

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrbereich Anorganische Chemie, Lehrstuhl für Bauchemie

**$\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-  
maleat-basierte Polycarboxylat-Fließmittel für  
ultra-hochfesten Beton (UHPC): Synthese,  
Eigenschaften, Wirkmechanismus und  
Funktionalisierung**

**Mirko Gruber**

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

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank

2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. Peter Schießl (i. R.)

Die Dissertation wurde am 10.06.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät für Chemie am 20.08.2010 angenommen.



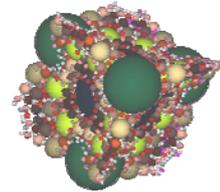
Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2005 bis März 2010 unter Anleitung von **Herrn Prof. Dr. Johann P. Plank** am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München. Im Folgenden danke ich all jenen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinem geschätzten akademischen Lehrer

**Herrn Prof. Dr. Johann Plank**

für die anspruchsvolle und interessante Themenstellung, die hervorragende Unterstützung während der gesamten Promotionszeit, das entgegengebrachte Vertrauen sowie das Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Weiterhin gilt besonderer Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft.



Die Promotion war Teil des Schwerpunktprogramms 1182: „Nachhaltiges Bauen mit ultrahochfestem Beton“. Dieses Forschungsvorhaben wurde und wird von der DFG finanziert.

Meinem Laborkollegen Dipl.-Chem. Christof Schröfl danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die stets entspannte Laboratmosphäre.

M.Sc. Oliver Mazanec, Dipl.-Ing. Tobias Gerlicher, Dipl.-Ing. Thorsten Stengel und Dipl.-Ing. Dirk Lowke vom Centrum für Baustoff- und Materialprüfung (cbm) der TU München danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Anwendungsversuche.

Dr. Dietmar Stephan danke ich für die Betreuung und Unterstützung zu Beginn dieser Arbeit.

Dr. Roland Sieber danke ich für die fortlaufende Betreuung.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Patrick Wilhelm, Dr. Wolfgang Seidl, Dr. Philip Andres und Melanie Huber sei für die zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen gedankt.

Dr. Markus Gretz danke ich für die Freundschaft und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und seine Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

Dipl.-Chem. Friedrich von Hoessle, Dipl.-Ing. Matthias Lesti, M.Sc. Serina Ng und Dipl.-Chem. Vera Nilles bin ich für die zahlreichen wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Diskussionen sowie die schöne gemeinsame Zeit am Lehrstuhl dankbar.

Dr. Bernhard Sachsenhauser danke ich für seine Freundschaft und die Unterstützung zu Beginn dieser Arbeit sowie die Einführung in die PCE-Synthese.

Richard Beiderbeck, M.Sc. Elina Dubina und Dr. Sebastian Wistuba danke ich für die Unterstützung bei der Charakterisierung der Ausgangsstoffe.

Dipl.-Chem. Fatima Dugonjic-Bilic und M.Sc. Nils Recalde-Lummer danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der HTHP-Pressungen.

Fr. Daniela Michler und Fr. Iris Maier danke ich für die zuverlässige Unterstützung bei allen formalen Angelegenheiten.

Bei Markus Gillmeister und Tom Pavlitschek möchte ich mich für die angenehmen Gespräche und für die Bewältigung von Computerproblemen aller Art bedanken.

Bei allen anderen Kolleginnen und Kollegen des Lehrstuhls für Bauchemie möchte ich mich für das hervorragende Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Bei den Firmen Air Products, BASF SE, MC Bauchemie Müller GmbH, Clariant, Dow, Quarzwerke und Sika möchte ich mich für die freundliche Bereitstellung von Ausgangsstoffen und Chemikalien bedanken.

Meinen Praktikantinnen und Praktikanten Stefan Baueregger, Anne Dressler, Elisabeth Hanrieder, Johannes Häusler, Mirjam Hiermansperger, Martina Käß, Christoph Klaus, Clemens Koppold, Alex Lange, Carolina Neudeck, Sonja Ott, Bernd Plomer, Thomas Ried, Kathi Schwarzmeier, Alex Türpe, Sebastian Welsch, Alexander Woitalka und Philip Zehetmaier möchte ich für ihr Interesse und Engagement während ihrer Mitarbeit danken.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Ute und Ludwig Gruber und meiner Schwester Anja für die Ermöglichung meines Studiums und der Promotion sowie der Unterstützung in allen Lebenslagen.



„Life is life - nana na nana“

(Opus, 1985)

## Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

### Veröffentlichungen:

- [1] Schröfl, C., Gruber, M., Plank, J.: *Interactions between Polycarboxylate Superplasticizers and Components present in Ultra-High Strength Concrete*, Chinese Ceramic Society, **2010**, accepted
- [2] Schießl, P., Mazanec, O., Plank, J., Schröfl, C., Gruber, M., Stephan, D., Glotzbach, C.: *Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit und Gefügeentwicklung von UHPC - Teil 1: Einfluss von Fließmittel und Silikastaub auf das Mischen und die Verarbeitbarkeit von UHPC*, Cement International, 4, **2010**, in press.
- [3] Plank, J., Schröfl, C., Gruber, M., Lesti, M., Sieber, R.: *Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: the Importance of PCE Compatibility with Silica Fume*, Adv. Con. Tech., 7, **2009**, 5-12.

### Vorträge/Tagungsbeiträge:

- [4] Schießl P., Mazanec, O., Plank, J., Schröfl, C., Gruber, M., Stephan, D., Glotzbach, C.: *Effect of superplasticizer and silica fume on mixing and workability of UHPC*, in 3rd FIB International Congress, May - June **2010**, article number in the proceedings CD: 061, Washington D.C. (USA).
- [5] Plank, J., Schröfl, C., Gruber, M.: *Use of a supplemental agent to improve flowability of ultra-high performance concrete*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 9th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-262-1, ACI, Seville, **2009**, 1-16.
- [6] Plank, J., Schröfl, C., Gruber, M.: *Synergistische Zusatzmittelkombination aus Polycarboxylat und Hydroxycarbonsäuren zur Verflüssigung von Ultra-hochfestem Beton (UHPC)*, in: 17. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar, **2009**, 1047-1052.

- [7] Mazanec, O., Gruber, M., Schießl, P.: *Die zeitliche Entwicklung des Fließmaßes von UHPC in Abhängigkeit von der Fließmittelzugabezeit und dem Adsorptionsverhalten von Polycarboxylatfließmitteln*, in: 17. ibausil, Tagungsband 2, Bauhaus-Universität Weimar, **2009**, 615-620.
- [8] Plank, J., Sieber, R., Schröfl, C., Lesti, M., Gruber, M.: *Interactions between polycarboxylate superplasticizers, cement and microsilica in ultra-high strength concrete*, in: 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High-Performance Concrete, Tokyo (Japan), **2008**, 129-134.
- [9] Schröfl, C., Gruber, M., Plank, J.: *Adsorption von Polycarboxylat-Fließmitteln auf Mikrosilica*, GDCh-Monographie 39, **2008**, 101-111.
- [10] Schröfl, C., Gruber, M., Plank, J.: *Structure performance relationship of polycarboxylate superplasticizers based on methacrylic acid esters in ultra high performance concrete*, in: E. Fehling, M. Schmidt, S. Stürwald (Eds.), *Ultra High Performance Concrete (UHPC) - Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, Kassel, **2008**, 383-390.
- [11] Gruber, M., Schröfl, C., Plank, J.: *Polycarboxylat-Fließmittel zur Verflüssigung von ultra-hochfestem Beton (UHPC) mit Wasser-Zement-Werten unter 0,25*, GDCh-Monographie 37, **2007**, 87-96.

**Poster:**

- [12] Schröfl, C., Gruber, M., Plank, J.: *Einfluss des pH-Wertes der Zementleimporenlösung auf die Wechselwirkung zwischen Polycarboxylat-Fließmitteln und Mikrosilica*, GDCh-Monographie 41, **2009**, 177-180.
- [13] Schröfl, C., Gruber, M., Plank, J.: *Optimierte Fließmittelstrukturen zur Verflüssigung von Ultrahochfestem Beton (UHPC) mit Wasser-Zement-Werten unter 0,25*, GDCh-Monographie 36, **2006**, 289-296.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	3
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>5</b>
2.1	Verflüssiger und Fließmittel.....	5
2.1.1	Historische Entwicklung .....	6
2.1.2	Chemie der PCE-Fließmittel .....	14
2.1.3	Wirkmechanismus von Fließmitteln .....	24
2.2	$\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat-basierte PCEs .....	31
2.3	Ultra-hochfester Beton.....	33
2.3.1	Rezepturen.....	34
2.3.2	Zement.....	37
2.3.3	Silikastaub (Mikrosilika).....	38
2.3.4	Zuschläge / Stahlfasern .....	40
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>42</b>
3.1	Synthesen.....	42
3.1.1	Labor-Maßstab .....	42
3.1.2	Halbtechnischer Maßstab .....	45
3.2	Charakterisierungsmethoden.....	48
3.2.1	Feststoffgehalt / Polymergehalt.....	48
3.2.2	Polymercharakterisierung durch Gelpermeationschromatographie .....	48
3.2.3	Dialyse.....	48
3.2.4	Gefriertrocknung .....	49
3.2.5	$^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie .....	49
3.2.6	Strömungspotential / anionische Ladungsmenge.....	49
3.2.7	Elementaranalyse .....	50
3.2.8	Wärmeflusskalorimetrie .....	50
3.2.9	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim ( <i>Mini-Slump-Test</i> ) .....	50

---

3.2.9.1	Manuelles Anmischen .....	50
3.2.9.2	Anmischen im <i>Waring-Blender</i> <sup>®</sup> .....	52
3.2.9.3	Anmischen im <i>Eirich-Intensivmischer</i> .....	53
3.2.10	Filtratgewinnung .....	54
3.2.11	Atom-Absorptionsspektroskopie .....	56
3.2.12	Total Organic Carbon Methode .....	56
3.2.13	Ionenchromatographie .....	56
3.2.14	Luftporengehalt und Rohdichte von UHPC Mörtel .....	57
3.2.15	Druckfestigkeit .....	57
3.2.16	Schwinden .....	58
<b>3.3</b>	<b>Charakterisierung der Ausgangsstoffe .....</b>	<b>59</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1</b>	<b>Struktur und Wirkung unterschiedlicher PCE-Architekturen .....</b>	<b>61</b>
4.1.1	Aufreinigung der synthetisierten PCEs .....	62
4.1.2	Polymercharakterisierung .....	63
4.1.3	Löslichkeit der Polymere .....	70
4.1.4	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim .....	71
4.1.5	Einfluss auf die Zementhydratation .....	78
4.1.6	Zusammenfassung .....	81
<b>4.2</b>	<b>Synthese optimierter Fließmittelstrukturen und deren Wirkmechanismus ....</b>	<b>83</b>
4.2.1	Polymercharakterisierung .....	83
4.2.2	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim .....	86
4.2.3	Mechanismus der Verflüssigung von Silikastaub .....	94
4.2.4	Adsorption am Bindemittel .....	95
4.2.5	Einfluss auf die Zementhydratation .....	99
4.2.6	Anwendung im UHPC-Mörtel .....	100
4.2.7	Zusammenfassung .....	103
<b>4.3</b>	<b>Modifikation der Ankergruppe im PCE .....</b>	<b>105</b>
4.3.1	Polymercharakterisierung .....	106
4.3.2	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim .....	108
4.3.3	Einfluss auf die Zementhydratation .....	116
4.3.4	Zusammenfassung .....	116

---

<b>4.4</b>	<b>Modifizierung der PCE-Seitenkette .....</b>	<b>118</b>
4.4.1	Polymercharakterisierung.....	120
4.4.2	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim.....	122
4.4.3	Adsorption am Bindemittel .....	128
4.4.4	Einfluss auf die Zementhydratation .....	129
4.4.5	Zusammenfassung.....	131
<b>4.5</b>	<b>PCE-Herstellung im halbtechnischen Maßstab .....</b>	<b>132</b>
4.5.1	Theoretischer Hintergrund zu den Synthesen im halbtechnischen Maßstab..	132
4.5.2	Synthese im halbtechnischen Maßstab.....	137
4.5.3	Polymercharakterisierung.....	139
4.5.4	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim.....	145
4.5.5	Zusammenfassung.....	146
<b>4.6</b>	<b>Entschäumer für PCEs .....</b>	<b>148</b>
4.6.1	Luftporengehalt und Verflüssigung im UHPC-Leim.....	148
4.6.2	Anwendung im UHPC-Mörtel .....	152
4.6.3	Zusammenfassung.....	153
<b>4.7</b>	<b>Synergistische Zusatzmittelkombination für UHPC .....</b>	<b>154</b>
4.7.1	Charakterisierung der Supplemental Agents.....	154
4.7.2	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim.....	156
4.7.3	Adsorption am Bindemittel .....	157
4.7.4	Einfluss auf die Zementhydratation .....	159
4.7.5	Eigenschaften im UHPC-Mörtel .....	159
4.7.6	Zusammenfassung.....	163
<b>4.8</b>	<b>Funktionalisierung von PCE-Fließmitteln mit Schwindreduzierung .....</b>	<b>164</b>
4.8.1	Theorie des Schwindens von Beton .....	164
4.8.2	Synthese der schwindreduzierenden Fließmittel.....	167
4.8.3	Polymercharakterisierung.....	169
4.8.4	Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim.....	176
4.8.5	Einfluss auf die Zementhydratation .....	178
4.8.6	Anwendungsversuche.....	178
4.8.7	Zusammenfassung.....	181

<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>183</b>
5.1	Zusammenfassung.....	183
5.2	Ausblick.....	186
5.3	Summary .....	187
<b>6</b>	<b>Chemikalien .....</b>	<b>190</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>192</b>

## Abkürzungsverzeichnis

a	Anzahl der Segmente in der Hauptkette eines Polymers
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AE	Allylether
API	American Petroleum Institute
APS	$\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan
b	Anzahl weiterer Segmente in der Hauptkette eines Polymers
BET	Brunauer-Emmett-Teller-Methode
bwoc	„by weight of cement“ - bezogen auf Zement
bzgl. FM	bezogen auf Fließmittel
bzgl. MS	bezogen auf Silikastaub (Mikrosilika)
c	Konzentration
cbm	Centrum für Baustoff- und Materialprüfung
CD	„Critical dosage“ – Kritische Doseirung
CEM I	Portlandzement mit maximal 5 % Nebenbestandteilen
d	Anzahl weiterer Segmente in der Hauptkette eines Polymers
d <sub>50</sub>	50 % der Partikel haben einen kleineren, 50 % einen größeren Durchmesser als der d <sub>50</sub> - Wert
DA	„Dispersing ability“ - Dispergiervermögen
DC	„Decorated chain“ - Lösungsstruktur eines Polymers
DF	Druckfestigkeit
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
dia	Dialysiert
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
EN	Europäische Norm
EO	Ethylenoxid
eq	Ladungsequivalent
FBS	„Flexible backbone star“ - Lösungsstruktur eines Polymers
FBW	„Flexible backbone worm“ - Lösungsstruktur eines Polymers
FM	Fließmittel / Fließmaß
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie

HTHP	High Temperature High Pressure
IC	Ionenchromatographie
IEP	Isoelektrischer Punkt
IP	kommerzielles Produkt (Industrie-Produkt)
KMK	Kritische Mizellbildungskonzentration (Critical micell concentration / cmc)
LP	Luftporen
μ	Mikro
μm	Mikrometer
m	Anzahl der PO-Einheiten in der Seitenkette eines Polymers
M	Molar (Mol pro Liter)
M-%	Massenprozent
MA	Maleinsäureanhydrid
MAPS	Maleinsäure-γ-Amidopropyltriethoxysilan
MAS	Methallylsulfonsäure (2-Methyl-2-Propen-1-Sulfonsäure Natriumsalz)
MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz
mg	Milligramm
ml	Milliliter
mmol	Millimol
μmol	Mirkomol
MPEG	Methoxypolyethylenglykol
MS	Mikrosilika / Silikastaub
n	Anzahl der EO-Einheiten in der Seitenkette eines Polymers
n.b.	nicht bestimmt
N <sub>A</sub>	AVOGADRO-Konstante
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear magnetic resonance)
NOF	Nippon Oil and Fats
NPG	Neopentylglycol
NSF	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harz
PCE	Polycarboxylatether / -ester
PDADMAC	Poly-diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid
PDI	Polydispersitätsindex M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
PO	Propylenoxid
QM	Quarzmehl

---

QS	Quarzsand
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R <sub>g</sub>	Gyrationsradius
R <sub>h</sub>	Hydrodynamischer Radius
RI	Brechungsindex (refractive index)
SBS	„Stretched backbone star“ - Lösungsstruktur eines Polymers
SBW	„Stretched backbone worm“ - Lösungsstruktur eines Polymers
SPP	Schwerpunktprogram
TG	Thermogravimetrie
TOC	Total Organic Carbon
UHPC	„Ultra high performance concrete“ - Ultra-hochfester Beton
Upm	Umdrehungen pro Minute
Ups	Umdrehungen pro Sekunde
VP	Vinylphosphonsäure
W	Wasser
w/ms	Wasser-zu-Mikrosilika-Verhältnis
w/z	Wasser-zu-Zement-Verhältnis
XRD	Röntgenbeugung (X-ray diffraction)
Z	Zement

### Abkürzungen in der Zementchemie

In der Zementchemie wird die chemische Zusammensetzung der Mineralphasen in Form einer Kurzschreibweise angegeben. Sie beruht auf Abkürzungen für die Oxide der Elemente und nicht auf den bekannten Elementensymbolen. Sie wurde in der Arbeit nur soweit sinnvoll und unumgänglich verwendet.

Abkürzung	Chemische Formel	Abkürzung	Chemische Formel
A	$\text{Al}_2\text{O}_3$	M	$\text{MgO}$
C	$\text{CaO}$	N	$\text{Na}_2\text{O}$
F	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	S	$\text{SiO}_2$
H	$\text{H}_2\text{O}$	$\bar{\text{S}}$	$\text{SO}_4$
K	$\text{K}_2\text{O}$		

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnung
AFt / $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\bar{\text{C}} \cdot \text{H}_{32}$	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Trisulfat-Aluminat-Hydrat, Ettringit
AFm / $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\bar{\text{C}} \cdot \text{H}_{12}$	$[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Monosulfat-Aluminat-Hydrat
$\text{C}_3\text{A}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Tricalciumaluminat (Aluminat)
C-A-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminathydrate (C-A-H)
$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Tetracalciumaluminatferrit (Ferrit)
C-A-F-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminatferrithydrate
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	$x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumsilikathydrate (C-S-H)
$\bar{\text{C}} \cdot \text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfatdihydrat, Gips
$\bar{\text{K}} \cdot \bar{\text{C}} \cdot \text{H}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Syngenit

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Einleitung

Für die Erstellung von Bauwerken werden zunehmend Hochleistungsbaustoffe eingesetzt. Diese Werkstoffe erfüllen hohe Anforderungen an Stabilität, Optik, Dauerhaftigkeit und ermöglichen äußerst filigrane Strukturen. Für die Entwicklung dieser Baustoffe ist intensive Forschung und deren Umsetzung Voraussetzung. Seit Jahrhunderten existiert der Hang zu besonders hohen und damit hervorstechenden Bauwerken. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden in Manhattan, New York (USA), mit Hilfe von Stahlkonstruktionen immer höhere Gebäude erstellt. Beginnend mit dem Chrysler Building (1930, 319 Meter) über das Empire State Building (1931, 381 Meter) erreichte man bis hin zu den Twin Towers (World Trade Center, 1977) eine Gesamthöhe von über 400 Meter [1]. Nach dem Einsturz des World Trade Centers ist nun das One World Trade Center mit 541 Metern geplanter Höhe im Bau. Weitere Nationen wollten mit besonders hohen Bauwerken ihre Bedeutung unterstreichen. Den Anfang machte Malaysia mit den Petronas Towers (1998, 452 Meter). Es folgte das Financial Center in Taipeh, Taiwan (Taipeh 101, 2004, 508 Meter) sowie der Canton Tower in Guangzhou, China (2009, 610 Meter) und schließlich der Burj Khalifa (vormals Burj Dubai) in Dubai, das derzeit höchste Gebäude der Welt in den Vereinigten Arabischen Emiraten mit einer Gesamthöhe von 828 Metern (2009) [2]. Für diese Bauwerke sind Hochleistungsbetone sowohl im Fundament als auch im tragenden Kern eingesetzt worden [3].

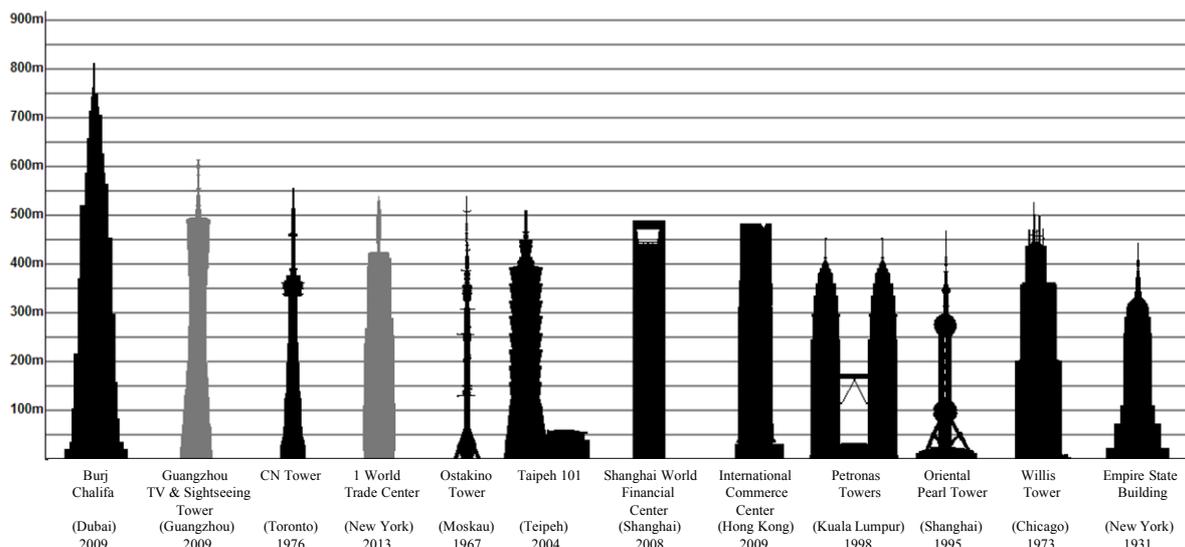


Abbildung 1-1: Vergleich der höchsten Gebäude der Erde; Name, Ort sowie Jahr der Fertigstellung [2].

Baustoffe mit sehr hohen Festigkeiten finden nicht nur in Wolkenkratzern Anwendung. Wichtig sind derartige Baustoffe vor allem für wirtschaftliche Büroflächen in gewerblichen Objekten sowie bei vertikalen Bauteilen, etwa in Brücken.

Der Bau gewerblicher Flächen unterliegt strengen Auflagen in Bezug auf Höhe und Flächenmaß des geplanten Gebäudes. Um eine optimale Ausnutzung (maximale Fläche) zu erhalten, werden Hochleistungsbaustoffe eingesetzt. Sie sind in der Lage, sehr schlanke Konstruktionen bei gleicher Tragfähigkeit wie herkömmliche Baustoffe sicher zu stellen. Da somit auch das Volumen der verbauten Zementmenge, Zuschläge etc. sinkt, ist auch die Wirtschaftlichkeit solcher Gebäude gegeben. Ein zusätzlicher Punkt ist die Nachhaltigkeit. Da insgesamt weniger Baustoff für die Erstellung eingesetzt werden muss, können nachhaltigere Bauwerke entstehen.

Beim Bau von Autobahnbrücken spielt die Festigkeit eine wichtige Rolle. Zusätzlich steht hier die Dauerhaftigkeit des Bauwerks im Vordergrund. Die Sperrung einer Straße oder Brücke für Ertüchtigungsarbeiten ist immer mit Einschränkungen des Verkehrsflusses verbunden. Ultra-hochfester Beton (UHPC, engl. ultra high performance concrete) liefert auf Grund des dichten Gefüges und der daraus resultierenden hohen Korrosionsbeständigkeit gute Voraussetzungen für hohe Dauerhaftigkeit.

Die Abstimmung der Granulometrie ermöglicht eine sehr dichte Matrix bei gleichzeitiger Einsparung erheblicher Wassermengen. Dies wirkt sich jedoch negativ auf die Fließfähigkeit dieses Betons aus. UHPC ist nur durch den Einsatz hochwirksamer Fließmittel verarbeitbar. Nur wenige Fließmittel sind in der Lage, diesen Beton zuverlässig zu verflüssigen. Obwohl UHPC bereits routinemäßig zum Einsatz kommt, sind die Wirkmechanismen der Fließmittel bezüglich der beiden Hauptkomponenten Zement und Silikastaub nur unzureichend bekannt.

UHPC ist ein Hochleistungsbaustoff der Zukunft. Um eine hohe Qualität bei der Anwendung und eine starke Verbreitung dieses Baustoffs in Deutschland zu gewährleisten, initiierte die Deutsche Forschungsgemeinschaft 2005 ein Schwerpunktprogramm mit dem Titel „Nachhaltiges Bauen mit ultra-hochfestem Beton“ (SPP 1182). Ziel des SPP 1182 ist die Erforschung des Baustoffes UHPC beginnend mit Grundlagenuntersuchungen bis hin zu Bauteilversuchen und die Entwicklung unterschiedlicher Ingenieurmodelle zur Beschreibung der einzelnen Aspekte und Eigenschaften von UHPC. Insgesamt sind 22 Universitäten innerhalb Deutschlands in diesem Schwerpunktprogramm vertreten. Sie bearbeiten interdisziplinär die unterschiedlichsten konstruktiven, stofflichen und chemischen Aspekte. Ein wichtiger Punkt ist die Erforschung der Wechselwirkungen der einzelnen UHPC-

Bestandteile, im Besonderen der chemischen Zusatzmittel untereinander und die Klärung ihrer Wirkmechanismen.

## 1.2 Aufgabenstellung

Diese Dissertation wurde in Rahmen des Schwerpunktprogramms 1182 „Nachhaltiges Bauen mit ultra hochfestem Beton“ angefertigt.

Zunächst sollte überprüft werden, ob Fließmittel auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleaten für die Verflüssigung von UHPC generell tauglich sind. Dazu wurden unterschiedlichste PCE-Architekturen synthetisiert und ihre Wirksamkeit getestet. Die Polymere waren zum Beispiel hinsichtlich ihrer Ankergruppe und Seitenkette zu modifizieren, um den Einfluss diverser funktioneller Gruppen zu prüfen.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollte die Struktur-Wirkungsbeziehung dieser Polymere geklärt werden. Dabei waren vor allem die Dispergierkraft und die verzögernde Wirkung der Polymere als auch deren Adsorption auf den Bindemitteloberflächen von Relevanz.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse waren strukturell und chemisch optimierte Fließmittel zu synthetisieren und auf ihre Wirksamkeit hin zu überprüfen. Der Wirkmechanismus der Polycarboxylate für Bindemittelleime mit niedrigen Wasser-Zement-Werten und Silikastäuben als Feinstoffe sollte mittels Zeta-Potential-Untersuchungen und Adsorptionsmessungen geklärt werden.

Darauf aufbauend wurde versucht, die Polycarboxylat-Fließmittel noch besser an die Anforderungen in ultra-hochfestem Beton anzupassen. Ziel war dabei, eine möglichst niedrige Dosierung bei guter Verarbeitbarkeit zu erreichen. Hierzu sollten synergistisch wirkende Gemische verschiedener PCE-Polymere sowie von weiteren Hilfsreagentien („supplemental agents“) untersucht werden.

Die Übertragbarkeit der Fließmittel-Synthese in den halbertechnischen Maßstab war ein weiterer wichtiger Punkt. Dazu wurden ausgewählte, hochwirksame Fließmittel in einem 20 Liter Pilotreaktor synthetisiert. Ziel war die reproduzierbare Herstellung qualitativ hochwertiger Fließmittel. Die synthetisierten Fließmittel sollten von anderen Teilnehmern des DFG-Schwerpunktprogramms für deren Untersuchungen eingesetzt werden. Sie verfügten somit über ein exakt charakterisiertes Fließmittel ohne weitere Zusatzstoffe wie zum Beispiel Entschäumer und Stabilisierer.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war schließlich die Funktionalisierung eines PCE-Fließmittels mit schwindreduzierenden Eigenschaften. Dazu war ein schwindreduzierend wirkendes Polymer zu synthetisieren und dessen Wirksamkeit zu testen. Der Wirkmechanismus dieses schwindreduzierenden Fließmittels war zu überprüfen und aufzuklären.

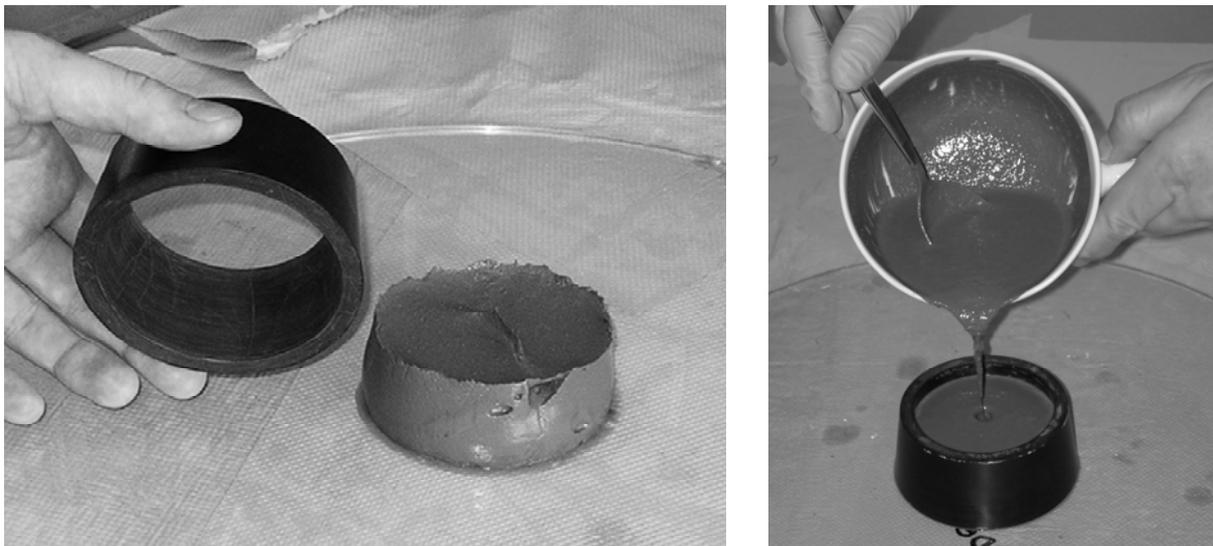
Um die Funktionsfähigkeit der optimierten Fließmittel unter Praxisbedingungen zu bestätigen, waren in Zusammenarbeit mit dem Centrum für Baustoff- und Materialprüfung der Fakultät für Bauingenieurwesen der TU München Betonversuche mit vollständiger UHPC-Rezeptur durchzuführen. Dabei sollten neben der Verflüssigungswirkung der Polymere vor allem Druckfestigkeiten (1 d; 3 d; 7 d und 28 d) sowie Luftporengehalt und Rohdichte des Betons bestimmt werden.

Parallel zu dieser Dissertation erfolgten zwei weitere Dissertationen an der TU München im Rahmen des DFG-SPP 1182. Dipl.-Chem. Christof Schröfl vom Lehrstuhl für Bauchemie (Prof. Dr. J. Plank) untersuchte Fließmittel auf Basis von Methacrylsäure-co-Methoxypolyethylenglykol-Methacrylat-Ester bezüglich Synthese, Struktur und Wirkmechanismus in UHPC [4]. M.Sc. Oliver Mazanec vom Centrum für Baustoff- und Materialprüfung der Fakultät für Bauingenieurwesen der TU München (Lehrstuhl Prof. Dr. P. Schießl) widmete sich hingegen baupraktischen Aspekten von UHPC, hergestellt mit den hier synthetisierten Fließmitteln. Dazu wurden zum Beispiel der Einfluss von Mischart und Mischzeit sowie die Adsorptionsgeschwindigkeit unterschiedlicher Fließmittelarchitekturen (zeitabhängige Adsorption) am Beton und der Einfluss einer zeitlich verzögerten Fließmittelzugabe getestet [5].

## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Verflüssiger und Fließmittel

Die Anforderungen an Hochleistungsbetone erfordern eine Vielzahl an chemischen Zusatzmitteln. UHPCs sind komplexe Multikomponentensysteme, wobei die verwendeten Zusatzmittel meist organischen Ursprungs sind. Als Dispergiermittel werden dem Beton vor allem Verflüssiger und Fließmittel zugesetzt. Weitere Zusatzmittel sind Verzögerer ( $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, Phosphonate), Beschleuniger (Calciumsalze, Borate), Wasserretentionsmittel (Celluloseether, Bentonite, Biopolymere), Luftporenbildner (Tenside) und Entschäumer (Diole, Glykole, Tributylphosphat). Polymere aus der Gruppe der Dispergiermittel setzen die zur Verflüssigung benötigte Wassermenge herab [6]. Sie werden deshalb im englischen Sprachraum als Wasserreduzierer (engl. „water reducer“) bezeichnet. Dispergiermittel reduzieren bzw. verhindern die Agglomeration der Bindemittelteilchen in einer Suspension und setzen so die Viskosität herab, wie in **Abbildung 2-1** gezeigt.



**Abbildung 2-1:** Zement- und Silikastaub-Suspension ohne (links) und mit (rechts) Zusatz eines Fließmittels bei w/z-Wert 0,22 für ein Fließmaß aus dem VICAT-Ring.

Die Gruppe der Dispergiermittel unterteilt sich in Verflüssiger und Fließmittel. Dabei senken Fließmittel den Wasserbedarf bei gleichbleibender Verarbeitbarkeit weiter, als dies mit Verflüssigern möglich ist. Dispergiermittel verbessern allgemein physikalische Eigenschaften wie die Druckfestigkeit sowie die Gefügedichtigkeit der Zementsteinmatrix. Dies ermöglicht Betone mit einer hohen Beständigkeit gegenüber Korrosion und Beanspruchung. Das dichtere

Gefüge reduziert die Eindringtiefe von schädigendem saurem Regenwasser sowie von Gasen und Abgasen aus der Luft. Dies führt zu einem länger anhaltenden Schutz der Bewehrung und ermöglicht somit eine bessere Dauerhaftigkeit.

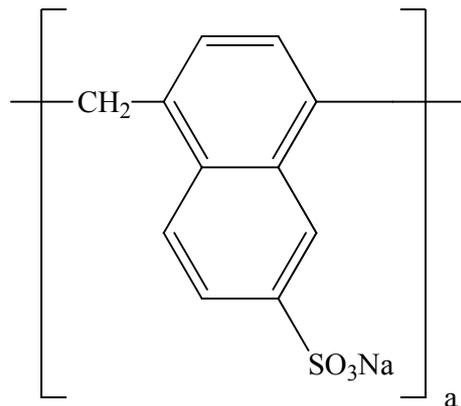
### 2.1.1 Historische Entwicklung

In den 1930er Jahren wurden in den USA erstmals Verflüssiger im Straßenbeton eingesetzt. Stofflich bestehen Verflüssiger entweder aus Lignosulfonaten oder Huminsäuren. Lignosulfonate sind aufgereinigte Nebenprodukte der Papierherstellung. Sie basieren auf Lignin, das zusammen mit Cellulose den Hauptbestandteil des Holzes darstellt. Lignin ist ein komplexes Biopolymer, das aus Einheiten basierend auf Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol zusammengesetzt ist. Die Gewinnung der Cellulose für die Papierindustrie verläuft durch Auflösen von Holz in heißer Calciumbisulfitlauge. Bei diesem Prozess wird Lignin depolymerisiert und zugleich sulfoniert. Das führt vom wasserunlöslichen Lignin zu einem wasserlöslichen Lignosulfonat. Durch Sulfomethylierung und Oxidation erfolgt eine weitere Aufreinigung. Dabei entstehen aus niedermolekularen, linearen Lignosulfonaten verzweigte, hochmolekulare Polymere, welche für den Einsatz bei Bauanwendungen geeignet sind und Sulfonatgruppen als Ankergruppen tragen. Auf Grund der unterschiedlichen Ausgangsprodukte und des Herstellungsprozesses kann keine allgemein gültige chemische Formel angegeben werden [6]. Ein Nachteil der Lignosulfonate ist die intensive Verfärbung des Betons.

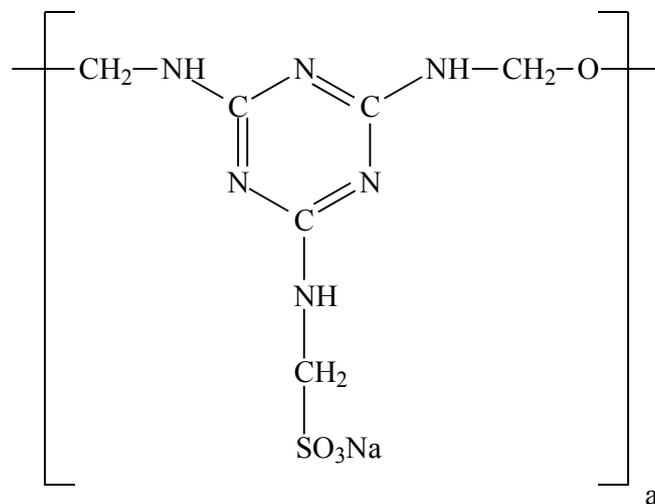
Da die mit Verflüssigern erzielbare Wassereinsparung eher gering ist, werden vornehmlich Fließmittel eingesetzt, die sich in Polykondensate, Polycarboxylate und „small molecules“ unterteilen lassen. Fließmittel werden in jedem Bereich der Bautechnologie eingesetzt. Viele Produkte sind dadurch einfacher und schneller zu verarbeiten. Üblicherweise werden Fließmittel für Betone mit w/z-Werten  $< 0,5$  in Dosierungen von 0,1 - 0,5 M-% bwoc eingesetzt. Für UHPC kann die Dosierung um 1,0 M-% bwoc liegen. Die schnellere und zuverlässige Verarbeitbarkeit ermöglicht eine wirtschaftlichere Einbringung des Betons. Der Einsatz von Fließmitteln ist die Voraussetzung für die Herstellung von ultra-hochfestem Beton.

Als Vertreter der Polykondensate sind vor allem die  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-(NSF) sowie die Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harze (MFS) zu nennen (**Abbildung 2-2**, **Abbildung 2-3**). Sie wurden gleichzeitig in Japan von der Firma Kao Soap (NSF) und in Deutschland von der Firma SKW, Süddeutsche Kalkstickstoffwerke (MFS) im Jahre 1962

entwickelt. Die Herstellung der NSF-Harze erfolgt durch Sulfonierung von Naphthalin bei 120 bis 150 °C, gefolgt von einer Umsetzung mit Formaldehyd. Durch alkalische Kondensation unter Druck wird das NSF-Harz gebildet. Für die Gewinnung der MFS-Harze wird Melamin mit Formaldehyd zu Trimethylmelamin umgesetzt, gefolgt von Sulfiteinbau und anschließender Kondensation. Üblicherweise bilden sich bei den Polykondensaten Oligomere aus wenigen Repetiereinheiten ( $a < 10$ ) und einer zahlenmittleren Molmasse von 600 bis 1100 g/mol [7].



**Abbildung 2-2:** Chemische Struktur von  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF-Harz).

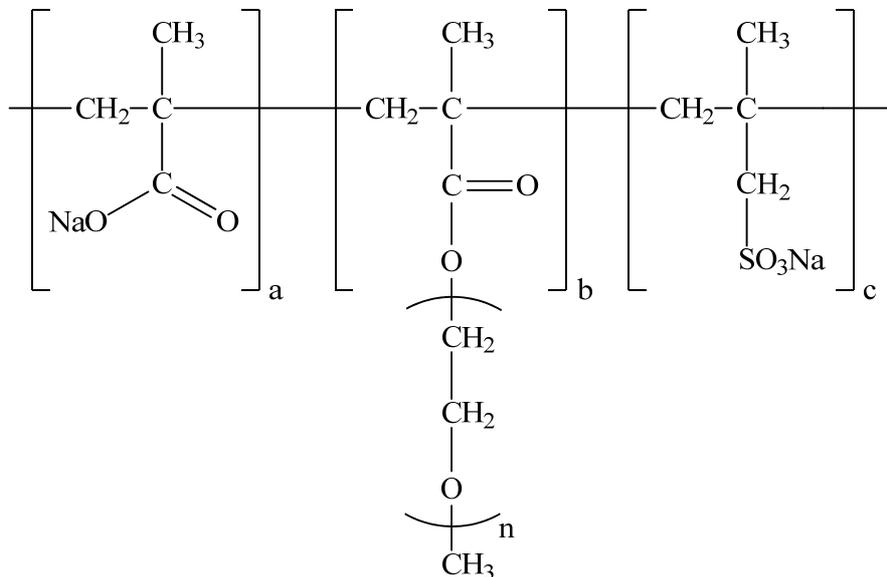


**Abbildung 2-3:** Chemische Struktur von Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS-Harz).

Der Einsatz von Polykondensaten ermöglicht bei relativ geringer Dosierung ( $\sim 0,1 - 0,3$  M-% bwoc) eine hohe anfängliche Verflüssigung des Betons. Sie wurden deshalb vorwiegend in Betonfertigteilwerken eingesetzt. Hier ist eine sehr hohe Verflüssigung für nur kurze Zeit gefordert. Ein weiterer Vorteil war die Einsparung von Wasser, was für die Festigkeit der Betonteile von Bedeutung war. Eine lang anhaltende Verflüssigung von Transportbeton hingegen war nur schwer möglich. Die anfänglich gute Verarbeitbarkeit ließ schon nach 30

Minuten nach. Ein weiterer Nachteil der Polykondensate zeigte sich bei der Entwicklung der Betone mit hohen Festigkeiten. Die Wassereinsparung durch die Reduzierung des Wasser-Zement-Wertes und damit einhergehende Gefügedichtigkeit der Zementsteinmatrix ist hier für die Erhöhung der Festigkeit verantwortlich. Bei niedrigen Wasser-Zement-Werten war eine ausreichende Verarbeitbarkeit trotz hoher Dosierung der Polykondensate nicht zu erreichen.

1981 entwickelte die japanische Firma Nippon Shokubai Fließmittel auf Basis von Methacrylsäure-MPEG-Methacrylatester-Copolymeren [8]. Diese Fließmittel basierten auf einer völlig neuen Substanzklasse, nämlich den Polycarboxylaten. Die chemische Struktur der PCE der ersten Generation ist in **Abbildung 2-4** gezeigt. Alle PCEs sind der Klasse der Bürsten- bzw. Kammpolymere zuzuordnen.



**Abbildung 2-4:** Chemische Struktur eines Polycarboxylats auf Basis Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat Ester-Copolymer (1. Generation PCE), hier mit Methallylsulfonsäure als Kettenregler.

Die Synthese dieser PCEs kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Einmal kann aus Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und dem Makromonomer MPEG-Methacrylatester mittels radikalischer Copolymerisation in wässriger Lösung ein Polycarboxylat hergestellt werden. Das Makromonomer  $\omega$ -Methoxypolyethylenglycolmethacrylatester (MPEG-MA-Ester) wird aus Methacrylsäure und der durch Druckgaspolymerisation erhaltenen Polyethylenglykole synthetisiert. Die Säuren bilden die Hauptkette, während die Ester die Seitenkette tragen. Eine andere Methode ist die Homopolymerisation von Acryl- bzw. Methacrylsäure mit anschließender Veresterung der Carboxylatgruppen mittels Polyethylenglykolen. In diesem Fall entsteht die Kammstruktur durch nachträgliche Pfropfung an das Polymerrückgrat.

Auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität der Monomere können bei der ersten Synthesevariante Blöcke mit homopolymerisierter Säure bzw. MPEG-MA-Ester entstehen, wie durch jüngste Untersuchungen zu den unterschiedlichen Synthesewegen für PCEs der ersten Generation von ZOUAOUI gezeigt [9, 10]. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen zeigen eine höhere Reaktivität der MPEG-MA-Ester im Vergleich zur Methacrylsäure. Die daraus resultierenden Polymere zeigen in der verflüssigenden Wirkung Unterschiede zu Polymeren, die eine statistische Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette aufweisen. Eine statistische Verteilung der Seitenketten wird durch die zweite Synthesemethode ermöglicht.

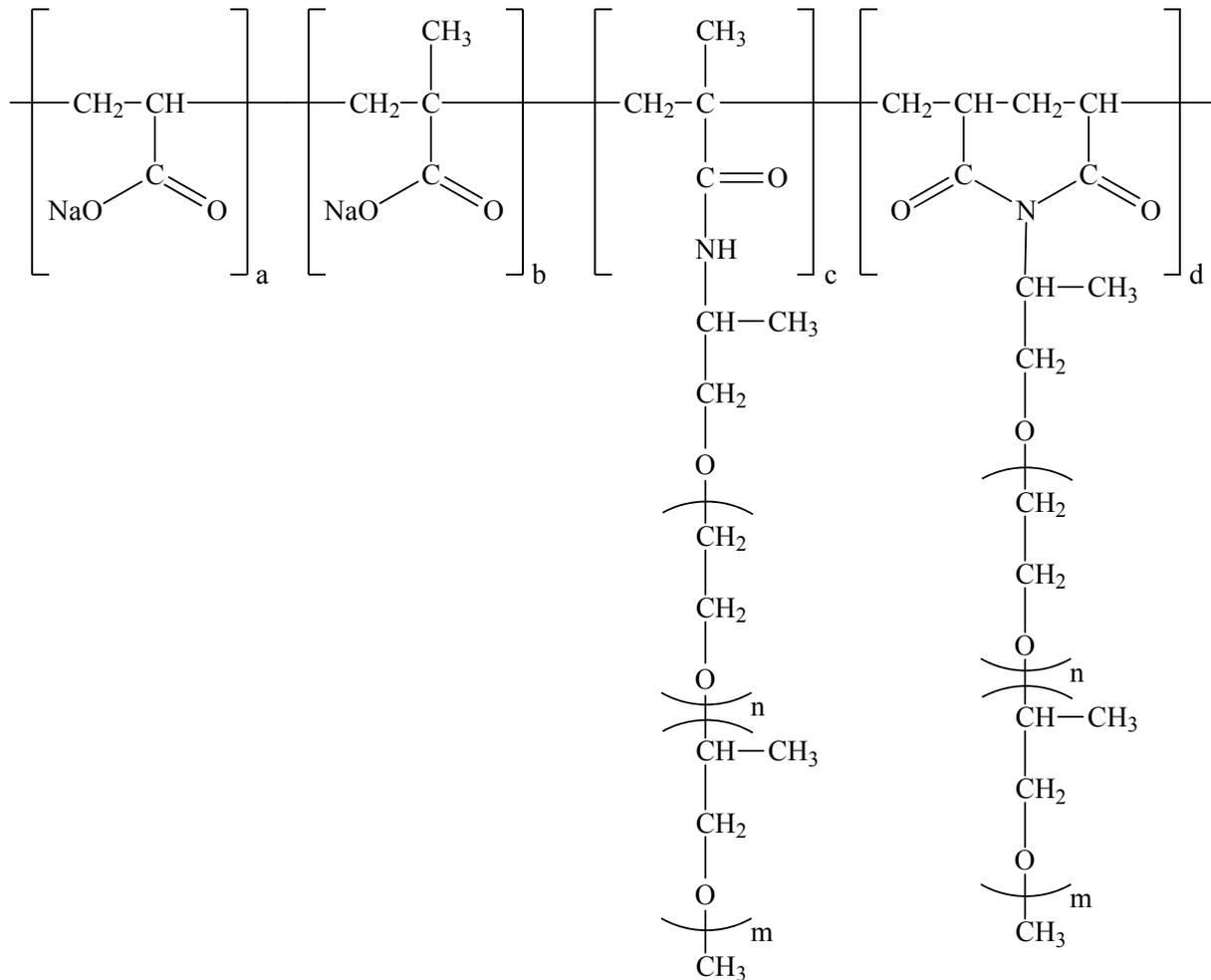
Da Polymere auf Basis von Methacrylsäure eine bessere Stabilität gegenüber Hydrolyse bei hohen pH-Werten zeigen als Acrylsäure-basierte Polymere, wird hauptsächlich Methacrylsäure eingesetzt. Die hohe Reaktivität der Monomere erfordert den Einsatz eines Kettenreglers, zum Beispiel von Mercaptanen oder von Methallylsulfonsäure [11].

Polycarboxylate der ersten Generation bieten eine hohe Variationsvielfalt bei der Synthese [12]. Dabei können der Polymerisationsgrad, welcher die Hauptkettenlänge ( $a + b + c$ , **Abbildung 2-4**) bestimmt, durch Variation der Initiatormenge und die Seitenkettenlänge durch die Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten ( $n$ , **Abbildung 2-4**) variiert werden. Die Seitenkettenlänge wird durch die Molmasse des verwendeten Makromonomers vorgegeben. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, über das Verhältnis der Monomere zueinander ( $a : b$ , **Abbildung 2-4**) die Seitenkettendichte und damit die anionische Ladungsmenge der Polymere zu verändern, da die Carboxylatgruppen der Methacrylsäure bei hohen pH-Werten - wie sie im Bindemittelleim typisch sind - deprotoniert vorliegen und somit eine anionische Ladung der Polymere ergeben. Durch Einsatz unterschiedlicher Monomere und Polymerisationsbedingungen können Fließmittel mit völlig unterschiedlicher Architektur generiert werden. Dies ermöglicht ein exaktes Abstimmen des Polymers auf die benötigten Eigenschaften des jeweiligen Betons. Ziel ist es stets, eine sehr gute Verarbeitbarkeit bei niedrigster Dosierung zu erhalten. Dies ist ein wesentlicher Vorteil der Polycarboxylate gegenüber den Polykondensaten.

Polycarboxylate der zweiten Generation auf Basis von Maleinsäureanhydrid- $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-Copolymeren wurden 1989 von der Firma Nippon Oil & Fats aus Japan entwickelt [6]. Ihre chemische Struktur ist in **Abbildung 2-5** gezeigt.

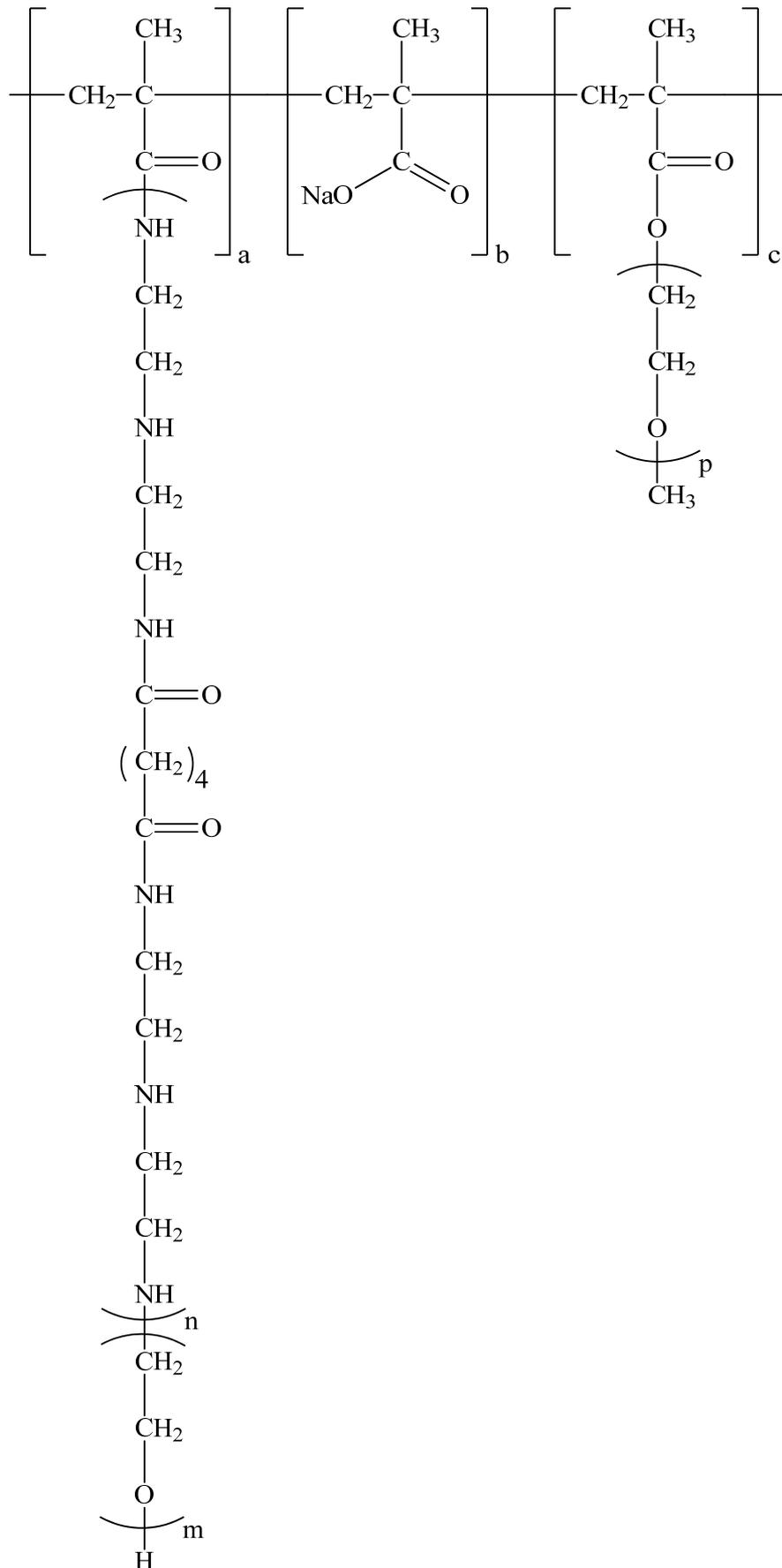


Polyoxyalkylenamin, mit unterschiedlichen Anteilen sowie Gesamtzahlen an Ethylen- und Propylenoxid umgesetzt. Diese Seitenketten werden über Amid- und Imidbindungen mit der Hauptkette verknüpft. Je nach Initiatormenge kann die Hauptkettenlänge sowie über die *Jeffamine*<sup>®</sup> die Seitenkettenlänge der Polymere variiert werden. Ein zusätzliches Merkmal sind hierbei die Propylenoxid-Einheiten (m, **Abbildung 2-6**). Der hydrophile Charakter der Fließmittel und damit deren Löslichkeit kann durch den Anteil an Propylenoxid-Einheiten in der Seitenkette herabgesetzt werden.



**Abbildung 2-6:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten auf Basis Acrylsäure-Methacrylsäure-N-( $\omega$ -Methoxy-poly(propylenglykol-ethylenglykol))-acrylamid-Copolymeren (3. Generation PCE).

Die vierte und vorerst letzte Generation von Polycarboxylat-Fließmitteln wurde im Jahre 2000 von den Firmen Sika aus der Schweiz und Toho in Japan gemeinsam entwickelt [6]. Hierbei handelt es sich um Polymere auf Basis von Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-polyamidoaminen. Die chemische Struktur dieser Fließmittel ist in **Abbildung 2-7** gezeigt.



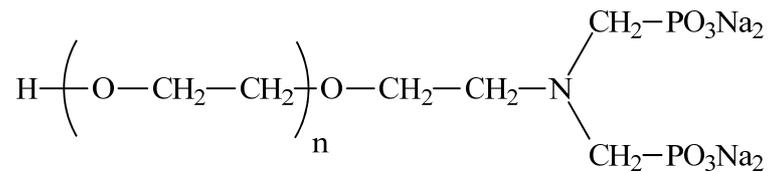
**Abbildung 2-7:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten auf Basis Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Polyamidoamin-Copolymeren (4. Generation PCE).

Polycarboxylate der vierten Generation sind zwitterionische Polymere [15]. Die Synthese erfolgt, ähnlich der ersten Generation, über radikalische Copolymerisation. Die Hauptkettenlänge wird durch die Initiatormenge geregelt. Aus dem Verhältnis der Monomere zueinander ( $a : b : c$ , **Abbildung 2-7**) kann die Seitenkettendichte und damit die anionische Ladungsmenge der Fließmittel bestimmt werden. Die Seitenkettenlänge der MPEG-Methacrylate kann durch die Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten variiert werden, die Länge der Polyamidoaminseitenkette über die Anzahl der Amidoamin- ( $n$ , **Abbildung 2-7**) und Ethylenoxid-Einheiten ( $m$ , **Abbildung 2-7**). Der zwitterionische Charakter dieser Fließmittel wird einmal durch das Verhältnis der Monomere in der Hauptkette zueinander und durch das Verhältnis von Amidoamin- zu Ethylenoxid-Einheiten in der Seitenkette bestimmt.

