. Der Austausch von zwischen adsorbierenden und bereits adsorbierten Polycarboxylat-Molekülen auf der Oberfläche ist folglich sehr langsam. Bei der Adsorption von Polycarboxylaten auf CaCO<sub>3</sub> in wässriger

Suspension handelt es sich daher innerhalb der ersten Stunde nach dem Anmischen um einen nur teilweise reversiblen Prozess. Die Kinetik des Austausches ist relativ langsam.

Bei der Adsorption von Polycarboxylaten auf  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln in wässriger Suspension ist in Anwesenheit zweier strukturell verschiedener Polymere zwischen gleichzeitiger und aufeinander erfolgender Zugabe zu unterscheiden. Die Adsorption von Polycarboxylaten auf eine unbelegte  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche bei gleichzeitiger Zugabe der Polymere ist transportlimitiert. Das niedermolekulare Polycarboxylat adsorbiert wegen des höheren Diffusionskoeffizienten bevorzugt auf der Partikeloberfläche. Dieses wird allerdings langsam vom höhermolekularen Polycarboxylat verdrängt, falls letzteres eine längere Hauptkette, d.h. mehr Ankergruppen in der Hauptkette besitzt. Das transportlimitierte Adsorptionsverhalten von Polycarboxylaten in Abhängigkeit von ihrer Molmasse ist prinzipiell auch auf Zementleimsuspension übertragbar. Damit könnte beispielsweise die Anfälligkeit von Polycarboxylaten gegenüber kompetitiver Adsorption mit niedermolekularen organischen Molekülen oder Anionen erklärt werden (siehe Abschnitt 3.3.2). Gleichzeitig spielt dieses Verhalten für die zeitliche Verarbeitung von Zementleimsuspensionen in Gegenwart von Zusatzmittelkombinationen mit unterschiedlichen Molekulargewichten eine entscheidende Rolle.

Bei konsekutiver Zugabe von zwei strukturell unterschiedlichen Polycarboxylaten spielt hingegen die Diffusion keine Rolle, da die Oberfläche bereits mit Polymer vollständig bedeckt ist. Das zunächst adsorbierte Polymer ist stark auf der Partikeloberfläche fixiert. Das später zugegebene Polymer tauscht nur unvollständig mit dem bereits adsorbierten Polymer aus. Der Adsorptionsprozess ist auf diese Weise teilweise reversibel. Dieser wird durch zeitlich sehr langsame Reorganisations- und Desorptionsprozesse der adsorbierten Polymere kinetisch limitiert. Dieses Verhalten von adsorbierten Polyelektrolyten auf anorganischen Oberflächen ist nicht ungewöhnlich und wurde bereits in Abschnitt 2.6.1.3 beschrieben.

Das Adsorptionsverhalten über die Zeit von Allylether-MSA-Copolymeren auf einer  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche als Funktion ihres Molekulargewichts ist in **Abbildung 81** zusammenfassend dargestellt.



**Abbildung 81:** Schematische Darstellung zum zeitlichen Verlauf der Adsorption von Allylether-MSA-Copolymeren auf  $\text{CaCO}_3$  bei gleichzeitiger Anwesenheit nieder- und hochmolekularer Polymere

### 3.3. Wechselwirkung der Copolymere mit Portlandzement

Für die Untersuchung der Wechselwirkung der Allylether-MSA-Copolymere mit Portlandzement wurde CEM I 32,5 R der Firma *Heidelberger Zement* aus dem Werk in Rohrdorf (Oberbayern) verwendet. Die durchschnittliche Partikelgröße ( $D_{50}$ ) wurde mittels Lasergranulometrie bestimmt und beträgt 15,04  $\mu\text{m}$ . Die Dichte beträgt 3,14  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die über XRD ermittelte Phasenzusammensetzung und mittels RFA bestimmte oxidische Zusammensetzung dieses Portlandzements ist im Experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.7) beschrieben. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte sowohl über die *Blaine*- als auch über die BET-Methode am unhydratisierten Zement und am getrockneten, hydratisierten Zement. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 20** zusammengefasst.

Die spezifische Oberfläche (SSA) der Zementpartikel nimmt bei Wasserkontakt sofort schlagartig zu. Dies wurde in der Literatur bereits beobachtet [37]. Innerhalb der ersten 60 Minuten der Zementhydratation steigt die spezifische Oberfläche leicht an. Die unterschiedlichen Werte der spezifischen Oberfläche nach *Blaine* und BET-Methode können über das unterschiedliche Meßverfahren erklärt werden. Während nach der BET-Methode die spezifische Oberfläche durch  $\text{N}_2$ -Adsorption unter Berücksichtigung der Porosität der Probe gemessen wird, wird die spezifische Oberfläche nach *Blaine* anhand des Durchströmungswiderstandes der Probe mit Luft ermittelt.

**Tabelle 20:** Spezifische Oberfläche von CEM I 32,5 R im unhydratisierten und hydratisierten Zustand

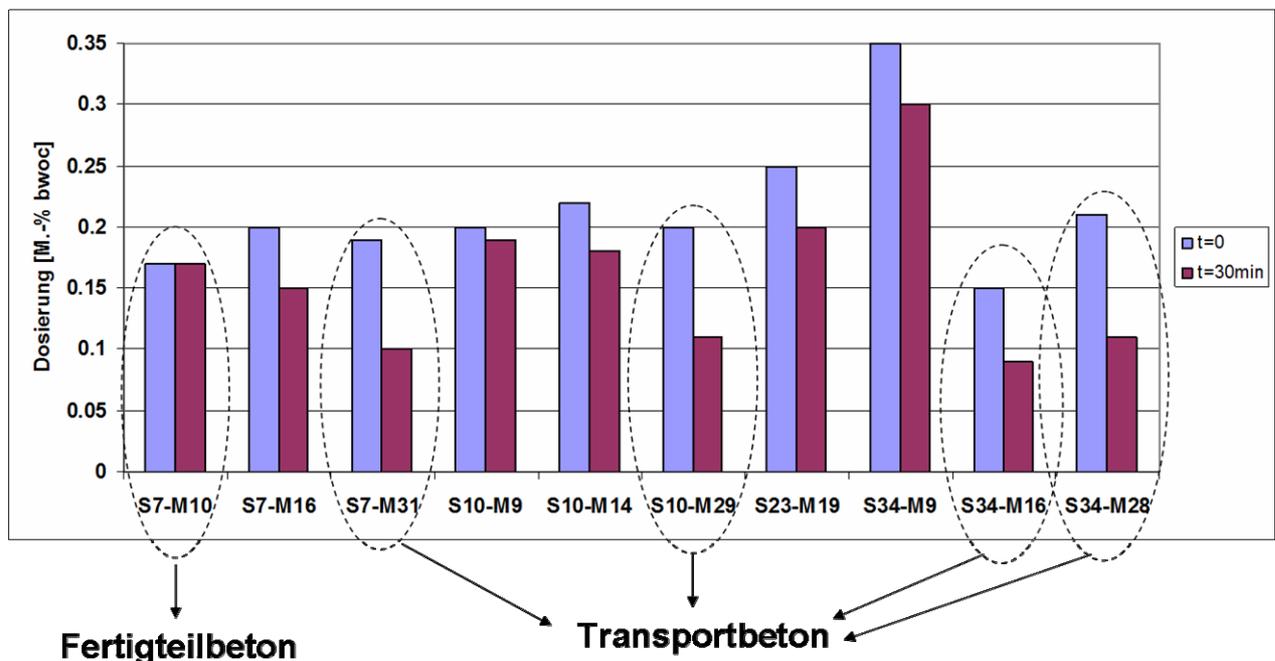
hydratisiert	nein	ja	ja	ja	ja
Hydratationszeit [min]	-	0	20	40	60
SSA ( <i>Blaine</i> -Wert) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	0,33	0,41	0,41	0,41	0,43
SSA (BET-Methode) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	1,11	3,71	3,92	4,18	4,15

#### 3.3.1. Dispergierwirkung

Die verflüssigende Wirkung der Allylether-MSA-Copolymere an CEM I 32,5R wurde mittels mini slump-Test untersucht. Um ein Fließmaß von  $18 \pm 0,5$  cm der Zementleimsuspension in Abwesenheit von Polymer einzustellen, wird ein w/z-Wert von

0,435 benötigt. Bei diesem w/z-Wert wurde von jedem Fließmittel die für ein Standard-Fließmaß von  $26\pm 0,5$  cm benötigte Dosierung ermittelt. Die Standarddosierung bezieht sich auf den prozentualen Massenanteil an eingesetztem Polymer, bezogen auf die Einwaage an Zement. Da bereits gezeigt wurde, dass die Allylether-MSA-Copolymere mit langen PEO-Seitenketten ( $n_{EO}\geq 70$ ) wenig wirksame Fließmittel sind [95], wurde nun die Abhängigkeit der Dispergierwirkung vom Verhältnis von Haupt- und Seitenkettenlänge für die hochwirksamen Allylether-Fließmittel mit geringer Seitenkettenlänge untersucht ( $n_{EO}\leq 34$ ). Sämtliche PC-Fließmittel wurden vor dem mini slump-Test dialysiert. Die für ein Fließmaß von  $26\pm 0,5$  cm benötigten Dosierungen der Allylether-MSA-Copolymere sind in **Abbildung 82** dargestellt. Da einige der Allylether-Fließmittel zur Nachverflüssigung neigen und die Zementleimsuspension erst nach 30 min maximal verflüssigen, wurde zwischen initialer und minimaler Dosierung unterschieden:

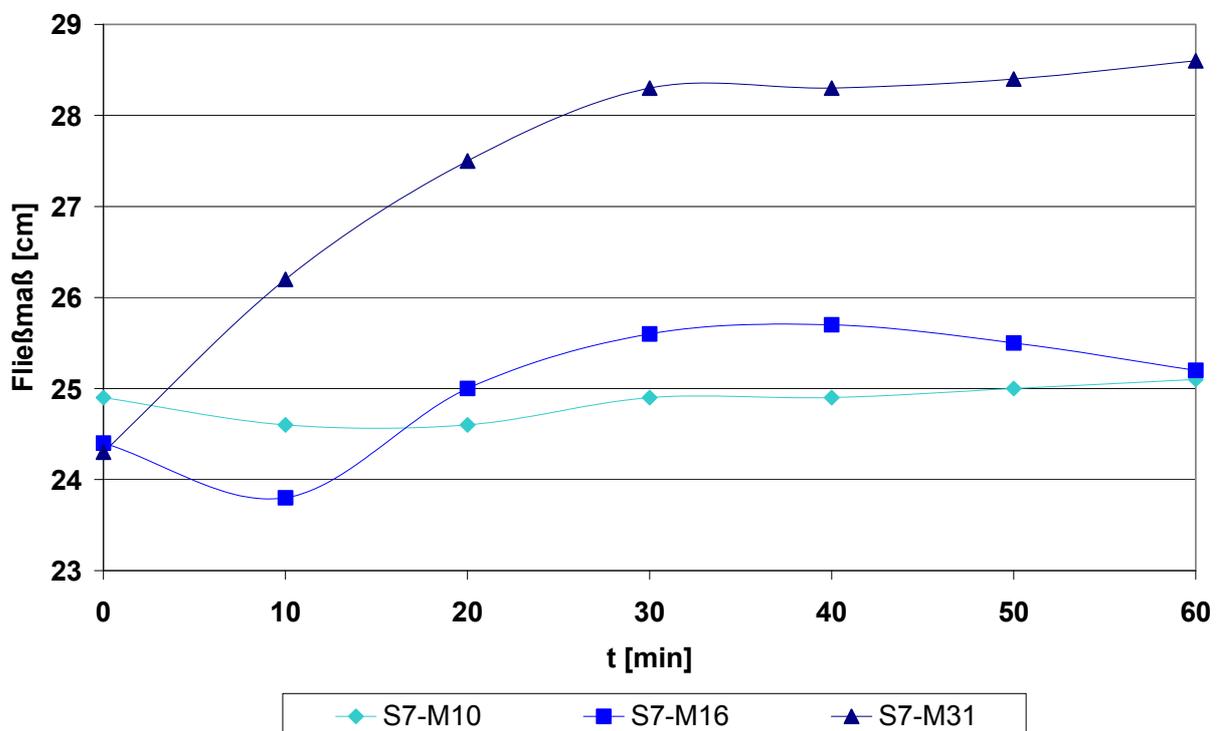
- initiale Dosierung ( $t=0$ ): Fließmittel-Dosierung, die sofort nach dem Anmischen des Zementleims ein Fließmaß von  $26\pm 1$ cm ergibt.
- Minimale Dosierung ( $t= 30$ min): Fließmittel-Dosierung, die nach 30 min ein Fließmaß von  $26\pm 1$ cm erreicht.



**Abbildung 82:** Benötigte Dosierungen der Allylether-MSA-Copolymere, um ein Fließmaß von  $26\pm 0,5$  cm der Zementleimsuspension ( $w/z=0,435$ ) zu erreichen

Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Haupt- und Seitenkette (z.B. S7-M10) bewirken keine Nachverflüssigung der Zementleimsuspension und wirken bereits direkt nach der Zugabe in geringer Dosierung. Diese Fließmittel sind für den Fertigteilebeton-Bereich besonders günstig. Mit zunehmender Länge der Haupt- und Seitenketten der Copolymere wird der Nachverflüssigungseffekt immer stärker ausgeprägt. Die benötigte Dosierung, um nach 30 Minuten ein Fließmaß von  $26\pm 0,5$  cm zu erreichen, beträgt bei Copolymeren mit langer Haupt- und Seitenkette (z.B. S34-M28) nur etwa die Hälfte der initialen Dosierung. Copolymere mit langer Hauptkette verflüssigen die Zementleimsuspension nach 30 Minuten in besonders hohem Maße. Trotz der unerwünschten Nachverflüssigung sind diese Fließmittel für Transportbeton geeignet, da die fließfähige Konsistenz der Suspension lange anhält.

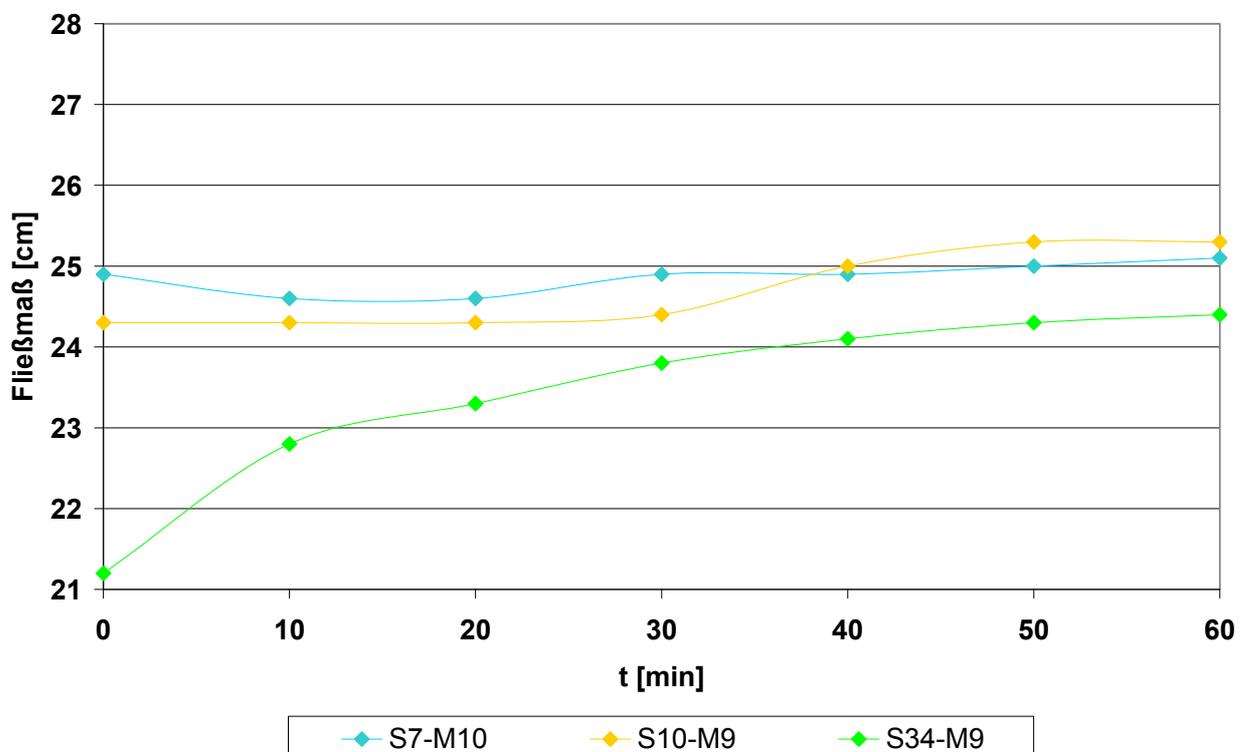
Um den Zusammenhang zwischen Fließmittelstruktur und Dispergierwirkung zu studieren, wurden Zementleim-Fließmaße über die Zeit bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine einheitliche Standarddosierung von 0,15 M.-% bwoc der Copolymere gewählt.



**Abbildung 83:** Zementleim-Fließmaß über die Zeit bei Zusatz von Allylether-MSA-Copolymeren mit  $n_{EO}=7$  als Funktion der Hauptkettenlänge ( $w/z=0,435$ ; Dosierung: 0,15 M.-% bwoc)

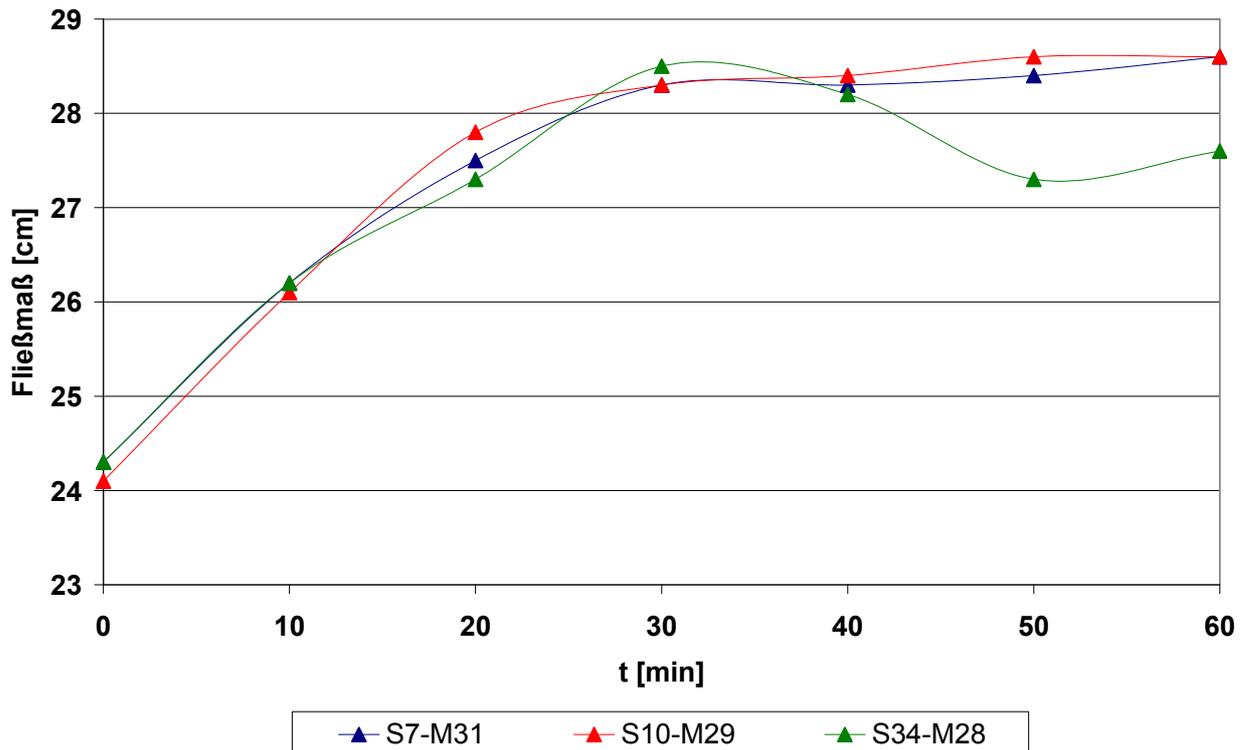
Wie man aus **Abbildung 83** erkennen kann, nimmt bei Copolymeren mit einer Seitenkettenlänge von  $n_{EO}=7$  die Nachverflüssigung mit steigender Länge der Hauptkette zu. Dies wurde generell auch für die Copolymere mit längeren Seitenketten beobachtet.

Um den Einfluss der Seitenkettenlänge der Copolymere auf das Zementleim-Fließmaß über die Zeit aufzuklären, muss zwischen kurzer und langer Hauptkette unterschieden werden. Bei kurzer Hauptkettenlänge sinkt die Dispergierwirkung mit steigender Länge der Seitenkette. Eine Zunahme der Seitenkettenlänge führt außerdem zu einer stärkeren Nachverflüssigung der Zementleimsuspension (siehe **Abbildung 84**).



**Abbildung 84:** Zementleim-Fließmaß über die Zeit von Allylether-MSA-Copolymeren mit kurzer Hauptkettenlänge als Funktion der Seitenkettenlänge ( $w/z=0,435$ ; Dosierung: 0,15 M.-% bwoc)

Im Falle einer langen Hauptkette ist, unabhängig von der Seitenkettenlänge, sowohl die anfängliche verflüssigende Wirkung der Copolymere als auch der zeitliche Verlauf des Zementleim-Fließmaßes ähnlich. Das Fließmaß der Copolymere mit langer Hauptkette steigt über die ersten 30 Minuten nach der Zugabe des Fließmittels stark an (siehe **Abbildung 85**).



**Abbildung 85:** Zementleim-Fließmaß über die Zeit bei Zusatz von Allylether-MSA-Copolymeren mit langer Hauptkette als Funktion der Seitenkettenlänge ( $w/z=0,435$ ; Dosierung: 0,15 M.-% bwoc)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Haupt- und Seitenkette anfangs gut verflüssigen und keine Nachverflüssigung der Zementleimsuspension bewirken, während Copolymere mit langer Hauptkette erst nach 30 Minuten maximal dispergierend wirken. Die Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Haupt- und langer Seitenkette sind hingegen wenig effiziente Fließmittel. Es stellt sich nun die Frage, wie diese experimentellen Beobachtungen kolloidchemisch erklärt werden können. Dazu soll der Einfluss der Seitenketten- und der Hauptkettenlänge auf die initiale Dispergierwirkung und die Dispergierwirkung nach 30 Minuten betrachtet werden.

Hinsichtlich der Dispergierwirkung der Copolymere sind in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur drei Fälle zu unterscheiden:

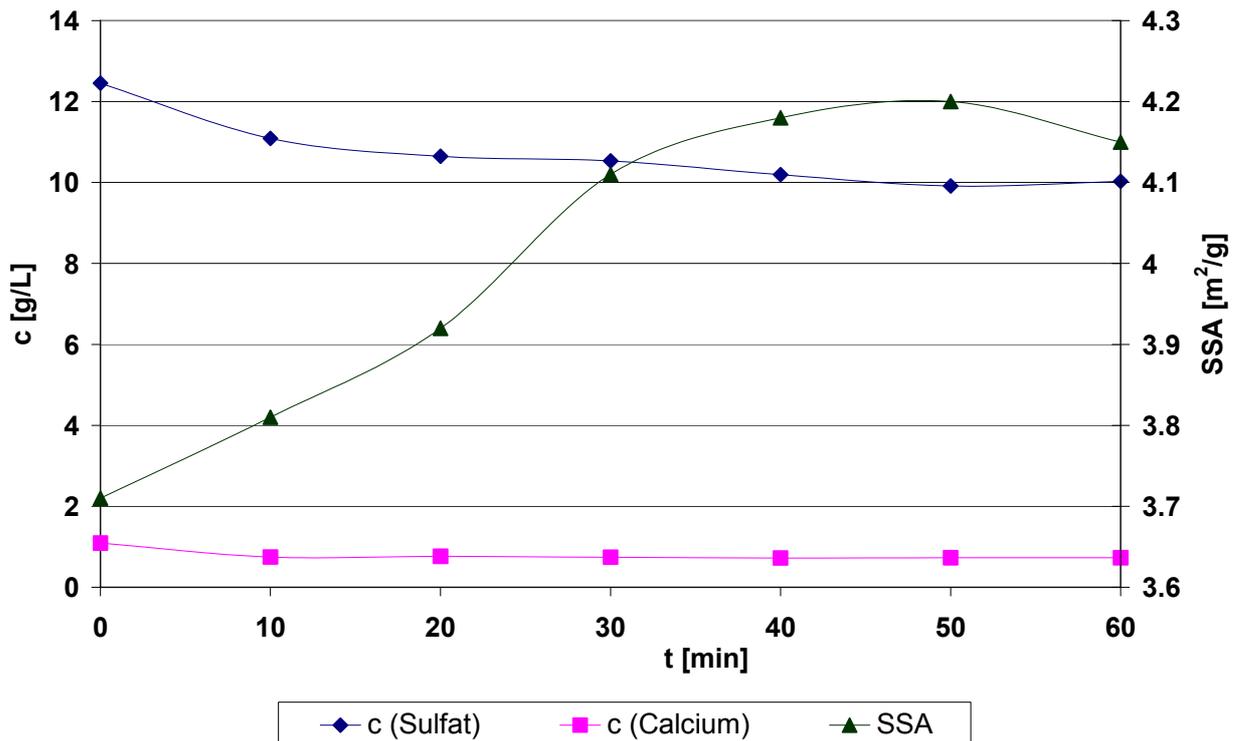
Fall A: kurze Hauptkette, kurze Seitenkette im Polymer (z.B. S7-M10)

Fall B: kurze Hauptkette, lange Seitenkette im Polymer (z.B. S34-M9)

Fall C: lange Hauptkette im Polymer (z.B. S7-M31)

Während das Verhältnis von Haupt- zu Seitenkettenlänge vor allem die Effektivität des Fließmittels beeinflusst, scheint die Hauptkettenlänge die Fließwirkung über die Zeit in erheblichem Maße zu bestimmen. Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Haupt- und Seitenkette bzw. langen Hauptketten (Fall A und C) stellen die wirksamsten Fließmittel direkt nach der Zugabe dar. Für eine hohe initiale Dispergierwirkung ist folglich ein hohes Verhältnis von Haupt- zu Seitenkettenlänge ausschlaggebend. Im Fall B ist dieses Verhältnis gering und die wenigen  $\text{COO}^-$ -Gruppen im Polymerrückgrat sind durch die langen Seitenketten sterisch abgeschirmt. Diese Copolymere sind folglich anfällig gegenüber einer kompetitiven Adsorption mit Anionen auf der Zementkornoberfläche (z.B. Sulfat). Adsorption und Dispergierwirkung sind somit geringer als in den Fällen A und C.

Zu den wichtigen Faktoren für die Dispergierwirkung von Fließmitteln im Zementleim über die Zeit zählt das Verhältnis von adsorbiertem Fließmittel zur spezifischen Oberfläche der Zementpartikel ( $\Gamma/\text{SSA}$ ). Außerdem ist die Veränderung der Sulfatkonzentration in der Porenlösung über die Zeit entscheidend [20]. Der in dieser Arbeit verwendete Portlandzement enthält hohe Mengen an  $\text{C}_3\text{A}$  und Sulfatträger (vgl. Abschnitt 5.2.7). Innerhalb der ersten Minuten der Zementhydratation ist daher von einer starken Ettringitbildung auszugehen. Durch Auskristallisation des Ettringits wird die spezifische Oberfläche der Partikel im Zementleim erhöht und die Konzentration von Sulfat in der Porenlösung reduziert [20]. Durch Messung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Methode und der Sulfatkonzentration mittels IC in der Porenlösung während der Hydratation konnte dieser Befund experimentell bestätigt werden (siehe **Abbildung 86**).



**Abbildung 86:** Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen an  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Zementleimfiltrat und der spezifischen Oberfläche der Partikel in Suspension

Durch die hohe Affinität der Polycarboxylate gegenüber Ettringit, der Abnahme der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration in der Porenlösung und der starken Zunahme der spezifischen Oberfläche können weitere Fließmittelmoleküle auf den Zementhydratphasen adsorbieren, falls die Polymere noch in ausreichendem Maße in der Porenlösung vorhanden sind. Da sowohl die spezifische Oberfläche der Zementpartikel in Suspension (siehe **Abbildung 86**) als auch die Adsorption der Polycarboxylate über die Zeit zunimmt (siehe Abschnitt 3.3.2), kann  $\Gamma/\text{SSA}$  entweder zu- oder abnehmen. Eine Zunahme von  $\Gamma/\text{SSA}$  über die Zeit führt zur Nachverflüssigung, eine Abnahme hingegen zu einer geringer werdenden Fließwirkung über die Zeit. **Tabelle 21** zeigt die Abhängigkeit des Quotienten  $\Gamma/\text{SSA}$  von der Molekülstruktur der Polycarboxylate nach  $t = 0$  und  $t = 30$  Minuten. Wie zu erwarten, tritt bei den Copolymeren mit langer Hauptkette (grün markiert) eine Zunahme von  $\Gamma/\text{SSA}$  und damit eine steigende Dispergierwirkung über die Zeit auf. Anhand dieses experimentellen Befundes kann eindeutig bewiesen werden, dass die Allylether-MSA-Copolymere mit langen Hauptketten zur Nachverflüssigung neigen. Der Grund für die

steigende Adsorption der Copolymere mit langen Hauptketten über die Zeit wurde bereits in Abschnitt 3.2.6 erläutert.

**Tabelle 21:** Verhältnis von adsorbierter Menge an Polymer zur spezifischen Oberfläche ( $\Gamma/SSA$ ) von Zementpartikeln als Funktion der Molekülstruktur nach unterschiedlichen Hydratationszeiten

Polycarboxylat	$\Gamma/SSA$ [mg PC/m <sup>2</sup> ] t = 0 min	$\Gamma/SSA$ [mg PC/m <sup>2</sup> ] t = 30 min
S7-M10	0,37	0,30
S7-M16	0,24	0,28
S7-M31	0,29	0,38
S10-M9	0,34	0,35
S10-M14	0,20	0,21
S10-M29	0,23	0,28
S34-M9	0,20	0,19
S34-M16	0,23	0,27
S34-M28	0,22	0,24

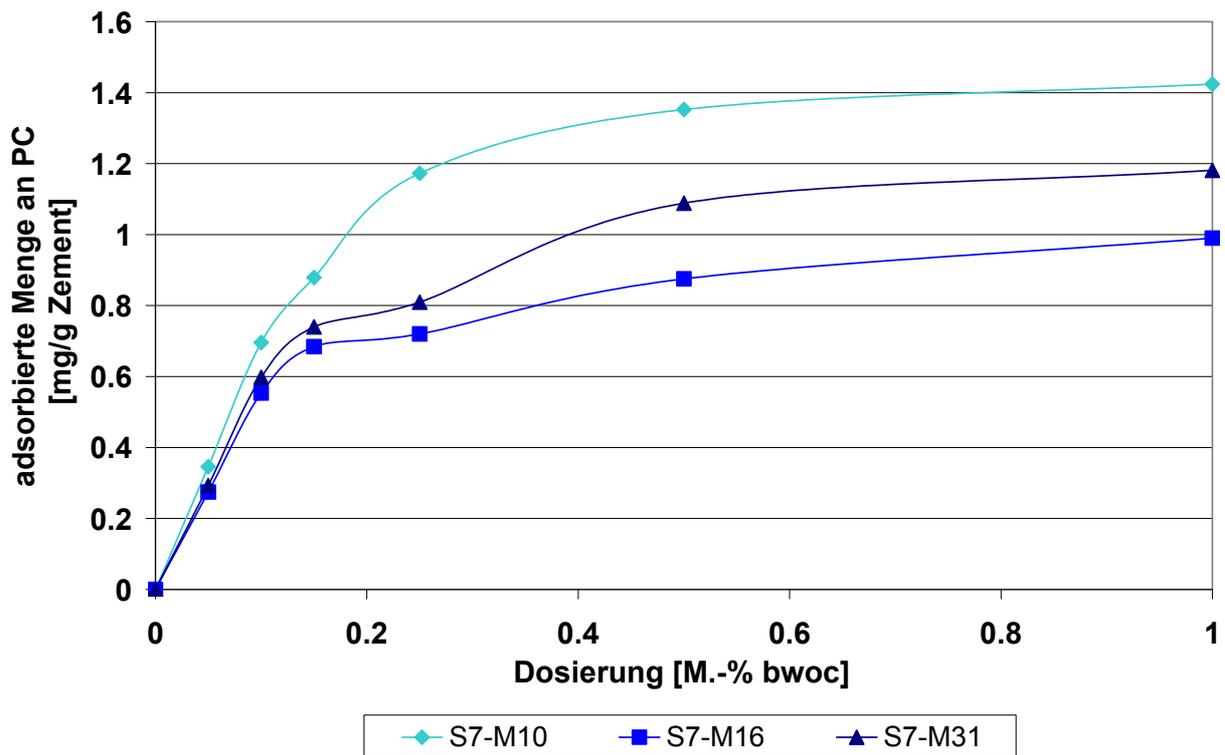
Die Einordnung der Allylether-MSA-Copolymere bezüglich ihrer Fließwirkung und Molekülstruktur ist zusammenfassend in **Tabelle 22** dargestellt.

**Tabelle 22:** Zusammenhang zwischen Dispergierwirkung und Molekülstruktur von Allylether-MSA-Copolymeren

Molekülstruktur / Parameter	A	B	C
Seitenkette	kurz	lang	mittel
Hauptkette	kurz	kurz	lang
initiale Dispergierwirkung	hoch	gering	mittel
Nachverflüssigung	nein	ja	ja
kompetitive Adsorption mit $SO_4^{2-}$	gering	hoch	mittel
Adsorption über die Zeit	bleibt gleich	nimmt zu	nimmt stark zu

### 3.3.2. Adsorption und Zeta-Potential

Um eine ausreichend geringe Viskosität der Suspension zu gewährleisten, wurden die Adsorptions- und Zeta-Potentialmessungen bei einem w/z-Wert von 0,5 M.-% bwoc durchgeführt. Die Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere in Abhängigkeit von ihrer Haupt- und Seitenkettenlänge sind in den **Abbildungen 87 bis 89** dargestellt.



**Abbildung 87:** Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere mit  $n_{EO}=7$  an Zement (w/z=0,5)

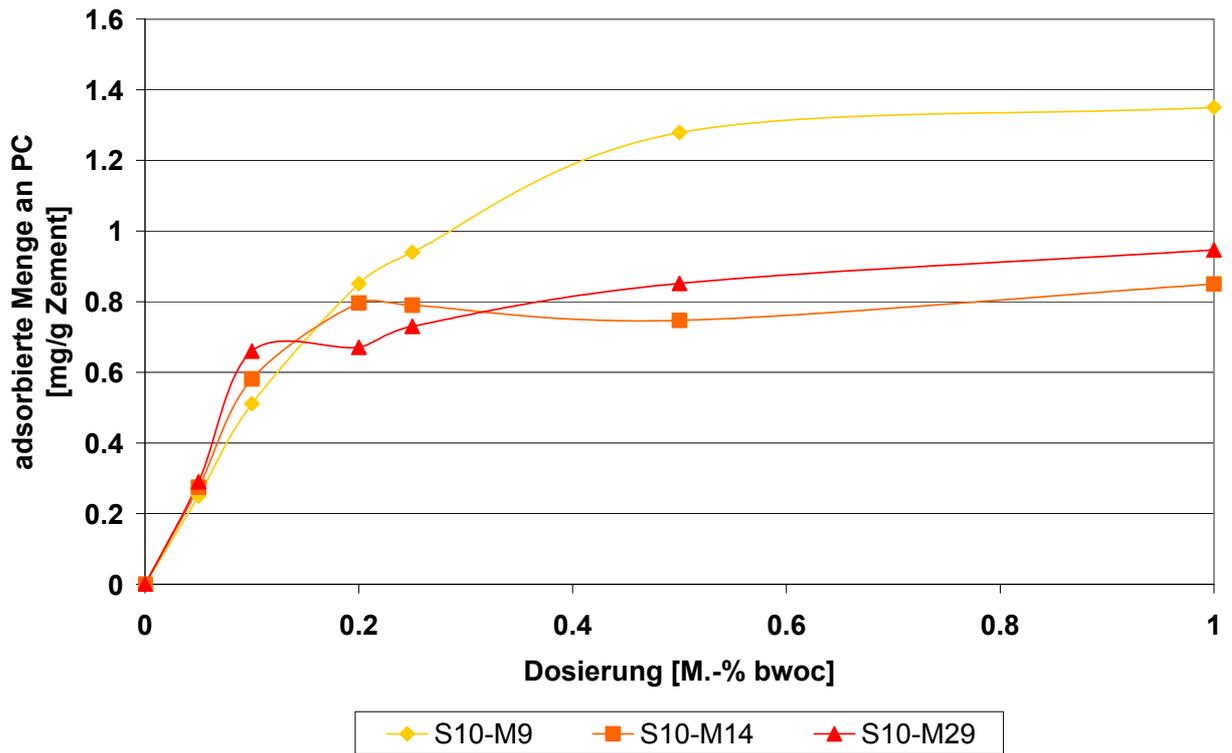


Abbildung 88: Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere mit  $n_{EO}=10$  an Zement ( $w/z=0,5$ )

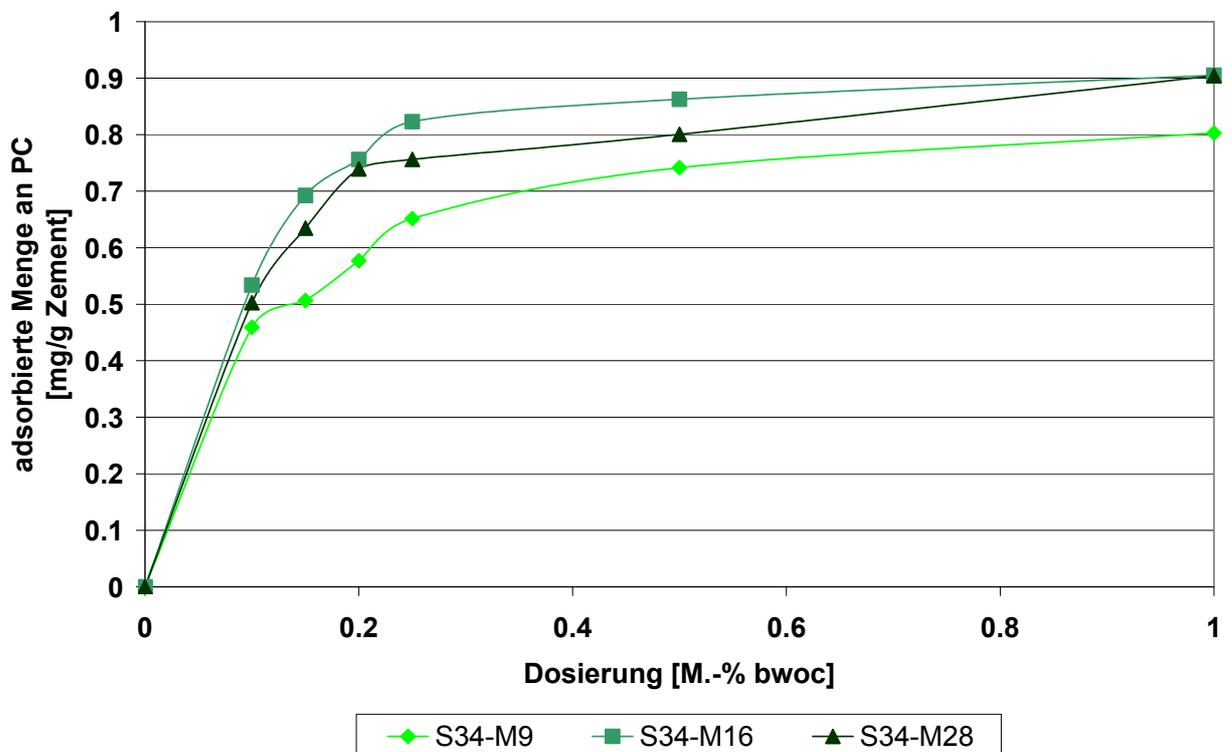


Abbildung 89: Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere mit  $n_{EO}=34$  an Zement ( $w/z=0,5$ )

Die Adsorptionsisothermen der Allylether-MSA-Copolymere am Zement sind grundsätzlich vom *Langmuir*-Typ. Nach einem starken linearen Anstieg bis zu einer Dosierung von ca. 0,2 M.-% bwoc erfolgt ein langsamer asymptotischer Anstieg bis zur Sättigungsadsorption. Diese ist bei ca. 1 M.-% bwoc erreicht. Die maximal adsorbierte Menge an Polymer bei vollständiger Belegung der Oberfläche hängt von der Molekülstruktur der verwendeten Polycarboxylate ab. Bereits in früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die maximal adsorbierte Menge an Polycarboxylat bei vollständiger Belegung der Oberfläche mit zunehmender Seitenkettenlänge abnimmt [95]. Dieses Verhalten kann durch einen Wechsel der Adsorptionskonformation vom „train“ zum „tail“-Modus (siehe Abschnitt 3.3.3) und der Zunahme der kompetitiven Adsorption zwischen Sulfat und Polycarboxylaten mit steigender Seitenkettenlänge erklärt werden.

Wie bereits bei der Dispergierwirkung beobachtet, wird auch das Adsorptionsverhalten der Copolymere entscheidend vom Verhältnis Haupt- zu Seitenkettenlänge beeinflusst. Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Seiten- und Hauptkettenlänge (Fall A) weisen die höchste maximal adsorbierte Menge an Polymer auf. Dies erklärt auch die hohe initiale Dispergierwirkung dieser Copolymere. Die geringe Anfälligkeit gegenüber einer kompetitiven Adsorption mit Sulfationen und die schnelle Diffusion dieser Polymere zur Partikeloberfläche (siehe Abschnitt 3.2.6) führen zu einem hohen Adsorptionsgrad der Polymere direkt nach dem Anmischen der Suspension. Copolymere mit einem großen Verhältnis von Seiten- zu Hauptkettenlänge (Fall B) adsorbieren hingegen in wesentlich geringerem Maße. Die wenigen anionischen Gruppen im Polymerrückgrat sind durch die langen Seitenketten sterisch stark abgeschirmt. Die Anfälligkeit gegenüber kompetitiver Adsorption durch Sulfationen ist aus diesem Grund sehr hoch. Zudem adsorbieren diese Copolymere im „tail“-Modus (siehe Abschnitt 3.3.3). Dies führt zu einem hohen Platzbedarf der Polymere auf der Zementkornoberfläche, da die langen Seitenketten die Zementkornoberfläche horizontal bedecken. Folglich können nur wenige Makromoleküle adsorbieren. Die bei Sättigungsadsorption adsorbierte Menge an Polycarboxylat ist gering. Copolymere mit langer Hauptkette (Fall C) adsorbieren direkt nach der Zugabe geringer als die Copolymere von Fall A, allerdings höher als im Fall B. Sie besitzen zahlreiche Carboxylatgruppen im Polymerrückgrat und auf diese Weise viele zur Adsorption geeignete Ankergruppen. Die Anfälligkeit gegenüber einer kompetitiven Adsorption mit Sulfationen sollte aus diesem Grund eher gering sein. Der niedrige Diffusionskoeffizient auf Grund der hohen Molmasse führt jedoch zu einer langsamen

Diffusion dieser Copolymere zur Partikeloberfläche. Wie bereits in Abschnitt 3.2.6 gezeigt, adsorbieren hochmolekulare Polycarboxylate aus diesem Grund zunächst in geringem Maße.

Um den zeitlichen Verlauf der Adsorption dieser Copolymere in Abhängigkeit von der Molekülstruktur aufzuklären, wurde der Adsorptionsgrad bei unterschiedlichen Dosierungen direkt nach dem Anmischen der Suspension ( $t=0\text{min}$ ) und nach 30 Minuten ( $t=30\text{ min}$ ) bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 23** zusammengefasst.