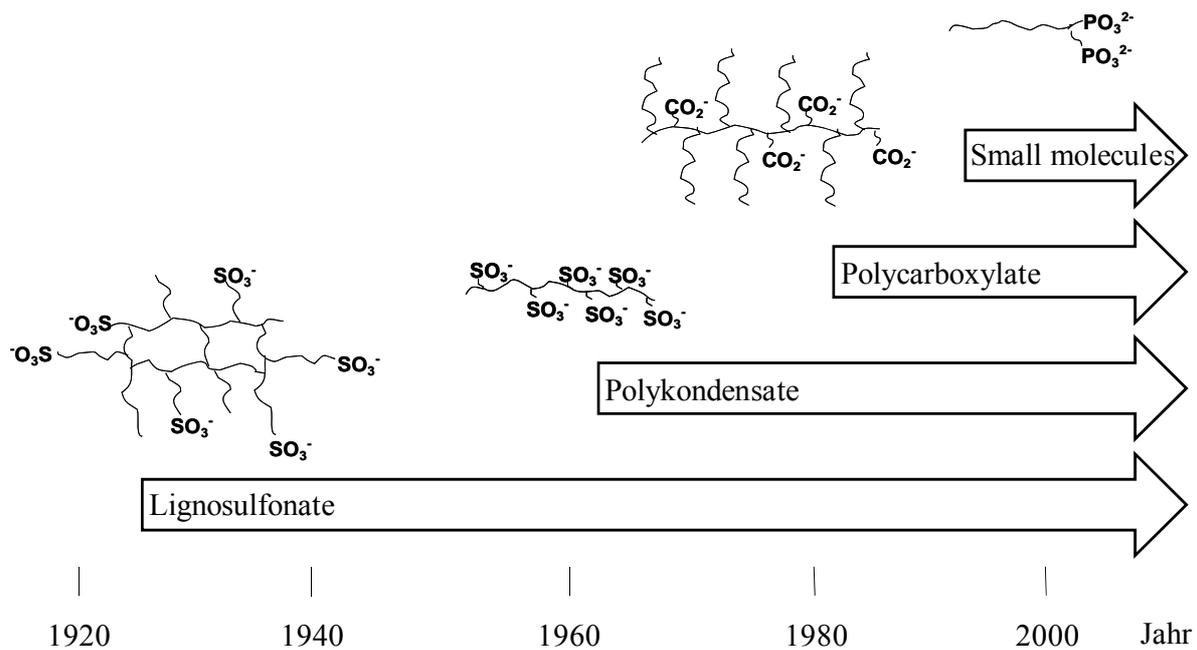
Polycarboxylate dieser vier Generationen können auf Grund der hohen Variabilität der Architektur (Hauptkettenlänge zu Seitenkettenlänge sowie Seitenkettendichte und damit anionischer Ladungsmenge) problemlos sowohl im Betonfertigteilerwerk als auch im Transportbeton eingesetzt werden. Zusätzlich können durch hydrophobere Seitenketten bzw. zwitterionische Polymere spezifische Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Diese ermöglichen die Herstellung diverser Hochleistungsbetone wie selbstverdichtende und Ultra hochfeste Betone. Die Verwendung von PCEs wird durch die Anwendungsspezifizierung wie auch den Preis limitiert [6].

Den derzeitigen Höhepunkt in der Fließmitteltechnologie setzt die Substanzklasse der „small molecules“ (**Abbildung 2-8**). Sie wurden Ende der 90er Jahre von den Firmen Lafarge und Chryso in Frankreich entwickelt. Hier wurden die Strukturmerkmale der Polycarboxylate auf die wesentlichen funktionellen Gruppen reduziert. Sie bestehen aus einer Ankergruppe zur Erzielung von Adsorption auf der Bindemitteloberfläche und einer Seitenkette für den sterischen Dispergiereffekt. Auf Grund der sehr kleinen Moleküle und der sehr starken Ankergruppe können selbst kleinste Adsorptionsplätze belegt werden, wodurch der Adsorptionsgrad gesteigert wird. Daraus ergeben sich effektive Verflüssigung bei sehr geringer Dosierung [16]. Durch Variation der Ankergruppe und der Länge der Seitenkette wird auch hier, ähnlich wie bei den Polycarboxylaten, eine Anpassung des Fließmittels auf die jeweiligen Eigenschaften des Betons ermöglicht.

In **Abbildung 2-9** ist ein Überblick über die historische Entwicklung der Verflüssiger und Fließmittel gezeigt.



**Abbildung 2-8:** Chemische Struktur eines „small molecule“ Fließmittels, bestehend aus einer Diphosphonat-Ankergruppe und einer amidverknüpften Seitenkette.

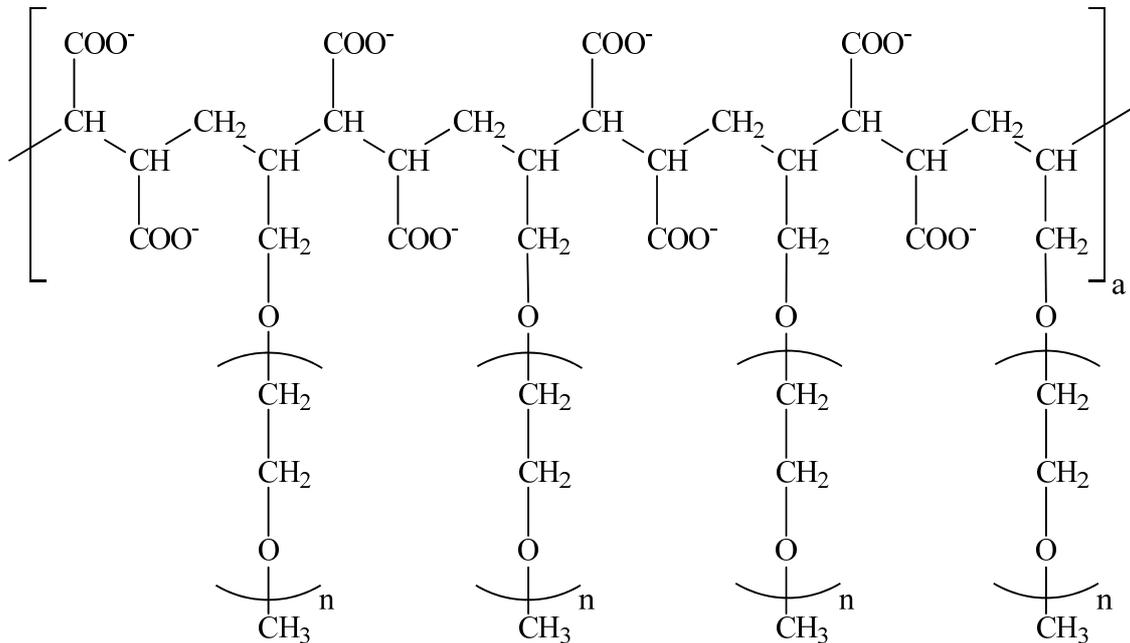


**Abbildung 2-9:** Überblick über die zeitliche Entwicklung von Verflüssigern und Fließmitteln; wesentliche Strukturmerkmale der jeweiligen Substanzklasse sind schematisch dargestellt.

### 2.1.2 Chemie der PCE-Fließmittel

Polycarboxylat-Fließmittel bestehen aus einer Hauptkette, an die Seitenketten gebunden sind. Sie unterscheiden sich maßgeblich durch die Art der Verknüpfung zwischen Haupt- und Seitenkette. Polymere der ersten Generation weisen Esterbindungen auf, bei der zweiten Generation ist die Seitenkette über Etherbindungen verknüpft. Die dritte Generation enthält sowohl Amid- als auch Imidbindungen zwischen Haupt- und Seitenkette. PCE-Moleküle der vierten Generation weisen Amidbrücken auf. Die Art der primären Ankergruppe hingegen ist bei allen PCEs identisch. Sie besteht aus Carboxylatgruppen, die bei alkalischen pH-Werten, wie sie im Bindemittelleim vorliegen, deprotoniert sind. Daraus ergibt sich die anionische

Ladung der Polymere. Ein Beispiel für die Struktur eines büstenartigen PCE-Moleküles ist in **Abbildung 2-10** gezeigt.



**Abbildung 2-10:** Chemische Struktur eines PCE-Fließmittels der zweiten Generation: entlang der Hauptkette befinden sich deprotonierte Carboxylatgruppen als Ankergruppen zum Zement und Seitenketten aus Ethylenoxid-Einheiten im Wechsel.

Polycarboxylat-Fließmittel sind somit anionische Polyelektrolyte. Ihr Verhalten in wässriger Lösung wird maßgeblich durch die Ionenstärke und den pH-Wert im Bindemittelleim beeinflusst, was Auswirkungen auf die Lösungsstruktur und das elektrokinetische Verhalten der PCE hat [17 - 20]. Von Bedeutung sind vor allem die Wechselwirkungen von spezifischen funktionellen Gruppen mit bestimmten Ionen des Zementleimporenwassers, sowie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Ionen mit der Hydrathülle der Polymere. Als wichtigste Einflussgrößen sind der pH-Wert und die Ionenstärke der Porenlösung zu nennen [21 - 23]. Eine Zementleimporenlösung enthält vorwiegend Kalium-, Natrium- und Calcium-Kationen sowie die Anionen Hydroxid (verantwortlich für den hohen pH-Wert) und Sulfat. Daraus resultieren eine Calciumkomplexierung der Carboxylatgruppen, ein Aussalzen und eine mögliche Desorption der PCEs bei Anwesenheit von Sulfat.

Aus der Struktur der PCEs ergibt sich die Eigenschaft, als Makrotensid zu wirken. PCEs reduzieren die Oberflächenspannung von Wasser. In wässriger Lösung verknäueln die Seitenketten und bilden einen wenig hydrophilen Kern aus ungeladenen Seitenketten, während die Carboxylatgruppen als hydrophile Gruppen nach außen gerichtet sind. Die anionische Ladung der Polycarboxylatgruppen kann durch Kationen, zum Beispiel

Calciumionen, stark reduziert werden. Auf Grund ihrer oberflächenaktiven Eigenschaften beeinflussen PCEs die Art der Poren (Porenradienverteilung, Luftporen, Kapillarporen, Gelporen ...) und auch deren jeweiligen Anteil (Luftporengehalt) an der Zementsteinmatrix. Einige PCEs wirken regelrecht wie Schäumer.

Die Anwesenheit großer Mengen an Sulfat-Anionen in der Zementleimporenlösung kann zu Löslichkeitsproblemen der Fließmittel führen. Ein Vorteil der PCEs ist die gute Löslichkeit der Polymere bei hohen pH-Werten ( $\text{pH} > 12$ ) sowie in Lösungen mit hoher Ionenstärke, wie sie für Bindemittelleime typisch sind.

Die Löslichkeit der Fließmittel ist von entscheidender Bedeutung für ihre Wirksamkeit, da nur gelöste (und damit adsorptionsfähige) Polymere in der Lage sind, eine gute Verflüssigung des Leims bzw. Mörtels zu gewährleisten. Die Löslichkeit ist sowohl auf die Carboxylatgruppen als auch auf die hydrophilen Seitenketten zurück zu führen. Der hydrophile Charakter nimmt mit steigender Temperatur und Ionenstärke ab.

Das Aussalzen der Polymere erfolgt durch starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Sulfat-Anionen, welche die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Seitenketten des Polymers und dessen Hydrathülle aufbrechen. Die Hydrathülle der Polymere nimmt ab, und es resultiert ein stärkerer hydrophober Charakter der Seitenketten. Für das Aussalzen sind die Anionenkonzentration und Temperatur von Bedeutung. Da Anionen inklusive ihrer Hydrathülle einen kleineren Radius aufweisen, wechselwirken sie entsprechend intensiver als Kationen. Auf Grund der Hydrophilie der Seitenketten kommt es zu einer Entmischung der Polymerlösung [24]. Die so genannte Entmischungstemperatur  $T_P$  eines Polymers ist abhängig von der Art des Ions und der Ionenkonzentration [25, 26]. Sie sinkt mit der Ladungszahl des Anions, dessen Konzentration und der Polymerkonzentration.

Das Aussalzen der Polymere ist erst bei Sulfatkonzentrationen von mehr als 25 g/L und einer Polymerdosierung von über 3 M-% bzw. von Bedeutung. Selbst bei Hochleistungsbetonen wie Ultra-hochfestem Beton mit w/z-Werten von unter 0,25 wird eine derart hohe Konzentration an Sulfat nicht erreicht. Die Fließmittel-Dosierungen übersteigen nur in Anwendungen wie dem Polymerbeton 1,0 M-% bzw. Somit ist das Aussalzen der Polymere in der Betontechnologie ohne Bedeutung.

**Abbildung 2-11** zeigt einen Vergleich der Löslichkeit eines PCE mit Seitenketten und eines PCEs ohne Seitenketten (Polyacrylsäure) in Zementleimporenlösung. Das Kammpolymer ist vollständig löslich, während die Polyacrylsäure infolge Calciumkomplexierung ausfällt.

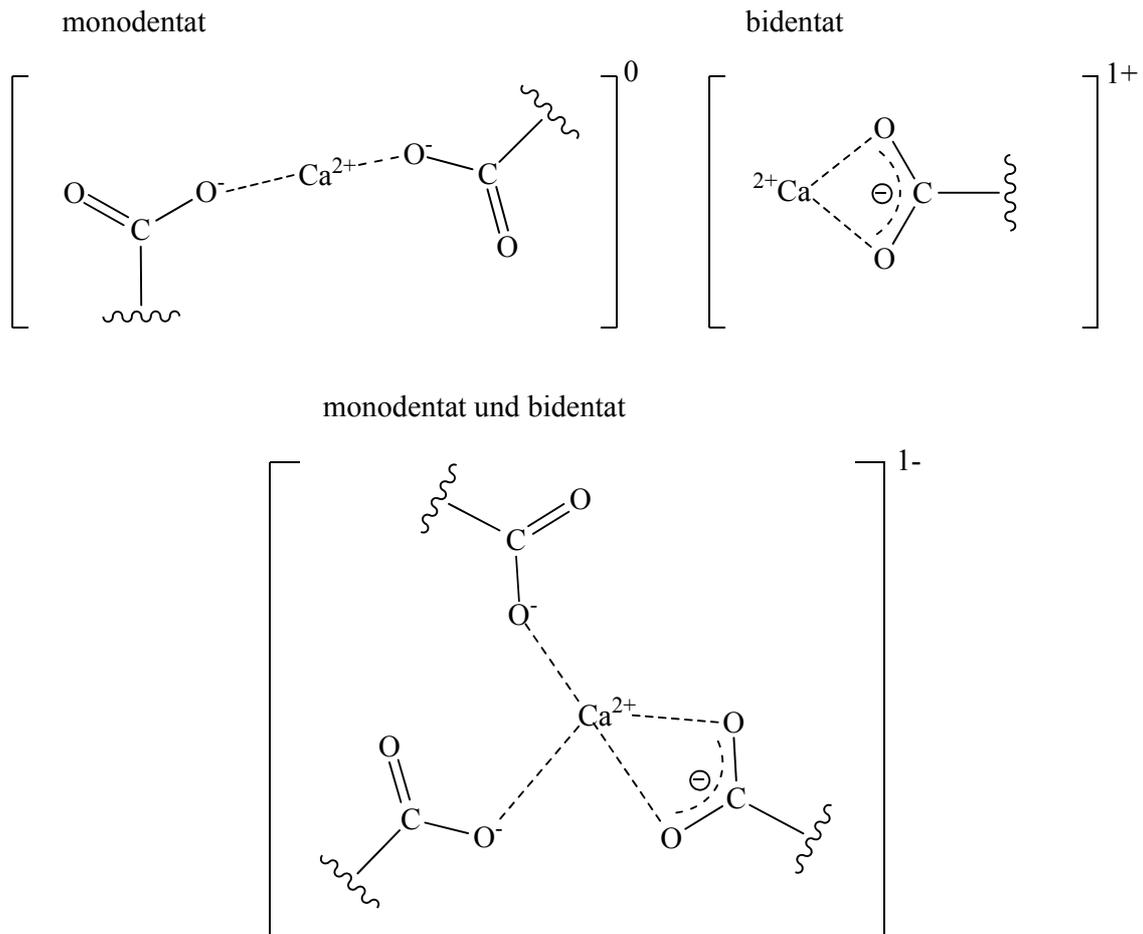


**Abbildung 2-11:** Löslichkeit eines PCEs mit Seitenketten (links) in Zementleimporenlösung im Vergleich zu einem PCE ohne Seitenketten (Polyacrylsäure) (rechts).

Die deprotoniert vorliegenden Carboxylatgruppen der PCE-Hauptkette können mit Kationen der Porenlösung wechselwirken [27 - 29]. In der Zementleimporenlösung liegen einzelne Kationen mit sehr hohen Gehalten bis zu 10 g/L vor. Besonders stark ist die Wechselwirkung zwischen den Carboxylaten und Calcium-Kationen ausgeprägt [21, 22]. Sie sind in der Lage, Komplexverbindungen zu bilden. Die Stabilität dieser Komplexe ist sehr viel höher als die Wechselwirkung mit den monovalenten Ionen Natrium und Kalium.

Die Koordination der Calciumionen kann dabei auf unterschiedliche Arten erfolgen [30, 31]. Die freien Elektronenpaare des negativ geladenen (deprotonierten) Sauerstoffs der Carboxylatgruppe wechselwirken mit dem zweifach positiv geladenen Calciumion. In diesem Fall ergibt sich eine monodentate (einzähnige) Komplexbindung, da nur ein Sauerstoffatom mit dem Kation wechselwirkt (**Abbildung 2-12**). Das  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation kann auf diese Weise bis zu sechs Carboxylatgruppen komplex binden bzw. koordinieren. Bei monodentater Koordination und unter Annahme eines vollständigen Ladungsausgleichs beträgt das Verhältnis von Calciumion zu Carboxylatgruppe 0,25. Eine weitere Möglichkeit ist die bidentate (zweizähnige) Koordination. Beide Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe koordinieren das Ion. Ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Kation kann bis zu acht Bindungen dieses Typs ausbilden. In diesem Fall beträgt das Verhältnis von Calciumion zu Carboxylatgruppe 0,5 [32]. Die dritte Möglichkeit besteht in einer Kombination dieser beiden Komplexbindungsarten.

Je nach Art und Anzahl der Bindung ist die verbleibende Ladung der Komplexe unterschiedlich, was einen erheblichen Einfluss auf die anionische Ladung der Fließmittel hat. Je nach Ionenstärke der Porenlösung und Art der Komplexbindung kann die Ladung der PCEs stark absinken [33]. Ein weiterer Einfluss ist die Abnahme der Löslichkeit dieser Polymere durch Calciumkomplexierung.

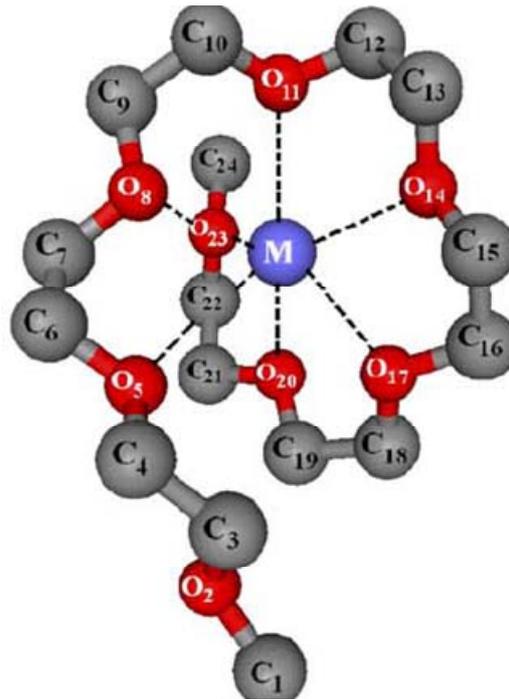


**Abbildung 2-12:** Mögliche Formen der Komplexbildung eines Calcium-Kations mit Carboxylatgruppen aus PCE-Hauptketten; links oben: monodentat, rechts oben: bidentat, unten: Kombination aus monodentat und bidentat; die verbleibenden Koordinationsstellen des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions sind mit Wassermolekülen besetzt (hier nicht gezeigt).

Zusätzlich zu dieser Wechselwirkung können Calcium-Kationen in die Seitenkette der Polymere eingelagert werden. Je nach Anzahl der EO-Einheiten in der Seitenkette kann somit eine unterschiedliche Zahl an Kationen pro Molekül gebunden werden [34]. Eine lange Seitenkette kann mehr Calciumionen binden als eine kurze. Die Komplexbildung der Kationen durch die Seitenketten der Polymere ist maßgeblich von ihrer Beweglichkeit abhängig [33].

Je höher Ionenstärke und pH-Wert im Bindemittelleim sind, desto geknäuelter liegen die Polymere vor. Dies reduziert die maximal mögliche Koordination mit Calciumionen. Die Komplexbildung eines Calciumions durch EO-Gruppen der Seitenkette eines PCE-Fließmittels ist in **Abbildung 2-13** gezeigt.

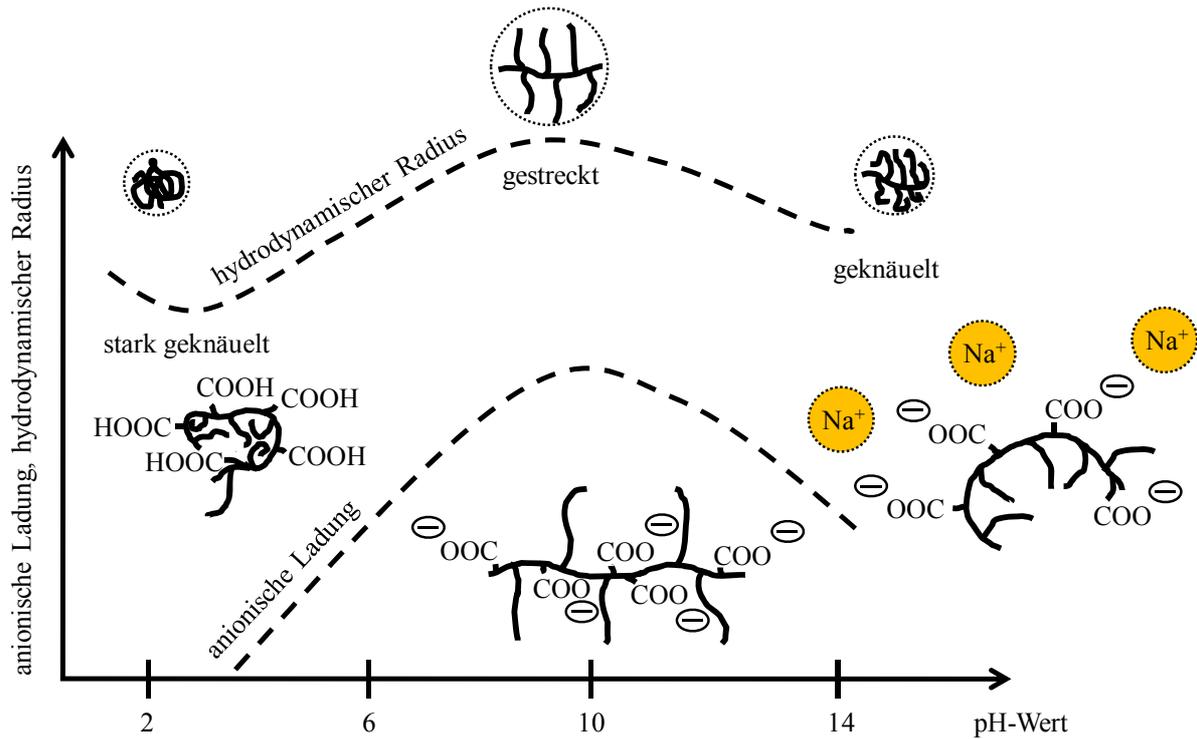
Als weitere Liganden können Wassermoleküle der Hydrathülle fungieren [35, 36].



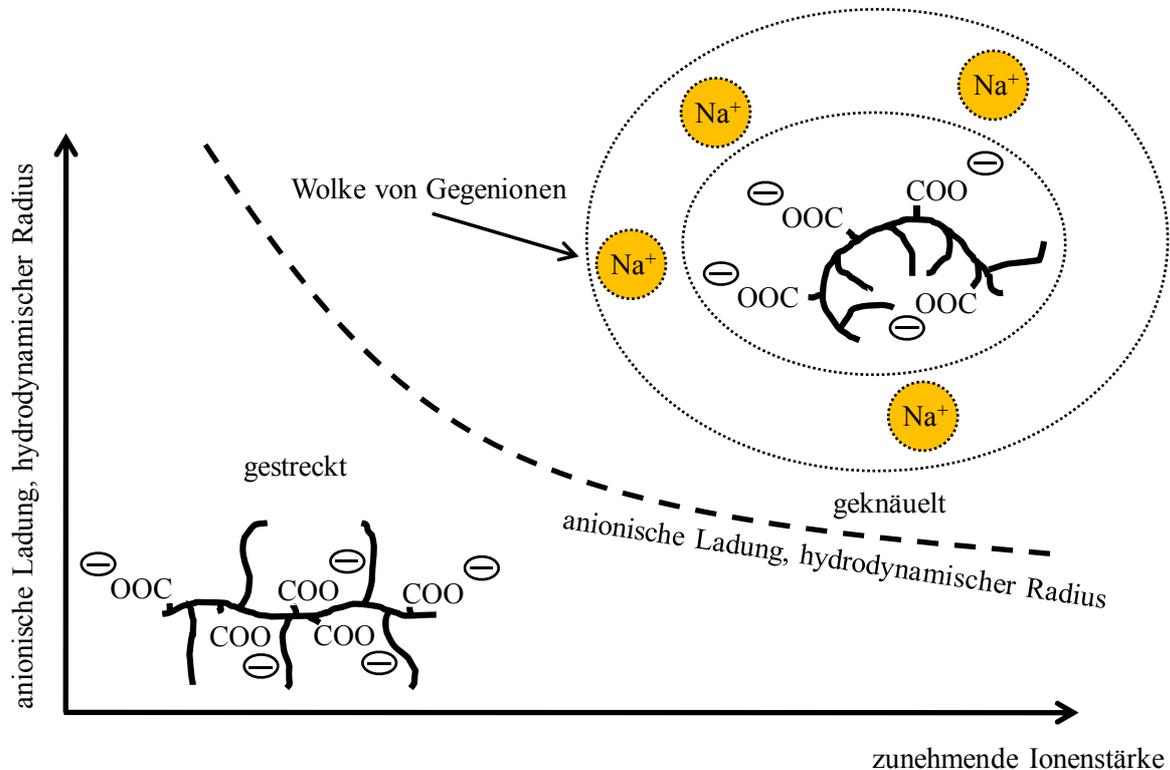
**Abbildung 2-13:** Einlagerung eines Calcium-Kations (M) in die helikale Struktur der Ethylenoxid-Seitenkette eines PCE-Moleküls [34].

Die Wechselwirkung mit Calciumionen führt zu einer verzögernden Wirkung der PCE. Die Calciumionen in der Porenlösung werden von den Fließmittelmolekülen komplex gebunden und stehen somit nicht für das Kristallwachstum zur Verfügung. Die gebundenen Ionen müssen dann durch weiteres Auflösen von Zementklinkerphasen nachgeliefert werden. Besonders bei hohen PCE-Dosierungen zu Gunsten einer guten Verarbeitbarkeit kann dies zu einer zu langen und deshalb unerwünschten Verzögerung führen. Bei Hochleistungsbetonen wie UHPC sind hohe PCE-Dosierungen die Regel.

Der pH-Wert der Zementleimporenlösung beeinflusst den hydrodynamischen Radius und die anionische Ladung der Polymere. Die anionische Ladung wird durch die Deprotonierung der Carboxylatgruppen bestimmt, die mit steigendem pH-Wert zunimmt. Der Deprotonierungsgrad ist abhängig von der Basizität der Carboxylatgruppe. Die Gesamtladung eines PCE-Moleküls wird durch die Anzahl der Carboxylatgruppen entlang der Hauptkette festgelegt. Die Deprotonierung der Polymethacrylate erfolgt erst bei  $\text{pH} > 10$ , wobei ein Maximum der Ladungsmenge durchschritten wird (**Abbildung 2-14**) [17]. Ein weiterer Anstieg des pH-Wertes führt zu einer geringeren anionischen Ladungsmenge infolge Gegenionencondensation [37, 38]. Die pH-abhängige Veränderung der anionischen Ladungsmenge kann mittels Ladungstitration verfolgt werden.



**Abbildung 2-14:** Anionische Ladungsmenge und hydrodynamischer Radius eines PCE-Moleküls in Abhängigkeit vom pH-Wert.



**Abbildung 2-15:** Anionische Ladungsmenge und hydrodynamischer Radius eines PCE-Moleküls in Abhängigkeit von der Ionenstärke.

Die pH-Abhängigkeit der Lösungsstruktur und des hydrodynamischen Radius ist in **Abbildung 2-14** ebenfalls dargestellt. Die Änderung des hydrodynamischen Radius kann mittels dynamischer Lichtstreuung verfolgt werden [39]. Bei pH-Werten kleiner als 4,5 kann eine Eigenkomplexierung der PCE durch die Wechselwirkung von Carboxylatgruppen der Hauptkette mit den Ethersauerstoffatomen in den Seitenketten über Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden. Zwischen pH 4,5 und 5,5 werden an Stelle der intermolekularen H-Brückenbindungen intramolekulare H-Brücken gebildet. Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes führt zu einem Anstieg des hydrodynamischen Radius, was durch die zunehmend negative Ladung der Carboxylatgruppen entlang der Hauptkette erklärt werden kann [40]. Je mehr Carboxylatgruppen deprotonieren, desto gestreckter liegt die Hauptkette vor. Die Carboxylatgruppen suchen den maximal möglichen Abstand zueinander. Eine weitere Zunahme des pH-Wertes führt zu Gegenionenkondensation der Ladungen und somit zu einer Abschirmung. Es resultiert eine Verknäuelung der Polymere, wodurch der hydrodynamische Radius wieder abnimmt [41, 42].

Anionische Ladungsmenge und hydrodynamischer Radius der Polymere werden auch durch die Ionenstärke der Zementleimporenlösung maßgeblich beeinflusst, siehe **Abbildung 2-15**. Da die Fließmittel anionische Polyelektrolyte darstellen, werden sie von einer Wolke aus entgegengesetzt geladenen Ionen, vor allem Natrium-, Kalium- und Calcium-Kationen, umgeben. Die Anziehung der Ionen resultiert aus der COULOMB-Wechselwirkung. Sie beschreibt die erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit gegensätzlich geladener Ionen um einen Polyelektrolyten. Diese Gegenionenkondensation ist abhängig von der elektrostatischen Anziehung zwischen den Ionen und der Länge sowie der Flexibilität der Hauptkette. Sie wird umso intensiver, je höher die Ionenstärke der Lösung und je kürzer und flexibler die Hauptkette ist. Durch die Abschirmung auf Grund der Gegenionenkondensation sinkt die anionische Ladungsmenge der Polymere. Der hydrodynamische Radius der Polymere sinkt mit zunehmender Gegenionenkondensation, sodass die abstoßende Wirkung der Carboxylatgruppen mit steigender Gegenionenkondensation nachlässt.

Wie bereits erwähnt, ist die Lösungsstruktur der Fließmittel von verschiedenen Faktoren abhängig. Der wichtigste Faktor ist die Molekülarchitektur, bestimmt durch die Haupt- und Seitenkettenlänge sowie die Art und Anzahl der Ankergruppen entlang der Hauptkette. Die Seitenkettendichte zählt ebenfalls zu den Faktoren der Molekülarchitektur. Da es sich bei PCEs um schwache Polyelektrolyte handelt, wird ihre Lösungsstruktur, wie bereits erläutert, auch von pH-Wert und Ionenstärke sowie maßgeblich von der Calcium- und

Sulfationenkonzentration des umgebenden Mediums beeinflusst. Die Lösungsstruktur von Kammpolymeren kann nach GAY in Abhängigkeit von der Molekülarchitektur in bestimmte Kategorien eingeordnet werden [43]. Dieses Modell wurde für nichtionische Kammpolymere entwickelt. Da PCEs meist schwache Polyelektrolyte darstellen und ihre Applikation als Fließmittel im Bindemittelleim durch Gegenionen Kondensation zu beinahe nichtionischen Polymeren führen kann, kann das Modell nach GAY und RAPHAEL näherungsweise auf sie übertragen werden [44]. Für die Einordnung der Polymere sind drei Parameter von entscheidender Bedeutung:

Hauptkettenlänge  $M$ : Anzahl an Segmenten pro Hauptkette; ein Segment besteht aus der kleinsten sich wiederholenden Struktureinheit des Polymers;  $M$  entspricht in der Regel der Anzahl der Seitenketten pro Polymer

Seitenkettenlänge  $S$ : Anzahl der sich wiederholenden Ethylenoxid-Einheiten pro Seitenkette ( $n$ )

Seitenkettendichte  $N$ : Anzahl der Monomere pro Segment

Anhand der Parameter  $M$ ,  $S$  und  $N$  kann das Polymer in fünf unterschiedliche Lösungsstrukturregime eingeordnet werden:

DC: „decorated chain“ Regime;  $S < N$ ; lange Hauptkette, kurze Seitenkette, geringe Seitenkettendichte; fadenförmiges Bürstenpolymer; die Seitenketten sind weit voneinander entfernt und treten nicht miteinander in Wechselwirkung

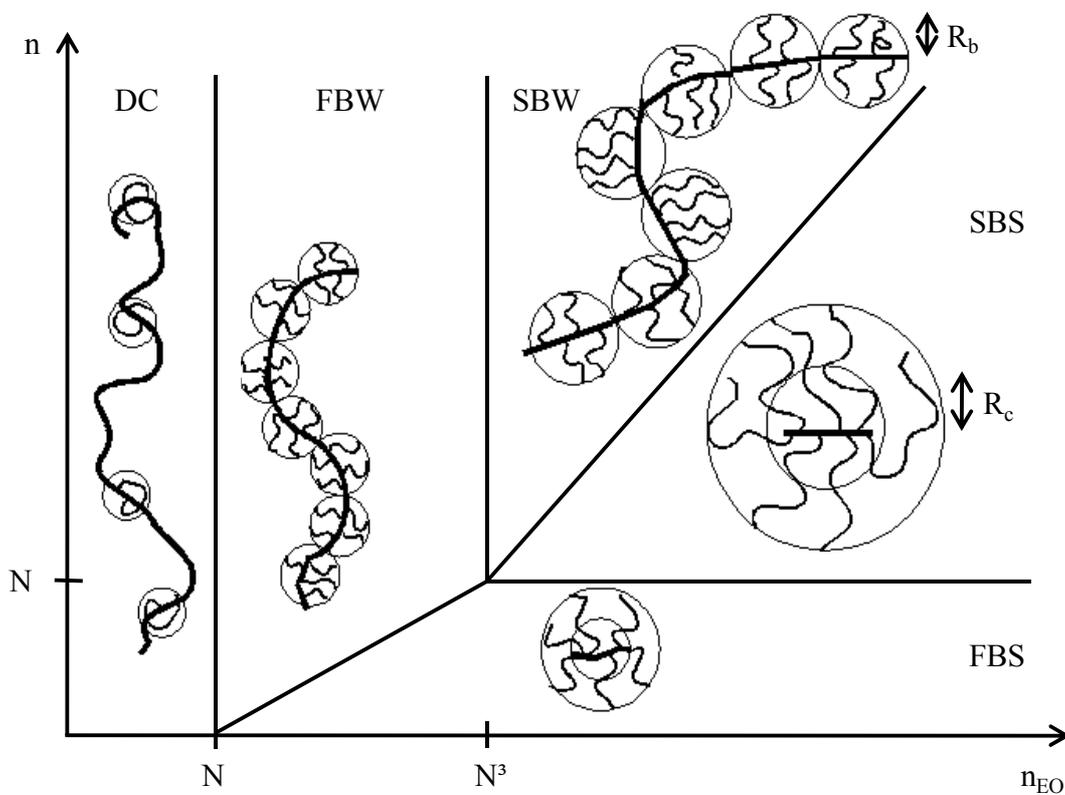
FBW: „flexible backbone worm“ Regime;  $N < S < N^3$ ; steigende Seitenkettenlänge, steigende Seitenkettendichte; wurmförmiges Molekül mit flexibler Hauptkette; Seitenketten treten miteinander in Wechselwirkung

SBW: „stretched backbone worm“ Regime;  $N^3 < S$ ,  $M > N$ ; lange Seitenketten, hohe Seitenkettendichte; wurmförmiges Molekül mit gestreckter Hauptkette

SBS: „stretched backbone star“ Regime;  $N^3 < S$ ,  $M > N$ ; sehr kurze Hauptkette, lange Seitenketten, hohe Seitenkettendichte; sternförmiges Molekül mit gestreckter Hauptkette

FBS: „flexible backbone star“ Regime;  $M > N$ ; kurze Hauptkette, Seitenkettenlänge ähnlich der Hauptkettenlänge, hohe Seitenkettendichte; sternförmiges Molekül mit flexibler Hauptkette

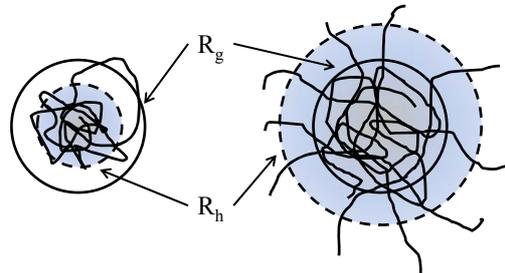
**Abbildung 2-16** zeigt die möglichen Strukturregime. Entlang der Hauptkette befinden sich kugelförmige Segmente mit Seitenketten (sog. „blobs“). Mit steigender Seitenkettenlänge und Seitenkettendichte nähern sich diese Bereiche an. Der Radius  $R_b$  nimmt zu. Die Anzahl der Seitenketten pro kugelförmigem Bereich nimmt mit der Seitenkettenlänge zu und mit steigender Seitenkettendichte ab. Sternpolymere bestehen nur aus einem kugelförmigen Bereich. Hier wird zwischen dem Radius  $R_b$  und dem inneren Radius  $R_c$  unterschieden. Innerhalb des Radius  $R_c$  befinden sich die Hauptkette sowie dicht gepackte Seitenketten. Weniger dicht gepackte Seitenketten füllen den Radius  $R_b$ . Der Radius  $R_b$  und auch der Gyrationradius  $R_g$  der Polymere kann damit theoretisch berechnet werden.



**Abbildung 2-16:** Einordnung der Fließmittel anhand der Parameter  $M$  (Anzahl der Segmente der Hauptkette),  $S$  (Seitenkettenlänge) und  $N$  (Anzahl der Monomere pro Hauptkettensegment) in die fünf unterschiedlichen Lösungsstrukturregime nach GAY und RAPHAEL [43].

Ein weiteres Modell zur Bestimmung der Lösungsstruktur der Polymere wurde von BURCHARD entwickelt [45]. Die Lösungsstruktur ist hier vom Verhältnis des Gyrationradius  $R_g$  zum hydrodynamischen Radius  $R_h$  der Polymere abhängig. Die Größe eines Polymers wird durch den Abstand der Seitenketten zueinander bzw. den Gyrationradius beschrieben. Der Gyrationradius kann aus dem Abstand der Segmente der Hauptkette zum Schwerpunkt des Moleküls berechnet werden. Hierbei entspricht das Quadrat des Gyrationradius dem Mittelwert des quadratischen Abstandes der einzelnen Segmente

zum Molekülschwerpunkt. Der hydrodynamische Radius hingegen ist von der Durchströmungstiefe des Lösungsmittels im Polymer abhängig. Für kompakte Polymerknäuel ist der hydrodynamische Radius größer als der Gyrationradius (**Abbildung 2-17**).



**Abbildung 2-17:** Zusammenhang zwischen hydrodynamischem Radius und Gyrationradius für lockere (links) und kompakte (rechts) Polymerknäuel nach BURCHARD.

Aus dem Quotienten der Radien  $R_g / R_h$  kann der BURCHARD-Parameter berechnet werden. Er ermöglicht die Zuordnung der Lösungsstruktur eines Polymers wie folgt [46]:

Lösungsstruktur nach BURCHARD	BURCHARD-Parameter
Steife Kette:	2,2
Lineares, statistisches Knäuel:	1,5 - 2,05
Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	< 1,5
Sternförmig verzweigtes Molekül:	1,0
Kompakte Kugel:	0,778
Mikrogele, globuläre Struktur:	0,3 - 0,5

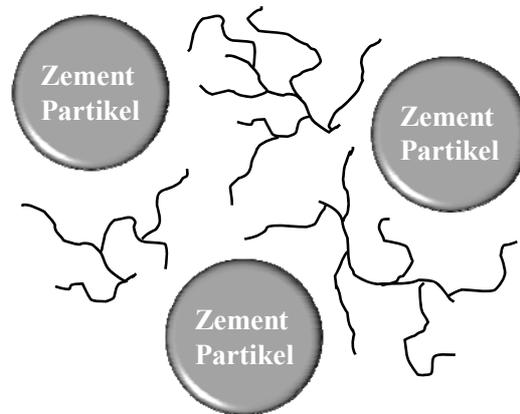
### 2.1.3 Wirkmechanismus von Fließmitteln

Prinzipiell werden drei Wirkmechanismen unterschieden [47]. Es handelt sich dabei um den adsorptiven Wirkmechanismus, die Verarmungsstabilisierung und den „Tribology effect“ [48].

Die Stabilisierung kolloidaler Systeme nach dem „Tribology effect“ erfolgt über die Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers durch nicht adsorbierte Polyelektrolyte. Daraus resultiert eine geringere Viskosität und damit Verflüssigung der Suspension.

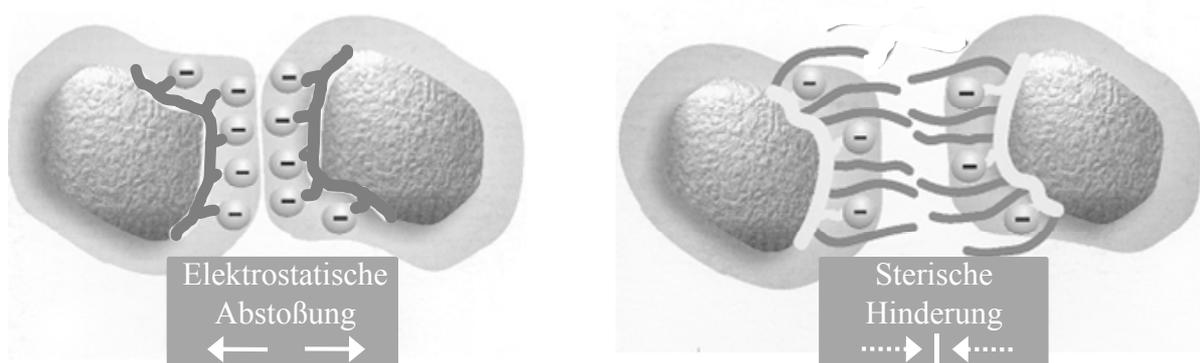
Die Verarmungsstabilisierung ist vor allem für nichtionische Polymere von Bedeutung. Sind diese in hoher Konzentration in der Suspension vorhanden, können sie eine

Partikelagglomeration verhindern (**Abbildung 2-18**) [49, 50]. Auf diese Weise wird die Suspension verflüssigt.



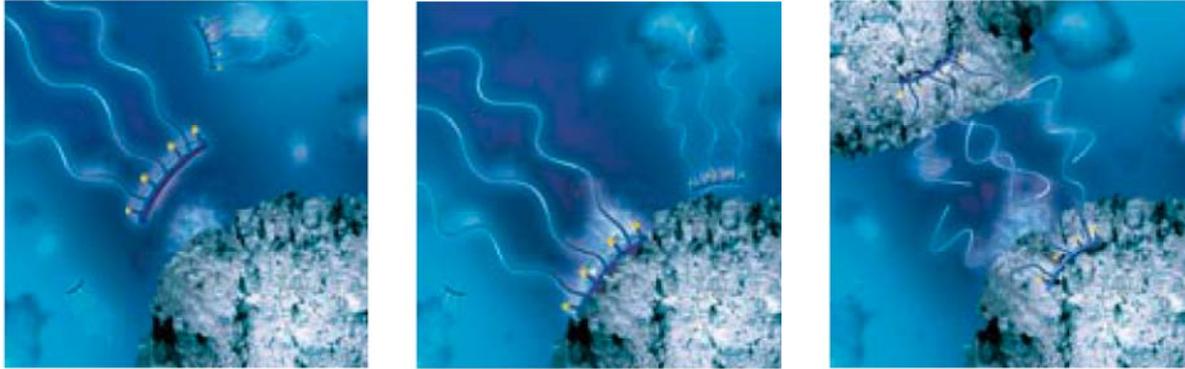
**Abbildung 2-18:** Verarmungsstabilisierung von Bindemittelpartikeln in der Zementleimsuspension.

Allen bisher bekannten Fließmitteln liegt ein adsorptiver Wirkmechanismus zu Grunde [51 - 53]. Die Polyelektrolyte adsorbieren auf der Partikeloberfläche und dispergieren diese auf Grund von elektrostatischer oder sterischer Wirkung [53]. Diese beiden Mechanismen sind schematisch in **Abbildung 2-19** dargestellt. Auch eine Kombination dieser Mechanismen zu einem elektrosterischen Wirkmechanismus ist möglich. Fließmittel auf Basis der Polycondensate wirken durch elektrostatische Abstoßung, Fließmittel auf Basis der Polycarboxylate wirken vorwiegend durch sterische Hinderung bzw. elektrosterische Abstoßung der Partikel.



**Abbildung 2-19:** Veranschaulichung des elektrostatischen (links) und sterischen Wirkmechanismus (rechts) von Polyelektrolyten zur Dispergierung zweier Partikel [54].

In **Abbildung 2-20** ist der Prozess der Dispergierung einer Zementleimsuspension in Form von Annäherung des Fließmittelmoleküls an die Bindemitteloberfläche, Adsorption auf der Oberfläche und anschließende Verflüssigung auf Grund sterischer Hinderung schematisch gezeigt.



**Abbildung 2-20:** Annäherung eines sterisch wirkenden Fließmittelmoleküls an die Bindemitteloberfläche (links), anschließende Adsorption auf der Bindemitteloberfläche (Mitte); Darstellung des sterischen Effekts zwischen zwei Bindemittelteilchen und somit erfolgreicher Dispergierung (rechts) [55].

Der Wirkmechanismus kann durch Zeta-Potential-Messungen bestimmt werden [56]. Im Falle der Polykondensate wird durch die hohe anionische Ladungsmenge dieser Polymere ein starker Anstieg der negativen Partikelladung beobachtet. Sie adsorbieren auf den positiv geladenen Teilbereichen der Bindemitteloberfläche und erhöhen so deren anionische Ladung. Daraus folgt elektrostatische Abstoßung und somit eine Verhinderung der Agglomeration der Partikel.

Polycarboxylate adsorbieren auf Grund der anionischen Ankergruppen ebenfalls auf den positiv geladenen Teilbereichen der Bindemitteloberfläche. Allerdings erhöhen sie die anionische Ladung meist nur wenig, da sie häufig nur eine geringe Ladungsmenge tragen. Die nicht geladenen Seitenketten ragen dabei in die Porenlösung hinein. Sie zeigen ein Zeta-Potential nahe dem isoelektrischen Punkt. Somit führt ein sterischer Wirkmechanismus durch interpartikuläre sterische Abstoßung der Partikel und damit Verhinderung der Agglomeration zur Dispergierung der Zementkörner.

Die Adsorption der Fließmittel hängt maßgeblich von der anionischen Ladung und damit der Anzahl und Stärke der Ankergruppen entlang der Hauptkette des Polymers, sowie dessen Lösungsstruktur ab [57 - 60]. Die Stärke der Ankergruppe nimmt in der Reihenfolge

Sulfonat → Carboxylat → vicinale Carboxylate → Phosphonat

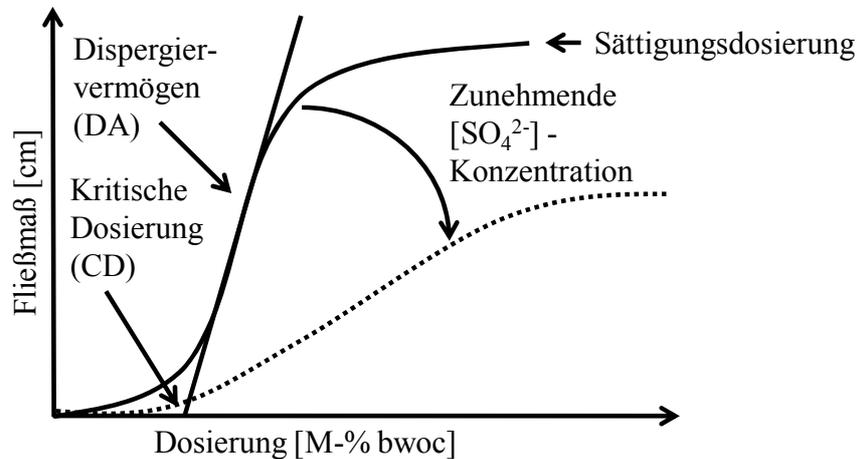
zu [16, 61 - 63]. In gleicher Reihenfolge nimmt die Stabilität der Calciumkomplexe zu [25]. Dies ist von Bedeutung, da die positiv geladenen Oberflächenbereiche der Zementpartikel ( $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) meist Calciumatome enthalten. Je stabiler die Komplexbildung zwischen Calciumion und Fließmittel ausfällt, desto stärker erfolgt die Bindung des Polymers an die Partikeloberfläche. Die Geschwindigkeit der Adsorption spielt dabei eine maßgebliche Rolle.

Kleine und stark negativ geladene Moleküle adsorbieren innerhalb kürzester Zeit je nach Dosierung nahezu vollständig auf den positiv geladenen Teilbereichen der Bindemitteloberflächen. Ausschlaggebend ist das Verhältnis von Ladung zu Volumen. Die Adsorption nimmt mit möglichst hoher Ladung und möglichst geringem Volumen zu. Auch in der Porenlösung vorhandene Anionen wie Sulfat können Adsorptionsplätze besetzen und so die Anzahl der maximal adsorbierten Fließmittelmoleküle pro Oberfläche reduzieren bzw. bereits adsorbierte Fließmittelmoleküle von der Oberfläche verdrängen. Die Verdrängung (Desorption) der Polymere von der Oberfläche ist abhängig von der Stärke der komplexen Bindung. Je höher die anionische Ladung eines Polymers ist, desto schneller und effektiver verläuft die Adsorption dieses Fließmittels.

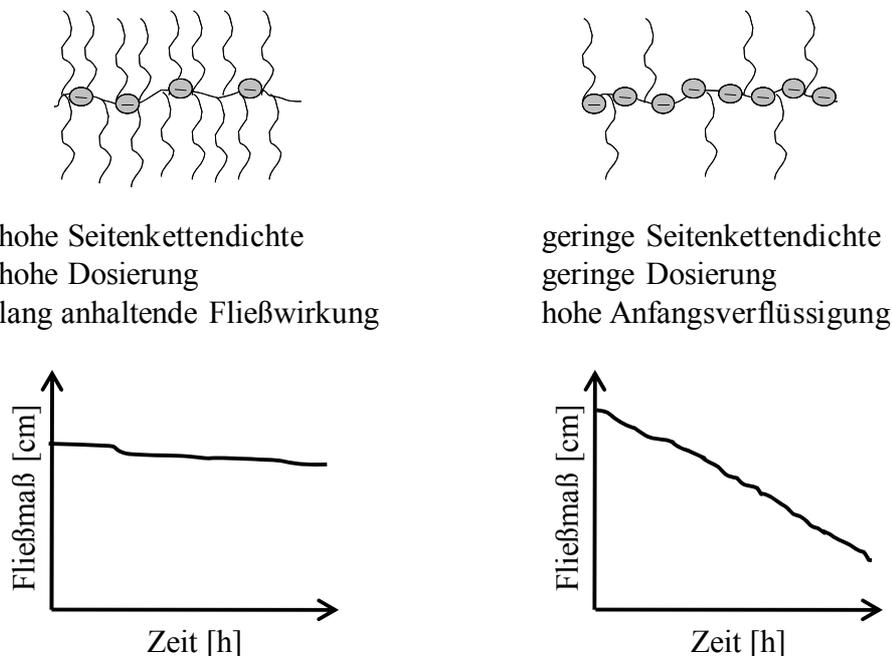
Für die Verflüssigung von Zementleim ist eine bestimmte Mindestmenge an adsorbiertem Polymer nötig [64]. Erst wenn die Oberflächenbelegung des Polymers die kritische Dosierung (CD, engl. critical dosage) erreicht, setzt eine verflüssigende Wirkung ein (**Abbildung 2-21**). Eine Dosierung unterhalb der CD führt zu keinerlei Fließwirkung. Ab Überschreitung der CD beginnt ein nahezu linearer Anstieg der Verflüssigung mit der Dosierung. Hier genügen kleine Mengen an Fließmittel, um eine starke Erhöhung der Fließfähigkeit zu erzeugen. Bei hohem Sulfatgehalt in der Porenlösung sinkt die Effektivität der Fließmittel. Die nahezu lineare Zunahme der Verflüssigung ist nur mit erhöhten Polymermengen zu bewerkstelligen. Die Steigung der Geraden wird als Dispergierkraft eines Fließmittels (DA, engl. dispersing ability) bezeichnet. Oberhalb einer bestimmten Dosierung ist eine Steigerung der Fließfähigkeit selbst durch drastische Erhöhung der Dosierung kaum noch zu realisieren. Je nach Polymer kann sogar eine verdickende Wirkung des Fließmittels und damit verbunden eine Abnahme des Fließmaßes beobachtet werden.

Ein hochgeladenes Polymer geringer Molmasse verflüssigt den Zementleim mit niedrigen Dosierungen innerhalb kürzester Zeit. Die hohe anionische Ladung der Polymere bedingt eine niedrige Seitenkettendichte. Allerdings lässt die Fließwirkung rasch nach, da nur noch wenige Moleküle in Lösung bleiben und auf den entstehenden Kristallphasen nachadsorbieren können. Diese Art der Polymere wird hauptsächlich im Bereich der Betonfertigteilwerke eingesetzt. Fließmittel mit hoher Seitenkettendichte und damit geringer anionischer Ladung adsorbieren langsamer und zeigen deshalb eine langanhaltende Verflüssigung. Da noch genügend Fließmittelmoleküle in der Porenlösung vorhanden sind (Depot-Effekt), können neu entstehende Kristallflächen durch fortlaufende Adsorption von Fließmitteln bedeckt werden, wodurch eine lang anhaltende Fließwirkung entsteht. Diese Art der Polymere wird

vornehmlich im Bereich des Transportbetons eingesetzt [65]. **Abbildung 2-22** zeigt die charakteristischen Strukturen der Fließmittel für Transport- bzw. Fertigteilbeton. Je nach Einsatzbereich ergibt sich ein Optimum an HKL, SKL und Seitenkettendichte der Polycarboxylate [14, 47, 66, 67].

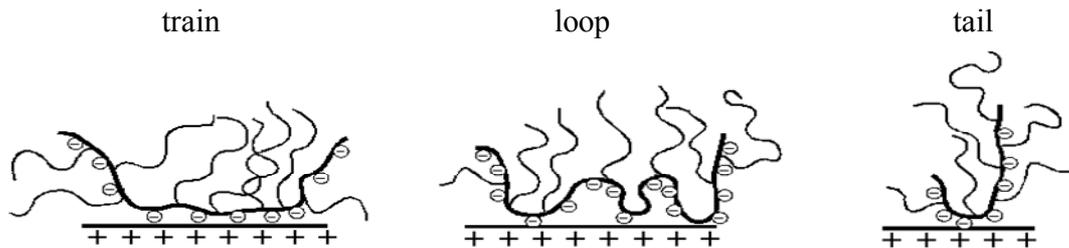


**Abbildung 2-21:** Fließmaß eines Zementleims in Abhängigkeit von der Fließmitteldosierung; ab einer kritischen Dosierung tritt erstmals Verflüssigung des Zementleims ein; ein hoher Sulfatgehalt in der Porenlösung bedingt erhöhte Fließmitteldosierungen zur Erzielung vergleichbarer Fließwirkung [68].



**Abbildung 2-22:** Typische PCE-Architekturen für den Einsatz im Transportbeton (links) und Fertigteilbeton (rechts) sowie Verlauf der verflüssigenden Wirkung in Abhängigkeit von der Zeit.

Ein weiterer Punkt ist die Adsorptionskonformation der Fließmittel. Je nach Größe, Ladung, Flexibilität der PCEs und Anwesenheit von ebenfalls adsorbierfähigen Anionen können Fließmittel nach JENCKEL und RUMBACH in drei unterschiedlichen Konformationen auf der Oberfläche adsorbieren [69]. Sie sind in **Abbildung 2-23** gezeigt. Zusätzlich ist das umgebende Medium und dadurch die Zusammensetzung der Porenlösung ausschlaggebend. Diese enthält neben dem hohen alkalischen pH-Wert auch eine hohe Ionenstärke.



**Abbildung 2-23:** Schematische Darstellung der möglichen Adsorptionskonformationen „train“ (links), „loop“ (Mitte) und „tail“ (rechts) von PCE-Fließmitteln.

Im Falle einer großen Adsorptionsfläche und hoher anionischer Ladungsmenge kann das Polymer in der Konformation „train“ adsorbieren. In diesem Fall koordiniert fast die gesamte Hauptkette die Oberfläche. Die ungeladenen, weniger hydrophilen Seitenketten ragen in die Porenlösung. Die Polymerschicht auf der Partikeloberfläche ist somit dicht gepackt [70]. Sind kleine benachbarte Adsorptionsplätze vorhanden, so kann das Polymer in der Konformation „loop“ adsorbieren. Dabei sind nur Teile der Hauptkette auf der Oberfläche adsorbiert. Dies führt zu einer lockeren Polymerschicht [71, 72]. Sind kleine und weiter entfernte Adsorptionsplätze vorhanden bzw. ist das Polymer nicht flexibel genug, so adsorbiert es in der Konformation „tail“. Dabei sind nur eine Seite bzw. wenige Ankergruppen der Hauptkette adsorbiert [73, 74]. Ein wesentlicher Teil des Polymers ragt weit in die Porenlösung und bildet somit eine lockere Polymerschicht auf der Partikeloberfläche. Nach Adsorption der Fließmittel kann es zu einer Reorganisation bzw. Umlagerung der Moleküle kommen.

Je nach Lösungsstruktur sind für PCE-Fließmittel unterschiedliche Adsorptionskonformationen wahrscheinlich bzw. bevorzugt. Eine überwiegende „train“-Adsorption ist für PCEs unwahrscheinlich, da Adsorptionsplätze durch die ungeladenen Seitenketten abgeschirmt werden. Der Anteil an „loop“- und „tail“-Adsorption ist für PCEs somit relativ hoch. Da die anionische Ladungsmenge von PCEs der zweiten Generation durch die konstante Seitenkettendichte relativ gering ist, treten hier vor allem „loop“ und „tail“ als

Adsorptionskonformation auf. Polymere mit langer Hauptkette und sehr kurzer Seitenkette adsorbieren vorwiegend in der Konformation „train“. Polymere mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten hingegen adsorbieren vorrangig in der Konformation „tail“ [75]. Dies konnte u.a. durch Adsorptionsuntersuchungen mittels Zeta-Potential-Messungen und Berechnung der Oberflächenbelegung sowie der Dispergierwirkung von SACHSENHAUSER gezeigt werden [76]. Die Adsorptionskonformation ist maßgeblich für die Effektivität der Fließmittel verantwortlich.

## 2.2 $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat-basierte PCEs

In dieser Dissertation wurden vorwiegend Fließmittel der zweiten Generation untersucht. Diese PCE-Fließmittel auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat werden aus dem Monomer Maleinsäureanhydrid und dem Makromonomer  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenoxid synthetisiert. Die Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette erfolgt über hydrolysestabile Etherbindungen.

Auf Grund der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der Monomere entsteht mittels radikalischer Copolymerisation ein streng alternierendes Copolymer mit der Sequenz ABAB. Maleinsäureanhydrid wirkt als Akzeptor, während der Allylether als Donor fungiert. Eine Variation der Seitenkettendichte und damit verbunden der anionischen Ladungsmenge ist durch Veränderung des Monomerverhältnisses Maleinsäureanhydrid zu Allylether somit nicht möglich. Durch Verwendung eines Überschusses an Maleinsäureanhydrid gegenüber dem Allylether zu Beginn der Synthese ist es jedoch möglich, die Hauptkette auf beiden Seiten mit Maleinsäure zu terminieren und so die anionische Ladung der Polymere vor allem bei kurzen Hauptkettenlängen zu steigern. Um dennoch die Seitenkettendichte zu reduzieren, müssen weitere Monomere wie zum Beispiel Styrol oder Allylalkohol als so genannte Spacer einpolymerisiert werden [14].

Maleinsäureanhydrid reagiert während der Synthese in wässriger Lösung unter Ringöffnung zu Maleinsäure. Im Gegensatz zu Fließmitteln der ersten Generation auf Basis der Methacrylsäure-MPEG-Methacrylate trägt die Maleinsäure vicinale Carboxylatgruppen, die als Ankergruppen für die Adsorption besonders geeignet sind. Ohne Einsatz von Spacern sind somit pro Seitenkette zwei Ankergruppen in der Hauptkette vorhanden.

Die Synthese kann sowohl in wässriger Lösung als auch in Substanz (bulk) durchgeführt werden. In Substanz wirkt die Seitenkette als Lösungsmittel. Als weitere Lösemittel sind organische Verbindungen wie Toluol einsetzbar, sie spielen aber in der bauchemischen Anwendung keine Rolle. Polymerisationsgrad und Hauptkettenlänge der PCEs zweiter Generation kann über die Initiatormenge und das verwendete Lösungsmittel geregelt werden [77, 78]. Eine lange Hauptkette ( $a > 25$ , **Abbildung 2-5**) erreicht man nur durch Polymerisation in Substanz sowie eine geringe Initiatormenge, die nur langsam zugegeben wird. Als Initiator werden abhängig vom Lösungsmittel vor allem Natrium- und Ammoniumperoxodisulfat (wässrige Lösung) sowie Dibenzoylperoxid (in Substanz) oder AIBN

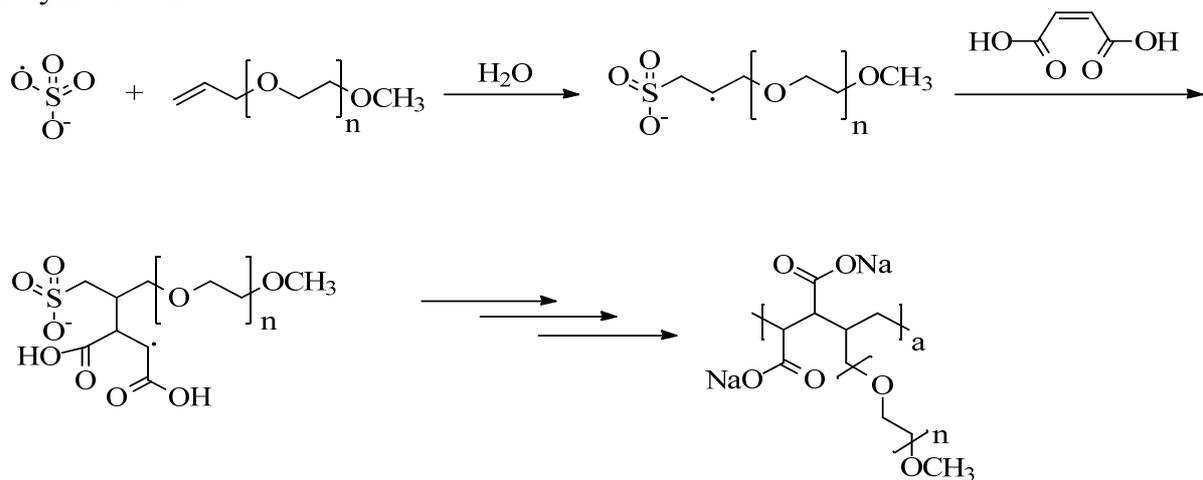
(organische Lösungsmittel) eingesetzt. Die Synthese erfolgt bei erhöhter Temperatur unter Inertgas-Atmosphäre.

Die Seitenkette wird durch Umsetzung von Ethylenoxid in einer Druckgaspolymerisation mit Allylalkohol mittels Veretherung erhalten. Je nach Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten ( $n$ , **Abbildung 2-5**) kann die Seitenkettenlänge des Makromonomers variiert werden. Die Synthese in wässriger Lösung ist in **Abbildung 2-24** gezeigt.

Initiatorzerfall:



Polymerisation:



**Abbildung 2-24:** Reaktionsschema zur radikalischen Polymerisation von Maleinsäureanhydrid und Allylether zu  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat mit Peroxodisulfat als Radikalstarter.

## 2.3 Ultra-hochfester Beton

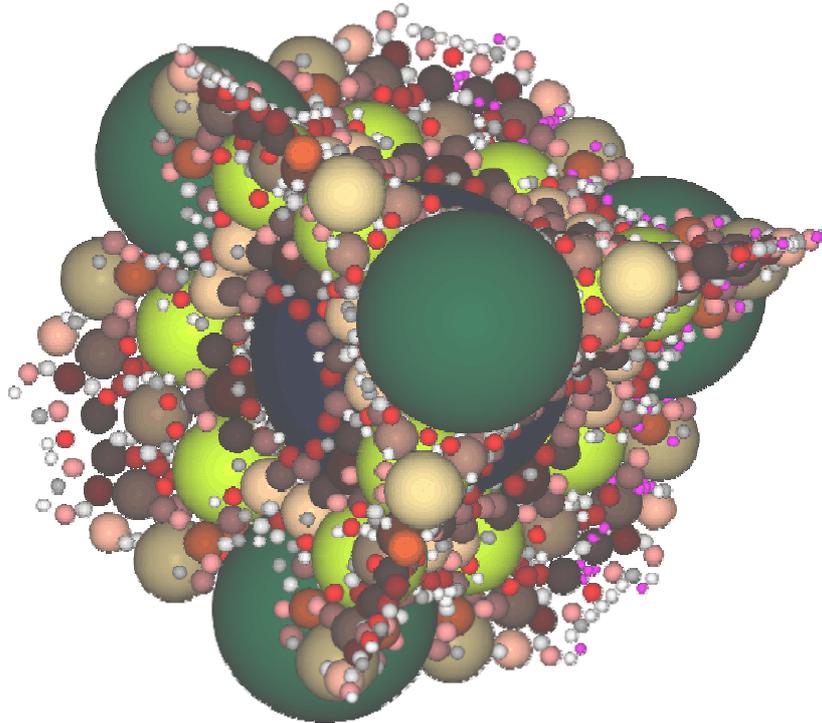
UHPC ist mittlerweile ein dem Stahl in vieler Hinsicht vergleichbarer Baustoff. Es können hohe bzw. besonders stabile und gleichzeitig filigrane Bauwerke erstellt werden. Ein Vorteil von UHPC ist der Preis. Im Vergleich zu Stahl schwankt der Einkaufspreis wesentlich weniger und ist somit besser kalkulierbar. UHPC kann im Betonfertigteilwerk wie auch als Ort-Beton eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist die höhere Feuerwiderstandsdauer, da das im Beton in nur geringer Menge vorhandene Porenwasser ein Versagen des Bauteils im Brandfall hinauszögert. Durch den Einsatz von Polypropylenfasern zur Verhinderung von Abplatzungen kann die Widerstandsdauer noch weiter verbessert werden.

Für die Herstellung von UHPC sind unterschiedliche Baustoffe und bauchemische Zusatzmittel notwendig. Meistens besteht ein UHPC aus Zement, Silikastaub, Quarzmehl, Quarzsand und Basalt sowie Wasser und Fließmittel zur Dispergierung. Für eine weitere Festigkeitssteigerung können Fasern, meist in Form von Stahlfasern, zugefügt werden.

Im Unterschied zu Normalbeton besitzt ultra-hochfester Beton einen sehr hohen Anteil an Mehlkorn. Dazu zählen vor allem Silikastaub sowie die feinen Fraktionen des Zements und Quarzmehls. Durch die abgestimmten Korngrößen der einzelnen Bestandteile werden die Porenräume des Betons durch immer kleinere Partikel gefüllt und die benötigte Wassermenge zur Benetzung weiter herabgesetzt [79].

Typischerweise liegt der Wasser-Zement-Wert von UHPC unter 0,25. Die Verflüssigung dieser Betone kann derzeit nur durch hochwirksame kommerzielle PCE-Fließmittel bei Dosierungen um 1 M-% bzw. erreicht werden. Auf Grund der abgestimmten Korngrößen entsteht ein sehr dichtes Gefüge, das zu einer äußerst stabilen Zementsteinmatrix führt. Da als Größtkorn meist gebrochenes Material mit wenigen Millimetern bis hin zu einem Zentimeter Durchmesser und rauer Oberfläche eingesetzt wird, kann ein sehr guter Verbund von Matrix und Zuschlag erreicht werden.

Da UHPC ein sehr dichtes Gefüge aufweist, können schädliche Gase und Flüssigkeiten nur schlecht bzw. gar nicht in den Zementstein eindringen [80]. Die typischen Eindringtiefen liegen hier bei weniger als drei Millimeter. Schadensbilder wie Carbonatisierung auf Grund einer pH-Wert-Änderung von stark alkalisch zu sauer durch CO<sub>2</sub>-Einwirkung und damit verbundene Abplatzungen um rostende Bewehrung sind deshalb selten. Die hohe Packungsdichte von UHPC durch optimierte Korngrößenverteilung der einzelnen Bestandteile ist in **Abbildung 2-25** veranschaulicht [81].



**Abbildung 2-25:** Darstellung der optimierten Packungsdichte eines UHPC [81].

### 2.3.1 Rezepturen

UHPC ist ein sehr komplexer Baustoff. Die hohe Festigkeit kann nur durch gezieltes Auffüllen der einzelnen Porenräume durch Partikel mit sorgfältig abgestufter Sieblinie erfolgen, was eine ungleich höhere Anzahl an Bestandteilen im Vergleich zu Normalbeton bedingt.

Es wird üblicherweise zwischen Fein- und Grobrezepturen unterschieden. Eine Feinrezeptur enthält ein Größtkorn mit einem mittleren Korndurchmesser von weniger als einem Millimeter. Der Anteil der einzelnen Bestandteile wird auf optimale Packungsdichte hin optimiert [82].

Die zwingenden Bestandteile eines UHPC sind Zement, Silikastaub, Sand und Wasser. Als Gesteinskörnungen werden Quarzmehl, Quarzsand und Basalt oder Kies zugemischt. Eine weitere Möglichkeit für nachhaltige Rezepturen ist der Einsatz von Portlandkompositzementen CEM II und CEM III [83, 84].

Die Porenräume zwischen den groben Gesteinskörnungen Basalt oder Kies werden durch Quarzsand aufgefüllt. Der Durchmesser der verbleibenden Poren ist weit geringer, wobei

Quarzmehle und Zement die Poren weiter ausfüllen. Die verbleibenden Kavitäten werden wiederum durch sehr feine Silikastaube gefüllt. Das reduziert die zur ausreichenden Benetzung der Partikel benötigte Wassermenge um über 50 %. Auf diese Weise entstehen Betone mit einer sehr dichten Matrix bei gleichzeitig sehr niedrigen Wasser-Zement-Werten. Nachfolgend ist eine Feinrezeptur für UHPC dargestellt (**Tabelle 2-1**). Die Bestandteile dieser UHPC-Feinrezeptur (d.h. ohne grobe Gesteinskörnung) sind in **Abbildung 2-26** gezeigt.

**Tabelle 2-1:** Beispiel für eine Feinrezeptur von UHPC [85].

Stoff bzw. Kenngröße	Wert	Dimension
Silikastaub ( $d_{50} = 0,24 \mu\text{m}$ )	135	kg / m <sup>3</sup>
Portlandzement CEM I 52,5 R HS / NA	832	kg / m <sup>3</sup>
Quarzmehl ( $d_{50} = 14,7 \mu\text{m}$ )	207	kg / m <sup>3</sup>
Quarzsand 0,125 / 0,5 mm ( $d_{50} = 315 \mu\text{m}$ )	975	kg / m <sup>3</sup>
Stahlfasern 0,5 * 9 mm (2,5 Volumen-%)	192	kg / m <sup>3</sup>
Fließmittel (35 M-% Feststoffgehalt)	29,4	kg / m <sup>3</sup>
Wasser	166	kg / m <sup>3</sup>
Wasser-Zement-Wert	0,22	-
Wasser-Feinststoff-Wert	0,19	-
Wasser-Silikastaub-Wert	1,35	-
Dosierung Fließmittel (Feststoff) bezogen auf Masseanteil Zement	1,4	M-% bwoc

Ein Beispiel für eine UHPC-Grobrezeptur (d.h. eine Rezeptur mit allen Betonbestandteilen, auch den groben Gesteinskörnungen) ist in **Tabelle 2-2** gegeben. Beide Rezepturen zeigen, dass die benötigten Fließmitteldosierungen mit 1,4 M-% bwoc (Feinrezeptur) bzw. 1,9 M-% bwoc (Grobrezeptur) sehr hoch liegen. Hieraus resultieren hohe Kosten, wodurch die Wirtschaftlichkeit dieses Betons deutlich beeinträchtigt ist. Es war deshalb ein Ziel dieser Promotionsarbeit, durch Aufklärung der Wirkmechanismen der Fließmittel im UHPC Wege zu erheblich niedrigeren Fließmitteldosierungen aufzeigen zu können.



**Abbildung 2-26:** Ausgangsstoffe für die Herstellung von UHPC als Feinrezeptur: Fließmittel, Wasser, Silikastaub, Zement, Quarzmehl, Quarzsand und Stahlfasern.

**Tabelle 2-2:** Beispiel für eine Grobrezeptur von UHPC [85].

Stoff bzw. Kenngröße	Wert	Dimension
Silikastaub ( $d_{50} = 0,24 \mu\text{m}$ )	177	$\text{kg} / \text{m}^3$
Portlandzement CEM I 52,5 R HS / NA	650	$\text{kg} / \text{m}^3$
Quarzmehl fein ( $d_{50} = 14,7 \mu\text{m}$ )	325	$\text{kg} / \text{m}^3$
Quarzmehl grob ( $d_{50} = 59,7 \mu\text{m}$ )	131	$\text{kg} / \text{m}^3$
Quarzsand 0,125 / 0,5 mm ( $d_{50} = 315 \mu\text{m}$ )	354	$\text{kg} / \text{m}^3$
Basalt 2 / 8 mm	597	$\text{kg} / \text{m}^3$
Stahlfasern 0,5 * 9 mm (2,5 Volumen-%)	194	$\text{kg} / \text{m}^3$
Fließmittel (35 M-% Feststoffgehalt)	30,4	$\text{kg} / \text{m}^3$
Wasser	158	$\text{kg} / \text{m}^3$
Wasser-Zement-Wert	0,24	-
Wasser-Feinststoff-Wert	0,19	-
Dosierung Fließmittel (Feststoff) bezogen auf Masseanteil Zement	1,9	M-% bwoc

### 2.3.2 Zement

Portlandzement ist ebenso wie Gips und Kalk ein anorganisches Bindemittel. Die Zusammensetzung basiert auf einem Dreistoffsystem bestehend aus Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ), Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [86]. Zement ist ein hydraulisches Bindemittel und erhärtet im Gegensatz zu den Gipsen auch bei Anwesenheit von Wasser. Als Rohstoffe werden für die Produktion überwiegend Ton und Kalkstein eingesetzt. Dieses Rohmehl wird bei Temperaturen von  $1450\text{ }^\circ\text{C}$  zu Klinker gebrannt. Nach dem Mahlen der Klinker bestehen handelsübliche Portlandzemente hauptsächlich aus den Phasen Alit ( $\text{C}_3\text{S}$ ), Belit ( $\text{C}_2\text{S}$ ), Calciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und Ferrit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ). In kleinen Mengen sind noch Freikalk ( $\text{CaO}$ ), Calciumsulfate in Form von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Halbhydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) und/oder Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) als Abbinderegler, sowie lösliche Alkalien in Form von Natrium- und Kaliumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) vorhanden [87].

Die Hydratation des Zements erfolgt durch das Anlösen der Klinkerphasen, wobei die Calciumaluminat zusammen mit den Alkalien den schnellsten Auflösungsprozess zeigen [88, 89]. Aus den gelösten Phasen und Wasser entstehen Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Ettringitkristallbildung beginnt in den ersten Minuten nach Wasserzugabe. Ihr Wachstum ist für die Verarbeitbarkeit maßgebend. Später bilden sich die silikatischen C-S-H-Phasen, die das Erhärten des Zementleims und die Endfestigkeit des Zementsteins beeinflussen.

Zur Herstellung von UHPC werden überwiegend Portlandzemente mit einem geringen Anteil an Calciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und löslichen Alkalien eingesetzt. Die Oberfläche der Aluminat-Phase im Zement ist positiv geladen und bindet deshalb durch starke Adsorption eine hohe Menge an Fließmittel. Um die in UHPC ohnehin hohen Dosierungen an Fließmittel möglichst gering zu halten, werden Zemente mit  $\text{C}_3\text{A}$ -Gehalten von ca. zwei bis fünf Massenprozent eingesetzt. Eine hohe Menge an löslichen Alkalien sorgt für eine entsprechende Ionenstärke der Porenlösung in den ersten Minuten [90, 91]. Zu diesem Zeitpunkt adsorbieren die Fließmittel auf den Oberflächen der Bindemittel und Hydratphasen [92]. Da die löslichen Alkalien meist Sulfate sind, ist zu diesem Zeitpunkt ein hoher Gehalt an Sulfat in der Porenlösung vorhanden. Sulfat kann die Adsorptionsplätze des Fließmittels besetzen bzw. bereits adsorbiertes Fließmittel verdrängen und somit die Wirksamkeit der Polymere stark herabsetzen [93 - 95]. Der Anteil an löslichen Alkalien im Zement sollte deshalb weniger als zwei Masseprozent betragen. Ein weiterer Punkt ist die Festigkeitsklasse. Da für einen UHPC die Festigkeit eine wesentliche Rolle spielt, sind Zemente der höchsten Klasse 52,5 sinnvoll.

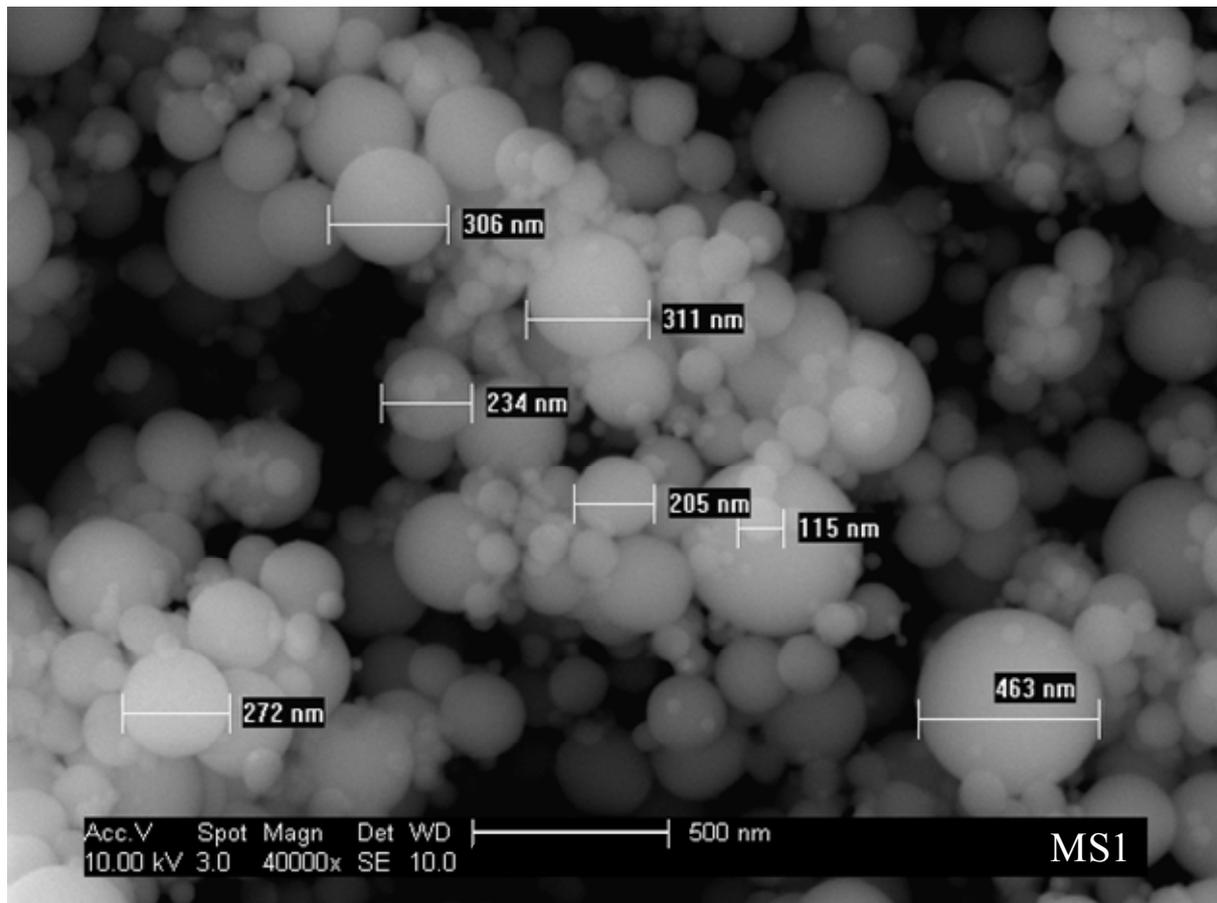
Sie sind meist relativ fein aufgemahlen und zeigen BLAINE-Werte von ca. 4000 bis 5000 cm<sup>2</sup>/g. Eine hohe Oberfläche der Zementpartikel bedingt einen hohen Bedarf an Fließmittelmolekülen zur Belegung. Die genannten Punkte führen zum überwiegenden Einsatz von CEM I 52,5 R HS/NA Portlandzementen nach EN 197-1 [87, 96]. Durch aktuelle Forschung können auch zukunftsweisende CEM II- und CEM III-Zemente (sog. blended cements) für die Herstellung von UHPC eingesetzt werden [83, 84]. Sie verfügen im Vergleich zu reinem Portlandzement über einen hohen Anteil an Flugasche bzw. Kalksteinmehl oder Hüttensand.

### **2.3.3 Silikastaub (Mikrosilika)**

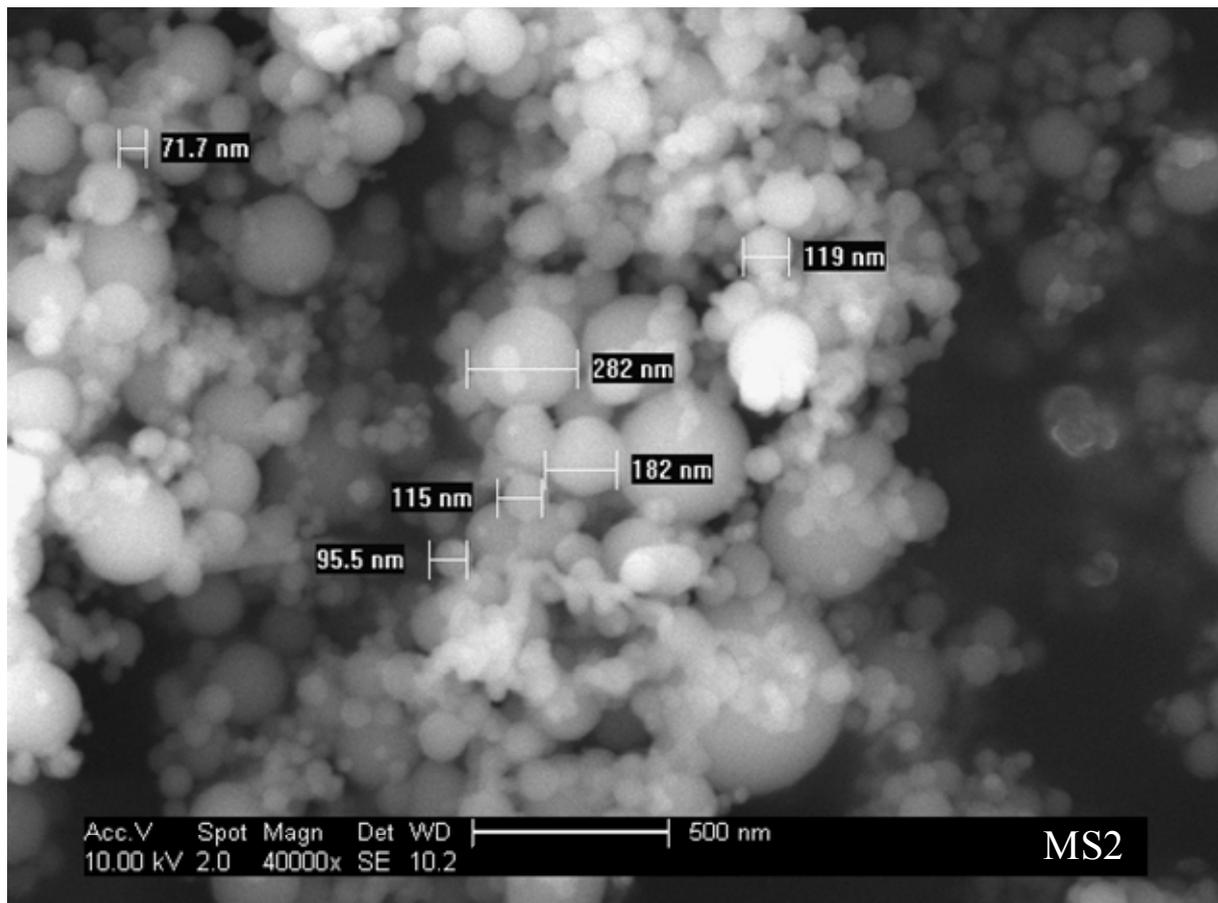
Für die Herstellung von UHPC ist ein dichtes Gefüge durch eine abgestimmte Korngrößenverteilung unumgänglich. Um auch kleinste Hohlräume zuverlässig zu füllen und somit die zur Verflüssigung notwendige Wassermenge weiter zu senken, werden Silikastäube aus der Herstellung von metallischem Silizium und Ferrosiliziumlegierungen eingesetzt. Sie entstehen bei der Umsetzung von Quarz bei Temperaturen über 2000 °C in elektrischen Lichtbogenöfen. Gasförmiges SiO kondensiert zu sehr feinen, amorphen Siliziumdioxid-Partikeln (SiO<sub>2</sub>) und wird mittels Filteranlagen aus der Gasphase abgeschieden [97, 98]. Die Silikastäube verfügen über breite Partikeldurchmesserverteilungen (von wenigen nm bis µm). Sie fallen als Abfallprodukt an. Als Verunreinigungen können die Stäube Kohlenstoff (Ruß) bis zu einem Masseprozent und SiC-Nanopartikel enthalten. Diese Nebenbestandteile weisen hohe spezifische Oberflächen auf und können bei entsprechender Oberflächenladung sehr hohe Mengen an PCE-Molekülen adsorbieren. Damit kann die zur Dispergierung benötigte PCE-Menge stark ansteigen.

Die SiO<sub>2</sub>-Partikel zeigen typischerweise Durchmesser von weniger als einem Mikrometer. Die Korngrößenverteilung dieser Körner kann durch elektroakustische Dämpfungsspektroskopie ermittelt werden. Die Packungsdichte und damit Gefügedichtigkeit des UHPC kann mit ihrer Hilfe wesentlich optimiert werden. Der Nachteil der Silikastäube liegt in der Agglomerationsneigung der Partikel und ihrer hohen Oberfläche. Sie kann mittels BET-Messung bestimmt werden und liegt häufig im Bereich von mehreren zehn Quadratmetern pro Gramm. Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Silikastäube bietet die Raster-Elektronen-Mikroskopie. Bei Vergrößerungen von mehr als 50.000 fach können selbst Partikel im Bereich von nur wenigen Nanometern sichtbar gemacht werden.

**Abbildung 2-27** und **Abbildung 2-28** zeigen zwei kommerzielle Silikastäube (MS 1 und MS 2) bei 40.000 facher Vergrößerung. Die Durchmesser einzelner Körner sind in den Abbildungen angegeben. Es ist gut zu erkennen, dass es sich ausschließlich um sphärische Partikel handelt. Das Silika MS 1 zeigt einen mittleren Durchmesser ( $d_{50}$ ) von 240 nm und eine spezifische Oberfläche von 16 m<sup>2</sup>/g (BET), während der mittlere Durchmesser des feineren MS 2 80 nm und die spezifische Oberfläche 24 m<sup>2</sup>/g (BET) betragen. Durch die Abscheidung aus der Gasphase und die damit verbundene breite Verteilung der Partikeldurchmesser steigt die Oberfläche der Silikastäube nicht linear mit dem durchschnittlichen Korndurchmesser an. Aus den Abbildungen geht der große Unterschied zwischen zwei in der oxidischen Zusammensetzung (MS 1 98,5 % SiO<sub>2</sub>, MS 2 97,9 %) sehr ähnlichen Silikastäuben deutlich hervor.



**Abbildung 2-27:** REM-Aufnahme des Silikastaubs MS 1 bei 40.000 facher Vergrößerung; für einzelne Partikel sind die jeweiligen Durchmesser angegeben [99].



**Abbildung 2-28:** REM-Aufnahme des Silikastaubs MS 2 bei 40.000 facher Vergrößerung; für einzelne Partikel sind die jeweiligen Durchmesser angegeben [99].

Für den Einsatz in UHPC ist ein möglichst gering agglomerierendes Silika wünschenswert. Da Kohlenstoff (Ruß) ein positives Zeta-Potential aufweist und somit Fließmittel durch Adsorption bindet, eignen sich besonders Stäube mit einem geringen Kohlenstoffanteil. Ein weiterer Punkt ist die spezifische Oberfläche. Je geringer die Oberfläche eines Silikastaubes ist, desto weniger Fließmittel muss für dessen Dispergierung zur Verfügung gestellt werden.

#### 2.3.4 Zuschläge / Stahlfasern

Als weitere Bestandteile von UHPC sind Quarzmehl, Quarzsand und Basalt von Bedeutung. Sie sind notwendig, um die konsequente Auffüllung der Porenräume zu gewährleisten. Dadurch kann die benötigte Wassermenge reduziert und gleichzeitig durch die dichtere Matrix die Festigkeit erhöht werden.

Je nach Rezeptur können auch mehrere Quarzmehle unterschiedlicher Feinheit eingesetzt werden. Sie bestehen zu über 95 Masseprozent aus Siliziumdioxid. Als weitere Phasen

können verschiedene Metalloxide wie Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Eisenoxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Alkalioxide ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) in geringen Mengen vorhanden sein. Die Mehle unterscheiden sich maßgeblich in ihrer Feinheit und damit auch in ihrer spezifischen Oberfläche. Sie kann mittels BET-Messung bestimmt werden und liegt meist im Bereich von wenigen Quadratmetern pro Gramm. Die Herstellung erfolgt über das Aufmahlen von Quarzsand bzw. bei geringeren Feinheiten durch Abtrennung der feinen Fraktionen des Sandes mittels Siebung. Die mittleren Korndurchmesser liegen im Bereich von wenigen Mikrometern bis hin zu mehreren zehn Mikrometern.

Quarzsand wird ähnlich wie die Quarzmehle in verschiedenen Feinheiten je nach Erfordernis der Sieblinie verwendet. In einer Feinrezeptur stellt Quarzsand das Größtkorn des UHPC dar. Üblicherweise werden sehr feine Sande mit mittleren Korndurchmessern von wenigen hundert Mikrometern verwendet. Die spezifischen Oberflächen belaufen sich dabei auf unter einem Quadratmeter pro Gramm. Sie können ebenfalls mittels BET-Messung bestimmt werden.

Als Größtkorn einer Grobrezeptur wird für UHPC meist gebrochener Basalt eingesetzt. Das gebrochene Material mit üblicherweise einem mittleren Korndurchmesser von unter einem Zentimeter ermöglicht durch die raue Oberfläche einen guten Verbund von Zuschlag und Zementsteinmatrix.

Zur weiteren Festigkeitssteigerung bzw. Steigerung der Querkzugfestigkeit des UHPC können Fasern eingesetzt werden. Als Material kommen vor allem Stahl und Polypropylen in Frage. Es werden Fasern mit unterschiedlichsten Dimensionen verbaut. Die Länge kann von wenigen Millimetern bis hin zu mehreren Zentimetern reichen. Der Durchmesser der Fasern ist meist kleiner als ein Millimeter. Als Kenngröße wird das Verhältnis von Länge zu Durchmesser als dimensionslose Zahl angegeben.

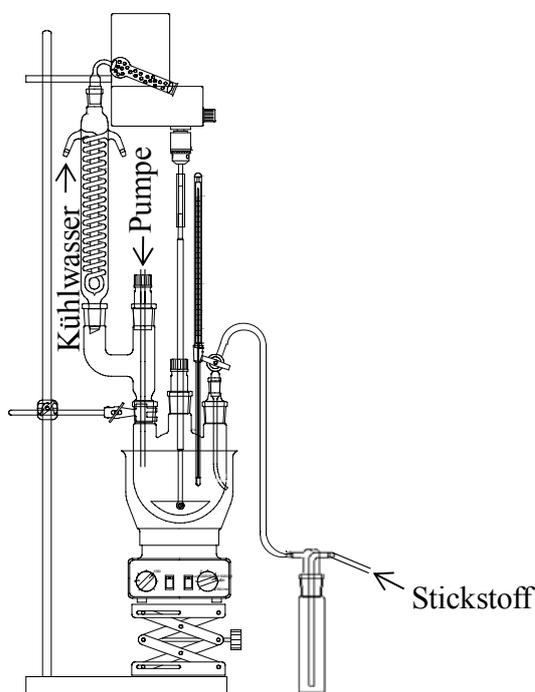
## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Synthesen

#### 3.1.1 Labor-Maßstab

##### Aufbau der Apparatur

Ein 500 ml Fünfhalskolben wird über einem Paraffinölbad in Position gebracht. An einem Schliff wird der Rückflusskühler angebracht. Die mittlere Öffnung ist für die Durchführung der KPG-Rührerwelle. Die Welle wird in einer Linie mit dem KPG Rührer (*Eurostar power control visc*, IKA<sup>®</sup>-Werke) positioniert. Die vorderste Öffnung wird mit einem Stopfen mit Schlauchdurchführung versehen. Hier erfolgt die Monomerzugabe bzw. die Einleitung des Starters. Eine weitere Öffnung dient der Einleitung des Stickstoffs als Inertgas mit Hilfe eines Gaseinleitrohres. Die letzte Öffnung wird durch einen Stopfen verschlossen. Das Ölbad wird mittels eines über eine Hebebühne höhenverstellbaren Heizrührers (*RET control visc*, IKA<sup>®</sup>-Werke) beheizt und die Temperatur durch das angeschlossene Thermometer überwacht.



**Abbildung 3-1:** Syntheseapparatur für PCEs der zweiten Generation, bestehend aus Hebebühne, Magnet-Heizrührer, Paraffinölbad, 500 ml Fünfhalskolben, Gaseinleitrohr, Rückflusskühler incl. Calciumchloridrohr, KPG-Rührer mit Rührerwelle und Blatt, Schlauchdurchführung für Monomer- und Starterzugabe.

### Synthese von PCEs der 2. Generation im 150 ml-Maßstab

Die Makromonomere  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol,  $\alpha$ -Allyl-polyethylenglykol (*Uniox*) bzw.  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-poly(ethylen-propylenglykol) (*Genagen*) mit der gewünschten Zahl an Ethylenoxid-Einheiten werden in einem 500 ml Fünfhalskolben vorgelegt. Ab  $n = 34$  EO-Einheiten ist das Monomer wachsartig und muss ca. fünf Stunden im Trockenschrank bei 80 °C aufgeschmolzen werden. Es folgt die Einwaage von 50 ml Reinstwasser (spezifischer Widerstand  $> 15 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ) aus einer *Synergy UV*-Reinstwasseranlage (*Millipore GmbH*). Der Glaskolben wird mit der restlichen Syntheseapparatur (**Abbildung 3-1**) verbunden und unter Rühren mittels Paraffinölbad durch einen Heizrührer auf 70 °C erwärmt. Ab Beginn der Temperierung erfolgt eine Spülung der gesamten Apparatur mit Stickstoff als Inertgas. Das Inertgas wird in einer Waschflasche mit 4 N Natronlauge getrocknet. Nach Erreichen der Temperatur wird das Monomer Maleinsäureanhydrid als Pulver über die vordere Öffnung zugegeben. Sofern verwendet, wird zu diesem Zeitpunkt auch das weitere Monomer Methallylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure bzw. Maleinsäure- $\gamma$ -Amidopropyltriethoxysilan zugegeben. Sobald die Lösung klar ist und sich alles Monomer gelöst hat, beginnt die Starterzugabe als 1,86 M-% ige wässrige Lösung über eine Peristaltikpumpe (*MCP-360, Ismatec*). Dies ermöglicht eine zeitlich genau kontrollierte Zugabe von 50 ml Ammoniumperoxodisulfat-Lösung als Radikalstarter. Die Zugabe erfolgt über einen Schlauch mit 1,6 mm Innendurchmesser bei einer Zugabegeschwindigkeit von 17 ml/h. Nach erfolgter Starterzugabe (3h) wird die Temperatur (70 °C) für weitere 20 Stunden aufrecht erhalten. Nach Abkühlen der Polymerlösung auf Raumtemperatur wird mit 30 % iger Natronlauge ein pH - Wert von 7,2 eingestellt. Das Gesamtvolumen der Fließmittellösung beträgt ca. 130 ml. Man erhält eine Lösung von gelblicher Farbe mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 %. Damit einheitliche Lösungen vorliegen, wird mit Reinstwasser verdünnt und ein Feststoffgehalt von 35 % eingestellt.

**Tabelle 3-1:** Stoffmenge und Einwaage der Monomere für das Polymer 5FM34

Monomer	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [g]	Wassermenge [g]	Molverhältnis
MA	50	4,9	-	MA : AE = 1 : 1
AE $n_{\text{EO}} = 34$	50	78,4	50	
Starter	4	0,9	50	

In **Tabelle 3-1** und **Tabelle 3-2** sind exemplarisch die Stoffmengen und Einwaagen für die Polymere 5FM34 und 4FM34 gezeigt.

**Tabelle 3-2:** Stoffmenge und Einwaage der Monomere für das Polymer 4FM34

Monomer	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [g]	Wassermenge [g]	Molverhältnis
MA	75	7,4	-	MA : AE = 1,5 : 1
AE <sub>nEO</sub> = 34	50	78,4	50	
Starter	4	0,9	50	

### Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan (APS)

221 g (1,23 mol) APS werden in einen Dreihalskolben vorgelegt und mittels KPG-Rührer gerührt (ca. 200 Upm). Dem werden 98 g (1,00 mol) Maleinsäureanhydrid spatelweise zugegeben. Durch die exotherme Reaktion erwärmt sich das Gemisch. Die Temperatur wird mittels Wasserbadkühlung bei 50 - 60 °C gehalten. Nach vollständiger Zugabe des Anhydrids wird das Reaktionsgemisch ca. 5 min weiter gerührt. Man erhält eine gelbliche viskose Substanz. Noch im warmen Zustand bei ca. 45 °C wird das Produkt, welches vollständigen Umsatz zeigt, in eine PE-Flasche umgefüllt, wo es auf Raumtemperatur abkühlt und zu einem weißen, wachsartigen Feststoff auskristallisiert (Schmelzpunkt = 38 °C).

### Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol (Neopentylglykol)

30 g (306 mmol) Maleinsäureanhydrid werden in einem 250 ml Fünfhalskolben mit KPG-Rührer vorgelegt und durch ein Ölbad bei 80 °C aufgeschmolzen. Zu der klaren Schmelze werden 36,8 g (306 mmol) 2-Hydroxymethyl-2-methyl-propan-1,3-diol zugegeben. Die Mischung wird über Nacht bei 80 °C gerührt, wobei die Viskosität der Schmelze leicht ansteigt. Nach beendeter Reaktion lässt man das Gemisch abkühlen. Das Produkt kristallisiert nicht aus, sondern liegt als farblose, äußerst zähe, harzige Masse vor. Der Malonester liegt zu 85 Vol-% vor. Eine weitere Aufreinigung des Produkts wird nicht durchgeführt.

### Synthese der schwindreduzierend modifizierten Polymere

In einem 1 L Fünfhalskolben mit Innenthermometer, KPG-Rührer, Stickstoffzufuhr und Rückflusskühler werden 284,8 g (182 mmol) Methoxy-terminierter Allylether ( $n_{EO} = 34$ ) und

200 g entionisiertes Wasser vorgelegt. Für die Synthese des Referenzfließmittels werden 26,7 g (272 mmol) Maleinsäureanhydrid hinzugegeben, für die Synthese der modifizierten Fließmittel eine Mischung aus 13,36 g (136 mmol) Maleinsäureanhydrid und 30 g (136 mmol) des Malonesters bzw. aus 60 g (272 mmol) des Malonesters. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren mit Stickstoff durchspült und auf eine Temperatur von 70 °C erwärmt. Zum Starten der Reaktion werden 3,3 g (15 mmol) Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 200 g Reinstwasser über einen Zeitraum von 1,5 Stunden gleichmäßig durch eine Schlauchpumpe (*MCP-360, Ismatec*) zugetropft. Nach beendeter Zugabe des Radikalstarters wird für 21,5 Stunden bei 70 °C weitergerührt. Die zuvor farblose, klare Lösung färbt sich im Laufe der Zeit schwach gelblich. Nach beendeter Reaktion lässt man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen und stellt mit 30 % iger NaOH-Lösung einen pH-Wert von 7,2 ein. Man erhält eine Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 45 M-%. Damit einheitliche Lösungen vorliegen, wird mit Reinstwasser verdünnt und ein Feststoffgehalt von 35 M-% eingestellt.

### 3.1.2 Halbtechnischer Maßstab

Vor Beginn der Synthese muss der Reaktor gereinigt, die pH-Elektrode eingebaut und nach längerer Standzeit gegebenenfalls neu kalibriert werden.

#### Synthese des PCE 3FM45(12) der 1. Generation (Scale up-Faktor 45)

Die Einwaagen müssen am Tag vor der Synthese erfolgen, jedoch ohne Wasserzugabe zum Radikalstarter Natriumperoxodisulfat. Am Tag der Synthese ist der PC zur Steuerung des Thermostaten einzuschalten. Der Kühlwasserhahn des Thermostaten muss geöffnet und der Thermostat angeschaltet werden. Die Software *Spy Control 1.2* wird gestartet und eine neue Datei zur Aufzeichnung des Temperaturverlaufs geöffnet. Nach Herstellung der Verbindung zum Thermostaten kann das Temperaturprogramm *090506 temperierprogramm pce generation 1.tp* geladen werden. 1088 g Wachs des MPEG-Methacrylat-Esters (SK aus 45 EO-Einheiten, *Genagen 2500, Clariant*) werden in 1600 g Reinstwasser in einer 5 L Glasflasche, welches mindestens 20 Minuten von Stickstoff durchspült wurde, unter kräftigem Rühren gelöst. Die restlichen 8900 g Reinstwasser in einer 10 L Glasflasche werden ebenfalls für mindestens 20 min mit Stickstoff durchspült. Der kontinuierliche Stickstoffstrom wird geöffnet. In den gereinigten Kessel des Reaktors werden 539,8 g Methacrylsäure vorgelegt, wobei das Gefäß mehrfach gründlich mit einem Teil des vorbereiteten Reinstwassers ausgespült wird. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 200 Upm

eingestellt. Es werden ca. 5500 g des Reinstwassers in den Kessel gegeben, damit die pH-Elektrode in die Lösung eintaucht. Der pH-Wert wird mit 30 % iger Natronlauge auf 9 eingestellt. Die vorbereitete Wachslösung und 253 g Methallylsulfonsäure werden in den Reaktorkessel gefüllt und die Gefäße mit dem Rest des Reinstwassers nachgespült. Es folgt die pH-Einstellung auf 9,2. Die Rückflusskühlung wird durch Öffnen des Wasserhahns gestartet. Die Temperierung wird mit Hilfe der Software begonnen. 100 g Natriumperoxodisulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) werden in 600 g Reinstwasser gelöst. Sobald 60 °C im Reaktor erreicht sind, erfolgt die Zugabe des Radikalstarters über eine Peristaltikpumpe (*MCP-360, Ismatec*) mit einem Schlauchinnendurchmesser von 3,2 mm. Um eine Zugabezeit von 90 min zu erreichen, muss die Geschwindigkeit der Pumpe auf 4,7 Upm eingestellt werden. Nach weiteren 60 min Reaktionszeit wird die Temperatur innerhalb von 30 min auf 80 °C erhöht. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und die Fließmittellösung kann über die untere Kesselöffnung abgefüllt werden. Dabei ist es zweckmäßig, den während der Synthese gebildeten, gelblich-bräunlichen Schaum (ca. 20 Vol-% des Kessels) nicht mit der Polymerlösung abzufüllen, da er aus unerwünschten Nebenprodukten (Dimeren und homopolymerisierter Methacrylsäure) besteht. Man erhält eine Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 15 % schwach bräunlicher Farbe. Eine weitere pH-Einstellung ist nicht erforderlich, da das Produkt einen pH-Wert von 9 zeigt. Die Viskosität beträgt 20 mPa \* s (*Brookfield Dial-Viskosimeter, Spindel H1*).

### **Synthese des PCE 6FM34-OH der 2. Generation (Scale up-Faktor 85)**

Die Einwaagen können am Tag vor der Synthese erfolgen, jedoch ohne Wasserzugabe zum Radikalstarter Ammoniumperoxodisulfat. Das Makromonomer  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol (*Ineos*) muss am Tag vorher in den Trockenschrank bei 80 °C gestellt werden, um das Wachs in ca. 12 Stunden flüssig werden zu lassen. Am Tag der Synthese ist der PC zur Steuerung des Thermostaten einzuschalten. Der Kühlwasserhahn des Thermostaten muss geöffnet und der Thermostat angeschaltet werden. Die Software *Spy Control 1.2* wird gestartet und eine neue Datei zur Aufzeichnung des Temperaturverlaufs geöffnet. Nach Herstellung der Verbindung zum Thermostaten kann das Temperaturprogramm *090414Temperierprogramm PCE2.Generation.tp* geladen werden. 6664 g (4,25 mol) Hydroxy-terminierter Allylether (SK aus 34 EO-Einheiten) werden im Reaktorkessel vorgelegt und mit 4250 g Reinstwasser aus einer 5 L Glasflasche verdünnt. Der kontinuierliche Stickstoffstrom wird geöffnet. Die Rührgeschwindigkeit wird auf 200 Upm eingestellt. Die Rückflusskühlung wird durch Öffnen des Wasserhahns gestartet. 625 g

(6,38 mol) Maleinsäureanhydrid werden in den Reaktor gefüllt. Die Temperierung wird mit Hilfe der Software gestartet. 78,2 g (0,34 mol) Ammoniumperoxodisulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) werden in 4250 g Reinstwasser aus einer 5 L Glasflasche gelöst. Sobald 70 °C im Reaktor erreicht sind, erfolgt die Zugabe des Radikalstarters über eine Peristaltikpumpe (*MCP-360, Ismatec*) mit einem Schlauchinnendurchmesser von 6,4 mm. Um eine Zugabezeit von 90 min zu erreichen, muss die Geschwindigkeit der Pumpe auf 6,5 Upm eingestellt werden. Nach einer Reaktionszeit von 21,5 Stunden wird der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 7,2 kann die Fließmittellösung über die untere Kesselöffnung abgefüllt werden. Zu diesem Zeitpunkt ist der während der Reaktion gebildete, weißliche Schaum (ca. 10 Vol-% des Kessels) zusammengefallen. Man erhält eine Fließmittellösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 40 M-% von gelblicher Farbe. Damit einheitliche Lösungen vorliegen, wird mit Reinstwasser verdünnt und ein Feststoffgehalt von 35 M-% eingestellt. Die Viskosität beträgt 57 mPa \* s (*Brookfield Dial-Viskosimeter, Spindel H1*).

## 3.2 Charakterisierungsmethoden

### 3.2.1 Feststoffgehalt / Polymergehalt

Die Bestimmung des Polymergehalts (Feststoffgehalt, FG) der Fließmittellösungen erfolgte mittels einer *Sartorius MA-30* Trocknungswaage. Zur Messung wurden etwa 1 - 2 g der Fließmittellösung gleichmäßig auf einem Papierfilter in einer Aluminiumschale verteilt. Die Endtemperatur von 115 °C wurde innerhalb von 10 min erreicht. Die Bestimmung muss mindestens zweimal wiederholt werden. Der Feststoffgehalt der Polymerlösung wird aus dem Mittelwert berechnet.

### 3.2.2 Polymercharakterisierung durch Gelpermeationschromatographie

Die Molmassen  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ , der hydrodynamische Radius  $R_h$ , der PDI und der Umsatz, berechnet aus der Wiederfindung, wurden mit einer GPC-Anlage (*Separationsmodul Waters 2695*, *Detektoren Waters RI 2414* für die Bestimmung des Brechungsindex, *Wyatt miniDawn* und *Wyatt Qels* Dreiwinkel Lichtstreuendetektor, *Wyatt*) bestimmt. Die Polymerlösung wird mit einer Konzentration von 30 mg/ml in einen 50 ml Messkolben eingewogen. Anschließend wird der Kolben mit 0,1 mol/L Natriumnitratlösung ( $\text{NaNO}_3$ ) bei pH 12 auf 50 ml Gesamtvolumen aufgefüllt. Die Natriumnitratlösung dient zugleich als Laufmittel für die GPC-Anlage. Aus diesem Kolben werden mittels Syring 2 ml entnommen und über einen 0,2  $\mu\text{m}$  Spritzenvorsatzfilter (*Acrodisc Supor-Membrane*, *Pall*) in ein 2 ml Analysengefäß überführt. Dieses wird in die GPC-Anlage eingesetzt. Vom Autosampler der Anlage werden zwei Proben von je ca. 100  $\mu\text{l}$  der Flüssigkeit analysiert. Die Trennung erfolgte durch *Ultrahydrogelsäulen 500, 250 und 120*, (*Waters*) mit einem Einsatzbereich von  $M_w = 100$  bis 1.000.000 g/mol für Polyethylenglykole.

### 3.2.3 Dialyse

Zur Aufreinigung der Polymere aus der Synthese wurden mittels Dialyse die Restmonomere und anwesende Salze entfernt. Ca. 5 g der Probe werden in einen Dialyseschlauch (*SpectraPor<sup>®</sup> 1 - MWCO 6000 bis 8000*) gefüllt und für 48 Stunden von einem kontinuierlichen Strom vollentsalztem Wasser umspült. Anschließend wird die Lösung in einen Kolben überführt und am Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zum gewünschten Feststoffgehalt eingeengt.

### 3.2.4 Gefriertrocknung

Zur Herstellung pulverförmiger Fließmittel wurde die jeweilige PCE-Lösung am Rotationsverdampfer unter Vakuum (1 mbar) über einem Wasserbad (70 °C) bis zur Trockene eingengt. Anschließend erfolgte das Einfrieren der Probe in flüssigem Stickstoff (-196 °C) für ca. 15 min. Die gefrorene Probe wurde an einer Gefriertrocknungsanlage (*Alpha 1-4 LD plus, Christ*) für mehrere Stunden bei einer Eiskondensationstemperatur von -55 °C und einem Vakuum von 0,03 mbar gefriergetrocknet.

### 3.2.5 <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die Messung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erfolgte an einem *Bruker 250 MHz*-Gerät bei 16 Scans. Ca. 0,1 g der zuvor vollständig mittels Dialyse gereinigten und Gefriertrocknung getrockneten Probe wurden in ein NMR-Röhrchen gegeben und mit deuteriertem Wasser (D<sub>2</sub>O) auf eine Füllhöhe von 4 cm aufgefüllt. Nach vollständigem Lösen des Fließmittels wurde die Probe vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels *MestReNova* Software.

### 3.2.6 Strömungspotential / anionische Ladungsmenge

Die anionische Ladungsmenge der synthetisierten Fließmittel wurde mittels eines Particle Charge Detectors PCD (*PCD 03 pH, BTG Mütek*) bestimmt. Die anionische Ladungsmenge der Fließmittel wurde in einer Polyelektrolyttitration bestimmt. Als Titrationsmittel wurde kationisches PolyDADMAC (c = 0,001 mol/L, *Ciba*) eingesetzt. Dabei entspricht eine Polyelektrolytkonzentration von c = 0,001 mol/L einer Ladungsmenge von 0,001 eq/L.

Die Ladungsmengen wurden mittels der dynamischen Standardtitration (Methode 1) bei pH = 7 - 8 durchgeführt. Bei pH = 12,5 (eingestellt mit NaOH) und bei Zugabe von Ca<sup>2+</sup>-Ionen wurde eine statische Titration (Methode 7) verwendet. Jeweils 10 mL Fließmittellösung (z.B. c = 0,2 g/L) wurden mit dem entsprechend entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten titriert. Über den volumetrischen Verbrauch an PolyDADMAC-Lösung, die zum Erreichen des IEP des Strömungspotentials benötigt wird, kann mittels **Gleichung 5.4** die Ladungsmenge berechnet werden.

$$\text{Ladungsmenge} [\mu\text{eq} / \text{g}] = \frac{c_{\text{Titrationmittel}} [\text{eq} / \text{L}] \cdot V_{\text{Titrationmittel}} [\text{L}]}{m_{\text{Polymer}} [\text{g}]} \quad \text{Gleichung 5.4}$$

### 3.2.7 Elementaranalyse

Ca. 1 g der zuvor vollständig mittels Dialyse gereinigten und Gefriertrocknung getrockneten Probe wurden in ein Schnappdeckelglas gegeben.