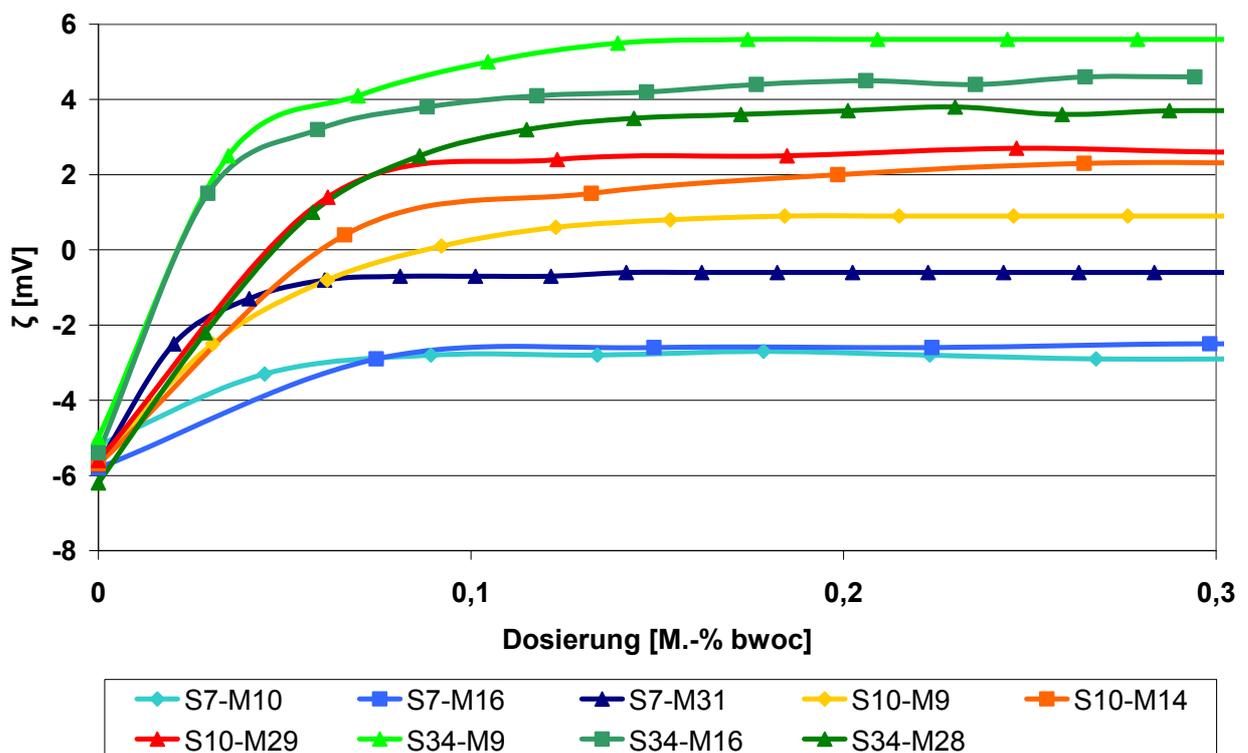
**Tabelle 23:** Adsorptionsgrad von Allylether-MSA-Copolymeren in Abhängigkeit von der Molekülstruktur und der Hydratationszeit des Zements bei unterschiedlichen Dosierungen ( $w/z=0,5$ )

Dosierung [min]	0,1 M.-% bwoc		0,2 M.-% bwoc		0,5 M.-% bwoc	
	0	30	0	30	0	30
Polymer	Adsorptiongrad [%]					
S7-M10	69,57	69,08	60,12	60,73	27,49	24,46
S7-M16	55,31	58,04	42,32	47,12	17,82	23,17
S7-M31	59,79	69,67	40,71	46,23	21,77	31,21
S10-M9	51,09	57,00	42,53	51,60	25,57	28,99
S10-M13	58,12	61,04	39,82	46,33	14,94	17,27
S10-M29	66,00	79,66	33,55	54,96	17,03	22,65
S34-M9	45,90	52,49	28,85	31,00	14,83	15,97
S34-M16	53,36	54,94	37,8	41,91	17,25	21,89
S34-M28	50,27	55,70	36,96	39,74	16,01	20,01

Tendenziell nimmt der Adsorptionsgrad der Copolymere mit langer Hauptkette über die Zeit deutlich zu (grün markiert). Im Falle des Copolymers S7-M10 ist hingegen eine leichte Abnahme des Adsorptionsgrades über die Zeit zu beobachten (rot markiert). Für die übrigen Copolymere wurde eine leichte Zunahme des Adsorptionsgrades über die Zeit ermittelt. Diese Ergebnisse korrelieren mit der Dispergierwirkung der Copolymere über die Zeit (siehe Abschnitt 3.3.1). Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Haupt- und Seitenkette adsorbieren anfangs in hohem Maße. Dadurch stehen im Verlauf der Hydratation nur noch wenige Fließmittelmoleküle zur Adsorption auf den neu gebildeten

Zementhydratphasen zur Verfügung. Der Adsorptionsgrad nimmt folglich über die Zeit ab. Wie bereits in Abschnitt 3.2.6. gezeigt, benötigen Allylether-MSA-Copolymere mit langer Hauptkette wegen ihres geringen Diffusionskoeffizienten mehr Zeit um adsorbieren zu können und stehen daher für eine spätere Adsorption auf den neu gebildeten Zementhydratphasen noch in ausreichendem Maße zur Verfügung. Der Adsorptionsgrad nimmt über die Zeit zu, es wird eine Nachverflüssigung des Zementleims beobachtet.

Das Zeta-Potential der Zementsuspension wurde mittels elektroakustischem Verfahren bestimmt (siehe Abschnitt 5.2.5). Vor jeder Messung wurde der ionische Hintergrund des Zementleimfiltrats abgezogen. In **Abbildung 90** ist der Verlauf des Zeta-Potentials als Funktion der Fließmitteldosierung im Zementleim aufgetragen.

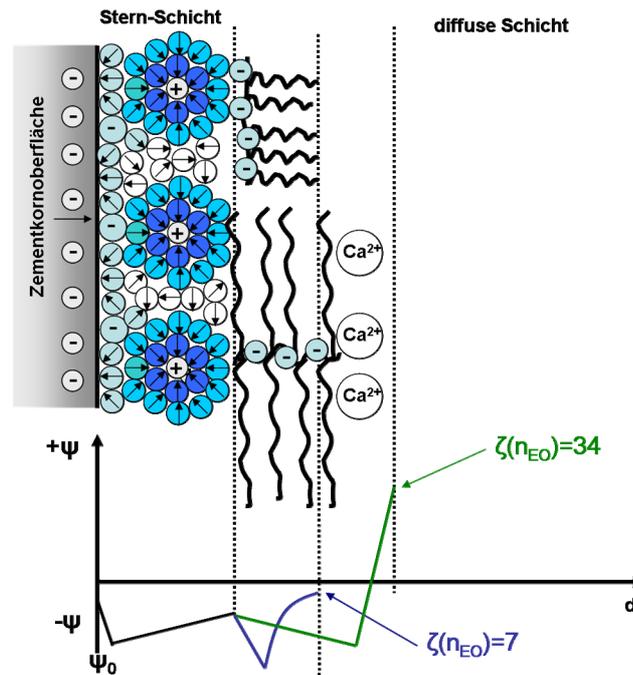


**Abbildung 90:** Zeta-Potentiale von Zementleimen ( $w/z=0,5$ ) als Funktion der Dosierung und Molekülstruktur der Allylether-MSA-Copolymere

Das Zeta-Potential der reinen Zementsuspension ohne Polymerzusatz beträgt ca. -5 mV. Dieser Wert stellt einen Mittelwert über die Oberflächenpotentiale aller Zementphasen, Zementhydratphasen und sonstiger Bestandteile des Zements dar. Die hohe Ionenstärke der Zementporenlösung bewirkt eine starke Komprimierung der elektrochemischen

Doppelschicht. Aus diesem Grund werden nur geringe Zeta-Potentiale gemessen. Bei Zutitration von Allylether-MSA-Copolymeren zur Suspension verändert sich das Zeta-Potential in Richtung positiverer Werte. Die Sättigungsadsorption (konstantes Zeta-Potential) ist bereits bei geringen Polymerdosierungen (ca. 0,1 M.-% bwoc) erreicht. Bei diesen Dosierungen ist die Oberfläche, gemäß den Adsorptionsisothermen (siehe **Abbildung 87**), noch nicht vollständig mit Fließmittel bedeckt (siehe Abschnitt 3.3.2). Eine Veränderung des Zeta-Potentials wird daher nur im Bereich des starken Anstiegs der Adsorptionsisotherme bei niedrigen Dosierungen beobachtet. Bei höheren Dosierungen findet weiterhin zusätzliche Adsorption statt, obwohl das Zeta-Potential konstant bleibt. Mögliche Erklärungen für diese Diskrepanz aus Zeta-Potential und Adsorptionsmessungen sind, dass die Zeta-Potential-Veränderungen in diesem Dosierungsbereich zu gering sind oder dass nur schwach adsorbierte Polycarboxylatmoleküle durch die elektroakustisch induzierte Strömung von der Zementkornoberfläche teilweise abgestreift werden.

Das nach vollständiger Adsorption eingestellte Zeta-Potential wird von der Molekülstruktur der Allylether-MSA-Copolymere beeinflusst. Anhand des bereits vorgestellten Modells nach *Bockris* sollen nun die experimentell bestimmten Zeta-Potentiale für die Allylether-MSA-Copolymere in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur erklärt werden. Potentialverlauf sowie Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und gemessenem Zeta-Potential sind in **Abbildung 91** schematisch dargestellt.



**Abbildung 91:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Seitenkettenlänge, Art der Polymeradsorption und Zeta-Potential für Allylether-MSA-Copolymere mit  $n_{EO}=7$  und 34 (nach Bockris)

Wie bereits in früheren Arbeiten gezeigt, führt die Adsorption der Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Seitenkette ( $n_{EO}=7$ ) im „train“-Modus zu einer Verschiebung der Scherebene zu größeren Distanzen von der Partikeloberfläche [95]. Das Zeta-Potential nähert sich folglich mit zunehmender Polymerdosierung dem IEP an. Bei Adsorption von Allylether-MSA-Copolymeren mit längeren Seitenketten ( $n_{EO} \geq 10$ ) wird hingegen eine Umladung des Zeta-Potentials zu positiven Werten beobachtet. Im Falle einer Adsorption im „train“-Modus sollte die Scherebene wegen der längeren Seitenketten zu noch größeren Distanzen von der Partikeloberfläche verschoben werden und ein Zeta-Potential in der Nähe des IEP nach vollständiger Adsorption gemessen werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Das Auftreten positiver Zeta-Potentiale bei den Allylether-MSA-Copolymeren mit langen Seitenketten kann somit nur durch eine Veränderung der Adsorptionskonformation von „train“ zu „tail“ erklärt werden. Im Falle einer Adsorption im „tail“-Modus befinden sich zahlreiche, nicht adsorbierte Carboxylatgruppen an der Scherebene von adsorbierter Polymerschicht und diffuser Schicht. Die an der Scherebene vorliegenden Carboxylatgruppen sind in der Lage, Calciumionen zu komplexieren oder durch Gegenionenkondensation zu binden (siehe Abschnitt 2.2.4.3). Durch Anlegen einer oszillierenden elektroakustisch induzierten Strömung können die

Calciumionen nicht von der adsorbierten Polymerschicht getrennt werden. Auf diese Weise werden an der Scherebene positive Zeta-Potentiale gemessen.

Die Hauptkettenlänge der Copolymere beeinflusst das Zeta-Potential im Vergleich zur Seitenkettenlänge wesentlich geringer. Dennoch wurden für verschiedene Hauptkettenlängen bei gleicher Seitenkettenlänge geringfügig unterschiedliche Zeta-Potentiale nach erfolgter Polymertitration erhalten. Während bei  $n_{EO} \leq 10$  eine leichte Verschiebung des Zeta-Potentials zu positiveren Werten mit steigender Hauptkettenlänge stattfand, wurde bei den Copolymeren mit  $n_{EO} > 34$  der entgegengesetzte Trend festgestellt. Die Unterschiede der Zeta-Potentiale sind jedoch sehr gering und liegen im Bereich der Genauigkeit der Meßmethode. Eine Interpretation dieses Verhaltens ist daher nicht möglich.

### **3.3.3. Adsorptionskonformation**

Da es sich bei der Zementkornoberfläche um eine inhomogene Oberfläche handelt, die aus verschiedenen mineralischen Phasen zusammengesetzt ist, die in wässriger Suspension unterschiedliche Oberflächenladungen tragen, sind sowohl adsorbierte Menge als auch Adsorptionskonformation der Copolymere von der jeweiligen Oberflächenladung der mineralogischen Phase abhängig. Die experimentell ermittelte Adsorptionskonformation stellt somit vielmehr einen Mittelwert aller Zustände dar.

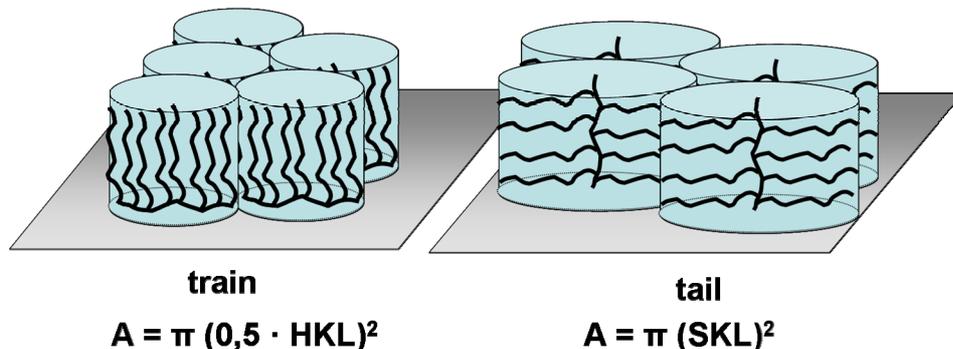
Um die Adsorptionskonformation von Polymeren auf einer Zementkornoberfläche zu bestimmen, sind unterschiedliche experimentelle Methoden möglich. Dazu zählen die Bestimmung der Dicke der adsorbierten Polymerschicht mittels AFM-Messungen [199-201] und Photoelektronenspektroskopie [202]. Des Weiteren können über die Berechnung der Oberflächenbelegung mittels BET-Methode [37] über Zeta-Potentialmessungen [203, 204] und über den Vergleich der Dispergierwirkung mit experimentell bestimmten interpartikulären Potentialkurven in Abhängigkeit von der Molekülstruktur der Polymere [38] Aussagen über die Adsorptionskonformation der Copolymere getroffen werden. Letztere drei Methoden wurden in dieser Arbeit verwendet.

### A) Abschätzung der Adsorptionskonformation über Zeta-Potential

Der Zusammenhang zwischen Adsorptionskonformation und resultierendem Zeta-Potential wurde bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben. Aus Zeta-Potentialmessungen und kolloidchemischen Überlegungen konnte abgeleitet werden, dass Allylether-MSA-Copolymere mit  $n_{EO} = 7$  im „train“- und Allylether-MSA-Copolymere mit  $n_{EO} = 34$  im „tail“-Modus adsorbieren.

### B) Bestimmung der Adsorptionskonformation mittels Berechnung der Oberflächenbelegung

Bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche des Substrats an Polycarboxylat besetzt jedes einzelne Makromolekül eine gewisse Oberfläche. Der Platzbedarf eines Polycarboxylat-Moleküls wird neben der Länge der Seiten- und Hauptkette besonders von der Adsorptionskonformation bestimmt. Durch Kenntnis der Molekülstruktur des Polycarboxylats und der spezifischen Oberfläche des Substrats kann folglich die Adsorptionskonformation der Polymere auf der Oberfläche abgeschätzt werden.



**Abbildung 92:** Schematische Darstellung der Oberflächenbelegung (A) eines Polycarboxylat-Moleküls in Abhängigkeit von der Adsorptionskonformation (HKL=Hauptkettenlänge, SKL=Seitenkettenlänge) [37]

Der Raumbedarf eines Moleküls auf einer Oberfläche wird durch das so genannte effektive thermodynamische Volumen festgelegt [37]. Der Raumbedarf eines Polycarboxylat-Moleküls kann in erster Näherung als zylinderförmig beschrieben werden. Die Unterseite des Zylinders entspricht der durch das Makromolekül belegten Fläche. Wie

in **Abbildung 92** schematisch dargestellt, ist die belegte Fläche bei Adsorption im „train“-Modus von der Hauptkettenlänge und im „tail“-Modus von der Seitenkettenlänge abhängig. Die vom Molekül dabei belegte Substratfläche berechnet sich nach den in **Abbildung 92** angegebenen Gleichungen.

Die spezifische Oberfläche der Feststoffpartikel im Zementleim wurde mittels BET-Methode nach dem Anmischen der Suspension ermittelt. Sie beträgt 3,71 m<sup>2</sup>/g. Anhand der mittels TOC ermittelten maximal adsorbierten Menge an Polymer kann die Anzahl der adsorbierten Moleküle pro Flächeneinheit ( $n_A$ ) gemäß **Gleichung 27** berechnet werden ( $N_A$ =Avogadro-Konstante).

**Gleichung 27:** 
$$n_A = \frac{Q_{max} \cdot N_A}{M_n \cdot SSA}$$

Die Anzahl der theoretisch adsorbierten Moleküle im Falle einer „train“- bzw. „tail“-Adsorptionskonformation wird über die **Gleichungen 28** und **29** beschrieben.

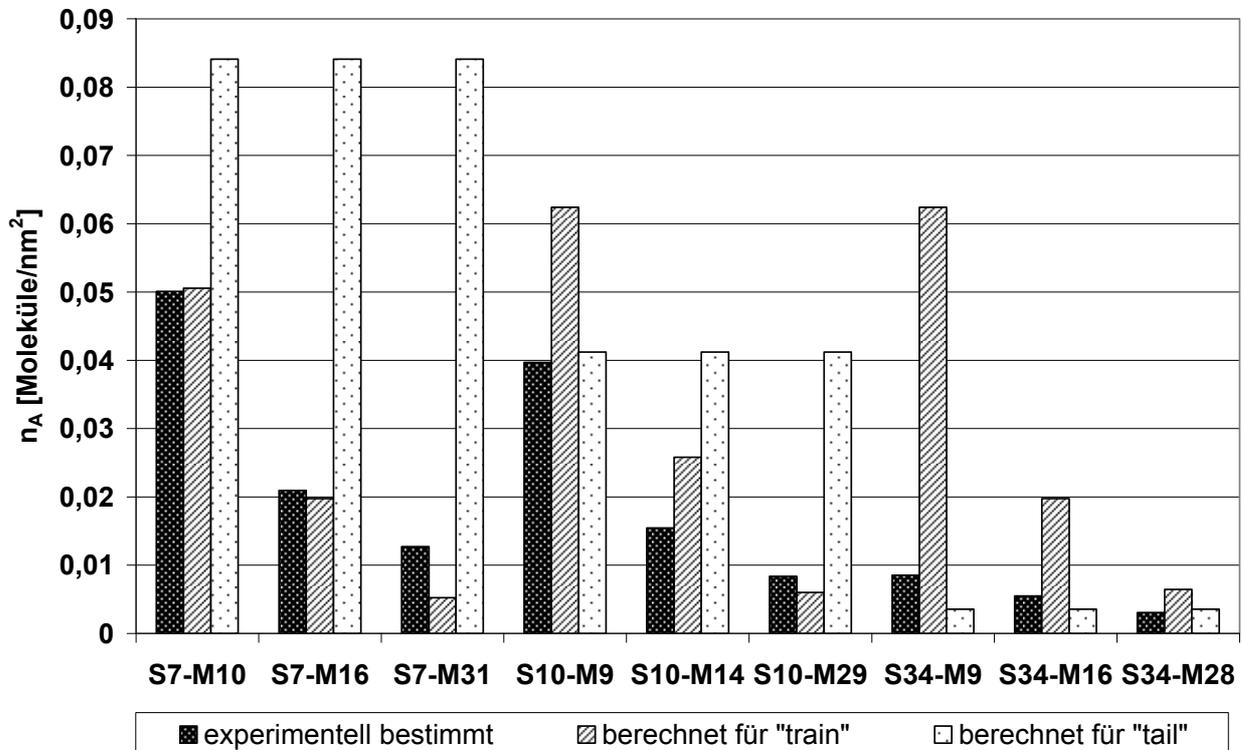
**Gleichung 28:** 
$$n_A(\text{train}) = \frac{1}{\Pi(0,5 \cdot HKL)^2}$$

**Gleichung 29:** 
$$n_A(\text{tail}) = \frac{1}{\Pi \cdot (SKL)^2}$$

Die Hauptkettenlänge (HKL) der Polycarboxylate wird über die Länge einer C-C-C-Bindung im Polymerrückgrat berechnet. Diese beträgt unter Berücksichtigung der Bindungswinkel 0,251 nm. Für die Seitenkette (SKL) wurde eine helixartige Verschraubung gemäß *Ohta* angenommen. Die Länge einer EO-Einheit ist in diesem Fall 0,278 nm [46].

Die experimentell bestimmte Anzahl an adsorbierten Molekülen pro Flächeneinheit sowie die theoretisch berechneten Werte für eine Adsorption der Polycarboxylat-Moleküle im „train“- bzw. im „tail“-Modus sind in **Abbildung 93** dargestellt. Wie man dort erkennen kann, nimmt die experimentell bestimmte Anzahl an adsorbierten Polycarboxylat-Molekülen pro nm<sup>2</sup> mit steigender Haupt- und Seitenkettenlänge ab. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da mit steigender Molmasse der Allylether-MSA-Copolymere ihr hydrodynamischer Radius (siehe Abschnitt 3.1.2) und damit der benötigte Platzbedarf pro Makromolekül steigt. Auch für den „train“-Modus gemäß **Gleichung 28** nimmt die theoretisch berechnete Anzahl an adsorbierten Makromolekülen pro

Oberfläche mit steigender Hauptkettenlänge ab. Im Falle einer Adsorption im „tail“-Modus nimmt die Anzahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Makromoleküle hingegen mit steigender Seitenkettenlänge ab (**Gleichung 29**).



**Abbildung 93:** Vergleich der experimentell bestimmten Anzahl an adsorbierten Allylether-MSA-Copolymeren pro  $\text{nm}^2$  Zementoberfläche mit theoretisch berechneten Werten für „train“- und „tail“-Adsorptionsmodi bei vollständiger Belegung der Oberfläche

Um die Adsorptionskonformation der Copolymere auf der Zementkornoberfläche abschätzen zu können, müssen die experimentell bestimmten mit den theoretisch berechneten Werten verglichen werden. Gemäß **Abbildung 93** ähnelt bei Allylether-MSA-Copolymeren mit  $n_{\text{EO}}=7$  die experimentell bestimmte Anzahl an adsorbierten Makromolekülen pro Flächeneinheit den theoretisch berechneten Werten im Fall einer Adsorption im „train“-Modus. Bei längeren Seitenketten ( $n_{\text{EO}}=34$ ) hingegen stimmen die experimentellen Werte erstaunlich gut mit einer Adsorption im „tail“-Modus überein. Im Falle der Copolymere mit einer Seitenkettenlänge von  $n_{\text{EO}}=10$  ist hingegen kein eindeutiger Trend festzustellen. Während das Polycarboxylat S10-M9 im „tail“-Modus zu adsorbieren scheint, stellt man bei S10-M29 eine Adsorption im „train“-Modus fest. Das

Copolymer S10-M14 kann hingegen keiner der beiden Adsorptionskonformationen eindeutig zugeordnet werden.

Anhand des Vergleichs der experimentell ermittelten Anzahl an adsorbierten Makromolekülen pro Oberflächeneinheit mit den theoretisch berechneten Werten für eine „train“- bzw. „tail“-Adsorptionskonformation konnte gezeigt werden, dass die Allylether-MSA-Copolymere mit kurzer Seitenkette ( $n_{EO}=7$ ) bevorzugt im „train“-Modus und mit längerer Seitenkette ( $n_{EO}=34$ ) hingegen im „tail“-Modus auf der Zementkornoberfläche adsorbieren. Eine eindeutige Zuordnung der Allylether-MSA-Copolymere mit einer Seitenkettenlänge von  $n_{EO}=10$  zu einer bestimmten Adsorptionskonformation war hingegen nicht möglich.

### *C) Abschätzung der Adsorptionskonformation über den Vergleich der Dispergierwirkung mit experimentell bestimmten interpartikulären Potentialkurven*

Wie bereits gezeigt, wird die Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere maßgeblich durch das Verhältnis von Haupt- zu Seitenkettenlänge der Copolymere bestimmt. Entscheidende Faktoren für die dispergierende Wirkung der Fließmittel sind sowohl die Dichte als auch die Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht in die Porenlösung. Sowohl die Dichte als auch die Dicke der Polymerschicht und damit die dispergierende Wirkung der Polycarboxylate werden maßgeblich durch ihre Adsorptionskonformation beeinflusst. Im Falle einer Adsorption im „train“-Modus wird die dispergierende Wirkung ausschließlich von der Dichte der adsorbierten PEO-Seitenketten auf der Partikeloberfläche und deren Ausdehnung in die Porenlösung bestimmt. Durch die Berechnung interpartikulärer Potentialkurven kann die dispergierende Wirkung der Copolymere als Folge des sterischen Effekts der PEO-Seitenketten quantifiziert werden. Um die Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge zu untersuchen, wurden die interpartikulären Potentialkurven der Copolymere S7-M10, S10-M9 und S34-M9 berechnet. Für die Berechnung wurden die experimentell bestimmten adsorbierten Mengen an Polymer bezogen auf die für ein Standardfließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte initiale Fließmitteldosierung verwendet (siehe Abschnitt 3.3.1). Bei gleicher Fließwirkung sollten demnach die interpartikulären

Potentialkurven für diese Copolymere im Falle einer Adsorption im „train“-Modus identisch sein.

Da Polycarboxylate in zementären Suspensionen nur durch sterische Hinderung dispergierend wirken, setzen sich die interpartikulären Kräfte zwischen zwei Partikeln aus *Van der Waals*-Anziehung ( $V_a$ ) zwischen den Partikeln und sterischer Abstoßung ( $V_s$ ) der adsorbierten Polymerschichten zusammen. Die elektrostatische Komponente kann demnach vernachlässigt werden. Bei einer Adsorption im „train“-Modus sollten nur die in die Porenlösung ragenden PEO-Seitenketten für die interpartikuläre sterische Abstoßung verantwortlich sein. Das durch die PEO-Seitenketten induzierte sterische Abstoßungspotential ist von zahlreichen Faktoren, wie der effektiven Kettenlänge der PEO-Seitenketten ( $r$ ), der Anzahl adsorbierter Seitenketten pro Flächeneinheit ( $\varphi$ ), dem Expansionskoeffizienten der PEO-Seitenketten ( $\alpha$ ) und der Dichte der Polymerschicht als Funktion des Abstandes zur Partikeloberfläche ( $\Phi$ ) abhängig.

Dabei gilt laut *Napper* für die effektive Länge der PEO-Seitenketten mit  $\alpha = 1,3$  [12] und **Gleichung 30** nach *Yoshioka* [18]:

$$\text{Gleichung 30: } \langle r^2 \rangle = [0,06 \cdot (44n_{EO})^{1/2}]^2 \alpha^2$$

Die Anzahl der adsorbierten Seitenketten ( $\varphi$ ) ist ein Maß für die Dichte der adsorbierten Polymerschicht und wird über **Gleichung 31** berechnet ( $M$  = Anzahl der Segmente im Polymerrückgrat;  $n_A$  = Anzahl adsorbierter Makromoleküle pro Flächeneinheit).

$$\text{Gleichung 31: } \varphi = n_A \cdot M$$

Nach *Evans* und *Napper* [205] kann die sterische Abstoßungskomponente ( $V_s$ ) über die **Gleichung 32** berechnet werden. Dabei ist  $k_B$  die *Boltzmann*-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $a$  der durchschnittliche Radius der Partikel in Suspension. Für die Berechnung von  $a$  wurde der aus der Lasergranulometrie experimentell ermittelte  $D_{50}$ -Wert des verwendeten Portlandzements von  $15,05 \mu\text{m}$  verwendet.

$$\text{Gleichung 32: } V_s = \frac{(2\pi)^{5/2}}{27} \langle r^2 \rangle^{3/2} \varphi^2 (\alpha^2 - 1) a \Phi k_B T$$

Die Dichte der Polymerschicht ( $\Phi$ ) als Funktion des Abstandes ( $H$ ) zur Partikeloberfläche ist nach *Eremenko* über **Gleichung 33** gegeben [206].

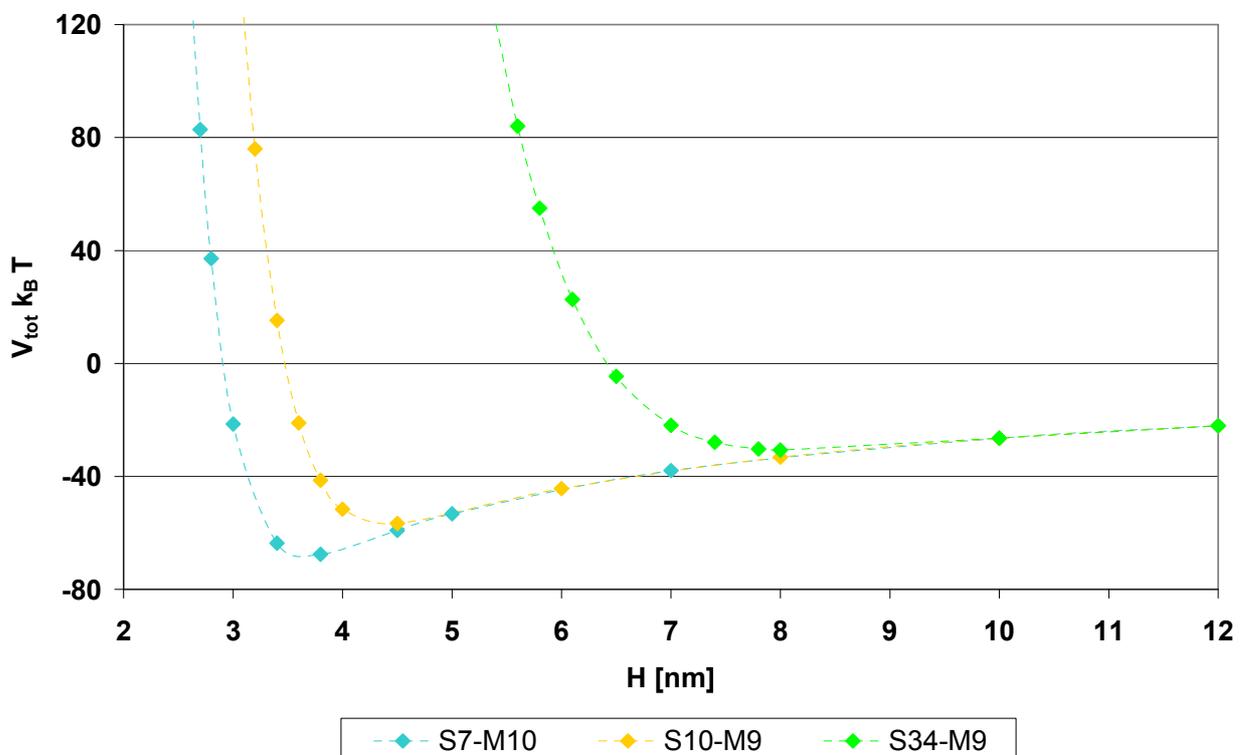
**Gleichung 33:** 
$$\Phi = \sqrt{\frac{1,2 \pi H^2}{\langle r^2 \rangle}} \exp\left(\frac{-1,2 H^2}{\langle r^2 \rangle}\right)$$

Die *Van der Waals*-Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln kann über **Gleichung 34** beschrieben werden [38] [18]. Dabei gilt  $S=(H/a)+2$  [38] [18]. Die stoffspezifische *Hamaker*-Konstante ( $A$ ) für Zement beträgt laut *Hattori*  $1,7 \cdot 10^{-21}$  J [207].

**Gleichung 34:** 
$$V_a = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2}{S^2 - 4} + \frac{2}{S^2} + \ln\left(\frac{S^2 - 4}{S^2}\right) \right\}$$

Das interpartikuläre Gesamtpotential ( $V_{\text{tot}}$ ) entspricht der Summe aus anziehenden *Van der Waals*-Kräften ( $V_a$ ) und abstoßenden sterischen Kräften ( $V_s$ ) als Funktion des Abstandes ( $H$ ) von der Partikeloberfläche.

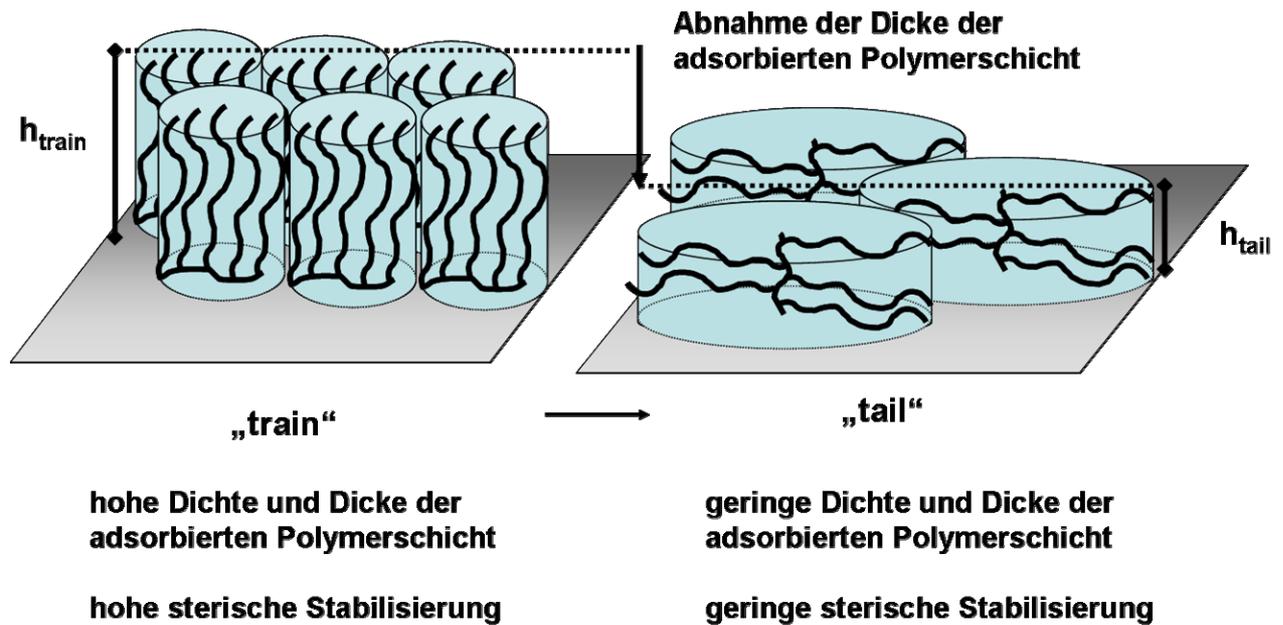
Das auf diese Weise berechnete interpartikuläre Gesamtpotential ( $V_{\text{tot}}$ ) ist für die Polycarboxylate S7-M10, S10-M9 und S34-M9 unter der Annahme einer Adsorption im „train“-Modus als Funktion des Abstandes zur Partikeloberfläche in **Abbildung 94** dargestellt.



**Abbildung 94:** Interpartikuläre Potentialkurven zwischen zwei Partikeln in der Zementleimsuspension bei Adsorption der Copolymere im „train“-Modus (Polymerdosierung: initiale Dosierung für  $26 \pm 0,5$  cm Zementfließmaß)

Wie man aus **Abbildung 94** erkennen kann, sind bei großen Partikelabständen die interpartikulären Potentiale negativ. Die attraktiven *Van der Waals*-Wechselwirkungen dominieren über die abstoßende sterische Hinderung der PEO-Seitenketten, d.h. die Partikel ziehen sich an. Bei geringeren Abständen zur Partikeloberfläche nehmen sowohl die anziehenden *Van der Waals*-Kräfte als auch die abstoßenden Kräfte infolge des sterischen Effekts der Seitenketten der adsorbierten Polycarboxylat-Moleküle zu. Bei geringen Abständen werden die interpartikulären Potentiale positiv und der abstoßende sterische Effekt dominiert gegenüber der anziehenden *Van der Waals*-Wechselwirkung. Auf diese Weise bleiben die Partikel auf Distanz und eine Agglomeration wird vermieden. Laut **Abbildung 94** nehmen die Abstände von der Partikeloberfläche, bei denen dieser Übergang beobachtet wird, mit steigender Länge der PEO-Seitenketten zu. Die Partikel stoßen sich folglich mit zunehmender Länge der PEO-Seitenketten bereits bei größeren interpartikulären Abständen ab. Im Falle einer Adsorption im „train“-Modus nimmt folglich die dispergierende Wirkung mit steigender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere zu.

Wie bereits erwähnt, bezieht sich die adsorbierte Menge der Polymere auf der Zementkornoberfläche auf die ermittelte initiale Dosierung der Copolymere bezüglich eines Fließmaßes von  $26 \pm 0,5$  cm. Bei gleicher Dispergierwirkung der Copolymere müsste der Übergang von anziehenden zu abstoßenden Kräften ( $V_{\text{tot}}/k_B T = 0$ ) bei ähnlichen Abständen zur Partikeloberfläche stattfinden. Dies wird aber experimentell nicht beobachtet. Im Gegenteil, PC S34-M9 stellt ein wesentlich weniger effizientes Fließmittel dar als PC S7-M10, obwohl im Fall von PC S34-M9 die sterische Abstoßung bei größeren Abständen zur Partikeloberfläche stattfindet. Mit anderen Worten: Allylether-MSA-Copolymere mit langen Seitenketten dispergieren in wesentlich geringerem Maße, als man auf Grund von interpartikulären sterischen Abstoßungspotentialen bei einer Adsorption im „train“-Modus erwarten würde. Diese Diskrepanz zwischen Dispergierwirkung und kolloidchemischer Berechnung der Potentialkurven kann nur durch einen Adsorptionskonformationswechsel mit steigender Seitenkettenlänge vom „train“ zum „tail“-Modus erklärt werden. Bei Copolymeren, die im Vergleich zur Hauptkette eine längere Seitenkette besitzen, nehmen sowohl Dicke als auch Dichte der adsorbierten Polymerschicht beim Übergang vom „train“ zum „tail“-Modus ab. Durch Adsorption im „tail“-Modus ist die dispergierende Wirkung dieser Copolymere geringer als man im Fall einer Adsorption im „train“-Modus erwarten würde (siehe **Abbildung 95**).



**Abbildung 95:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Adsorptionskonformation und Dispergierwirkung von Allylether-MSA-Copolymeren mit langen Seiten- und kurzen Hauptketten

Bei Allylether-MSA-Copolymeren mit einem hohen Verhältnis von Seiten- zu Hauptkettenlänge (Fall B) führt demnach die Adsorption im „tail“-Modus zu einer adsorbierten Polymerschicht mit geringer Dichte und Ausdehnung in die Porenlösung. Die Dispergierwirkung ist folglich gering (vgl. Abschnitt 3.3.1). Copolymere mit kurzer Haupt- und Seitenkette (Fall A) adsorbieren hingegen dicht gepackt und schnell im „train“-Modus auf der Zementoberfläche. Die Dispergierwirkung ist folglich sehr hoch. Bei Allylether-MSA-Copolymeren mit langer Hauptkettenlänge (Fall C) adsorbieren die Polymere mit  $n_{\text{EO}}=7$  in einer dichten, dafür aber nicht weit in die Porenlösung ausgedehnte Polymerschicht im „train“-Modus. Bei langer Haupt- und Seitenkette führt die Adsorption im „tail“-Modus hingegen zu einer weniger dichten, dafür aber weit in die Porenlösung ragende adsorbierte Polymerschicht. Die Dispergierwirkung dieser Allylether-MSA-Copolymere ist aus diesem Grund hoch und nahezu unabhängig von der Seitenkettenlänge der Copolymere.

### 3.4. Vergleich von Dispergierwirkung und Adsorptionsverhalten an $\text{CaCO}_3$ und Zement

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse hinsichtlich der Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere sowie aus Zeta-Potential- und Adsorptionsmessungen an den Systemen  $\text{CaCO}_3$  (nativ),  $\text{CaCO}_3$  (pH 12,6),  $\text{CaCO}_3$  (pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ) und Portlandzement miteinander verglichen.

#### 3.4.1. Dispergierwirkung

Die Dispergierwirkung der Copolymere in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension und Zementleimsuspension wurde bereits in den Abschnitten 3.2.1 und 3.3.1 behandelt. Die verflüssigende Wirkung der Copolymere basiert entweder auf einem elektrosterischen oder rein sterischen Wirkmechanismus. Die elektrostatische Abstossungskomponente nimmt mit steigender Polymerzugabe zu, was an der Verschiebung des Zeta-Potentials zu negativeren Werten erkennbar ist. Der sterische Effekt der PEO-Seitenketten nimmt mit steigender adsorbierter Menge an Polymer ebenfalls zu. Um die auf Zement und  $\text{CaCO}_3$  adsorbierten Mengen an Polycarboxylat direkt vergleichen zu können, muss die unterschiedliche spezifische Oberfläche der beiden Substrate berücksichtigt werden. In den nachfolgenden **Tabellen 24 - 27** ist der Zusammenhang zwischen Zeta-Potential und der bei Sättigungsadsorption adsorbierten Menge an Polycarboxylat einerseits und der Dispergierwirkung der Polymere andererseits für die unterschiedlichen Systeme dargestellt. Die untersuchten Allylether-MSA-Copolymere (S7-M31, S10-M29, S23-M19, S34-M13) besitzen ähnliche zahlenmittlere Molmassen, jedoch unterschiedliche Seitenkettenlängen.

**Tabelle 24:** Zusammenhang zwischen Zeta-Potential bei Sättigungsadsorption, adsorbierter Menge und Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension

Polymer	$n_{\text{EO}}$	$\zeta$ [mV]	$Q_{\text{max}}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	Wirkung	Dispergierwirkung	Adsorption
S7-M31	7	- 30	0,58	elektrosterisch	ab ↓ nimmt	zu ↓ nimmt
S10-M29	10	- 20	0,60	elektrosterisch		
S23-M19	23	- 11	0,89	sterisch		
S34-M13	34	- 10	1,07	sterisch		

In nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension nimmt die maximal adsorbierte Menge an Fließmittel mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere zu. Die dispergierende Wirkung sollte demnach aufgrund des zunehmenden sterischen Effekts mit steigender Seitenkettenlänge ebenfalls zunehmen. Wie jedoch in Abschnitt 3.2.1 gezeigt werden konnte, nimmt die dispergierende Wirkung der Copolymere mit zunehmender Seitenkettenlänge ab. Für die dispergierende Wirkung ist demnach hauptsächlich der elektrostatische Abstoßungsterm verantwortlich. Die Abnahme basiert folglich auf einen Übergang vom elektrosterischen zu einem rein sterischen Wirkmechanismus. **Tabelle 24** zeigt außerdem, dass bei Sättigungsadsorption mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere eine Abnahme des Zeta-Potentials beobachtet wird. Dies erklärt sich wie folgt: Bei Copolymeren mit kurzer Seitenkette ( $n_{\text{EO}} \leq 10$ ) resultiert ein stark negatives Zeta-Potential. Somit wird die Suspension außer durch einen sterischen Effekt auch elektrostatisch stabilisiert. Copolymere mit langer Seitenkette ( $n_{\text{EO}} \geq 23$ ) zeigen deutlich geringere Zeta-Potentiale und wirken nur durch sterischen Effekt.

**Tabelle 25:** Zusammenhang zwischen Zeta-Potential bei Sättigungsadsorption, adsorbierter Menge und Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6

Polymer	n <sub>EO</sub>	ζ [mV]	Q <sub>max</sub> [mg/m <sup>2</sup> ]	Wirkung	Dispergierwirkung	Adsorption
S7-M31	7	- 24	0,53	elektrosterisch	ab ↓ nimmt	zu ↓ nimmt
S10-M29	10	- 17	0,55	elektrosterisch		
S23-M19	23	- 10	0,73	sterisch		
S34-M13	34	- 6	0,94	sterisch		

In der CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 ist ein ähnlicher Trend wie im Falle der nativen Suspension festzustellen. Wiederum nimmt das Zeta-Potential bei maximaler Belegung der Oberfläche an Polycarboxylat mit steigender Seitenkettenlänge ab, gleichzeitig nimmt die Adsorption mit steigender Seitenkettenlänge zu. Der Übergang vom elektrosterischen zum sterischen Wirkmechanismus führt zu einer Abnahme der Fließwirkung mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere.

**Tabelle 26:** Zusammenhang zwischen Zeta-Potential bei Sättigungsadsorption, adsorbierter Menge und Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei pH 12,6 + 1 g/L Ca<sup>2+</sup>

Polymer	n <sub>EO</sub>	ζ [mV]	Q <sub>max</sub> [mg/m <sup>2</sup> ]	Wirkung	Dispergierwirkung	Adsorption
S7-M31	7	- 5	1,33	sterisch	zu ↓ nimmt	zu ↓ nimmt
S10-M29	10	+ 1	1,38	sterisch		
S23-M19	23	+ 2	1,54	sterisch		
S34-M13	34	+ 3	1,75	sterisch		

Bei Anwesenheit von Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Porenlösung der CaCO<sub>3</sub>-Suspension wird kein elektrosterischer Wirkmechanismus der Polycarboxylate mehr beobachtet. Die Beträge des Zeta-Potentials sind zu gering, um eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel in

der Suspension zu gewährleisten. Die niedrigen Zeta-Potentiale können durch die geringe anionische Ladungsmenge der Copolymere aufgrund  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung der Carboxylatgruppen erklärt werden (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Die adsorbierte Polymerschicht ist demnach nahezu ungeladen. Die adsorbierten Makromoleküle wirken nur noch über einen rein sterischen Wirkmechanismus. Mit steigender Seitenkettenlänge nimmt die adsorbierte Menge der Copolymere zu. Dies führt zu einer Zunahme der sterischen Hinderung und damit der dispergierenden Wirkung.

**Tabelle 27:** Zusammenhang zwischen Zeta-Potential bei Sättigungsadsorption, adsorbierter Menge und Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in Zementleimsuspension ( $w/z=0,5$ )

Polymer	$n_{\text{EO}}$	$\zeta$ [mV]	$Q_{\text{max}}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	Wirkung	Dispergierwirkung	Adsorption
S7-M31	7	-1	0,32	sterisch	hängt vom Verhältnis Haupt- zu Seitenkette ab	ab ↓ nimmt
S10-M29	10	+2	0,26	sterisch		
S23-M19	23	+3	0,25	sterisch		
S34-M13	34	+6	0,24	sterisch		

Die bei vollständiger Belegung der Zementkornoberfläche mit Polycarboxylat gemessenen Zeta-Potentiale sind durch Komprimierung der elektrochemischen Doppelschicht als Folge der hohen Ionenstärke in der Zementleimporenlösung sehr gering. Zusätzlich ist durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung der Carboxylatgruppen kaum noch eine Potentialdifferenz an der Scherebene zwischen adsorbierter Polymerschicht und diffuser Schicht vorhanden. In zementären Suspensionen können Polycarboxylate folglich nur über den sterischen Effekt der PEO-Seitenketten dispergierend wirken. Die auf Zement adsorbierten Mengen an Polycarboxylat sind verglichen mit denjenigen an  $\text{CaCO}_3$  sehr gering. Der sterische Effekt zwischen den polymervergüteten Zementpartikeln ist daher wesentlich geringer als im Falle der Kalksteinmehlsuspension. Folglich werden im Zementleim deutlich höhere Polycarboxylat-Dosierungen benötigt. Die im Zementleim benötigte Dosierung ist um den Faktor 10 höher als in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (0,2 M.-% bwoc vs. 0,02 M.-% bwoc $\text{CaCO}_3$ ). Die adsorbierte Menge an Polymer nimmt in der Zementleimsuspension mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere ab. Dies kann

durch eine mit steigender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere zunehmende kompetitive Adsorption mit Sulfat und einem Übergang der Adsorptionskonformation vom „train“- zum „tail“-Modus erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in nativer und stark alkalischer (pH 12,6)  $\text{CaCO}_3$ -Suspension Allylether-MSA-Copolymere sowohl elektrosterisch als auch sterisch wirken können. Während bei Copolymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge bzw. kurzen Seitenketten ( $n_{\text{EO}} \leq 10$ ) ein elektrosterischer Wirkmechanismus beobachtet wird, wirken Copolymere mit niedriger anionischer Ladungsmenge bzw. langen Seitenketten ( $n_{\text{EO}} \geq 23$ ) sterisch. In Anwesenheit hoher  $\text{Ca}^{2+}$ -Mengen in der Porenlösung tritt ausschließlich ein sterischer Wirkmechanismus auf. Bei relativ niedrigen Ionenstärken und insbesondere in Abwesenheit von multivalenten Anionen wie z.B. Sulfat ist dieser Wirkmechanismus äußerst effizient. Die dispergierende Wirkung der Copolymere nimmt mit steigender Seitenkettenlänge als Folge der zunehmenden Adsorption zu. In Abwesenheit multivalenter Anionen stellen demnach Allylether-MSA-Copolymere mit langen Seitenketten die wirksamsten Fließmittel dar. Dieses Verhalten konnte in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$  beobachtet werden. Im Zementleim hingegen führen die hohe Ionenstärke der Porenlösung und insbesondere kompetitive Adsorption mit Sulfationen zu einem starken Rückgang der adsorbierten Menge an Polycarboxylat. Man befindet sich im „screening reduced adsorption regime“ (siehe Abschnitt 2.6.1). Je geringer die anionische Ladungsmenge der Copolymere, umso weniger können diese um die freien Adsorptionsplätze mit den Sulfationen in der Porenlösung konkurrieren. Folglich nimmt die Adsorption der Copolymere mit steigender Seitenkettenlänge ab. Für eine optimale Dispergierwirkung im Zementleim existiert daher ein optimales Verhältnis von Haupt- zu Seitenkettenlänge. Bei Copolymeren mit kurzer Seitenkette ist die Adsorption zwar hoch, doch die Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht in den Porenraum ist gering. Bei Copolymeren mit langer Seitenkette nimmt die Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht in den Porenraum zwar zu, aber die Dichte der adsorbierten Polymerschicht nimmt auf Grund der geringeren Adsorption ab (siehe Abschnitt 3.4.2). Diese beiden Molekülstrukturen stellen daher nicht das Optimum bezüglich dispergierender Wirkung dar.

### 3.4.2. Adsorption und Zeta-Potential

Zusammenfassend wird der Einfluss der Molekülstruktur strukturell unterschiedlicher Allylether-MSA-Copolymere auf Adsorption und Zeta-Potential in den verschiedenen Suspensionen genauer betrachtet und miteinander verglichen. In **Tabelle 28** sind die bei Sättigungsadsorption adsorbierte Menge an Polymer und die Anzahl an adsorbierten Seitenketten pro Oberflächeneinheit ( $\varphi$ ) auf der Substratoberfläche aufgeführt.  $\varphi$  stellt ein Maß für die Dichte der adsorbierten Polymerschicht dar und wurde gemäß **Gleichung 31** berechnet.

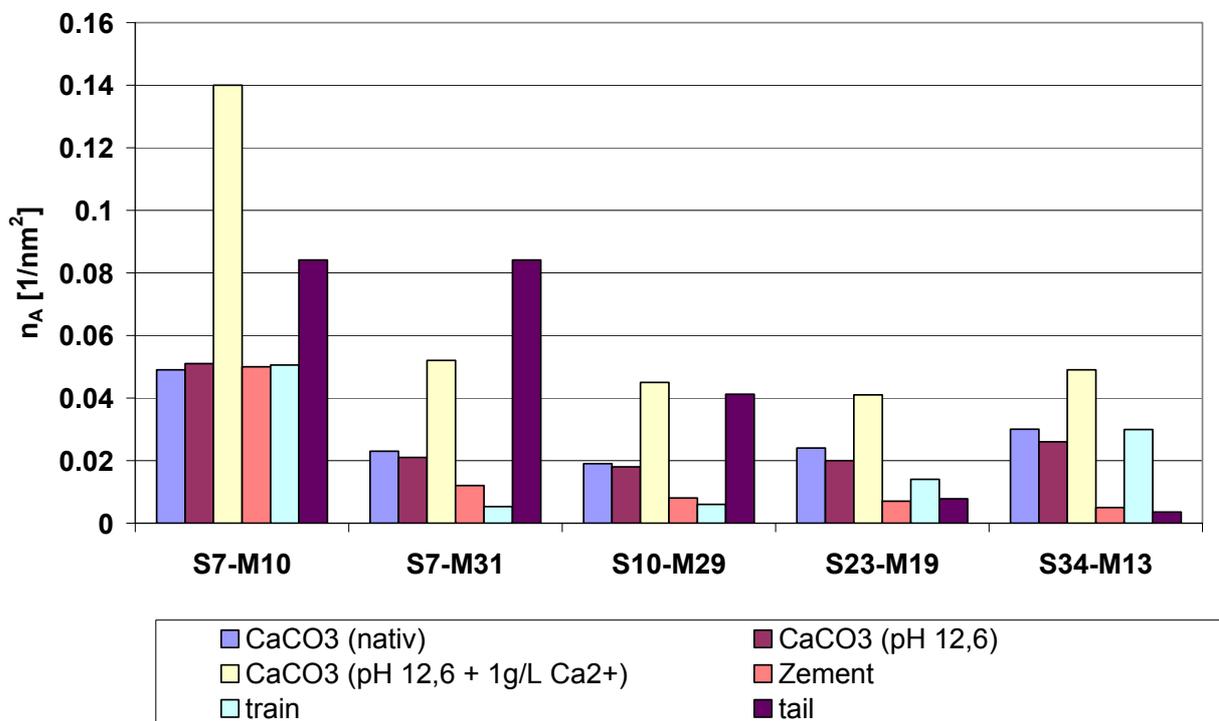
**Tabelle 28:** Vergleich der maximal adsorbierten Polymer-Mengen ( $Q_{\max}$ ) und der Anzahl adsorbierter Seitenketten pro  $\text{nm}^2$  ( $\varphi$ ) auf der Oberfläche von Zement (grau), nativem  $\text{CaCO}_3$  (blau),  $\text{CaCO}_3$  bei pH 12,6 (grün) und  $\text{CaCO}_3$  bei pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$  (rot)

PC	$Q_{\max}$ [mg/g]	$Q_{\max}$ [mg/m <sup>2</sup> ]	$\varphi$ [1/nm <sup>2</sup> ]
S7-M10	1,45 / 0,19 / 0,20 / 0,53	0,39 / 0,38 / 0,40 / 1,09	0,50 / 0,49 / 0,52 / 1,40
S7-M31	1,20 / 0,28 / 0,26 / 0,65	0,32 / 0,58 / 0,53 / 1,33	0,39 / 0,70 / 0,65 / 1,62
S10-M29	0,95 / 0,29 / 0,27 / 0,62	0,26 / 0,60 / 0,55 / 1,38	0,24 / 0,57 / 0,52 / 1,31
S23-M19	0,93 / 0,43 / 0,36 / 0,75	0,25 / 0,89 / 0,73 / 1,54	0,12 / 0,45 / 0,37 / 0,79
S34-M13	0,90 / 0,52 / 0,46 / 0,85	0,24 / 1,07 / 0,94 / 1,75	0,09 / 0,39 / 0,34 / 0,64

Die adsorbierte Polymer-Menge nimmt in der Reihe Zementleim  $\rightarrow$   $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 12,6)  $\rightarrow$   $\text{CaCO}_3$ -Suspension (nativ)  $\rightarrow$   $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ) zu. Dieser Trend kann durch die Zunahme an freien Adsorptionsplätzen auf der Substratoberfläche in der gleichen Reihenfolge erklärt werden (vgl. Zeta-Potential). Die Sättigungsadsorption der Copolymere pro Flächeneinheit der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche (nativ und pH 12,6) ähnelt bei Copolymeren mit hoher anionischer Ladungsmenge (S7-M10) derjenigen auf Zement. Beim Zementleim ist mit zunehmender Seitenkettenlänge eine starke Abnahme der adsorbierten Menge an Polymer und der Dichte der adsorbierten Polymerschicht der Copolymere zu beobachten. Dies kann durch zunehmende kompetitive Adsorption mit Sulfationen um freie Adsorptionsplätze und dem Übergang von einer „train“- zu einer „tail“-Adsorptionskonformation, wie er bei Copolymeren mit steigender Seitenkettenlänge eintritt, erklärt werden. In  $\text{CaCO}_3$ -Suspension hingegen steigt die adsorbierte Menge mit zunehmender Länge der Seitenkette des

Polycarboxylats. Die Dichte der adsorbierten Polymerschicht nimmt entsprechend mit steigender Seitenkettenlänge und sinkender Hauptkettenlänge der Copolymere ab.

Um die Abhängigkeit der Adsorptionskonformation der Copolymere in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur zu bestimmen, wurde die für Sättigungsadsorption experimentell ermittelte Anzahl an adsorbierten Makromolekülen pro Flächeneinheit ermittelt und mit den theoretisch berechneten Werten für „train“- bzw. „tail“- Adsorptionsmodus verglichen (siehe Abschnitt 3.3.3). Die Ergebnisse sind in **Abbildung 96** dargestellt.



**Abbildung 96:** Vergleich der experimentell bestimmten Zahl adsorbierter Polycarboxylat-Moleküle pro Flächeneinheit mit theoretisch berechneten Werten für „train“- und „tail“-Adsorptionsmodi bei vollständiger Belegung der Oberfläche in unterschiedlichen Suspensionen

Wie man aus **Abbildung 96** erkennen kann, adsorbieren Allylether-MSA-Copolymere mit hoher anionischer Ladungsmenge (S7-M10, S7-M31, S10-M29) in Zementleim und CaCO<sub>3</sub>-Suspension bei Abwesenheit von Ca<sup>2+</sup> überwiegend im „train“-Modus. Mit steigender Hauptkettenlänge der Copolymere nimmt der Anteil an „loop“-Fraktionen allerdings zu. Wie bereits in Abschnitt 2.6.1.2 beschrieben, wird der Anteil an „loop“-

Adsorptionsmodi durch die inter- und intramolekulare elektrostatische Abstoßung der auf der Partikeloberfläche adsorbierten Polymersegmente mit steigender Hauptkettenlänge größer. Copolymere mit langer Seitenkette (S23-M19, S34-M13) hingegen adsorbieren bei Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  im „tail“-Modus und bei Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im „train“-Modus. In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ist die für eine vollständig belegte Monoschicht experimentell ermittelte Anzahl an adsorbierten Makromolekülen pro Oberfläche stets höher als die für eine „tail“- bzw. „train“-Adsorption theoretisch berechneten Werte. In diesem Fall (pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ) ist das Vorliegen einer Multiadsorptionsschicht auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche durch intra- und intermolekulare  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung der adsorbierten Polycarboxylatmoleküle wahrscheinlich.

In **Tabelle 29** sind die für die strukturell unterschiedlichen Allylether-MSA-Copolymere ermittelten Adsorptionsmodi in den unterschiedlichen Suspensionen zusammengefasst.

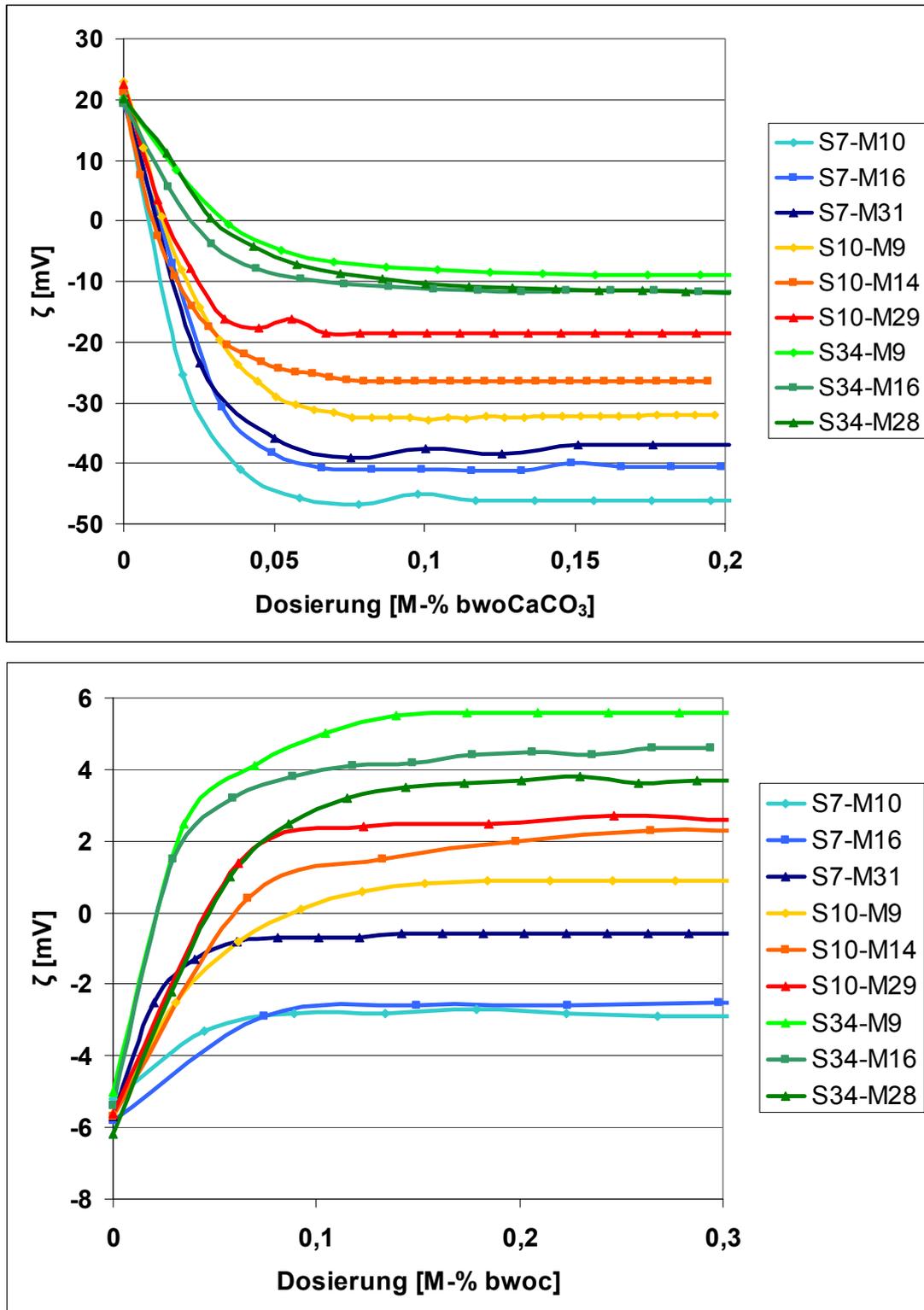
**Tabelle 29:** Adsorptionsmodi der Allylether-MSA-Copolymere auf den Partikeloberflächen in unterschiedlichen Suspensionen

Polymer	$\text{CaCO}_3$ (nativ)	$\text{CaCO}_3$ (pH 12,6)	Zement
S7-M10	train	train	train
S7-M31	loop	loop	train
S10-M29	loop	loop	train
S23-M19	train	train	tail
S34-M13	train	train	tail

Betrachtet man den Verlauf des Zeta-Potentials in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 9) und in Zementleim in Abhängigkeit von der Molekülstruktur der Copolymere, lässt sich ein Einfluss der Haupt- und Seitenkettenlänge auf das Zeta-Potential feststellen (siehe **Abbildung 97**). Dieses Verhalten korreliert mit der Adsorptionskonformation der Copolymere auf den Partikeloberflächen. Im Falle der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension nähert sich das Zeta-Potential bei Sättigungsadsorption mit zunehmender Haupt- und Seitenkettenlänge dem IEP an. Dies kann durch die Verschiebung der Scherebene mit zunehmender Seitenkettenlänge der Copolymere zu größeren Distanzen zur Partikeloberfläche bei Adsorption im „train“-Modus erklärt werden. Wie bereits gezeigt, führt eine Zunahme der Hauptkettenlänge zu einem steigenden Anteil an „loop“-Segmenten. Dadurch wird die Scherebene ebenfalls zu größeren Distanzen von der Partikeloberfläche verschoben.

Somit ergeben sich geringere Zeta-Potentiale. Dies erklärt die unterschiedlichen Zeta-Potentiale strukturell unterschiedlicher Polycarboxylate in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension. Der Übergang von einem elektrosterischen ( $n_{\text{EO}}=7,10$ ) zu einem rein sterischen Wirkmechanismus ( $n_{\text{EO}}=34$ ) kann über die Abnahme des Zeta-Potentials mit steigender Seitenkettenlänge gemäß **Abbildung 97** gut nachvollzogen werden (vgl. Abschnitt 3.4.1).

Im Falle der Zementleimsuspension führt die Adsorption von Polycarboxylaten mit kurzen Seitenketten im „train“-Modus ebenfalls zu einer Verschiebung des Zeta-Potentials in Richtung des IEP. Bei Polycarboxylaten mit langen Seitenketten werden auf Grund der „tail“-Adsorption hingegen positive Zeta-Potentiale gemessen, da die freien Carboxylatgruppen innerhalb der adsorbierten Polymerschicht mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an der Scherebene wechselwirken (siehe Abschnitt 3.3.2). Der Einfluss der Hauptkettenlänge auf das Zeta-Potential konnte wegen der geringen Unterschiede bei den Messwerten in Zementleimsuspension keinem eindeutigen Trend zugeordnet werden. Wie anhand der geringen Beträge des Zeta-Potentials bei vollständiger Belegung sichtbar ist, wirken Allylether-MSA-Copolymere an Zement, unabhängig von ihrer Molekülstruktur ausschließlich über einen sterischen Wirkmechanismus (vgl. Abschnitt 3.4.1).



**Abbildung 97:** Zeta-Potentiale der CaCO<sub>3</sub>-Suspension (oben) und des Zementleims (unten) in Abhängigkeit von der Dosierung an Allylether-MSA-Copolymeren (w/CaCO<sub>3</sub>=0,5 ; w/z=0,5)

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1. Zusammenfassung

Für die Entwicklung moderner und innovativer Baustoffe spielen Polycarboxylat-basierte als Dispergiermittel für zementäre Systeme eine entscheidende Rolle. Hocheffektive Fließmittel für unterschiedliche Anwendungen wurden bereits entwickelt. Die Optimierung ihrer Wirkung erfolgte meist durch umfangreiches Austesten zahlreicher unterschiedlicher Molekülstrukturen. Viele fundamentale Prozesse der Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit Zement sind jedoch noch unbekannt. Dazu zählt beispielsweise eine grundlegende Untersuchung der Triebkräfte des Adsorptionsprozesses und des Einflusses der Molekülstruktur auf die Dispergierwirkung. Diese Untersuchungen sind für ein genaueres Verständnis der Struktur-Wirkungsbeziehung von Polycarboxylaten dringend erforderlich. Sie können helfen, die für die jeweilige Anwendung passende Fließmittelstruktur vorab einzugrenzen und zu optimieren. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit strukturell unterschiedliche Polycarboxylat-Fließmittel basierend auf  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenoxid-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren synthetisiert und ihre Wechselwirkung mit  $\text{CaCO}_3$  als Modellsystem für Zementleimsuspensionen untersucht. Die Zusammensetzung der Porenlösung der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension wurde dabei schrittweise derjenigen eines Zementleims angepasst. Die für  $\text{CaCO}_3$  gewonnenen Ergebnisse wurden mit denjenigen für Zement verglichen. Adsorptionsverhalten und der sich daraus ergebende Wirkungsmechanismus dieser Polymere als Funktion ihrer Molekülstruktur und der Zusammensetzung der Porenlösung konnten aufgeklärt werden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten, auf  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenoxid-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren basierenden Fließmittel wurden gezielt in unterschiedlichen Molekülarchitekturen synthetisiert. Darum wurden sowohl Haupt- als auch Seitenkettenlänge variiert. Neben der Synthese in Substanz, bei der das Allylether-Monomer direkt als Lösungsmittel fungiert, wurde zusätzlich die radikalische Copolymerisation in wässriger Lösung untersucht. Die Hauptkettenlänge der Copolymere kann durch Wahl des Lösungsmittels und der Initiatorkonzentration gezielt eingestellt werden. Hauptkettenlänge und Umsatz nehmen mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere ab. Bei beiden Syntheserouten entstehen alternierende Copolymere mit geringen Molmassen ( $M_n = 4.000 - 50.000 \text{ Da}$ ).

Anhand des Modells nach Gay und Ergebnissen der GPC-Analytik konnte die Lösungsstruktur der Copolymere ermittelt werden. Bei den Allylether-MSA-Copolymeren mit kurzer Seitenkette ( $n_{EO} \leq 7$ ) handelt es sich um Wurmpolymere mit flexibler Hauptkette. Die Copolymere mit mittlerer Seitenkettenlänge ( $10 \leq n_{EO} \leq 70$ ) gleichen Wurmpolymeren mit gestreckter Hauptkette. Allylether-MSA-Copolymeren mit sehr langen Seitenketten ( $n_{EO} > 70$ ) konnte die Lösungsstruktur von Sternpolymeren zugeordnet werden. Der mit steigender Seitenkettenlänge einhergehende Übergang von flexiblen wurmartigen zu kompakten sternförmig verzweigten Lösungsstrukturen konnte anhand der Abnahme des *Burchard*-Parameters bestätigt werden.

Für die Adsorption der Copolymere auf anorganischen Oberflächen ist deren anionische Ladungsmenge entscheidend. Das elektrokinetische Verhalten der Copolymere wurde mittels Strömungspotentialmessungen und Ladungstitration in Abhängigkeit vom pH-Wert und der  $Ca^{2+}$ -Konzentration der Lösung untersucht. Das Strömungspotential wird entscheidend vom pH-Wert und der  $Ca^{2+}$ -Konzentration der Lösung beeinflusst. Die Allylether-MSA-Copolymere zeigen bezüglich pH-Abhängigkeit des Strömungspotentials ein Verhalten, welches charakteristisch für schwache anionische Polyelektrolyte ist. Anhand der experimentell gemessenen, effektiven anionischen Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere konnte näherungsweise die elektrostatische Triebkraft ihrer Adsorption auf einer entgegengesetzt geladenen anorganischen Oberfläche quantifiziert werden. Die effektive anionische Ladungsmenge steigt mit zunehmendem pH-Wert aufgrund zunehmender Deprotonierung der Carboxylatgruppen an. Bei dem in Zementleimporenlösungen herrschenden pH-Werten von ca. 12,6 ist die effektive anionische Ladungsmenge dieser Copolymere hoch. Dennoch wurde in diesem stark alkalischen Milieu aufgrund hoher Gegenionen Kondensation nur ein geringes Strömungspotential gemessen. Die Diskrepanz zwischen Strömungspotential- und Ladungstitrationmessung kann durch das Abstreifen der diffusen Gegenionenwolke um das Polycarboxylat-Molekül bei der Bildung des Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Komplexes zwischen Poly-DADMAC und dem Polycarboxylat erklärt werden.

Des Weiteren wurde der Einfluss von  $Ca^{2+}$ -Ionen auf das gemessene Strömungspotential und die effektive anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate untersucht. Mit zunehmender  $Ca^{2+}$ -Konzentration sinkt das Strömungspotential auf Grund der  $Ca^{2+}$ -Komplexierung in Richtung des IEP ab. Die Beständigkeit der  $Ca^{2+}$ -

Polycarboxylatkomplexe nimmt mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere ab. Im Zementleimfiltrat und insbesondere bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen besitzen die Allylether-MSA-Copolymere eine effektive anionische Ladungsmenge von praktisch 0. Dieses Verhalten resultiert aus der Bildung von bidentat-Komplexen mit einem  $\text{Ca}^{2+}$ - zu Carboxylatverhältnis von 0,5. Die anionische Ladung der resultierenden  $\text{Ca}^{2+}$ -Polycarboxylatkomplexe ist 0. Somit kann elektrostatische Anziehung zwischen den Allylether-MSA-Copolymeren und der Zementkornoberfläche als Triebkraft des Adsorptionsprozesses ausgeschlossen werden. Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymere mit hoher Seitenkettendichte und -länge komplexieren  $\text{Ca}^{2+}$  wie Allylether-MSA-Copolymere über bidentat-Komplexe. Bei niedriger Seitenkettendichte und kurzer Seitenkettenlänge nimmt die anionische Ladungsmenge der Copolymere in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen weniger stark ab. Diese Polycarboxylate bilden  $\text{Ca}^{2+}$ -Polycarboxylat-monodentat-Komplexe.

Schwerpunkt dieser Arbeit waren grundlegende Untersuchungen zum Adsorptionsprozess und der Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in  $\text{CaCO}_3$ - und Zement-Suspension. Aufgrund der Komplexität von Zementleimsuspensionen (ungleichmäßige Oberflächenladung, Kristallisationsprozesse und Veränderung der ionischen Zusammensetzung der Porenlösung über die Zeit), wurde zunächst  $\text{CaCO}_3$  als inertes Modellsystem untersucht. Die Porenlösung der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension wurde dann schrittweise bezüglich ihres pH-Wertes und der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration derjenigen der Zementleimsuspension angepasst. Die thermodynamischen Triebkräfte für die Adsorption der Copolymere wurden anhand von Adsorptions- und Zeta-Potentialmessungen und anschließender thermodynamischer Berechnungen in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur in drei unterschiedlichen  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen (pH 9, pH 12,6 und pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ) ermittelt. Generell ist der Adsorptionsprozess der Allylether-MSA-Copolymere sowohl enthalpisch (durch elektrostatische Anziehung des Polymers zur  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche) als auch entropisch (durch Freisetzung zahlreicher Gegenionen und Wassermoleküle) gesteuert. Die ermittelte *Gibbs'sche* freie Adsorptionsenergie  $\Delta G_0$  ist stets negativ. Beim Adsorptionsprozess von Polycarboxylaten handelt es sich daher um einen exergonischen (freiwilligen) Prozess.  $\Delta G_0$  ist dabei nahezu unabhängig von der Zusammensetzung der Porenlösung und der Molekülstruktur des Polycarboxylats. In Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Porenlösung wurden für Copolymere mit steigender Hauptkettenlänge eine leichte Zunahme der negativen Werte von  $\Delta G_0$  gefunden. Der

enthalpische und entropische Beitrag zur negativen *Gibbs'schen* freien Adsorptionsenergie hängt stark von der Struktur des Polycarboxylatmoleküls, der ionischen Zusammensetzung der Porenlösung und der Oberflächenbelegung des Substrats mit Polymer ab.

Die thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  und  $\Delta G_0$  wurden aus experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen mittels linearer *Langmuir*-Regression und anschließender *Van't Hoff*-Auftragung ermittelt. Mit steigender anionischer Ladungsmenge der Allylether-MSA-Copolymere wurde ein zunehmend exothermer Charakter des Adsorptionsprozesses festgestellt. Die Entropiezunahme bei der Adsorption wird hingegen mit steigender anionischer Ladungsmenge der Copolymere geringer. Besitzen die Copolymere hingegen eine geringe anionische Ladungsmenge, was insbesondere bei Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Porenlösung der Fall ist, so tritt eine starke Zunahme der Entropie auf. Der Adsorptionsprozess ist dann endotherm. Die Triebkraft des Adsorptionsprozesses basiert in diesem Fall nicht mehr auf einer elektrostatischen Anziehung zwischen Copolymer und  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche, sondern ausschließlich auf einer starken Entropiezunahme. Da Allylether-MSA-Copolymere im Zementleimfiltrat praktisch ungeladen sind ist anzunehmen, dass ihre Adsorption in zementären Systemen ausschließlich entropisch begünstigt wird.

Die für die Adsorption von Allylether-MSA-Copolymeren auf  $\text{CaCO}_3$  ermittelten thermodynamischen Standardgrößen wurden mit denjenigen eines NSF-Polykondensates verglichen. Die Adsorption von NSF verläuft infolge seiner höheren anionischen Ladungsmenge im Vergleich zu den Allylether-MSA-Copolymeren stark exotherm. Sie ist weniger stark entropisch begünstigt.

Um den Einfluss der Oberflächenbelegung auf die Thermodynamik des Adsorptionsprozesses der Allylether-MSA-Copolymere und des NSF-Polykondensates zu klären, wurden die isothermen thermodynamischen Größen aus den Adsorptionsisothermen mit Hilfe der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung ermittelt. Bei geringer Belegung der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche mit Fließmittel ist der Adsorptionsprozess sowohl enthalpisch ( $\Delta H_{\text{isoster}} < 0$ ) als auch entropisch ( $\Delta S_{\text{isoster}} > 0$ ) begünstigt. Mit steigender Oberflächenbelegung durch das Polymer wird eine weitere Entropiezunahme beobachtet. Gleichzeitig nehmen jedoch die anfangs negativen Werte für  $\Delta H_{\text{isoster}}$  ab. Bei hohen Oberflächenbelegungen werden im

Fall der Allylether-MSA-Copolymere positive Werte für  $\Delta H_{\text{isoster}}$  erhalten. Die Adsorption von NSF erfolgt hingegen unabhängig von der Oberflächenbelegung stets exotherm. Die Abnahme des exothermen Charakters bei der Adsorption von Polymeren kann durch eine mit steigender Oberflächenbelegung geringer werdende elektrostatische Anziehung zur  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche erklärt werden. Dieses Verhalten bestätigte sich in Zeta-Potentialmessungen. Die *Gibbs'sche* freie Energie nimmt mit steigender Oberflächenbelegung durch Polymer ab.

Die Adsorption der Allylether-MSA-Copolymere auf  $\text{CaCO}_3$  ist teilweise reversibel. Dieses Verhalten konnte mittels Austauschexperimenten experimentell bestätigt werden. Die hohe Affinität der Allylether-MSA-Copolymere führt zu langsamen Reorganisationsprozessen von auf der  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche stark fixierten Polymersegmenten. Wegen der äußerst langsamen Umordnung der Polymere liegt ein quasistationäres thermodynamisches Gleichgewicht vor. Die Affinität zur Partikeloberfläche nimmt mit steigender Hauptkettenlänge der Copolymere zu. Die Adsorption auf einer unbelegten  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche ist diffusionslimitiert. In diesem Fall adsorbieren die niedermolekularen Polycarboxylat-Moleküle zuerst auf der Partikeloberfläche. Sie können jedoch im Laufe der Zeit von Polymeren mit längerer Hauptkette von der Partikeloberfläche verdrängt werden. Dieses Ergebnis spielt für die zeitliche Abhängigkeit der Adsorption und der Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere eine entscheidende Rolle.

Die Adsorption der Allylether-MSA-Copolymere auf  $\text{CaCO}_3$  nimmt unabhängig von der Zusammensetzung der Porenlösung mit steigender Seitenkettenlänge der Copolymere zu. Um das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der ionischen Zusammensetzung der Porenlösung aufzuklären, wurden zunächst Zeta-Potentialmessungen der Suspension ohne Polymer durchgeführt. Der IEP wurde bei pH 11 erreicht. Die native  $\text{CaCO}_3$ -Suspension (pH 9) weist ein positives Zeta-Potential von +21 mV und die  $\text{CaCO}_3$ -Suspension mit pH 12,6 ein negatives Zeta-Potential von -12 mV auf. Trotz dieser unterschiedlichen Oberflächenladungen beeinflusst der pH-Wert der Porenlösung (pH 9 bzw. pH 12,6) kaum die bei Sättigungsadsorption erreichten adsorbierten Mengen an Polycarboxylat. Die höhere anionische Ladungsmenge der Copolymere bei pH 12,6 führt zum Verdrängen und Freisetzen von Coionen (z.B.  $\text{OH}^-$ ) in die Porenlösung. Durch diesen entropisch begünstigten Austauschprozess sind die Allylether-MSA-Copolymere in

der Lage, auf der negativ geladenen  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche zu adsorbieren. Im Falle der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension mit pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  wurde ein stark positives Zeta-Potential von +36 mV gemessen. Dieses positive Zeta-Potential resultiert aus der Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf der anfangs negativ geladenen  $\text{CaCO}_3$ -Oberfläche. Durch diese  $\text{Ca}^{2+}$ -Aufnahme stehen auf der Partikeloberfläche zahlreiche Adsorptionsplätze zur Verfügung. Aus diesem Grund wird in Anwesenheit von 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  bei pH 12,6 eine Zunahme der adsorbierten Polymermengen bei Sättigungsadsorption um ca. 100% beobachtet. Die Sättigungsadsorption wird zudem erst bei höheren Fließmitteldosierungen erreicht.

Mittels Fließmaßbestimmung, Zeta-Potential- und Adsorptionsmessungen konnte der Wirkmechanismus der Allylether-MSA-Copolymere in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Porenlösung und der Molekülstruktur der Copolymere aufgeklärt werden. In Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wurde bei Polycarboxylaten mit niedriger anionischer Ladungsmenge ein sterischer Wirkmechanismus und bei Polycarboxylaten mit hoher anionischer Ladungsmenge ein elektrosterischer Wirkmechanismus beobachtet. In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen dominiert unabhängig von der Molekülstruktur stets ein sterischer Effekt. Die hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Mengen im Zementleimfiltrat sind folglich maßgeblich für den sterischen Wirkungsmechanismus von Polycarboxylaten in Zementleimsuspensionen verantwortlich. Ein elektrosterischer Wirkmechanismus ist dabei effektiver als ein rein sterischer. In Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen stellen demnach Copolymere mit kurzer Seitenkette (hohe anionische Ladungsmenge) die effektivsten Fließmittel dar. Bei Vorliegen eines elektrosterischen Wirkmechanismus korreliert die Dispergierwirkung mit dem Betrag des Zeta-Potentials nach erfolgter Polymeradsorption. Bei einem pH-Wert von ca. 11 ist die Fließwirkung der Copolymere am höchsten. In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen korreliert die Dispergierwirkung mit der adsorbierten Menge an Polymer. Diese nimmt mit steigender Seitenkettenlänge der Allylether-MSA-Copolymere zu. Wegen des dann vorherrschenden sterischen Wirkmechanismus stellen in diesem Fall Copolymere mit langen Seitenketten die effektiveren Fließmittelmoleküle dar.

Schließlich wurden Adsorption und Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere als Funktion ihrer Molekülstruktur anhand eines typischen Portlandzements (CEM I 32,5 R) untersucht. Es zeigte sich, dass unabhängig von der Molekülstruktur bei allen Allylether-MSA-Copolymeren ein sterischer Wirkmechanismus vorliegt. Dies konnte mittels

Fließmitteltitration anhand der dabei beobachteten geringen Zeta-Potentiale des Zementleims in der Nähe des IEP experimentell bestätigt werden. Für die Dispergierwirkung der Copolymere ist das Verhältnis von adsorbierter Menge an Polymer zur spezifischen Oberfläche der Klinker- und Hydratphasen ( $\Gamma/SSA$ ) entscheidend. Bei Wasserkontakt nimmt die spezifische Oberfläche durch Lösungs- und Hydratationsprozesse stark zu. Mit fortschreitender Zementhydratation konnte zudem ein weiterer Anstieg der spezifischen Oberfläche innerhalb der ersten 60 Minuten beobachtet werden. Gleichzeitig nimmt während dieses Zeitraums die Konzentration an Sulfat in der Porenlösung ab. Diese Ergebnisse lassen auf eine erhöhte Ettringitbildung während der Anfangsphase der Zementhydratation schließen. Diese beeinflusst sowohl Adsorption als auch Dispergierwirkung der Allylether-MSA-Copolymere über die Zeit. Die Adsorption der Copolymere mit langer Hauptkette nimmt über die Zeit zu. Daraus resultiert ein höheres Verhältnis von  $\Gamma/SSA$ . Diese Copolymere neigen folglich zur Nachverflüssigung. Die Adsorption der Copolymere mit kurzer Hauptkette bleibt über die Zeit hingegen annähernd konstant. Wegen der Zunahme der spezifischen Oberfläche wird  $\Gamma/SSA$  geringer. Die verflüssigende Wirkung nimmt deshalb über die Zeit ab.

Neben dem Verhältnis von  $\Gamma/SSA$  konnte ein starker Einfluss der Adsorptionskonformation der Copolymere auf ihre Dispergierwirkung nachgewiesen werden. Copolymere mit kurzer Seitenkette ( $n_{EO}=7$ ) adsorbieren im „train“-Modus auf der Zementoberfläche. Daraus resultiert eine dicht gepackte adsorbierte Polymerschicht. Bei längerer Seitenkette ( $n_{EO}=34$ ) wurde hingegen eine Adsorption im „tail“-Modus beobachtet. Die langen Seitenketten liegen hier horizontal zur Zementkornoberfläche. Auf diese Weise bildet sich eine weniger dichte Polymerschicht. Generell konnten die Allylether-MSA-Copolymeren bezüglich ihrer Dispergierwirkung in drei strukturell unterschiedliche Gruppen eingeteilt werden. Das Verhältnis von Haupt- zu Seitenkettenlänge spielt dabei eine entscheidende Rolle. Copolymere mit kurzer Haupt- und Seitenkette (Fall A) adsorbieren sofort nach dem Anmischen in hohem Maße und führen bereits bei geringer Dosierung zu einer Suspension mit niedriger Viskosität. Adsorption und Fließmaß nehmen über die Zeit leicht ab. Diese Copolymere eignen sich besonders für den Fertigteilbeton-Bereich. Copolymere mit kurzer Haupt- und langer Seitenkette (Fall B) stellen weniger effektive Fließmittelmoleküle dar. Die wenigen Carboxylatgruppen im Polymerrückgrat sind sterisch durch die langen Seitenketten abgeschirmt. Diese Copolymere zeichnen sich durch eine erhöhte Anfälligkeit gegenüber einer kompetitiven Adsorption durch Sulfationen aus. Ihre Carboxylatgruppen adsorbieren

nur zum Teil auf der Partikeloberfläche. Daraus resultiert eine Adsorption im „tail“-Modus. Wegen der geringen Hauptkettenlänge ist die Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht in die Porenlösung gering. Bei gleichzeitiger „tail“-Adsorption führt dies zu einer geringen Dichte der adsorbierten Polymerschicht. Die auf der Zementkornoberfläche adsorbierten Polymermengen sind gering. Dies bewirkt eine geringe Dispergierwirkung. Copolymere mit langer Hauptkette (Fall C) stellen wirksame Fließmittel dar und führen zu einer Zunahme des Fließmaßes über die Zeit. Diese Copolymere sind wegen ihrer Größe diffusionslimitiert und benötigen eine gewisse Zeit, um auf der Partikeloberfläche zu adsorbieren und folglich dispergierend wirken zu können. Die Dispergierwirkung ist dabei nahezu unabhängig von ihrer Seitenkettenlänge. Copolymere mit  $n_{EO}=7$  adsorbieren im „train“-Modus dicht gepackt auf der Partikeloberfläche. Die Ausdehnung der adsorbierten Polymerschicht in die Porenlösung ist jedoch wegen der kurzen Seitenkette gering. Copolymere mit  $n_{EO}=34$  adsorbieren im „tail“-Modus zwar weniger dicht auf der Partikeloberfläche, dafür ragt die adsorbierte Polymerschicht auf Grund ihrer langen Hauptkette weit in die Porenlösung.

Mittels umfangreicher Untersuchungen zur Wechselwirkung der Allylether-MSA-Copolymere in  $\text{CaCO}_3$ - und Zementsuspensionen konnte der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur, Adsorption und jeweils zugrunde liegenden Wirkmechanismus aufgeklärt werden. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass zahlreiche Faktoren wie z.B. die ionische Zusammensetzung der Porenlösung, die Oberflächenladung des Substrats und die Molekülstruktur des Fließmittels die Adsorption und damit den Wirkmechanismus von Polycarboxylaten beeinflussen. Die in dieser Arbeit beschriebenen fundamentalen kolloidchemischen Zusammenhänge sollten es ermöglichen, die für die jeweilige Anwendung am besten geeigneten Fließmittelmoleküle gezielter auswählen zu können.

## **4.2. Ausblick**

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass Adsorption und Dispergierwirkung von Polycarboxylaten in wässriger Suspension von zahlreichen Faktoren beeinflusst werden. Für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Polycarboxylaten und  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Zusammensetzung der Porenlösung schrittweise derjenigen der Zementleimsuspension angepasst. Sowohl der pH-Wert als

auch der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt der Porenlösung wurden denjenigen des Zementleimfiltrats angeglichen. Darüber hinaus liegen im Zementleimfiltrat zahlreiche weitere Ionen, wie z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  usw. vor. Diese können die Adsorption von Polycarboxylaten auf Zement und damit deren Dispergierwirkung in entscheidendem Maße stören. Im Zementleimfiltrat liegt zudem eine wesentlich höhere Ionenstärke vor. Diese führt zu einer Abschwächung der elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen Polymer und anorganischer Oberfläche. Tatsächlich wurde in Anwesenheit von 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und bei pH 12,6 in der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten im Vergleich zum Zementleim beobachtet. Um ein Gesamtkonzept für die Wechselwirkung von Polycarboxylaten in zementären Suspensionen zu erhalten, ist es daher notwendig, den Einfluss sämtlicher im Zementleimfiltrat vorkommender Ionen zu erfassen. Diese Experimente sollten in wässriger  $\text{CaCO}_3$ -Suspension als Modellsystem durchgeführt werden.

Im Zementleim erschweren zusätzliche Einflussgrößen wie die unterschiedliche Morphologie der Zementhydrate, verschiedene Oberflächenladungen, die breite Korngrößenverteilung und Lösungs- und Kristallisationsprozesse über die Zeit eine allgemeingültige Aussage über Struktur-Wirkungsbeziehungen von Polycarboxylaten. Vor allem die inhomogene Oberflächenladung des Zementkorns erweist sich als besonders problematisch. So können entgegengesetzt geladene Partikeloberflächen über die Zeit koagulieren. Positiv geladene Teilbereiche der Zementkornoberfläche stehen dadurch für eine spätere Fließmitteladsorption nicht mehr zur Verfügung. Ziel künftiger Arbeiten sollte demnach eine Untersuchung der Wechselwirkung von Polycarboxylaten mit reinen Klinkerphasen und Hydratationsprodukten des Zements unter praxisrelevanten Bedingungen sein. Diese Experimente würden es ermöglichen, den Anteil der adsorbierten Polycarboxylate auf den unterschiedlichen Klinkerphasen und Hydratationsprodukten zu quantifizieren. Auf diese Weise könnte eine allgemeingültige Aussage über den Zusammenhang zwischen mineralogischer Zusammensetzung des Zements und der Dispergierwirkung der Polycarboxylate in Abhängigkeit von ihrer Molekülstruktur getroffen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit belegen, dass die Adsorption von Polycarboxylaten auf Zement hauptsächlich entropisch gesteuert ist. Selbst bei gleicher Ladung von Substrat und Polycarboxylat kann durch die Freisetzung zahlreicher Gegenionen in die Porenlösung eine Adsorption des Polymers auf der Partikeloberfläche stattfinden. Die Freisetzung der Gegenionen sollte durch geeignete experimentelle Methoden

nachgewiesen werden. Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur des Polycarboxylats und resultierendem Entropiegewinn bei der Adsorption sollte außerdem für Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-basierte Fließmittel untersucht werden. Damit könnte der generelle Einfluss der Seitenkettendichte von Polycarboxylaten auf die Triebkräfte des Adsorptionsprozesses geklärt werden.

### **4.3. Abstract**

Polycarboxylates based on  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxypolyethyleneoxide-maleic anhydride copolymers are used as additives for concrete and mortar in construction chemistry to disperse cement particles. In the present work these superplasticizers were synthesized via radical copolymerization. The adsorption behaviour and dispersing effectiveness was investigated depending on their molecular architecture in aqueous  $\text{CaCO}_3$  suspension and in cement suspension. Via thermodynamic and colloid chemical studies including temperature dependent adsorption measurements and zeta potential experiments the adsorption behaviour of these copolymers on  $\text{CaCO}_3$  could be explained. It has been shown that copolymers with high anionic charge density adsorb via electrostatic attraction on the surface. The enthalpy of adsorption is exotherm. On the other hand the adsorption process of copolymers with low anionic charge density is driven mainly through a high gain in entropy resulting from the release of water molecules and counter ions during adsorption.

The dispersing effectiveness of these copolymers depend on their molecular architecture and the ionic strength of the pore solution. In the case of  $\text{CaCO}_3$  suspension the adsorption of copolymers with high anionic charge density results in a highly efficient electrosteric mechanism of action whereas only a steric mechanism of action was observed for the copolymers with low anionic charge density. In cement suspension only a steric mechanism of action was occurring. The dispersing effect of the superplasticizers then depends mainly on the ratio of backbone to graft chain length. For the first time the impact of adsorbed conformation of the copolymers on the substrate on their dispersing effectiveness could be described. .

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Synthesen

#### 5.1.1. Synthese der Allylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymere

Zur Darstellung der Allylether-MSA-Copolymere wurden zwei Synthesestrategien verfolgt: Die Synthese in Substanz (Synthese A) und die Synthese in wässriger Lösung (Synthese B). Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen bei den jeweiligen Synthesen und die erhaltenen Feststoffgehalte und Farben der Copolymer-Lösungen ist in **Tabelle 30** dargestellt. Im Folgenden wird die Herstellung der Fließmittelproben beschrieben.

**Tabelle 30:** Polymerisationsbedingungen, Feststoffgehalt und Farbe der synthetisierten Polycarboxylat-Fließmittel ( $t$  = Reaktionszeit;  $\Sigma[M/I]$  = Molverhältnis Monom./Init.)