### 3.2.8 Wärmeflusskalorimetrie

Die Wärmeflusskalorimetrie der Fließmittel wurde an einem *TAM Air Thermostat, Thermometric* mit 8 Kanälen durchgeführt. Für die Aufzeichnung der freigesetzten Wärmemenge wird die Software *TAM Air Assistent* oder *Pico Log* verwendet. Das Anmischen der Probe erfolgte in einer kleinen Porzellanschale mit ca. 50 ml Volumen. Die Fließmittellösung wird in der Schale vorgelegt und die entsprechende Wassermenge zugegeben. Diese ist abhängig vom Feststoffgehalt des jeweiligen Polymers und dem gewünschten w/z-Wert. Die Lösung wird homogenisiert. 8,6 g Zement und 1,4 g Silikastaub MS 1 (16,23 M-% bwoc) werden auf einem Uhrglas mit 10 cm Durchmesser eingewogen und vorhomogenisiert. Das Anmischen verläuft analog dem Vorgehen für die händische Mischung bei der Bestimmung des Fließmaßes. Das Pulver wird innerhalb einer Minute in die Lösung eingestreut. Nach einer weiteren Minute Sumpfen wird mit einem Spatel für drei Minuten intensiv gerührt. Der Leim wird nach Ablauf von insgesamt fünf Minuten nach Wasserzugabe in ein vorher abgewogenes Glasgefäß gefüllt und gewogen. Aus der abgefüllten Menge wird der Anteil an Zement bestimmt und die abgegebenen Wärmemengen in mW/g Zement angegeben. In Kanal 1 wurde ohne Ausnahme ein Gemisch aus Zement (8,6 g), MS 1 (1,4 g) und Wasser (2 g) bei einem w/z-Wert von 0,22 vermessen. Diese Probe diente zum Vergleich der einzelnen Messungen untereinander. Deshalb können nur 7 Messungen pro Lauf erfolgen.

### 3.2.9 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim (*Mini-Slump-Test*)

Die Durchführung des *Mini-Slump-Tests* dient der Untersuchung der Wirksamkeit der Polymere. Es wird die für optimale Verarbeitbarkeit des Leims (Ausbreitmaß  $26 \pm 0,5$  cm) benötigte Dosierung bestimmt. Die Verflüssigungswirkung wurde bei Raumtemperatur (23 °C) und ca. 40 % relativer Luftfeuchte bestimmt.

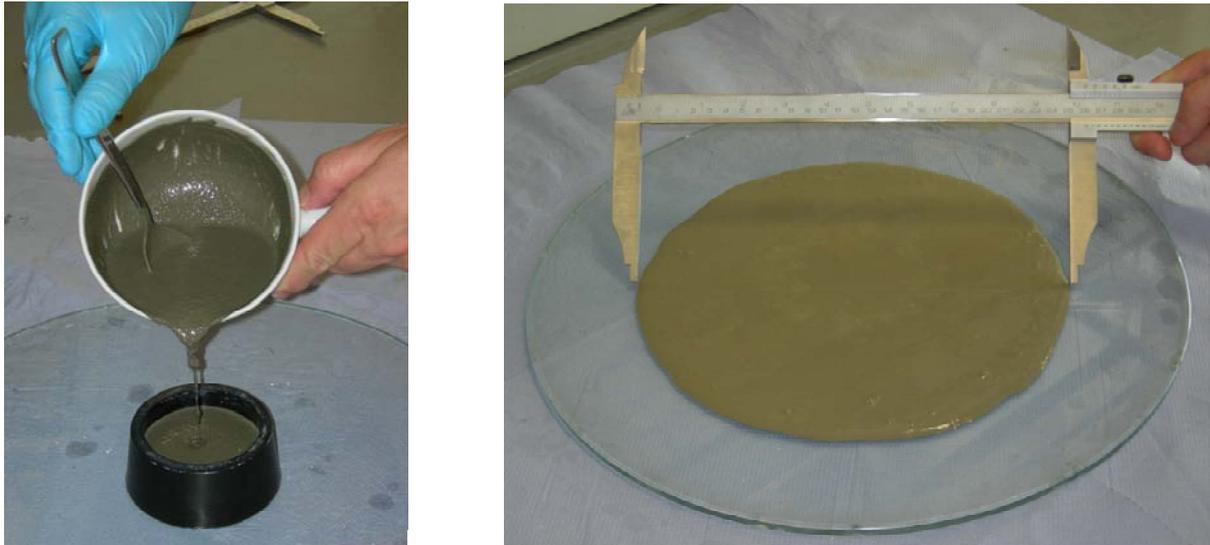
#### 3.2.9.1 Manuelles Anmischen

Ein VICAT-Ring (4 cm Höhe, oberer Durchmesser 7 cm, unterer Durchmesser 8 cm) wird mittig auf einer Glasplatte mit 40 cm Durchmesser positioniert. Die notwendigen Gerätschaften zur Bestimmung des Fließmaßes sind in **Abbildung 3-2** dargestellt. Es wurden

die für eine bestimmte Dosierung nötige Menge an Fließmittellösung eines definierten Feststoffgehaltes in einer 500 ml Porzellankasserolle vorgelegt. Hierzu wird die restliche Menge an Wasser für den jeweiligen w/z - Wert unter Berücksichtigung der Wassermenge der Fließmittellösung dazugewogen. Die Lösung wird vorhomogenisiert. In einem weiteren Gefäß werden 322,65 g Zement und 52,35 g Silikastaub abgewogen und mittels Durchmischen mit einem Löffel vorhomogenisiert. Innerhalb einer Minute wird das Bindemittelgemisch in die Lösung eingestreut. Nach einer weiteren Minute Sumpfzeit erfolgt für drei Minuten intensives Rühren des Leims mit einem Löffel (ca. 2 Ups). Nach einer Gesamtzeit von fünf Minuten wird der Leim in den vorbereiteten VICAT-Ring auf der Glasplatte gefüllt (**Abbildung 3-3**). Es ist darauf zu achten, dass die Füllhöhe stets konstant ist bis zum oberen Rand des VICAT-Rings. Dies wird durch Abziehen mit einem Abstreichlineal gewährleistet. Der Konus wird angehoben und ca. 30 Sekunden über der Platte gehalten und dann entfernt. Sobald das Fließmaß zum Stillstand gekommen ist, wird der Durchmesser mit einem Messschieber an zwei zueinander rechtwinklig liegenden Achsen bestimmt und anschließend gemittelt (**Abbildung 3-3**). Das Fließmaß muss  $26 \pm 0,5$  cm erreichen. Die hierfür notwendige Dosierung wird in M-% bwoc angegeben. Bei einem Abweichen muss der Fließmittelgehalt entsprechend korrigiert und der Versuch wiederholt werden.



**Abbildung 3-2:** Geräte zur Bestimmung des Fließmaßes: Porzellankasserolle mit vorhomogenisiertem Wasser und Fließmittel, Porzellankasserolle mit vorhomogenisiertem Zement und Silikastaub, Löffel, VICAT-Ring, Abstreichlineal, Glasplatte und Messschieber.



**Abbildung 3-3:** links: Einfüllen des Leims in den VICAT-Ring; rechts: Messung des Leim-Fließmaßes.

### 3.2.9.2 Anmischen im *Waring-Blender*<sup>®</sup>

#### Anmischen für *Mini-Slump-Test*

Für die Fließmaßtests werden 800 g Zement bzw. 688,31 g Zement mit 111,69 g Silikastaub eingewogen und trocken vorgemischt. In einem *Waring-Blender*<sup>®</sup> 7011S mit 500 ml Becher [100, 101] werden Wasser und Fließmittel vorgelegt, wobei immer ein w/z-Wert von 0,22 eingestellt wird. Das Wasser, das aus der Fließmittellösung stammt, wird stets mit berücksichtigt. Auf Grund der unterschiedlichen Feststoffgehalte der Polymerlösungen variiert die zusätzlich nötige Wassermenge. Der *Waring-Blender*<sup>®</sup> wird auf eine Drehzahl von 18.000 Umdrehungen pro Minute (Stufe low) eingestellt und das vorhomogenisierte Zement/Silikastaub-Gemisch innerhalb von 30 Sekunden zugegeben. Anschließend wird für weitere 30 Sekunden bei 22.000 Umdrehungen pro Minute (Stufe high) intensiv gemischt. Der fertige Zementleim wird in einen VICAT-Ring auf einer Glasplatte gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass die Füllhöhe bis zum oberen Rand des VICAT-Rings stets konstant ist. Dies wird durch Abziehen mit einem Abstreichlineal gewährleistet. Der Ring wird angehoben, ca. 30 Sekunden über der Platte gehalten und dann entfernt. Sobald das Fließmaß zum Stillstand gekommen ist, wird der Durchmesser mit einem Messschieber an zwei zueinander rechtwinklig liegenden Achsen bestimmt und anschließend gemittelt. Es wird ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm angestrebt. Die hierfür notwendige Dosierung wird in M-% bwoc angegeben. Bei einem Abweichen muss der Fließmittelgehalt entsprechend korrigiert und der Versuch wiederholt werden.

### **Anmischen für Luftporentopf**

Für den Luftporentopf werden 2200 g Zement bzw. 1843 g Zement mit 357 g Silikastaub eingewogen und trocken vorgemischt. In einem *Waring-Blender*<sup>®</sup> *LBC15* mit 5 L Becher [100, 101] werden Wasser und Fließmittel vorgelegt, wobei immer ein w/z-Wert von 0,22 eingestellt wird. Das Wasser, das aus der Fließmittellösung stammt, wird stets mit berücksichtigt. Auf Grund der unterschiedlichen Feststoffgehalte der Polymerlösungen variiert die zusätzlich nötige Wassermenge. Der Entschäumer wird unter steter Berücksichtigung seines Feststoffgehaltes mit der gewünschten Dosierung, bezogen auf die Fließmittelmasse, zu Wasser und Fließmittel vorgelegt. Der *Waring-Blender*<sup>®</sup> wird auf eine Drehzahl von 12.000 Umdrehungen pro Minute eingestellt und das vorhomogenisierte Zement/Silikastaub-Gemisch innerhalb von 60 Sekunden zugegeben. Anschließend wird für weitere 30 Sekunden bei 15.000 Umdrehungen pro Minute intensiv gemischt. Der fertige Zementleim wird in den Luftporentopf gefüllt (vgl. Kapitel **3.2.14**) und der Luftporengehalt nach der Norm DIN EN 12350-7:2000-11 bestimmt [102]. Aus der Masse des eingefüllten Leims kann zusätzlich entsprechend der DIN EN 12350-6:2000-3 die Frischleimdichte bestimmt werden [103].

#### **3.2.9.3 Anmischen im *Eirich-Intensivmischer***

Die Bestimmungen erfolgten in einem klimatisierten Raum bei Normklima mit 23 °C und 65 % relativer Feuchte. Das Fließmittel und vollentsalztes Wasser mit einer Temperatur von 4 °C werden in einen Messbecher eingewogen und homogenisiert. Im Anschluss wird die Temperatur bestimmt und notiert. Die Stoffe Zement, Silikastaub und Quarzmehl (Rezeptur siehe **Tabelle 2-1**) werden direkt in den Behälter des Mixers eingewogen. Nach Einsetzen des Behälters in den Mischer und Schließen des Deckels folgt die Zugabe des zuvor eingewogenen Quarzsandes durch die Sichtöffnung. Nach 30 s mischen der Trockenstoffe wird die Temperatur notiert und bei einer Werkzeug- und Teller geschwindigkeit von 3,7 m/s innerhalb von 15 s das Anmachwasser über die obere Sichtöffnung zugegeben. Nach insgesamt 3 min Mischzeit wird der Mischer geöffnet, der Behälter entfernt und die Frischbetontemperatur notiert. Der Mörtel wird in einen mittig auf einer 40 cm Durchmesser großen Glasplatte positionierten HÄGERMANN-Konus (6 cm Höhe, oberer Durchmesser 7 cm, unterer Durchmesser 10 cm) gefüllt und bündig abgestrichen. Der Konus wird angehoben, ca. 30 s über der Platte gehalten und dann entfernt. Sobald das Fließmaß zum Stillstand gekommen ist, wird der Durchmesser mit einem Messschieber an zwei zueinander rechtwinklig liegenden Achsen bestimmt und anschließend gemittelt. Das Fließmaß muss

28 ± 2 cm erreichen. Die hierfür notwendige Dosierung wird in M-% bwoc angegeben. Bei einem Abweichen muss der Fließmittelgehalt entsprechend korrigiert werden [104]. Das Vorgehen entsprach der DIN-Norm 18555-2:1982 [105].

### **3.2.10 Filtratgewinnung**

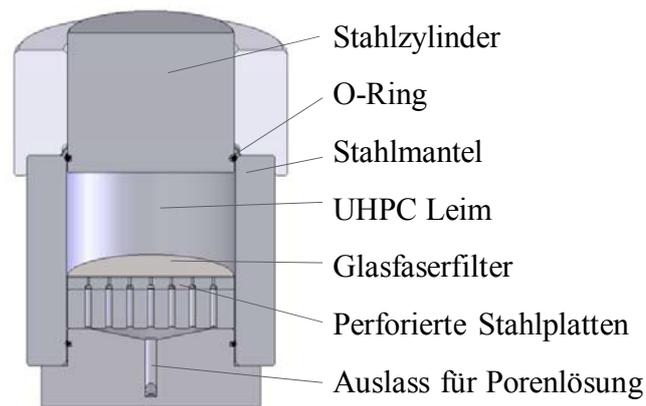
Die Filtratgewinnung von UHPC-Leim kann nicht auf den üblichen Wegen der Zentrifugation oder Gewinnung mittels Vakuumfiltration erreicht werden. Auf Grund der hohen Gefügedichtigkeit müssen Filtrationen bei hohen Drücken durchgeführt werden. Dies kann durch Beaufschlagen mit Inertgas erfolgen, wie dies nach der amerikanischen Norm *API Specification 10A* und *API Recommended Practice 10B* [100, 101] über HTHP-Zellen der Fall ist, oder über eine hydraulische Leimpresse, wie sie für die Filtratgewinnung der ternären Bindemittelsysteme im Bereich der Selbstverlaufsmassen eingesetzt wird [106].

#### **High Temperature High Pressure (HTHP) Filter Press:**

Nach Anmischen im *Waring-Blender*<sup>®</sup> wie in Kapitel 3.2.9.2 beschrieben, werden ca. 500 ml Bindemittelleim in die HTHP-Zelle (*high temperature high pressure filter press 701 -00, OFI Testing Equipment*) gefüllt. Die Zelle wird mit sechs konischen Imbusschrauben gasdicht verschlossen und die beiden Ventile auf der Ober- und Unterseite der Zelle verschraubt. Die Zelle wird kopfüber in die Halterung gestellt und mit dem Inertgasanschluss verbunden. Bei 70 bar Stickstoffdruck wird nach ca. fünf Minuten Filtrat gewonnen. Nach ca. 20 Minuten sind maximal 12 ml Filtrat ausgepresst. Der Druck wird entfernt und die Zelle gereinigt. Es können nur fließfähige Leime filtriert werden.

#### **Modifizierte Leimpresse:**

Für die Filtratgewinnung aus nicht fließfähigem Leim und Mörtel wurde eine bestehende Leimpresse modifiziert. Die Filtratgewinnung aus der Mischung Zement, Silikastaub und Wasser ist notwendig, um den Blindwert für die TOC-Bestimmung und damit die Adsorptionsmessung zu ermöglichen. Füllt man das Kornhaufwerk in eine normale Filterpresse und filtriert bei einem maximalen Druck von 100 N/mm<sup>2</sup>, so gewinnt man lediglich wenige Tropfen Filtrat. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Apparatur auf Drücke bis zu 3000 N/mm<sup>2</sup> modifiziert [104]. Der schematische Aufbau der Presse ist in **Abbildung 3-4** gezeigt.



**Abbildung 3-4:** Leimpresse zur Filtratgewinnung aus zähen, erdfeuchten Bindemittelleimen.

Die Presse besteht aus säurebeständigem V2A Stahl. Die Bodenplatte ist insgesamt 4 cm stark, kegelförmig eingekerbt und mit einer Bohrung versehen, um das Filtrat zu sammeln und in ein Probengefäß zu leiten. Darauf sitzt der 20 mm starke Mantel. Innerhalb der Presse befindet sich ein gehärteter, 19,3 mm starker Stahlfilter von 80 mm Durchmesser mit 33 Bohrungen mit einem Durchmesser von je 3,3 mm. Darüber ist ein weiterer Filter aus Stahl angeordnet. Die Stärke beträgt 5,9 mm, Durchmesser 80 mm. Es sind weitere 147 Bohrungen mit einem Durchmesser von 1,0 mm über Einkerbungen (3 mm breit, 2 mm tief), die zu den darunterliegenden Bohrungen führen, vorhanden. Hierauf kommen zwei Glasfaserfilter zu liegen (**Abbildung 3-5**).



**Abbildung 3-5:** modifizierte Filterplatten der Leimpresse: links die untere, 19,3 mm starke Stahlfilter; Mitte (Oberseite) und rechts (Unterseite): die 5,9 mm starke Filterplatte mit 147 Bohrungen und den Einkerbungen, welche das Filtrat zur Filterplatte leiten.

Der Leim wird in diese Apparatur eingefüllt und dann der Stempel mit den Dimensionen 80 mm Durchmesser und 50 mm Höhe aufgesetzt. Bodenplatte und Stempel sind mit einem O-Ring versehen, um die Abdichtung sicher zu stellen. Eine Teflonführung sorgt für die

Zentrierung des Stempels. Bei einem Druck von ca. 1000 N/mm<sup>2</sup> können mehrere Milliliter an Filtrat gewonnen werden.

### **3.2.11 Atom-Absorptionsspektroskopie**

Das Filtrat wird auf eine Zielkonzentration des zu bestimmenden Kations von ca. 1 mg/L verdünnt. Evt. vorhandene Ausfällungen werden mit Salzsäure (HCl) gelöst.

### **3.2.12 Total Organic Carbon Methode**

Die Total Organic Carbon Methode (TOC) dient der Bestimmung der Adsorption von Fließmitteln. Das Filtrat wird nach Filtration durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter (*Acrodisc Supor-Membrane, Pall*) mit 5 g 0,8 % iger Salzsäure (HCl) versetzt und mit Reinstwasser auf einen Faktor von ca. 20 verdünnt. Mit dem Anmachwasser wird ebenso verfahren. Es dient als Referenz. Der Anteil an organischem Kohlenstoff im Anmachwasser entspricht 100 % Fließmittel. Die durch die TOC-Methode (*High TOC II, Elementar Analysensysteme GmbH*) gefundene Menge an TOC im Filtrat abzüglich des Blindwerts (organische Mahlhilfsstoffe im Zement, etc.) ergibt die Menge an nicht adsorbiertem Polymer. Durch Differenzbildung der TOC-Werte von Anmachwasser und Filtrat kann der Adsorptionsgrad in % und die adsorbierte Menge an Polymer in mg/g Zement bzw. Feststoff und daraus über die molare Masse die adsorbierte Stoffmenge berechnet werden.

### **3.2.13 Ionenchromatographie**

Die Ionenchromatographie dient der Bestimmung der Adsorption von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalzen. Die Kombination der Methoden TOC und Ionenchromatographie ermöglicht die Bestimmung der Adsorption von Fließmittel und  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalz bei Anwesenheit beider Strukturen. Das Filtrat wird nach Filtration durch einen 0,2 µm Spritzenvorsatzfilter (*Acrodisc Supor-Membrane, Pall*) mit 1 g 0,37 % iger Salzsäure (HCl) versetzt und mit Reinstwasser auf einen Faktor von ca. 10 verdünnt. Mit dem Anmachwasser wird ebenso verfahren. Es dient als Referenz. Der Gehalt an  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze im Anmachwasser entspricht 100 %. Die durch die Ionenchromatographie (*ICS 2000, Dionex*) gefundene Menge im Filtrat abzüglich des Blindwerts ergibt die Menge an  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalz. Durch die Differenzbildung der Werte von Anmachwasser und Filtrat kann der Adsorptionsgrad der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze in % und deren adsorbierte Menge in mg/g Zement bzw. Feststoff berechnet werden.

### 3.2.14 Luftporengehalt und Rohdichte von UHPC Mörtel

#### Anmischen mit *Eirich-Intensivmischer*

Die Bestimmungen erfolgten in einem klimatisierten Raum bei Normklima mit 23 °C und 65 % relativer Feuchte. Im Anschluss an den Mischvorgang im *Eirich-Intensivmischer* wird der Luftporengehalt des Mörtels bestimmt. Vor Beginn der Messung wird der Topf des Luftporengeräts gewogen. Es werden ca. 500 ml Mörtel eingefüllt und für 30 s auf dem Vibriertisch verdichtet. Anschließend wird der Topf vollständig gefüllt, weitere 30 s verdichtet, mit einem Abstreichlineal abgezogen und gewogen. Aus der Masse des Mörtels kann die Rohdichte in  $\text{g/cm}^3$  bestimmt werden. Nach Befestigung des Deckels wird der verbleibende Raum über dem Mörtel mit Wasser gefüllt und über Luftdruck der Anteil der Luftporen bestimmt. Das Vorgehen zur Bestimmung von Frischmörteldichte entsprach der Norm DIN EN 12350-6:2000-3 [103], vom Luftporengehalt der DIN EN 12350-7:2000-11 [102].

#### Anmischen mit *Waring-Blender*<sup>®</sup>

Im Anschluss an den Mischvorgang im *Waring-Blender*<sup>®</sup> (vgl. Kapitel 3.2.9.2) wird der Luftporengehalt des Mörtels bestimmt. Vor Beginn der Messung wird der Topf des Luftporengeräts gewogen und anschließend vollständig gefüllt und erneut gewogen. Aus der Masse des Mörtels kann die Rohdichte in  $\text{g/cm}^3$  bestimmt werden (DIN EN 12350-6:2000-3 [103]). Nach Befestigung des Deckels wird der verbleibende Raum über dem Mörtel mit Wasser gefüllt und über Luftdruck der Anteil der Luftporen wie oben bestimmt (DIN EN 12350-7:2000-11 [102]).

### 3.2.15 Druckfestigkeit

Die Bestimmungen erfolgten in einem klimatisierten Raum bei Normklima mit 23 °C und 65 % relativer Feuchte. Die Herstellung der Probekörper erfolgt im Anschluss an den Mischvorgang im *Eirich-Intensivmischer*. Die Schalung wird mit Schalungsöl eingeeölt und zur Hälfte befüllt. Nach 30 s Verdichten auf dem Vibriertisch wird die Schalung vollständig gefüllt und weitere 30 s verdichtet. Nach Abdecken der Oberfläche mit Frischhaltefolie werden die Probekörper bei 20 °C und 90 % relativer Feuchte für 24 h gelagert. Das Ausschalen erfolgt nach 24 Stunden. Die Druckfestigkeiten werden an Zylindern der Dimension 50 x 50 mm bestimmt. Es erfolgt jeweils eine Dreifachbestimmung mit

anschließender Mittelung der Ergebnisse. Vor der Prüfung der Probekörper werden sie geschliffen. Das Vorgehen entsprach der Norm DIN 12390-3:2009 [107].

### **3.2.16 Schwinden**

Die Bestimmungen erfolgten in einem klimatisierten Raum bei Normklima mit 23 °C und 65 % relativer Feuchte. Es wird ein w/z-Wert von 0,22 eingestellt, die Fließmitteldosierung wird entsprechend angepasst, um eine ausreichende Fließfähigkeit zu erreichen. Die Wassermenge der Fließmittellösung muss bei der Einwaage des restlichen Wassers berücksichtigt werden. Für 25 L Frischbetonvolumen werden 21,375 kg Zement, 4,758 kg Wasser, 3,468 kg Silikastaub MS 1, 5,318 kg Quarzmehl und 25,058 kg Quarzsand eingewogen. Die Betonkomponenten werden in einem *Eirich*-Intensivmischer trocken vorgemischt und die Temperatur notiert. Anschließend wird das Gemisch aus Wasser und Fließmittel innerhalb von 30 s zugegeben und für fünf Minuten intensiv gemischt. Der UHPC wird anschließend in die Schwindrinnen gefüllt. Um Luft einschließen zu entfernen, wird die befüllte Schwindrinne für ca. 30 s auf einer Rüttelplatte verdichtet. Die Schwindrinne wird daraufhin mit Frischhaltefolie abgedeckt, um ein vorzeitiges Trocknungsschwinden zu verhindern, und in einer Klimakammer bei Normklima gelagert und mit dem Datenlogger verbunden. Das Auslesen der Daten erfolgt über die Software von *Schleibinger*.

### 3.3 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Für die Untersuchungen wurde ein hochsulfatbeständiger Portlandzement mit niedrigem Alkaligehalt CEM I 52,5 R HS/NA *Holcim*, Werk Lägerdorf verwendet. **Tabelle 3-3** zeigt die Oxid-Zusammensetzung des verwendeten Zements (*Siemens-Röntgen-Spektrometer SRS 303*). Das verwendete Quarzmehl (*W12*) sowie der Quarzsand (*H33*) wurden von der *Quarzwerte GmbH*, Frechen bezogen. Die Dichte des Portlandzementes ist  $\rho = 3,16 \text{ g/cm}^3$ , die des Quarzmehls beträgt  $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$ . Die Silikastäube MS 1 (*Elkem Grade 983-U*) und MS 2 (*Elkem Grade 971-U*) wurden von der Firma BASF bezogen. Die Oxid-Zusammensetzung ist in **Tabelle 3-3** gezeigt.

**Tabelle 3-3:** Oxid-Zusammensetzung des verwendeten Portlandzements und beider Silikastäube MS 1 und MS 2, bestimmt durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Oxid/Glühverlust	CEM I 52,5R HS/NA Gehalt [M-%]	Silikastaub MS 1 Gehalt [M-%]	Silikastaub MS 2 Gehalt [M-%]
SiO <sub>2</sub>	21,4	98,5	97,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	0,3	0,2
CaO	64,7	0,2	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	0,0	0,1
TiO <sub>2</sub>	0,2	n.b.	n.b.
MgO	0,7	0,1	0,2
K <sub>2</sub> O	0,3	0,2	0,2
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,1	0,2
SO <sub>3</sub>	2,2	n.b.	n.b.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3	0,0	0,3
Glühverlust	1,3	0,9	0,9
Summe	100	100	100

Die Phasenzusammensetzung des Zements nach RIETVELD ist in **Tabelle 3-4** gezeigt [108 - 111]. Die Phasen C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF wurden mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (*Bruker axs D8 Advance*, Feinfokusröhre mit Cu-Anode, Cu K<sub>α</sub> Strahlung 60 kV, 2,2 kW, K<sub>β</sub> Filter, Größe der Diffraktometerkreise 217,5 mm, primär- und sekundärseitige 2,5 ° Sollerblenden, 0,5 ° Divergenzblende, Öffnungswinkel des PSD (Vantec) 3 °, Einstellungen: Spannung 30 kV, Strom 40 mA, Winkelbereich  $2\Theta = 10^\circ - 70^\circ$ , Schrittweite 0,01 deg bei einer Winkelgeschwindigkeit von 2 deg/min). Die Bestimmung des Freikalks erfolgte

nasschemisch nach FRANKE [112]. Die Calciumsulfat-Gehalte wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie kombiniert mit Thermogravimetrie (*Netzsch STA409PC und Netzsch QMS403C Aeolos, Netzsch-Gerätebau GmbH*) gemessen.

**Tabelle 3-4:** Phasenzusammensetzung des verwendeten Portlandzements nach RIETVELD, bestimmt mit XRD, DSC/TG und nach FRANKE.

Phase	CEM I 52,5 R HS/NA Gehalt [M-%]
C <sub>3</sub> S monoklin	60,0
C <sub>2</sub> S monoklin	21,2
C <sub>3</sub> A kubisch	0,4
C <sub>3</sub> A orthorhombisch	0,3
C <sub>4</sub> AF orthorhombisch	14,0
Freikalk	1,3
CaSO <sub>4</sub> ·0,5 H <sub>2</sub> O	1,8
CaSO <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	0,5
CaSO <sub>4</sub> wasserfrei	0,0

Die spezifischen Oberflächen des Zements, der Silikastäube und der Quarzmehle wurden nach BLAINE und nach der BET-Methode ermittelt. Die Korngrößenverteilungen wurden mittels Lasergranulometrie (*Quantachrome Cilas 1064*) bestimmt. Die Korngrößenverteilungen der Silika wurden mittels elektroakustischer Dämpfungsspektroskopie (*Electroacoustic Spectrometer, Dispersion Technology Inc. DT 1200*) bestimmt. In **Tabelle 3-5** sind die Werte zusammengefasst.

**Tabelle 3-5:** Oberflächen des eingesetzten Zements, der Silikastäube und Quarzmehle, bestimmt nach BLAINE und mittels BET.

Methode bzw.	Zement	Silikastaub		Quarzmehl	
Partikelgröße	CEM I 52,5R HS/NA	MS 1	MS 2	W 3	W 12
Blaine [m <sup>2</sup> /g]	0,43	3,1	5,4	n.b.	n.b.
BET [m <sup>2</sup> /g]	1,3	16	24	0,82	0,33
d <sub>50</sub> [µm]	6,8	0,24	0,08	14,7	59,7

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Das Projekt begann mit einem Screening verschiedener, am Lehrstuhl für Bauchemie bereits früher synthetisierter und vorhandener PCE-Fließmittel. Dabei sollten erste Anhaltspunkte darüber erhalten werden, welche PCE-Strukturen sich generell für die Verflüssigung von UHPC eignen und besonders geringe Dosierungen erfordern.

### 4.1 Struktur und Wirkung unterschiedlicher PCE-Architekturen

Ziel dieser Untersuchungen war es, mittels vorhandener PCE-Fließmittel herauszufinden, welche Strukturmerkmale für die Verflüssigung von UHPC geeignet sind. Dazu wurden Fließmittel mit unterschiedlicher Haupt- und Seitenkettenlänge eingesetzt. Getestet wurden Fließmittel der 2. Generation aus Maleinsäureanhydrid und  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol (Struktur siehe **Abbildung 2-5**, **Abbildung 4-2**), hergestellt durch Polymerisation in wässriger Lösung.

Die Synthesen erfolgten generell in wässriger Lösung gemäß der Vorschrift in **Kapitel 3.1.1**. Dazu wurden die Monomere Maleinsäureanhydrid und Allylether mit gewünschter Seitenkette aus  $n = 7, 10, 24, 34, 70, 90$  oder  $130$  EO-Einheiten in wässriger Lösung ( $\sim 60$  M-%) vorgelegt und durch Temperaturerhöhung gelöst. Dies ist notwendig, da die Allylether ab einer Anzahl von  $24$  EO-Einheiten wachsartig sind und aufgeschmolzen werden müssen. Als Radikalstarter wurde ohne Ausnahme Ammoniumperoxodisulfat eingesetzt. Die Starterzugabe erfolgte als wässrige Lösung mit definierter Geschwindigkeit mittels Schlauchpumpe. Über die Konzentration und die Zugabegeschwindigkeit des Radikalstarters wurde die Hauptkettenlänge der Polymere gesteuert. Polymere mit kurzen Hauptketten werden durch niedrige Starterkonzentration und hohe Zugabegeschwindigkeiten erzielt. Die Polymerisationen wurden über einen Zeitraum von  $23$  Stunden bei  $70$  °C durchgeführt. Alle verwendeten Polymere wurden nach der Synthese auf einen pH-Wert von  $7,2$  eingestellt. Die Feststoffgehalte der Polymerlösungen liegen je nach Seitenkettenlänge typischerweise zwischen  $30$  und  $50$  M-%.

Auf Grund des Donor-Akzeptorverhaltens der beiden eingesetzten Monomere sind die Copolymere streng alternierend (ABAB) aufgebaut. Eine Variation der Seitenkettendichte und damit der anionischen Ladungsmenge ist deshalb nicht möglich. Somit können nur die Seitenkettenlänge und Hauptkettenlänge variiert werden.

Zur einfachen und schnellen Unterscheidung der einzelnen Polymere wurde folgende Nomenklatur verwendet (**Tabelle 4-1**):

**Tabelle 4-1:** Erklärung der für die Bezeichnung der untersuchten Fließmittel verwendeten Nomenklatur.

4FM34-OH-VP25-dia	Beispiel für die Bezeichnung eines Fließmittels
mFMn-OH-POxx-dia	Aufbau der Nomenklatur
m	Zahl der Wiederholungseinheiten in der Hauptkette / Polymerisationsgrad in Segmenten
FM	Fließmittel
n	Zahl der EO-Einheiten in der Seitenkette
OH	Seitenkette ist OH-terminiert; falls ohne Kennzeichnung: CH <sub>3</sub> -terminiert
PO	Seitenkette enthält PO-Einheiten; falls ohne Kennzeichnung: Seitenkette enthält nur EO-Einheiten
MAS	Hauptkette enthält Methallylsulfonsäure
VP	Hauptkette enthält Vinylphosphonsäure
MAPS	Hauptkette enthält Maleinsäure- $\gamma$ -Amidopropyltriethoxysilan
NPG	Hauptkette enthält mit Neopentylglykol veresterte Maleinsäure
xx	Anteil der Modifikation in [mol-%]
dia	Dialysiertes Fließmittel

#### 4.1.1 Aufreinigung der synthetisierten PCEs

PCE-Polymere können mittels Dialyse aufgereinigt werden. Hierzu wird die Polymerlösung aus der Synthese in kleinen Mengen in einen Dialyseschlauch gefüllt. Der Schlauch wird verschlossen und für mehrere Tage kontinuierlich mit vollentsalztem Wasser umspült. Kleine Moleküle (Restmonomere, Salze) diffundieren durch den Dialyseschlauch nach außen und werden so entfernt. Durch definierte Maschenweiten der Dialyseschläuche lassen sich bei

Bedarf zusätzlich unterschiedliche Polymerfraktionen abtrennen. Nach der Dialyse wird überschüssiges Wasser am Rotationsverdampfer bei reduziertem Druck abdestilliert. Man erhält ein PCE frei von Restmonomer und Salz. Es ist somit möglich, das reine Polymer ohne störende Komponenten und Restmonomer zu testen.

Dieses Verfahren wurde für ausgewählte Polymere angewendet, um den Einfluss von störenden Molekülen und / oder Ionen auszuschließen. Da der Polymergehalt der Fließmittel über den Feststoffgehalt bestimmt wird, verfälscht vorhandenes Restmonomer und Salz das Ergebnis, da ein höherer als der tatsächliche Polymergehalt angenommen wird. Weiterhin kann anhand dialysierter Polymere auf den erfolgreichen Einbau zusätzlicher Monomere in die Hauptkette der PCEs geschlossen werden. Sofern die Änderung der Wirksamkeit nach Entfernen sämtlicher Salze und Restmonomere aus dem Polymergemisch bestehen bleibt, war die Modifikation erfolgreich.

#### 4.1.2 Polymercharakterisierung

Für das Polymer-Screening wurden Allylether-basierte PCEs ausgewählt, die sich hinsichtlich ihres Polymerisationsgrades (Hauptkettenlänge 2 bis 36 Wiederholungseinheiten) und der Seitenkettenlänge (Zahl der EO-Einheiten von 7 bis 130) unterscheiden. Dadurch ergaben sich gewichtsmittlere Molmassen im Bereich von 8.400 – 360.000 g/mol.

Alle Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) charakterisiert. Mit dieser Methode können die Parameter zahlenmittlere Molmasse  $M_n$ , gewichtsmittlere Molmasse  $M_w$ , der daraus resultierende Polydispersitätsindex und der Umsatz der einzelnen Polymere bestimmt werden. Als weiterer Parameter wurde die anionische Ladungsmenge der Fließmittelmoleküle gemessen. Dies erfolgt mittels Ladungstitration mit einem kationischen Polymer in nativer Lösung. Die Ergebnisse für die synthetisierten Fließmittel sind in **Tabelle 4-2** gezeigt.

Die BURCHARD-Parameter und die Klassifizierung der untersuchten Fließmittel hinsichtlich ihrer Lösungsstruktur nach den Modellen von BURCHARD und GAY sind in **Tabelle 4-3** dargestellt. Es zeigte sich, dass alle Lösungsstrukturen mit Ausnahme von „decorated chain“ und „flexible backbone star“ vertreten sind. Nach BURCHARD liegen die Polymere meist als steife Ketten, durchspülte, wenig verzweigte oder lineare statistische Knäuel vor. Einzig die Polymere 5FM34 und 15FM34-dia zeigen eine Lösungsstruktur als Mikrogel bzw. globuläre Struktur.

**Tabelle 4-2:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der beim Screening untersuchten Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

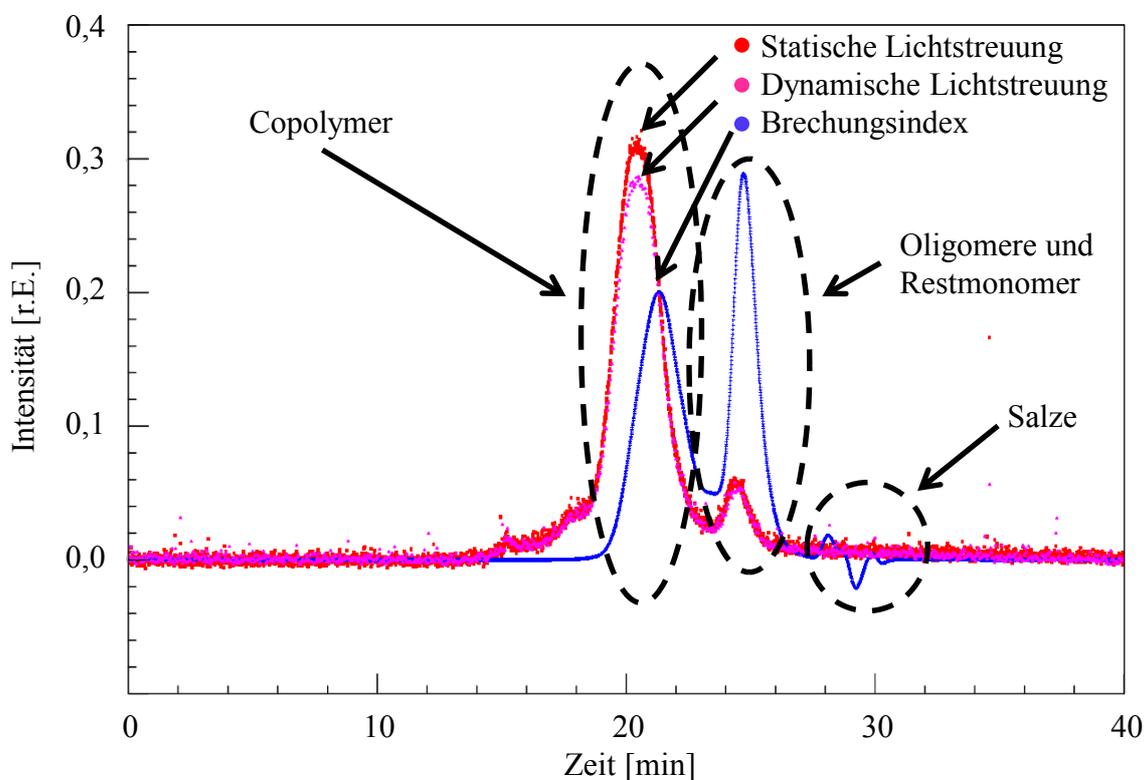
Polymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Umsatz [M-%]	Ladung [ $\mu\text{eq/g}$ ]
9FM7-dia	4.200	8.800	2,1	77	3.000
11FM7	5.200	8.400	1,6	68	2.900
16FM7-dia	7.700	15.400	2,0	66	2.300
8FM10	5.300	9.500	1,8	68	n.b.
12FM10	7.400	12.200	1,7	71	1.700
12FM10-dia	7.300	14.500	2,0	38	1.700
32FM10	20.300	52.800	2,6	80	2.100
36FM10-dia	22.400	49.200	2,2	100	1.900
5FM34	8.100	16.100	2,0	61	700
5FM34-dia	7.900	15.800	2,0	68	800
9FM34-dia	11.500	46.300	3,1	78	600
15FM34	22.100	66.300	3,0	100	n.b.
15FM34-dia	25.200	73.000	2,9	79	1.200
12FM70-dia	39.800	202.900	5,1	71	n.b.
13FM70-dia	42.900	175.700	4,1	66	600
19FM70	61.000	360.100	5,9	55	700
2FM90	9.200	60.500	6,6	93	n.b.
10FM90-dia	41.800	92.000	2,2	60	n.b.
7FM130	40.500	121.600	3,0	52	300
IP 1	14.800	57.500	3,9	-	1.500
IP 2	32.000	86.300	2,7	-	1.300

**Tabelle 4-3:** BURCHARD-Parameter und Lösungsstruktur der im Screening untersuchten Fließmittel nach BURCHARD und GAY.

Polymer	BURCHARD- Parameter [ $R_g/R_h$ ]	Lösungsstruktur	
		nach BURCHARD	nach GAY
9FM7-dia	3,1	Steife Kette	FBW
11FM7	18,5	Steife Kette	FBW
16FM7-dia	1,7	Lineares statistisches Knäuel	FBW
8FM10	1,3	Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	SBW
12FM10	24,6	Steife Kette	SBW
12FM10-dia	1,2	Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	SBW
32FM10	1,9	Lineares statistisches Knäuel	SBW
36FM10-dia	1,2	Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	SBW
5FM34	0,6	Mikrogel, globuläre Struktur	SBS
5FM34-dia	3,7	Steife Kette	SBS
9FM34-dia	4,9	Steife Kette	SBW
15FM34	1,2	Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	SBW
15FM34-dia	0,3	Mikrogel, globuläre Struktur	SBW
12FM70-dia	2,1	Lineares statistisches Knäuel	SBW
13FM70-dia	1,7	Lineares statistisches Knäuel	SBW
19FM70	n.b.	n.b.	SBW
2FM90	1,7	Lineares statistisches Knäuel	SBS
10FM90-dia	3,4	Steife Kette	SBS
7FM130	2,2	Steife Kette	SBS
IP 1	2,3	Steife Kette	FBW
IP 2	2,4	Steife Kette	FBW

Die ausgewählten Polymere stellen somit einen breiten Querschnitt an möglichen Polymerarchitekturen dar und erlauben es, die in UHPC besonders wirksamen Strukturen herauszufiltern.

**Abbildung 4-1** zeigt exemplarisch das GPC-Eluationsdiagramm für das Fließmittel 5FM34. Die rote Kurve gibt die statische Lichtstreuung wieder, die massenabhängig ist. Die violette Linie steht für die dynamische Lichtstreuung, woraus die hydrodynamischen Radien berechnet werden. Die blaue Kurve steht für den Brechungsindex und ist konzentrationsabhängig.



**Abbildung 4-1:** GPC-Eluationsdiagramm des Fließmittels 5FM34; rot: statische Lichtstreuung, violett: dynamische Lichtstreuung, blau: Brechungsindex.

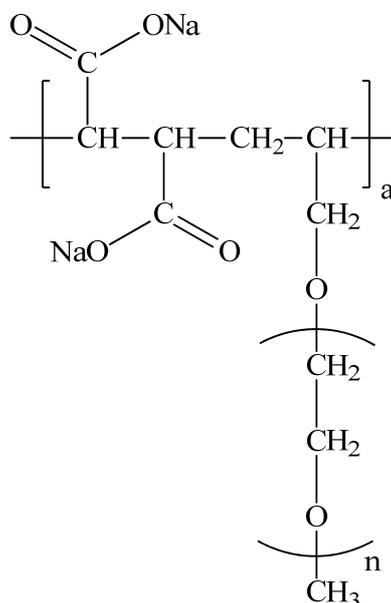
Der Hauptpeak wurde zwischen 16 und 23 min Elutionszeit detektiert. Er ist dem Fließmittel 5FM34 zuzuordnen. Die Molmassenverteilung wird durch die Breite der Peaks deutlich. Sie kann durch den Polydispersitätsindex (PDI) ausgedrückt werden. Er errechnet sich aus dem Quotient der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  zur zahlenmittleren Molmasse  $M_n$ . Eine ideale Molmassenverteilung würde einen schlanken Peak und einen PDI von 1 ergeben.

Im anschließenden Bereich bis ca. 26 min Elutionszeit liegt ein zweiter Peak. Dieser ist dem nicht reagierten Makromonomer, in diesem Fall  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol mit

$n = 34$  EO-Einheiten, zuzuordnen. Man kann erkennen, dass die aus dem Brechungsindex erhaltene Fläche des Monomerpeaks im GPC-Spektrum kleiner ist als die des Peaks des Polymeren. Der Umsatz der Synthese kann aus dem Verhältnis der Peakflächen zueinander berechnet werden.

Zwischen 26 und 31 min Elutionszeit sind zwei kleine Peaks zu erkennen. Sie entsprechen Salzen und dem nicht umgesetzten Monomer Maleinsäure. Das Restmonomer Maleinsäure und die Salze können innerhalb von Stunden rasch durch Dialyse entfernt werden. Die Abtrennung der hochmolekularen, nicht reagierten Seitenkette benötigt hingegen eine mehrtägige Dialyse.

Auf Grund der streng alternierenden Struktur ABAB in der Hauptkette des Polymers kann die Anzahl der Hauptkettensegmente ( $a$ , **Abbildung 4-2**) direkt aus der zahlenmittleren Molmasse  $M_n$  berechnet werden. So entspricht beispielsweise ein Segment bestehend aus je einem Molekül Maleinsäureanhydrid und  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol mit einer Seitenkettenlänge von  $n = 34$  Ethylenoxideinheiten 1685 g/mol ( $n$ , **Abbildung 4-2**). Die Anzahl der Segmente wird so durch Division der Molekülmasse durch die Masse pro Segment errechnet.

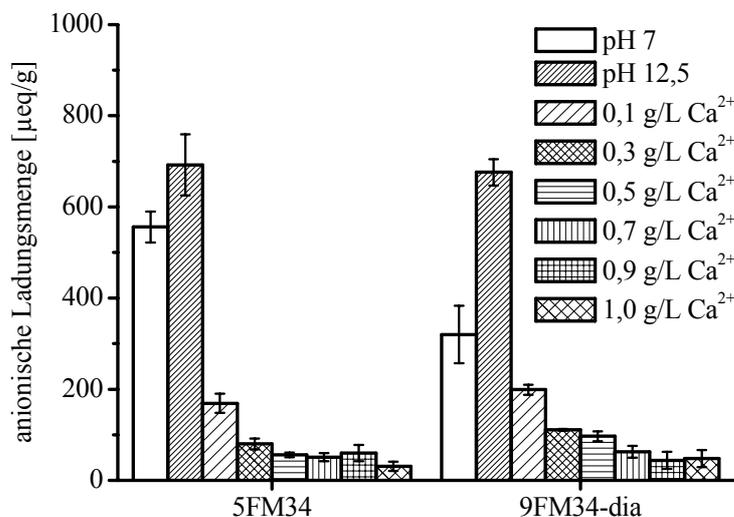


**Abbildung 4-2:** Chemische Struktur der im Screening untersuchten Fließmittel auf Basis  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-co-maleat.

In Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge steigt der PDI von durchschnittlich 2 für Seitenkettenlängen von 7 und 10 über 2,5 für SKL 34 auf Werte über 5 für SKL 70 und 90.

Das Polymer mit SKL 130 zeigt mit 3 einen für die lange Seitenkette bemerkenswert niedrigen PDI.

Die anionische Ladungsmenge der Polymere sinkt mit steigender SKL und zunehmender HKL. Je länger die Seitenkette, desto geringer ist der Gewichtsanteil an Ankergruppen im Polymer und die Ladungsmenge sinkt. Je kürzer eine Hauptkette ist, desto weniger Maleinsäuremoleküle und somit ladungstragende Carboxylatgruppen befinden sich in einem Molekül. Mit abnehmender Anzahl der Säuregruppen nimmt die anionische Ladungsmenge ab. **Abbildung 4-3** zeigt die anionische Ladungsmenge des besonders wirksamen Fließmittels 5FM34 und des nicht wirksamen Polymers 9FM34-dia bei unterschiedlichen pH-Werten sowie unterschiedlichen Calciumionenkonzentrationen bei pH = 12,5. Polymere auf Basis von Methacrylsäure-MPEG-Methacrylat-Ester zeigen üblicherweise anionische Ladungsmengen im Bereich von 1.500 bis 3.000  $\mu\text{eq/g}$ . Die hier untersuchten Fließmittel auf Basis Maleinsäure-Allylether-Copolymere zeigen hingegen meist anionische Ladungsmengen von weniger als 1.000  $\mu\text{eq/g}$ .



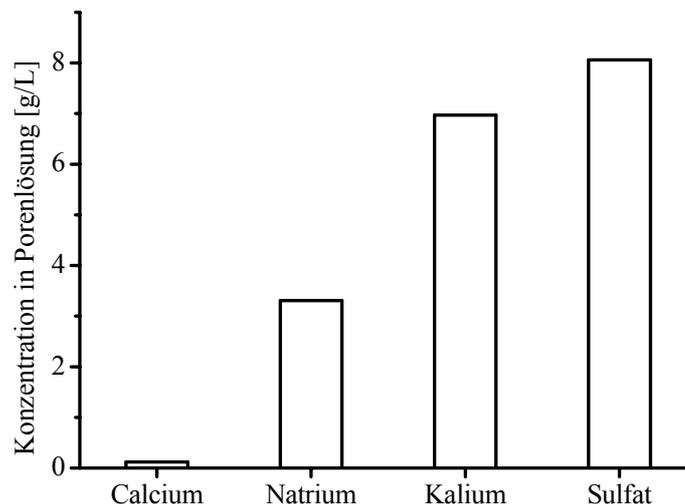
**Abbildung 4-3:** Vergleich der anionischen Ladungsmenge der Fließmittel 5FM34 und 9FM34-dia in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Calciumionenkonzentration bei pH = 12,5.

Die Ladungsmengen der PCEs in nativer Lösung (ca. pH-Wert 7) sind geringer als bei hohen pH-Werten, da die Säuregruppen zum Teil noch protoniert vorliegen. Bei pH 12,5 sind alle Säuregruppen deprotoniert, die Ladungsmenge der Polymere ist maximal. Zugabe von Calciumionen (als  $\text{CaCl}_2$ ) bei pH 12,5 führt auch bei einer Menge von nur 0,1 g/L zu erheblich reduzierter anionischer Ladung. Ab einer Calciumionenmenge von 0,3 g/L ist kaum

noch eine anionische Ladungsmenge messbar. Diese geringe anionische Ladung sowie ein starker Entropieeffekt reichen aus, um Adsorption auf den Bindemitteloberflächen zu ermöglichen. Ein Einfluss der unterschiedlichen Hauptkettenlängen (Faktor 2) auf die anionische Ladung ist nicht zu erkennen.

Die Ionenkonzentration im Bindemittelleim aus Zement, Silikastaub MS 1 und Wasser sind bei w/z-Wert 0,22 beachtlich (**Abbildung 4-4**). Die Kationenkonzentrationen wurden mittels Flammen-Atom-Absorptions-Spektroskopie bestimmt, die Sulfatkonzentration mittels Ionenchromatographie.

Im Vergleich zu Normalbeton sind die Ionenkonzentrationen im UHPC-Leim um ein Vielfaches höher [113].



**Abbildung 4-4:** Ionenkonzentration im Bindemittelleim aus Zement, Silikastaub MS 1 und Wasser bei w/z-Wert 0,22 für die Kationen Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ) und das Anion Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

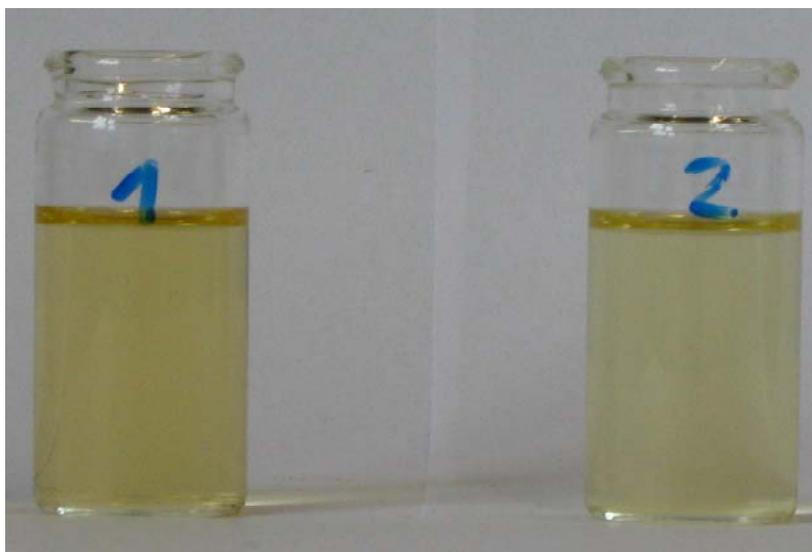
Einzig die Calciumionenkonzentration ist mit ca. 0,1 g/L geringer als im Normalbeton üblich (~ 0,5 g/L). Die geringe Calciummenge ist auf die hohe Sulfatkonzentration zurückzuführen, welche die Löslichkeit von  $\text{Ca}^{2+}$  stark herabsetzt. Wird Calcium zum Beispiel durch Komplexierung mit PCE verbraucht, so wird es durch fortschreitendes Auflösen der Klinkerphasen ständig nachgeliefert und somit konstant gehalten. D.h. bei Komplexierung von Calciumionen durch die Polymere sinkt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenkonzentration nicht ab. Die Polymere können deshalb erhebliche Mengen an Calcium-Kationen bis zum Erreichen des Sättigungsgleichgewichts binden. Die anionische Ladungsmenge der Polymere im UHPC-

Leim entspricht somit nicht jener bei einer Konzentration von 0,1 g/L Calciumionen, da immer ausreichend Kationen zur Komplexbildung zur Verfügung stehen. Die Polymere nehmen stets die maximal mögliche Menge an Calcium auf.

Die hohe Menge an Sulfationen wirkt sich negativ auf die Adsorption der Polymere aus. Sulfat ist ein kleineres Molekül mit wesentlich höherer anionischer Ladung als PCE. Es kommt deshalb zu kompetitiver Adsorption zwischen Sulfat und PCE. Fließmittel können auch nach erfolgter Adsorption durch Sulfat von der Bindemitteloberfläche verdrängt werden.

#### 4.1.3 Löslichkeit der Polymere

Zur Prüfung auf vollständige Löslichkeit der PCE-Polymere in der UHPC-Porenlösung wurden die untersuchten Fließmittel in Dosierungen von bis zu 450 g/L (10 M-% bwoc) einem UHPC-Filtrat (= Porenlösung) zugegeben. Um eine Verdünnung des Filtrats zu verhindern, wurden die Fließmittel in Pulverform zugesetzt. Selbst nach drei Jahren war keine Niederschlagsbildung erkennbar. **Abbildung 4-5** zeigt stellvertretend die Lösungen der zwei Fließmittel 4FM34 und 5FM34-VP25 nach einer Standzeit von drei Jahren.



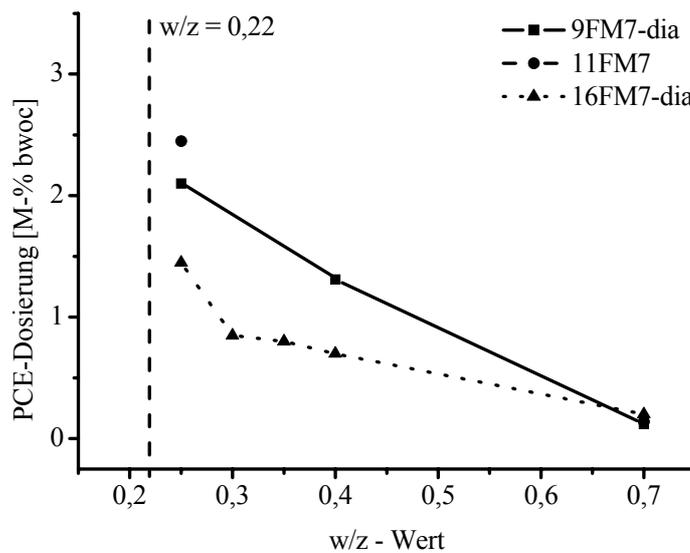
**Abbildung 4-5:** Löslichkeit der PCE-Fließmittel 4FM34 (Glas 1, links) und 5FM34-VP25 (Glas 2, rechts) mit UHPC-Bindemittelleimfiltrat nach drei Jahren Standzeit; Konzentration 450 g/L.

Anhand dieser Versuche wurde ausgeschlossen, dass eine evt. geringe Verflüssigungswirkung der Polymere auf mangelnde Löslichkeit der Fließmittel auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat zurückzuführen ist.

#### 4.1.4 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

Die Fließmittel wurden nach ihrer Seitenkettenlänge geordnet schrittweise geprüft. Hierzu wurde der w/z-Wert ausgehend von 0,70 über 0,40 und dann in kleinen Schritten von jeweils 0,05 auf bis zu 0,20 reduziert.

Die Reduktion der Wassermenge führt zu einem exponentiellen Ansteigen der benötigten Dosierung. Es wurde jeweils die für ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Dosierung ermittelt. Ein Leim mit 26 cm Fließmaß gilt als optimal verarbeitbar. Das Anmischen des Leims erfolgte per Hand; für das Fließmaß wurde der *Mini-Slump-Test* herangezogen. Für den *Mini-Slump-Test* (vgl. **Kapitel 3.2.9**) wurde das System Z + MS 1 aus Zement / Silikastaub MS 1 / Fließmittel / Wasser verwendet. Es wurden Polymere mit Seitenketten aus 7, 10, 34, 70, 90 und 130 EO-Einheiten getestet. Im Folgenden sind für die unterschiedlichen Seitenkettenlängen die benötigten Dosierungen gegen den w/z-Wert aufgetragen.



**Abbildung 4-6:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 7 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



**Abbildung 4-7:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 7 EO-Einheiten.

FM7-Polymere mit einer SK aus 7 EO-Einheiten verflüssigen den Leim bis zu einem w/z-Wert von 0,25 (**Abbildung 4-6**). Das Polymer 16FM7-dia mit der längsten Hauptkette verflüssigt den Leim besonders wirksam. Eine ausreichende Verflüssigung bei w/z = 0,22, wie er in der Referenzrezeptur vorgegeben ist, war jedoch nicht möglich. Die Einteilung in die Lösungsstruktur nach GAY ergibt für diese Fließmittel FBW. Diese Fließmittel mit einer SKL von 7 EO-Einheiten sind somit ungeeignet für UHPC.

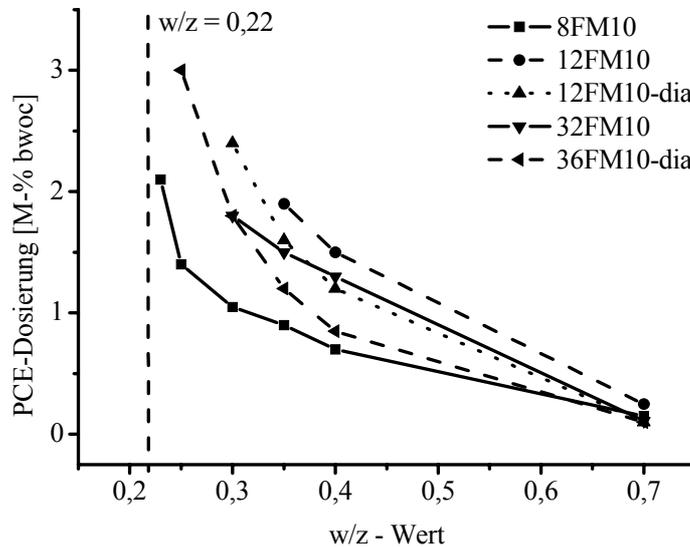
Eine lange Hauptkette verfügt über eine höhere Anzahl an Ankergruppen und somit eine hohe Anzahl an möglichen Adsorptionen. Deshalb besitzen Polymere mit SK aus 7 EO-Einheiten eine sehr hohe anionische Ladungsmenge und adsorbieren stark auf der Bindemitteloberfläche.

**Abbildung 4-7** zeigt die Struktur der FM7-Fließmittel als Kamm- bzw. Bürstenpolymere. Alle gezeigten Polymerstrukturen sind maßstabsgetreu gezeichnet. Die Hauptkettenlänge wurde auf Basis der von OTHA et al. berechneten Länge von 2,51 Å für eine gewinkelte C-C-C Bindung ermittelt [114]. Die Seitenkettenlängen basieren auf der ebenfalls von OTHA et al. veröffentlichten Länge einer Polyethylenglykol-Seitenkette mit 7 EO-Einheiten zu 19,5 Å. Die Anzahl der Seitenketten kann aus der Anzahl der Segmente abgelesen werden. In der Porenlösung des Bindemittelleims liegen die Polymere jedoch nicht als zweidimensionale bürstenförmige Moleküle vor. Auf Grund der hohen Ionenstärke sind die Fließmittel vielmehr verknäuel und nehmen eine dreidimensionale Lösungsstruktur ein.

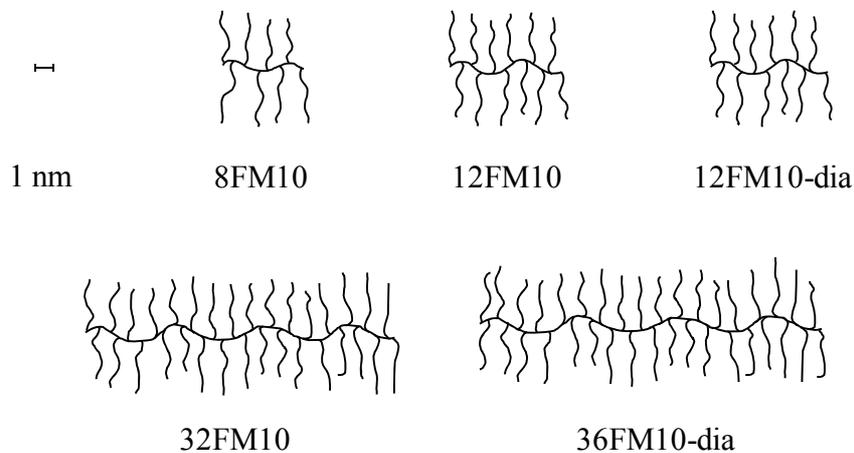
Fließmittel mit einer SK aus 10 EO-Einheiten zeigen Verflüssigung bis zu w/z = 0,23 (**Abbildung 4-8**). Eine ausreichende Verflüssigung bei w/z = 0,22 ist auch hier nicht gegeben. Die beste Wirkung zeigt das Polymer 8FM10. Es besitzt die kürzeste Hauptkette. Die Fließmittel mit SK aus 10 EO-Einheiten zeigen niedrigere anionische Ladungsmengen als Polymere mit SK aus 7 EO-Einheiten. Die Dosierungen sind höher als bei den FM7-Fließmitteln. Für diese Fließmittel ergibt die Einteilung in die Lösungsstruktur nach GAY die Struktur SBW (vgl. **Abbildung 4-9**).

In **Abbildung 4-10** sind die Ergebnisse für die Fließmittel mit einer SK aus 34 EO-Einheiten dargestellt. Sie zeigen erstmals Verflüssigung bis zu einem w/z-Wert von 0,20. Eine ausreichende Verflüssigung bei w/z = 0,22 ist somit problemlos gegeben. Die beste Wirkung zeigt das Polymer 5FM34 mit der kürzesten Hauptkette, die Unterschiede in der Dosierung der einzelnen Polymere sind jedoch gering. Auch der Effekt der Dialyse ist gering. Im Vergleich zu den Fließmitteln mit SK aus 7 und 10 EO-Einheiten zeigen die Fließmittel mit 34 EOs in der Seitenkette niedrigere Ladungsmengen. Die benötigten Dosierungen liegen

dadurch höher als die der Polymere mit kurzen Seitenketten. Für diese Fließmittel ergibt die Einteilung in die Lösungsstruktur SBS (vgl. **Abbildung 4-11**).



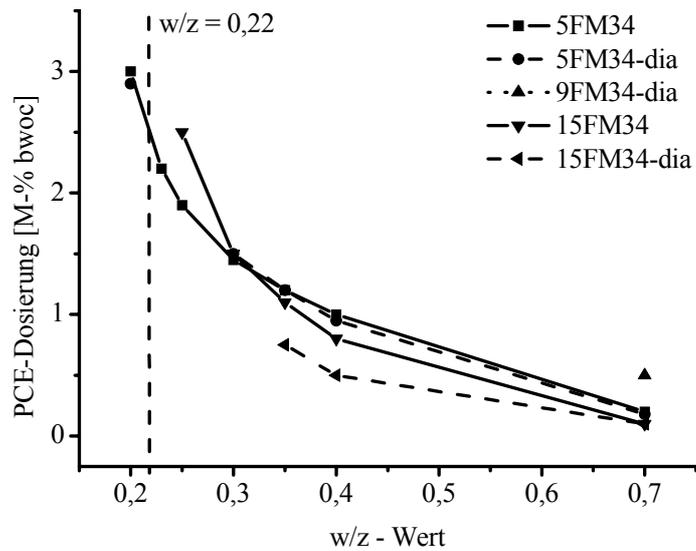
**Abbildung 4-8:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 10 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



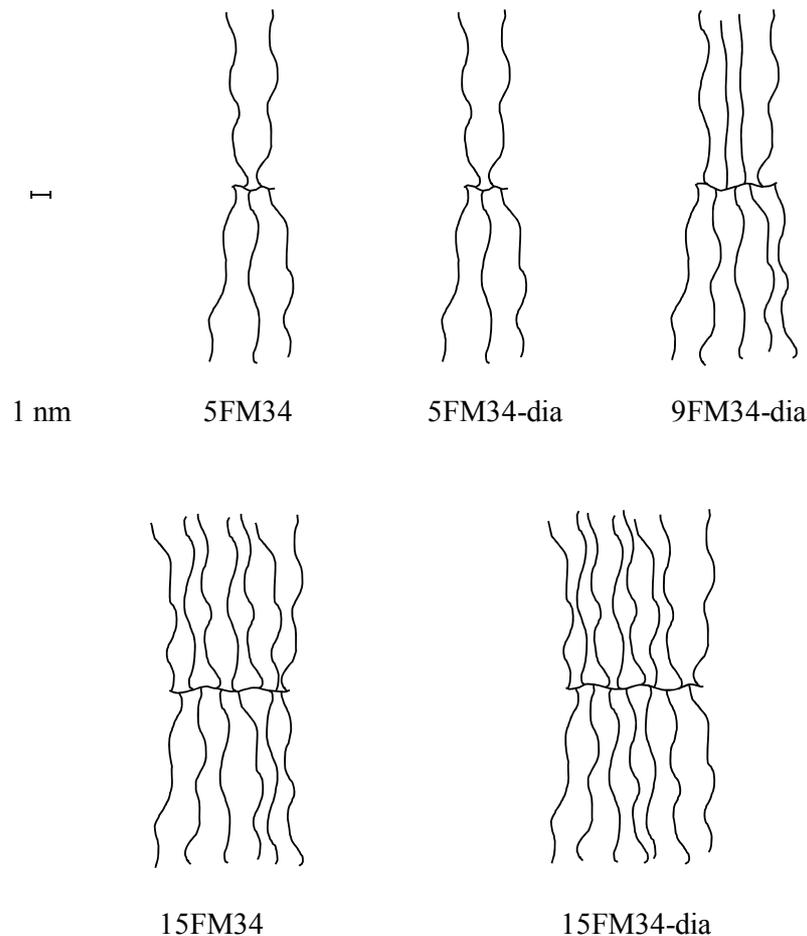
**Abbildung 4-9:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 10 EO-Einheiten.

Fließmittel mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten eignen sich demnach zur Verflüssigung von UHPC. Ungünstig sind jedoch die sehr hohen Dosierungen.

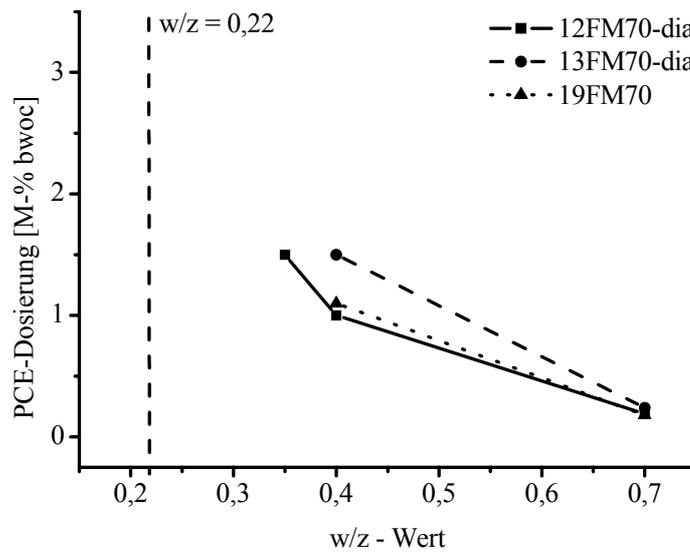
Fließmittel mit einer SK aus 70 EO-Einheiten zeigen Verflüssigung nur bis zu w/z-Werten von 0,35 (**Abbildung 4-12**). Eine ausreichende Verflüssigung bei w/z 0,22 ist erstaunlicherweise nicht gegeben. Die beste Wirkung zeigt das Polymer 12FM70-dia.



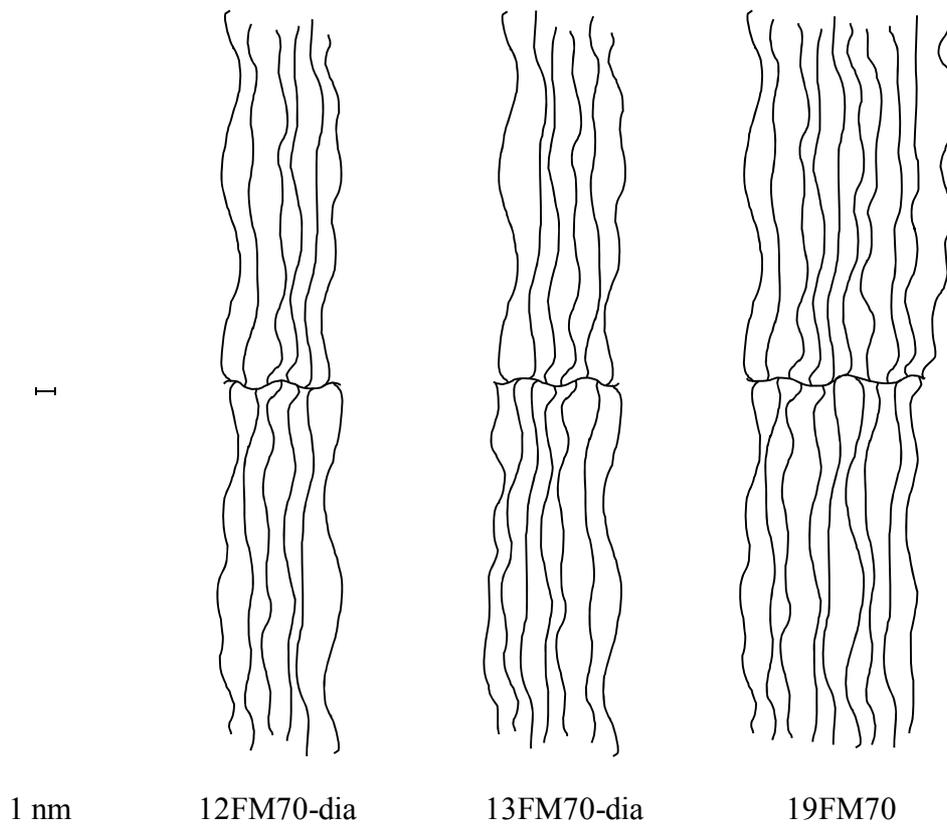
**Abbildung 4-10:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



**Abbildung 4-11:** Maßstabgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 10 EO-Einheiten.



**Abbildung 4-12:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 70 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



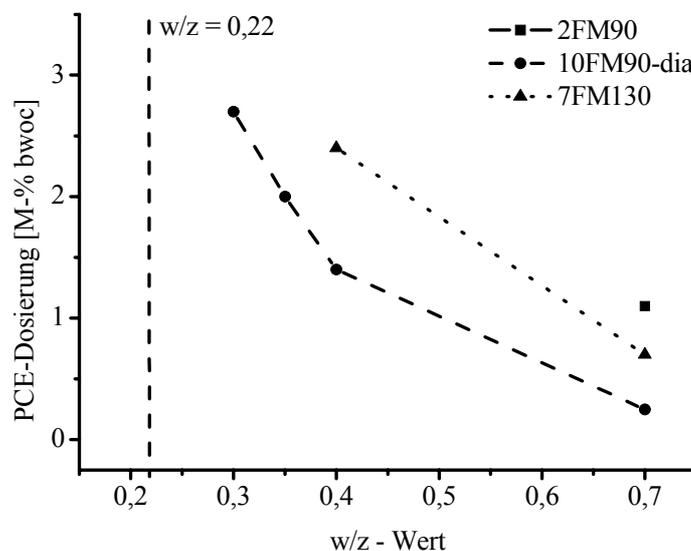
**Abbildung 4-13:** Maßstabgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 10 EO-Einheiten.

Offenbar ist bei diesen PCE-Polymeren die anionische Ladungsmenge zu gering, um hohe Adsorption auf der Bindemitteloberfläche zu gewährleisten. Die Lösungsstruktur für diese Fließmittel ist SBS. Die entsprechende schematische Darstellung der Moleküle zeigt **Abbildung 4-13**.

Die Polymere mit SK aus 70 EO-Einheiten eignen sich demnach grundsätzlich nicht zur Verflüssigung von UHPC.

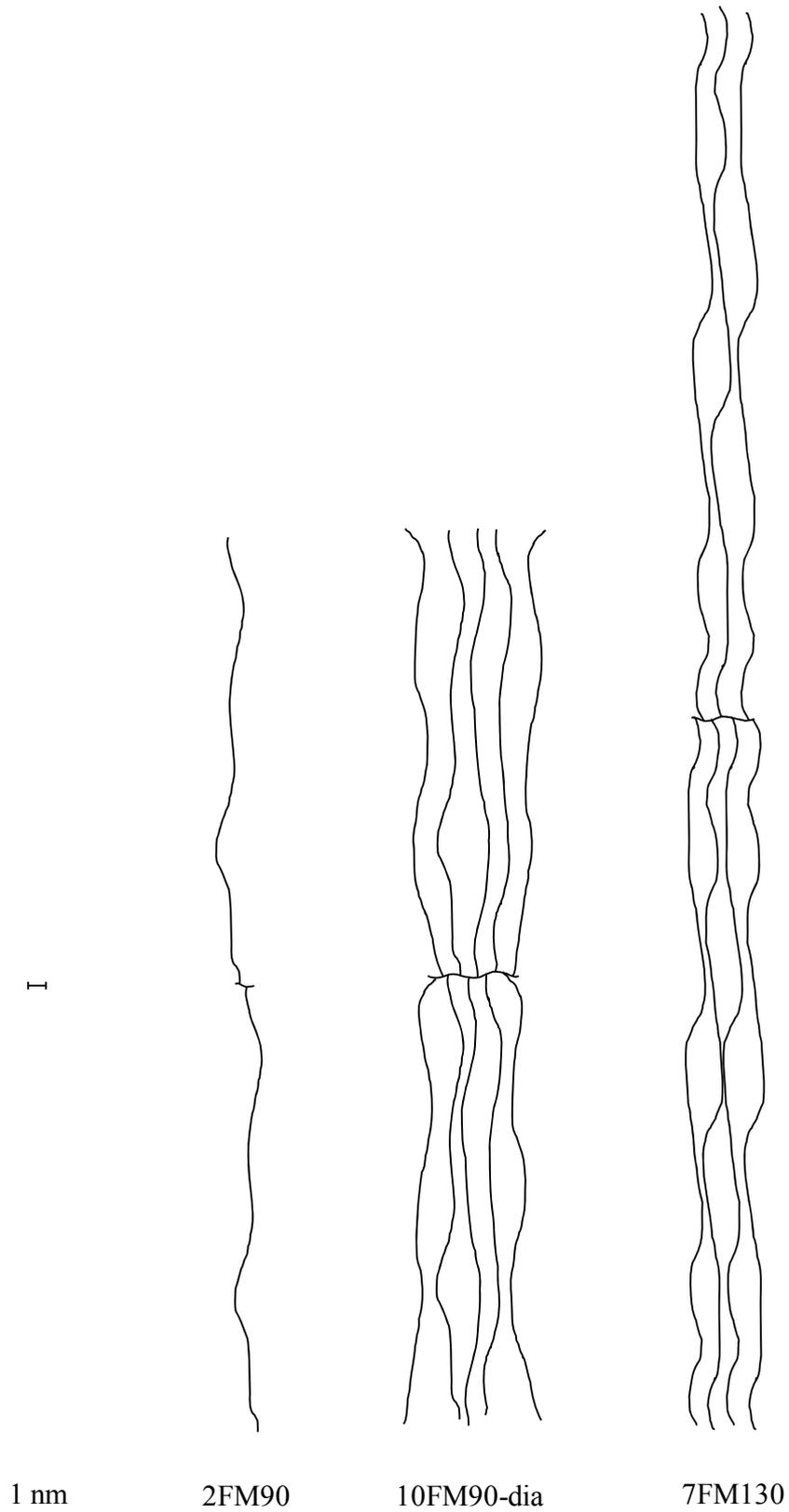
Fließmittel mit einer SK aus 90 EO-Einheiten zeigen Verflüssigung bis zu w/z-Werten von 0,30 (**Abbildung 4-14**). Eine ausreichende Verflüssigung bei w/z = 0,22 ist nicht gegeben. Die Dosierungen sind für hohe w/z-Werte vergleichbar mit denjenigen von Fließmitteln mit kurzer Seitenkette. Die Lösungsstruktur für diese Fließmittel ist SBS (vgl. **Abbildung 4-15**).

Polymere mit SK aus 90 EO-Einheiten eignen sich demnach nicht zur Verflüssigung von UHPC.

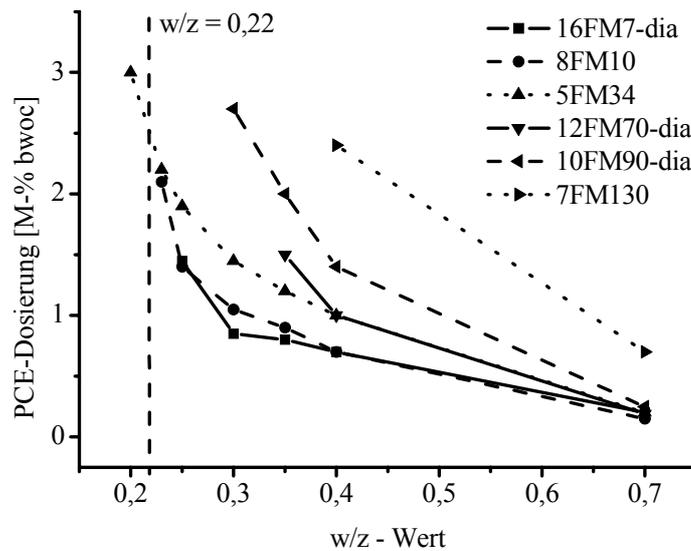


**Abbildung 4-14:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 90 und 130 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.

Das Fließmittel mit einer SK aus 130 EO-Einheiten zeigt Verflüssigung nur bis w/z = 0,40 (**Abbildung 4-14**). Eine ausreichende Verflüssigung bei w/z = 0,22 ist nicht gegeben. Die Lösungsstruktur für dieses Fließmittel ist SBS. Das Polymer mit einer SK aus 130 EO-Einheiten eignet sich demnach nicht zur Verflüssigung von UHPC. Die Molekülarchitektur dieses Fließmittels ist in **Abbildung 4-15** gezeigt.



**Abbildung 4-15:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 90 und 130 EO-Einheiten.



**Abbildung 4-16:** Vergleich der benötigten Dosierung der Fließmittel mit bester verflüssigender Wirkung in Abhängigkeit des w/z-Wertes für verschiedene Seitenkettenlängen; händisch gemischt.

In **Abbildung 4-16** sind die Polymere mit der besten Verflüssigungswirkung für die jeweilige Seitenkettenlänge zusammengestellt. Aus der Übersicht ist zu erkennen, dass die optimale Seitenkettenlänge aus 34 EO-Einheiten besteht. Kürzere oder längere Seitenketten sind bei niedrigen w/z-Werten ( $< 0,25$ ) weniger wirksam. Desweiteren zeigte sich, dass Polymere mit sehr kurzen Hauptketten (Sternpolymere) wie zum Beispiel 5FM34 deutlich wirksamer sind als solche mit langen Hauptketten (Bürstenpolymere) wie zum Beispiel 15FM34 [113].

Es sei angemerkt, dass die hier untersuchten Polymere ausschließlich in wässriger Lösung synthetisiert wurden. Es ist denkbar, dass sich bei Polymerisation in Substanz andere Ergebnisse ergeben.

#### 4.1.5 Einfluss auf die Zementhydratation

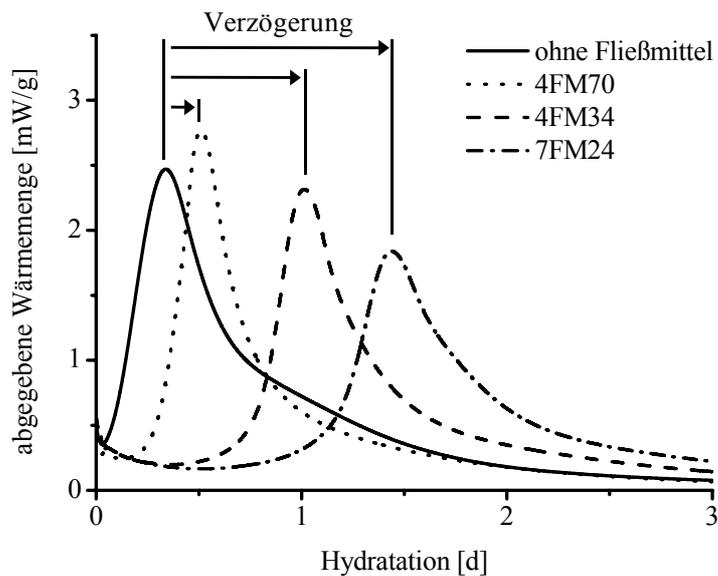
Parallel zu den Untersuchungen der Verflüssigungswirkung wurde der Einfluss der Fließmittel auf die Zementhydratation geprüft. Dazu wurde ein Leim aus Zement, Silikastaub MS1, Fließmittel und Wasser angemischt und die Wärmeentwicklung mittels Wärmekalorimetrie verfolgt. Die Verschiebung des Maximums der Hydratationswärme wurde als verzögernde Wirkung interpretiert.

Die Verzögerung wurde für den jeweils niedrigsten verflüssigten w/z-Wert und die dazu notwendige Dosierung bestimmt. Das Fließmittel 11FM7 verzögert die Hydratation sehr stark. Nach 11 Tagen wurde die Messung abgebrochen, da der Zementleim noch immer

flüssig war. Der w/z-Wert betrug 0,25, die Dosierung 1,45 M-% bwoc. Das Polymer 12FM10-dia zeigt bei w/z = 0,3 und einer Dosierung von 2,4 M-% bwoc eine Verzögerung von 2,8 Tagen. Für das Fließmittel 5FM34 beträgt die Verzögerung bei w/z = 0,20 und 3 M-% bwoc Dosierung 3 Tage.

Als nächstes wurde der Einfluss der Seitenkettenlänge in PCE auf die verzögernde Wirkung untersucht (**Abbildung 4-17**). Es ergab sich, dass die Verzögerung bei Polymeren mit langer Seitenkette (geringer anionischer Ladungsmenge) deutlich geringer ist als bei PCEs mit kurzer Seitenkette. Für UHPC sind deshalb PCEs mit langen Seitenketten grundsätzlich zu bevorzugen.

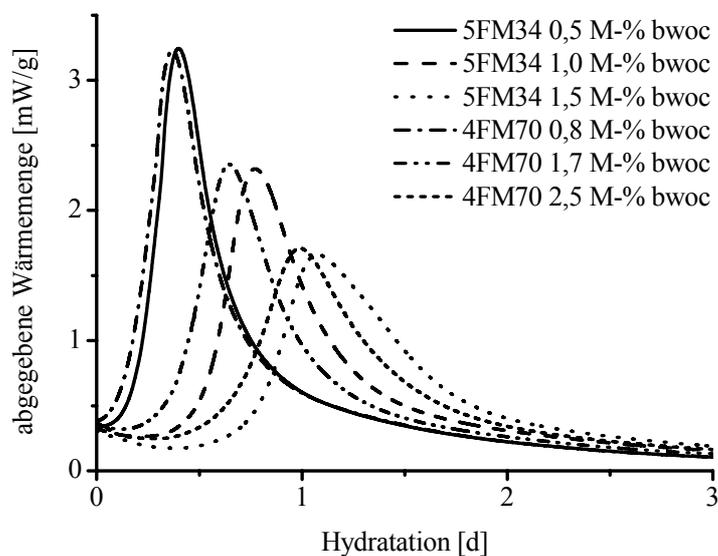
Die Ergebnisse zeigen, dass alle PCE-Fließmittel aufgrund der exorbitant hohen Dosierungen so stark verzögern, dass sie für einen baupraktischen Einsatz nicht in Frage kommen. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, Fließmittelstrukturen zu entwickeln, die bei erheblich niedrigeren Dosierungen ausreichend stark verflüssigen.



**Abbildung 4-17:** abgegebene Wärmemenge pro Gramm Zement CEM I 52,5 R HS/NA als Funktion der SKL von Allylether-PCEs bei einer Dosierung von 1 M-% bwoc.

Die verzögernde Wirkung der Polymere beruht vorwiegend auf der Komplexbildung von Calciumionen. Es bilden sich stabile Calcium - Komplexe aus. Auf Grund dessen stehen in der Porenlösung weniger Calciumionen für die Kristallisation der C-S-H-Phasen zur Verfügung. Die benötigte Menge an Ionen muss durch Auflösen von Zementklinkerphasen nachgeliefert werden.

**Abbildung 4-18** zeigt vergleichend die verzögernde Wirkung der Polymere 5FM34 und 4FM70. Das Polymer 4FM70 (Daten siehe **Tabelle 4-4**) verfügt im Gegensatz zu 5FM34 über eine beidseitig säureterminierte Hauptkette, da es in Anwesenheit eines Überschusses an Maleinsäureanhydrid synthetisiert wurde. Somit besitzen beide Fließmittel fünf Maleinsäureeinheiten entlang der Hauptkette, also insgesamt zehn Carboxylatgruppen. Beim Einsatz einer vergleichbaren Stoffmenge, also einer gleichen Anzahl an Molekülen, zeigen die Fließmittel vergleichbare verzögernde Wirkung. Dies bestätigt die vorwiegende Abhängigkeit der verzögernden Wirkung von der Anzahl der vorhandenen Carboxylatgruppen.



**Abbildung 4-18:** Vergleich der verzögernden Wirkung der Fließmittel 5FM34 und 4FM70 auf Zement CEM I 52,5 R HS/NA bei Dosierungen, die einer vergleichbaren Stoffmenge und damit Anzahl an Carboxylatgruppen entsprechen.

Ein weiterer Effekt, der zu einer verzögerten Hydratation führt, ist die verringerte Benetzbarkeit der Oberfläche. Durch die Adsorption der Polymere auf den Bindemitteloberflächen wird der Wasserzutritt zur Oberfläche reduziert. Somit kann das Wasser an der Adsorptionsstelle nur langsam zur Bindemitteloberfläche gelangen.

Das Maximum der Hydratationswärme freisetzung findet sich für Portlandzemente meist zwischen 8 und 12 Stunden. Damit ist eine Verzögerung von mehr als 12 Stunden nicht sehr praxisgerecht. Im Betonfertigteilwerk wird eine Schalung üblicherweise nach spätestens 24 Stunden entfernt. Zu diesem Zeitpunkt muss das Bauteil eine entsprechende Eigtragfähigkeit (Festigkeit) aufweisen. Somit muss, um die Verzögerung zu reduzieren, die Dosierung stark reduziert oder die Polymere modifiziert werden.

#### 4.1.6 Zusammenfassung

Für das Screening von PCE-Fließmitteln auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglycol-co-maleat hinsichtlich ihrer Verflüssigungswirkung wurde eine um die Inertstoffe Quarzmehl, Quarzsand und Stahlfasern reduzierte UHPC-Feinrezeptur aus Zement, Silikastaub, Fließmittel und Wasser eingesetzt.

Die Ionenkonzentrationen ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ) in der Porenlösung sind im Vergleich zu Normalbeton um ein Vielfaches höher. Vor allem die Sulfationenkonzentration (ca. 10 g/L) wirkt sich negativ auf die Wirksamkeit der Fließmittel aus. Auf Grund der hohen Sulfatkonzentration ist die Calciumionenkonzentration mit 0,1 g/L relativ gering.

Die Löslichkeit der einzelnen Polymere im Bindemittelleimfiltrat ist auch bei Dosierungen von 450 g/L Polymer gegeben. Nach einer Standzeit von über drei Jahren wurde bei keinem der Fließmittel eine Ausfällung beobachtet. Damit kann ein Löslichkeitsproblem bei der Verflüssigung von UHPC mit diesen Fließmitteln ausgeschlossen werden.

PCEs mit einer Seitenkette aus 70 und mehr EO-Einheiten verflüssigen den UHPC-Leim nur bis zu w/z-Werten von 0,40. PCEs mit Seitenketten aus 7 und 10 EO-Einheiten zeigen verflüssigende Wirkung bis  $w/z = 0,25$ , bei niedrigen Dosierungen. Allein PCEs mit Seitenketten aus 34 EO-Einheiten verflüssigen auch bei w/z-Werten bis 0,20. In der Referenzrezeptur für UHPC ist ein w/z-Wert von 0,22 gefordert.

Wärmekalorimetrische Untersuchungen zeigen, dass Polymere mit kurzen SK die Zementhydratation stark verzögern. PCEs mit Seitenketten aus 34 EO-Einheiten zeigen einen geringeren Effekt auf die Hydratationsdauer. Die Anzahl der Carboxylatgruppen bestimmt die verzögernde Wirkung. Je kleiner der Gewichtsanteil der Carboxylatgruppen an einem Polymer ist, desto geringer ist die Verzögerung. Auf Grund der verzögernden Wirkung sind nur Polymere mit einer Seitenkette aus 34 und mehr EO-Einheiten als UHPC-Fließmittel tauglich.

Besonders gute Verflüssigungswirkung wird bei Polymeren mit sehr kurzer Hauptkette (Sternpolymere aus nur wenigen Segmenten) beobachtet. Generell steigt die Dosierung der Fließmittel mit zunehmender Seitenkettenlänge (damit verbunden ist eine Abnahme der anionischen Ladungsmenge im Molekül) sowie abnehmender Hauptkettenlänge an. Polymere mit weniger als drei Segmenten in der Hauptkette zeigen keine Verflüssigungswirkung. Somit sollte ein Polymer mit kurzer Hauptkette (ca. 4 Segmente) und 34 EO-Einheiten in der Seitenkette UHPC besonders gut verflüssigen [113].

Die benötigten Dosierungen verhalten sich umgekehrt proportional zur anionischen Ladungsmenge. Polymere mit hoher Ladungsmenge können gut adsorbieren und erzielen bei geringerer Dosierung die zur Verflüssigung notwendige Oberflächenbelegung. Generell sind die anionischen Ladungsmengen der PCEs auf Grund der Anwesenheit von Calcium-Ionen sehr gering. Schon bei einer Konzentration von 0,1 g/L Calciumionen sinkt die anionische Ladungsmenge der Polymere unabhängig von der Polymerarchitektur auf unter 200  $\mu\text{eq/g}$  ab. Erhöht man die Calciumkonzentration auf 0,3 g/L, ist kaum noch eine Ladung messbar. Da die Adsorption der PCE-Fließmittel im wesentlichen entropisch veranlasst ist, findet selbst bei dieser geringen Ladung noch Adsorption auf der Oberfläche der Partikel statt [115].

Die Lösungsstruktur der wirksamen PCE-Polymere ist nach GAY entweder die eines „stretched backbone worms“ oder eines „stretched backbone star“. Es sind kleine Polymere mit einer kurzen und steifen Hauptkette. Nach BURCHARD liegen diese Polymere im Bindemittelleim meist als steife Ketten oder als durchspülte, wenig verzweigte Knäuel vor. Diese Molekülgestalt ist zwingend, jedoch nicht hinreichend für ein PCE-Fließmittel, um im UHPC zu wirken.

## 4.2 Synthese optimierter Fließmittelstrukturen und deren Wirkmechanismus

Aus den Ergebnissen des Polymer-Screenings folgt, dass Moleküle mit mittlerer Seitenkettenlänge und kurzer Hauptkette erfolgreich UHPC verflüssigen. Als weitere Eigenschaft ist eine geringere Dosierung wünschenswert, um sowohl Kosten als auch verzögernde Wirkung der Fließmittel zu begrenzen. Ziel des nächsten Schrittes war deshalb, ein solches Fließmittel gezielt zu synthetisieren und dessen Wirksamkeit auch am Gesamtsystem (UHPC-Feinrezeptur, inklusive Zuschläge, **Tabelle 2-1**) zu überprüfen.

Die Synthese der Maleinsäureanhydrid-Allylether-Copolymere erfolgte generell radikalisch in wässriger Lösung mit Ammoniumperoxodisulfat als Radikalstarter. Es wurden Polymere mit Seitenketten aus 24, 34, und 70 EO-Einheiten hergestellt. Durch Konzentration und kontrollierte Zugabegeschwindigkeit des Starters mittels Schlauchpumpe wurde sichergestellt, dass Sternpolymere mit sehr kurzen Hauptketten (4-7 Segmente) entstehen.

Bei der Synthese der Fließmittel 7FM24, 4FM34 und 4FM70 wurde ein Überschuss an Maleinsäure (Molverhältnis MA : AE = 1,5 : 1) eingesetzt. Damit erfolgte eine beidseitige Terminierung der Hauptkette mit Maleinsäure und somit der Einbau zusätzlicher Ankergruppen. Die hierdurch erhöhte Ladungsmenge soll die Adsorption des Polymeren verbessern.

### 4.2.1 Polymercharakterisierung

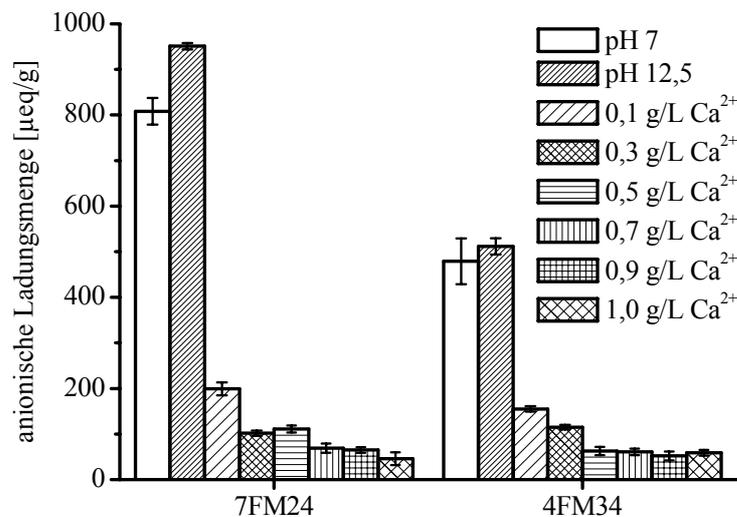
Die Charakterisierung der neu synthetisierten Polymere erfolgte wiederum mittels GPC und Ladungstitration. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 4-4** dargestellt. Bei den Synthesen wurden Polymere mit einer Molekulargewichtsverteilung (PDI) von  $\leq 2,1$  bei Umsätzen von 40-70 % erhalten.

Die anionische Ladungsmenge der Polymere ist mit ca. 500 bis 900  $\mu\text{eq/g}$  im erwarteten Bereich. Das Fließmittel 7FM24 zeigt dabei die höchste anionische Ladungsmenge, da die ladungstragenden Carboxylatgruppen gewichtsmäßig einen höheren Anteil im Polymer darstellen, als dies zum Beispiel bei 4FM34 der Fall ist. **Abbildung 4-19** zeigt exemplarisch die anionische Ladungsmenge dieser zwei Polymere bei nativem pH-Wert (ca. pH 7), deprotoniert bei pH 12,5 und bei ansteigender Calciumkonzentration jeweils bei pH 12,5.

Nach BURCHARD sind die Polymere vorwiegend dem Regime „steife Kette“ zuzuordnen (**Tabelle 4-5**). Die Klassifizierung der Lösungsstruktur nach GAY ergibt für alle Polymere die Gestalt eines „stretched backbone stars“ (SBS).

**Tabelle 4-4:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der synthetisierten PCE-Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

Polymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Umsatz [M-%]	Ladung [ $\mu\text{eq/g}$ ]
7FM24	7.600	15.100	2,0	64	800
5FM34	8.100	16.100	2,0	61	700
5FM34-dia	7.900	15.800	2,0	68	800
4FM34	6.700	13.900	2,1	57	500
4FM34-dia	7.200	14.300	2,0	71	900
4FM70	13.350	27.100	2,0	42	500

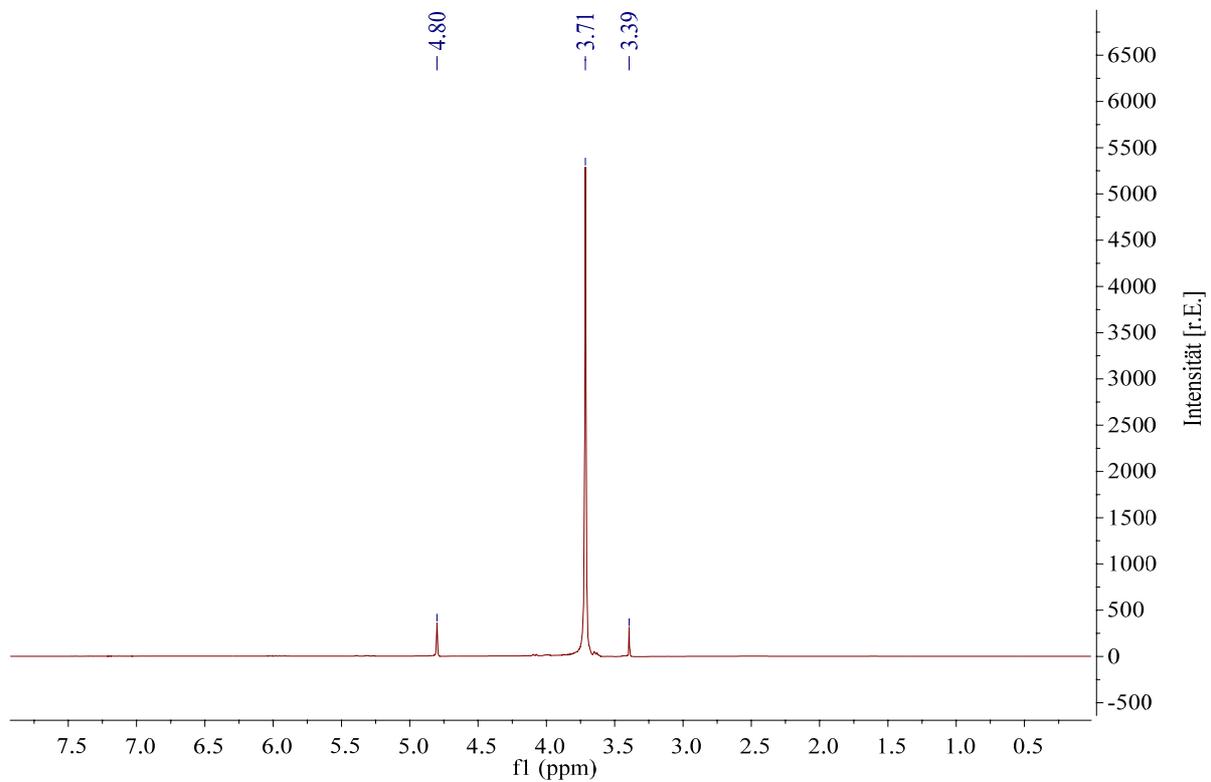


**Abbildung 4-19:** Vergleich der anionischen Ladungsmenge der Polymere 7FM24 und 4FM34 in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Calciumionenkonzentration bei pH = 12,5.

Die Zugabe von Calcium-Kationen (als  $\text{CaCl}_2$ ) bei pH 12,5 führt bei einer Menge von 0,1 g/L zu erheblich reduzierter anionischer Ladung. Dieser Effekt ist bei 7FM24 ausgeprägter als bei 4FM34. Ab einer Calciumkonzentration von 0,3 g/L ist bei den PCEs kaum noch anionische Ladung messbar. Demnach besitzen diese PCEs im Bindemittelleim nahezu keine anionische Ladung mehr.

**Tabelle 4-5:** BURCHARD-Parameter und Lösungsstruktur der synthetisierten Fließmittel nach GAY.

Polymer	BURCHARD-Parameter [R <sub>g</sub> /R <sub>h</sub> ]		Lösungsstruktur	
		nach BURCHARD		nach GAY
7FM24	2,8	Steife Kette		SBS
5FM34	0,6	Mikrogel, globuläre Struktur		SBS
5FM34-dia	3,7	Steife Kette		SBS
4FM34	1,6	Lineares, statistisches Knäuel		SBS
4FM34-dia	2,4	Steife Kette		SBS
4FM70	1,2	Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel		SBS



**Abbildung 4-20:** <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4FM34 (dialysiert) in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel.

**Tabelle 4-6:** Chemische Verschiebung der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4FM34 (dialysiert) in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Chemische Verschiebung [ppm]	Signalzuordnung
3,4	Endständige $\text{CH}_3$ Gruppen der Seitenketten
3,7	$\text{CH}_2$ -Gruppen des Ethylenoxids der Seitenkette
4,8	Lösungsmittel HDO / $\text{H}_2\text{O}$

Zur Ermittlung der Monomer-Zusammensetzung der Polymere kann zusätzlich die NMR-Spektroskopie herangezogen werden (**Abbildung 4-20**). Die Zuordnung der chemischen Verschiebung der erwarteten Protonensignale ist in **Tabelle 4-6** zusammengefasst.

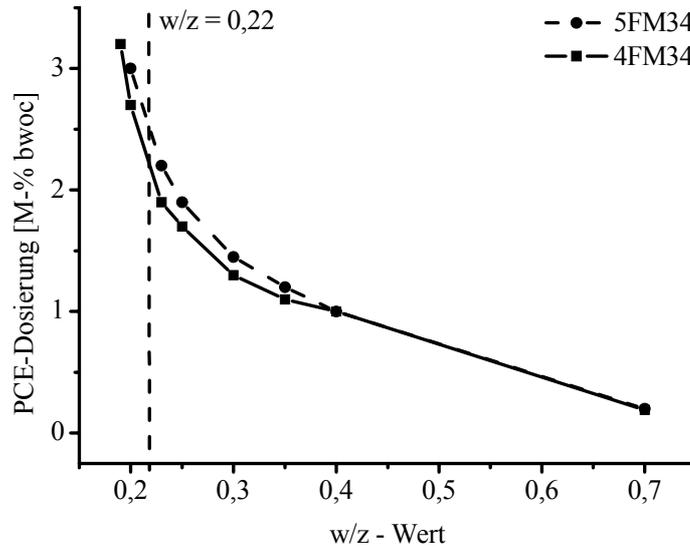
**Abbildung 4-20** zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das Polymer 4FM34. Als Lösungsmittel wurde  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet. Das Signal der Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Ethylenoxids der Seitenkette ist bei 3,7 ppm zu finden. Des Weiteren kann die endständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe der Seitenkette bei einer Verschiebung von 3,4 ppm zugeordnet werden.

Aus der Integration der Protonen der Maleinsäure ( $-\text{CH}$ -Gruppen) in der Hauptkette mit den Protonen der EO-Gruppen in der Seitenkette ( $-\text{CH}_2$ -Gruppen) wurde für 4FM34-dia ein Protonenverhältnis von  $\sim 1 : 19$  ermittelt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis gemäß den Einwaagen der Ausgangsmomere ( $1 : 22$ ). Das Protonensignal der Maleinsäure ( $-\text{CH}$ -Gruppen) in der Hauptkette ist sehr breit und führt zu Ungenauigkeiten bei der Auswertung.

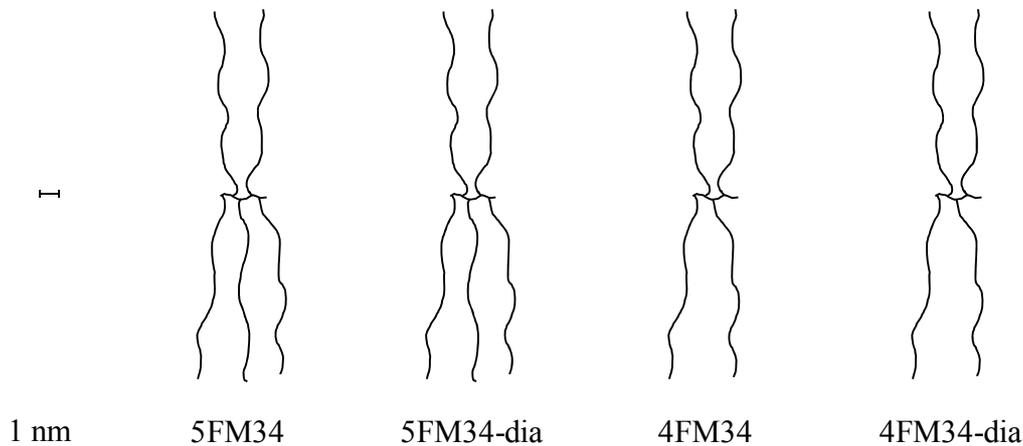
#### 4.2.2 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

Die Verflüssigung der Polymere wurde mittels *Mini-Slump-Test* am System Zement und Silikastaub MS 1 (Z + MS1) bei manuellem Anrühren sowie den Systemen Zement (Z), Zement und Silikastaub MS 1 (Z + MS1) und Zement und Silikastaub MS 2 (Z + MS2) bei Anmischen mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup> geprüft.

Das Fließmittel 4FM34, hergestellt mit einem 1,5-fachen Überschuss an Maleinsäure, verflüssigt den Leim bis zu w/z-Wert 0,19. Da sich die Hauptkette der beiden Polymere 5FM34 und 4FM34 kaum unterscheiden, ist die in 4FM34 zusätzlich enthaltene Maleinsäure für die Absenkung der benötigten Dosierung von 3,0 M-% bwoc auf 2,7 M-% bwoc verantwortlich.



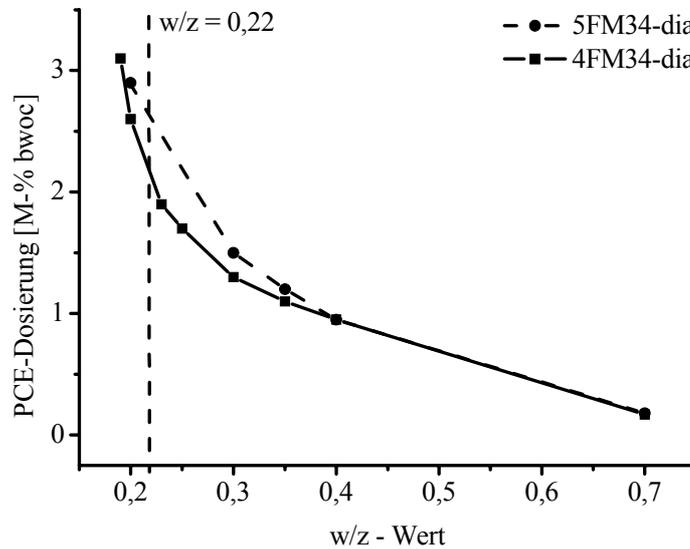
**Abbildung 4-21:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



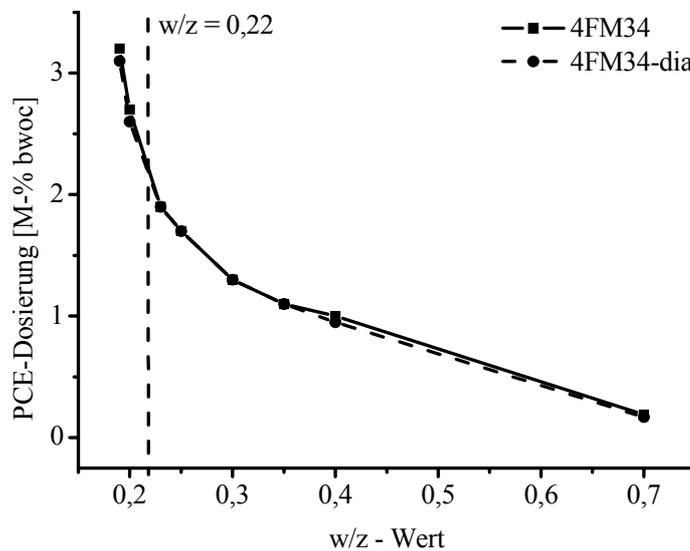
**Abbildung 4-22:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 34 EO-Einheiten.

Um den Einbau der im Überschuss zugegebenen Maleinsäure zu überprüfen, wurden beide Fließmittel 4FM34 und 5FM34 dialysiert und auf diesem Weg die nicht einpolymerisierte Maleinsäure abgetrennt. **Abbildung 4-23** zeigt, dass die benötigte Dosierung dadurch geringfügig absinkt (0,1 M-% bwoc). Der Unterschied zwischen 4FM34-dia und 5FM34-dia beträgt wie in **Abbildung 4-21** gezeigt weiterhin 0,3 M-% bwoc. Somit ist der Einbau von Maleinsäure als Terminus an beiden Enden der Hauptkette gelungen. 5FM34 besteht aus 5 Segmenten in der Hauptkette und enthält somit 10 Carboxylat-Ankergruppen. 4FM34

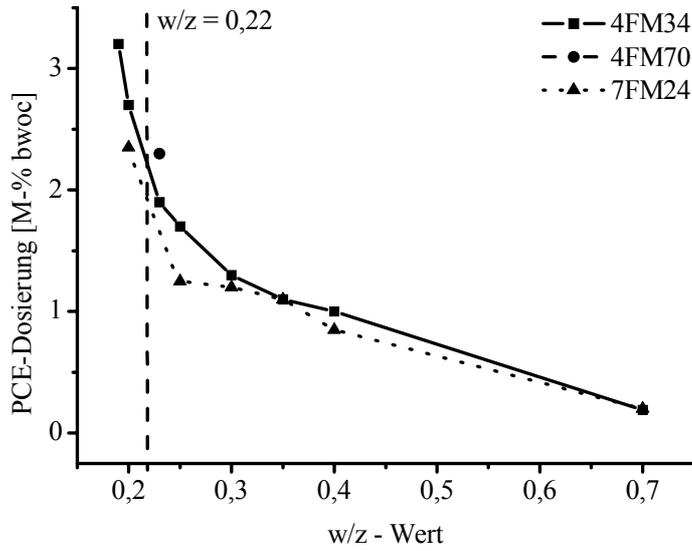
verfügt über 8 Carboxylat-Ankergruppen in der Hauptkette und zwei terminalen Carboxylaten. Somit weisen beide Polymere die gleiche Anzahl an Carboxylatgruppen auf.



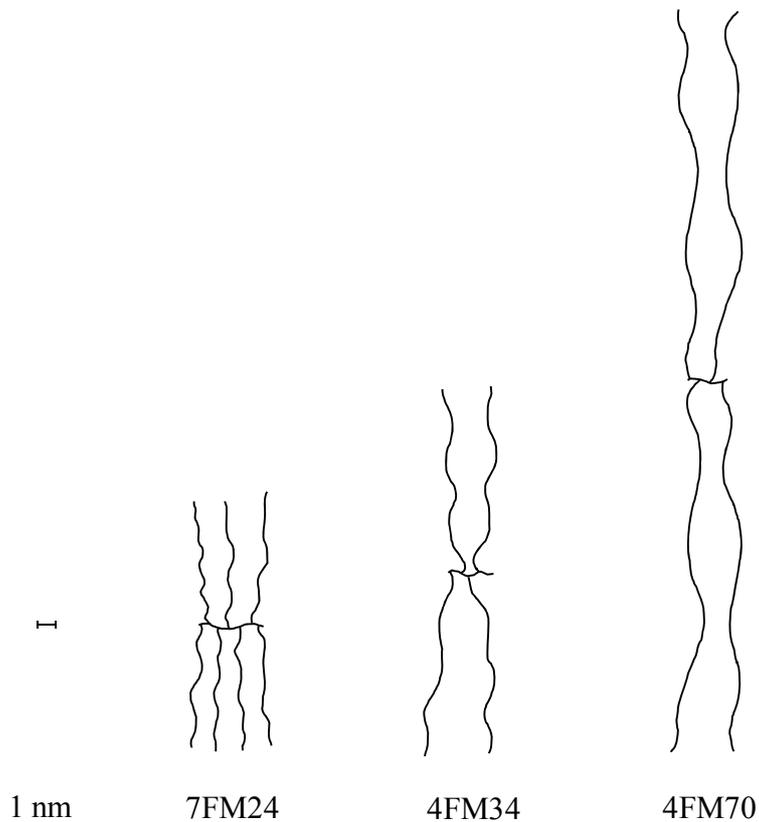
**Abbildung 4-23:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



**Abbildung 4-24:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für dialysierte PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



**Abbildung 4-25:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 24, 34 und 70 EO-Einheiten in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



**Abbildung 4-26:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 24, 34 und 70 EO-Einheiten.

Auf Grund der geringen Änderung ( $< 10\%$ ) der benötigten Fließmittelmenge des dialysierten Polymers 4FM34-dia im Vergleich zum undialysierten Fließmittel kann 4FM34 ohne Aufreinigung eingesetzt werden. Dies wird in **Abbildung 4-24** verdeutlicht.

Als nächstes wurden die beiden Fließmittel 7FM24 und 4FM70 mit Seitenketten aus 24 und 70 EO-Einheiten synthetisiert.