Polymer	Syntheseroute	t [h]	$\Sigma[M/I]$	Initiator	pH-Wert (vor Neutralisation)	Feststoffgehalt [%]	Farbe
S7-M10	wässrig	23	23	APS	1,4	19,2	blassgelb
S7-M16	wässrig	23	73	APS	1,4	19,1	blassgelb
S7-M31	in Substanz	4	70	DBP	1,4	20,3	blassgelb
S10-M9	wässrig	23	23	APS	1,4	20,1	blassgelb
S10-M14	wässrig	23	73	APS	1,5	20,3	blassgelb
S10-M29	in Substanz	4	70	DBP	1,4	24,4	gelb
S23-M19	in Substanz	4	40	DBP	1,7	26,3	gelb
S34-M9	wässrig	23	23	APS	1,8	24,4	gelb
S34-M13	in Substanz	4	40	DBP	1,7	27,2	gelb
S34-M16	in Substanz	4	40	DBP	1,8	27,6	dunkelgelb
S34-M28	in Substanz	4	70	DBP	1,8	26,4	dunkelgelb
S70-M12	in Substanz	4	70	DBP	2,2	30,3	braun
S90-M6	in Substanz	4	70	DBP	2,4	31,2	braun
S130-M5	in Substanz	4	70	DBP	2,4	32,3	braun

#### A) Radikalische Copolymerisation in Substanz

In einem 500 mL Fünfhalskolben wurden entweder 0,2 mol (für  $n_{EO} = 7,10$ ) oder 0,1 mol (für  $n_{EO} = 23,34$ ) oder 0,05 mol ( $n_{EO} \geq 70$ ) des  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-

Monomeren (Nippon Oil & Fats) vorgelegt. Die flüssigen Monomere mit  $n_{EO} = 7$  bzw. 10 wurden direkt in den Fünfhalskolben eingewogen. Die Allylethermonomere mit  $n_{EO} \geq 23$  sind hingegen wachsartige Feststoffe und müssen im Trockenschrank bei 70 bis 90°C über 6h zunächst geschmolzen werden, bevor sie in den Fünfhalskolben eingewogen werden können. Der Kolben wurde in ein Ölbad eingetaucht. Dieses wird auf 70°C erwärmt. Anschließend wurde die äquimolare Menge an Maleinsäureanhydrid bezüglich des Allylether-Monomers in den Fünfhalskolben eingestreut und mittels KPG-Rührer bei 200 U/min gerührt. Nach dem vollständigen Lösen des Maleinsäureanhydrids im Allylether wurde in das Monomergemisch 10 Minuten lang Stickstoff durch ein Einleitungsrohr eingeleitet (ca. eine Blase / sec). Danach wurde die Stickstoffzufuhr um ca. die Hälfte gedrosselt (ca. eine Blase / 2 sec). Als Initiator fand Dibenzoylperoxid (Merck) Verwendung. Beim Start der Polymerisation wurde 1/3 der Initiatormenge in den Fünfhalskolben gestreut. Die restlichen 2/3 Initiator wurden alle 10 Minuten in gleichen Anteilen über einen Zeitraum von 1,5 h in den Fünfhalskolben dosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 2 h bei 70° C unter Rückflusskühlung weiter gerührt und anschließend 30 Minuten im Ölbad bei 90°C erhitzt. Zuletzt wurden 2/3 des Volumens des Reaktionsgemisches an Wasser zugegeben und die Polymerlösung mit 4 mol/L NaOH-Lösung auf exakt pH 7 eingestellt. Die so erhaltenen, gelblichen bis bräunlichen und leicht viskosen Polycarboxylatlösungen weisen je nach verwendetem Allylethermonomer Feststoffgehalte zwischen 20 und 32% auf. Sie wurden abschließend mit einer 6000-8000 Da cut-off Cellulosemembran (Spectrum Laboratories Inc.) zwei Tage dialysiert und mittels wässriger GPC charakterisiert (siehe Abschnitt 5.2.1).

#### B) Radikalische Copolymerisation in wässriger Lösung

In einem 500 mL Fünfhalskolben wurden entweder 0,1 mol (für  $n_{EO} = 7,10$ ) oder 0,05 mol ( $n_{EO} \geq 23$ )  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-Monomere (Nippon Oil&Fats) mit der doppelten Menge an Wasser vorgelegt. Der Kolben ist mit einem Rückflusskühler, Stickstoffeinleitungsrohr, Initiatorzulauf, KPG-Rührer und Temperatursensor verbunden. Unter Rühren wurde anschließend die äquimolare Menge an festem Maleinsäureanhydrid (Merck) bezüglich des Allylether-Monomers in den Fünfhalskolben gestreut. Es wurde solange gerührt, bis sich das gesamte Maleinsäureanhydrid gelöst hat. Anschließend wurde die Temperatur des Ölbad es von Raumtemperatur (ca. 25°C) auf 70 °C erhöht und der Fünfhalskolben unter Rückflusskühlung erwärmt. Zur Herstellung der wässrigen

Initiatorlösung wurde Ammoniumperoxodisulfat (Merck) in 100 mL entionisiertem Wasser in einem Schraubdeckelglas gelöst. Die so hergestellte Initiatorlösung wird mit einem Siliconschlauch ( $d = 0,8$  mm) über eine Pumpe mit dem Fünfhalskolben verbunden. Sobald die Temperatur der Allylether-Maleinsäureanhydrid-Lösung im Fünfhalskolben  $70$  °C beträgt, wurde 10 Minuten lang Stickstoff (ca. eine Blase / sec) in die Monomerlösung eingeleitet. Anschließend wurde die Initiatorlösung mit Hilfe der Pumpe in die Monomerlösung dosiert. Die Dosierungseinstellung der Pumpe betrug bei diesem gewählten Siliconschlauchdurchmesser 4 rpm. Die Stickstoffzufuhr wurde nach dem Start der Pumpe um ca. die Hälfte gedrosselt (ca. eine Blase / 2 sec). Anschließend wurde der Initiator über ca. 2h zur Monomerlösung ( $70$  °C) dosiert. Nach dem Ende der Initiatorzugabe wurde bei dieser Temperatur über Nacht zusätzliche 21 h unter Rückfluss bei 200 U/min gerührt. 23 h nach Beginn der Initiatorzugabe wurde die stark saure Polycarboxylatlösung (pH 1) mit 4 mol/L NaOH-Lösung unter ständiger Kontrolle des pH-Wertes (pH-Elektrode) auf pH 7 eingestellt. Die so erhaltene, farblose bis schwach gelbliche, leicht viskose Polycarboxylatlösung weist je nach verwendetem Allylethermonomer Feststoffgehalte zwischen 20 und 25 Gew.-% auf. Die synthetisierten Polycarboxylate wurden abschließend mit einer 6000-8000 Da cut-off Cellulosemembran (Spectrum Laboratories Inc.) zwei Tage dialysiert und mittels GPC charakterisiert.

### 5.1.2. Herstellung von Methacrylsäureester- basierten Polycarboxylaten

In einem 1 L Reaktionskolben wurden zunächst 100 mL Wasser vorgelegt. Anschließend wurden die zwei Monomere (Methacrylsäure und MPEG-Methacrylat) in den Reaktionskolben gefüllt und der Kettenregler (Methallylsulfonsäure, Na-Salz) zugegeben. Das molare Verhältnis von Methacrylsäure zu MPEG-Methacrylat betrug 6:1 bzw. 1,5:1. Das MPEG-Methacrylat-Monomer bestand aus 17 bzw. 45 EO-Einheiten. Die Reaktionslösung wurde unter Rückfluss erhitzt und eine wässrige Initiatorlösung bestehend aus Natriumperoxodisulfat über eine Schlauchpumpe zudosiert. Danach wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde lang bei  $80$ °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Polymerlösung in ein Aufbewahrungsgefäß gefüllt und mittels IR-Trocknungswaage der Feststoffanteil des Fliessmittels bestimmt. Die synthetisierten Fliessmittellösungen sind leicht viskos und besitzen eine hellbraune Farbe.

## 5.2. Analytik

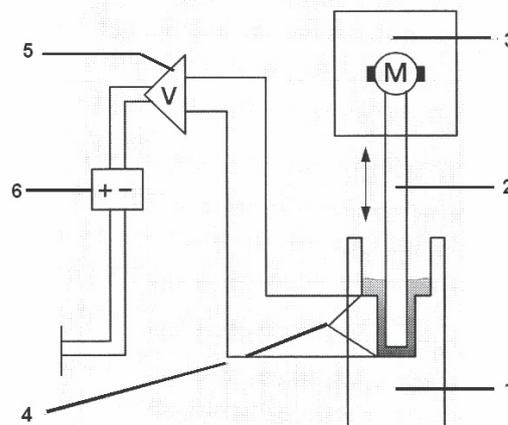
### 5.2.1. Gelpermeationschromatographie

Die Charakterisierung der synthetisierten und dialysierten Polycarboxylate erfolgte mittels wässriger GPC.

Von jedem Fließmittel wurde eine Stammlösung mit einer Polymerkonzentration von 10 mg/mL hergestellt. Als Laufmittel wurde 0,1 mol/L NaNO<sub>3</sub>-Lösung verwendet. Der pH-Wert wurde mittels NaOH-Lösung auf pH 10 eingestellt. Jede Probe wurde zunächst in 2 mL-GPC-Probenflaschen mittels einer Spritze mit Vorsatzfilter (0,2 µm) injiziert. Die GPC-Anlage entnimmt aus diesen Probenflaschen jeweils 100 µL für den Auftrag auf die Säule. Die synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere wurden mittels eines 2695 GPC Trennungsmoduls (Waters) ausgerüstet und mit einem 2414 Brechungsindex-Detektor (Waters) und einen Dawn EOS 3-Winkel-Lichtstreuungsdetektor (Wyatt Technology) charakterisiert. Zur Trennung wurden Ultrahydrogel Säulen 500, 250, 120 (Waters) mit einem Einsatzbereich (PEO/PEG) von M<sub>w</sub> = 100 bis 1.000.000 Da verwendet.

### 5.2.2. Strömungspotential und Ladungstitration

Das Strömungspotential sowie die effektive anionische Ladungsmenge der synthetisierten Polycarboxylate wurden mit Hilfe eines Particle Charge Detektor (*Mütek PCD 03 pH Titrator*) bestimmt. Der Aufbau des Gerätes ist in **Abbildung 98** schematisch dargestellt.

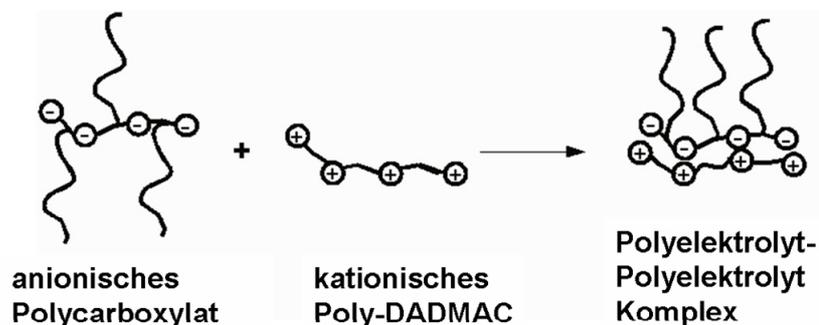


**Abbildung 98:** Schematischer Aufbau eines Particle Charge Detektors (*Mütek PCD 03 pH Titrator*)

10 mL der zu vermessenden Polycarboxylat-Stammlösung wurden in die Messzelle (1) pipettiert. Die Polycarboxylat-Moleküle adsorbieren über *Van der Waals*-Kräfte an der Gefäßwand. Ein Motor (3) lässt einen Kolben (2) vertikal oszillieren. Durch die Auf- und Abbewegung des Kolbens werden die Gegenionen durch den Flüssigkeitsstrom von den adsorbierten Polycarboxylat-Molekülen abgestreift. Die Potentialdifferenz induziert einen Strom an den Elektroden (4), der verstärkt (5) und schließlich als Strömungspotential am Monitor (6) detektiert wird.

Die Messung des Strömungspotentials in Abhängigkeit vom pH-Wert erfolgte durch Titration einer 0,1 mol/L NaOH-Lösung bzw. einer 0,1 mol/L HCl-Lösung zu 10 mL einer 2 g/L dialysierten Polycarboxylatlösung (pH 7). Die Bestimmung des Strömungspotentials in Abhängigkeit von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration der Lösung erfolgte durch Titration einer 0,25 mol/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung zu 10 mL einer 2 g/L Polycarboxylatlösung bei pH 10,7 ( $10^{-3,3}$  mol/L NaOH).

Die Bestimmung der effektiven anionischen Ladungsmenge der Polycarboxylate erfolgte mittels Ladungstitration unter Einsatz einer 0,001 mol/L kationischen Poly-DADMAC-Lösung. Durch elektrostatische Anziehung zwischen den negativ geladenen und an der Gefäßwand adsorbierten Polycarboxylat-Molekülen und dem positiv geladenen Gegenpolyelektrolyt kommt es zur Bildung eines Polyelektrolyt-Polyelektrolyt-Komplexes (siehe **Abbildung 99**). Im Verlauf der Titration sinkt das Strömungspotential in Richtung des IEP. Anhand des Verbrauchs der kationischen Poly-DADMAC-Lösung, der zum Erreichen des IEP benötigt wird, kann gemäß **Gleichung 35** die spezifische anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate berechnet werden.



**Abbildung 99:** Prinzip der Ladungsneutralisation durch Titration von kationischem Poly-DADMAC zur Polycarboxylat-Lösung

**Gleichung 35:**

$$\text{anionische Ladungsmenge} [\mu\text{eg} / \text{g}] = \frac{c_{\text{Titrationmittel}} [\text{eq} / \text{L}] \cdot V_{\text{Titrationmittel}} [\text{L}]}{m_{\text{Polycarboxylat}} [\text{g}]}$$

Eine Polyelektrolytkonzentration von 0,001 mol/L entspricht bei der verwendeten Poly-DADMAC-Lösung einer Ladungsmenge von 0,001 eq/L. Als Wirksubstanz wurde die Masse an Polymer in der zu vermessenden Probe verwendet. Die anionische Ladungsmenge wurde bei Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Probe mit der dynamischen Standardtitration (Methode 1 des Müttek-Geräts) bestimmt. Dazu wurden dialysierte Polycarboxylatlösungen (0,2 g/L) mit pH 7 und pH 12,6 ( $10^{-1,4}$  mol/L NaOH) hergestellt und anschließend 10 mL dieser Stammlösungen mit Poly-DADMAC-Lösung titriert. Zur experimentellen Bestimmung der anionischen Ladungsmenge im Zementleimfiltrat bzw. in den Lösungen bei pH 12,6 und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  wurde hingegen eine lineare Titration in 0,1 mL Schritten mit 20 Sekunden Wartezeit zwischen den Titrationsschritten gewählt (Methode 7). Dazu wurden zunächst Lösungen mit pH 12,6 ( $10^{-1,4}$  mol/L NaOH) und 1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  (3,675 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. Zementleimfiltrat von CEM I 32,5 R (Rohrdorf) bei w/z=0,5 frisch hergestellt und in diesen Lösungen eine Polymerkonzentration von 0,2 g/L eingestellt. Anschließend wurden diese Stammlösungen mit Poly-DADMAC-Lösung titriert. Über den volumetrischen Verbrauch an Poly-DADMAC-Lösung, der zum Erreichen des IEP des Strömungspotentials benötigt wird, wurde entsprechend **Gleichung 35** die anionische Ladungsmenge der Polymere berechnet.

**5.2.3. Fließmaßbestimmung**

Die Bestimmung des Fließmaßes erfolgte mit Hilfe eines mini slump-Tests. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (ca. 21°C). Zunächst wurde der w/z- bzw. w/ $\text{CaCO}_3$ -Wert ohne Zugabe von Fließmittel ermittelt, bei dem ein Fließmaß von  $18 \pm 0,5$  cm erreicht wird. Der bestimmte w/z-Wert betrug 0,435 und der w/ $\text{CaCO}_3$ -Wert 0,425. Dazu wurden 300 g des Feststoffes innerhalb von einer Minute in das in einer Kasserolle abgewogene Wasser eingestreut. Nach einer Sumpfzeit von einer Minute wurde die Suspension 2 Minuten intensiv mit einem Löffel gerührt. Die Suspension wurde anschließend in einen auf einer trockenen, ebenen Glasplatte stehenden Vicatring ( $h = 4$

cm, d (oben) = 7 cm, d (unten) = 8 cm) randgleich eingegossen. Der Ring wurde angehoben und nach 20 s wurde der Durchmesser der auseinander geflossenen Suspension an zwei senkrecht zueinander liegenden Achsen auf 0,1 cm genau bestimmt. Das arithmetische Mittel dieser beiden Messwerte stellt das Fließmaß in cm dar. Um die für ein Standardfließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Dosierung an Fließmittel zu ermitteln, wurde bei diesem w/z- bzw. w/CaCO<sub>3</sub>-Wert das Fließmaß in Anwesenheit von Fließmittel gemessen. Dazu wurden 130,5 mL entionisiertes Wasser (entspricht w/z=0,435) bzw. 127,5 mL entionisiertes Wasser bzw. 127,5 mL  $10^{-1,4}$  mol/L NaOH-Lösung (pH 12,6) bzw. 127,5 mL  $10^{-1,4}$  mol/L NaOH-Lösung mit 3,675 g/L CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (pH 12,6 + 1 g/L Ca<sup>2+</sup>) (entspricht w/CaCO<sub>3</sub>=0,425) mit dem Fließmittel in der entsprechenden Konzentration in der Kasserolle vorgelegt und 300 g des Feststoffes innerhalb von 1 Minute in die Lösung eingestreut. Nach der bereits oben beschriebenen Prozedur wurde anschließend das Fließmaß in cm bestimmt. Die für ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmittel-Dosierung entspricht der initialen Dosierung. Um die Fließwirkung über die Zeit zu ermitteln, wurde die Zementschlämme nach der ersten Messung des Fließmaßes vorsichtig und möglichst vollständig wieder in die Kasserolle gegossen und mit einem angefeuchteten Tuch abgedeckt. In Abständen von 10 Minuten wurde der Zementleim mit einem Löffel wiederum 2 Minuten intensiv gerührt und das Fließmaß erneut bestimmt. Diese Prozedur wurde über einen Zeitraum von 60 Minuten mehrfach durchgeführt. Die Fließmittel-Dosierung, mit der nach 30 Minuten Hydratationszeit ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm erreicht wird, entspricht der minimalen Dosierung.

#### 5.2.4. TOC-Bestimmung

Für die TOC-Bestimmung wurden in einem Zentrifugenglas 16 g Kalksteinmehl mit 6,8 mL Polymerstammlösung (pH 7, pH 12,6 und pH 12,6 + 1 g/L Ca<sup>2+</sup>) (w/CaCO<sub>3</sub>=0,425) bzw. 16 g Zement und 8 mL Polymerstammlösung (w/z=0,5) über 2 Minuten bei Raumtemperatur intensiv mit einem Wobbler (VWR) bei 2400 rpm durchmischt. Anschließend wurde die Suspension über 10 Minuten bei 8500 rpm (*Biofuge Primo R, Heraeus*) abzentrifugiert. Das Zentrifugat wurde abgetrennt, durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter filtriert und schließlich um den Faktor 15 mit verdünnter Salzsäure verdünnt. Die Polymerstammlösungen wurden in gleicher Weise verdünnt. Von diesen Referenzlösungen und den hergestellten Lösungen des Zentrifugats wurde der TOC-

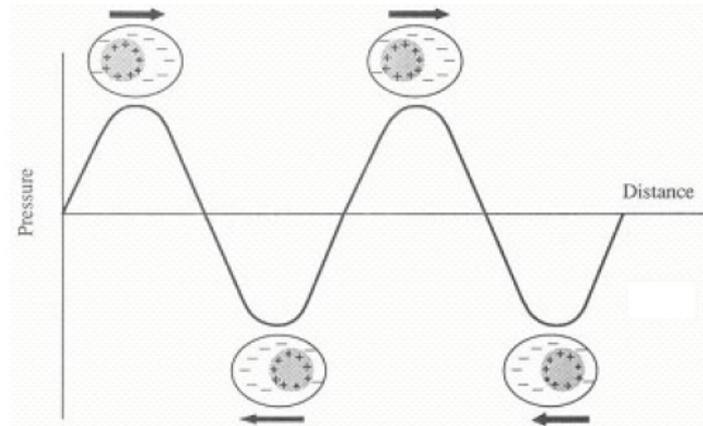
Gehalt bestimmt. Durch Differenzbildung der TOC-Werte von Referenz und Lösung des Zentrifugats wurde der Adsorptionsgrad in % bei gegebener Polymerdosierung berechnet. Ausgehend von diesem Wert kann bei gegebener Dosierung die adsorbierte Menge an Polymer in mg/g Feststoff berechnet werden. Im Falle der Zementleimsuspension muss zusätzlich der TOC-Wert der Blindprobe (Wasser+Zement) bestimmt und bei der Berechnung mitberücksichtigt werden, da z.B. organische Mahlhilfsstoffe im Zement enthalten sein können.

Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen bei höherer Temperatur (40°C, 60°C) wurde sowohl die Polymerstammlösung als auch das CaCO<sub>3</sub> in mit Parafilm luftdicht abgeschlossenen Zentrifugengläsern bei der entsprechenden Temperatur im Trockenschrank über 24 h temperiert. Anschließend wurde das Kalksteinmehl in die Polymerstammlösung gestreut und 2 Minuten intensiv mit einem Wobbler (VWR) bei 2400 rpm durchmischt. Dann wurde die Suspension bei 8500 rpm in der auf die entsprechende Temperatur vorgeheizten Zentrifuge 10 Minuten lang zentrifugiert. Die Bestimmung des TOC-Gehaltes der Probe erfolgte wie bereits beschrieben.

### 5.2.5. Zeta-Potential Messungen

Das Zeta-Potential wurde mittels elektroakustischer Meßmethode bestimmt. Diese Methode ermöglicht die Messung des Zeta-Potentials bei hohen Feststoffgehalten der Suspension. Bei dieser Methode wird ein oszillierendes elektrisches Feld angelegt. Es erzeugt eine elektroakustische Druckwelle in der Suspension, wodurch die Flüssigkeit in Bewegung versetzt wird. Trifft der Flüssigkeitsstrom auf Partikel, so bewegen sich diese relativ zu der sie umgebenden Lösung. Die diffuse Schicht wird an der Scherebene abgestreift. Dadurch wird die elektrochemische Doppelschicht polarisiert und ein Dipolmoment induziert. Durch die Summierung aller in der Suspension vorhandenen gleichgerichteten Dipole entsteht ein makroskopisch detektierbares elektrisches Feld. Es kann durch Anbringen zweier Elektroden am Amplitudenmaximum und -minimum der Druckwelle als CVI („colloidal vibration current“) detektiert werden (siehe **Abbildung 100**). Aus dem CVI kann bei bekannter Partikelgröße und Dichte des Feststoffes das Zeta-Potential berechnet werden. Das gemessene Signal („total vibration current“, TVI) setzt sich aus dem bereits beschriebenen CVI und dem „ion vibration current“ (IVI) zusammen.

Er wird von im Porenwasser enthaltenen Ionen hervorgerufen. Bei Systemen mit hoher Ionenstärke, beispielsweise dem Zementleim, ist dieser IVI nicht vernachlässigbar. Der IVI wird durch separate Hintergrundmessung des zusatzmittelfreien Zementleimfiltrates bestimmt. Um einen korrekten CVI-Wert zu erhalten, muss der IVI vom TVI subtrahiert werden.



**Abbildung 100:** Dipolbildung an Kolloidpartikeln bei Einwirkung einer Schallwelle [86]

Zur Bestimmung des ionischen Hintergrunds der Zementleimporenlösung wurden 350 g Zement und 175 mL entionisiertes Wasser 2 Minuten intensiv durchmischt. Die Suspension wurde anschließend über einen Blaubandfilter abfiltriert. Vom Filtrat der Suspension wurde schließlich der ionische Hintergrund bestimmt und bei nachfolgenden Messungen in der Zementleimsuspension von der Software automatisch abgezogen. Bei den  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen wurde wegen der wesentlich geringeren Ionenstärke der Porenlösung auf eine Messung des ionischen Hintergrunds verzichtet.

Zur Bestimmung des Zeta-Potentials in Suspension wurden 350 g  $\text{CaCO}_3$  bzw. Portlandzement innerhalb von einer Minute zu 175 mL entionisiertem Wasser ( $w/f = 0,5$ ) bzw. 350 g  $\text{CaCO}_3$  zu 148,75 mL entionisiertem Wasser bzw. zu 148,75 mL  $10^{-1,4}$  n NaOH-Lösung (pH 12,6) bzw. zu 148,75 mL  $10^{-1,4}$  n NaOH- und 3,675 g/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (1 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ ; pH 12,6) ( $w/\text{CaCO}_3 = 0,425$ ) hinzugefügt und 2 Minuten intensiv durchmischt. Die Zeta-Potential-Sonde, der Temperaturfühler, die pH-Elektrode und die Titrationseinheit wurden in die Suspension eingetaucht. Die Suspension wurde mit einem KPG-Rührer bei ca. 200 rpm während des Experimentes gerührt. Im Falle einer Polymertitration zur Suspension wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von ca.

3-5 M.-% von einer Bürette in die Suspension titriert und das Zeta-Potential in Abhängigkeit von der Polymerdosierung detektiert. Dazu wurde die Titrationseinstellung „mL“ im verwendeten Software-Programm verwendet. Die pH-Titration der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension erfolgte mit 0,1 mol/L NaOH-Lösung unter Verwendung der Titrationseinstellung „pH ramp“. Die Messung des Zeta-Potentials über die Zeit in Anwesenheit von Polymer erfolgte durch Hinzufügen von 350 g  $\text{CaCO}_3$  zu 148,75 mL Polymerlösung (pH 7) über eine Minute und anschließendem Durchmischen der Suspension über 2 Minuten. Das Zeta-Potential der Suspension wurde schließlich über 60 min mit der Titrationseinstellung „time“ bestimmt.

### 5.2.6. Charakterisierung des Kalksteinmehls

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der Allylether-MSA-Copolymere mit  $\text{CaCO}_3$ -Partikeln in wässriger Suspension wurde Kalksteinmehl der Firma *Schäfer* (Precal 18) verwendet. Dieses Kalksteinmehl zeichnet sich durch außerordentliche Reinheit (siehe **Tabelle 31**) sowie durch eine vergleichbare Partikelgröße wie Portlandzement aus. Die mittels Lasergranulometrie ermittelte durchschnittliche Partikelgröße beträgt 9,71  $\mu\text{m}$ . Die spezifische Oberfläche des Kalksteinmehls wurde sowohl nach *Blaine* als auch über die BET-Methode bestimmt. Die BET-Oberfläche beträgt 0,488  $\text{m}^2/\text{g}$ . Der *Blaine*-Wert war 0,345  $\text{m}^2/\text{g}$ . Für die Dichte des Kalksteinmehls wurde 2,74  $\text{g}/\text{cm}^3$  ermittelt.

**Tabelle 31:** Reinheit und oxidische Zusammensetzung des verwendeten Kalksteinmehls "Precal 18" der Firma *Schäfer* (Herstellerangaben)

Oxidische Zusammensetzung	Anteil [M.-%]
$\text{CaCO}_3$	98,5
CaO	55,2
MgO	0,6
$\text{SiO}_2$	0,5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,2

Der gemessene pH-Wert der nativen Kalksteinmehlsuspension ( $w/\text{CaCO}_3=0,425$ ) betrug pH 9. Die Calciumkonzentration in der Kalksteinmehlporenlösung wurde mittels AAS

bestimmt und betrug ca. 25 mg/L. Über einen Zeitraum von 60 Minuten war kaum eine Veränderung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Porenlösung der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension zu beobachten.

### 5.2.7. Charakterisierung des Portlandzements

Für die Untersuchungen wurde Portlandzement CEM I 32,5 R der Firma *Heidelberger Zement* aus der Produktionsanlage in Rohrdorf (Oberbayern) verwendet. Die über XRD und anschließende *Rietveld*-Analyse ermittelte Phasenzusammensetzung ist in **Tabelle 32** dargestellt. Die oxidische Zusammensetzung des Zementes wurde mittels RFA-Analyse ermittelt und mit werkseigenen Angaben in **Tabelle 33** verglichen. Die Werte stimmen gut überein.

**Tabelle 32:** Über XRD und *Rietveld*-Analyse ermittelte Phasenzusammensetzung des Zements CEM I 32,5 R (Rohrdorf)

Mineralische Phase	Anteil [%]
$\text{C}_3\text{S}$	58,0
$\text{C}_2\text{S}$	15,0
$\text{C}_3\text{A}$ (kubisch)	5,5
$\text{C}_3\text{A}$ (orthorhombisch)	2,9
$\text{C}_4\text{AF}$	9,0
Freikalk ( $\text{CaO}$ )*	1,5
Periklas ( $\text{MgO}$ )	2,7
Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	2,0
Halbhydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ )	1,4
Dihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	0,1
Arkanit ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	0,3
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	1,2
Quartz ( $\text{SiO}_2$ )	0,3
Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )	0

\* Bestimmung des Freikalkgehaltes nach *Franke* [208]

**Tabelle 33:** Oxidische Zusammensetzung des Zements CEM I 32,5 R (Rohrdorf)

Oxidische Zusammensetzung	Anteil [M.-%] (Angaben des Herstellers)	Anteil [M.-%] (Messung mittels RFA)
SiO <sub>2</sub>	20,1	20,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	5,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,3	3,2
CaO	64,1	61,0
MgO	3,2	3,4
SO <sub>3</sub>	3,3	3,1
K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O	0,7	0,7
TiO <sub>2</sub>	-	0,2
MnO	-	3,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,1

Die Korngrößenverteilung des CEM I 32,5 R wurde mittels Lasergranulometrie bestimmt. Die experimentell bestimmte durchschnittliche Partikelgröße ( $D_{50}$ ) betrug 15,04  $\mu\text{m}$ . Die Dichte des Portlandzements ist 3,14  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Die spezifische Oberfläche der Zementpartikel wurde sowohl nach *Blaine* als auch über die BET-Methode experimentell bestimmt. Zunächst wurde die spezifische Oberfläche des unhydratisierten Zements ermittelt. Die Messung der spezifischen Oberfläche der Zementpartikel in Suspension erfolgte nach unterschiedlichen Hydratationszeiten (direkt nach dem Anmischen der Suspension und in Abständen von 10 Minuten) über einen Zeitraum von 60 Minuten. Die Hydratation der Zementpartikel wurde jeweils mit Isopropanol abgestoppt. Die Zementleimsuspension wurde anschließend filtriert und der Filterkuchen weitere zwei Mal mit Isopropanol gewaschen und anschließend filtriert. Die teilweise hydratisierten Zementkörner wurden über zwei Tage im Trockenschrank bei 70°C getrocknet. Abschließend wurde die spezifische Oberfläche nach *Blaine* bzw. nach der BET-Methode bestimmt.

Zur Analyse der ionischen Zusammensetzung der Porenlösung des Zementleimfiltrats bei unterschiedlichen Hydratationszeiten wurde die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration mittels AAS und die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration über Ionenchromatographie bestimmt.

## 6. Anhang

### 6.1. Charakterisierung der Polycarboxylate mittels GPC

#### 6.1.1. Charakterisierung der Allylether-MSA-Copolymere

Die Charakterisierung der synthetisierten Polycarboxylate erfolgte mittels wässriger GPC (siehe Abschnitt 5.2.1). In den nachfolgenden **Abbildungen 101 bis 113** sind die Chromatogramme aller synthetisierten Allylether-MSA-Copolymere zusammengefasst. Die blaue Kurve beschreibt den RI (refractive index, Brechungsindex). Mit Hilfe des RI kann der Umsatz und die Wiederfindungsrate des Polymers ermittelt werden. Die Intensität des RI-Signals ist direkt proportional zur Konzentration des Polymers bzw. des Monomers in der Probe. Die roten Kurven werden mittels Lichtstreuendetektor ermittelt. Dabei ist zwischen dynamischer Lichtstreuung (punktierte Linie) und statischer Lichtstreuung (durchgezogene Linie) zu unterscheiden. Bei der statischen Lichtstreuung wird Licht durch die in der Lösung befindlichen Polymermoleküle über einen großen Winkelbereich gestreut. In der Winkelabhängigkeit des gestreuten Lichts liegt die Information, die in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden kann. Der in dieser Arbeit verwendete Lichtstreuendetektor kann das gestreute Licht im Winkel von 45°, 90° und 135° messen. Die mittels Lichtstreuendetektor ermittelten Signale sind direkt proportional zum Produkt aus molarer Masse und Konzentration. Folglich können hochmolekulare Polymeranteile selbst in geringen Konzentrationen noch detektiert werden.

Die Molmasse wird mit zunehmender Eluationszeit geringer. Nach einer Zeit von ca. 16 bis 24 Minuten wird der hochmolekulare polydisperse Polymeranteil, nach 23-25 Minuten das unverbrauchte Allylethermonomer (abhängig von Seitenkettenlänge), nach exakt 26 Minuten die unverbrauchte Maleinsäure und nach ca. 30 Minuten das Salz eluiert. Die Eluationszeit nimmt mit steigender Haupt- und Seitenkettenlänge der Copolymere folglich ab. Die Bestimmung der Molmassen der Copolymere erfolgte durch Integration des RI (refractive index) - Messsignals des Polymeranteils. Zusätzlich wurde das RI-Messsignal über den gesamten Bereich (Polymer- und Monomeranteil) integriert. Das Verhältnis aus der Massen-Wiederfindung für den Polymeranteil zur gesamten Massen-Wiederfindung entspricht der berechneten Polymerreinheit.

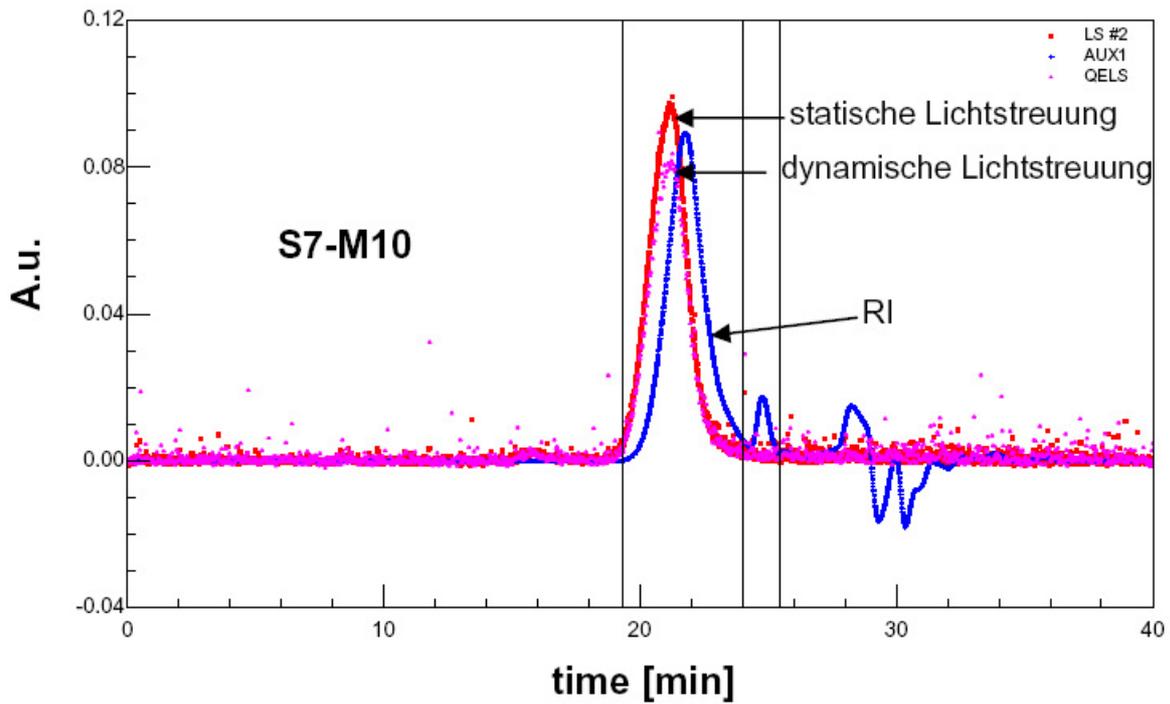


Abbildung 101: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S7-M10

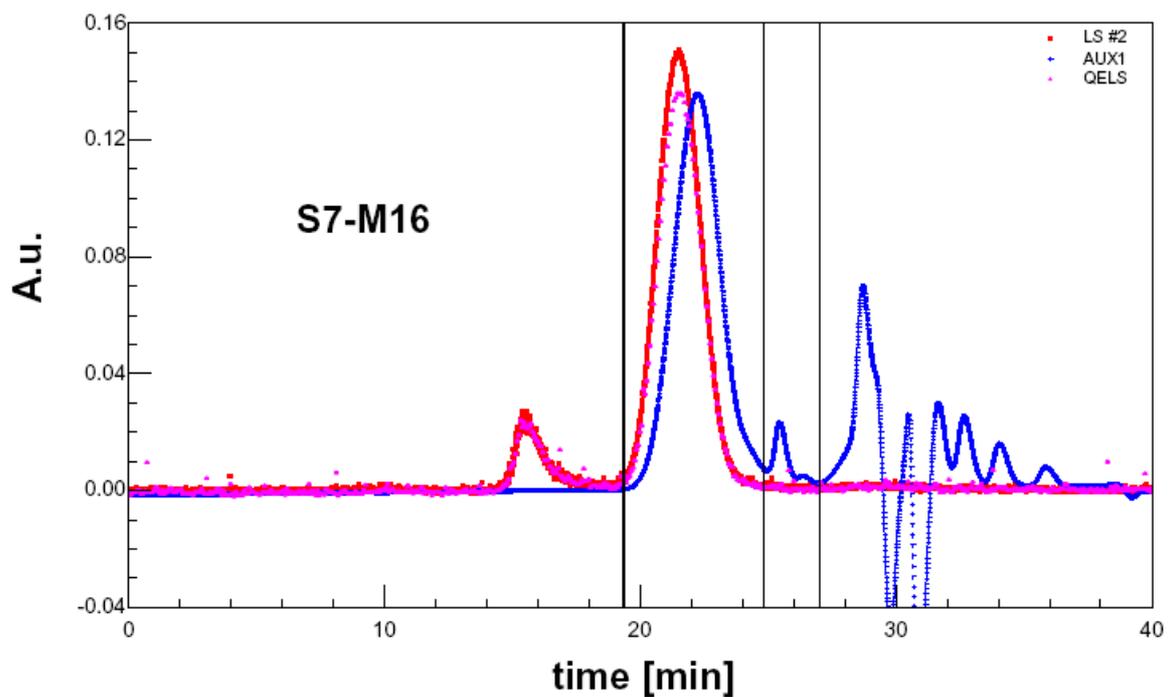


Abbildung 102: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S7-M16

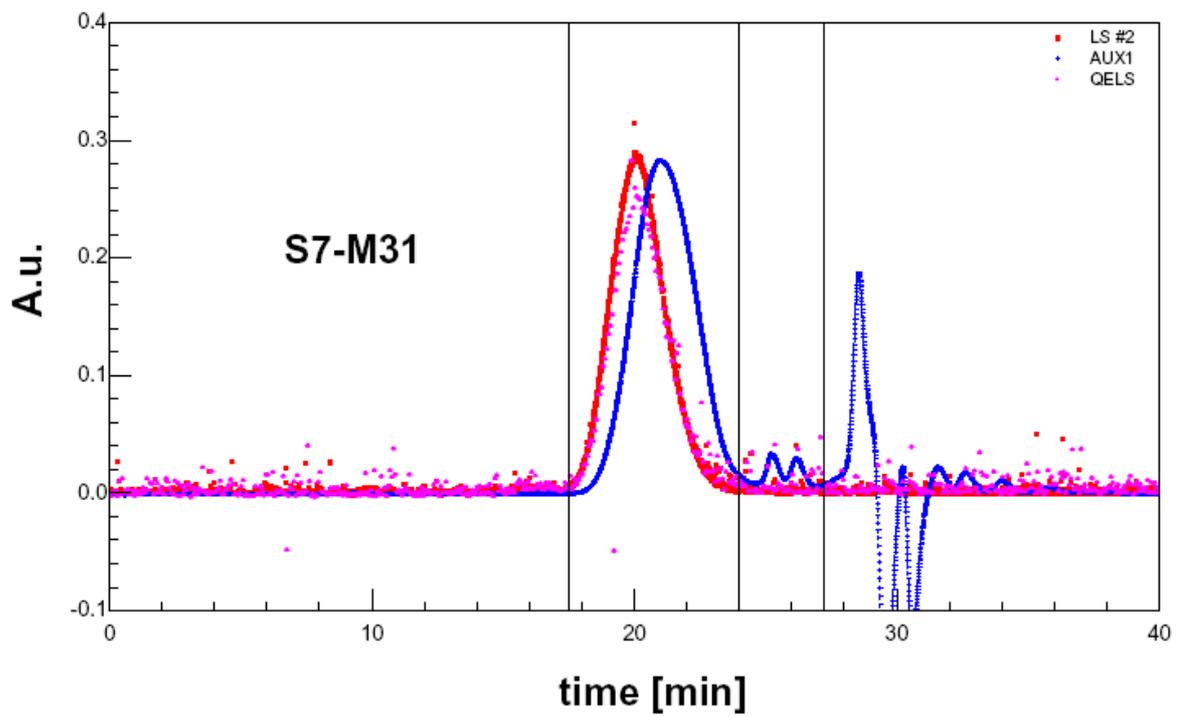


Abbildung 103: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S7-M31

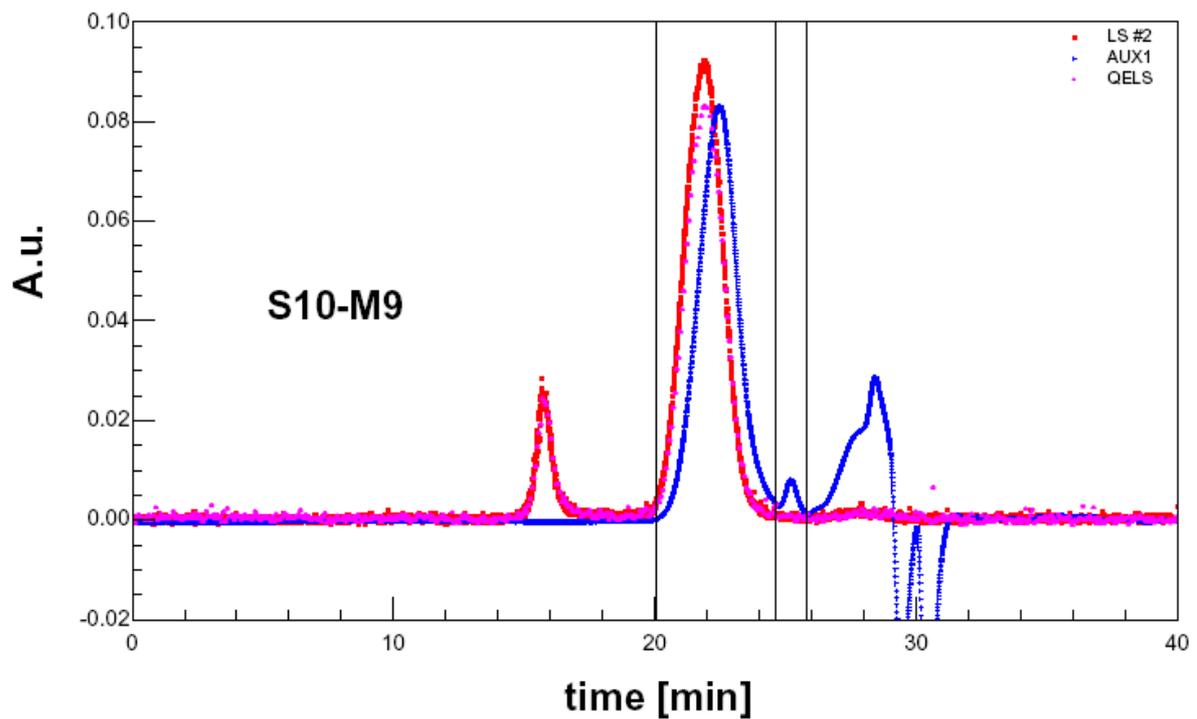


Abbildung 104: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S10-M9

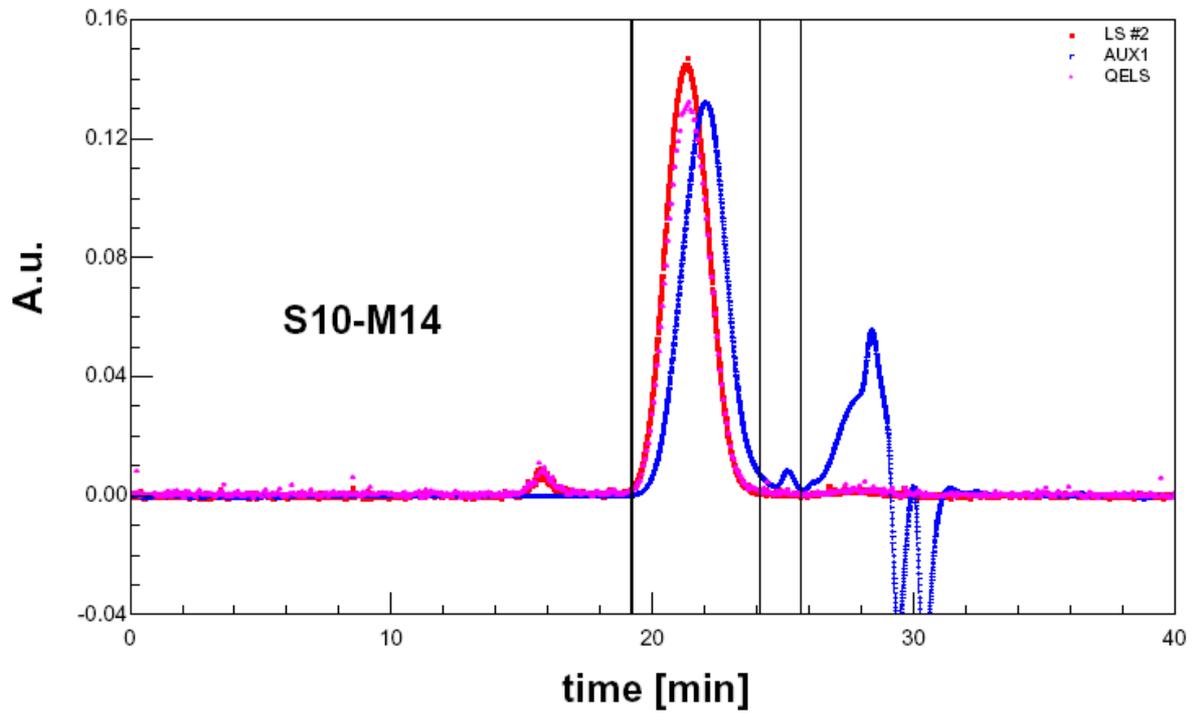


Abbildung 105: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S10-M14

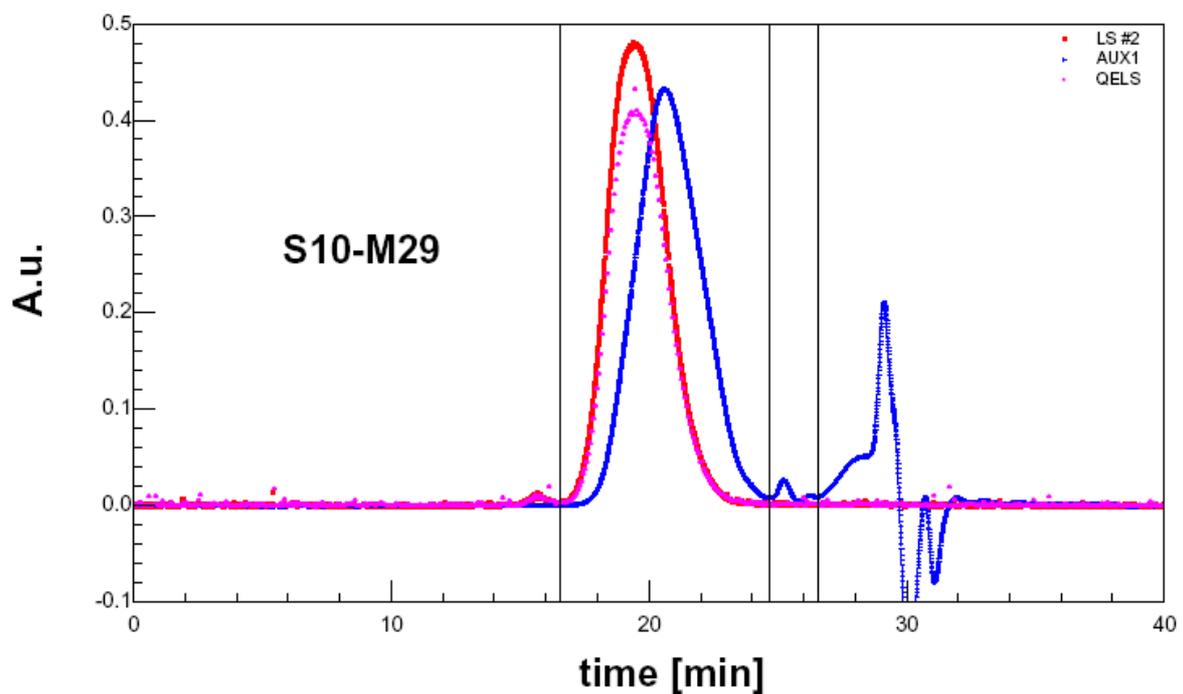


Abbildung 106: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S10-M29

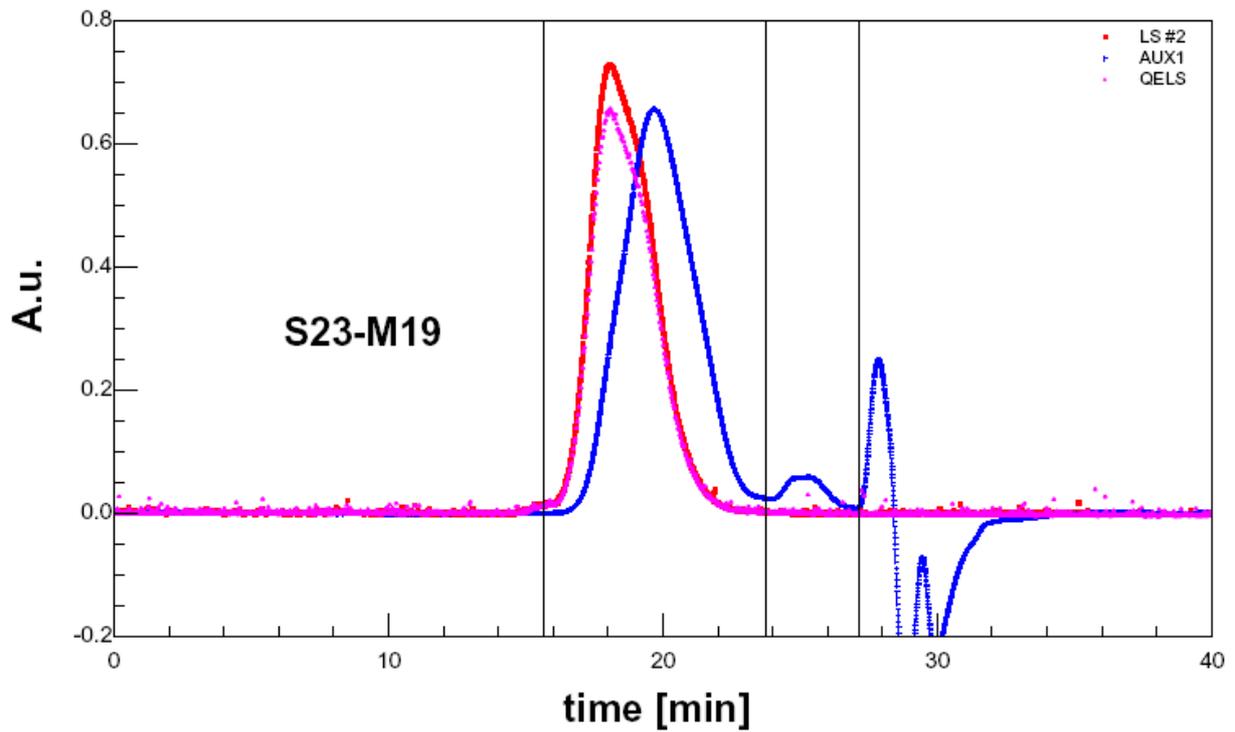


Abbildung 107: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S23-M19

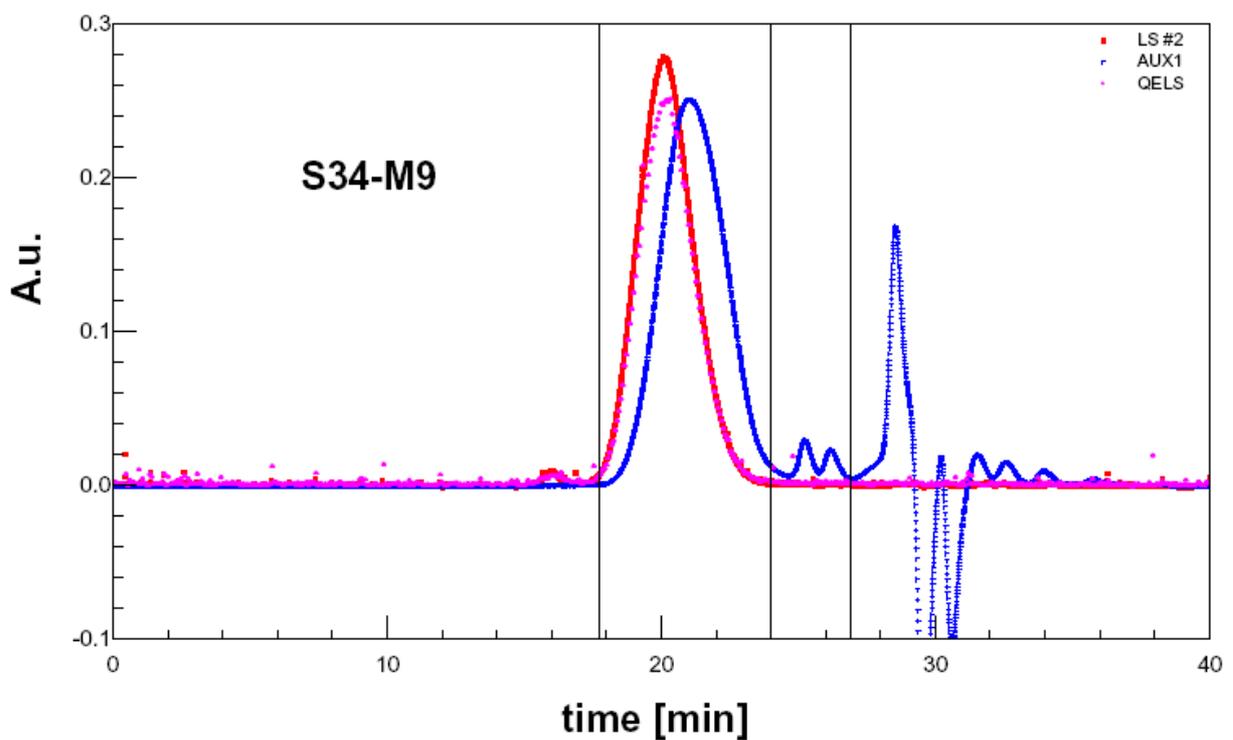


Abbildung 108: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S34-M9

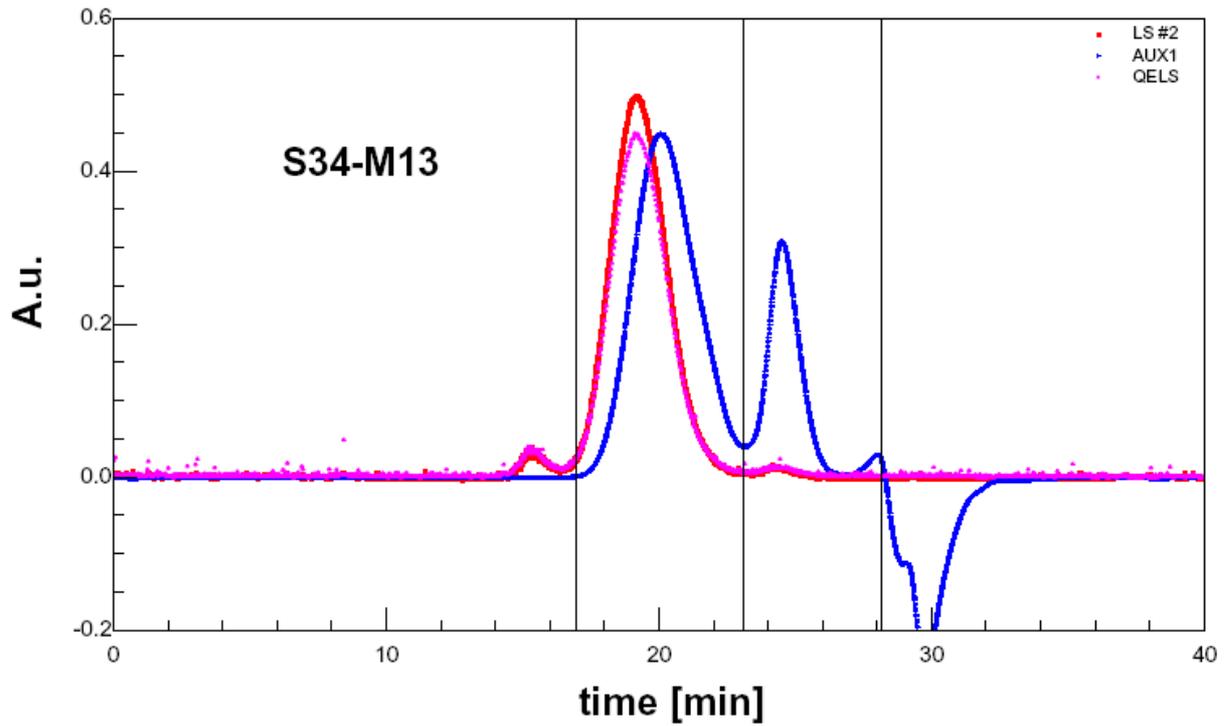


Abbildung 109: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S34-M13

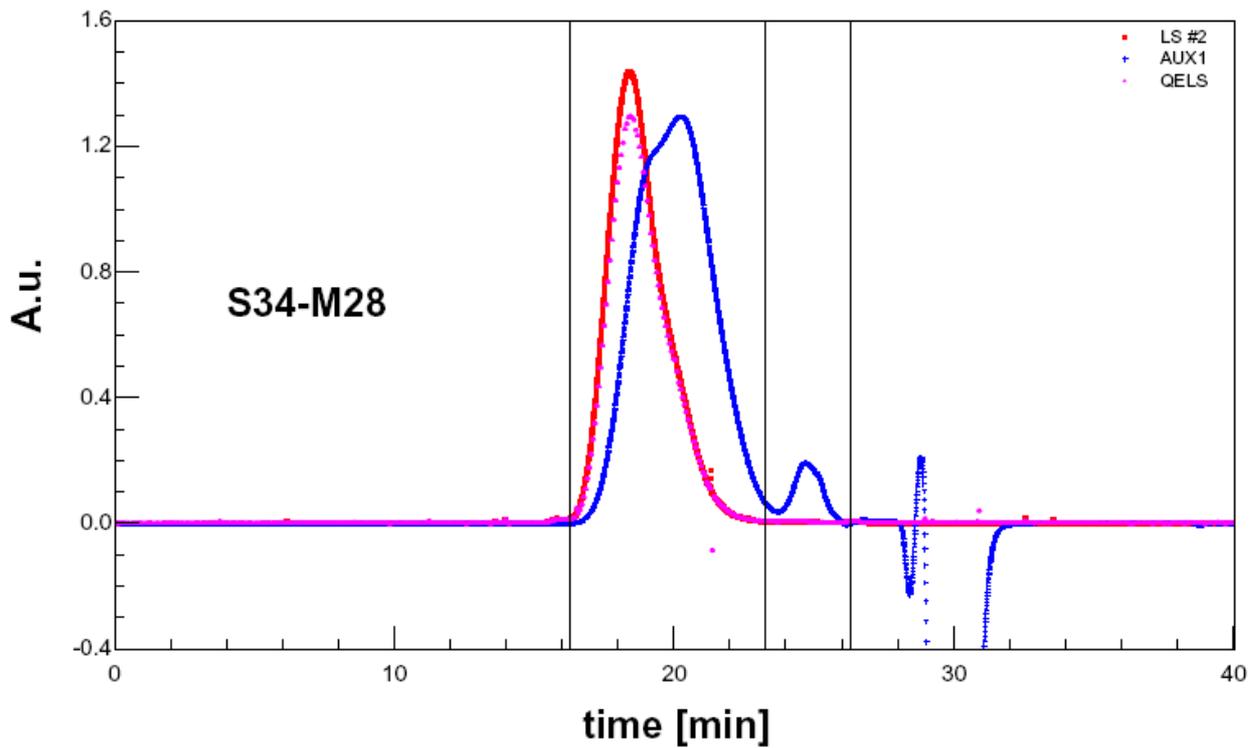


Abbildung 110: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S34-M28

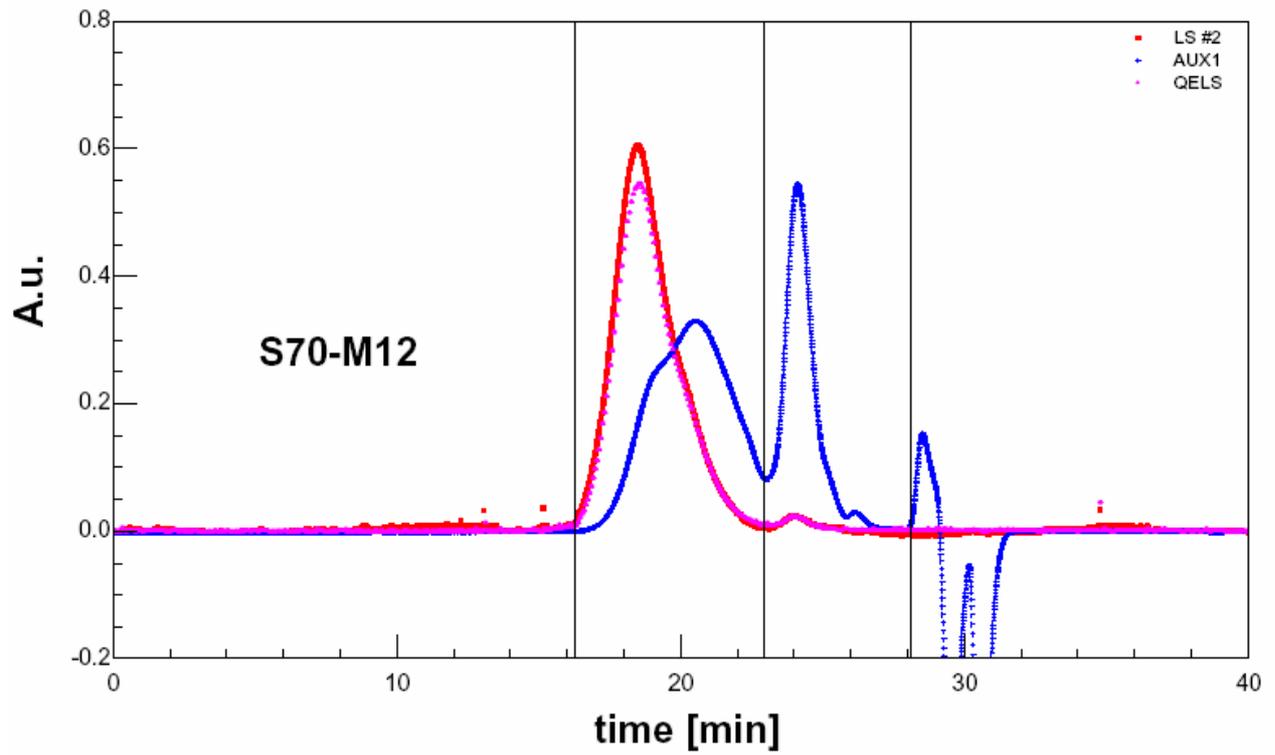


Abbildung 111: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S70-M12

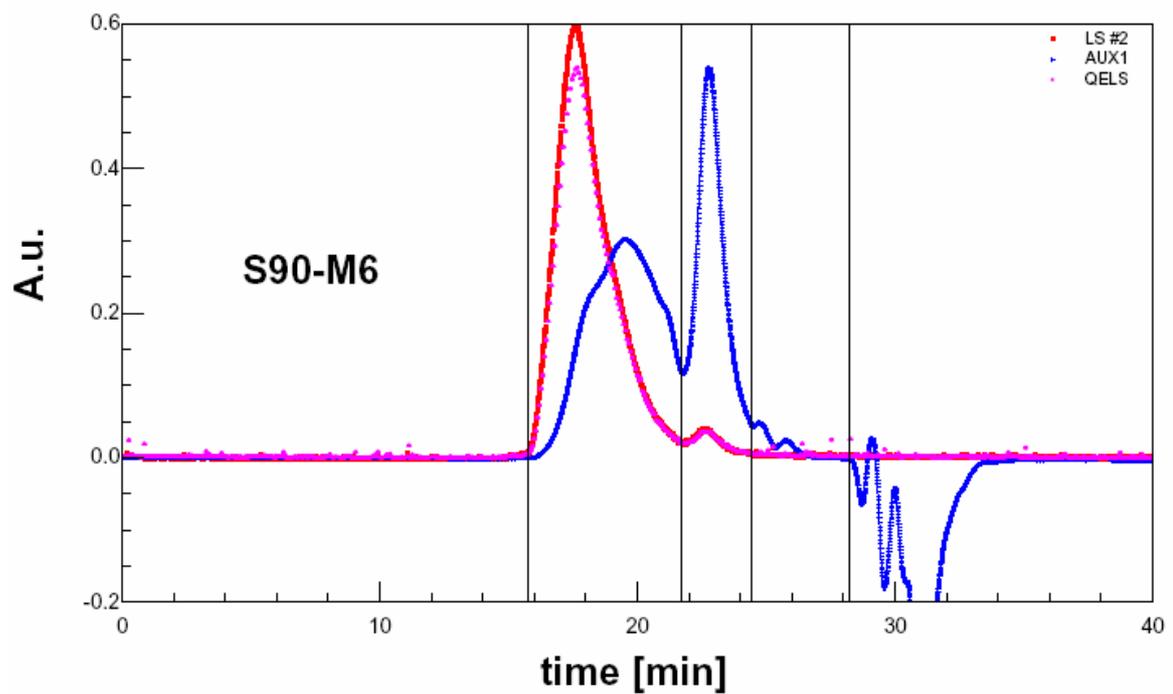


Abbildung 112: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S90-M6

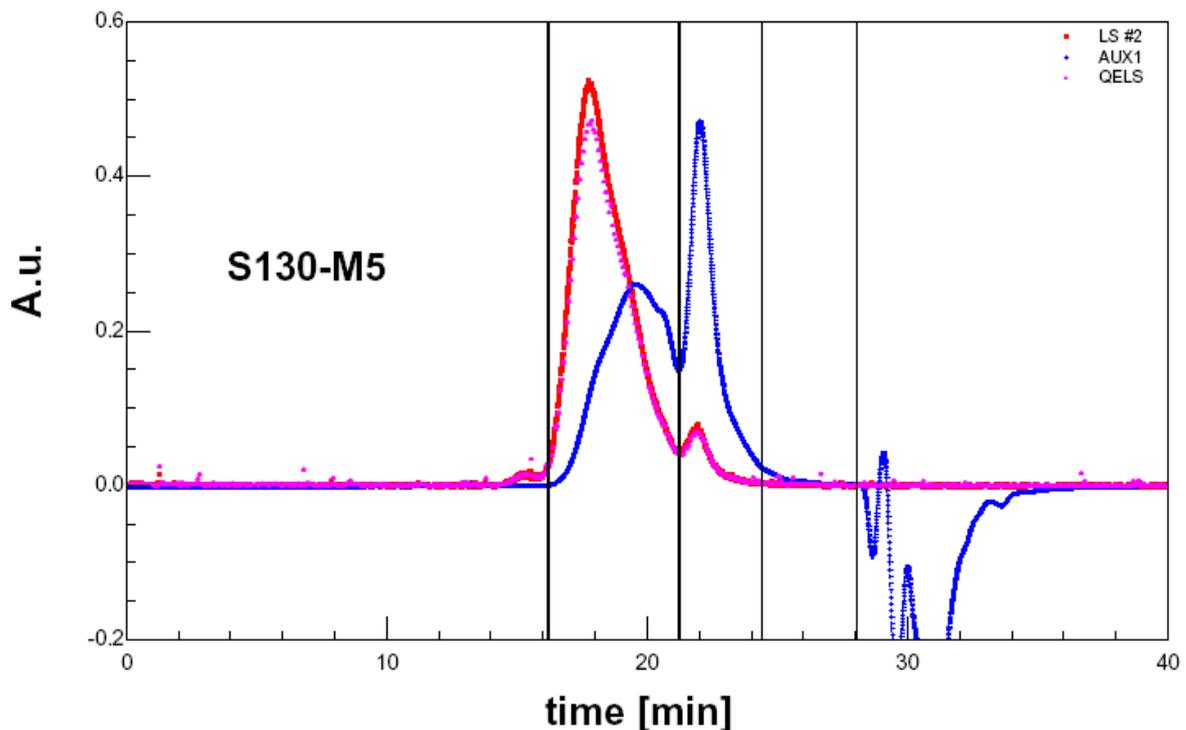


Abbildung 113: GPC-Chromatogramm des Allylether-MSA-Copolymers S130-M5

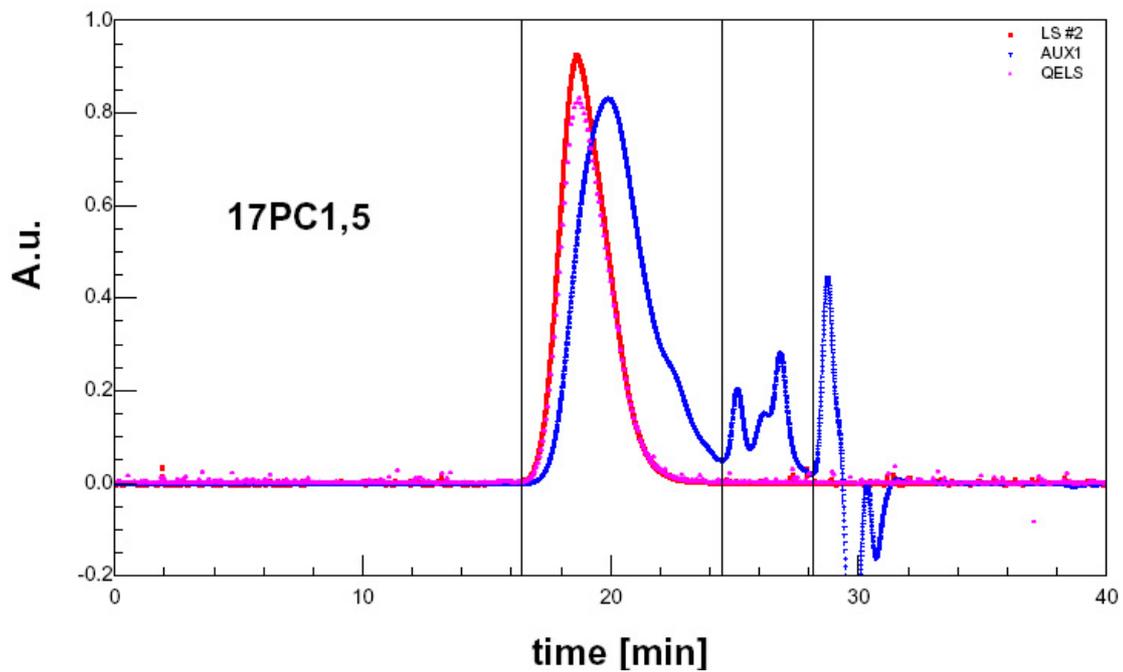
### 6.1.2. Charakterisierung der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere

Die Charakterisierung der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere erfolgte wie bereits in Abschnitt 6.1.1 beschrieben mittels wässriger GPC. In **Tabelle 34** sind die aus der GPC-Analytik erhaltenen polymerspezifischen Daten zusammengefasst.

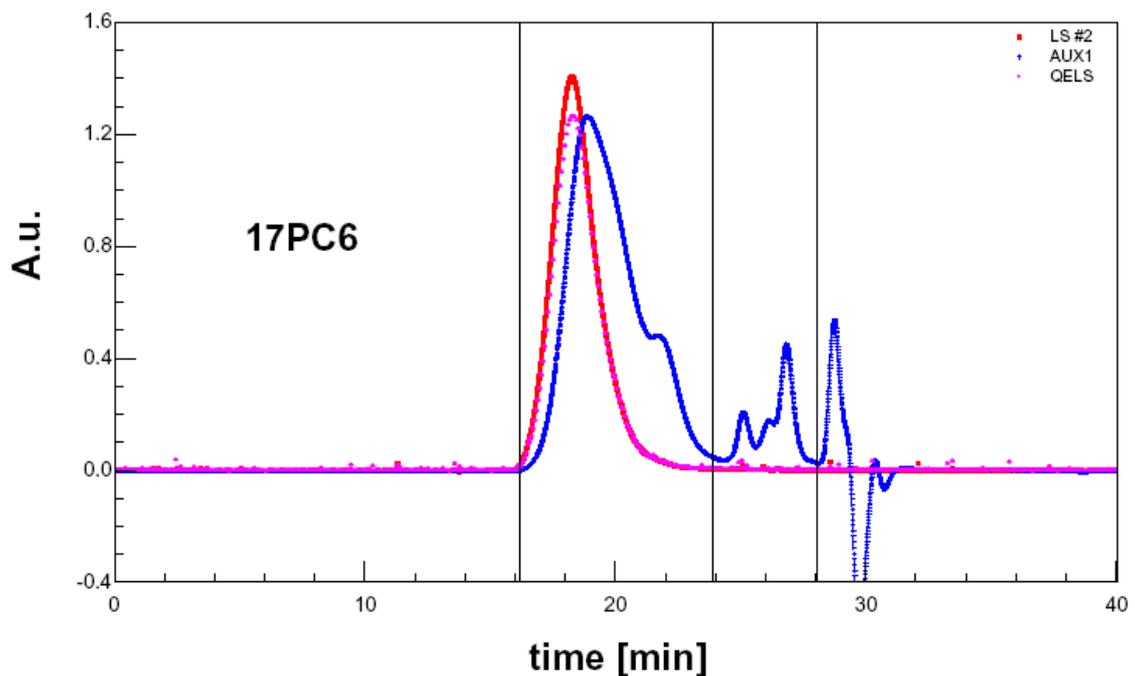
**Tabelle 34:** Zusammensetzung und polymerspezifische Daten der synthetisierten Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere

Copolymer	Molverh. MA: MPEG- MA-Ester	$n_{EO}$	$M_w$ [g/mol]	$M_n$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Polymer- reinheit [M.-%]
17PC6	6:1	17	136.000	28.210	4,8	87,8
17PC1,5	1,5:1	17	102.400	21.670	4,7	86,4
45PC6	6:1	45	149.700	28.910	5,2	84,7
45PC1,5	1,5:1	45	157.100	33.910	4,6	86,4

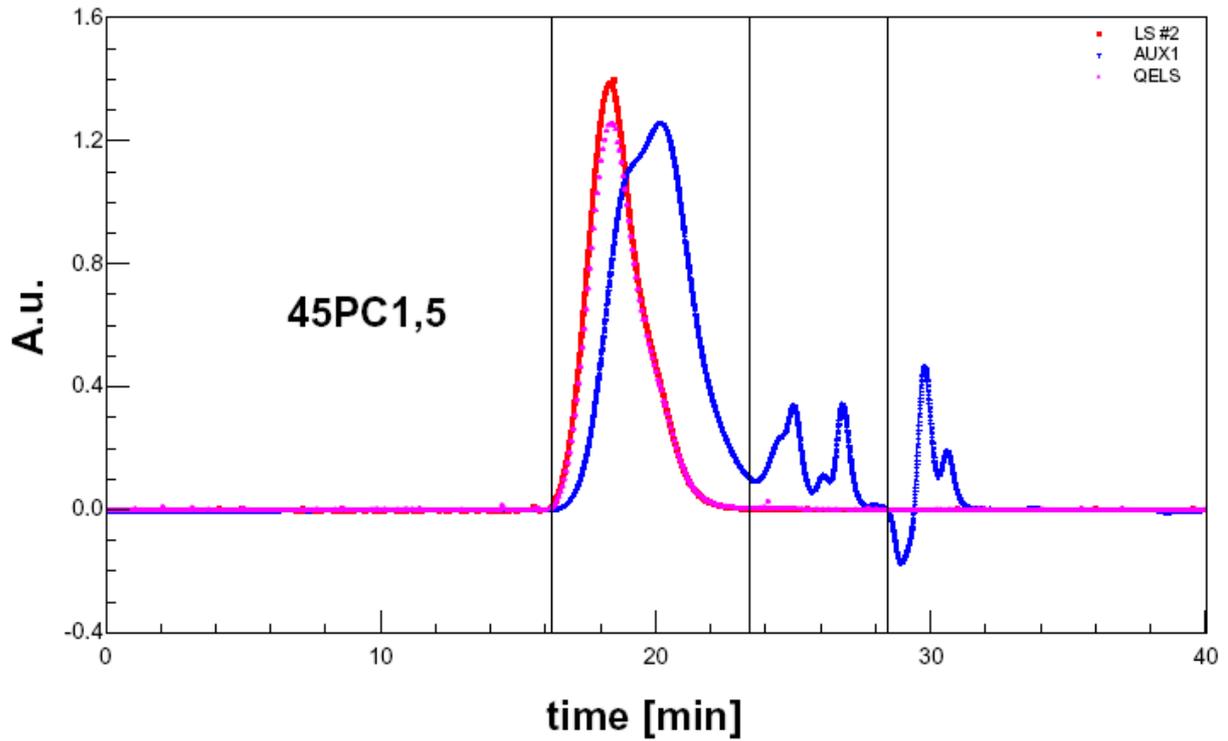
Die GPC-Chromatogramme der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Copolymere sind in den **Abbildungen 114 bis 117** dargestellt.



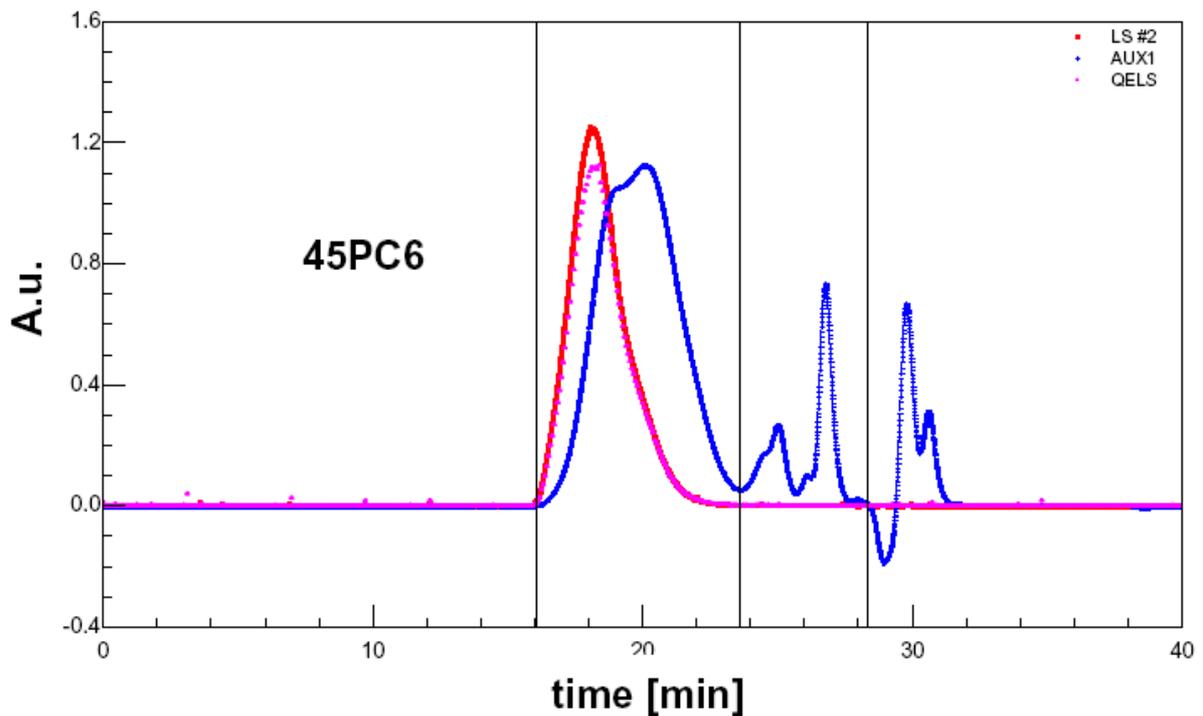
**Abbildung 114:** GPC-Chromatogramm des Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymers 17PC1,5



**Abbildung 115:** GPC-Chromatogramm des Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymers 17PC6



**Abbildung 116:** GPC-Chromatogramm des Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymers 45PC1,5



**Abbildung 117:** GPC-Chromatogramm des Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymers 45PC6

## 6.2. Berechnung der Lösungsstruktur der Allylether-MSA-Copolymere

### 6.2.1. Berechnung über das Modell nach Gay

Die aus der GPC-Analytik ermittelten zahlenmittleren Molmassen der Allylether-MSA-Copolymere ( $M_n$ ) wurden für die Berechnung der Lösungsstruktur anhand des Modells nach Gay verwendet. Als Beispiel soll nachfolgend die Berechnung der Lösungsstruktur des PC S7-M31 erläutert werden. Die zahlenmittlere Molmasse dieses Polymers beträgt 15.310 Da. Die molare Masse eines Polymersegments, bestehend aus dem Allylether-Monomer mit 7 EO-Einheiten und Maleinsäure ist 494 Da. Gemäß **Gleichung 26** besteht das Polymer folglich aus  $15.310 \text{ Da} : 494 \text{ Da} = 31$  Segmenten. Die Anzahl an EO-Einheiten dieses Polymers ist 7. Anhand der in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Kriterien zur Zuordnung der Molekülstruktur von Kammpolymeren zu einer bestimmten Lösungsstruktur gilt:

- FBW ("flexible backbone worm" - Regime) ( $N < S < N^3$ )
- SBW („stretched backbone worm"- Regime) ( $N^3 < S ; M > N ; n_c < M$ )
- SBS („stretched backbone star"- Regime) ( $N^3 < S ; M > N ; n_c = M$ )

Der Parameter N beschreibt die Anzahl an Monomeren pro Polymersegment und ist im Fall der alternierenden MSA-Allylether-Copolymere gleich 2 (Allylether-Monomer und MSA). Für das Polymer S7-M31 gilt folglich:

FBW:  $N < S < N^3 \rightarrow 2 < 7 < 8$ : Dieses Kriterium ist erfüllt.

SBW/SBS:  $N^3 < S ; M > N \rightarrow 8 < 7 ; 31 > 2$ : Das Kriterium ist nicht erfüllt.

Dem PC S7-M31 ist folglich eine FBW-Lösungsstruktur zuzuordnen.

Der Parameter  $n_c$  beschreibt die Anzahl an Segmenten bzw. die Anzahl an Seitenketten pro „Blob“. Sind alle Polymersegmente in einem „Blob“ enthalten ( $n_c = M$ ), besitzt das Kammpolymer eine sternförmige Lösungsstruktur. Laut Gay berechnet sich  $n_c$  über das *Flory-Huggins-Modell* bei gegebener Lösungsstruktur mit Hilfe der **Gleichungen 36 bis 38**:

**Gleichung 36:**  $n_c = \sqrt{\frac{S}{N}}$  (FBW)

**Gleichung 37:**  $n_c = \left( \frac{S}{(N)^{\frac{5}{3}}} \right)^{\frac{3}{4}}$  (SBW)

**Gleichung 38:**  $n_c = M$  (SBS)

Für PC S7-M31 (FBW-Lösungsstruktur) folgt:  $n_c = (7/2)^{1/2} = 1,87$ . Dies bedeutet: ein „Blob“ des Polymerrückgrats von S7-M31 besteht aus durchschnittlich 1,87 PEO-Seitenketten.

Die Anzahl an „Blobs“ der Polymerhauptkette ( $n_B$ ) lässt sich, unabhängig von der Lösungsstruktur, mittels **Gleichung 39** berechnen.

**Gleichung 39:**  $n_B = \frac{M}{n_c}$

Für das Copolymer PC S7-M31 ergibt sich folglich:  $n_B = 31 : 1,87 = 16,6$ . S7-M31 ist demnach aus ca. 17 „Blobs“ zusammengesetzt. Anschließend kann der Gyrationradius des Makromoleküls und eines „Blobs“ über die bereits beschriebenen Gleichungen in **Tabelle 2** berechnet werden. Da PC S7-M31 der FBS-Lösungsstruktur zugeordnet werden konnte, gilt entsprechend **Tabelle 2**:

$$R_g = a M^{3/5} S^{2/5} N^{1/5} = a \cdot 31^{(3/5)} \cdot 7^{(2/5)} \cdot 2^{(1/5)} = 19,6 \cdot a$$

$$R_b = a S^{7/10} N^{-1/10} = a \cdot 7^{(7/10)} \cdot 2^{(-1/10)} = 3,6 \cdot a$$

Nach *Borget* beträgt die Länge einer EO-Einheit  $a = 0,359$  nm und laut *Ohta* 0,2786 nm.

Im Fall einer gestreckten Seitenkette nach *Borget* ergibt sich demnach ein Gyrationradius von PC S7-M31 von  $R_g = 19,6 \cdot a = 19,6 \cdot 0,359$  nm = 7,0 nm. Der Radius eines „Blobs“ von PC S7-M31 beträgt  $R_b = 3,6 \cdot a = 3,6 \cdot 0,359$  nm = 1,3 nm. Anhand

dieser berechneten polymerspezifischen Parameter kann die Lösungsstruktur der Copolymere maßstabsgetreu schematisch gezeichnet werden (siehe **Abbildung 39**).

Zusammenfassend sind die berechneten polymerspezifischen Parameter der Allylether-MSA-Copolymere entsprechend dem Modell nach Gay in **Tabelle 35** dargestellt.

**Tabelle 35:** Berechnete polymerspezifische Parameter der Allylether-MSA-Copolymere nach Gay

Polymer	Lösungsstruktur	S	M	$n_c$	$n_b$	$R_b$ (Borget) [nm]	$R_b$ (Ohta) [nm]	$R_g$ (Borget) [nm]	$R_g$ (Ohta) [nm]
S7-M10	FBW	7	9,5	1,9	5,1	1,3	1,0	3,5	2,7
S7-M16	FBW	7	15,7	1,9	8,4	1,3	1,0	4,7	3,6
S7-M31	FBW	7	31,0	1,9	16,6	1,3	1,0	7,0	5,5
S10-M9	SBW	10	9,0	2,4	3,8	1,7	1,3	3,8	2,9
S10-M14	SBW	10	14,3	2,4	6,0	1,7	1,3	5,0	3,9
S10-M29	SBW	10	29,3	2,4	12,4	1,7	1,3	7,7	6,0
S10-M48	SBW	10	48,1	2,4	20,3	1,7	1,3	10,3	8,0
S23-M19	SBW	23	18,7	4,4	4,2	3,2	2,5	7,5	5,8
S34-M9	SBW	34	9,1	5,9	1,5	4,3	3,3	5,5	4,3
S34-M13	SBW	34	12,7	5,9	2,1	4,3	3,3	6,7	5,2
S34-M16	SBW	34	15,9	5,9	2,7	4,3	3,3	7,7	6,0
S70-M12	SBW	70	11,6	10,2	1,1	7,3	5,7	7,9	6,1
S90-M6	SBS	90	6,0	6,0	1,0	4,3	3,4	7,6	5,9
S130-M5	SBS	130	4,8	4,8	1,0	3,4	2,7	9,1	7,1

### 6.2.2. Berechnung des *Burchard*-Parameters

Der *Burchard*-Parameter (auch  $\rho$ -Parameter genannt) beschreibt das Verhältnis von z-mittlerem Gyrationradius ( $R_{g(z)}$ ) zu hydrodynamischem Radius von Polymeren (siehe Abschnitt 2.2.3) und wird gemäß **Gleichung 40** berechnet.

**Gleichung 40:** 
$$\rho = \frac{R_{g(z)}}{R_h}$$

Die Messung des z-mittleren Gyrationradius über dynamische Lichtstreuung war bei den synthetisierten Allylether-MSA-Copolymeren wegen ihrer geringen Größe nicht möglich (siehe Abschnitt 3.1.2). Aus diesem Grund wurde der Gyrationradius der Polymere über die z-mittlere Molmasse anhand des Modells nach *Gay* bestimmt (siehe Abschnitt 6.2.1). Dazu wurde zunächst die Anzahl an Polymersegmenten  $M(z)$  in der Hauptkette über die zentrifugenmittlere Molmasse der Copolymere berechnet (vgl. **Gleichung 26**). Anschließend wurde über die Gleichungen in **Tabelle 2** der z-mittlere Gyrationradius der Copolymere bestimmt. Der *Burchard*-Parameter wurde schließlich durch Einsetzen des berechneten z-mittleren Gyrationradius und des aus der GPC-Analytik erhaltenen hydrodynamischen Radius der Copolymere in **Gleichung 40** berechnet.

Im Folgenden ist die Berechnung des *Burchard*-Parameters am Beispiel von PC S7-M31 beschrieben: Die aus der GPC-Analytik erhaltene zentrifugenmittlere Molmasse ( $M_z$ ) von PC S7-M31 beträgt 78.800 Da. Die molare Masse eines Polymersegments, bestehend aus dem Allylether-Monomer mit 7 EO-Einheiten und Maleinsäure ist 494 Da. Daraus folgt für die Anzahl an Polymersegmenten:

$$M(z) = 78.800 \text{ Da} : 494 \text{ Da} = 159,5.$$

Da PC S7-M31 der FBS-Lösungsstruktur zugeordnet werden konnte, gilt entsprechend **Tabelle 2**:

$$R_{g(z)} = a (M(z))^{3/5} S^{2/5} N^{1/5} = a \cdot 159,5^{(3/5)} \cdot 7^{(2/5)} \cdot 2^{(1/5)} = 52,5 \cdot a$$

Nach *Borget* beträgt die Länge einer EO-Einheit  $a = 0,359 \text{ nm}$  und laut *Ohta*  $0,2786 \text{ nm}$ .

Im Fall einer gestreckten Seitenkette nach *Borget* ergibt sich demnach ein z-mittlerer Gyrationradius von PC S7-M31 von  $R_{g(z)} = 52,5 \cdot a = 52,5 \cdot 0,359 \text{ nm} = 18,8 \text{ nm}$ . Der aus der GPC-Analytik ermittelte hydrodynamische Radius dieses Polymers betrug  $6,5 \text{ nm}$ . Somit folgt für den *Burchard*-Parameter gemäß **Gleichung 40**:

$$\rho (\text{S7-M31}) = R_{g(z)} / R_h = 18,8 \text{ nm} / 6,5 \text{ nm} = 2,9.$$

Gemäß **Tabelle 3** handelt es sich bei PC S7-M31 folglich um ein Polymer mit steifen Ketten.

In **Tabelle 36** sind zusammenfassend die hydrodynamischen Radien und z-mittleren Molmassen und die daraus berechneten z-mittleren Gyrationradien und *Burchard*-Parameter der Allylether-MSA-Copolymere dargestellt.

**Tabelle 36:** Burchard-Parameter der Allylether-MSA-Copolymere, berechnet über die z-mittlere Molmasse und den mittels GPC erhaltenen hydrodynamischen Radius der Copolymere

Polymer	$M_z$ [Da]	$M(z)$	$R_h$ [nm]	$R_{g_z}(\text{Borget})$ [nm]	$\rho(\text{Borget})$	$R_{g_z}(\text{Ohta})$ [nm]	$\rho(\text{Ohta})$
S7-M10	27630	55,9	1,9	10,0	5,3	7,8	4,1
S7-M16	27040	54,7	3	9,9	3,3	7,7	2,6
S7-M31	78800	159,5	6,5	18,8	2,9	14,6	2,2
S10-M9	17380	27,8	2,1	7,4	3,5	5,8	2,8
S10-M14	28220	45,1	3,2	10,0	3,1	7,7	2,4
S10-M29	143500	229,2	6	26,4	4,4	20,5	3,4
S23-M19	272400	435,1	6,3	35,5	6,2	27,5	3,8
S34-M9	296400	247,4	7,3	14,5	4,9	11,3	2,3
S34-M13	77190	45,9	4,9	20,4	3,0	15,8	2,7
S34-M16	136100	80,9	5,8	23,2	3,5	18,0	2,0
S34-M28	168300	100,1	9	38,8	2,6	30,1	3,1
S70-M12	397400	236,3	9,6	29,9	4,0	23,2	2,2
S90-M6	347200	106,3	10,3	12,7	2,9	9,9	1,1
S130-M5	320100	77,2	9	13,3	1,1	10,3	1,1

## 6.3. Thermodynamische Berechnungen

### 6.3.1. Berechnung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$

Die experimentell ermittelten Adsorptionsisothermen sind in den **Abbildungen 118, 121** und **124** für die jeweiligen  $\text{CaCO}_3$ -Suspensionen dargestellt. Für die Berechnung der thermodynamischen Standardgrößen wurde die lineare *Langmuir*-Regression zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K$  und anschließende *Van't-Hoff*-Auftragung von  $\ln K$  gegen  $1/T$  verwendet (siehe Abschnitt 2.6.3.2).