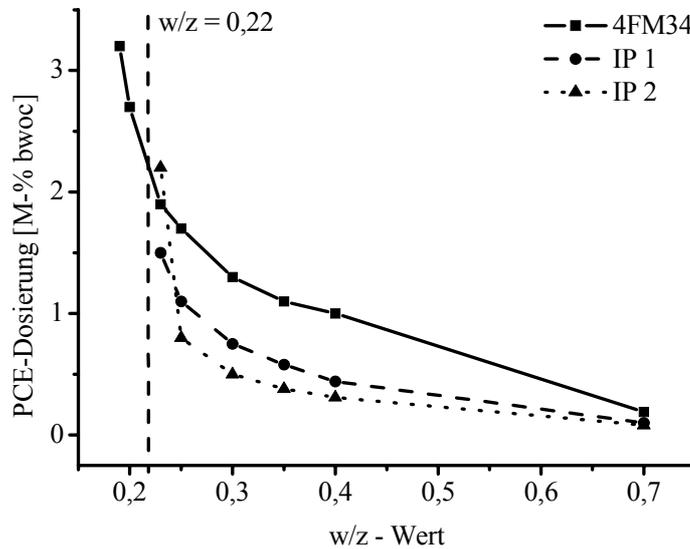
Das Copolymer 7FM24 verflüssigt bis zu  $w/z = 0,20$  bei geringerer Dosierung als 4FM34 (2,35 M-% bwoc gegenüber 2,7 M-% bwoc) (**Abbildung 4-25**). Dies entspricht einer Reduktion der Dosierung um 13 %. Fließmittel 4FM70 verflüssigt bis zum  $w/z$ -Wert von 0,22 bei 2,5 M-% bwoc Dosierung. Beide Fließmittel sind somit in der Lage, UHPC zu verflüssigen. Da 4FM34 weiterhin als einziges Polymer auch unterhalb  $w/z = 0,19$  eine Verflüssigung ermöglicht und die verzögernde Wirkung akzeptabel ist, wird dieses Polymer in den folgenden Untersuchungen als Referenzfließmittel verwendet.

Um die Wirksamkeit des Fließmittels 4FM34 einordnen zu können, wurde seine Verflüssigungswirkung mit der von gängigen Industrieprodukten IP 1 und IP 2 verglichen (**Abbildung 4-30**). Diese sind in der vom SPP-Projektordinator zur Verfügung gestellten Feinrezeptur (**Tabelle 2-1**) und der Grobrezeptur (**Tabelle 2-2**) für UHPC enthalten. IP 1 erreicht einen  $w/z$ -Wert von 0,22, IP 2 einen  $w/z$ -Wert von 0,23. Bei  $w/z = 0,23$  benötigt IP 1 1,5 M-% bwoc, IP 2 2,2 M-% bwoc und 4FM34 1,9 M-% bwoc. Somit ist IP 1 bei diesem  $w/z$ -Wert das wirksamste Fließmittel. Es ist jedoch bemerkenswert, dass bei einem  $w/z$ -Wert von 0,22 nur 4FM34 ausreichend verflüssigt. Demnach ist dieses Fließmittel insgesamt besser für UHPC geeignet.

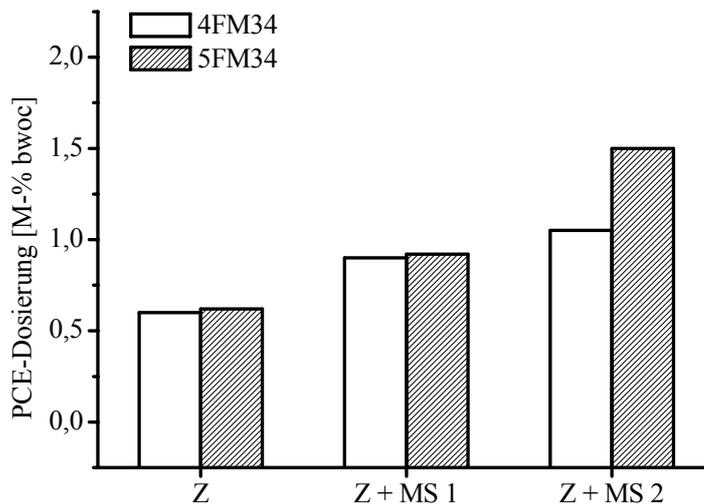
Das Anmischen mit Hand bedingt sehr hohe Fließmittel-Dosierungen. In der Praxis sind Zugaben im Bereich von 0,5 bis 1,5 M-% bwoc üblich. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit realen UHPC-Systemen zu ermöglichen, wurde zusätzlich ein *Waring-Blender*<sup>®</sup> als Mischer mit sehr hoher Scherrate eingesetzt. Er ist in der Lage, die Agglomerate des Silikastaubes weitgehend zu zerteilen und so eine gute Dispergierung zu erreichen. Der Energieeintrag ist wesentlich höher als bei händischem Mischen. Aufbauend auf den Erkenntnissen von MAZANEC wurde eine optimierte Mischsequenz mit einer Gesamtmischzeit von nur einer Minute entwickelt [104].

Beim Anmischen mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup> gemäß API-Norm [100, 101] resultieren erheblich geringere und gut auf das reale UHPC-System übertragbare Dosierungen. Es wurden die Dosierungen für die Systeme Zement / Fließmittel / Wasser (im folgenden mit Z

bezeichnet), Zement / Silikastaub MS 1 / Fließmittel / Wasser (= Z + MS 1) und Zement / Silikastaub MS 2 / Fließmittel / Wasser (= Z + MS 2) bestimmt (**Abbildung 4-28**).



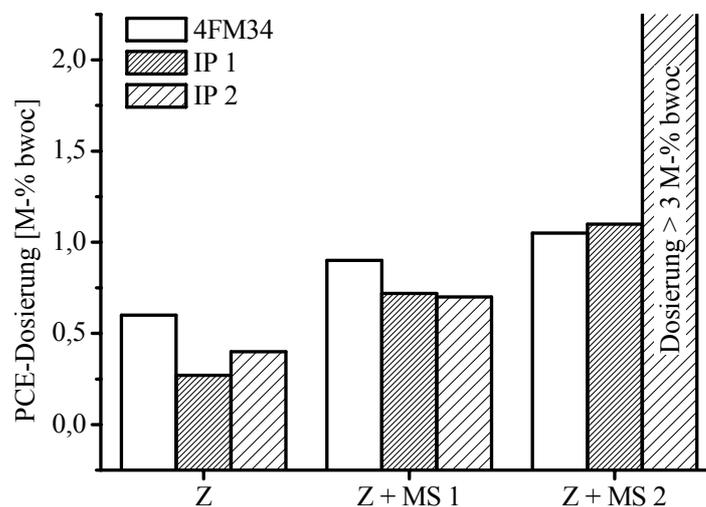
**Abbildung 4-27:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere 4FM34, IP 1 und IP 2 in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



**Abbildung 4-28:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für die Systeme Zement, Zement mit Silikastaub MS 1 und Zement mit Silikastaub MS 2 bei w/z-Wert von 0,22 des UHPC-Leims; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Für die Systeme Z und Z + MS 1 unterscheiden sich die Fließmittel-Dosierungen nur unwesentlich ( $\pm 0,02$  %). Der Silikastaub MS 1 benötigt zur erfolgreichen Dispergierung eine um ca. 30 % höhere Fließmittelmenge. Silikastaub MS 2 benötigt von 4FM34 43 % und von 5FM34 sogar 59 % mehr Fließmittel. 4FM34 ist somit eindeutig das wirksamere Fließmittel. Hier zeigt sich ein erheblicher Einfluss des gewählten Silikas auf die benötigte Dosierung zur erfolgreichen Dispergierung. Ca. 50 % der Fließmittelmenge wird für die Verflüssigung des Silikas benötigt. Die Art und Feinheit des Silikastaubes ist somit von wesentlicher Bedeutung für die erfolgreiche Verflüssigung von UHPC [116, 118].

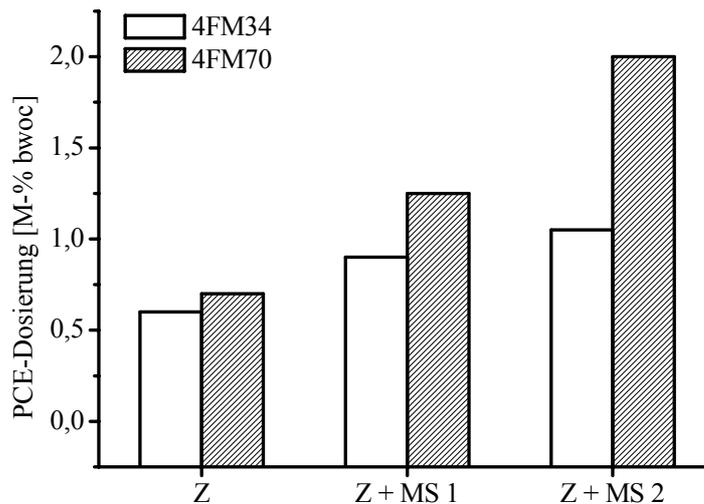
Nachfolgend sind die Dosierungen für die Industrieprodukte im Vergleich zu der des 4FM34 dargestellt.



**Abbildung 4-29:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für 4FM34, IP 1 und IP 2 für die Systeme Zement, Zement mit Silikastaub MS 1 und Zement mit Silikastaub MS 2 bei w/z-Wert von 0,22 des UHPC-Leims; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Generell zeigt 4FM34 eine deutlich geringere Sensitivität in Bezug auf die Anwesenheit von Silikastaub. Die Verflüssigung der 3 Systeme Z, Z + MS1 und Z + MS2 erfordert Dosierungen von 0,6 bis 1,05 M-% bwoc. Dies entspricht einer Erhöhung um 43 % für den Silikastaub MS 2. IP 1 ist in der Lage alle drei Systeme zu verflüssigen und zwar mit meist geringeren Dosierungen als 4FM34. IP 2 ist weniger wirksam und kann das System Z + MS 2 überhaupt nicht verflüssigen. Auch eine drastische Erhöhung der Dosierung auf 3 M-% bwoc führt nicht zu einer ausreichenden Wirksamkeit.

Erhöht man die Seitenkette auf 70 EO-Einheiten, lässt die verflüssigende Wirkung nach. Für das System Z ist eine vergleichbare Menge an Polymer wie bei 4FM34 ausreichend, für das System Z + MS 2 hingegen steigt die nötige Dosierung um den Faktor zwei an. Somit hat die Seitenkettenlänge einen wesentlichen Einfluss auf die Verflüssigung des Leims bei Anwesenheit eines feinen Silikastaubes. Das Fließmittel 7FM24 wurde auf Grund extremer Verzögerung nicht getestet (**Abbildung 4-37**).



**Abbildung 4-30:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für 4FM34 und 4FM70 für die Systeme Zement, Zement mit Silikastaub MS 1 und Zement mit Silikastaub MS 2 bei w/z-Wert von 0,22 des UHPC-Leims; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

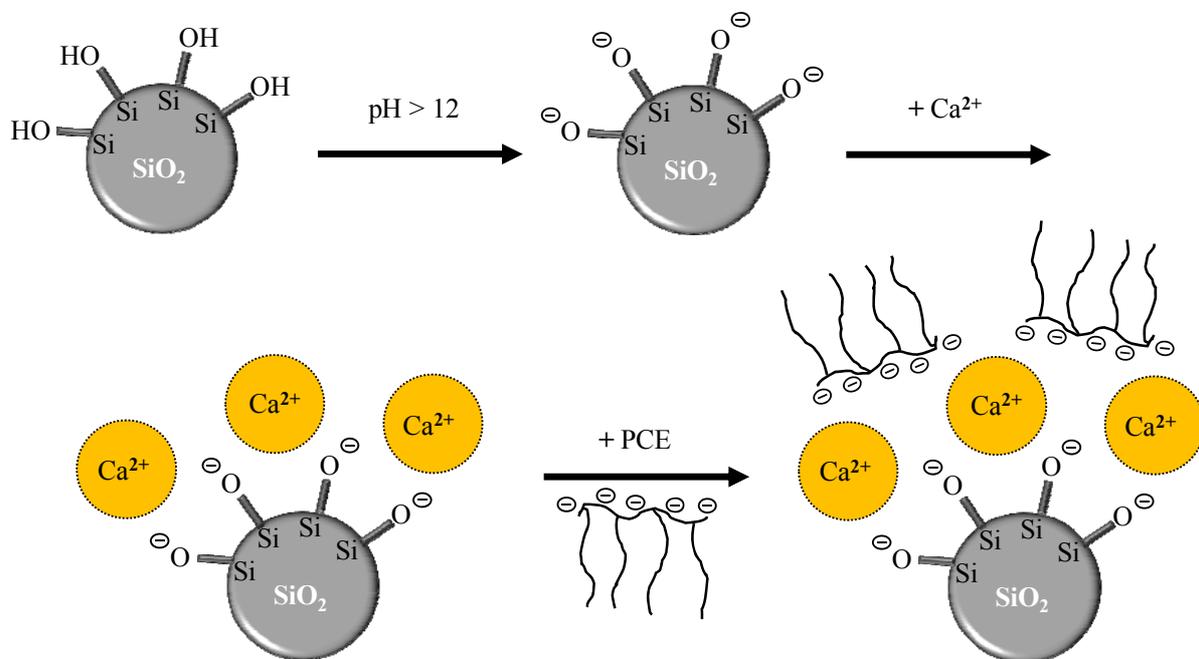
Der Einsatz zweier unterschiedlicher Silikastäube (Z + MS 1, Z + MS 2) zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Fließfähigkeit von UHPC. Silikastäube verbrauchen somit eine erhebliche Menge an Fließmittel zur Dispergierung. Wie in **Abbildung 4-30** gezeigt, kann sich die nötige Dosierung um den Faktor 3 erhöhen (4FM70). Die Oberfläche der Stäube ist dabei die maßgebliche Einflussgröße. Das Silika MS 1 verfügt laut BET-Messungen über eine Oberfläche von  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ , wohingegen das Silika MS 2 eine Oberfläche von  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  zeigt.

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, dass die Fließmittel auf der Silika-Oberfläche adsorbieren und so eine dispergierende Wirkung erzielen. Im Folgenden wird deshalb der Wirkmechanismus zur Verflüssigung von Silikastaub durch PCE-Fließmittel dargestellt. Diese Untersuchungen wurden ergänzend im Rahmen einer Diplomarbeit am Lehrstuhl für Bauchemie durchgeführt [117].

### 4.2.3 Mechanismus der Verflüssigung von Silikastaub

Silikastaub ist ein Material aus sphärischen Partikeln, die bei der Reinstsiliziumherstellung anfallen. Sie bestehen zu 98,5 M-% (MS 1), bzw. 97,9 M-% (MS 2) aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Daneben können je nach Herstellprozess geringe Mengen an Ruß (Kohlenstoffpartikel mit 20-50 nm Größe) oder Siliciumkarbid ( $\text{SiC}$ ) enthalten sein [121]. Durch diese Verunreinigungen sind manche Silikastäube grau gefärbt. Diese Beimengungen sind für das Verhalten gegenüber Fließmitteln wichtig, da auch sie Fließmittel adsorbieren können, und zwar auf Grund ihrer hohen spezifischen Oberfläche in sehr großer Menge.

Der Mechanismus der Verflüssigung von Silikastaub durch PCE-Fließmittel ins in **Abbildung 4-31** dargestellt.



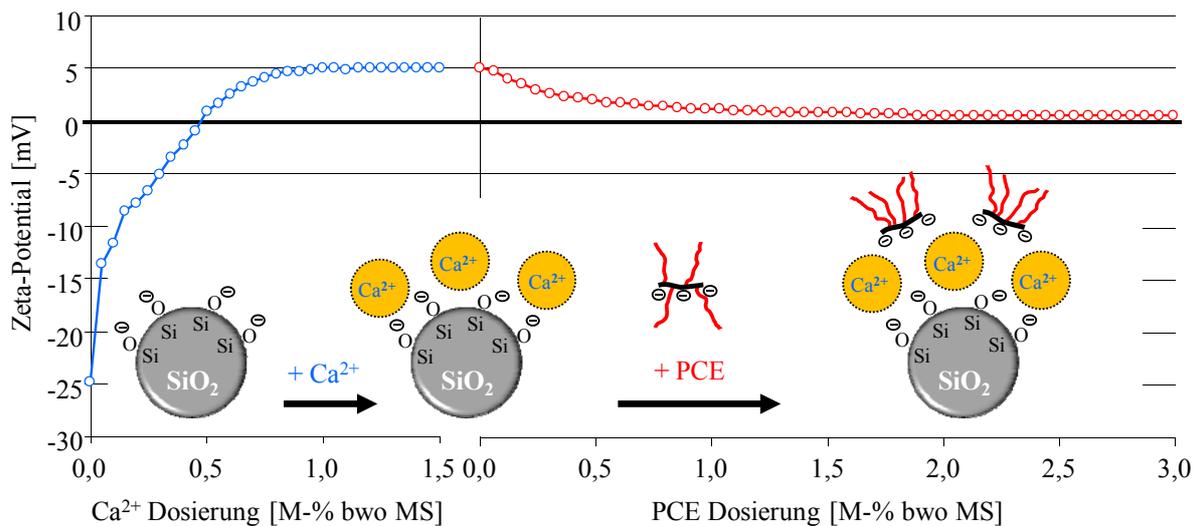
**Abbildung 4-31:** Mechanismus der Verflüssigung von Silikastaub durch PCE-Fließmittel: Deprotonierung der Silanolgruppen durch den hohen pH-Wert der Porenlösung; Adsorption von Calcium-Kationen aus der Porenlösung auf der Silikaoberfläche unter Umladung der Oberfläche; Adsorption von PCE-Fließmittel auf der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenschicht.

In Lösungen mit alkalischem pH-Wert, wie er in Bindemittelleimporenlösung (ca.  $\text{pH} = 12,5$  bis 14) vorkommt, deprotonieren die an der Oberfläche der Silikapartikel befindlichen Silanolgruppen zu Silanolatgruppen [98, 119 - 121]. Die Oberflächenladung ist damit stark negativ. Die Calcium-Kationen aus der Porenlösung adsorbieren auf der negativ geladenen Oberfläche der Partikel und umgeben sie so mit einer positiv geladenen Ionenwolke [122 - 126]. Die Fließmittel-Moleküle können auf den nun positiv geladenen Oberflächen adsorbieren [117, 127]. Die Silikastäube stellen ca. 40 bis 60 % der gesamten Oberfläche im

UHPC. Dies ist mehr als die von Zement eingebrachte Oberfläche. Somit sind hohe Mengen an Fließmittel zur Belegung der Oberfläche und damit Dispergierung dieser Partikel notwendig.

Der Ablauf dieser Prozesse erfolgt innerhalb kürzester Zeit. Die Partikeloberflächen sind wenige Sekunden nach Wasserzugabe bereits positiv geladen und können Fließmittel in erheblicher Menge durch Adsorption binden. Dies führt zu deutlich höheren Fließmitteldosierungen. Die Zeta-Potential-Untersuchungen in **Abbildung 4-32** zeigen den Verlauf der Oberflächenladung von Silikastaub-Partikeln ausgehend von einer alkalischen synthetischen Porenlösung mit  $\text{pH} = 12,2$  bei Zugabe von Calcium-Kationen sowie die Adsorption von Fließmittel-Molekülen auf der anschließend positiv geladenen Oberfläche.

Der starke Anstieg an Fließmitteldosierung zur Dispergierung von UHPC erklärt sich demnach durch Adsorption von PCE auf den Silikastaub-Partikeln [128].



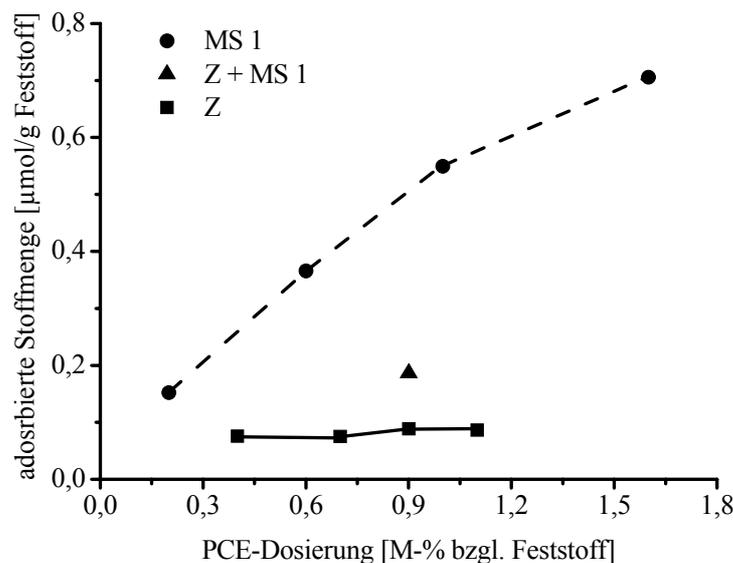
**Abbildung 4-32:** Verlauf des Zeta-Potentials von Silikastaub-Partikeln in alkalischer Lösung bei  $\text{pH} = 12,2$  (KOH) in Anwesenheit von Calcium-Kationen und bei nachfolgender Zugabe von PCE-Fließmittel 4FM34 zur Suspension [125, 126].

#### 4.2.4 Adsorption am Bindemittel

Für das Referenzfließmittel 4FM34 wurde die Adsorption an der Bindemitteloberfläche bestimmt. Eine Filtratgewinnung über Zentrifugation oder Filtration durch Anlegen von Unterdruck ist bei UHPC-Leimen nicht möglich. Für die Gewinnung des Filtrats wurde deshalb eine HTHP-Druckzelle eingesetzt. Diese Methode liefert in ausreichender Menge Filtrat, sofern der Leim fließfähig ist. Da die Filtration durch Beaufschlagen von Inertgas (Stickstoff) erfolgt, können nicht fließfähige Systeme nicht filtriert werden. Das Gas strömt

ungehindert durch das Kornhaufwerk, ohne Filtratwasser zu erzeugen. Für den Blindwert ohne Fließmittelzugabe und bei niedrigen FM-Dosierungen ergibt sich ein solches Kornhaufwerk. In ausreichender Menge kann in diesem Fall Filtrat durch Einsatz einer für sehr hohe Drücke modifizierten Leimpresse gewonnen werden. Die Bestimmung der Adsorption auf Silikastaub hingegen kann auf Grund des hohen Wasser-Silikastaub-Wertes von 1,35 aus der Referenzrezeptur (**Tabelle 2-1**) durch Filtratgewinnung mittels Zentrifugation erfolgen.

Die Angabe des Adsorptionsgrades in % führt bei UHPC zu Werten, die nicht mit der Fließwirkung korrelieren. Zusätzlich sind sie mit ca. 25 % äußerst gering. Auch eine Auftragung in mg adsorbiertes Polymer/g Zement zeigt keine Übereinstimmung. Erst durch Berechnung der adsorbierten Stoffmenge (mol) pro Gramm Bindemittel ist eine Übereinstimmung mit der Verflüssigung der Polymere gegeben. Dies ist in **Abbildung 4-33** gezeigt.



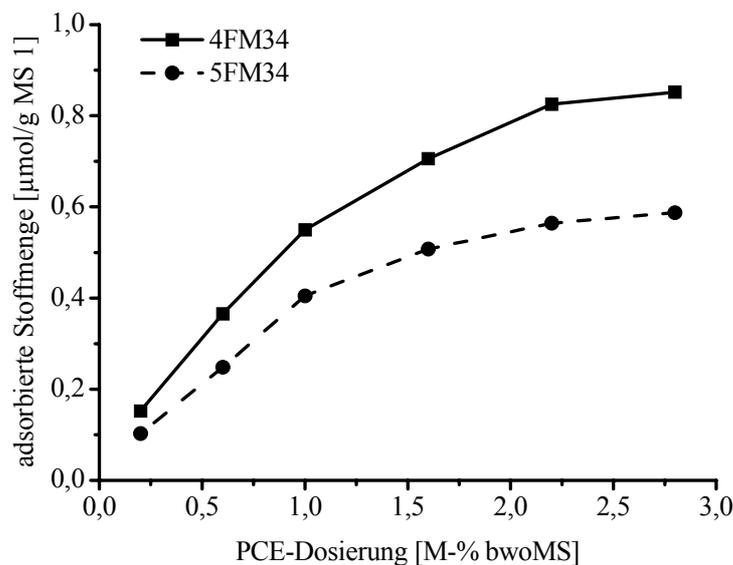
**Abbildung 4-33:** Vergleich der adsorbierten Stoffmenge des PCE-Fließmittels 4FM34 in den Systemen Z, MS 1 und Z + MS 1 in Abhängigkeit von der Dosierung, bezogen auf den jeweiligen Feststoff; angemischt mit *Waring-Blender*<sup>®</sup> und händisch.

Die am Zement adsorbierte Stoffmenge des Polymers 4FM34 beträgt  $0,08 \mu\text{mol/g}$  Zement. Sie bleibt auch bei steigender Dosierung nahezu konstant. Die Adsorption auf Silikastaub MS 1 hingegen steigt fast linear mit der Dosierung an und erreicht sehr hohe Werte von über  $0,7 \mu\text{mol/g}$  Silikastaub. Im Bindemittelsystem Z + MS 1 ist die Adsorption mit  $0,2 \mu\text{mol/g}$

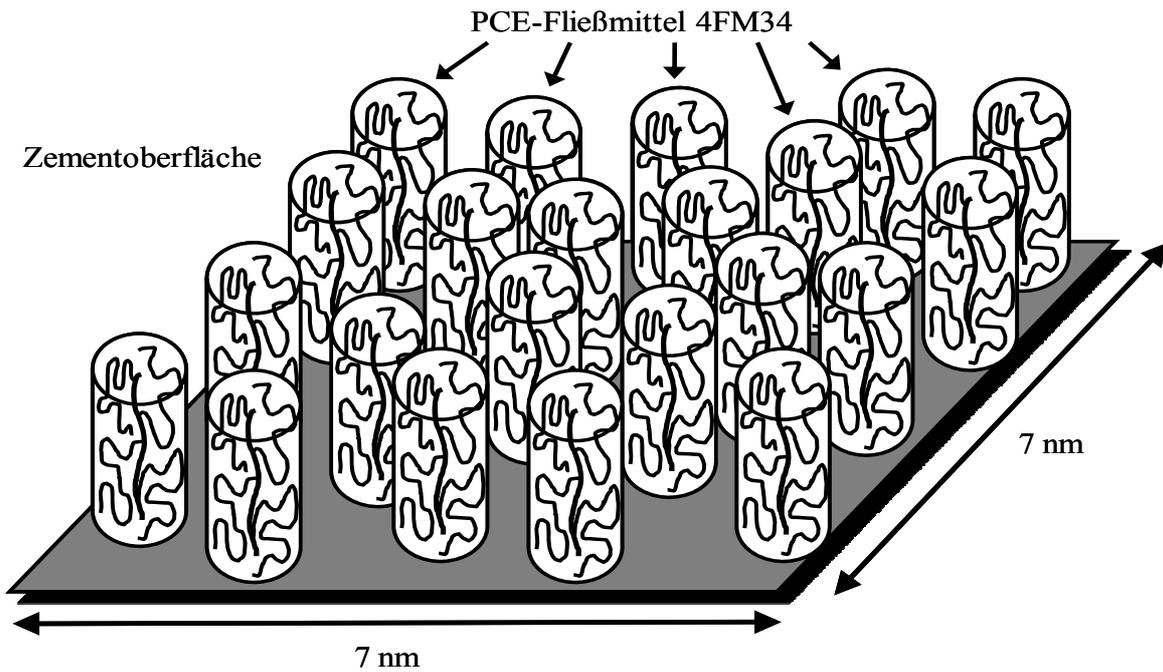
Feststoff eher gering. Hier zeigten sich der hohe Fließmittelverbrauch des Silikastaubs und die damit verbundenen Probleme der Leimverflüssigung bei Anwesenheit von Silika.

Vergleicht man nun die adsorbierten Stoffmengen von 5FM34 und 4FM34 auf Silikastaub (**Abbildung 4-34**), so zeigt sich eine höhere Adsorption für 4FM34. Dies äußert sich bei der Verflüssigung durch eine geringere Dosierung im Vergleich zu 5FM34 (**Abbildung 4-28**).

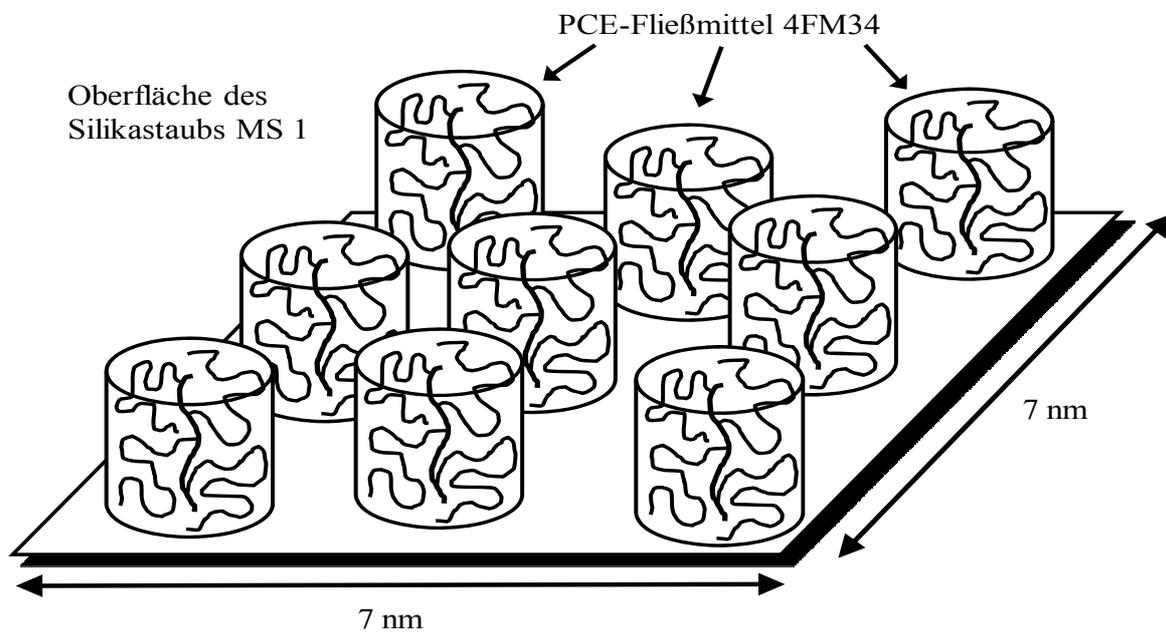
Ausschlaggebend für die Verflüssigungswirkung ist damit die Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Polymermoleküle. Um eine ungefähre Größenordnung für die Adsorption zu erhalten, kann die Anzahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Fließmittel-Moleküle berechnet werden. Für Zement ist diese Methode nur schwer möglich, da sich die Oberfläche nach Wasserzugabe kontinuierlich verändert und relativ schnell erhöht. Den Berechnungen wurde deshalb vereinfachend der anfängliche Wert von  $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$  Zement zu Grunde gelegt. Dies kann nur als Näherung gelten. Die Oberfläche vervielfacht sich innerhalb kürzester Zeit durch die Bildung der Hydrate. Die Oberflächenbelegung von Zement ist in **Abbildung 4-35** gezeigt. Hier wird deutlich, dass trotz des gering erscheinenden Adsorptionsgrades von ca. 25 % die Oberfläche dicht belegt ist. Auf Grund der Polymerarchitektur und der daraus resultierenden Lösungsstruktur ist nach SACHSENHAUSER eine „tail“-Adsorptionskonformation wahrscheinlich [76].



**Abbildung 4-34:** Vergleich der adsorbierten Stoffmengen der Fließmittel 4FM34 und 5FM34 auf der Silikaoberfläche MS1 in Abhängigkeit von der Dosierung; händisch angemischt.



**Abbildung 4-35:** Graphische Darstellung zur Belegung der Zementkornoberfläche mit 4FM34 Fließmittel-Molekülen.



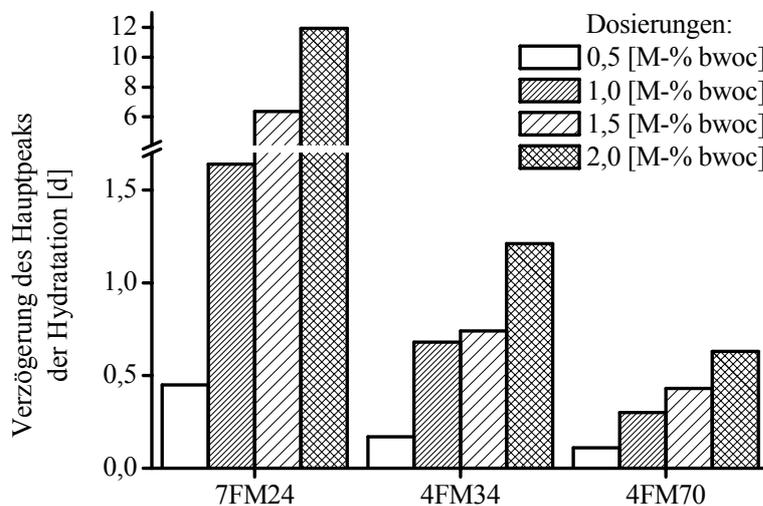
**Abbildung 4-36:** Graphische Darstellung zur Belegung der Oberfläche von Silikastaub (MS 1) mit 4FM34 Fließmittel-Molekülen.

Im Falle von Silikastaub in künstlicher Porenlösung tritt keine nennenswerte Vergrößerung der Oberfläche auf. Die Oberflächenbelegung kann somit recht genau berechnet werden (**Abbildung 4-36**). Man erkennt, dass die Silika-Oberfläche weniger dicht belegt ist als die von Zement. Die PCE-Moleküle können ihre Seitenketten stärker entfalten und sind weniger dicht gepackt adsorbiert.

#### 4.2.5 Einfluss auf die Zementhydratation

Auch hier wurde die verzögernde Wirkung der Polymere mittels Wärmekalorimetrie verfolgt. Für die Untersuchungen wurde das System Z + MS 1 bei  $w/z = 0,22$  verwendet. Das Anmischen erfolgte händisch. Der Blindwert (Leim ohne Fließmittelzugabe) wurde bei  $w/z = 0,22$  bestimmt.

Das Fließmittel 7FM24 zeigt eine drastische Verzögerung. Bei einer Dosierung von 1,5 M-% bwoc bei  $w/z$ -Wert = 0,22 wird die Hydratation um 10 Tage verzögert. Lediglich für Dosierungen unter 0,5 M-% bwoc ist die Verzögerung mit 11 Stunden noch akzeptabel (vgl. Kapitel 4.1.5).



**Abbildung 4-37:** Vergleich der verzögernden Wirkung der Fließmittel 7FM24, 4FM34 und 4FM70 bei unterschiedlichen Dosierungen; gemessen am System Z + MS 1 bei  $w/z$ -Wert von 0,22; händisch gemischt.

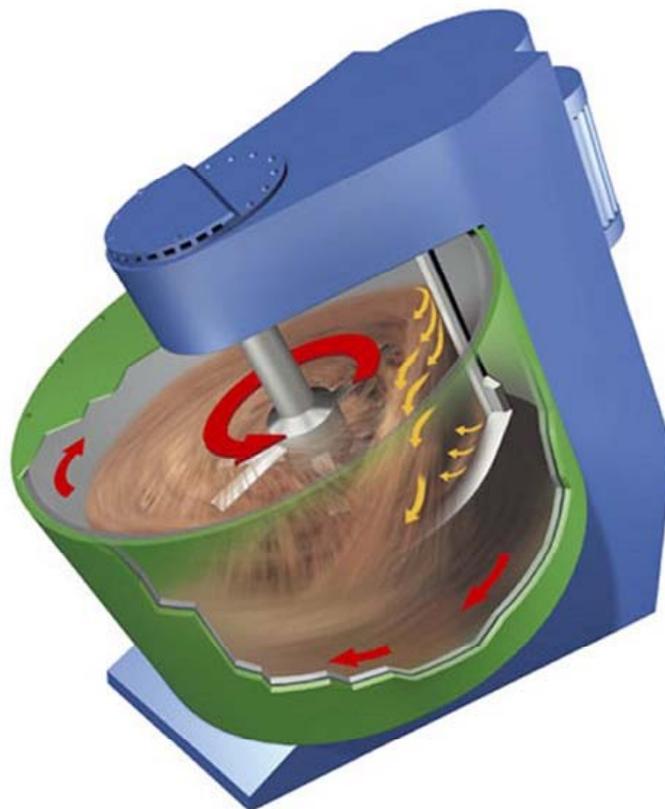
Auch das Polymer 4FM34 verzögert die Hydratation. Bei einer Dosierung von 1,5 M-% bwoc ( $w/z$ -Wert = 0,22) verlängert sich die Zementhydratation um 18 Stunden.

4FM70 verzögert die Hydratation in nur geringem Ausmaß. Bei 1,5 M-% bzw. Dosierung und  $w/z$ -Wert = 0,22 verlängert sich die Zementhydratation um 10 Stunden.

Die verzögernde Wirkung ist somit maßgeblich von der Seitenkettenlänge und dem damit verbundenen Anteil der Carboxylatgruppen abhängig. Polymere mit kurzen Seitenketten enthalten erheblich mehr Carboxylatgruppen bei gleicher Einwaage und verzögern somit stärker.

#### 4.2.6 Anwendung im UHPC-Mörtel

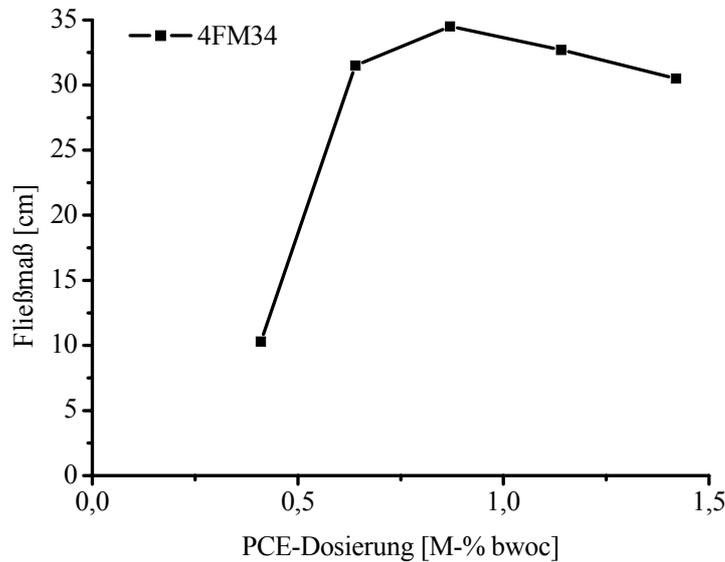
Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse im UHPC-Leim auf einen realen UHPC-Mörtel zu prüfen, wurde in einem *Eirich*-Intensivmischer UHPC mit dem Fließmittel 4FM34 ohne Zugabe von Stahlfasern entsprechend der Referenzrezeptur angemischt. Diese enthält zusätzlich zu Zement, Silikastaub MS 1, Fließmittel und Wasser die Zuschläge Quarzsand und Quarzmehl. Das Mischprinzip des Intensivmischers ist in **Abbildung 4-38** gezeigt.



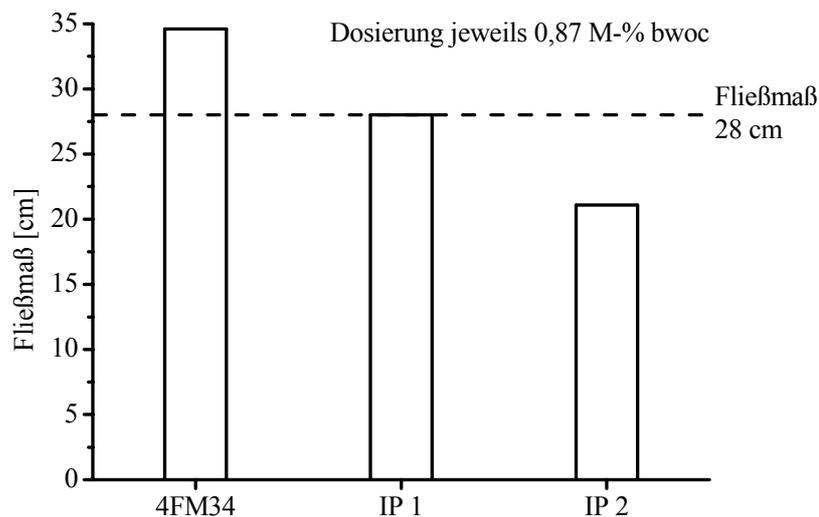
**Abbildung 4-38:** Mischprinzip eines *Eirich*-Intensivmischers zur Herstellung von UHPC-Mörtel.

Bestimmt wurden das Fließmaß aus dem HÄGERMANN-Konus, die Frischmörteltemperatur und der Luftporengehalt sowie die Rohdichte des Mörtels. Zusätzlich wurden nach 1, 3, 7, 28 und 90 Tagen die Druckfestigkeiten an Zylindern der Dimension 5 x 5 cm bestimmt.

Für gute Fließfähigkeit des UHPC ohne Stahlfasern ist ein Fließmaß von  $28 \pm 2$  cm aus dem HÄGERMANN-Konus zu erzielen. 4FM34 erreicht mit 0,87 M-% bwoc ein Fließmaß von 34,5 cm (**Abbildung 4-39**). Eine Erhöhung der Fließmittelmenge zeigt einen geringfügigen Rückgang der Fließmaße. Somit stellt 0,87 M-% bwoc die optimale Dosierung dar.

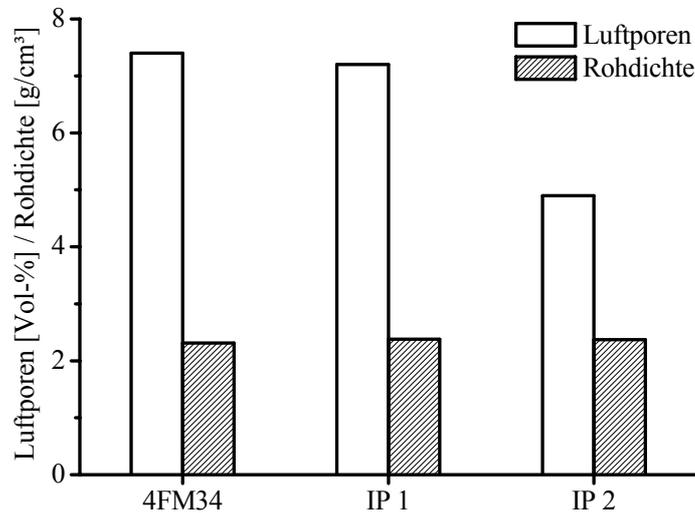


**Abbildung 4-39:** Fließmaß aus dem HÄGERMANN-Konus von 4FM34 für UHPC-Mörtel bei w/z-Wert von 0,22 in Abhängigkeit der Dosierung; angemischt im *Eirich*-Intensivmischer.

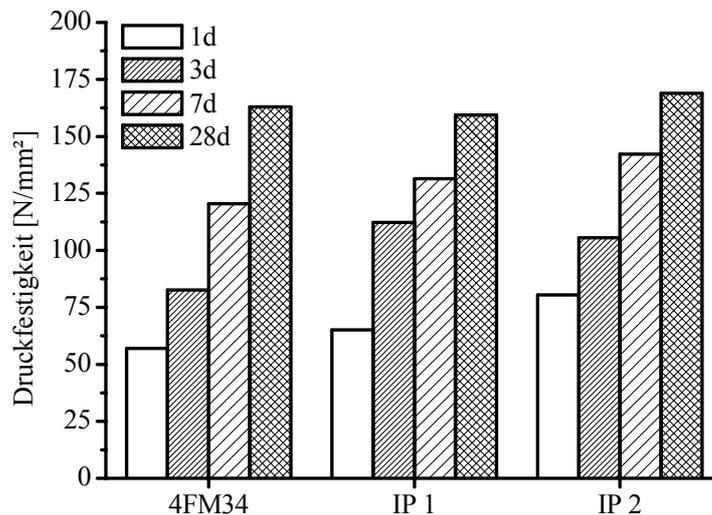


**Abbildung 4-40:** Vergleich der Fließmaße von UHPC-Mörtel aus dem HÄGERMANN-Konus nach Zusatz von 0,87 M-% bwoc Fließmittel 4FM34, IP 1 und IP 2 (w/z-Wert = 0,22); angemischt im *Eirich*-Intensivmischer.

Ein Vergleich des Referenzfließmittels 4FM34 mit den Industrieprodukten bei gleicher Dosierung zeigt unterschiedliche Fließmaße. Beide Industrieprodukte verflüssigen zum Teil erheblich weniger als 4FM34 (**Abbildung 4-40**).



**Abbildung 4-41:** Luftporengehalte und Rohdichte von UHPC-Mörteln mit den Fließmitteln 4FM34, IP 1 und IP 2 bei 0,87 M-% bwoc Dosierung und w/z-Wert von 0,22; angemischt im *Eirich*-Intensivmischer.



**Abbildung 4-42:** Druckfestigkeiten von Mörtelzylindern mit den Fließmitteln 4FM34, IP 1 und IP 2 (Dosierung 0,87 M-% bwoc) bei w/z = 0,22 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit; angemischt im *Eirich*-Intensivmischer.

Die zugehörigen Werte für den Luftporengehalt und die Rohdichte der Mischungen sind in **Abbildung 4-41** gezeigt. Das Fließmittel 4FM34 zeigt ohne Entschäumer einen mit den Industrieprodukten vergleichbaren Anteil an Luftporen. Die Rohdichte ist ebenfalls vergleichbar.

Die Druckfestigkeiten der Prüfkörper zeigen für die beiden Industrieprodukte IP 1 sowie IP 2 vergleichbare Festigkeiten. Das selbst synthetisierte Fließmittel 4FM34 weist deutlich niedrigere Festigkeiten bis zum 7. Tag auf (**Abbildung 4-42**).

Die Versuche zeigen, dass das selbst synthetisierte Fließmittel 4FM34 den kommerziellen Produkten hinsichtlich Verflüssigungswirkung überlegen, in der Frühfestigkeitsentwicklung jedoch unterlegen ist.

#### 4.2.7 Zusammenfassung

Spezielle Fließmittel auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-co-maleat sind in der Lage, UHPC auch bei w/z-Werten unter 0,22 zuverlässig zu verflüssigen. Die beste Wirksamkeit zeigt das Polymer 4FM34 mit Maleinsäure-terminierter Hauptkette. Dazu muss bei der Synthese ein 1,5-facher Überschuss an Maleinsäureanhydrid vorliegen. Dies ermöglicht eine beidseitige Terminierung der Hauptkette mit Maleinsäure. Alle weiteren Fließmittel wurden deshalb mit Maleinsäureüberschuss synthetisiert.

Für optimale Wirksamkeit sollten die Seitenketten aus 34 EO-Einheiten bestehen. Eine kürzere Seitenkette (z.B. aus 24 EO-Einheiten) führt zwar zu besserer Verflüssigung, jedoch steigt die verzögernde Wirkung des Polymers stark an. Es kann somit nicht im UHPC eingesetzt werden. PCEs mit längeren Seitenketten (70 EO-Einheiten) verflüssigen UHPC bei erheblich höheren Dosierungen, aber geringerer Verzögerung.

Die verzögernde Wirkung der Polymere ist in erster Linie von der Länge der Seitenkette abhängig. Da die Polymere nach Masse eingewogen werden, ist die Anzahl an adsorbierten Fließmittelmolekülen bei langer Seitenkette wesentlich geringer als bei kurzer Seitenkette. Somit reduziert sich die Zahl der zur Komplexbildung zur Verfügung stehenden Carboxylatgruppen drastisch. Dadurch zeigen Fließmittel mit langen Seitenketten eine geringere verzögernde Wirkung.

Dialyse der Polymere ergibt nur eine geringe Verbesserung der verflüssigenden Wirkung und kann deshalb entfallen. Das Fließmittel 4FM34 wurde im Weiteren ohne Aufreinigung eingesetzt.

Die Wirkung von 4FM34 wurde mit der kommerziell erhältlicher Produkte verglichen. Die Verflüssigungswirkung der Industrieprodukte ist bei  $w/z = 0,23$  und händischem Anmischen etwas besser. Einen UHPC mit  $w/z = 0,22$  kann jedoch nur 4FM34 zuverlässig verflüssigen.

Der Einsatz eines *Waring-Blender*<sup>®</sup> als Mischer ergibt erheblich geringere FM-Dosierungen. Hier ist die Fließwirkung von 4FM34 deutlich effektiver als die kommerzieller Produkte. Die hierbei ermittelten Dosierungen sind direkt auf den realen UHPC (Feinrezeptur ohne Stahlfasern) übertragbar. Die hohe Scherrate des *Waring-Blender*<sup>®</sup> führt zu sehr guter Dispergierung und somit Fließwirkung. Für 4FM34 sinkt die Dosierung im System Z + MS 1 von 2,3 M-% bwoc auf 0,9 M-% bwoc. Bei dieser Dosierung geht auch die verzögernde Wirkung deutlich zurück.

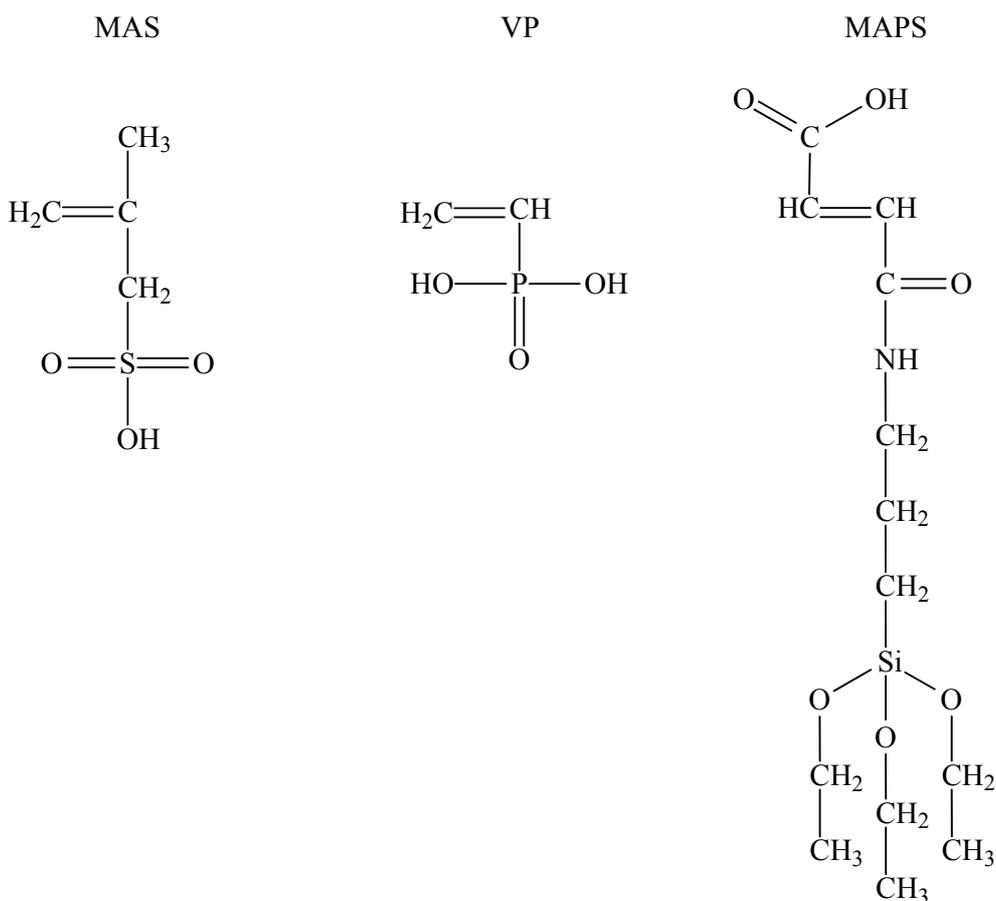
Der Fließmittelbedarf ist für UHPC sehr hoch, da zusätzlich zum Zement noch das Silika dispergiert werden muss. In alkalischen Lösungen wird die Oberfläche der Silikapartikel durch Deprotonierung zunächst negativ geladen. Darauf adsorbieren Calcium-Ionen aus der Porenlösung und erzeugen so eine positive Oberflächenladung. Diese wird von Fließmittel-Molekülen bedeckt. Dadurch steigen die im UHPC notwendigen Fließmitteldosierungen stark an. Die Umladung der Silikaoberflächen verläuft augenblicklich und kann mittels Zeta-Potential-Messung nachgewiesen werden.

Die Adsorption des Fließmittels 4FM34 auf Zement / Silikastaub MS 1-Gemisch ist mit ca. 25 % relativ gering. Ausschlaggebend ist jedoch die adsorbierte Stoffmenge (mol) pro Gramm Bindemittel. Nur so lassen sich die Ergebnisse der Fließmaßbestimmung durch die Adsorption erklären.

Auf Grund seiner insgesamt guten Wirkung wurde das PCE-Polymer 4FM34 als Referenzfließmittel für die weiteren Untersuchungen eingesetzt.

### 4.3 Modifikation der Ankergruppe im PCE

PCEs der 2. Generation besitzen vicinale Carboxylatgruppen als Ankergruppe. Ziel der folgenden Untersuchungen war, diese durch chemisch verschiedene Ankergruppen zu ergänzen bzw. zu ersetzen. Als neue Ankergruppen wurden Sulfonsäuregruppen (aus Methallylsulfonsäure), Phosphorsäuregruppen (aus Vinylphosphonsäure) und Silanolgruppen (aus Maleinsäure- $\gamma$ -Amidopropyl-triethoxysilan) gewählt. Die chemische Struktur dieser Monomere ist in **Abbildung 4-43** gezeigt.



**Abbildung 4-43:** Methallylsulfonsäure (links), Vinylphosphonsäure (Mitte) und MAPS (rechts) als Monomere mit neuartigen Ankergruppen.

Das Monomer MAPS wurde vorab durch Kondensation aus Maleinsäureanhydrid und  $\gamma$ -Aminopropyl-triethoxysilan (APS) synthetisiert. Die Reaktion ist in wenigen Stunden mit hoher Ausbeute abgeschlossen.

Bei der Synthese der Fließmittel wurde ein 1,5-facher Überschuss an Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Es erfolgte ein Einbau von 25 bzw. 33 Mol-% an MAS und VP an Stelle von MA. Dies entspricht einem Einbau von einem bzw. zwei Monomeren in die Hauptkette der Polymere. Im Falle von MAPS als Ankergruppe wurde ein Anteil von 50 Mol-% gewählt.

### 4.3.1 Polymercharakterisierung

Die Charakterisierung der Polymere erfolgte mittels GPC und Ladungstitration (**Tabelle 4-7**). Als Hauptkettenlänge werden weiterhin die Segmente angegeben. Es wurde jeweils ein Mittelwert aus Segment a und b (**Abbildung 4-45**, **Abbildung 4-49**, **Abbildung 4-53**) verwendet, d.h. die Masse eines Segmentes wurde aus dem Mittelwert der jeweiligen Ankergruppen (MA, MAS, VP, MAPS) und der Seitenkette aus 34 EO-Einheiten berechnet. Die zugehörigen Molekülarchitekturen sind in **Abbildung 4-47** gezeigt.

**Tabelle 4-7:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der synthetisierten Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

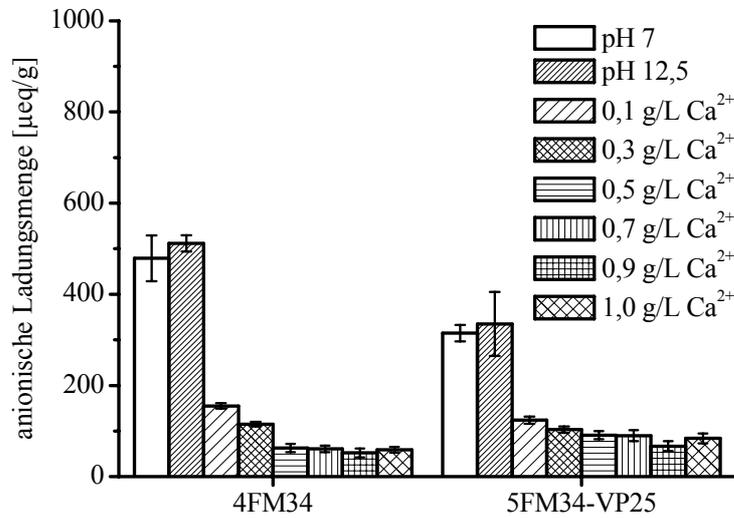
Polymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Umsatz [M-%]	Ladung [ $\mu\text{eq/g}$ ]
4FM34	6.700	14.000	2,1	57	500
4FM34-MAS25	6.000	11.000	1,9	71	900
4FM34-MAS33	6.000	9.600	1,6	73	800
5FM34-VP25	8.000	14.900	1,9	45	300
4FM34-VP33	6.800	12.800	1,9	43	900
5FM34-MAPS50	9.600	18.900	2,0	29	400
7FM34-MAPS50-dia	12.300	18.000	1,5	33	300

Bei der Synthese wurden Polymere mit einer Molekulargewichtsverteilung (PDI)  $\leq 2,1$  bei Umsätzen von 30 - 70 % erhalten.