$\Delta G_0$ ,  $\Delta H_0$  und  $\Delta S_0$  wurden für vier Polycarboxylate und ein NSF-Polykondensat in drei unterschiedlichen Porenlösungen der  $\text{CaCO}_3$ -Suspension nach der von *Bouhamed et al.* beschriebenen Methode bestimmt [29].

Zunächst erfolgte eine lineare *Langmuir*-Regression aus den zu jeder Temperatur und für jedes Polymer experimentell bestimmten Werten der Adsorptionsisothermen. Dabei wurde die aus den TOC-Messungen bestimmte Gleichgewichtskonzentration des Polymers in Lösung ( $C_{eq}$ ) gegen den Quotienten aus adsorbiertem zu nicht adsorbiertem Polymer ( $C_{eq}/Q_{ads}$ ) aufgetragen.  $Q_{ads}$  wird aus den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen erhalten.

Anschließend wurde die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante  $K$  über die **Gleichung 15** berechnet.  $Q_{max}$  wird aus den reziproken Steigungen der Regressionsgeraden berechnet (siehe **Gleichung 16**).  $b$  beschreibt den Schnittpunkt der Geraden mit der y-Achse. Bei bekanntem  $b$  und berechnetem  $Q_{max}$  kann entsprechend **Gleichung 17** die Gleichgewichtskonstante berechnet werden.

$$\text{Gleichung 15: } \frac{C_{eq}}{Q_{ads}} = \frac{C_{eq}}{Q_{max}} + \frac{1}{K Q_{max}}$$

$$\text{Gleichung 16: } a = \frac{1}{Q_{max}}$$

$$\text{Gleichung 17: } b = \frac{1}{K Q_{max}}$$

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante am Beispiel des Polycarboxylats S7-M31 bei Raumtemperatur (RT) und pH 9 soll im Folgenden als Beispiel beschrieben werden. Gemäß **Abbildung 119** ist die Steigung der Ausgleichsgeraden bei Raumtemperatur gleich  $a = 54,2 \cdot 10^6$ . Mit  $b = 271,26$ , ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante für S7-M31 bei RT und pH 9 von  $K(S7-M31)_{RT, pH 9} = (54,2 \cdot 10^6) : 271,26 = 2,0 \cdot 10^5$ . Durch die Auftragung von  $1/T$  gegen  $\ln K$  (= *Van't Hoff*-Auftragung) erhält man gemäß **Gleichung 18** eine Regressionsgerade mit der Steigung  $a = -\Delta H_0/R$  und dem Schnittpunkt mit der y-Achse  $b = \Delta S_0/R$  (siehe **Gleichung 19** und **Gleichung 20**).

$$\text{Gleichung 18: } \ln K = \frac{\Delta S_0}{R} - \frac{\Delta H_0}{RT}$$

$$\text{Gleichung 19: } a = -\frac{\Delta H_0}{R}$$

$$\text{Gleichung 20: } b = \frac{\Delta S_0}{R}$$

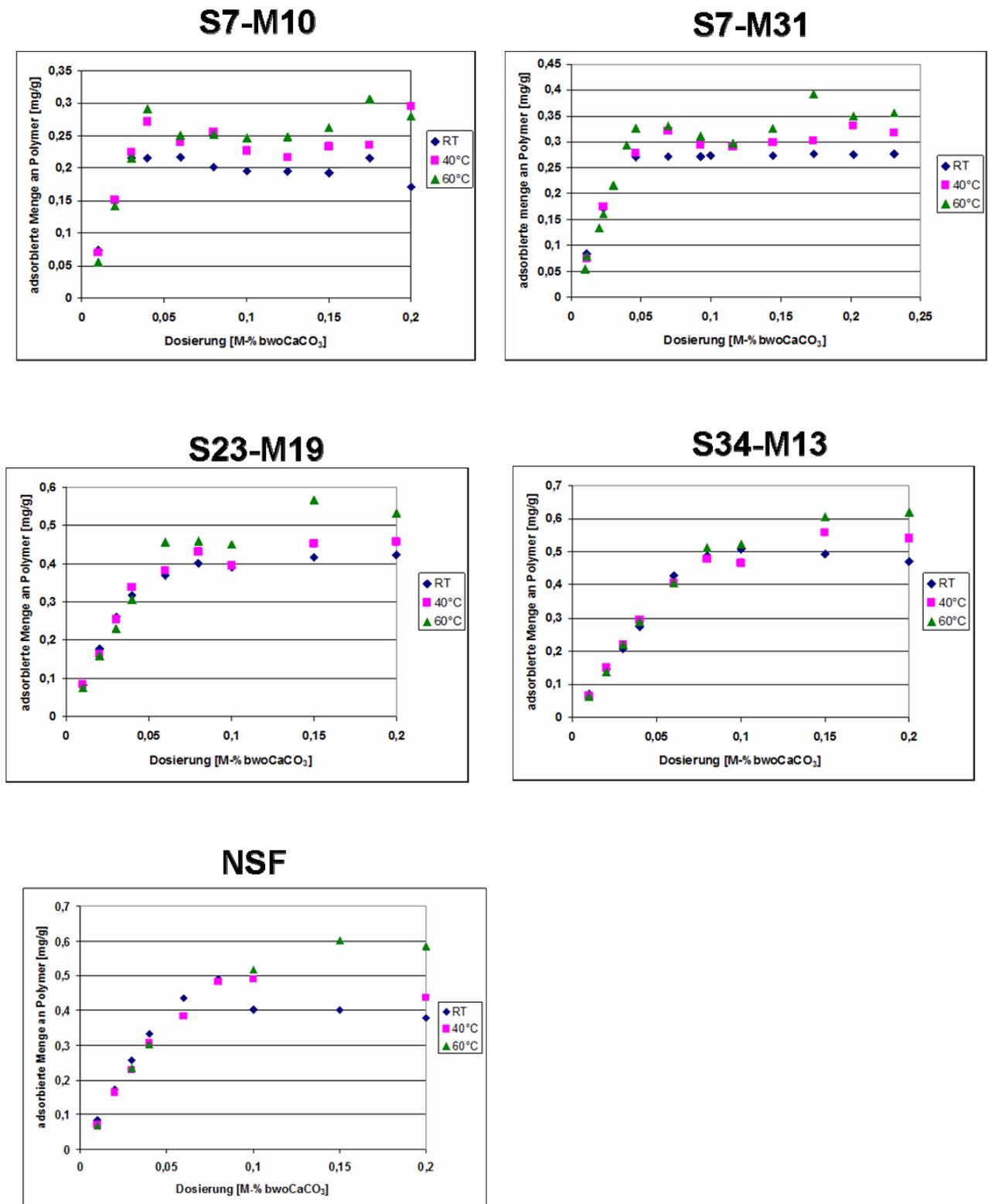
Für S7-M31 bei pH 9 (siehe **Abbildung 120**) wird  $\Delta H_0$  folgendermaßen berechnet:

$$\Delta H_0 (S7-M31)_{pH 9} = -a \cdot R = -3,11 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \text{ [J/mol]} = -25,9 \text{ [kJ/mol]}$$

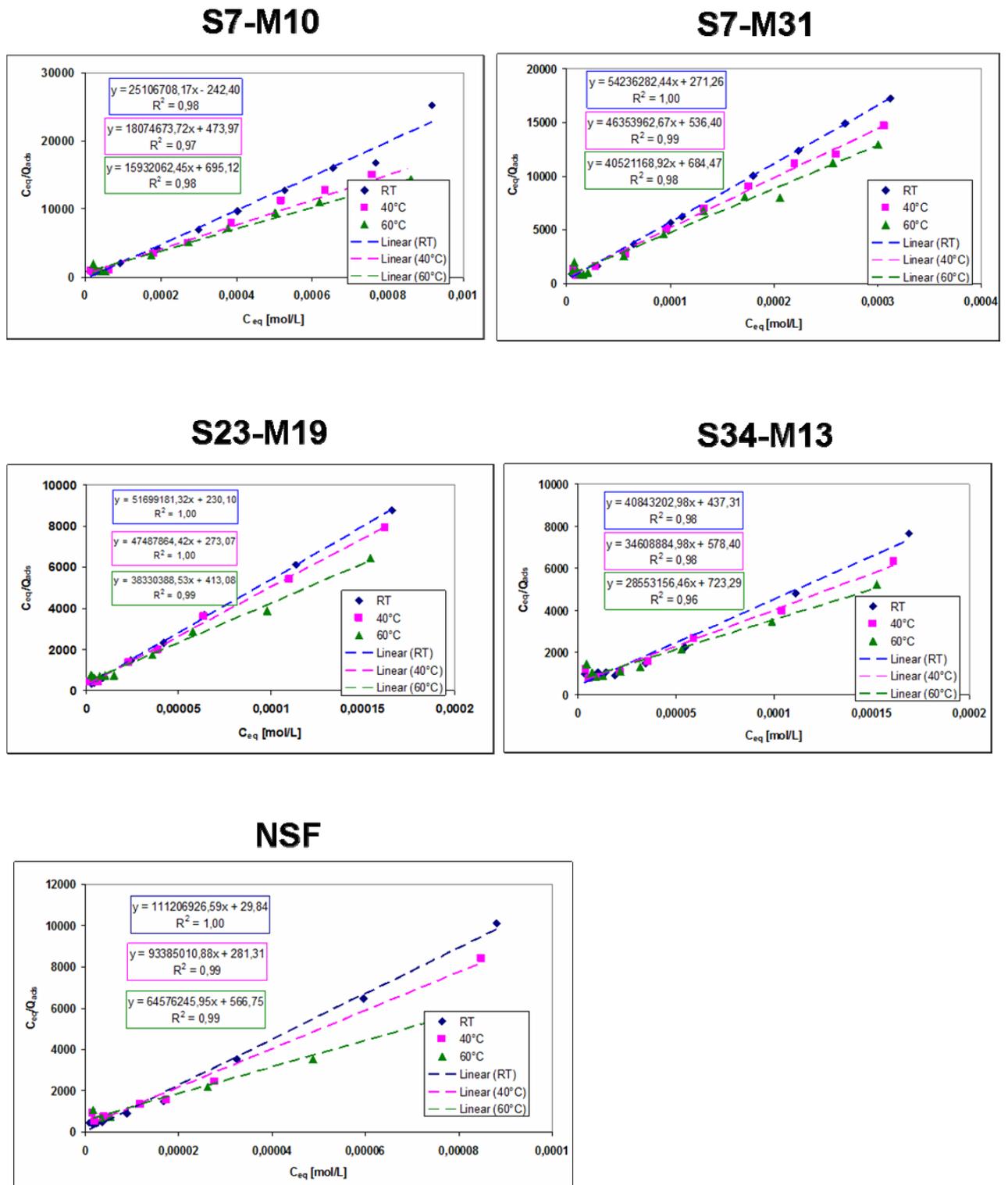
Danach wurde die Standardadsorptionseenthalpie  $\Delta S_0$  bestimmt, indem der erhaltene Wert des Schnittpunktes der Ausgleichsgeraden mit der y-Achse mit der Gaskonstante R multipliziert wurde. Folglich gilt:

$\Delta S_0 (S7-M31)_{pH 9} = 1,57 \cdot 8,314 \text{ [J/mol K]} = +13,1 \text{ [J/mol K]}$ . Die Berechnung von  $\Delta G_0$  erfolgte schließlich gemäß der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung (siehe **Gleichung 14**). Sämtliche Werte für  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  und  $\Delta G_0$  wurden nach diesem Rechenweg für alle Polymere in den drei unterschiedlichen Porenlösungen bestimmt (siehe **Abbildungen 118 bis 126**). Die aus der linearen *Langmuir*-Regression erhaltenen Steigungen, Schnittpunkte mit der y-Achse und Bestimmtheitsmaße der Geraden sowie die berechneten Werte für  $Q_{max}$  und K sind in den **Tabellen 37, 39 und 41** zusammengefasst. In den **Tabellen 38, 40 und 42** sind die ermittelten Steigungen, Schnittpunkte mit der y-Achse und Bestimmtheitsmaße der linearen *Van't Hoff*-Ausgleichsgeraden und die daraus berechneten thermodynamischen Standardgrößen dargestellt.

### 6.3.1.1. Bestimmung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ aus den Adsorptionsisothermen in nativer $\text{CaCO}_3$ -Suspension



**Abbildung 118:** Adsorptionsisothermen (RT, 40°C, 60°C) der Polymere auf  $\text{CaCO}_3$  bei pH 9



**Abbildung 119:** Lineare *Langmuir*-Regression der Adsorptionsisothermen (RT, 40°C, 60°C) der Polymere auf  $\text{CaCO}_3$  bei pH 9

**Tabelle 37:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der *Langmuir*-Ausgleichsgeraden sowie die daraus berechnete maximal adsorbierte Polymermenge ( $Q_{\max}$ ) und Gleichgewichtskonstante K bei RT, 40°C und 60°C (pH 9)

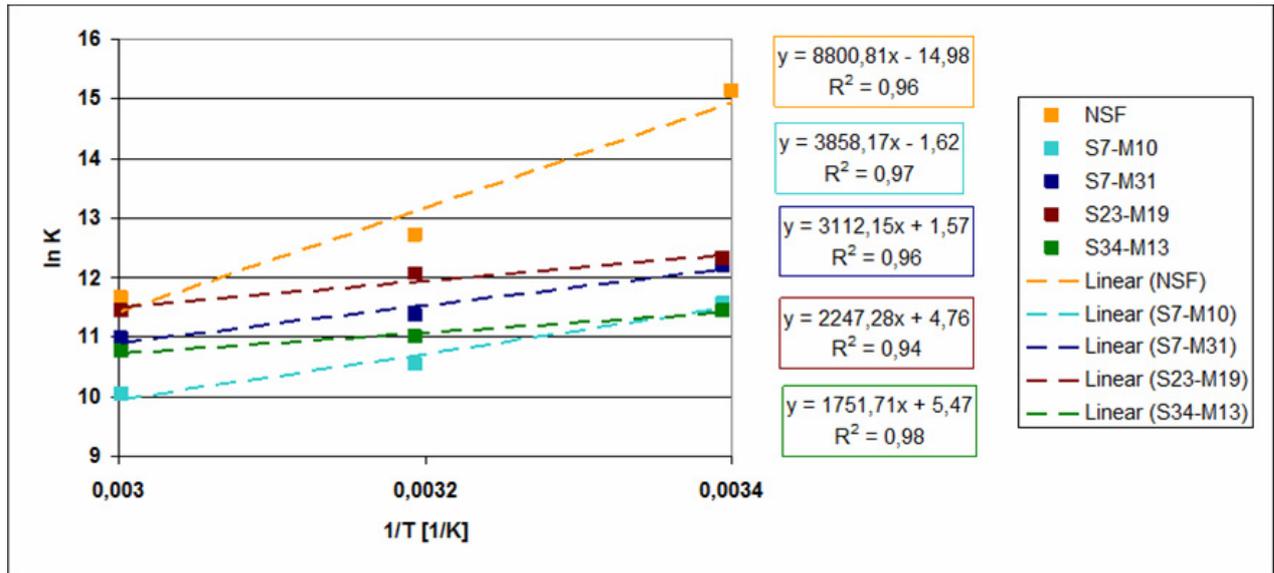
	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>NSF</b>	294,65	111206926	29,8	100	0,39	3726773	15,13
	313,15	93385011	281,3	99	0,46	331953	12,71
	333,15	64576246	566,7	99	0,67	113941	11,64

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S7-M10</b>	294,65	25106708	242,4	98	0,19	103747	11,55
	313,15	18074674	474,0	97	0,26	38132	10,55
	333,15	15932062	695,1	98	0,29	22924	10,04

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S7-M31</b>	294,65	54236282	271,3	100	0,28	200134	12,21
	313,15	46353963	536,4	99	0,33	86481	11,37
	333,15	40521169	684,5	98	0,38	59241	10,99

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S23-M19</b>	294,65	51699181	230,1	100	0,43	224681	12,32
	313,15	47487864	273,1	100	0,47	173904	12,07
	333,15	38330389	413,1	99	0,58	92792	11,44

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S34-M13</b>	294,65	40843203	437,3	98	0,52	93396	11,44
	313,15	34608885	578,4	96	0,62	59836	11,00
	333,15	28553157	723,3	96	0,72	47051	10,76

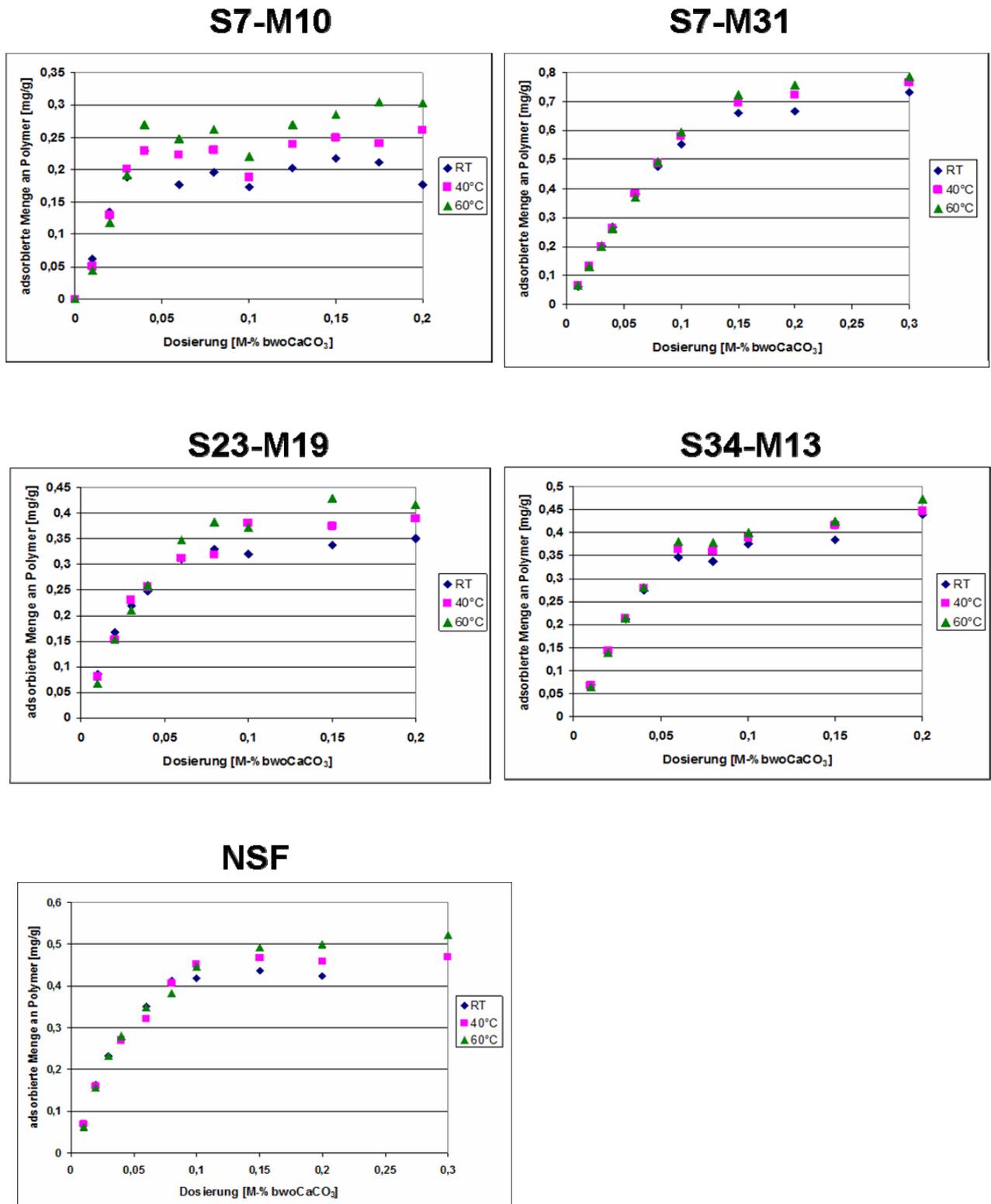


**Abbildung 120:** Lineare *Van't Hoff*-Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstante (pH 9)

**Tabelle 38:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß (R<sup>2</sup>) der linearen *Van't Hoff*-Auftragung sowie die daraus berechneten thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  und  $\Delta G_0$  (pH 9).

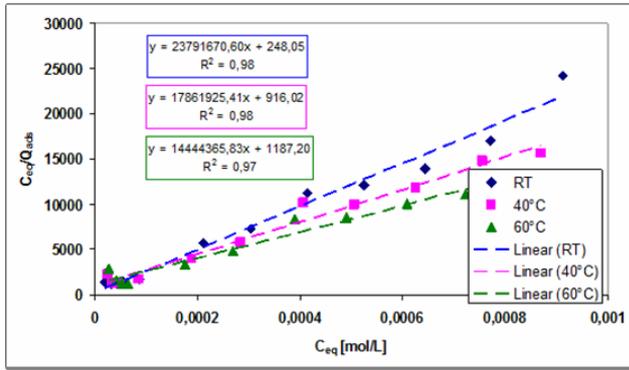
Polymer	a	b	R <sup>2</sup> [%]	$\Delta H_0$ [kJ/mol]	$\Delta S_0$ [J/molK]	$\Delta G_0$ (RT) [kJ/mol]
<b>NSF</b>	+8800,81	-14,98	96	-73,2	-124,6	-36,5
<b>S7-M10</b>	+3858,17	-1,62	97	-32,1	-13,5	-28,1
<b>S7-M31</b>	+3112,15	+1,57	96	-25,9	+13,1	-29,7
<b>S23-M19</b>	+2247,28	+4,76	94	-18,7	+39,6	-30,3
<b>S34-M13</b>	+1751,71	+5,47	98	-14,6	+45,5	-28,0

### 6.3.1.2. Bestimmung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ aus den Adsorptionsisothermen in $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6

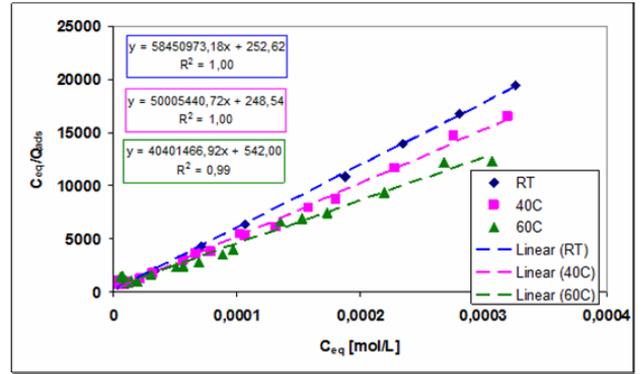


**Abbildung 121:** Adsorptionsisothermen (RT, 40°C, 60°C) der Polymere auf  $\text{CaCO}_3$  bei pH 12,6

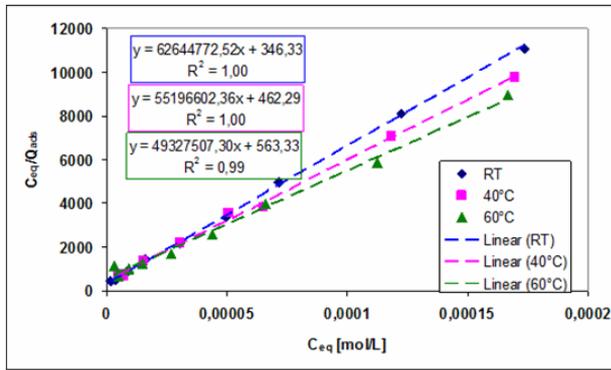
S7-M10



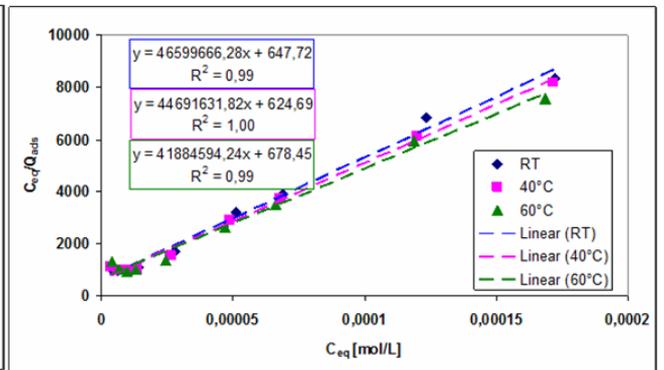
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

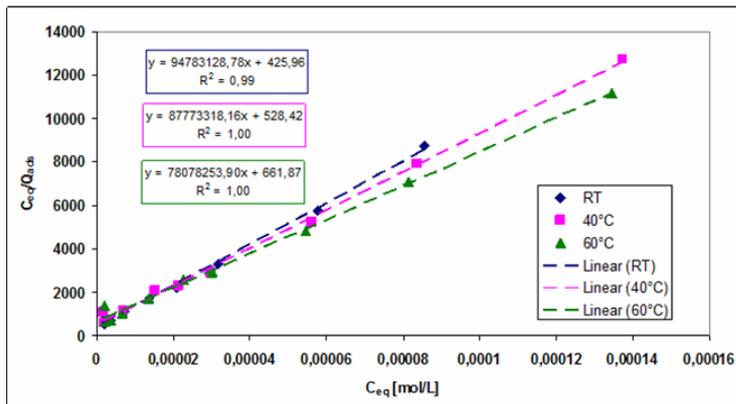


Abbildung 122: Lineare *Langmuir*-Regression der Adsorptionsisothermen (RT, 40°C, 60°C) der Polymere auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6

**Tabelle 39:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der *Langmuir*-Ausgleichsgeraden sowie die daraus berechnete maximal adsorbierte Polymermenge ( $Q_{\max}$ ) und Gleichgewichtskonstante K bei RT, 40°C und 60°C (pH 12,6).

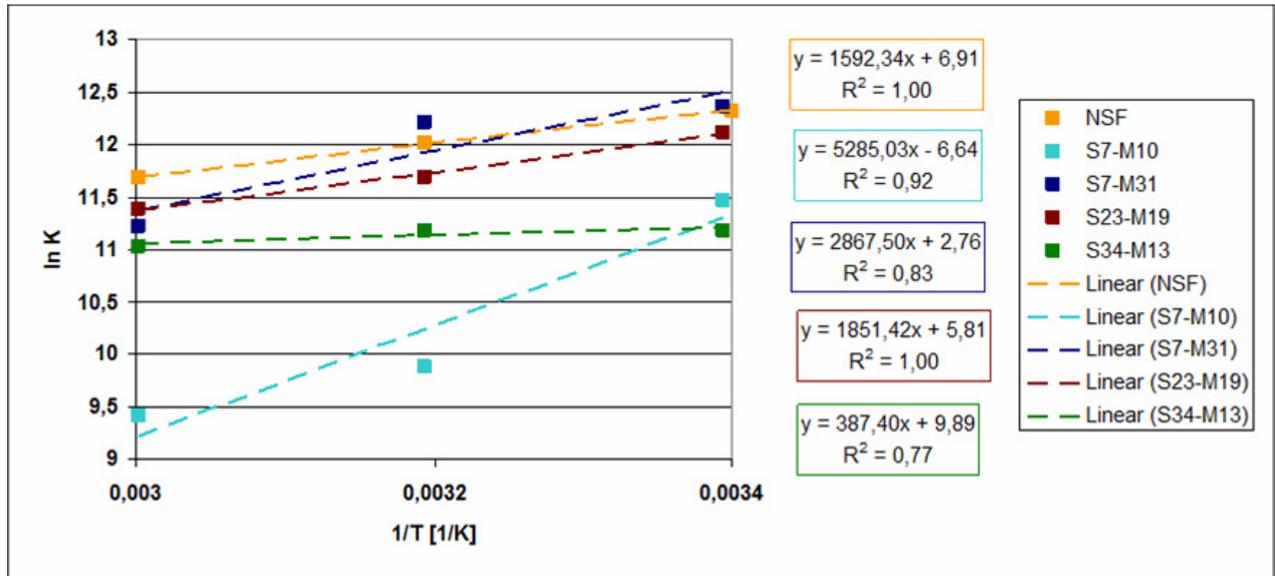
	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
NSF	294,65	94783129	426,0	99	0,46	222517	12,31
	313,15	87773318	528,4	100	0,49	166105	12,02
	333,15	78078254	661,9	100	0,56	117966	11,68

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
S7-M10	294,65	23791671	248,0	98	0,20	95934	11,47
	313,15	17861925	916,0	98	0,26	19500	9,88
	333,15	14444366	1187,2	97	0,32	12169	9,41

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
S7-M31	294,65	58450973	252,6	100	0,26	231032	12,35
	313,15	50005441	248,5	100	0,31	200825	12,21
	333,15	40401467	542,0	99	0,38	74541	11,22

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
S23-M19	294,65	62644773	346,3	100	0,36	180882	12,11
	313,15	55196602	462,3	100	0,41	119398	11,69
	333,15	49327507	563,3	99	0,45	87564	11,38

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
S34-M13	294,65	46599666	647,7	99	0,46	71944	11,18
	313,15	44691632	624,7	100	0,48	71542	11,18
	333,15	41884594	678,4	99	0,51	61736	11,03

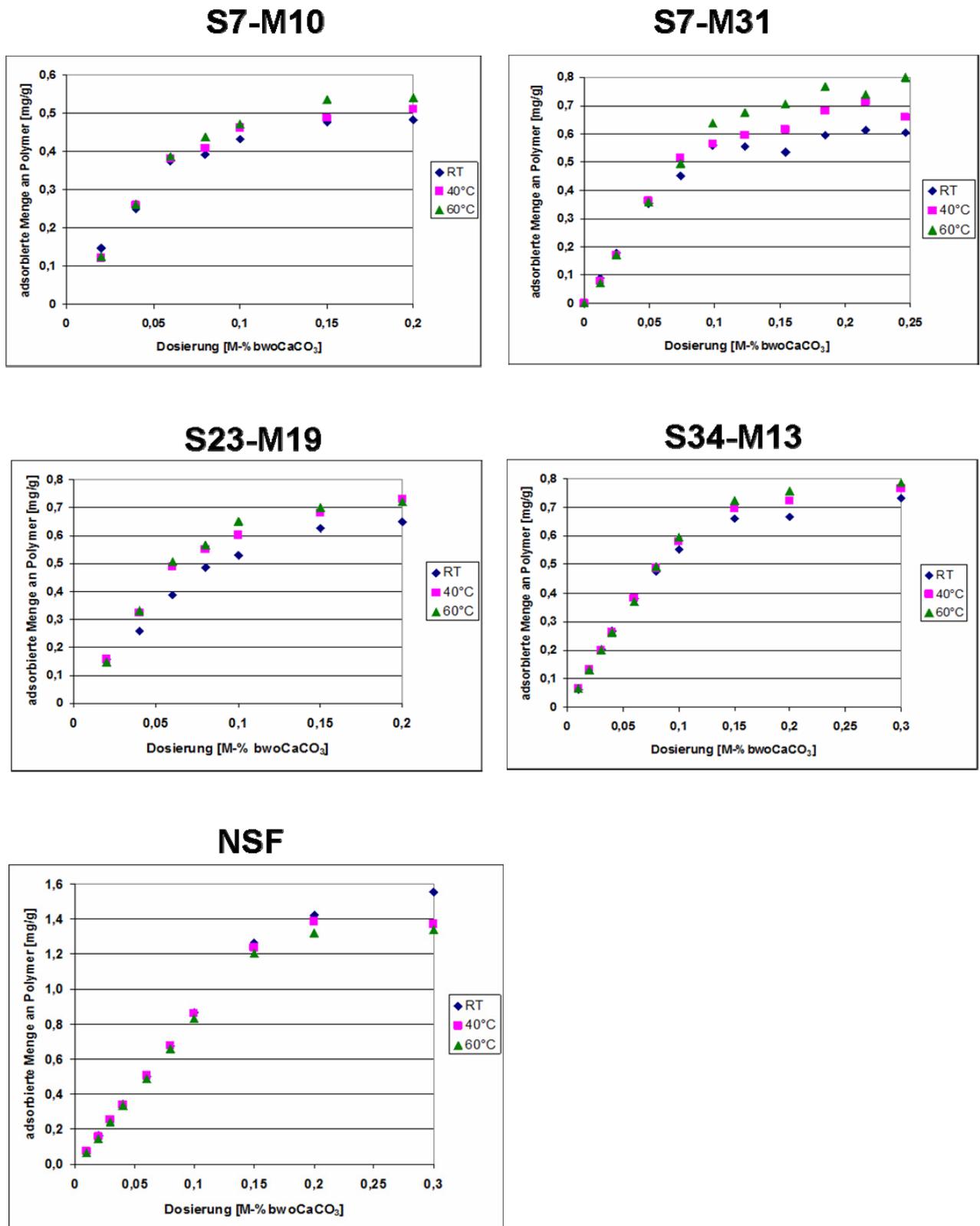


**Abbildung 123:** Lineare *Van't Hoff*-Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstante (pH 12,6)

**Tabelle 40:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der linearen *Van't Hoff*-Auftragung sowie die daraus berechneten thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  und  $\Delta G_0$  (pH 12,6)

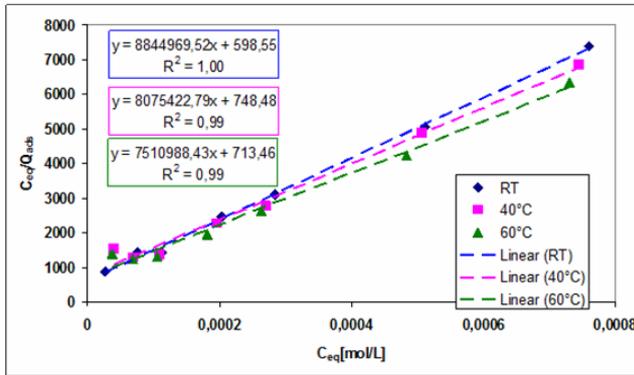
Polymer	a	b	$R^2$ [%]	$\Delta H_0$ [kJ/mol]	$\Delta S_0$ [J/molK]	$\Delta G_0$ (RT) [kJ/mol]
NSF	+1592,34	+6,91	100	-13,2	+57,5	-30,1
S7-M10	+5285,03	-6,64	92	-43,9	-55,2	-27,7
S7-M31	+2867,50	+2,76	83	-23,8	+23,0	-30,6
S23-M19	+1851,42	+5,81	100	-15,4	+48,3	-29,6
S34-M13	+387,40	+9,89	77	-3,2	+82,2	-27,5

### 6.3.1.3. Bestimmung von $\Delta H_0$ , $\Delta S_0$ und $\Delta G_0$ aus den Adsorptionsisothermen in $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 + 1g/L $\text{Ca}^{2+}$

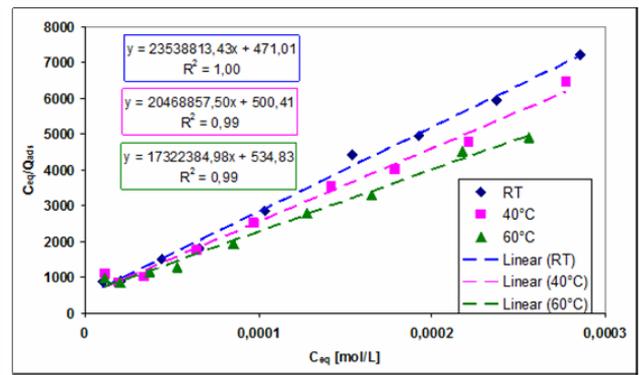


**Abbildung 124:** Adsorptionsisothermen (RT, 40°C, 60°C) der Polymere auf  $\text{CaCO}_3$  bei pH 12,6 und 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$

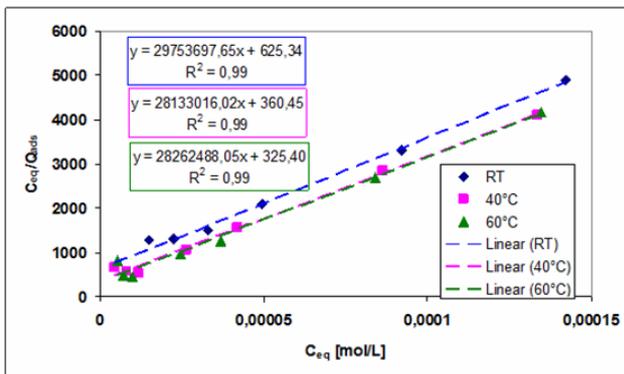
S7-M10



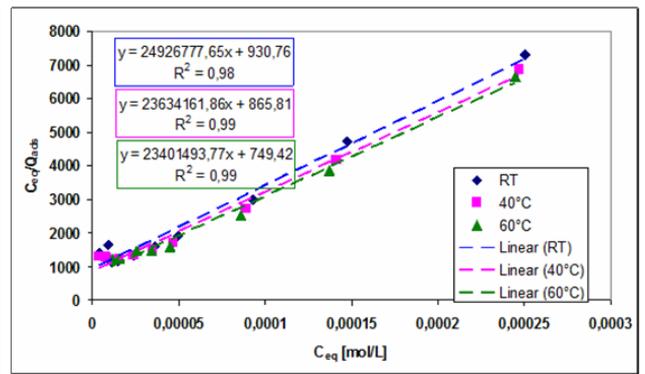
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

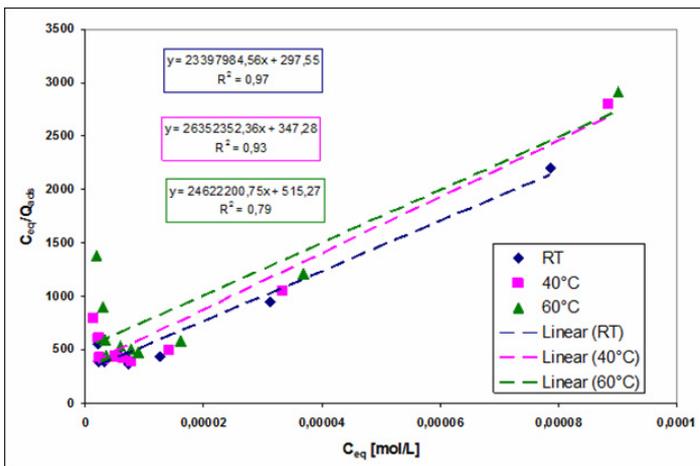


Abbildung 125: Lineare *Langmuir*-Regression der Adsorptionsisothermen (RT, 40°C, 60°C) der Polymere auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6 und 1g/L Ca<sup>2+</sup>

**Tabelle 41:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der *Langmuir*-Ausgleichsgeraden sowie die daraus berechnete maximal adsorbierte Polymermenge ( $Q_{\max}$ ) und Gleichgewichtskonstante K bei RT, 40°C und 60°C (pH 12,6; 1g/L  $Ca^{2+}$ ).

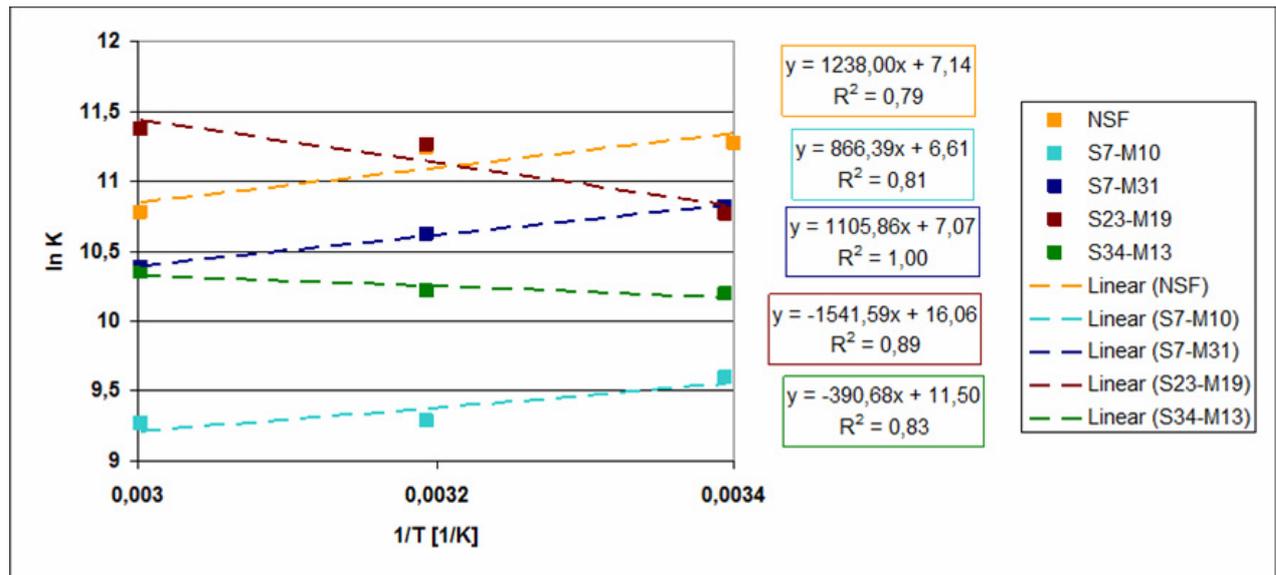
	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>NSF</b>	294,65	23397985	297,6	97	1,85	78635	11,27
	313,15	26352352	347,3	93	1,64	75860	11,24
	333,15	24622201	515,3	79	1,76	47785	10,77

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S7-M10</b>	294,65	8844970	598,6	100	0,53	14766	9,60
	313,15	8075423	748,5	99	0,58	10796	9,29
	333,15	7510988	713,5	99	0,63	10534	9,26

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S7-M31</b>	294,65	23538813	471,0	100	0,65	49976	10,82
	313,15	20468857	500,4	99	0,75	40938	10,62
	333,15	17322385	534,8	99	0,88	32378	10,39

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S23-M19</b>	294,65	29753698	625,3	99	0,75	47580	10,77
	313,15	28133016	360,4	99	0,80	78050	11,27
	333,15	28262488	325,4	99	0,80	86855	11,37

	T [K]	a	b	$R^2$ [%]	$Q_{\max}$ [mg/g]	K	ln K
<b>S34-M13</b>	294,65	24926778	930,8	98	0,85	26781	10,20
	313,15	23634162	865,8	99	0,90	27297	10,21
	333,15	23401494	749,4	99	0,91	31244	10,34



**Abbildung 126:** Lineare *Van't Hoff*-Auftragung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsgleichgewichtskonstante (pH 12,6; 1g/L Ca<sup>2+</sup>)

**Tabelle 42:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß (R<sup>2</sup>) der linearen *Van't Hoff*-Auftragung sowie die daraus berechneten thermodynamischen Standardgrößen  $\Delta H_0$ ,  $\Delta S_0$  und  $\Delta G_0$  (pH 12,6; 1g/L Ca<sup>2+</sup>)

Polymer	a	b	R <sup>2</sup> [%]	$\Delta H_0$ [kJ/mol]	$\Delta S_0$ [J/molK]	$\Delta G_0$ (RT) [kJ/mol]
<b>NSF</b>	+1238,00	+7,14	79	-10,3	+59,3	-27,7
<b>S7-M10</b>	+866,39	+6,61	81	-7,2	+55,0	-23,4
<b>S7-M31</b>	+1105,86	+7,07	100	-9,2	+58,8	-26,5
<b>S23-M19</b>	-1541,59	+16,06	89	+9,4	+123,1	-26,9
<b>S34-M13</b>	-390,68	+11,50	83	+3,2	+95,6	-24,9

### 6.3.2. Berechnung von $\Delta H_{\text{isoster}}$ , $\Delta S_{\text{isoster}}$ und $\Delta G_{\text{isoster}}$

Für die Berechnung der isothermen thermodynamischen Größen wurde zunächst  $(C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  bei einer konstanten adsorbierten Menge an Polymer mittels polynomischer Näherung der Funktion  $Q_{\text{ads}} = f(C_{\text{eq}})$  berechnet. Anhand der *Clausius-Clapeyron*-Gleichung können durch lineare Auftragung von  $\ln C_{\text{eq(isoster)}}$  gegen  $1/T$  die isothermen thermodynamischen Größen bei einer konstanten adsorbierten Menge an Polymer berechnet werden (siehe Abschnitt 2.6.3.3).

Im Folgenden soll nun die Berechnung der isothermen Adsorptionenthalpie ( $\Delta H_{\text{isoster}}$ ), der isothermen Adsorptionentropie ( $\Delta S_{\text{isoster}}$ ) und der isothermen *Gibbs'schen* freien Adsorptionsenergie ( $\Delta G_{\text{isoster}}$ ) am Beispiel des Polycarboxylats S7-M31 bei pH 9 beschrieben werden:

$\Delta H_{\text{isoster}}$  wird aus einer modifizierten *Clausius-Clapeyron*-Gleichung erhalten (siehe **Gleichung 22**).

**Gleichung 22:** 
$$\frac{\Delta H_{\text{isoster}}}{R} = \frac{d \ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}}{d(1/T)}$$

Zunächst wird die adsorbierte Menge an Polymer ( $Q_{\text{ads}}$ ) gegen  $\ln C_{\text{eq}}$  bei RT, 40°C und 60°C aufgetragen. Die daraus resultierenden Meßpunkte wurden mit Hilfe einer polynomischen Funktion zweiter Ordnung angenähert. Für das Polycarboxylat S7-M31 bei pH 9 und RT wurde beispielsweise die Funktion  $y = -0,02 x^2 - 0,34x - 1,25$  erhalten (siehe **Abbildung 127**). Anschließend wurden die temperaturabhängigen Werte für  $\ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  bestimmt. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte Oberflächenbelegungen (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 und 0,25 mg/g  $\text{CaCO}_3$ ) in diese polynomischen Funktionen eingesetzt. Bei einer Oberflächenbelegung von 0,1 mg/g  $\text{CaCO}_3$  für RT und bei pH 9, führt das Einsetzen dieser Oberflächenbelegung in die polynomische Gleichung zur Gleichung:  $0,1 = -0,02 x^2 - 0,34 x - 1,25$ .