Die anionische Ladungsmenge der Polymere in Wasser zeigt **Abbildung 4-44**. Die Ladungsmengen liegen zwischen ca. 300 und 900  $\mu\text{eq/g}$ . Das Fließmittel 5FM34-VP25 zeigt dabei eine besonders niedrige anionische Ladungsmenge, ebenso 7FM34-MAPS50-dia.

Zugabe von 0,1 g/L Calcium-Ionen bei pH = 12,5 führt zu einer Reduktion der anionischen Ladung. Ab einer Calciumkonzentration von 0,3 g/L ist kaum noch anionische Ladungsmenge messbar. Der Unterschied bezüglich anionischer Ladung durch die unterschiedlichen Ankergruppen ist bei dieser Calciummenge vernachlässigbar. Jedoch ist die

Abnahme der Ladung durch  $\text{Ca}^{2+}$  bei Polymer 5FM34-VP25 weniger stark ausgeprägt als bei 4FM34.



**Abbildung 4-44:** Vergleich der anionischen Ladungsmengen der Polymere 4FM34 und 5FM34-VP25 in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Calciumionenkonzentration bei pH = 12,5.

Der BURCHARD-Parameter und die zugehörige Lösungsstruktur nach GAY ist in **Tabelle 4-8** gezeigt.

**Tabelle 4-8:** BURCHARD-Parameter und Lösungsstruktur der Fließmittel nach GAY

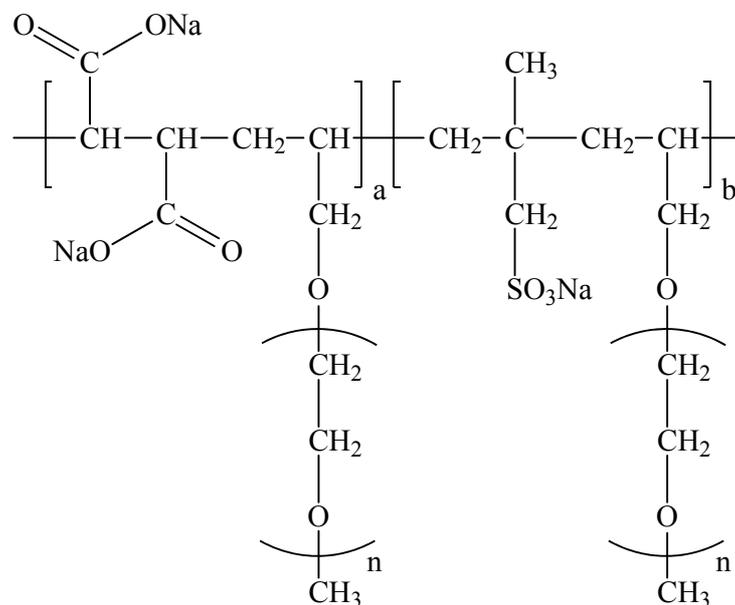
Polymer	BURCHARD-Parameter [ $R_g/R_h$ ]	Lösungsstruktur	
		nach BURCHARD	nach GAY
4FM34	1,6	Lineares, statistisches Knäuel	SBS
4FM34-MAS25	0,4	Mikrogel, globuläre Struktur	SBS
4FM34-MAS33	2,1	Lineares, statistisches Knäuel	SBS
5FM34-VP25	2,7	Steife Kette	SBS
4FM34-VP33	1,2	Durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	SBS
5FM34-MAPS50	2,6	Steife Kette	SBS
7FM34-MAPS50-dia	3,1	Steife Kette	SBS

Der Einbau geringer Mengen der zusätzlichen Monomere verändert die Lösungsstrukturen der Fließmittel nicht. Alle Polymere liegen als „stretched backbone star“ (SBS) vor.

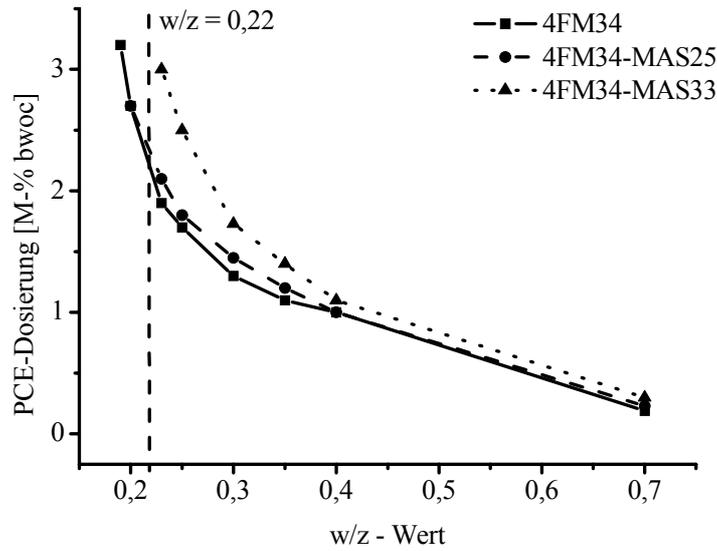
### 4.3.2 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

Zur Variation der Ankergruppe wurden zunächst 25 bzw. 33,3 Mol-% des Maleinsäureanhydrids durch Methallylsulfonsäure ersetzt. Jedes vierte bzw. dritte Segment der Hauptkette enthält somit Methallylsulfonsäure. Die chemische Struktur des resultierenden Polymers ist in **Abbildung 4-45** gezeigt.

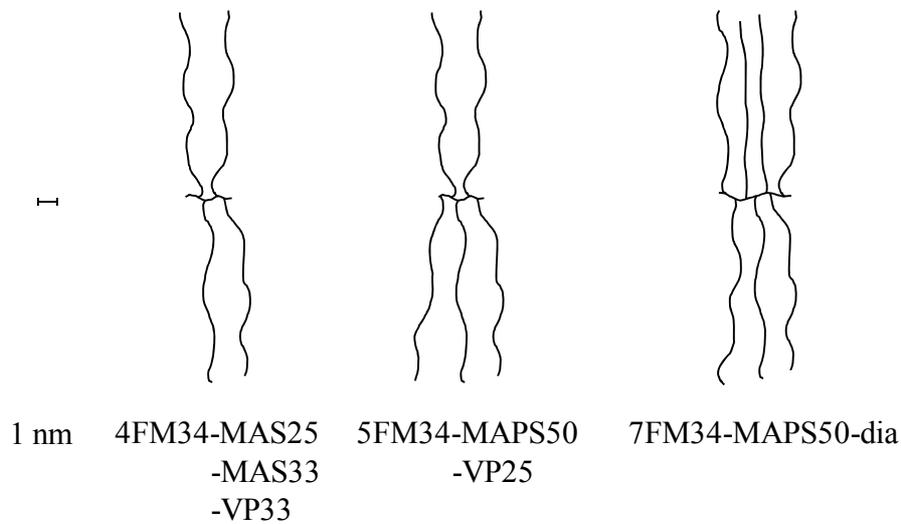
Methallylsulfonsäure kann grundsätzlich auch als Spacer zur Verringerung der Seitendichte in PCEs eingesetzt werden. Durch die gleichzeitige Reduktion der Maleinsäureanhydridmenge ist dieser Effekt hier jedoch zu vernachlässigen. Das Segment a (**Abbildung 4-45**) ist identisch zum ursprünglichen Aufbau des Referenzfließmittels. Das Segment b enthält Methallylsulfonsäure als neues, Ankergruppen tragendes Monomer. Die Abfolge ist weiterhin streng alternierend (ABAB), wobei der Einbau der Methallylsulfonsäure als Ersatz für das Maleinsäureanhydrid statistisch erfolgt. Die verflüssigende Wirkung der mit MAS modifizierten Polymere ist in **Abbildung 4-46** gezeigt.



**Abbildung 4-45:** PCE der 2. Generation mit Methallylsulfonsäure als weiterem Ankergruppen-tragenden Monomer in der Hauptkette.



**Abbildung 4-46:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten und MAS als weiterem Ankergruppen-tragenden Monomer in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.

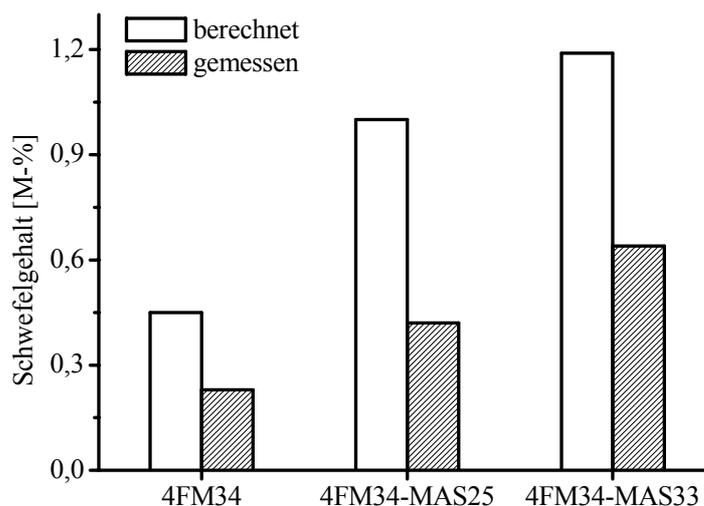


**Abbildung 4-47:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülarchitektur der untersuchten PCE-Polymere mit Seitenketten aus 34 EO-Einheiten und MAS, VP oder MAPS als weiterem, Ankergruppen-tragendem Monomer.

Sulfonsäure ist eine schwächere Ankergruppe als eine Carbonsäure. Dies zeigt sich in der höheren Dosierung bei 25 Mol-% MAS (**Abbildung 4-46**). Wird der Anteil an Sulfonsäure in der Hauptkette auf ein Drittel erhöht (33,3 Mol-% MAS), so steigt die benötigte Dosierung weiter an. Beim Einbau von MAS in die Hauptkette sinkt die Wirksamkeit des Polymers. Methallylsulfonsäure ist somit keine für UHPC-Fließmittel geeignete Ankergruppe.

Der Nachweis für den Einbau von MAS in die Hauptkette kann durch Elementaranalyse erfolgen. Dabei wird der jeweilige gewichtsmäßige Anteil eines Elements bestimmt. Für 4FM34-MAS25 und MAS33 ist der Anteil an Schwefel im Polymer charakteristisch. Der Schwefelanteil steigt mit zunehmendem Einbau von Methallylsulfonsäure an, während der Anteil der weiteren Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Natrium sich nur unwesentlich ändert. Da für die Polymerisation Ammoniumperoxodisulfat als Radikalstarter eingesetzt wird, ist pro Polymer noch ein Schwefelatom dem Starterradikal zuzuordnen, welches in die Polymerkette statistisch eingebaut ist.

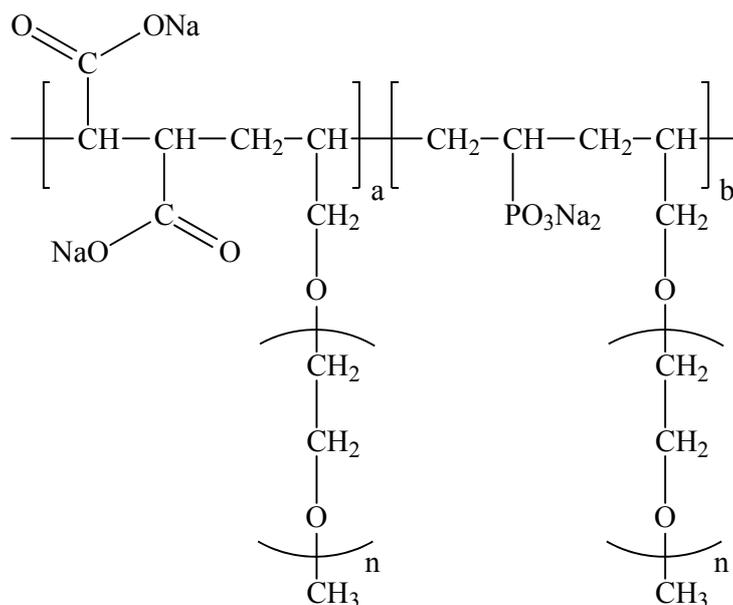
Für die Berechnung wurde die Anzahl der einzelnen Elemente (hier C, H, O, S, Na) mit der jeweiligen Molmasse des Elements multipliziert und mit der Gesamtmasse des Moleküls (aus  $M_n$  der GPC-Messung) ins Verhältnis gesetzt. Der resultierende Elementgehalt wird in M-% angegeben.



**Abbildung 4-48:** Schwefelgehalt in [M-%] der Polymere 4FM34, 4FM34-MAS25 und 4FM34-MAS33, berechnet aus GPC-Daten und Elementaranalyse.

Wie **Abbildung 4-48** zeigt, sind die gemessenen Schwefelanteile geringer als die berechneten, was zum Teil auf die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode zurückzuführen ist (üblicherweise  $\pm 0,5$  M-%). Der Anstieg der Schwefelmenge in den Polymeren ist jedoch deutlich erkennbar. Da für die Elementaranalyse dialysierte Lösungen eingesetzt wurden, die keinerlei Restmonomer mehr beinhalten, ist der Einbau von Methallylsulfonsäure qualitativ bestätigt.

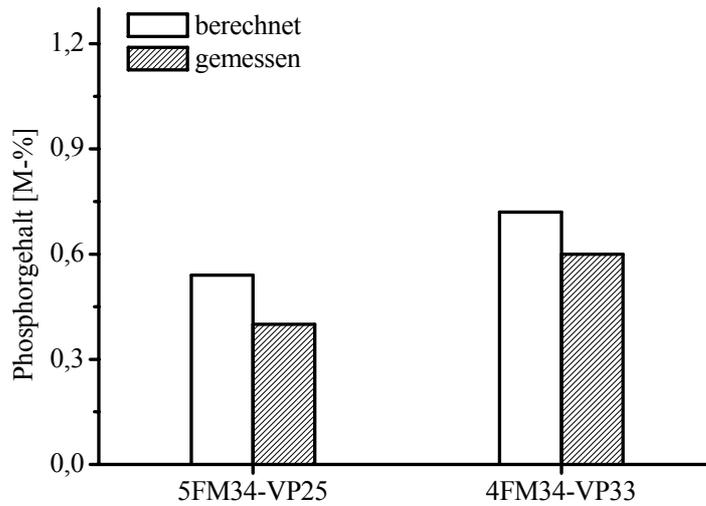
Als weitere Modifikation wurde Vinylphosphonsäure in die Hauptkette einpolymerisiert. VP stellt eine stärkere Ankergruppe als Carbonsäure dar. Auch hier erfolgte ein Ersatz von 25 Mol-% bzw. 33,3 Mol-% des Maleinsäureanhydrids durch Vinylphosphonsäure. Damit enthält jedes vierte bzw. dritte Segment der Hauptkette Vinylphosphonsäure. **Abbildung 4-49** zeigt die chemische Struktur der mit Vinylphosphonsäure modifizierten Polymere. Die Anordnung der Segmente a und b erfolgt statistisch, die Anordnung von Ankergruppe zu Seitenkette streng alternierend (ABAB).



**Abbildung 4-49:** PCE der 2. Generation mit Vinylphosphonsäure als weiterem Ankergruppen-tragenden Monomer in der Hauptkette.

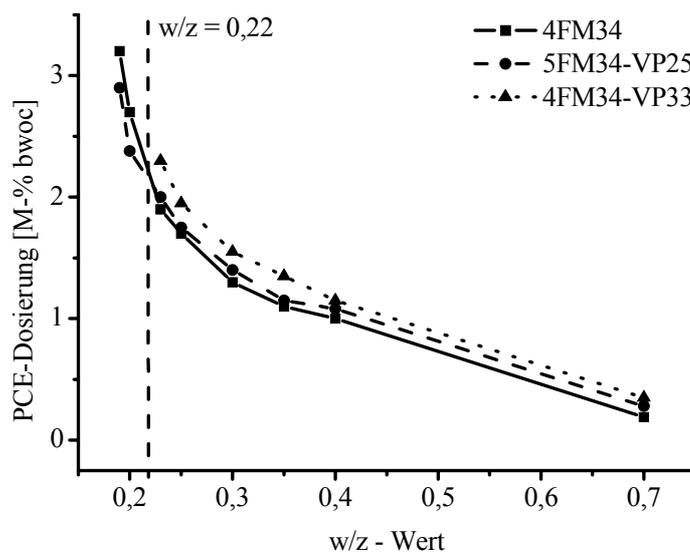
Auch hier kann der Nachweis für den Einbau von VP in die Hauptkette durch Elementaranalyse erfolgen. Für 5FM34-VP25 und -VP33 ist der Anteil an Phosphor im Polymer relevant, da er mit zunehmendem Anteil an Vinylphosphonsäure steigt, während der Anteil der anderen Elemente nahezu unverändert bleiben sollte.

Wie **Abbildung 4-50** zeigt, sind die gemessenen Phosphoranteile etwas geringer als die berechneten, was unter anderem auf die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode zurückzuführen ist. Der Anstieg der Phosphormenge in den Polymeren ist jedoch deutlich erkennbar. Da für die Elementaranalyse dialysierte Lösungen eingesetzt wurden, die keinerlei Restmonomer mehr beinhalten, ist der Einbau von Phosphonsäure in die Hauptkette des Polymers qualitativ bestätigt.



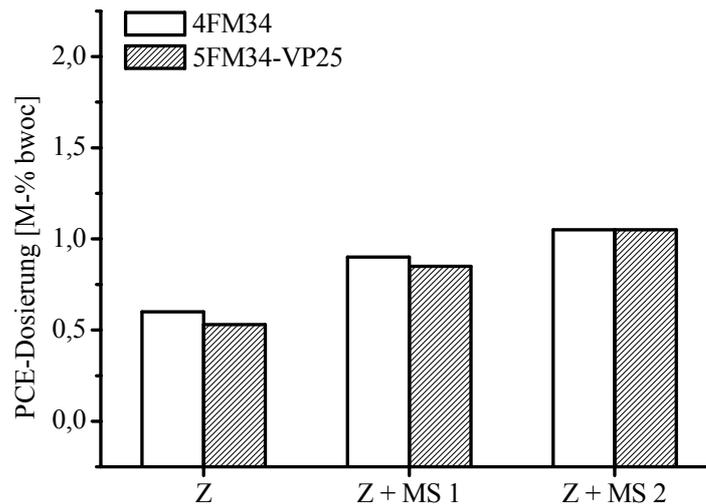
**Abbildung 4-50:** Phosphoranteil in [M-%] der Polymere 5FM34-VP25 und 4FM34-VP33, berechnet aus GPC-Daten und Elementaranalyse.

Der Einbau von VP in die Hauptkette führt bei 25 Mol-% Ersatz zu einem sehr wirksamen Polymer. Für sehr kleine  $w/z$ -Werte sinkt die Dosierung gegenüber dem unmodifizierten Polymer um ca. 10 %. Ein vermehrter Einbau von VP hingegen führt zu keiner weiteren Verbesserung der Wirksamkeit. Mit diesem Polymer ist nur eine Verflüssigung bis zu  $w/z = 0,23$  möglich (**Abbildung 4-51**).



**Abbildung 4-51:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 34 EO-Einheiten und VP als weiterem Ankergruppen-tragenden Monomer in Abhängigkeit vom  $w/z$ -Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.

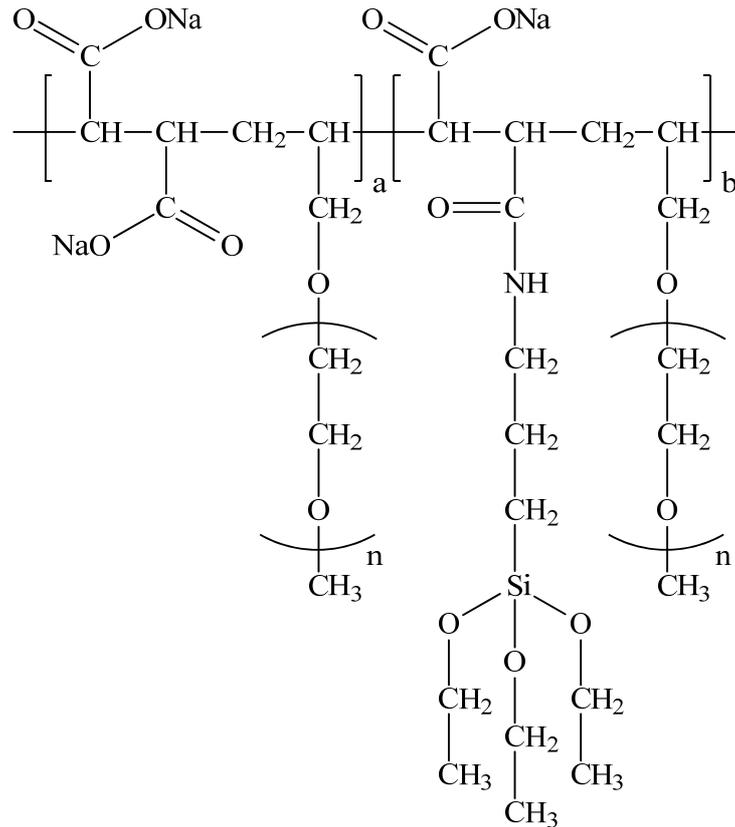
Der Einsatz des *Waring-Blender*<sup>®</sup> bestätigt die gute Verflüssigungswirkung von 5FM34-VP25 (**Abbildung 4-52**). Die Wirksamkeit ist jedoch praktisch vergleichbar mit der von 4FM34. Vinylphosphonsäure kann somit zur Modifizierung von UHPC-Fließmitteln grundsätzlich eingesetzt werden. Der hohe Monomerpreis macht einen Einsatz jedoch unwirtschaftlich.



**Abbildung 4-52:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für 4FM34 und 5FM34-VP25 für die Systeme Zement, Zement mit Silikastaub MS 1 und Zement mit Silikastaub MS 2 bei w/z-Wert von 0,22 des UHPC-Leims; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Als weitere Modifikation wurde Maleinsäureanhydrid mit  $\gamma$ -Aminopropyl-triethoxysilan verestert. Das resultierende Monomer ersetzte Maleinsäureanhydrid zu 50 Mol-%. Nach Hydrolyse der Triethoxysilangruppen zum Silanol ermöglicht MAPS die Ausbildung einer kovalenten Bindung des Polymers zur Bindemitteloberfläche durch Si-O-Si-Bindungen. Die Wirkung von MAPS in Fließmitteln der 1. und 2. Generation wurde von WITT eingehend untersucht [129].

Die chemische Struktur dieses Fließmittels ist in **Abbildung 4-53** gezeigt. Die Anordnung der Segmente a und b erfolgt ebenfalls statistisch, die Anordnung von Ankergruppe zu Seitenkette ist streng alternierend. Da MAPS und MA zu je 50 Mol-% als Monomere eingesetzt wurden, enthält statistisch jedes zweite Segment MAPS als Ankergruppen tragendes Monomer.

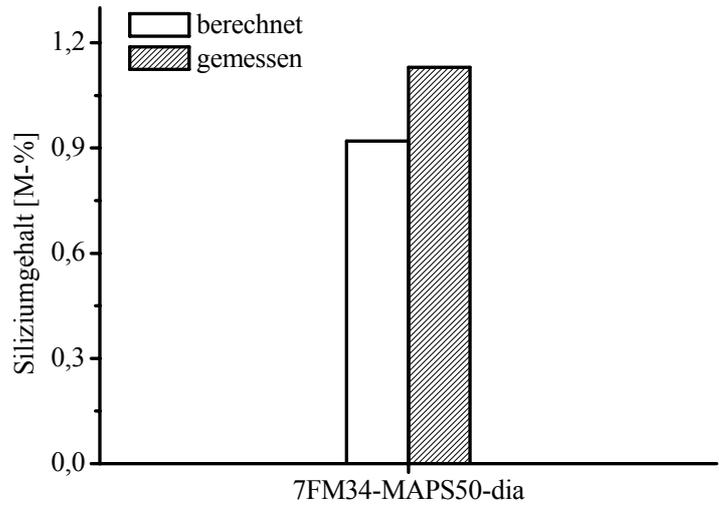


**Abbildung 4-53:** PCE der 2. Generation mit MAPS als weiterem Ankergruppen-tragenden Monomer in der Hauptkette.

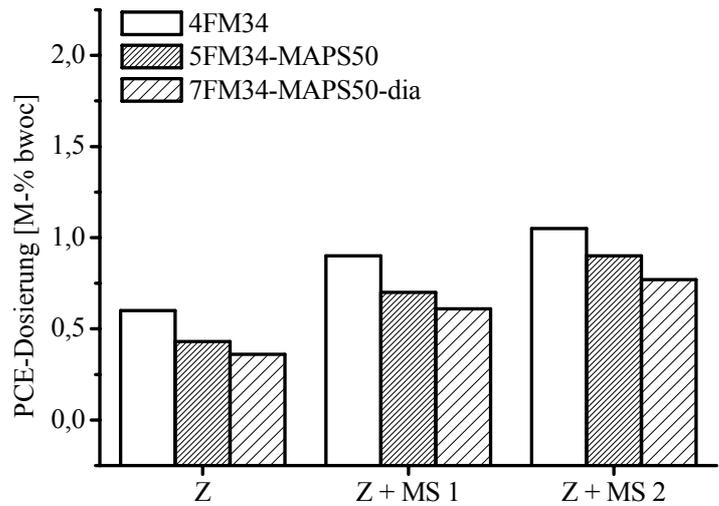
Der Nachweis für den Einbau von MAPS in die Hauptkette kann durch Elementaranalyse erfolgen. Für 7FM34-MAPS50-dia ist der Anteil an Silicium im Polymer relevant. Der Siliziumanteil steigt mit zunehmendem Einbau von MAPS an, während der Anteil der weiteren Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Natrium sich nur unwesentlich ändert (**Abbildung 4-54**).

Der gemessene Siliziumanteil ist etwas höher als der berechnete, was auf die Ungenauigkeit der Bestimmungsmethode zurückzuführen ist ( $\pm 0,3 \text{ M-\%}$ ). Da für die Elementaranalyse eine dialysierte Lösung eingesetzt wurde, die keinerlei Restmonomer mehr beinhaltet, ist der Einbau von MAPS in die Hauptkette des Polymers bestätigt.

5FM34-MAPS50 zeigt eine bessere Verflüssigungswirkung als das Referenzpolymer 4FM34, insbesondere nach Dialyse (**Abbildung 4-55**). Die Dosierung ist abhängig vom untersuchten System um 20-30 % geringer als beim Referenzpolymer. Das MAPS-modifizierte Polymer zeigt zudem eine vergleichbare Silikavertäglichkeit. Der Einsatz von mit MAPS modifizierten Polymeren zur Verflüssigung von UHPC ist somit trotz zweistufiger Synthese attraktiv.



**Abbildung 4-54:** Siliziumanteil in [M-%] des Polymers 7FM34-MAPS50-dia berechnet, aus GPC-Daten und Elementaranalyse.



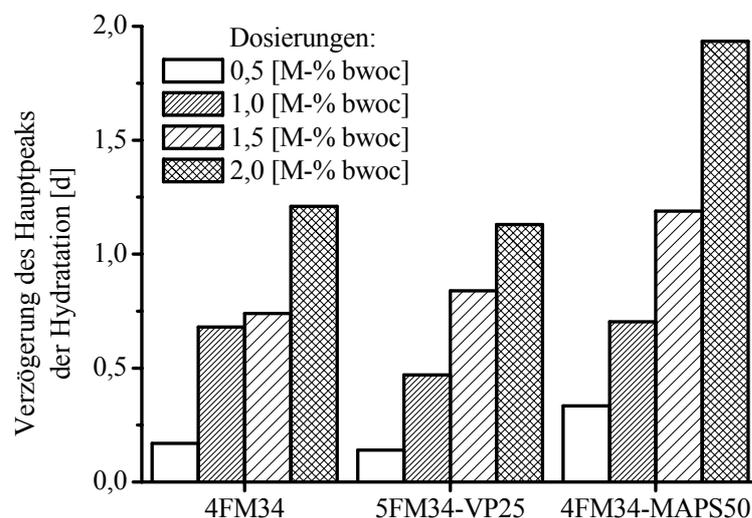
**Abbildung 4-55:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für 4FM34 5FM34-MAPS50 und 7FM34-MAPS50-dia für die Systeme Zement, Zement mit Silikastaub MS 1 und Zement mit Silikastaub MS 2 bei w/z-Wert von 0,22 des UHPC-Leims; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

### 4.3.3 Einfluss auf die Zementhydratation

Der Einbau von MAS in die Hauptkette reduziert die verzögernde Wirkung um bis zu 30 %. Dies ist auf geringere Calciumkomplexierung zurückzuführen.

Ebenso zeigt das VP-modifizierte Fließmittel bis zu einer Dosierung von 1 M-% bzw. eine Verringerung der Verzögerung um ca. 20 %. Bei höheren Dosierungen ist eine mit dem Referenzfließmittel vergleichbare Verzögerung zu beobachten (**Abbildung 4-56**).

Eine Modifikation durch MAPS führt ab einer Dosierung von 1,5 M-% bzw. zu einer deutlicheren Verzögerung der Hydratation. MAPS behindert den Wasserzutritt zur Oberfläche des Bindemittels erheblich. Da die FM-Dosierung durch MAPS gesenkt werden kann, ist die Verzögerung jedoch vergleichbar mit derjenigen des Referenzfließmittels.



**Abbildung 4-56:** Vergleich der Verzögerung der Hydratation durch die Fließmittel 4FM34, 5FM34-VP25 und 4FM34-MAPS50 bei unterschiedlichen Dosierungen; gemessen am System Z + MS 1 bei w/z-Wert von 0,22; händisch gemischt.

### 4.3.4 Zusammenfassung

Fließmittel der 2. Generation adsorbieren mit den vicinalen Carboxylatgruppen der Maleinsäure auf der Bindemitteloberfläche und dispergieren die Partikel hauptsächlich durch den sterischen Effekt der Seitenketten. Ersetzt man 25 Mol-% bzw. 33,3 Mol-% der Maleinsäure in diesen Polymeren durch Methallylsulfonsäure, so reduzieren sich Adsorption und damit Fließwirkung auf Grund der reduzierten Wechselwirkung mit Calcium-Kationen. Der Einsatz von MAS als Ankergruppe für im UHPC wirksame Fließmittel empfiehlt sich

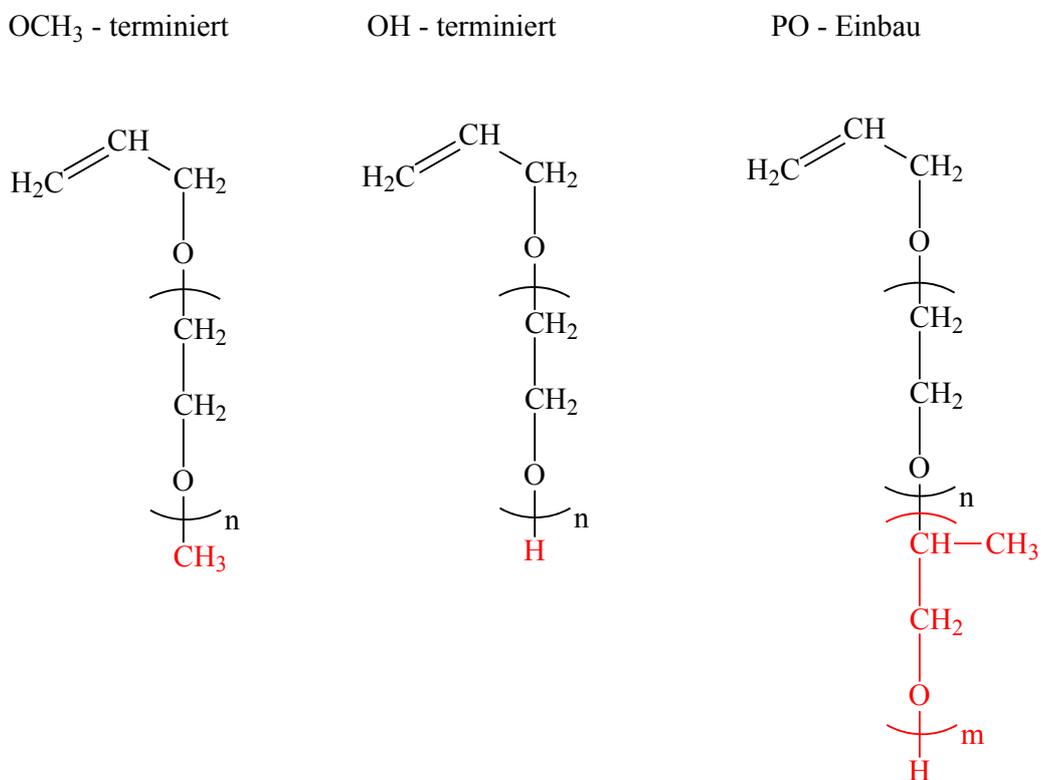
deshalb nicht. Da MAS Calciumionen weniger stark komplexiert, sinkt die verzögernde Wirkung des Polymers um ca. 30 %.

Vinylphosphonsäure zeigt bei Einbau von 25 Mol-% VP eine etwas erhöhte Wirksamkeit im Fließmaß-Test. Wird der Anteil an VP auf 33,3 Mol-% erhöht, so reduziert sich die Wirksamkeit. Der Einbau von VP führt zu einer Reduktion der verzögernden Wirkung bei Dosierungen unterhalb 1 M-% bwoc. Die Silikavertäglichkeit der modifizierten Polymere ist vergleichbar mit der des Referenzfließmittels 4FM34. VP als Ankergruppe ist prinzipiell für UHPC-Fließmittel geeignet, auf Grund der hohen Kosten für dieses Monomer ist sein Einsatz auf Grund des begrenzten Vorteils jedoch nicht sinnvoll.

Wird Maleinsäure- $\gamma$ -Amidopropyl-triethoxysilan in die Hauptkette eingebaut (50 Mol-%), zeigt sich eine wesentliche Verbesserung der Wirksamkeit im Vergleich zu 4FM34. Die Silikaverträglichkeit ist vergleichbar zu der von 4FM34. MAPS-modifizierte Polymere sind in der Lage, kovalente Bindungen zur Bindemitteloberfläche auszubilden. Dies führt zu einer stärkeren Bindung an die Oberfläche und somit zu einer besseren Dispergierung der Partikel. Ungünstig ist, dass die Verzögerung ab einer Dosierung von 1,5 M-% bwoc stark ansteigt. Da bei diesem Fließmittel jedoch niedrige Dosierungen zur Verflüssigung ausreichen, ist eine rasche Hydratation gewährleistet. MAPS stellt demnach eine gute Alternative zum bisher eingesetzten Monomer Maleinsäureanhydrid dar.

#### 4.4 Modifizierung der PCE-Seitenkette

Der Großteil der Allylether-PCEs trägt eine Methoxygruppe als Terminus der Seitenkette. Ziel der folgenden Untersuchungen war es, die Methoxy-Terminierung der Seitenketten durch Hydroxygruppen zu ersetzen um den Einfluss der Seitenketten-Terminierung auf die Verflüssigungswirkung zu ermitteln. Des Weiteren wurden EO-Einheiten in der Seitenkette durch hydrophobere Propylenoxid (PO)-Einheiten ersetzt. Auf diese Weise kann der Einfluss der Seitenketten-Hydrophilie auf den sterischen Anteil des Wirkmechanismus untersucht werden. Eine weniger hydrophile Seitenkette sollte die sterische Abstoßung der Seitenketten untereinander erhöhen. **Abbildung 4-57** zeigt die chemischen Strukturen der modifizierten Seitenketten.



**Abbildung 4-57:** Methoxy-terminierter PEO-Allylether (links), Hydroxy-terminierter PEO-Allylether (Mitte) und Hydroxy-terminierter Allylether mit EO- und PO-Einheiten in der Seitenkette (rechts).

Die Seitenkette der PCEs 2. Generation wird von einem Allylether geliefert, an den Ethylen- bzw. Propylenoxid-Einheiten über eine Etherbindung verknüpft sind.

Die Anzahl der EO- bzw. PO-Einheiten ist beliebig variierbar. Polyglykole mit unterschiedlichen Molgewichten werden durch kontrollierten Abbruch der Druckgaspolymerisation von Ethylenoxid bzw. einem Gemisch aus EO und PO hergestellt. Anschließend erfolgt die Veretherung der Polyglykole mit Allylalkohol. Der Einbau von EO

und PO im Polyglykol erfolgt statistisch. Der Anteil an PO wird durch das Monomerverhältnis zu Beginn der Druckgaspolymerisation eingestellt.

Ein hoher Anteil an PO kann zu Löslichkeitsproblemen führen. Da die Fließmittel in wässriger Lösung eingesetzt werden, muss eine gute Wasserlöslichkeit gegeben sein. Somit kann der PO-Anteil in der Seitenkette nur auf maximal 40 Mol-% erhöht werden. Für eine Seitenkette mit 20 Mol-% PO ist jede fünfte Einheit ein Propylenoxid-Baustein. Erhöht man den Anteil auf 40 Mol-%, so enthält die Seitenkette an zwei von fünf Positionen eine Propylenoxid-Einheit.

Der Terminus dieser Ketten ist eine Hydroxygruppe, die durch erneute Veretherung in eine Methoxygruppe überführt werden kann.

Die ebenfalls mögliche Kombination unterschiedlicher Seitenkettenlängen innerhalb eines Polymers wurde hier nicht untersucht.

Bei der Synthese der Fließmittel wurde generell ein 1,5-facher Überschuss an Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

Die Synthese der Fließmittel mit Hydroxy-terminierter Seitenkette verlief analog zur Herstellung der Polymere mit methoxylierter Terminierung. Jedes Segment besteht aus einem Molekül Maleinsäure als Ankergruppe und einem Allylether mit einer definierten Anzahl (hier  $n = 24$ , **Abbildung 4-59**) an EO-Einheiten in der Seitenkette. Die Abfolge der Monomere ist weiterhin streng alternierend (ABAB). Die Molekülarchitekturen sind in **Abbildung 4-61** gezeigt.

Die Synthese der Fließmittel mit PO-modifizierter Seitenkette verläuft analog zur Herstellung der Polymere mit Seitenketten, die ausschließlich EO-Einheiten enthalten.

Im ersten Schritt wurden 20 Mol-% der EO-Einheiten durch PO-Einheiten ersetzt. Somit ist statistisch jedes fünfte Molekül der Seitenkette aus PO. Das Verhältnis  $n : m$  (**Abbildung 4-62**) beträgt  $4 : 1$ . Der Effekt des PO-Einbaus wurde für vier verschiedene Seitenketten aus 10, 24, 34 und 52 EO- und PO-Einheiten untersucht. Alle Seitenketten sind Hydroxy (OH)-terminiert. Die chemische Struktur dieser Fließmittel ist in **Abbildung 4-62** gezeigt, die Molekülgestalten in **Abbildung 4-63**.

Wird der Anteil an PO in der Seitenkette auf 40 Mol-% erhöht, so ist statistisch jedes zweite bzw. dritte Molekül der Seitenkette Propylenoxid. Das Verhältnis  $n : m$  beträgt  $1,5 : 1$  (**Abbildung 4-62**). Der Effekt des PO wurde ebenfalls für vier verschiedene Seitenketten aus

10, 24, 34 und 45 EO-/PO-Einheiten untersucht. Alle Seitenketten sind ebenfalls Hydroxy (-OH)-terminiert. Die chemische Struktur dieser Fließmittel ist in **Abbildung 4-62** gezeigt.

#### 4.4.1 Polymercharakterisierung

Die Charakterisierung der Polymere erfolgte mittels GPC und Ladungstitration (**Tabelle 4-9**).

Bei der Synthese wurden Polymere mit einer Molekulargewichtsverteilung (PDI) von  $\leq 2,1$  bei Umsätzen von 30 - 70 % erhalten.

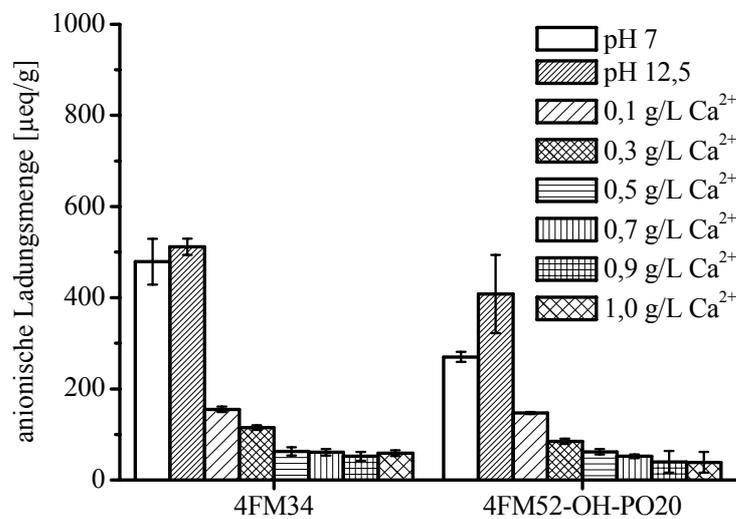
**Tabelle 4-9:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der synthetisierten Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

Polymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Umsatz [M-%]	Ladung [ $\mu\text{eq/g}$ ]
4FM34	6.700	14.000	2,1	57	500
7FM24	7.600	15.000	2,0	64	800
7FM24-OH	7.200	14.200	2,0	65	600
9FM10-OH-PO20	4.700	9.600	2,1	67	300
5FM24-OH-PO20	5.500	10.900	2,0	49	400
4FM34-OH-PO20	7.000	12.800	1,8	47	300
4FM52-OH-PO20	9.400	15.500	1,7	41	300
9FM10-OH-PO40	5.000	9.700	1,9	65	400
4FM24-OH-PO40	5.300	10.300	1,9	47	300
3FM34-OH-PO40	6.100	11.200	1,8	40	300
4FM45-OH-PO40	8.400	12.600	1,5	30	300

Die anionische Ladungsmenge der Polymere liegt im Bereich von ca. 300 bis 800  $\mu\text{eq/g}$ . Das Fließmittel 4FM52-OH-PO20 zeigt die niedrigste anionische Ladungsmenge, da die ladungstragenden Carboxylatgruppen auf Grund der längeren und durch PO-Einbau schwereren Seitenkette gewichtsmäßig einen kleineren Anteil am Polymer stellen, als dies zum Beispiel bei 4FM34 der Fall ist. **Abbildung 4-58** zeigt exemplarisch die anionische

Ladungsmenge dieser zwei Polymere bei nativem pH-Wert (ca. pH = 7), deprotoniert bei pH = 12,5 und bei ansteigender Calciumkonzentration jeweils bei pH = 12,5.

Die Zugabe von 0,1 g/L Calcium-Kationen (als CaCl<sub>2</sub>) bei pH = 12,5 führt zu einer Verringerung der anionischen Ladung. Ab einer Calciumkonzentration von 0,3 g/L ist kaum noch eine anionische Ladungsmenge messbar. Ein Unterschied bezüglich der anionischen Ladung durch die unterschiedliche Seitenkettenlänge (Faktor 1,5) ist bei dieser Calciumionenkonzentration nicht mehr erkennbar. Die anionische Ladung der Polymere unterscheidet sich im Bindemittelleim nur unwesentlich voneinander.



**Abbildung 4-58:** Vergleich der anionischen Ladungsmenge der Polymere 4FM34 und 4FM52-OH-PO20 in Abhängigkeit von pH-Wert und Calciumionenkonzentration bei pH = 12,5.

In **Tabelle 4-10** sind die BURCHARD-Parameter der einzelnen Polymere sowie die Lösungsstrukturen nach GAY angegeben.

Die Lösungsstruktur nach BURCHARD zeigt für alle Polymere mit Ausnahme des Referenzfließmittels 4FM34 (lineares, statistisches Knäuel) steife Ketten. Nach GAY ist die Lösungsstruktur der Polymere überwiegend „stretched backbone star“ (SBS) mit Ausnahme von 9FM10-OH-PO20 und 9FM10-OH-PO40, welche die Lösungsstruktur „stretched backbone worm“ (SBW) aufweisen.

**Tabelle 4-10:** BURCHARD-Parameter und Lösungsstruktur der Fließmittel nach GAY

Polymer	BURCHARD-Parameter $[R_g/R_h]$		Lösungsstruktur	
		nach BURCHARD		nach GAY
4FM34	1,6	Lineares, statistisches Knäuel		SBS
7FM24	2,8	Steife Kette		SBS
7FM24-OH	2,7	Steife Kette		SBS
9FM10-OH-PO20	4,1	Steife Kette		SBW
5FM24-OH-PO20	5,5	Steife Kette		SBS
4FM34-OH-PO20	3,2	Steife Kette		SBS
4FM52-OH-PO20	4,0	Steife Kette		SBS
9FM10-OH-PO40	3,7	Steife Kette		SBW
4FM24-OH-PO40	3,5	Steife Kette		SBS
3FM34-OH-PO40	3,9	Steife Kette		SBS
4FM45-OH-PO40	2,6	Steife Kette		SBS

#### 4.4.2 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

Die Synthese eines Fließmittels mit Hydroxy-terminierter Seitenkette verläuft analog zur Herstellung der Polymere mit methoxylierter Terminierung. Die schematischen Strukturen sind in **Abbildung 4-59** gezeigt.

Für Polymere mit 24 EO-Einheiten ergibt die Variation der Endgruppe einer Seitenkette von methoxyliert ( $-O-CH_3$ ) zu hydroxyliert ( $-OH$ ) einen Unterschied in der verflüssigenden Wirkung.

Für w/z-Werte über 0,30 zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in der Wirksamkeit. Bei w/z-Werten unter 0,30 verflüssigen Methoxy-terminierte Seitenketten jedoch etwas effektiver (**Abbildung 4-60**).

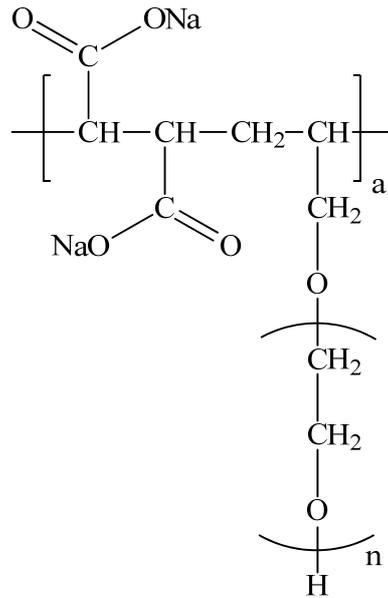


Abbildung 4-59: Chemische Struktur des synthetisierten Allylether-PCEs mit Hydroxy-terminierter Seitenkette.

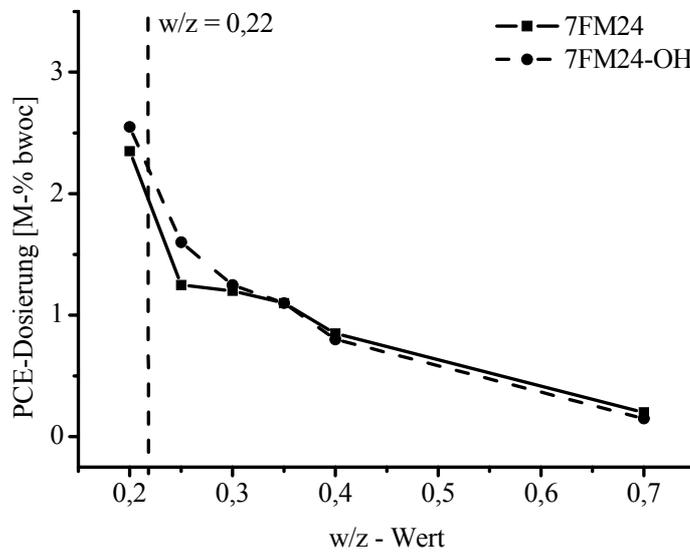
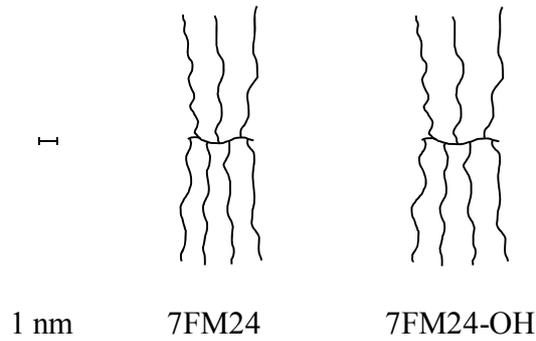
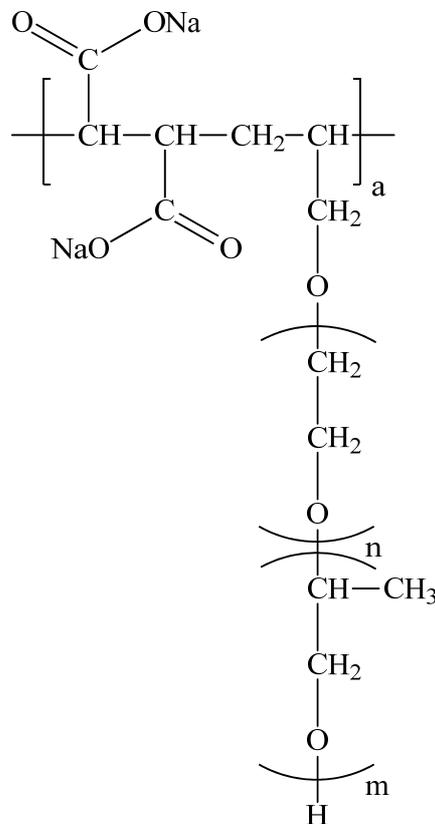


Abbildung 4-60: Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 24 EO-Einheiten mit  $\text{OCH}_3$ - und OH-Terminierung in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.

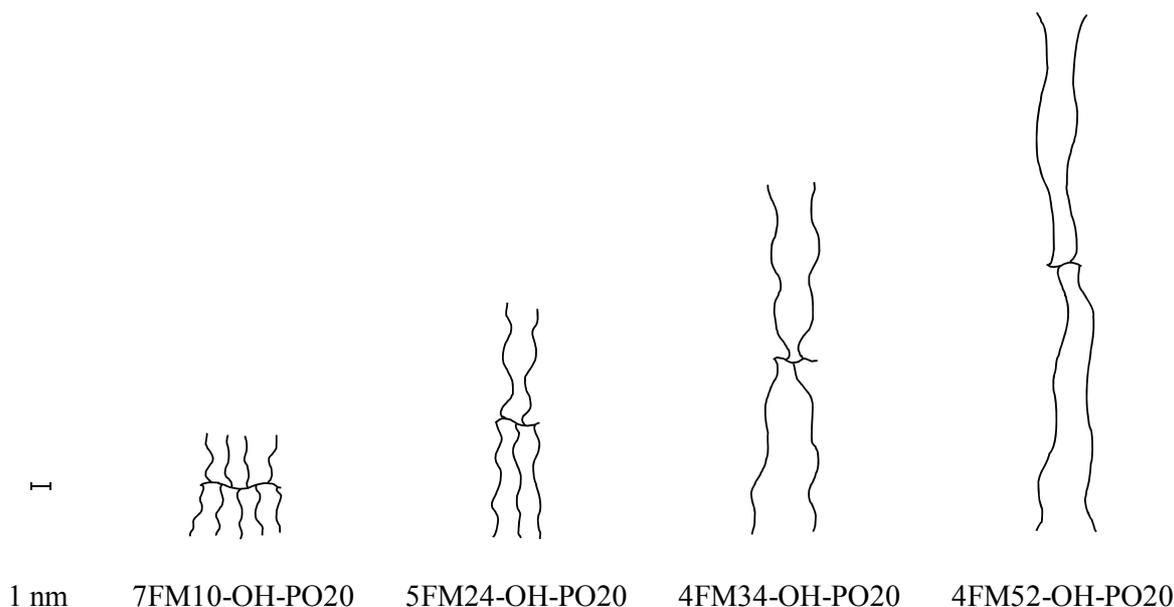


**Abbildung 4-61:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung Molekülarchitektur der synthetisierten PCE-Fließmittel mit  $\text{OCH}_3$ - und  $\text{OH}$ -Terminierung.

Um die Seitenkette hydrophober zu gestalten, wurde PO in die Seitenkette eingeführt. Im ersten Schritt wurden 20 Mol-% der EO-Einheiten durch PO-Einheiten ersetzt. Somit besteht statistisch jedes fünfte Molekül der Seitenkette aus PO. Das Verhältnis  $n : m$  (**Abbildung 4-62**) beträgt 4 : 1. Der Effekt des PO-Einbaus wurde für vier verschiedene Seitenkettenlängen von 10, 24, 34 und 52 EO- und PO-Einheiten untersucht. Alle Seitenketten sind Hydroxy (OH)-terminiert. Die chemische Struktur dieser Fließmittel ist in **Abbildung 4-62** gezeigt, die Molekülgestalten der Fließmittel in **Abbildung 4-63**.



**Abbildung 4-62:** Chemische Struktur der synthetisierten Allylether-PCEs EO-/PO-Einheiten in der Seitenkette.



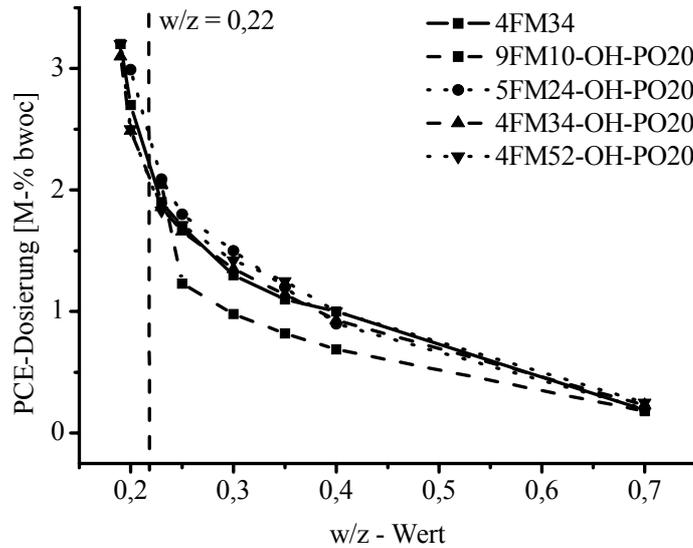
**Abbildung 4-63:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülgestalt der synthetisierten Allylether-PCEs mit EO-/PO-Einheiten in der Seitenkette (20 Mol-% PO).

Die verflüssigende Wirkung der Fließmittel als Funktion des w/z-Wertes ergibt sich aus **Abbildung 4-64**. In **Abbildung 4-65** ist die Dosierung ausgewählter Polymere nach dem Anmischen mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup> für die Systeme Z, Z + MS 1 und Z + MS 2 dargestellt.

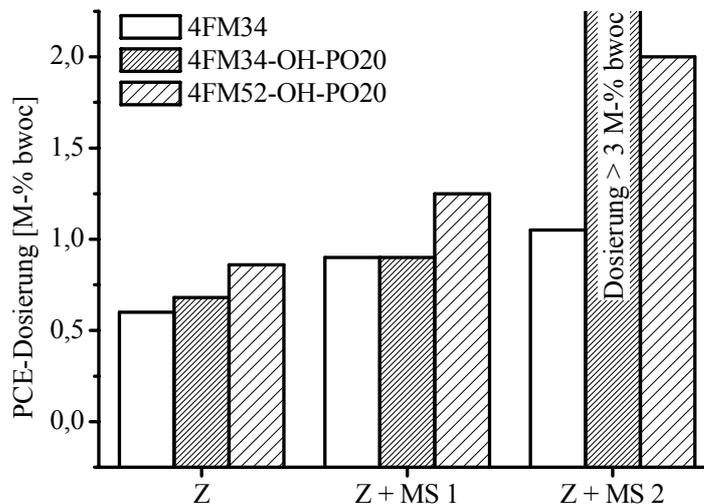
Die Verflüssigung der Polymere mit 40 Mol-% PO-Einheiten in der Seitenkette ist in **Abbildung 4-66** aufgetragen, die schematische Darstellung der Molekülarchitekturen ist in **Abbildung 4-67** gezeigt.

Mit Ausnahme von 9FM10-OH-PO20 sind keine nennenswerten Unterschiede zwischen den modifizierten Polymeren in der Wirksamkeit festzustellen. 9FM10-OH-PO20 verflüssigt bis  $w/z = 0,25$  bei geringerer Dosierung als das Referenzfließmittel.

Für 4FM34-OH-PO20 und 4FM52-OH-PO20 wurde die Fließwirkung zusätzlich durch Einsatz des *Waring-Blender*<sup>®</sup> überprüft. Während 4FM34-OH-PO20 in den Systemen Z und Z + MS 1 eine gute Verflüssigung zeigt, kann das System Z + MS 2 nicht verflüssigt werden. 4FM52-OH-PO20 verflüssigt alle drei Systeme, jedoch bei ca. 20 bis 50 % höheren Dosierungen als das Referenzfließmittel 4FM34. Daraus kann geschlossen werden, dass der Einbau von PO die Silikaverträglichkeit stark verschlechtert.