Das Auflösen dieser Gleichung nach  $x$  führt zu  $x = -12,21$ .

Entsprechend dieser Methode wurden alle Werte für  $\ln (C_{\text{eq}})_{\text{isoster}}$  bei unterschiedlichen Oberflächenbelegungen und Temperaturen berechnet und anschließend gegen  $1/T$  aufgetragen.

$\Delta H_{\text{isoster}}$  wird erhalten, indem die Steigungen der Ausgleichsgeraden mit der Gaskonstante  $R$  multipliziert werden (siehe **Gleichung 24**).

$$\text{Gleichung 24: } a = \frac{\Delta H_{\text{isoster}}}{R}$$

Für eine Oberflächenbelegung von 0,1 mg S7-M31 / g  $\text{CaCO}_3$  bei  $\text{pH} = 9$  ist z.B. die Steigung der Geraden  $a = -746$  (siehe **Abbildung 128**).  $\Delta H_{\text{isoster}}$  ist demnach:

$$\Delta H_{\text{isoster}(0,1\text{mg/g})}(\text{S7-M31; pH } 9) = -746 \cdot 8,314 \text{ [J/mol]} = -6,2 \text{ kJ/mol.}$$

$\Delta S_{\text{isoster}}$  wird durch Multiplikation des Schnittpunktes der Ausgleichsgeraden mit der y-Achse mit  $-R$  erhalten (siehe **Gleichung 25**).

$$\text{Gleichung 25: } b = -\frac{\Delta S_{\text{isoster}}}{R}$$

Bei einer Oberflächenbelegung von 0,1 mg S7-M31 / g  $\text{CaCO}_3$  bei  $\text{pH} 9$  gilt:

$$\Delta S_{\text{isoster}(0,1\text{mg/g})}(\text{S7-M31; pH } 9) = -9,67 \cdot (-R) = -9,67 \cdot (-8,314) \text{ [J/mol K]} = +80,4 \text{ [J/mol K].}$$

$\Delta G_{\text{isoster}}$  wurde schließlich über die berechneten Werte von  $\Delta H_{\text{isoster}}$  und  $\Delta S_{\text{isoster}}$  gemäß der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung bestimmt.

Die isothermen thermodynamischen Größen wurden für alle Polymere in den drei unterschiedlichen Porenlösungen in Abhängigkeit der Oberflächenbelegung anhand dieses Rechenweges bestimmt. Die polynomische Näherungen der Funktionen  $f(Q_{\text{ads}}) = \ln(C_{\text{eq}})$  für die Polymere bei unterschiedlicher Temperatur sind in den **Abbildungen 127, 130 und 133** dargestellt. Die *Clausius-Clapeyron*-Regressionsgeraden als Funktion der Oberflächenbelegung für die Polymere sind in den **Abbildungen 128, 131 und 134** aufgetragen. Die bestimmten Steigungen, Schnittpunkte mit der y-Achse und Bestimmtheitsmaße der Geraden sowie die isothermen berechneten thermodynamischen Parameter in Abhängigkeit von der Oberflächenbelegung sind in den **Tabellen 43 bis 45** zusammengefasst. In den **Abbildungen 129, 132 und 135** sind die berechneten isothermen thermodynamischen Parameter als Funktion der Oberflächenbelegung für alle Polymere bei RT graphisch dargestellt.

6.3.2.1. Bestimmung der isothermen thermodynamischen Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  aus den Adsorptionsisothermen in nativer  $\text{CaCO}_3$ -Suspension

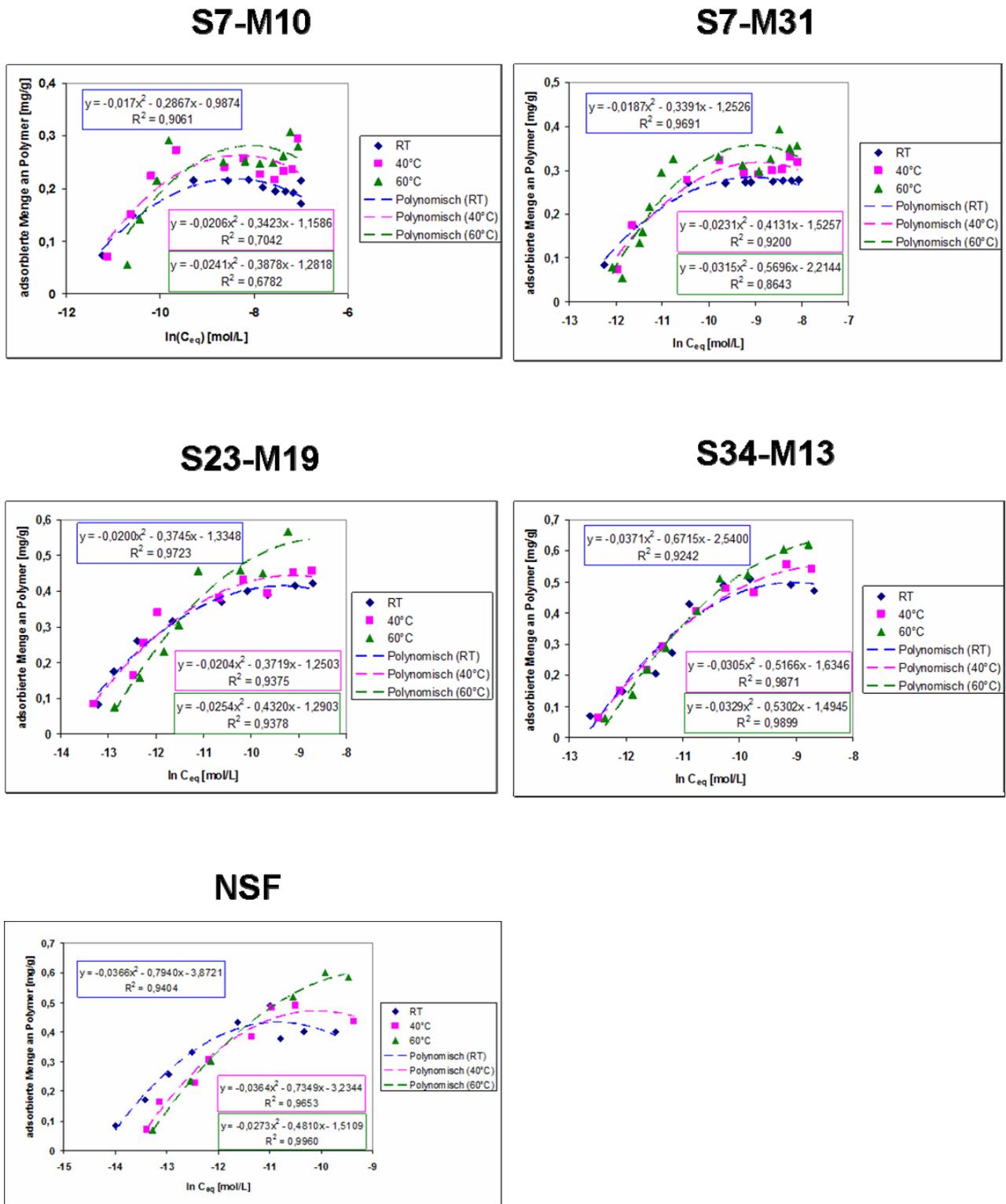
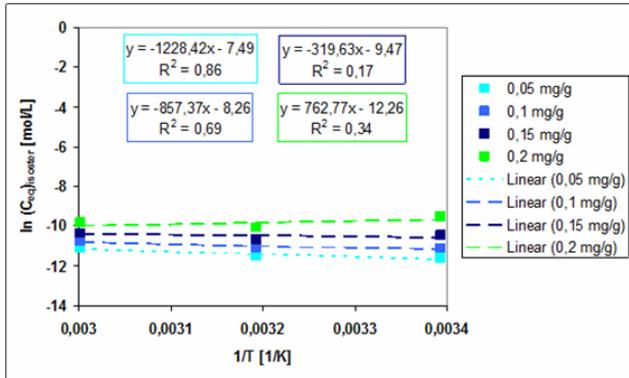
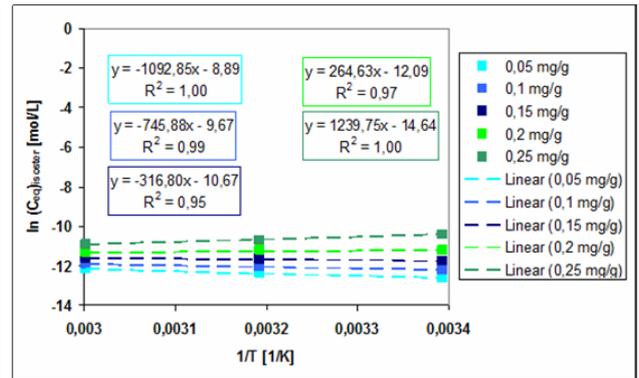


Abbildung 127: Polynomische Näherungen der Funktionen  $f(Q_{\text{ads}}) = \ln(C_{\text{eq}})$  bei pH 9

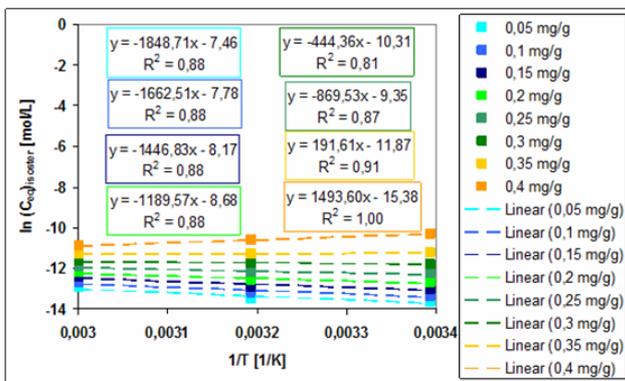
S7-M10



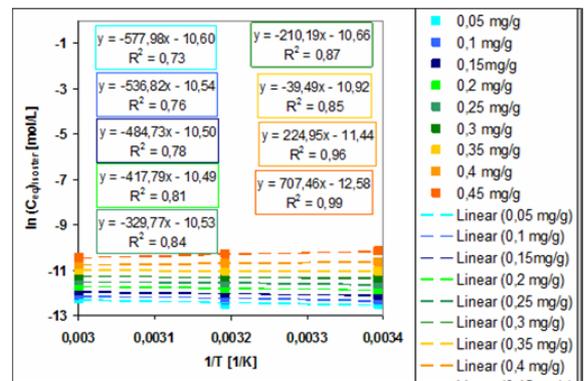
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

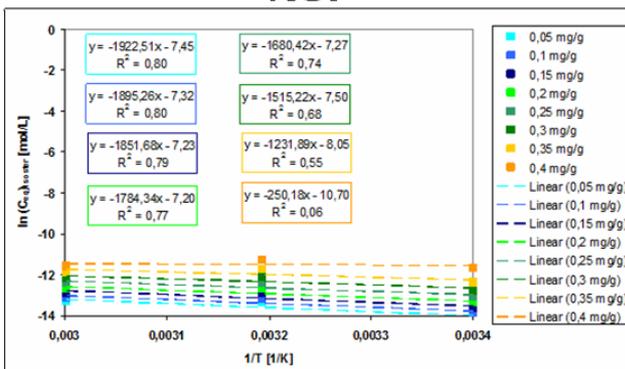
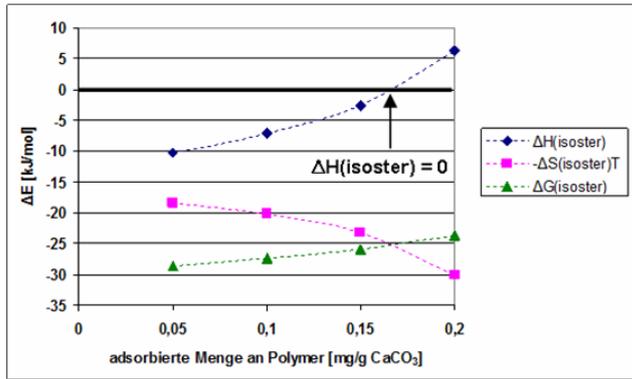


Abbildung 128: Clausius-Clapeyron-Auftragungen für unterschiedliche Oberflächenbelegungen der Polymere auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 9

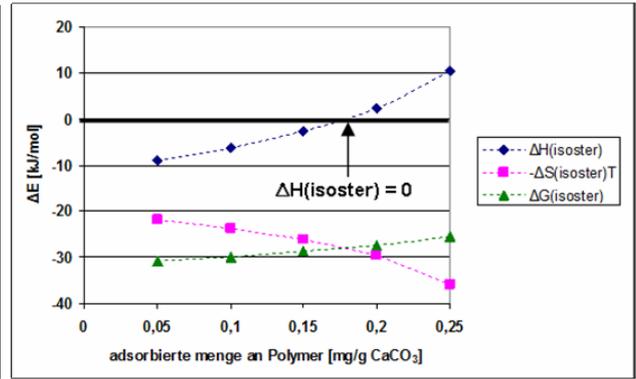
**Tabelle 43:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der linearen *Clausius-Clapeyron*-Auftragung sowie die daraus berechneten isothermen thermodynamischen Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  bei unterschiedlichen Oberflächenbelegungen (pH 9)

Polymer	Adsorption [mg/g]	a	b	$R^2$ [%]	$\Delta H_{\text{isoster}}$ [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{isoster}}$ [J/molK]	$\Delta G_{\text{isoster}}$ [kJ/mol]
NSF	0,05	-1923	-7,45	80	-16,0	+61,9	-34,1
	0,1	-1895	-7,32	80	-15,7	+60,9	-33,6
	0,15	-1852	-7,23	79	-15,4	+60,1	-33,0
	0,2	-1784	-7,20	77	-14,8	+59,9	-32,4
	0,25	-1680	-7,27	74	-14,0	+60,4	-31,7
	0,3	-1515	-7,50	68	-12,6	+62,3	-30,9
	0,35	-1232	-8,05	55	-10,2	+66,9	-29,9
	0,4	-250	-10,7	6	-2,1	+88,9	-28,1
S7-M10	0,05	-1228	-7,49	86	-10,2	+62,3	-28,6
	0,1	-857	-8,26	69	-7,1	+68,7	-27,4
	0,15	-320	-9,47	17	-2,7	+78,8	-25,9
	0,2	+736	-12,26	34	+6,3	+102,0	-23,7
S7-M31	0,05	-1093	-8,89	100	-9,1	+73,9	-30,9
	0,1	-746	-9,67	99	-6,2	+80,4	-29,9
	0,15	-317	-10,67	95	-2,6	+88,7	-28,8
	0,2	+265	-12,09	97	+2,2	+100,5	-27,4
	0,25	+1240	-14,64	100	+10,3	+121,7	-25,6
S23-M19	0,05	-1849	-7,46	88	-15,4	+62,0	-33,6
	0,1	-1663	-7,78	88	-13,8	+64,7	-32,9
	0,15	-1447	-8,17	88	-12,0	+68,0	-32,1
	0,2	-1190	-8,68	88	-9,9	+72,2	-31,2
	0,25	-870	-9,35	87	-7,2	+77,7	-30,1
	0,3	-444	-10,31	81	-3,7	+85,7	-29,0
	0,35	+192	-11,87	91	+1,6	+98,7	-27,5
	0,4	+1494	-15,38	100	+12,4	+127,9	-25,3
S34-M13	0,05	-578	-10,60	73	-4,8	+88,2	-30,8
	0,1	-537	-10,54	76	-4,5	+87,6	-30,3
	0,15	-485	-10,50	78	-4,0	+87,3	-29,7
	0,2	-418	-10,49	81	-3,5	+87,2	-29,2
	0,25	-330	-10,53	84	-2,7	+87,6	-28,6
	0,3	-210	-10,66	87	-1,7	+88,6	-27,9
	0,35	-39	-10,92	85	-0,4	+90,8	-27,1
	0,4	+225	-11,44	96	+1,9	+95,1	-26,1
	0,45	+707	-12,58	99	+5,9	+104,6	-24,9

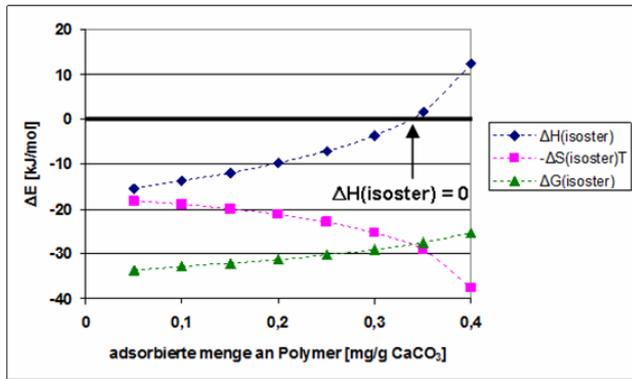
**S7-M10**



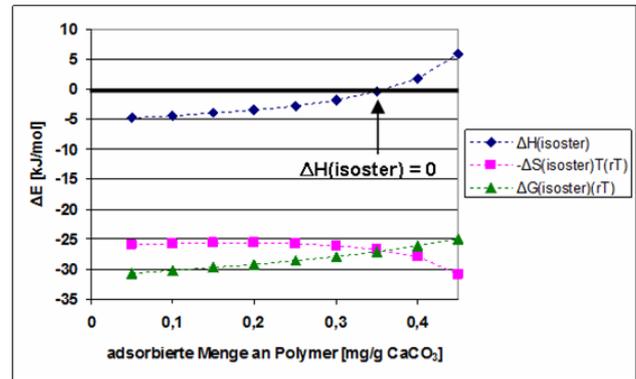
**S7-M31**



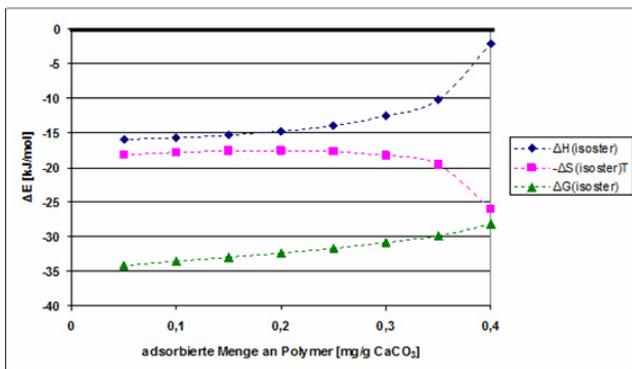
**S23-M19**



**S34-M13**



**NSF**



**Abbildung 129:**  $\Delta H(\text{isoster})$ ,  $-T \cdot \Delta S(\text{isoster})$  und  $\Delta G(\text{isoster})$  bei Raumtemperatur als Funktion der adsorbierten Polymermenge auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 9

6.3.2.2. Bestimmung der isosteren thermodynamischen Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  aus den Adsorptionsisothermen in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6

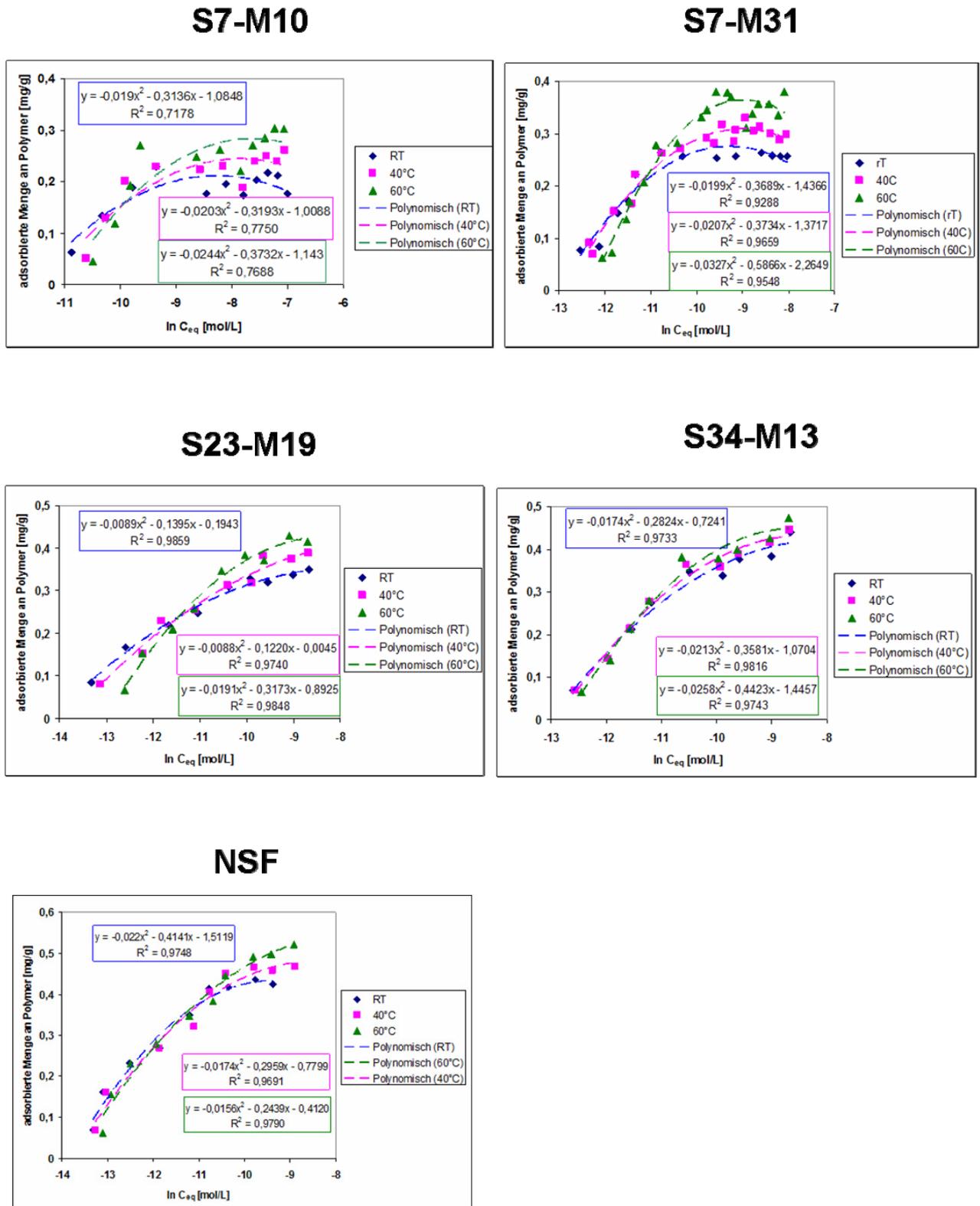
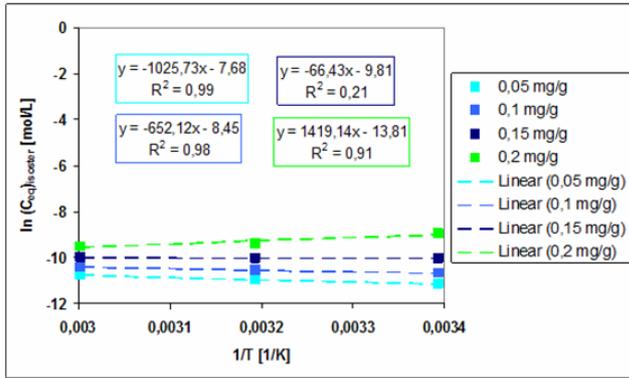
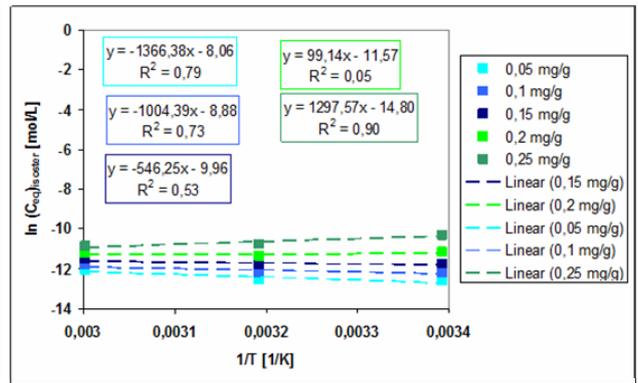


Abbildung 130: Polynomische Näherungen der Funktionen  $f(Q_{\text{ads}}) = \ln(C_{\text{eq}})$  bei pH 12,6

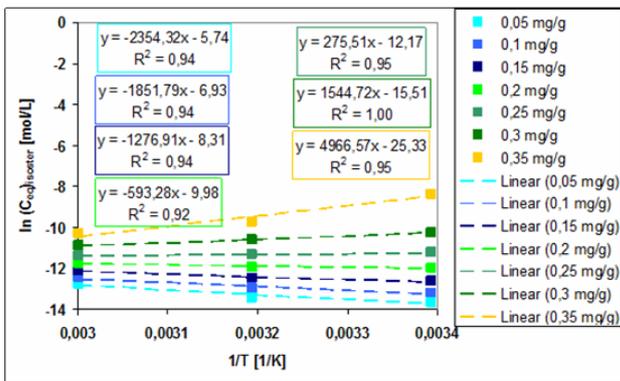
S7-M10



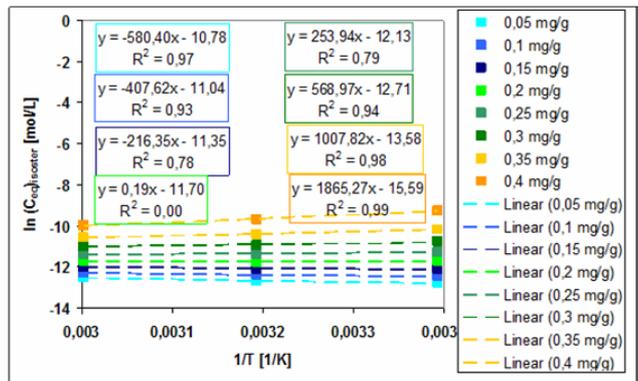
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

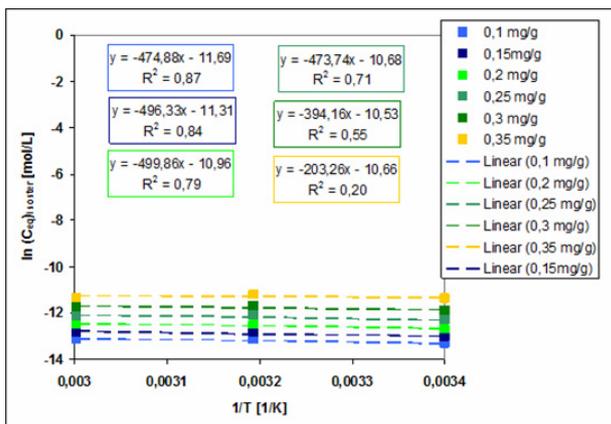
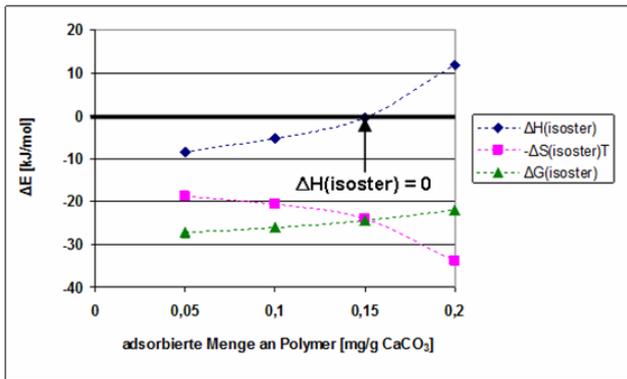


Abbildung 131: Clausius-Clapeyron-Auftragungen für unterschiedliche Oberflächenbelegungen der Polymere auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6

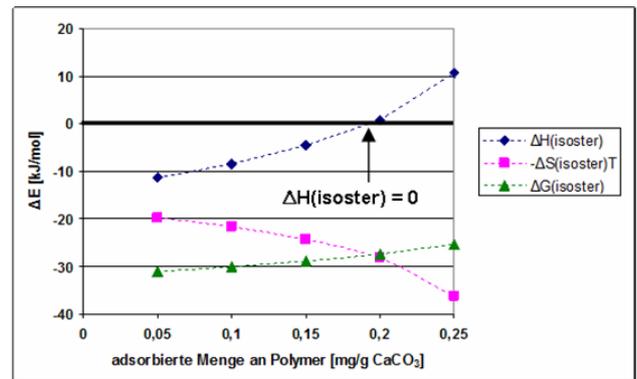
**Tabelle 44:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der linearen *Clausius-Clapeyron*-Auftragung sowie die daraus berechneten isothermen thermodynamischen Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  bei unterschiedlichen Oberflächenbelegungen (pH 12,6)

Polymer	Adsorption [mg/g]	a	b	$R^2$ [%]	$\Delta H_{\text{isoster}}$ [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{isoster}}$ [J/molK]	$\Delta G_{\text{isoster}}$ [kJ/mol]
NSF	0,1	-475	-11,69	87	-3,9	+97,2	-32,4
	0,15	-496	-11,31	84	-4,1	+94,0	-31,7
	0,2	-500	-10,96	79	-4,2	+91,1	-30,9
	0,25	-474	-10,68	71	-3,9	+88,8	-30,0
	0,3	-394	-10,53	55	-3,3	+87,5	-28,9
	0,35	-203	-10,66	20	-1,7	+88,6	-27,7
S7-M10	0,05	-1026	-7,68	99	-8,5	+63,8	-27,3
	0,1	-652	-8,45	98	-5,4	+70,2	-26,1
	0,15	-66	-9,81	21	-0,6	+81,5	-24,6
	0,2	+1419	-13,81	91	+11,8	+114,9	-22,0
S7-M31	0,05	-1366	-8,06	79	-11,4	+67,0	-31,1
	0,1	-1004	-8,88	73	-8,4	+74,0	-30,1
	0,15	-546	-9,96	53	-4,5	+82,8	-28,9
	0,2	+99	-11,57	5	+0,8	+96,2	-27,5
	0,25	+1298	-14,8	90	+10,8	+123,0	-25,5
S23-M19	0,05	-2354	-5,74	94	-19,6	+47,8	-33,6
	0,1	-1852	-6,93	94	-15,4	+57,6	-32,4
	0,15	-1277	-8,31	94	-10,6	+69,1	-31,0
	0,2	-593	-9,98	92	-4,9	+83,0	-29,4
	0,25	+276	-12,17	95	+2,3	+101,2	-27,5
	0,3	+1545	-15,51	100	+12,8	+129,0	-25,2
	0,35	+4967	-25,33	95	+41,34	+210,6	-20,8
S34-M13	0,05	-580	-10,78	97	-4,8	89,6	-31,2
	0,1	-408	-11,04	93	-3,4	91,8	-30,4
	0,15	-216	-11,35	78	-1,8	94,3	-29,6
	0,2	0	-11,70	0	0,0	97,3	-28,7
	0,25	+254	-12,31	79	+2,1	100,9	-27,6
	0,3	+569	-12,71	94	+4,7	105,6	-26,4
	0,35	+1008	-13,58	98	+8,4	112,9	-24,9
	0,4	+1865	-15,59	99	+15,5	129,6	-22,7

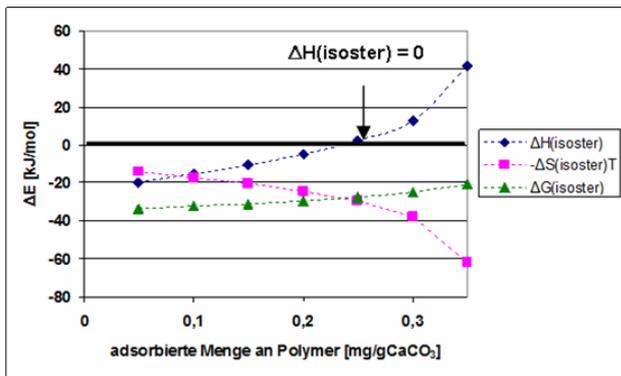
S7-M10



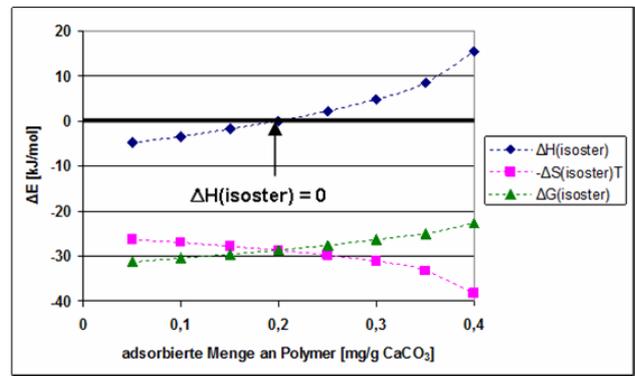
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

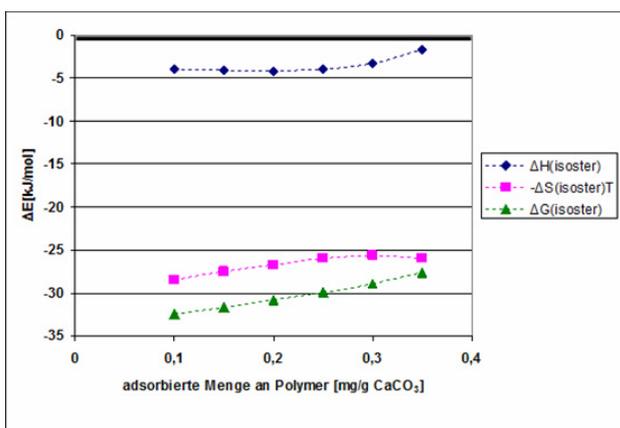
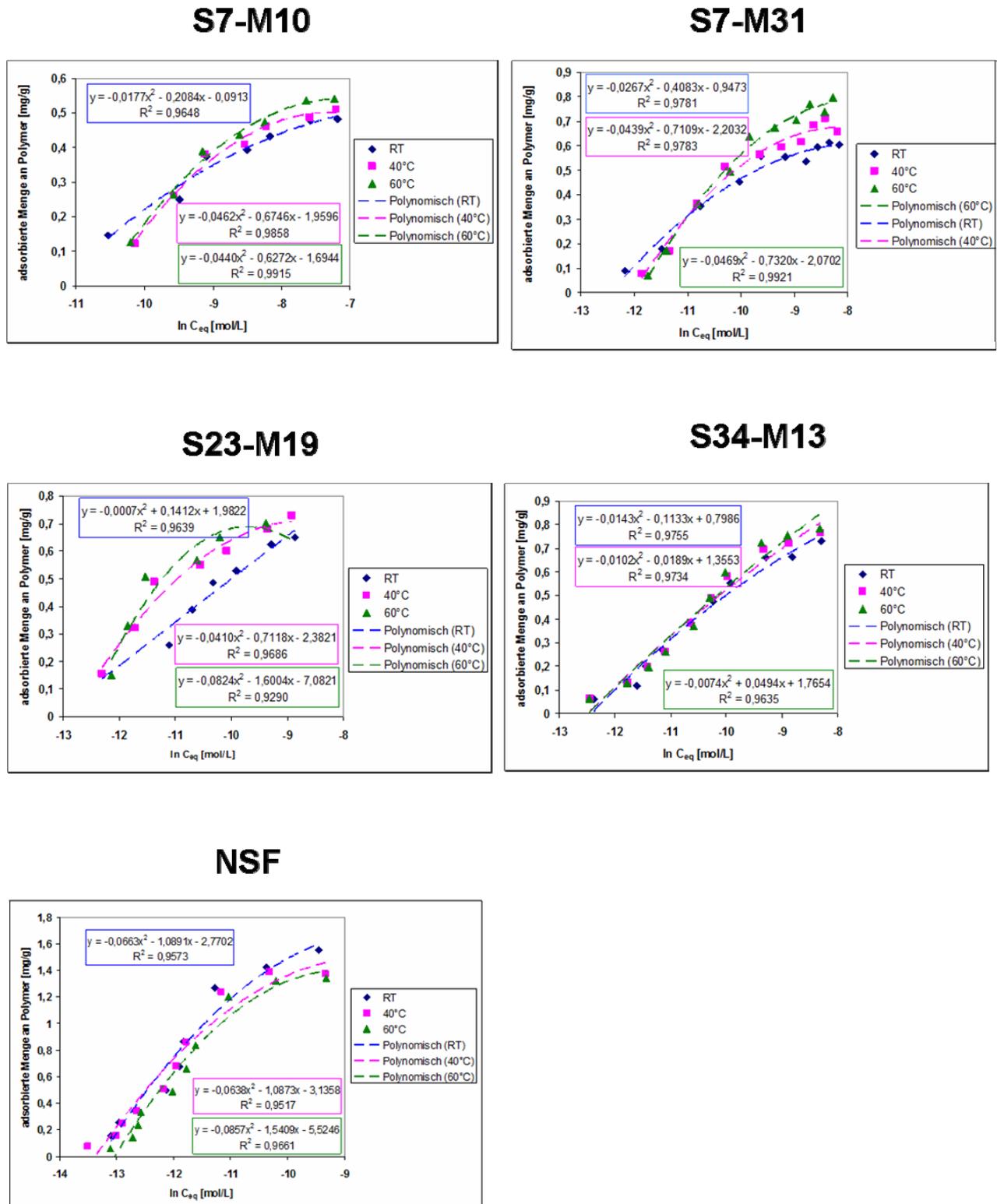


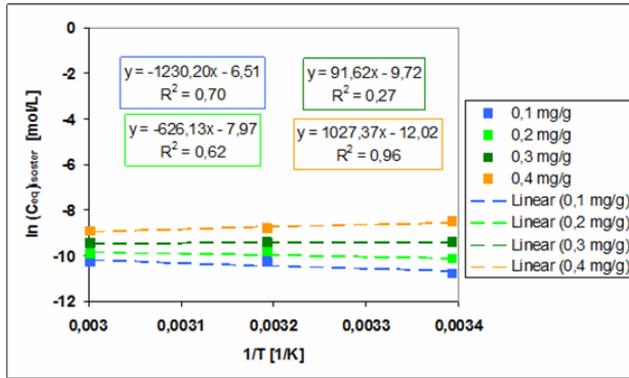
Abbildung 132:  $\Delta H(\text{isoster})$ ,  $-\Delta S(\text{isoster})T$  und  $\Delta G(\text{isoster})$  bei Raumtemperatur als Funktion der adsorbierten Polymermenge auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6

**6.3.2.3. Bestimmung der isothermen thermodynamischen Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  aus den Adsorptionsisothermen in  $\text{CaCO}_3$ -Suspension bei pH 12,6 + 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$**

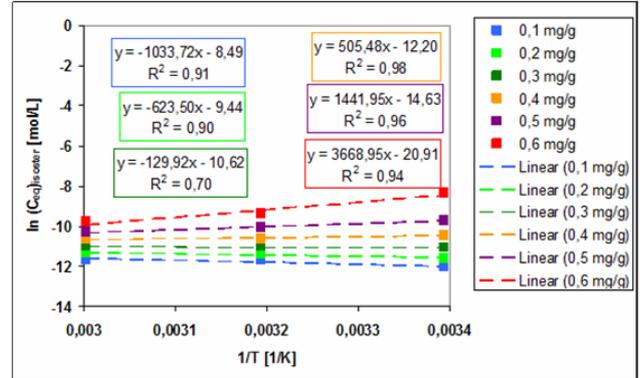


**Abbildung 133:** Polynomische Näherungen der Funktionen  $f(Q_{\text{ads}}) = \ln(C_{\text{eq}})$  (pH 12,6; 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ )

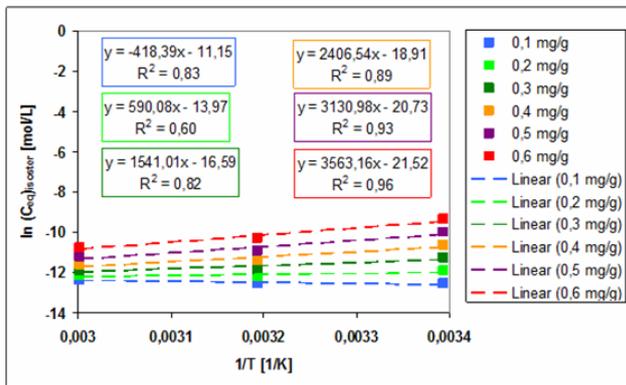
S7-M10



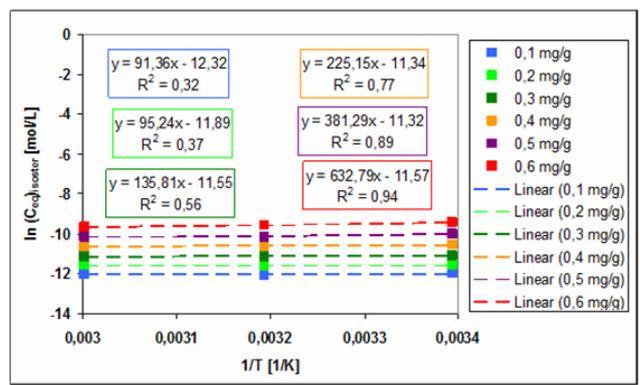
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

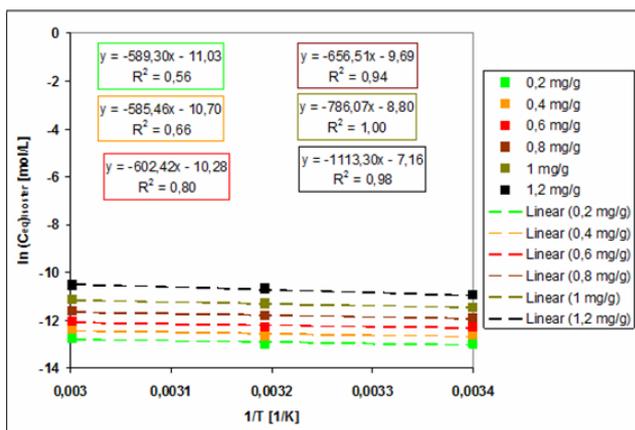
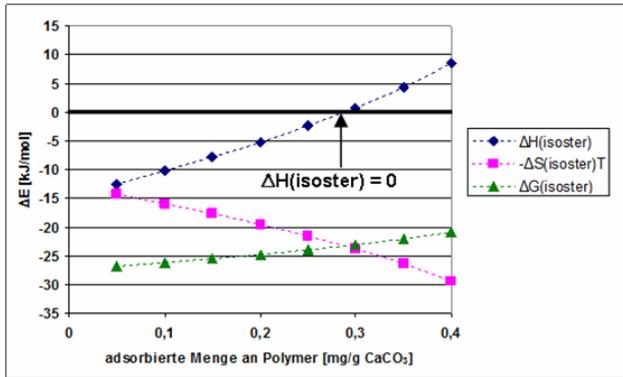


Abbildung 134: Clausius-Clapeyron-Auftragungen für unterschiedliche Oberflächenbelegungen der Polymere auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6 und 1g/L Ca<sup>2+</sup>

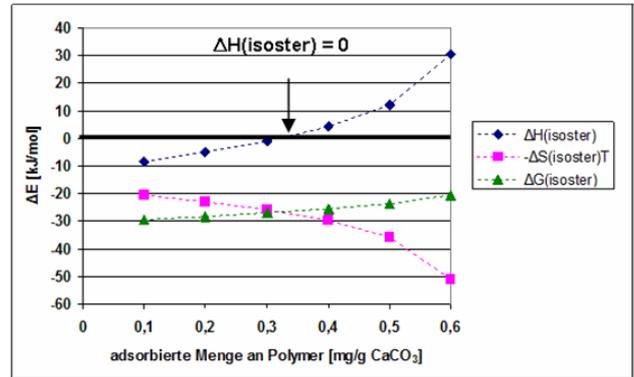
**Tabelle 45:** Steigung (a), Schnittpunkt mit der y-Achse (b) und Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) der linearen *Clausius-Clapeyron*-Auftragung sowie die daraus berechneten isothermen thermodynamischen Größen  $\Delta H_{\text{isoster}}$ ,  $\Delta S_{\text{isoster}}$  und  $\Delta G_{\text{isoster}}$  bei unterschiedlichen Oberflächenbelegungen (pH 12,6; 1g/L  $\text{Ca}^{2+}$ )

Polymer	Adsorption [mg/g]	a	b	$R^2$ [%]	$\Delta H_{\text{isoster}}$ [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{isoster}}$ [J/molK]	$\Delta G_{\text{isoster}}$ [kJ/mol]
NSF	0,2	-589	-11,03	56	-4,9	+91,7	-31,8
	0,4	-585	-10,70	66	-4,9	+89,0	-31,0
	0,6	-602	-10,28	80	-5,0	+85,4	-30,1
	0,8	-657	-9,69	94	-5,5	+80,6	-29,1
	1	-786	-8,80	100	-6,5	+73,1	-28,0
	1,2	-1113	-7,16	98	-9,3	+59,6	-26,7
S7-M10	0,1	-1230	-6,51	70	-10,2	+54,9	-26,2
	0,2	-626	-7,97	60	-5,2	+66,3	-24,7
	0,3	+92	-9,72	27	+0,8	+80,8	-23,1
	0,4	+1027	-12,02	96	+8,5	+99,9	-20,9
S7-M31	0,1	-1034	-8,49	91	-8,6	+70,6	-29,4
	0,2	-623	-9,44	90	-5,2	+78,5	-28,3
	0,3	-130	-10,62	70	-1,1	+88,3	-27,1
	0,4	+505	-12,20	98	+4,2	+101,4	-25,7
	0,5	+1442	-14,63	96	+12,0	+121,7	-23,9
	0,6	+3669	-20,91	94	+30,5	+173,9	-20,7
S23-M19	0,1	-418	-11,15	83	-3,5	+92,7	-30,8
	0,2	+590	-13,97	60	+4,9	+116,2	-29,3
	0,3	+1541	-16,59	82	+12,8	+138,0	-27,8
	0,4	+2407	-18,91	89	+20,0	+157,2	-26,3
	0,5	+3131	-20,73	93	+26,0	+172,3	-24,7
	0,6	+3563	-21,52	96	+29,6	+179,0	-23,1
S34-M13	0,1	+91	-12,32	32	+0,8	+102,4	-29,4
	0,2	+95	-11,89	37	+0,8	+98,8	-28,3
	0,3	+136	-11,55	56	+1,1	+96,0	-27,12
	0,4	+225	-11,34	77	+1,9	+94,3	-25,9
	0,5	+381	-11,32	89	+3,2	+94,1	-24,6
	0,6	+633	-11,57	94	+5,3	+96,2	-23,1

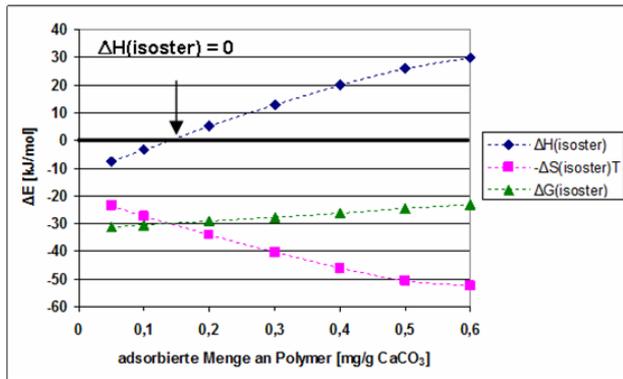
S7-M10



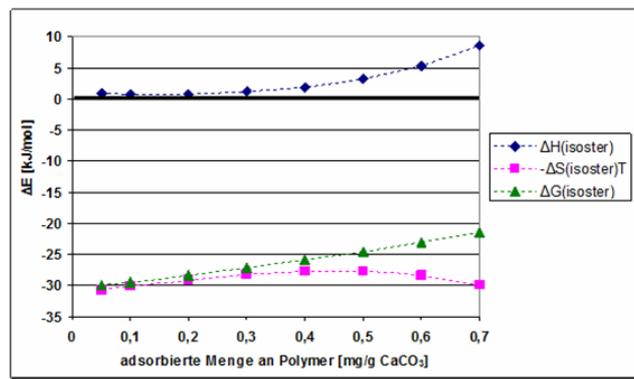
S7-M31



S23-M19



S34-M13



NSF

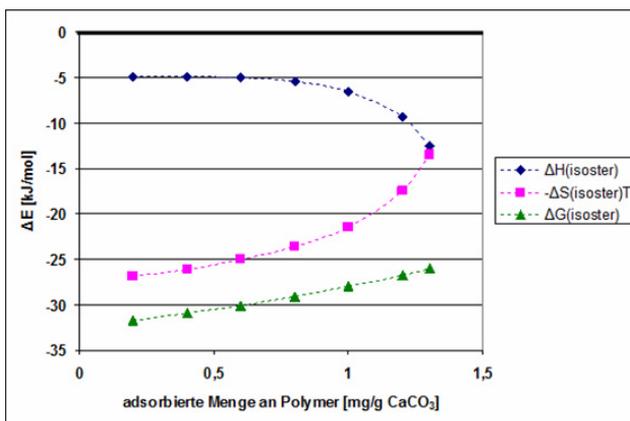


Abbildung 135:  $\Delta H$ (isoster),  $-\Delta S$ (isoster)T und  $\Delta G$ (isoster) bei Raumtemperatur als Funktion der adsorbierten Polymermenge auf CaCO<sub>3</sub> bei pH 12,6 und 1g/L Ca<sup>2+</sup>

## 7. Verwendete Geräte, Software, Chemikalien

### 7.1. Geräte

Gerät	Modell	Hersteller
Kohlenstoffanalyse (TOC)	high TOC II	Elementar
Zeta-Potential	Model DT 1200	Dispersion Technology
GPC	Alliance 2695	Waters
Trennsäulen GPC	OH Aquagel 120 OH Aquagel 250 OH Aquagel 500	Waters Waters Waters
Lichtstreuendetektor GPC	Mini Dawn + Qels	Wyatt Technologies
Partikelladungsdetektor	PCD 03 pH	BTG Müttek
Lasergranulometer	1064	Quantachrome
Zentrifuge	Biofuge Primo R	Heraeus
Trockenschrank	ED 15	Binder
Feinwaagen	CP 423 S AC-100	Sartorius Mettler
<i>Blaine</i> -Wert-Messgerät	-	Toni - Technik
Röntgendiffraktometer	D8 Advance	Bruker AXS
NMR	Delta-400	Jeol
IR- Trocknungswaage	MA- 30	Sartorius
Spritzenvorsatzfilter (0,2 µm)	Acrodisk	PALL
Wobbler	-	Merck

### 7.2. Software

Anwendung	Software	Hersteller
GPC	Astra 4.9.8	Wyatt Technologies
Kohlenstoffanalyse (TOC)	High TOC II	Elementar
Zeta-Potential	Dispersion Technology, Zetapotential	Dispersion Technology
Lasergranulometrie	QU 5.60	Quantachrome
Textverarbeitung	Word 2003	Microsoft
Tabellenkalkulation	Excel 2003	Microsoft
Zeichnen chemischer Strukturen	Chem Draw Ultra 6.0	Cambridge Software
Grafiken	Power Point 2003 Photoshop 6.0	Microsoft Adobe

### 7.3. Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Hersteller</b>
$\alpha$ - Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol	Nippon Oil & Fats
Maleinsäureanhydrid	Merck
Dibenzoylperoxid	Merck
Ammoniumperoxodisulfat	Aldrich
Natriumperoxodisulfat	Aldrich
MPEG-Methacrylat	Aldrich
Methacrylsäure	Aldrich
Methallylsulfonsäure	Aldrich
NaOH-Plätzchen	Merck
Salzsäure (32%)	Merck
Calciumchlorid-Dihydrat	Merck
Natriumnitrat	Merck

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Kaiser T., Scharz W.: *Evaluierung von Stoffkreisläufen und bisher wenig beachteten Stoffeinträgen in Böden mit möglichen längerfristigen Gefährdungspotentialen*, ed. T. Kaiser, Berlin: Logos Verlag, **1998** Vol. 1. 130-193.
- [2] Eissen, M.; Metzger, J. O.; Schmidt, E.; Schneidewind, U.: *10 years after Rio - concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41(3), **2002**, 414-436.
- [3] Bertleff, W.; Neumann, P.; Baur, R.; Kiessling, D.: *Aspects of polymer use in detergents*, *J. Surfactants Deterg.*, 1(3), **1998**, 419-424.
- [4] Mehta, P. K.: *Advancements in concrete technology*, *Concr. Int.*, 21(6), **1999**, 69-76.
- [5] Sakai, E.; Kawakami, A.; Honda, S.; Itoh, A.; Daimon, M.: *Influence of molecular structure of comb-type polymer on the fluidity of CaCO<sub>3</sub> suspension with inorganic salts*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 111(Feb.), **2003**, 117-121.
- [6] Sakai, E.; Atarashi, D.; Kawakami, A.; Daimon, M.: *Influence of molecular structure of comb-type superplasticizers and inorganic electrolytes on the dispersion mechanisms of limestone powder*, American Concrete Institute, SP-217 (Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2003**, 381-392.
- [7] Plank J., S. D., Hirsch C.: *Bauchemie*: Winnacker, Küchler, **2004** Vol. 5.
- [8] Kinoshita, M.; Nawa, T.; Iida, M.; Ichiboji, H.: *Effect of chemical structure on fluidizing mechanism of concrete superplasticizer containing polyethylene oxide graft chains*, *Am. Concr. Inst.*, SP-195 (Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2000**, 163-179.
- [9] Kinoshita, M.; Saito, K.: *An advanced hybrid admixture for high performance concrete*, *Am. Concr. Inst.*, SP-235 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology), **2006**, 69-88.
- [10] Hirsch, C.: *Doktorarbeit*, Lehrstuhl für Bauchemie, München. **2005**
- [11] Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y.: *Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers*, American Concrete Institute, SP-173 (Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **1997**, 359-378.
- [12] Napper, D. H.: *Steric stabilization and the Hofmeister series*, *J. Colloid Interface Sci.*, 33(3), **1970**, 385-93.
- [13] Napper, D. H.: *Flocculation studies of sterically stabilized dispersions*, *J. Colloid Interface Sci.*, 32(1), **1970**, 106-14.
- [14] Napper, D. H.: *Steric stabilization*, *J. Colloid Interface Sci.*, 58(2), **1977**, 390-407.
- [15] Feigin, R. I.; Napper, D. H.: *Depletion stabilization and depletion flocculation*, *J. Colloid Interface Sci.*, 75(2), **1980**, 525-41.
- [16] Uchikawa, H.: *Advanced cementing materials for high performance and environmentally compatible concrete*, *Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku*, 47(1), **1996**, 1-37.
- [17] Blask, O.; Honert, D.: *The electrostatic potential of highly filled cement suspensions containing various superplasticizers*, American Concrete Institute, SP-217 (Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2003**, 87-101.

- [18] Yoshioka, K.; Sakai, E.; Daimon, M.; Kitahara, A.: *Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete*, J. Am. Ceram. Soc., 80(10), **1997**, 2667-2671.
- [19] *Wirkung von Fließmitteln*, in *Technisches Merkblatt der Firma Heidelberger Bauchemie GmbH, Marke Addiment*.
- [20] Yamada, K.; Hanehara, S.: *Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics*, International Congress on the Chemistry of Cement, 11th, Durban, South Africa, May 11-16, **2003**, 538-549.
- [21] Corradi, M.; Khurana, R.; Magarotto, R.: *Tailor-made superplasticizers for modern concrete*, American Concrete Institute, SP-239 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2006**, 231-247.
- [22] Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D.: *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*, Cem. Concr. Res., 27(1), **1997**, 37-50.
- [23] Uchikawa, H.: *Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture*, Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku, 46(1), **1995**, 3-47.
- [24] Lim, G.-G.; Hong, S.-S.; Kim, D.-S.; Lee, B.-J.; Rho, J.-S.: *Slump loss control of cement paste by adding polycarboxylic type slump-releasing dispersant*, Cem. Concr. Res., 29(2), **1999**, 223-229.
- [25] Brandl, A.; Lummer, N. R.; Plank, J.: *Competitive absorption of anionic polymers on cement. Control of absorption behavior of an anionic water-reducing agent by direct induction of qualitative different anchor groups*, GDCh-Monogr., 36(Tagung Bauchemie), **2006**, 41-48.
- [26] Plank, J.; Brandl, A.; Zhai, Y.; Franke, A.: *Adsorption behavior and effectiveness of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as cement fluid loss additive in the presence of acetone-formaldehyde-sulfite dispersant*, J. Appl. Polym. Sci., 102(5), **2006**, 4341-4347.
- [27] Brandl, A.: *Interaction between CaAMPS-co-NNDMA and acetone-formaldehyde-sulfite polycondensate in adsorption on cement: an example for additive incompatibility and means for its solution*, Beton, 57(12), **2007**, 586.
- [28] Mosquet M., M. P., Guicquero J.: *Ethoxylated di-phosphonate: An extreme molecule for extreme applications*, American Concrete Institute, SP-217(Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2003**, 161-176.
- [29] Bouhamed, H.; Boufi, S.; Magnin, A.: *Dispersion of alumina suspension using comb-like and diblock copolymers produced by RAFT polymerization of AMPS and MPEG*, J. Colloid Interface Sci., 312(2), **2007**, 279-291.
- [30] Schober, I.; Flatt, R. J.: *Optimizing polycarboxylate polymers*, American Concrete Institute, SP-239 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2006**, 169-184.
- [31] Ebner, M.; Baumgartner, J.; Ohta, A.: *Polycarboxylate based admixture's trend in Europe*, Konkurito Kogaku, 42(2), **2004**, 9-13.
- [32] Mamedova, S. G.; Rasulov, N. S.; Rzaev, Z. M.: *Alternating copolymerization of maleic anhydride with allyl chloroacetate*, J. Polymer Sci. Pol. Chem., 25(2), **1987**, 711-17.
- [33] Wasley, W. L.; Pittman, A. G.: *Copolymers of fluoroalkyl ethers and maleic anhydride*, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), 12(1), **1971**, 445-8.

- [34] Zubov, V. P.; Kumar, M. V.; Masterova, M. N.; Kabanov, V. A.: *Reactivity of allyl monomers in radical polymerization*, J. Macromol. Sci., A13(1), **1979**, 111-31.
- [35] Sakai, E.; Yamada, K.; Ohta, A.: *Molecular structure and dispersion-adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan*, J. Adv. Concr. Techn., 1(1), **2003**, 16-25.
- [36] Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M.: *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*, Cem. Concr. Res., 30(2), **2000**, 197-207.
- [37] Sugiyama, T.; Ohta, A.; Uomoto, T.: *The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers*, International Congress on the Chemistry of Cement, 11th, Durban, South Africa, May 11-16, 2003, **2003**, 560-568.
- [38] Nawa, T.: *Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate-based superplasticizer*, J. Adv. Concr. Techn., 4(2), **2006**, 225-232.
- [39] Magarotto, R.; Torresan, I.; Zeminian, N.: *Effect of alkaline sulphates on the performance of superplasticizers*, International Congress on the Chemistry of Cement, 11th, Durban, South Africa, May 11-16, **2003**, 569-580.
- [40] Hanehara, S.; Yamada, K.: *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behavior of admixture, and paste rheology*, Cem. Concr. Res., 29(8), **1999**, 1159-1165.
- [41] Kato, H.; Yoshioka, K.; Ushiyama, H.: *Influence of sulfate ion on steric hindrance in the performance of superplasticizers*, Semento, Konkurito Ronbunshu, 51, **1997**, 264-269.
- [42] Plank, J.; Hirsch, C.: *Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite*, American Concrete Institute, SP-217 (Seventh CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2003**, 283-297.
- [43] Gay, C.; Raphael, E.: *Comb-like polymers inside nanoscale pores*, Adv. Colloid Interface Sci., 94(1-3), **2001**, 229-236.
- [44] Mandel, M.: *Some properties of polyelectrolyte solutions and the scaling approach*, Polyelectrolytes, **1993**, 1-75.
- [45] Borget, P.; Galmiche, L.; Le Meins, J.-F.; Lafuma, F.: *Microstructural characterization and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*, Colloid Surface A, 260(1-3), **2005**, 173-182.
- [46] Ohta, A.; Sugiyama, T.; Uomoto, T.: *Study of dispersing effects of polycarboxylate-based dispersant on fine particles*, American Concrete Institute, SP-195 (Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2000**, 211-227.
- [47] Burchard, W.: *Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers*, Adv. Polym. Sci., 48 (Light Scattering Polym.), **1983**, 1-124.
- [48] Arndt, K., Müller G.: *Polymercharakterisierung*, München: Carl Hanser Verlag, **1996**
- [49] Nagasawa, M.; Murase, T.; Kondo, K.: *Potentiometric titration of stereoregular polyelectrolytes*, J. Phys. Chem. B, 69(11), **1965**, 4005-12.
- [50] Blockhaus, F.; Sequaris, J. M.; Narres, H. D.; Schwuger, M. J.: *Adsorption-desorption behavior of acrylic-maleic acid copolymer at clay minerals*, J. Colloid Interface Sci., 186(2), **1997**, 234-247.
- [51] Borkovec, M.; Koper, G. J. M.; Piguet, C.: *Ion binding to polyelectrolytes*, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 11(5), **2006**, 280-289.
- [52] Bretti, C.; Crea, F.; Rey-Castro, C.; Sammartano, S.: *Interaction of acrylic-maleic copolymers with  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$ : Thermodynamic parameters and their dependence on medium*, React. Funct. Polym., 65(3), **2005**, 329-342.

- [53] Daniele, P. G.; De Stefano, C.; Ginepro, M.; Sammartano, S.: *Salt effects on the protonation of polymethacrylate and  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  complex formation*, Fluid Phase Equilibr., 163(1), **1999**, 127-137.
- [54] Burak, Y.; Netz, R. R.: *Charge Regulation of Interacting Weak Polyelectrolytes*, J. Phys. Chem. B, 108(15), **2004**, 4840-4849.
- [55] Pohlmeier, A.; Haber-Pohlmeier, S.: *Ionization of short polymethacrylic acid: titration, DLS, and model calculations*, J. Colloid Interface Sci., 273(2), **2004**, 369-380.
- [56] Holappa, S.; Karesoja, M.; Shan, J.; Tenhu, H.: *Solution Properties of Linear and Branched Block Copolymers Consisting of Acidic and PEO Blocks*, Macromolecules, 35(12), **2002**, 4733-4738.
- [57] Khoussakoun, E.; Gohy, J.-F.; Jerome, R.: *Self-association of double-hydrophilic copolymers of acrylic acid and poly(ethylene oxide) macromonomer*, Polymer, 45(25), **2004**, 8303-8310.
- [58] Manning, G. S.: *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. IV. The approach to the limit and the extraordinary stability of the charge fraction*, Biophys. Chem., 7(2), **1977**, 95-102.
- [59] Manning, G. S.: *Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. III. An analysis based on the Mayer ionic solution theory*, J. Chem. Phys., 51(8), **1969**, 3249-52.
- [60] Muthukumar, M.: *Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism*, J. Chem. Phys., 120(19), **2004**, 9343-9350.
- [61] Rotureau, E.; Thomas, F.; Duval, J. F. L.: *Relationship between swelling and the electrohydrodynamic properties of functionalized carboxymethyl dextran macromolecules*, Langmuir, 23(16), **2007**, 8460-8473.
- [62] Iida, S.: *Interaction of calcium ion and maleic acid copolymer*, Biophys. Chem., 53(3), **1995**, 219-25.
- [63] Richter, F. H.; Winkler, E. W.; Baur, R. H.: *The calcium binding capacity of polycarboxylates*, J. Am. Oil Chem. Soc., 66(11), **1989**, 1666-72.
- [64] Paoletti, S.; Delben, F.; Crescenzi, V.: *Thermodynamics of polycarboxylate aqueous solutions. 3. Binding of divalent ions*, J. Phys. Chem. B, 80(23), **1976**, 2564-8.
- [65] Axelos, M. A. V.; Mestdagh, M. M.; Francois, J.: *Phase Diagrams of Aqueous Solutions of Polycarboxylates in the Presence of Divalent Cations*, Macromolecules, 27(22), **1994**, 6594-602.
- [66] Kirby, G. H.; Lewis, J. A.: *Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions*, J. Am. Ceram. Soc., 87(9), **2004**, 1643-1652.
- [67] Schweins, R.; Lindner, P.; Huber, K.: *Calcium Induced Shrinking of NaPA Chains: A SANS Investigation of Single Chain Behavior*, Macromolecules, 36(25), **2003**, 9564-9573.
- [68] Sabbagh, I.; Delsanti, M.: *Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: specific interaction effect*, Eur. Phys. J. E, 1(1), **2000**, 75-86.
- [69] Katz, A. K.; Glusker, J. P.; Beebe, S. A.; Bock, C. W.: *Calcium Ion Coordination: A Comparison with That of Beryllium, Magnesium, and Zinc*, J. Am. Chem. Soc., 118(24), **1996**, 5752-5763.
- [70] Dutton, P. J.; Fyles, T. M.; McDermid, S. J.: *Synthesis and metal-ion complexation behavior of polycarboxylate 18-crown-6 ethers derived from tartaric acid*, Can. J. Chem., 66(5), **1988**, 1097-108.

- [71] Zhivkova, I. V.; Zhikov, A. M.; Stoychev, D. S.: *Electrostatic behavior of polyethylene oxide*, European Polymer Journal, 34(3-4), **1998**, 531-538.
- [72] Horikoshi, K.; Hata, K.; Kawabata, N.; Ikawa, S.; Konaka, S.: *Vibrational spectra and conformation of polyethylene glycol complexed with calcium and magnesium chlorides*, J. Mol. Struct., 239, **1990**, 33-42.
- [73] Dupont, L.; Foissy, A.; Mercier, R.; Mottet, B.: *Effect of calcium ions on the adsorption of polyacrylic acid onto alumina*, J. Colloid Interface Sci., 161(2), **1993**, 455-64.
- [74] Houst, Y. F.; et al.: *Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)*, Cem. Concr. Res., 38(10), **2008**, 1197-1209.
- [75] Bailey, F. E., Jr.; Callard, R. W.: *Thermodynamic parameters of poly(ethylene oxide) in aqueous solution*, J. Appl. Polym. Sci., 1, **1959**, 373-4.
- [76] Bailey, F. E., Jr.; Callard, R. W.: *Properties of poly(ethylene oxide) in aqueous soln*, J. Appl. Polym. Sci., 1, **1959**, 56-62.
- [77] Ataman, M.: *Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide). Cloud points,  $\theta$  temperatures*, Colloid Polym. Sci., 265(1), **1987**, 19-25.
- [78] Helmholtz, H.: Lieb. Ann., 7, **1897**, 337.
- [79] Gouy, G. J.: J. Phys., 9, **1910**, 457.
- [80] Chapman, D. L.: Phil. Mag., 25, **1913**, 457.
- [81] Stern, O.: Z. Elektrochem., 30, **1924**, 58.
- [82] Bockris J.O.M., C. B. E., Yeager E.: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, The Double Layer*, New York, London: Plenum Press, **1984** Vol. 1.
- [83] Müller, R. H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart*, **1996** Vol. 17.
- [84] Bockris, J. O. M.; Conwan, B. E.; Yeager, E.; Editors: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 1: The Double Layer*, **1980** Vol. 453 pp.
- [85] Castellote, M.; Llorente, I.; Andrade, C.: *Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious materials*, Cem. Concr. Res., 36(10), **2006**, 1915-1921.
- [86] Dukhin A.S., G. P. J.: *Ultrasound for Characterizing Colloids*: Elsevier, **2002** Vol. 206.
- [87] Dukhin, A. S.; Goetz, P. J.: *Ultrasound for characterizing colloids*, ACS Symposium Series, 878 (Concentrated Dispersions), **2004**, 91-119.
- [88] Dukhin, A.; Dukhin, S.; Goetz, P.: *Electrokinetics at High Ionic Strength and Hypothesis of the Double Layer with Zero Surface Charge*, Langmuir, 21(22), **2005**, 9990-9997.
- [89] Jailani, S.; Franks, G. V.; Healy, T. W.:  *$\zeta$ -Potential of nanoparticle suspensions: effect of electrolyte concentration, particle size, and volume fraction*, J. Am. Ceram. Soc., 91(4), **2008**, 1141-1147.
- [90] Alkan, M.; Karadas, M.; Dogan, M.; Demirbas, O.: *Zeta potentials of perlite samples in various electrolyte and surfactant media*, Colloid Surface A, 259(1-3), **2005**, 155-166.
- [91] Fuerstenau, D. W.; Pradip: *Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals*, Adv. Colloid Interface Sci., 114-115, **2005**, 9-26.
- [92] Lagaly, G.: *Dispersionen und Emulsionen*, Darmstadt: Steinkopf, **1997**
- [93] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, **1962** Vol. 209 pp.
- [94] Dörfler, H. D.: *Grenzflächen und kolloiddisperse Systeme*, Berlin: Springer Verlag, **2002** Vol.

- [95] Plank, J.; Sachsenhauer, B.: *Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxypolyethylene glycol-maleic anhydride superplasticizers*, J. Adv. Concr. Techn., 4(2), **2006**, 233-239.
- [96] Benedix, R.: *Bauchemie*, ed. Teubner, Stuttgart, **2006** Vol. 4.
- [97] Backfolk, K.; Lagerge, S.; Rosenholm, J. B.; Eklund, D.: *Aspects on the Interaction between Sodium Carboxymethylcellulose and Calcium Carbonate and the Relationship to Specific Site Adsorption*, J. Colloid Interface Sci., 248(1), **2002**, 5-12.
- [98] Pokrovsky, O. S.; Mielczarski, J. A.; Barres, O.; Schott, J.: *Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation*, Langmuir, 16(6), **2000**, 2677-2688.
- [99] Geffroy, C.; Foissy, A.; Persello, J.; Cabanet, B.: *Surface complexation of calcite by carboxylates in water*, J. Colloid Interface Sci., 211(1), **1999**, 45-53.
- [100] Vdovic, N.: *Electrokinetic behaviour of calcite - the relationship with other calcite properties*, Chem. Geol., 177(3-4), **2001**, 241-248.
- [101] Huang, Y. C.; Fowkes, F. M.; Lloyd, T. B.; Sanders, N. D.: *Adsorption of calcium ions from calcium chloride solutions onto calcium carbonate particles*, Langmuir, 7(8), **1991**, 1742-8.
- [102] Stark J., W. B.: *Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff*, Berlin: Birkhäuser Verlag, **2000** Vol. 25-50.
- [103] Locher, F.: *Cement - Principles of Production and Use*, Düsseldorf: Verlag Bau + Technik GmbH, **2006** Vol.
- [104] Wistuba, S.; Stephan, D.; Raudaschl-Sieber, G.; Plank, J.: *Hydration and hydration products of 2-phase portland cement clinker doped with Na<sub>2</sub>O*, Adv. Cem. Res., 19(3), **2007**, 125-131.
- [105] d'Ans, H.; Eick, H.: *The system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 20 Deg*, Zem.-Kalk-Gips, 6, **1953**, 302-11.
- [106] Gartner E.M., Y. J. F., Damidot D., Jawed I.: *Hydration of portland cement*. 2 ed. in: *Structure and Performance of Cements*, ed. J.B.P. Bensted, London: Spon Press, **2002** Vol. 25-56.
- [107] Zingg, A.; et al.: *Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases*, J. Colloid Interface Sci., 323(2), **2008**, 301-312.
- [108] Pourchet, S.; Comparet, C.; Nonat, A.; Maitresse, P.: *Influence of three types of superplasticizers on tricalcium aluminate hydration in presence of gypsum*, Am. Concr. Inst., SP-239 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2006**, 151-167.
- [109] Minard, H.; Garrault, S.; Regnaud, L.; Nonat, A.: *Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum*, Cem. Concr. Res., 37(10), **2007**, 1418-1426.
- [110] Scrivener, K. L.; Pratt, P. L.: *Microstructural studies of the hydration of C3A and C4AF independently and in cement paste*, Br. Ceram. Proc., 35(Chem. Chem.-Relat. Prop. Cem.), **1984**, 207-19.
- [111] Taylor, H. F. W.; Editor: *Cement Chemistry, Second Edition*, **1997** Vol. 480 pp.
- [112] Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffer, F.; Lindner, I.: *Investigation of hydration behavior of ferrite phase C<sub>6</sub>AxF<sub>3-x</sub> with different Al<sup>3+</sup>- content in mixes with C<sub>3</sub>A and gypsum using a revised highly efficient isothermal calorimeter*, Durban 11th Int. Congr. Chem. Cem., **2003**, 435-444.
- [113] Locher, F.: *Erstarren von Zement*, ZKG Int., 29(10), **1976**, 435-442.
- [114] Stark, J.; Moser, B.; Eckart, A.: *New approaches to cement hydration. Part 1*, ZKG Int., 54(1), **2001**, 52-60.

- [115] Stark, J.; Moser, B.; Eckart, A.: *New approaches to cement hydration, part 2*, ZKG Int., 54(2), **2001**, 114-119.
- [116] Yoshioka, K.; Tazawa, E.-i.; Kawai, K.; Enohata, T.: *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*, Cem. Concr. Res., 32(10), **2002**, 1507-1513.
- [117] Nachbaur, L.; Nkinamubanzi, P.-C.; Nonat, A.; Mutin, J.-C.: *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration*, J. Colloid Interface Sci., 202(2), **1998**, 261-268.
- [118] Suzuki, K.; Nichikawa, T.; Kato, K.; Hayashi, H.; Ito, S.: *Approach by zeta-potential measurement on the surface change of hydrating C<sub>3</sub>S*, Cem. Concr. Res., 11(5-6), **1981**, 759-64.
- [119] Mehta, P. K.; Wang, S.: *Expansion of ettringite by water adsorption*, Cem. Concr. Res., 12(1), **1982**, 121-2.
- [120] Plank, J.; Hirsch, C.: *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*, Cem. Concr. Res., 37(4), **2007**, 537-542.
- [121] Pointeau, I.; Reiller, P.; Mace, N.; Landesman, C.; Coreau, N.: *Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation*, J. Colloid Interface Sci., 300(1), **2006**, 33-44.
- [122] Labbez, C.; Joensson, B.; Pochard, I.; Nonat, A.; Cabane, B.: *Surface Charge Density and Electrokinetic Potential of Highly Charged Minerals: Experiments and Monte Carlo Simulations on Calcium Silicate Hydrate*, J. Phys. Chem. B, 110(18), **2006**, 9219-9230.
- [123] Viallis-Terrisse, H.; Nonat, A.; Petit, J.-C.: *Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations*, J. Colloid Interface Sci., 244(1), **2001**, 58-65.
- [124] Divet, L.; Randriambololona, R.; Leger, D.: *Study of the mechanisms of sorption of Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions on hydrated calcium silicates (C-S-H)*, Silic. Ind., 70(1-2), **2005**, 25-31.
- [125] Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A.: *General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*, J. Colloid Interface Sci., 47(3), **1974**, 755-65.
- [126] Jenckel, E.; Rumbach, B.: *Adsorption of high polymers from solution*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 55, **1951**, 612-18.
- [127] Elias, H. G.: *Makromoleküle Band 2: Wiley-VCH, 2001 Vol.*
- [128] Naderi, A.; Iruthayaraj, J.; Pettersson, T.; Makuska, R.; Claesson, P. M.: *Effect of Polymer Architecture on the Adsorption Properties of a Nonionic Polymer*, Langmuir, 24(13), **2008**, 6676-6682.
- [129] Striolo, A.; Jayaraman, A.; Genzer, J.; Hall, C. K.: *Adsorption of comb copolymers on weakly attractive solid surfaces*, J. Chem. Phys., 123(6), **2005**, 064710/1-064710/15.
- [130] Naderi, A.; Makuska, R.; Claesson Per, M.: *Interactions between bottle-brush polyelectrolyte layers: effects of ionic strength and oppositely charged surfactant*, J. Colloid Interface Sci., 323(1), **2008**, 191-202.
- [131] Joanny, J.-F.; Castelnovo, M.; Netz, R.: *Adsorption of charged polymers*, J. Phys.: Condens. Matter, 12(8A), **2000**, A1-A7.
- [132] Vermohlen, K.; Lewandowski, H.; Narres, H. D.; Schwuger, M. J.: *Adsorption of polyelectrolytes onto oxides - the influence of ionic strength, molar mass, and Ca<sup>2+</sup> ions*, Colloid Surface, A, 163(1), **2000**, 45-53.
- [133] Wang, T. K.; Audebert, R.: *Adsorption of cationic copolymers of acrylamide at the silica-water interface: hydrodynamic layer thickness measurements*, J. Colloid Interface Sci., 121(1), **1988**, 32-41.

- [134] Zhang, T.: *Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement*, Cem. Concr. Res., 31(7), **2001**, 1009-1015.
- [135] Narambuena, C. F.; Beltramo, D. M.; Leiva, E. P. M.: *Polyelectrolyte Adsorption on a Charged Surface. A Study by Monte Carlo Simulations*, Macromolecules (Washington, DC, United States), 40(20), **2007**, 7336-7342.
- [136] Mathur, S.; Moudgil, B. M.: *Adsorption mechanism(s) of poly(ethylene oxide) on oxide surfaces*, J. Colloid Interface Sci., 196(1), **1997**, 92-98.
- [137] Chibowski, S.; Mazur, E. O.; Patkowski, J.: *Influence of the ionic strength on the adsorption properties of the system dispersed aluminum oxide-polyacrylic acid*, Materials Chemistry and Physics, 93(2-3), **2005**, 262-271.
- [138] Bouhamed, H.; Boufi, S.; Magnin, A.: *Alumina interaction with AMPS-MPEG random copolymers. Part I. Adsorption and electrokinetic behavior*, J. Colloid Interface Sci., 261(2), **2003**, 264-272.
- [139] Esumi, K.; Yamanaka, Y.: *Interaction between sodium dodecyl poly(oxyethylene) sulfate and alumina surface in aqueous solution*, J. Colloid Interface Sci., 172(1), **1995**, 116-20.
- [140] Biesalski, M.; Ruehe, J.; Kuegler, R.; Knoll, W.: *Polyelectrolytes at solid surfaces: multilayers and brushes*, Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications, 1, **2002**, 39-63.
- [141] Lopez Valdivieso, A.; Reyes Bahena, J. L.; Song, S.; Herrera Urbina, R.: *Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the  $\alpha$ - $Al_2O_3$ /aqueous solution interface*, J. Colloid Interface Sci., 298(1), **2006**, 1-5.
- [142] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Flerer, G. J.: *Polyelectrolyte adsorption on oxides. I. Kinetics and adsorbed amounts*, J. Colloid Interface Sci., 182(1), **1996**, 133-145.
- [143] Franks, G. V.; Gan, Y.: *Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing*, J. Am. Ceram. Soc., 90(11), **2007**, 3373-3388.
- [144] Chen, H. Y. T.; Wei, W. C. J.; Hsu, K. C.; Chen, C. S.: *Adsorption of PAA on the  $\alpha$ - $Al_2O_3$  surface*, J. Am. Ceram. Soc., 90(6), **2007**, 1709-1716.
- [145] Ridley, M. K.; Machesky, M. L.; Wesolowski, D. J.; Palmer, D. A.: *Modeling the surface complexation of calcium at the rutile-water interface to 250 DegC*, Geochim. Cosmochim. Acta, 68(2), **2004**, 239-251.
- [146] Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A.: *Polyelectrolyte-mediated surface interactions*, Adv. Colloid Interface Sci., 114-115, **2005**, 173-187.
- [147] Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B.: *Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces*, Adv. Colloid Interface Sci., 123-126, **2006**, 105-123.
- [148] Van de Steeg, H. G. M.; Cohen Stuart, M. A.; De Keizer, A.; Bijsterbosch, B. H.: *Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces*, Langmuir, 8(10), **1992**, 2538-46.
- [149] Linse, P.: *Adsorption of Weakly Charged Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces*, Macromolecules, 29(1), **1996**, 326-36.
- [150] Cafe, M. C.; Robb, I. D.: *The adsorption of polyelectrolytes on barium sulfate crystals*, J. Colloid Interface Sci., 86(2), **1982**, 411-21.
- [151] Eriksson, L.; Alm, B.; Stenius, P.: *Formation and structure of polystyrene latex aggregates obtained by flocculation with cationic polyelectrolytes 1. Adsorption and optimum flocculation concentrations*, Colloids Surf., A, 70(1), **1993**, 47-60.
- [152] Shin, Y.; Roberts, J. E.; Santore, M. M.: *The Relationship between Polymer/Substrate Charge Density and Charge Overcompensation by Adsorbed Polyelectrolyte Layers*, J. Colloid Interface Sci., 247(1), **2002**, 220-230.

- [153] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J.: *Adsorption of charged block copolymers with two adsorbing blocks*, Faraday Discuss., 98 (Polymers at Surfaces and Interfaces), **1995**, 161-72.
- [154] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J.: *Polyelectrolyte adsorption on oxides. II. Reversibility and exchange*, J. Colloid Interface Sci., 182(1), **1996**, 146-157.
- [155] Naderi, A.; Iruthayaraj, J.; Vareikis, A.; Makuska, R.; Claesson, P. M.: *Surface Properties of Bottle-Brush Polyelectrolytes on Mica: Effects of Side Chain and Charge Densities*, Langmuir, 23(24), **2007**, 12222-12232.
- [156] Whitby, C. P.; et al.: *PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions*, J. Colloid Interface Sci., 262(1), **2003**, 274-281.
- [157] Misra, D. N.: *Adsorption of polyacrylic acids and their sodium salts on hydroxyapatite: effect of relative molar mass*, J. Colloid Interface Sci., 181(1), **1996**, 289-296.
- [158] Fu, Z.; Santore, M. M.: *Kinetics of Competitive Adsorption of PEO Chains with Different Molecular Weights*, Macromolecules, 31(20), **1998**, 7014-7022.
- [159] Filippova, N. L.: *Kinetic-diffusion-controlled adsorption and desorption kinetics on planar surfaces*, J. Colloid Interface Sci., 206(2), **1998**, 592-602.
- [160] Bain, D. R.; Cafe, M. C.; Robb, I. D.; Williams, P. A.: *The fractionation of polyelectrolytes by adsorption onto ionic crystals*, J. Colloid Interface Sci., 88(2), **1982**, 467-70.
- [161] Harrison, I. M.; Meadows, J.; Robb, I. D.; Williams, P. A.: *Competitive adsorption of polymers and surfactants at the solid/liquid interface*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 91(21), **1995**, 3919-23.
- [162] Stuart, M. A. C.; Waajen, F. H. W. H.; Cosgrove, T.; Vincent, B.; Crowley, T. L.: *Hydrodynamic thickness of adsorbed polymer layers*, Macromolecules, 17(9), **1984**, 1825-30.
- [163] Stuart, M. A. C.; Hoogendam, C. W.; De Keizer, A.: *Kinetics of polyelectrolyte adsorption*, J. Phys.: Condens. Matter, 9(37), **1997**, 7767-7783.
- [164] Plank, J.; Sachsenhauser, B.: *Effect of the molecular structure of  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxypolyethylene glycol-maleic acid anhydride copolymer-based superplasticizers regarding  $\zeta$ -potential and adsorption behavior on Portland cement*, GDCh-Monographie, 35 (Tagung Bauchemie), **2005**, 70-89.
- [165] Plank, J.; Schwerd, R.; Vlad, D.; Brandl, A.; Chatziagorastou, P.: *Colloid chemical aspects of cement paste plasticization with polycarboxylates*, GDCh-Monographie, 31 (Tagung Bauchemie), **2004**, 58-69.
- [166] Plank, J.; Poellmann, K.; Zouaoui, N.; Andres, P. R.; Schaefer, C.: *Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains*, Cem. Concr. Res., 38(10), **2008**, 1210-1216.
- [167] Neubauer, C. M.; Yang, M.; Jennings, H. M.: *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: effects of admixtures*, Adv. Cem. Based Mater., 8(1), **1998**, 17-27.
- [168] Ou, Z.; Muthukumar, M.: *Entropy and enthalpy of polyelectrolyte complexation: Langevin dynamics simulations*, J. Chem. Phys., 124(15), **2006**, 154902/1-154902/11.
- [169] Roth, C. M.; Sader, J. E.; Lenhoff, A. M.: *Electrostatic contribution to the energy and entropy of protein adsorption*, J. Colloid Interface Sci., 203(1), **1998**, 218-221.
- [170] Pendleton, P.; Schumann, R.; Wong, S. H.: *Microcystin-LR Adsorption by Activated Carbon*, J. Colloid Interface Sci., 240(1), **2001**, 1-8.

- [171] Cole, L. A.; Dorsey, J. G.: *Temperature dependence of retention in reversed-phase liquid chromatography. 1. Stationary-phase considerations*, Anal. Chem., 64(13), **1992**, 1317-23.
- [172] Nedelcheva, M.; Bencheva, S.; Vulcheva, E.; Vulchev, V.: *Study of the thermodynamics of adsorption of hydrolyzed modified polyacrylonitrile*, Colloid Polym. Sci., 265(4), **1987**, 312-17.
- [173] Ferreira, E. A.; de Bussetti, S. G.: *Thermodynamic parameters of adsorption of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridyl on hematite, kaolinite, and montmorillonites*, Colloids Surf., A, 301(1-3), **2007**, 117-128.
- [174] Sabhapondit, A.; Borthakur, A.; Haque, I.: *Adsorption behavior of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Na 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) on sand surface*, J. Appl. Polym. Sci., 91(4), **2004**, 2482-2490.
- [175] Rawajfih, Z.; Nsour, N.: *Thermodynamic analysis of sorption isotherms of chromium(VI) anionic species on reed biomass*, J. Chem. Thermodyn., 40(5), **2008**, 846-851.
- [176] Gurses, A.; et al.: *Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption*, J. Colloid Interface Sci., 269(2), **2004**, 310-314.
- [177] Wisniewska, M.: *Temperature study of nonionic polymers adsorption at the alumina-solution interface*, J. Am. Ceram. Soc., 90(11), **2007**, 3608-3614.
- [178] Lipatov, Y.; Todosijchuk, T.; Chornaya, V.: *Temperature dependence of adsorption of polymer mixtures from solutions*, J. Colloid Interface Sci., 232(2), **2000**, 364-369.
- [179] Peng, J.; Qu, J.; Zhang, J.; Chen, M.; Wan, T.: *Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster*, Cem. Concr. Res., 35(3), **2005**, 527-531.
- [180] Mikanovic, N.; Jolicoeur, C.: *Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes*, Cem. Concr. Res., 38(7), **2008**, 907-919.
- [181] Plank, J.; Winter, C.: *Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface*, Cem. Concr. Res., 38(5), **2008**, 599-605.
- [182] Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S.: *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*, Cem. Concr. Res., 31(3), **2001**, 375-383.
- [183] Hamada, D.; Hamai, T.; Shimoda, M.; Shonaka, M.; Takahashi, H.: *Development of new superplasticizer providing ultimate workability*, American Concrete Institute, SP-239 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2006**, 31-49.
- [184] Vikan, H.; Justnes, H.; Figi, R.: *Influence of cement and plasticizer type on the rheology and reactivity of cementitious binders*, Am. Concr. Inst., SP-239 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2006**, 455-469.
- [185] Moulin, E. M.; Broyer, V.: *Effect of superplasticizer type on the fluidity retention of portland cement mortars as a function of the C<sub>3</sub>A level and the nature of added calcium sulfates*, International Congress on the Chemistry of Cement, 11th, Durban, South Africa, May 11-16, 2003, **2003**, 550-559.
- [186] Plank, J.; Dai, Z.; Zouaoui, N.; Vlad, D.: *Intercalation of polycarboxylate superplasticizers into C<sub>3</sub>A hydrate phases*, Am. Concr. Inst., SP-239 (Eighth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete), **2006**, 201-213.
- [187] Keller, H.; Plank, J.: *Relationship between intercalation and effect of polycarboxylate superplasticizers during earlier or later addition*, GDCh-Monographie, 37 (Tagung Bauchemie), **2007**, 69-77.

- [188] Plank, J.; Keller, H.; Andres, P. R.; Dai, Z.: *Novel organo-mineral phases obtained by intercalation of maleic anhydride-allyl ether copolymers into layered calcium aluminum hydrates*, Inorg. Chim. Acta, 359(15), **2006**, 4901-4908.
- [189] Kawakami, A.: *Fluidity of CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O suspension with comb type of polymer*, J. Ceram. Soc. Jpn., 106 (Nov.), **1998**, 1110-1113.
- [190] Sakai, E.; Kawakami, A.; Daimon, M.: *Dispersion mechanisms of comb-type superplasticizers containing grafted poly(ethylene oxide) chains*, Macromolecular Symposia, 175(Polymerization Processes and Polymer Materials II), **2001**, 367-376.
- [191] Rai, S.; Gajbhiye, N. S.: *Adsorption of comb -type superplasticizers on calcium carbonate in alkaline medium in presence of electrolytes and rheological properties*, Indian J. Chem. Technol., 15(4), **2008**, 349-354.
- [192] Plank, J.; Bassioni, G.: *Adsorption of carboxylate anions on a CaCO<sub>3</sub> surface*, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci., 62(10), **2007**, 1277-1284.
- [193] Yueruek, H.; Rzaev, Z. M. O.; Akovali, G.: *Complex-radical terpolymerization of allyl glycidyl ether, maleic anhydride, and methyl methacrylate: design of self-crosslinking macromolecules*, J. Polymer Sci. A, 33(9), **1995**, 1447-54.
- [194] Horvath, A. E.; Lindstroem, T.; Laine, J.: *On the Indirect Polyelectrolyte Titration of Cellulosic Fibers. Conditions for Charge Stoichiometry and Comparison with ESCA*, Langmuir, 22(2), **2006**, 824-830.
- [195] Horvath, A. E.; Lindstroem, T.: *Indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers - surface and bulk charges of cellulosic fibers*, Nord. Pulp Pap. Res. J., 22(1), **2007**, 87-92.
- [196] Plank J., Sachsenhauser B.: *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*, Cem. Concr. Res., 39(1), **2008**, 1-5.
- [197] DeReese, J.: *Diplomarbeit*, Lehrstuhl für Bauchemie, München. **2008**
- [198] Roussel, N.; Stefani, C.; Leroy, R.: *From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests*, Cem. Concr. Res., 35(5), **2005**, 817-822.
- [199] Laarz, E.; Meurk, A.; Yanez, J. A.; Bergstrom, L.: *Silicon nitride colloidal probe measurements: interparticle forces and the role of surface-segment interactions in poly(acrylic acid) adsorption from aqueous solution*, J. Am. Ceram. Soc., 84(8), **2001**, 1675-1682.
- [200] Zhao, F.; Du, Y.-K.; Tang, J. a.; Li, X.-C.; Yang, P.: *Morphology of adsorption of anionic polyelectrolytes to mica substrate in different environment visualized by atomic force microscopy*, Colloid Surface A, 252(2-3), **2005**, 153-156.
- [201] Kauppi, A.; Andersson, K. M.; Bergstroem, L.: *Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique*, Cem. Concr. Res., 35(1), **2005**, 133-140.
- [202] Hoshino, M.; Kimachi, Y.: *XPS measurement of lubricant layer thickness on magnetic recording disks*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 81(1), **1996**, 79-85.
- [203] Chibowski, S.; Paszkiewicz, M.: *Studies of some properties and the structure of polyethylene glycol (PEG) macromolecules adsorbed on a TiO<sub>2</sub> surface*, Adsorpt. Sci. Technol., 19(5), **2001**, 397-407.
- [204] Zhu, X.; Uchikoshi, T.; Suzuki, T. S.; Sakka, Y.: *Effect of polyethyleneimine on hydrolysis and dispersion properties of aqueous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suspensions*, J. Am. Ceram. Soc., 90(3), **2007**, 797-804.
- [205] Evans, R.; Napper, D. H.: *Steric stabilization. II. Generalization of Fischer's solvency theory*, Kolloid-Z. Z. Polym., 251(5), **1973**, 329-36.

- [206] Eremenko, B. V.; Malysheva, M. L.; Bezuglaya, T. N.; Savitskaya, A. N.: *Stability of silicon nitride suspensions: 2. Adsorption of poly(ethylene oxide) and its effect on the stability of aqueous suspensions*, Colloid Journal (Translation of Kolloidnyi Zhurnal), 59(1), **1997**, 32-40.
- [207] Hattori, K.: *Mechanism of slump loss and its control*, Zairyo, 29(318), **1980**, 240-6.
- [208] Franke, B.: *Determination of calcium oxide and calcium hydroxide in the presence of anhydrous and hydrous calcium silicate*, Z. Anorg. Allg. Chem., 247, **1941**, 180-4.