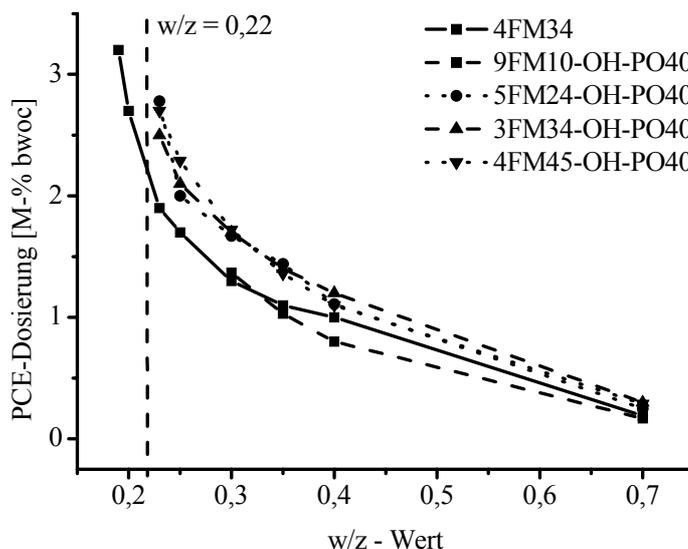


**Abbildung 4-64:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 80 Mol-% EO-Einheiten, 20 Mol-% PO-Einheiten und -OH-Terminierung in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.

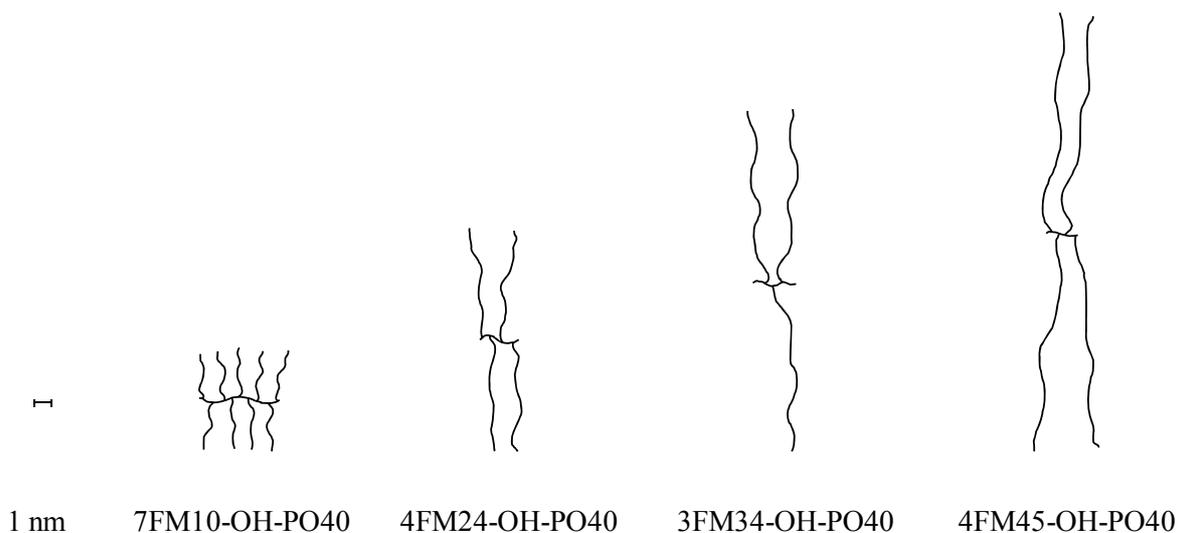


**Abbildung 4-65:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für 4FM34, 4FM34-OH-PO20 und 4FM52-OH-PO20 für die Systeme Zement, Zement mit Silikastaub MS 1 und Zement mit Silikastaub MS 2 bei w/z-Wert von 0,22 des UHPC-Leims; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Wird der Anteil an PO in der Seitenkette auf 40 mol-% erhöht, so reduziert sich die verflüssigende Wirkung weiter. Der Effekt des PO wurde für vier verschiedene Seitenketten aus 10, 24, 34 und 45 EO-/PO-Einheiten untersucht. Alle Seitenketten sind ebenfalls Hydroxy (-OH) terminiert. Die chemische Struktur dieser Fließmittel ist in **Abbildung 4-62** gezeigt.



**Abbildung 4-66:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Fließmitteldosierung für PCE-Polymere mit einer Seitenkette aus 60 mol-% EO-Einheiten, 40 mol-% PO-Einheiten und -OH-Terminierung in Abhängigkeit vom w/z-Wert des UHPC-Leims; händisch gemischt.



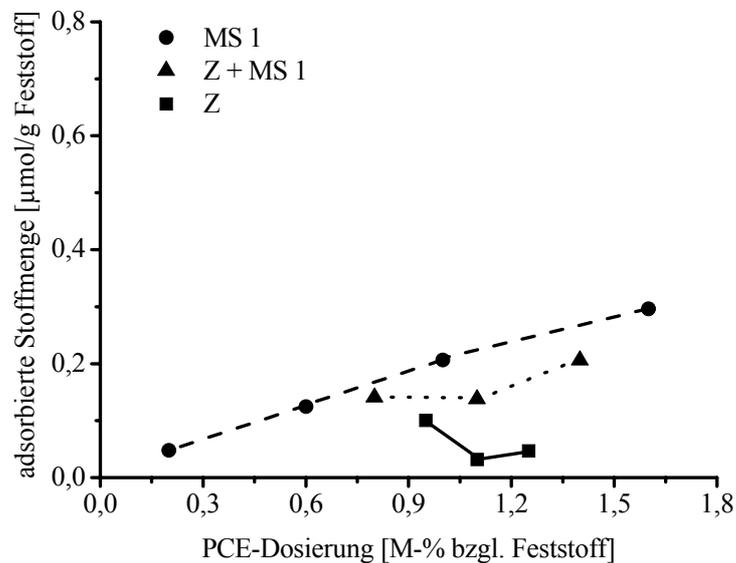
**Abbildung 4-67:** Maßstabsgetreue schematische Darstellung der Molekülgestalt der synthetisierten Allylether-PCEs mit EO-/PO-Einheiten in der Seitenkette (40 mol-% PO).

Je mehr EO- und PO-Einheiten in der Seitenkette eingebaut sind, desto höher ist die benötigte Dosierung. Für w/z-Werte über 0,35 zeigt 9FM10-OH-PO40 ähnlich wie 9FM10-OH-PO20 eine geringfügig höhere Wirksamkeit als das Referenzfließmittel 4FM34, welche allerdings bei w/z = 0,30 endet.

Der Einbau von Propylenoxid in die Seitenkette verstärkt somit die Wirkung der Polymere nicht oder nur unwesentlich. Die Wirksamkeit reduziert sich proportional zum Anteil an PO.

#### 4.4.3 Adsorption am Bindemittel

Die Adsorption von Propylenoxid-modifizierten Polymeren wurde exemplarisch am effektivsten Fließmittel 4FM52-OH-PO20 dieser Klasse geprüft.



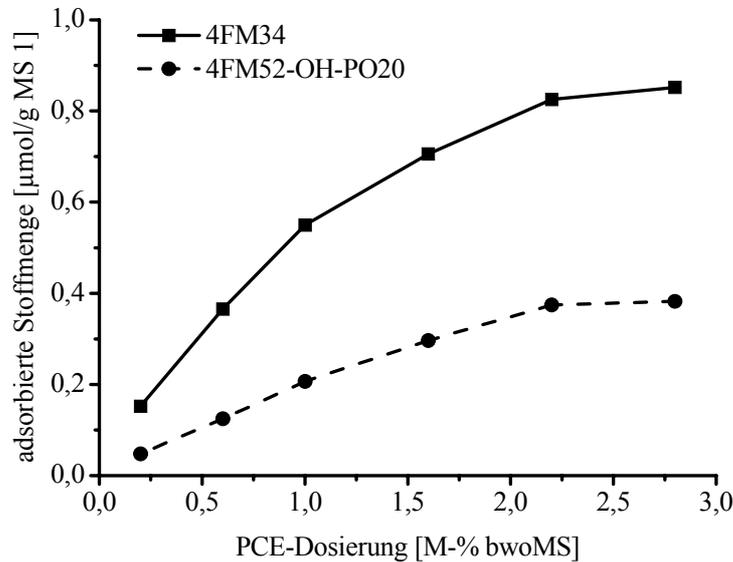
**Abbildung 4-68:** Adsorbierte Stoffmenge des PCEs 4FM52-OH-PO20 für die Systeme Z, MS 1 und Z + MS 1 in Abhängigkeit von der Dosierung, bezogen auf den jeweiligen Feststoff; angemischt mit *Waring-Blender*<sup>®</sup> und händisch.

**Abbildung 4-68** zeigt die adsorbierte Stoffmenge von 4FM52-OH-PO20 auf Zement, Silikastaub MS 1 und dem System Z + MS 1. Die Adsorption auf Zement ist gering. Das Gemisch aus Zement und Silikastaub zeigt eine mit reinem Silikastaub nahezu vergleichbare Adsorption.

Im Unterschied zu 4FM34 adsorbiert auf dem Silikastaub eine wesentlich geringere Stoffmenge dieses Fließmittels 4FM52-OH-PO20. Dies erklärt die schlechtere Wirksamkeit bezüglich Verflüssigung (**Abbildung 4-69**).

Die adsorbierte Stoffmenge ist bei 4FM52-OH-PO20 im Sättigungsbereich im Vergleich zu 4FM34 um ca. 2/3 geringer. Trotz dieser geringen Adsorption ist die Wirksamkeit nur wenig schlechter als diejenige von 4FM34. Daraus folgt, dass Polypropylenoxid-modifizierte Polymere eine vergleichbare Wirksamkeit bei wesentlich geringerer Adsorption ermöglichen. Die Effektivität der Verflüssigung ist beim PO-modifizierten Polymer somit um ca. 2/3 höher als bei 4FM34. Da die Modifizierung der Seitenkette jedoch zu deutlich geringeren

adsorbierten Stoffmengen führt, ist die höhere Effektivität im Wirkmechanismus nicht nutzbar.



**Abbildung 4-69:** Adsorbierte Stoffmenge der Fließmittel 4FM34 und 4FM52-OH-PO20 auf der Silikaoberfläche MS 1 in Abhängigkeit von der Dosierung; händisch angemischt.

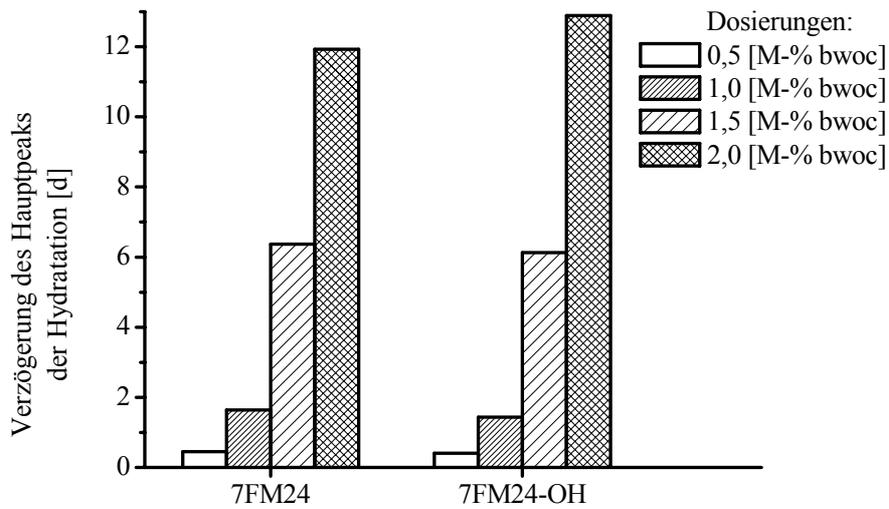
#### 4.4.4 Einfluss auf die Zementhydratation

Die Fließmittel 7FM24 und 7FM24-OH verzögern die Hydratation in vergleichbarer Weise (**Abbildung 4-70**). Somit übt die Art der Seitenketten-Terminierung (-CH<sub>3</sub> oder -OH) keinen Einfluss auf die verzögernde Wirkung aus.

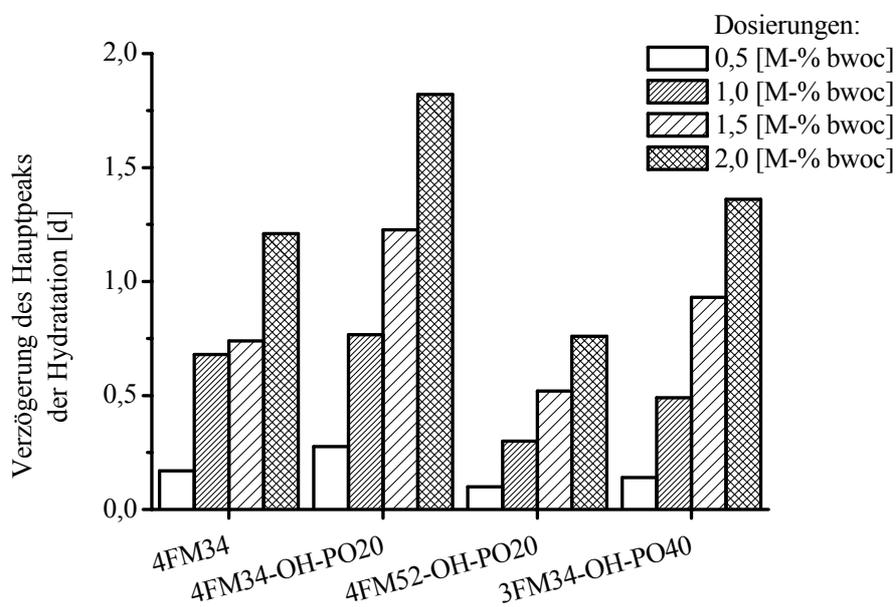
Fließmittel, die Seitenketten aus 20 und 40 Mol-% PO-Einheiten enthalten, zeigen eine stärkere verzögernde Wirkung als die Polymere mit ausschließlich EO-Einheiten (**Abbildung 4-71**).

Eine längere Seitenkette aus 52 EO/PO-Einheiten führt zu einer geringeren Verzögerung gegenüber dem Referenzpolymer.

Somit ist auch hier die SKL die maßgebende Größe für die verzögernde Wirkung. Der Einbau von PO in die Seitenkette bewirkt nur eine geringe Verbesserung der verzögernden Wirkung.



**Abbildung 4-70:** Verzögernde Wirkung der Fließmittel 7FM24 und 7FM24-OH bei unterschiedlichen Dosierungen, gemessen am System Z + MS 1 bei w/z-Wert 0,22; händisch gemischt.



**Abbildung 4-71:** Verzögernde Wirkung der Fließmittel 4FM34, 4FM34-OH-PO20, 4FM52- und 3FM34-OH-PO40 bei unterschiedliche Dosierungen, gemessen am System Z + MS 1 bei w/z-Wert 0,22; händisch gemischt.

#### 4.4.5 Zusammenfassung

Die Terminierung der PCE-Seitenkette bedingt nur einen geringen Unterschied in der Wirkung. Methoxylierte Seitenketten verflüssigen bei niedrigen w/z-Werten geringfügig besser als Hydroxy-terminierte Ketten. Die verzögernde Wirkung ist praktisch unabhängig von der Seitenketten-Terminierung.

Auch der Einbau von 20 bzw. 40 Mol-% PO-Einheiten in die Seitenkette führt zu keiner Verbesserung der Wirksamkeit. Lediglich die längere Seitenkette des Fließmittels 4FM52-OH-PO20 reduziert die Verzögerung um ca. 40 %. Die hydrophobere Seitenkette behindert zum einen den Wasserzutritt zur Oberfläche der Partikel und verringert dadurch die Auflösegeschwindigkeit der Zementphasen. Es stehen weniger Ionen in der Lösung zur Bildung der Hydratphasen zur Verfügung, woraus sich eine verzögernde Wirkung ergibt. Zum anderen ist die Adsorption wesentlich geringer. Die dadurch in größerer Zahl in der Porenlösung vorhandenen Polymere verzögern die Hydratation auf Grund verstärkter Calciumkomplexierung. Die Verstärkung des sterischen Wirkmechanismus auf Grund der weniger hydrophilen Seitenketten ist durch eine wesentlich geringere Adsorption nicht nutzbar. Ein Einsatz dieser PO-modifizierten PCEs im UHPC ist damit nicht sinnvoll.

## 4.5 PCE-Herstellung im halbtechnischen Maßstab

Ziel dieses Abschnitts war die Übertragung der radikalischen Copolymerisation eines Polycarboxylat-basierten Fließmittels erster Generation (Methacrylsäure-co-( $\omega$ -Methoxy-polyethylenglycol)-methacrylate) und zweiter Generation (Maleinsäureanhydrid-co- $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxy-polyethylenglykole) vom Labormaßstab auf den halbtechnischen (20 L)-Maßstab. Auf diese Weise sollten ausreichend große Fließmittelmengen in absolut gleicher Qualität für andere Arbeitskreise im DFG-SPP erhalten werden. Es galt den weiteren Teilnehmern des SPP 1182 exakt charakterisierte Fließmittel ohne Entschäumer und Stabilisierer bzw. Polymergemische zur Verfügung zu stellen.

Für die Scale-up-Versuche galten die Synthesen im Labormaßstab als Grundlage. Die Charakterisierung erfolgte durch GPC, die Verflüssigungswirkung wurde mittels *Mini-Slump-Test* geprüft. Als Vergleichskriterien wurden die molare Masse  $M_n$ , die daraus berechnete Hauptkettenlänge, der PDI und die Verflüssigungswirkung herangezogen. Des Weiteren war es nötig, sich vorab mit eventuell auftretenden Problemen des Scale-ups wie das Abfüllen und Vorlösen der wachsartigen Seitenkette oder die vorgeschaltete Inertgasspülung der Wassermenge zu befassen. Zusätzlich waren alle vorliegenden Parameter wie Einwaagen, Rührerdrehzahl und Starterzugabe-Geschwindigkeit auf den halbtechnischen Maßstab zu übertragen. Außerdem war die Reproduzierbarkeit der Synthese zu überprüfen.

### 4.5.1 Theoretischer Hintergrund zu den Synthesen im halbtechnischen Maßstab

Die Aufgabe bestand darin, dass das erzeugte Produkt in Bezug auf Eigenschaften, Umsatz und Selektivität vergleichbare Ergebnisse wie der Labormaßstab liefert. Das Ziel sollte sein, ein Optimum zwischen dem Reaktordesign, den chemischen Eigenschaften, der Umgebung, der Sicherheit und wirtschaftlichen Faktoren zu entwickeln, woraus ein iterativer Prozess entsteht [130].

Ein Scale-up direkt vom Labormaßstab in den industriellen Maßstab ist meist nicht ohne zusätzliche Zwischenschritte möglich. TRAMBOUZE et al. haben eine Maßstabsvergrößerung in drei experimentelle Stufen unterteilt [131]:

1. Laborexperimente
2. Experimente im Pilotreaktor (**Abbildung 4-72**)
3. Experimente in einer Demonstrationseinheit

Um ein Scale-up durchzuführen, muss man sich zuerst mit der Reaktion im kleinen Maßstab vertraut machen. Besondere Kenntnisse des chemischen Systems, vor allem bezüglich der Produkteigenschaften, Thermodynamik, Kinetik und Hydrodynamik, sind nötig. Eine Besonderheit bei Polymerisationsreaktionen ist der Anstieg der Viskosität während der Reaktion, woraus ein erheblicher Einfluss auf Wärmeübertragung und Durchmischung resultiert. Die meisten Reaktionen mit hohen Feststoffanteilen starten bei geringer Viskosität von ca. 1 mPas und enden im hochviskosen Bereich bei ca. 100 bis mehreren Tausend mPas.

Bei der Reaktorwahl/-gestaltung spielen die chemischen Gegebenheiten, wie Art der Monomere, Struktur des gebildeten Produkts und physikalische Aspekte eine entscheidende Rolle. Dazu zählen der variierende Viskositätsbereich, die Phasenverhältnisse und die erforderliche Temperierung. Zusätzlich zu den vorgegebenen Parametern sind noch wirtschaftliche Aspekte wie eine geringe Störanfälligkeit, einfache Reinigung und eine konstant hohe Produktqualität zu berücksichtigen. Des Weiteren muss Reaktor fouling vermieden werden. Als Fouling bezeichnet man allgemein die Bildung oder Ablagerung von Feststoffen an Oberflächen, die mit Fluiden in Kontakt stehen.



**Abbildung 4-72:** Glasreaktoranlage zur PCE-Synthese im 20 Liter Maßstab incl. Thermostaten zur Temperierung des Reaktionskessels.

Die Modellierung stellt einen iterativen Prozess dar und ist unabdinglich bei der Auslegung von chemischen Prozessen. Modelle sind nötig, da sie die vorliegenden, meist komplexen dynamischen Zusammenhänge auf vereinfachte Weise darstellen. Nur unter erheblichem Kostenmehraufwand wäre es möglich, alle Probleme durch Experimente zu beheben. Modelle ermöglichen ein besseres Verständnis der relevanten Prozesse. Auf der Basis von Modellen lassen sich spezielle Experimente entwickeln, welche eine rasche Abschätzung

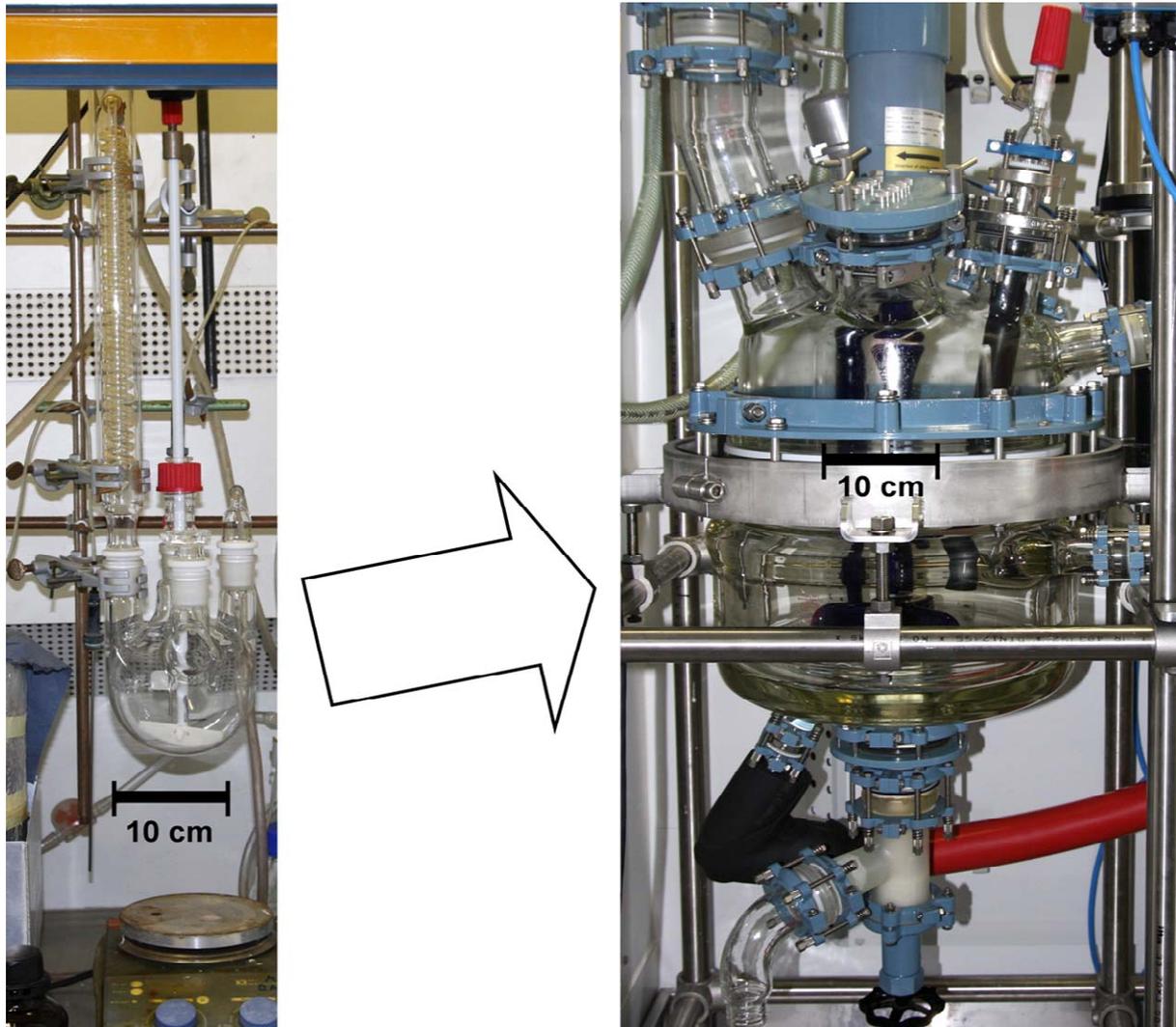
prozessrelevanter Parameter ermöglichen. Durch die Kenntnis dieser Parameter lässt sich der Prozess so gestalten, dass zu einem späteren Zeitpunkt keine korrigierenden Eingriffe, welche sehr teuer wären, nötig sind. Des Weiteren ist es von entscheidender Bedeutung, die zugrunde liegenden Parameter genau zu kennen, um wirtschaftlich zu arbeiten und eine hohe Produktqualität zu gewährleisten [132]. Deshalb sind Gegenstand dieses Schrittes die Prozessentwicklung / -optimierung, die Regelung des Prozesses und Zustandsabschätzungen.

Ein besonderes Augenmerk bei der Prozessmodellierung gilt dabei der Temperierung. Bei zum Beispiel isothermen Polymerisationen ist es wichtig, große Temperaturschwankungen zu vermeiden. Zusätzlich werden in diesem Schritt die konstruktive Stabilität und die Regelung des Prozesses vorgenommen.

Einen Lösungsansatz für die Auslegung von Prozessen besteht darin, das System mittels Dimensionsanalyse zu charakterisieren, wie es STICHELMAIER vorstellt [133]. Hierfür wird eine Tabelle mit allen Größen, die Einfluss auf die Reaktion nehmen, angefertigt. Daraus lässt sich ein spezifischer Kennzahlensatz erstellen. Kennzahlen ermöglichen eine übersichtliche und allgemein gültige Darstellung naturwissenschaftlich-technischer Gesetzmäßigkeiten, meist in Form von Diagrammen. Die Summe der Kennzahlen ist durch die Anzahl der Stoff- und Betriebswerte und der Anzahl der verwendeten Grundeinheiten festgelegt.

Die Zusammenhänge zwischen den Kennzahlen werden in Formeln oder Diagrammen erfasst und meist empirisch bestimmt. Grundlage für diese Bestimmung sind Bilanzierungen bzw. Gesamtbetrachtungen wie Molbilanz, Impuls- und Energieerhaltung sowie physikalische Gesetzmäßigkeiten.

Als fundamentale Grundlage wird ausgenutzt, dass mathematische Formeln nur dann allgemein gültig sind, wenn sie in ihrer Dimension homogen sind. Aus diesem Grund stellt die Dimensionsanalyse die Zusammenhänge der entscheidenden Parameter in dimensionsloser Form dar. Durch die Verwendung eines vollständigen Kennzahlensatzes wird das Verstehen eines Prozesses erleichtert, da sich die Anzahl der zu untersuchenden Einflussparameter verkleinert. Dies wirkt sich vor allem bei einem Scale-up Vorgang sehr positiv aus. Als direkte Konsequenz reduziert sich die Anzahl der Experimente die nötig sind, um einen Sachverhalt vollständig zu erfassen. Durch einfache Modellversuche lassen sich mittels der Ähnlichkeitsgesetze komplizierte technische Problemstellungen lösen [134].



**Abbildung 4-73:** Vergleich von Syntheseapparatur im Labormaßstab (links) und Reaktor zur Synthese im halbtechnischen 20 L-Maßstab (rechts).

Die Ähnlichkeitstheorie bildet die theoretische Grundlage für Modellübertragungen. Sie besagt, dass alle Systeme, die durch denselben Kennzahlensatz beschrieben werden, einander ähnlich bzw. äquivalent sind. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei vor allem die geometrische Ähnlichkeit von Reaktoren. Ist zum Beispiel die dimensionslose Länge zweier Rohrreaktoren gleich, so sind ihre dimensionslosen Wärmedurchgänge durch Kennzahlen vergleichbar. Dadurch lassen sich Experimente, die zur Findung der prozessrelevanten Parameter nötig sind, unter vereinfachten Bedingungen wie zum Beispiel an einfachen Stoffsystemen wie Wasser oder Luft, durchführen. Dies ist möglich, da nicht jede Stoffgröße für sich, sondern lediglich die entsprechende Kennzahl zählt. Somit muss nur die entsprechende Kennzahl systematisch verändert werden, um die gewonnenen Erkenntnisse auf den benötigten Sachverhalt zu übertragen. Ist ein physikalisch-technischer Prozess

eindeutig durch einen Kennzahlensatz charakterisiert, so gibt es unendlich viele weitere Umsetzungsmöglichkeiten, die lediglich durch physikalische Gegebenheiten begrenzt sind.

Als wichtigste Kennzahlen bei Polymerisationsreaktoren sind die Newtonzahl und die Nusseltzahl zu nennen. Die Newtonzahl, auch Rührerkennzahl genannt, beinhaltet die Rührerleistung, Rührerdrehzahl, Rührerdurchmesser und als Stoffkennwert die Dichte des Fluids. Gerade bei Polymerisationsreaktionen ist ein effektives Rühren unerlässlich, um keine lokalen Konzentrations- oder Temperaturunterschiede zu erhalten. Vor allem eine ungleichmäßige Verteilung von Kettenregler und Starter hat einen erheblichen Einfluss auf Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Polymere. Jedoch kann die Rührerleistung nicht beliebig erhöht werden, da der Energieeintrag des Rührers nicht für die Reaktion genutzt werden kann und somit durch Kühlung abgeführt werden muss. Vor allem beim Scale-up muss diese Tatsache bedacht werden. Die Nusseltzahl beschreibt den Wärmeübergang. Die Einflussparameter hierfür sind der Wärmeübergangskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit des Fluids, der Reaktordurchmesser und die Füllhöhe. Wie auch das Rühren ist die Wärmeabfuhr bzw. -eintrag ein wichtiger Faktor, um eine Polymerisation kontrolliert durchführen zu können.

Der grundlegende Schritt der Scale-up Strategie ist zu entscheiden, welche Parameter der Reaktion konstant gehalten werden. Bei Polymerisationsreaktionen ist dies meistens die Synthesvorschrift, welche die Molverhältnisse, Reaktionszeit, Starterzugabezeit und verwendete Chemikalien beinhaltet. Des Weiteren werden vor allem der Druck, Temperatur, Durchmischung und Wärmeübertragung konstant gehalten.

Der zweite Schritt besteht darin, die anderen Größen auf das neue Maß umzurechnen. Dabei ist ein Zusammenhang zwischen Größen des großen und des kleinen Reaktors mit den Prozessparametern herzustellen. Im Zuge dessen wird ein Skalierungsfaktor bestimmt. Gewöhnlich erfolgt die Skalierung mittels geometrischer Ähnlichkeit, wofür der kleine und der große Reaktor dieselbe Form besitzen müssen. Während die Kennzahlen den Umgang mit komplizierten Sachverhalten vereinfachen, stellt der Skalierungsfaktor einen konkreten Bezug zwischen großem und kleinem Reaktionsmaßstab her. Eine Methode den Skalierungsfaktor zu bestimmen, ist das Volumenverhältnis der beiden Reaktoren. Der so ermittelte Faktor  $S$  wird als Volumenskalierungsfaktor bezeichnet.

$$S = \frac{V_{\text{groß}}}{V_{\text{klein}}}$$

Gleichung 3-1

Wird das Volumen mit dem Skalierungsfaktor  $S$  verändert, ändern sich alle Prozessparameter mit linearen Dimensionen, wie zum Beispiel Meter, mit  $S^{1/3}$ . Solche Parameter sind Reaktordurchmesser oder Rührerdurchmesser. Auf die Reaktoroberfläche hat der Faktor  $S$  einen größeren Einfluss. So ändert sich diese mit  $S^{2/3}$ . Die nach außen übertragene Wärme steigt mit  $S$ , jedoch der volumenbezogene Wärmeübergang wird kleiner. Als mögliche Limitierungen des Scale-up gelten der Wärmeübergang, der Massentransport und die Mischzeit.

Als weitere Limitierung der Maßstabsvergrößerung ist die Wärmeübertragung zu nennen. Die Wärmeabfuhr von Pilotanlage und großtechnischer Anlage müssen vergleichbar sein. Falls dies nicht der Fall ist, können die ermittelten Ergebnisse nicht als repräsentative Grundlage für die Umsetzung in den Großmaßstab dienen.

Zusätzlich zu den bereits genannten Reaktions- und Reaktorbedingungen muss noch bedacht werden, dass die im kleinen Maßstab verwendeten Messeinrichtungen und Sensoren Scale-up tauglich sein müssen. Das heißt, dass alle Parameter wie Druck, Temperatur, pH-Wert, Volumenstrom und Viskosität, die während und/oder nach der Reaktion kontrolliert werden, auch im großen Maßstab gemessen werden müssen.

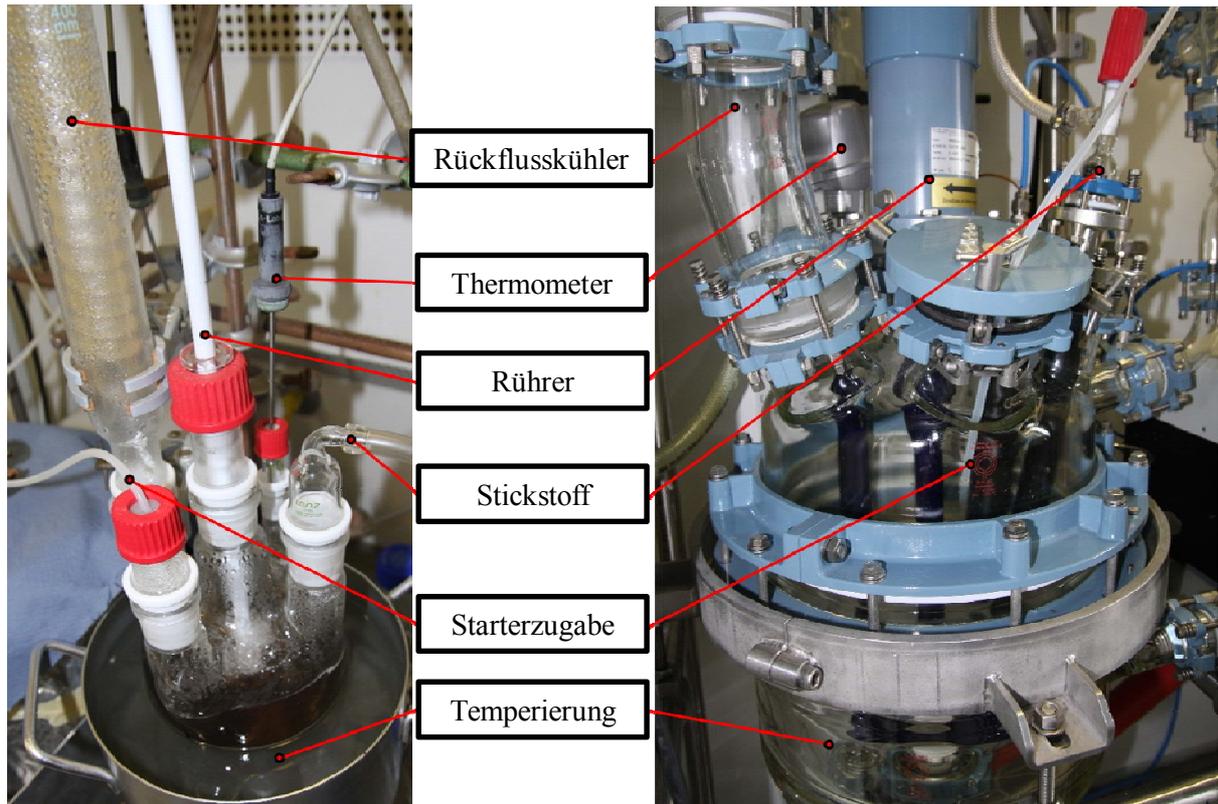
#### 4.5.2 Synthese im halbtechnischen Maßstab

Die exakte Durchführung der Synthesen ist in Kapitel 3.1.2 ausführlich behandelt.

Verwendet wurde ein Glasreaktor der Firma *Büchi* (*GK15*) mit einem maximalen Fassungsvermögen von 20 Litern. Die Synthesen wurden im 15 Liter-Maßstab durchgeführt, da eine Temperierung nur bis zu dieser Füllhöhe möglich war. Dem Scale-up wurden Testläufe vorangestellt. Es wurde ein Probelauf mit ca. 15 Liter Wasser gefahren, um fest zu stellen, ob Rührgeschwindigkeit und Temperierung ausreichend sind.

Der Skalierungsfaktor  $S$  wurde für die PCE der 1. Generation zu 40 und für PCE der 2. Generation zu 85 bestimmt.

In **Abbildung 4-74** sind die wichtigsten Bestandteile des Labor- und des halbtechnischen Reaktors dargestellt. Im Labormaßstab wurde mittels Ölbad temperiert und im Reaktor durch ein Thermofluid, welches sich in der Glasdoppelwandung befand. Dadurch war speziell die Wärmeabfuhr und Wärmeregulung im Reaktor schneller und genauer.

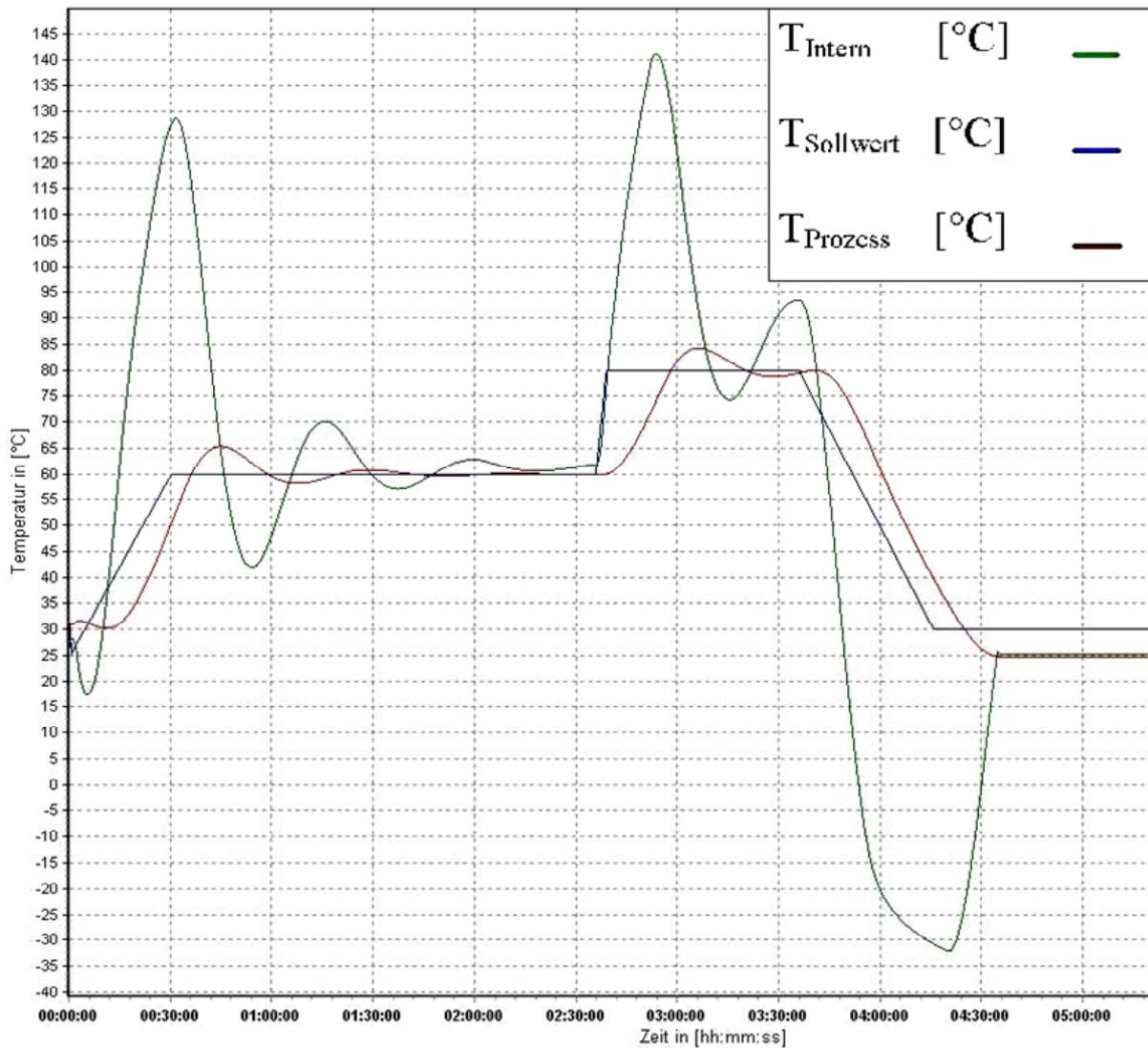


**Abbildung 4-74:** Vergleich der Bestandteile der Syntheseapparatur im Labormaßstab (links) und im halbtechnischen Maßstab (rechts).

Zur Steuerung der Temperierung des Reaktors wurde der Thermostat (*Huber UNI STAT 510W*) seriell mit einem PC verbunden. Die Steuerung und Dokumentation der prozessrelevanten Größen geschah mit dem Programm *Spy Control 1.2*. Diese Software gibt die Solltemperatur im Reaktor vor. Durch ein Thermometer, welches direkt mit dem Thermostaten verbunden ist, wird die Temperatur im Reaktor aufgezeichnet und kontrolliert. Durch den Abgleich von Ist- und Solltemperatur wird das Thermofluid entsprechend temperiert. **Abbildung 4-75** zeigt exemplarisch die Temperaturkurven für die Synthese des Fließmittels 3FM45(12). Es ist ersichtlich, dass es dabei nur zu geringen Abweichungen von der Solltemperatur im Reaktor kam.

Die Temperatursteuerung durch die Software erfolgt dynamisch und selbst optimierend. Ist innerhalb kurzer Zeit ein großer Temperatursprung auszugleichen, so wird eine schnelle, präzise Regelung durch starkes Aufheizen bzw. Kühlen des Thermofluids erreicht. Des Weiteren werden große Abweichungen durch Überschwingen der Ist- über die Solltemperatur durch frühzeitiges Gegensteuern vermieden. Es handelt sich um ein äußerst leistungsstarkes System, welches ausreichend für die Scale-up Untersuchungen am Polymerisationsreaktor

ausgelegt ist. Um eine gewünschte Temperatursteuerung vorzugeben, müssen verschiedene Segmente im PC-Programm erstellt werden.



**Abbildung 4-75:** Aufzeichnung der Temperaturverläufe während der Synthese eines PCEs der 1. Generation; die Temperatur des Fluides ist grün dargestellt; die Temperatur im Reaktor ist rot und der Verlauf der Solltemperatur im Reaktor ist blau.

Die Zugabe der teils vorgelösten Monomere erfolgte per Hand durch die Deckelöffnung des Reaktors. Die Einstellung der pH-Werte erfolgte mit einem *Schott Handylab pH11* ebenfalls von Hand. Der Radikalstarter wurde vorgelöst automatisch über eine Peristaltik-Schlauchpumpe *Ismatec MCP* mit definierter Geschwindigkeit zugegeben.

### 4.5.3 Polymercharakterisierung

Die synthetisierten Polymere der 1. PCE-Generation wurden analog zur Nomenklatur für die PCEs der 2. Generation benannt (**Tabelle 4-1**). Die Seitenkettendichte, vorgegeben durch das

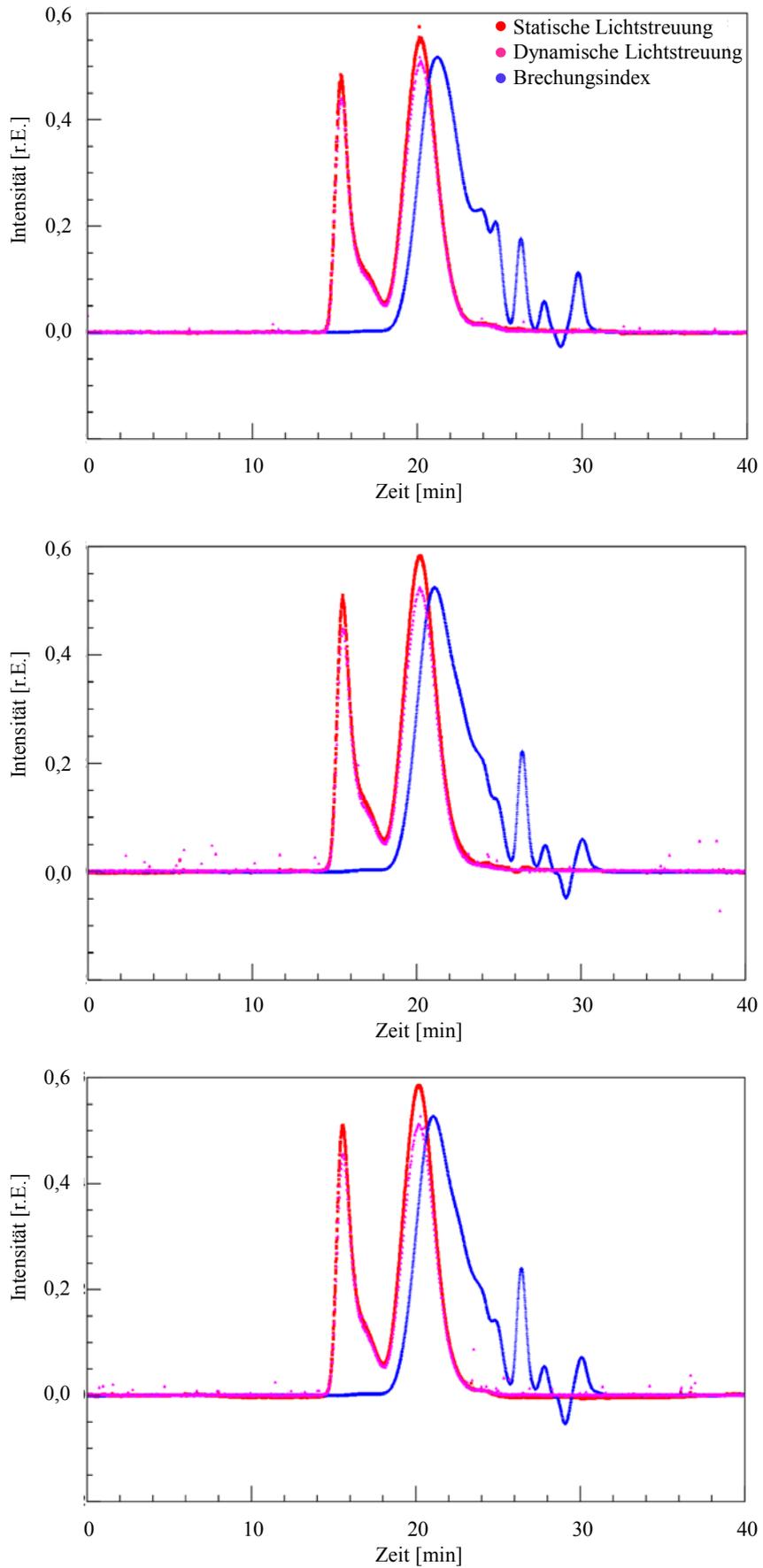
Verhältnis der Monomere Methacrylsäure zu MPGE-Methacrylat-Ester, wird in Klammern hinter der Seitenkettenlänge angegeben. Das Polymer 3FM45(12) verfügt beispielsweise über eine HKL von 3 Segmenten, eine SK aus 45 EO-Einheiten und einer Seitenkettendichte bzw. einem Monomerverhältnis von Methacrylsäure : MPEG-Methacrylat-Ester von 12 : 1. Das PCE 3FM45(12) basiert auf einem Fließmittel aus der Dissertation von Ch. SCHRÖFL am gleichen Lehrstuhl mit der Nomenklatur 45PC12(4)2R (PCE11).

Um die Homogenität der einzelnen Chargen beurteilen zu können, wurden als erstes Qualitätskriterium die GPC-Diagramme herangezogen. Als zweites Qualitätskriterium galt die verflüssigende Wirkung der Polymere. Referenzsubstanz war jeweils dasselbe Polymer, im Labormaßstab hergestellt. Die charakteristischen Daten der 3FM45(12) Polymere der 1. Generation sind in **Tabelle 4-11** gezeigt.

**Abbildung 4-76** zeigt die GPC-Diagramme aus der Laborsynthese (oben), aus der Reaktorsynthese (Mitte) und das Diagramm des Schaums (unten). Der Schaum bildet sich aufgrund des kräftigen Rührens und der oberflächenaktiven Eigenschaft des PCEs.

Die Retentionszeiten des Hauptpeaks der Polymere bei Labor- und halbtechnischer Synthese sind vergleichbar. Im anschließenden Bereich bis ca. 25 min liegt der größte erkennbare Unterschied. Im Labormaßstab sind zwei schulterähnliche Peaks zu sehen. Beim Reaktorlauf sind diese wesentlich geringer und nur noch als kleine Schultern zu erkennen. Der gebildete Schaum zeigt vergleichbare Massen wie die Lösung, somit werden diese Peaks durch Oligomere und homopolymerisierte Methacrylsäure hervorgerufen. Zwischen 25 und 27 min lässt sich ein kleiner Peak erkennen, welcher für die nicht umgesetzten Monomere (Restmonomere) steht. Die nachfolgenden Peaks werden durch Salze aus der Neutralisation hervorgerufen. Der Umsatz ist im halbtechnischen Maßstab größer als im Labormaßstab.

**Tabelle 4-11** zeigt, dass alle Synthesen zu recht ähnlichen Polymeren führten. Speziell die Molmassen und der PDI stimmen gut überein. Im Durchschnitt lag die Anzahl der Segmente bei allen Versuchen etwas über drei. Der Umsatz im Reaktor war höher als im Labormaßstab. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der sich während der Reaktion bildende Schaum nicht mit abgefüllt wurde. Die Schaumbildung tritt im Verlauf der Synthese durch die intensive Inertgaspülung und das Rühren auf. Der gelblich-bräunliche Schaum nahm ca. 20 Vol-% des Kessels ein und bestand aus Dimeren und homopolymerisierter Methacrylsäure. Diese Nebenprodukte minimieren die Ausbeute. Durch die Größe des Reaktors kann der Abfüllvorgang so gestaltet werden, dass ein Großteil des Schaums zurückbleibt. Dies war im Labormaßstab nicht möglich, so dass sich im Endprodukt mehr Nebenprodukte befanden.



**Abbildung 4-76:** GPC-Diagramme der PCEs synthetisiert im Labormaßstab (oben), im Reaktor (Mitte) und des Schaumes im Reaktor (unten) für das Copolymer 3FM45(12).

**Tabelle 4-11:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der synthetisierten Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

Versuch	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Hauptkettenlänge [nm]	Segmente [Zahl]	Umsatz [M-%]
Laborsynthese	12.000	33.700	2,8	13,5	3,3	70
Reaktorlauf 1	11.800	30.800	2,9	13,2	3,3	75
Reaktorlauf 2	11.700	34.500	2,9	13,1	3,3	75
Reaktorlauf 3	11.900	34.200	2,9	13,3	3,3	76
Schaum	4.300	33.100	7,7	4,8	1,2	78

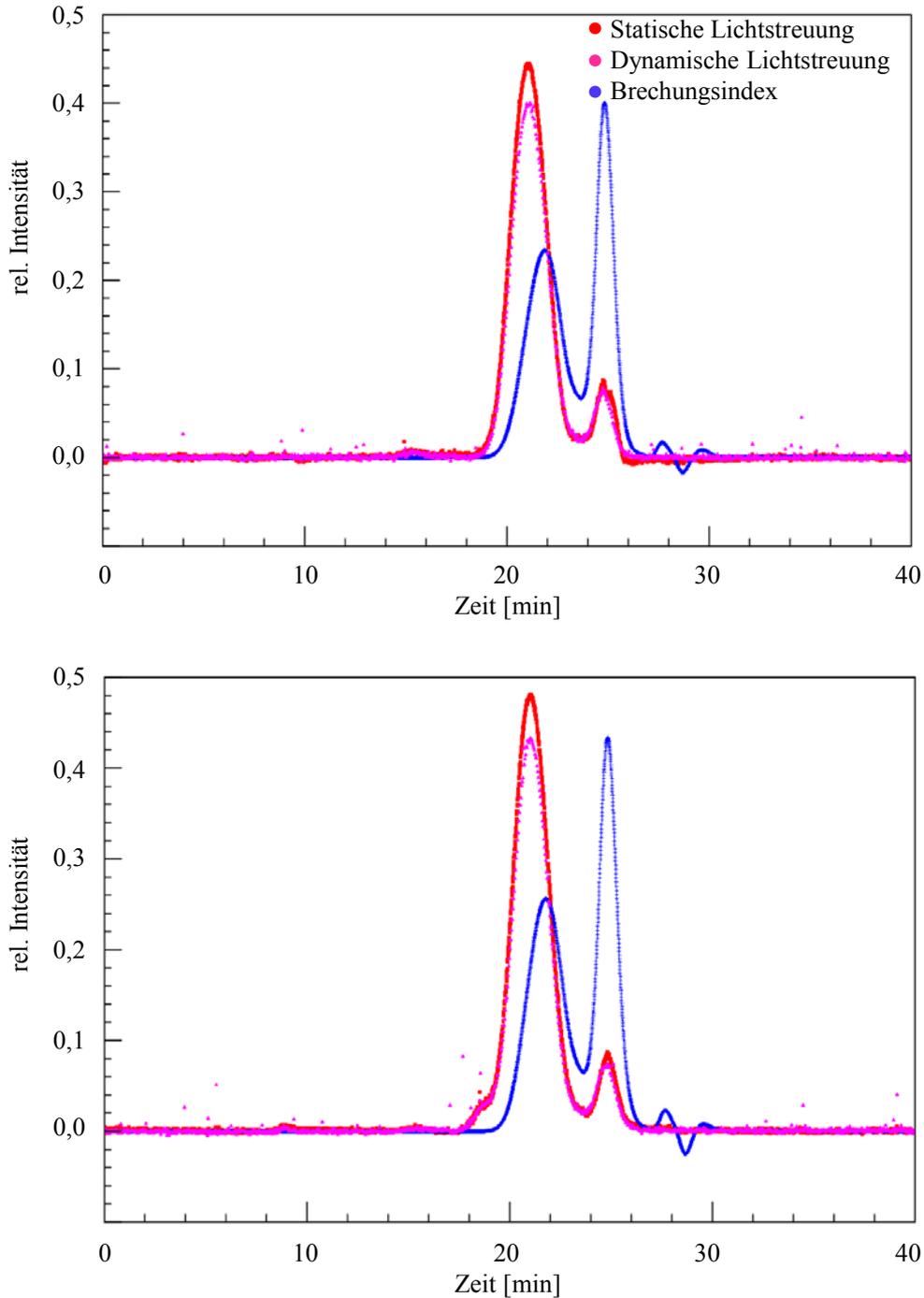
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Synthese von 3FM45(12) auf Basis eines PCEs der 1. Generation im halbtechnischen Maßstab reproduzierbar und in vergleichbarer Qualität zu einer Laborsynthese durchgeführt werden konnte.

Für die Synthese von 6FM34-OH auf Basis eines PCE der 2. Generation im Labor und halbtechnischen Maßstab sind die GPC-Diagramme in **Abbildung 4-77** dargestellt. Das Fließmittel 6FM34-OH entspricht 4FM34, welches mit einer Hydroxy-terminierten Seitenkette und Monomeren anderer Hersteller synthetisiert wurde, was zu einer etwas längeren Hauptkette (6 an Stelle von 4 Segmenten) führte.

Die Kurvenverläufe sind in beiden Diagrammen ähnlich. Der jeweils erste Peak nach 22 Minuten entspricht dem gewünschten Polymer, während nach jeweils 25 Minuten ein starker Monomerpeak auftaucht. Auf Grund der hohen Konzentration des Monomers im Vergleich zum Polymer beträgt der Umsatz sowohl im Labor- als auch im halbtechnischen Maßstab nur etwas über 50 %.

Die analytischen Daten für die 6FM34-OH-Polymere sind in **Tabelle 4-12** gezeigt.

Die Molmassen und Hauptkettenlängen sind im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar. Die Werte des PDI um 2 weisen auf relativ enge Molmassenverteilungen hin. Abgesehen von einem sinkenden und generell sehr niedrigem Umsatz (< 60 %) stimmen die Werte annähernd überein. Das Polymer aus der dritten Reaktorsynthese zeigt eine etwas längere durchschnittliche Hauptkette im Vergleich zum Polymer aus der Laborsynthese.



**Abbildung 4-77:** GPC-Diagramme der PCEs synthetisiert im Labormaßstab (oben) und im Reaktor (unten) für das Copolymer 6FM34-OH der 2. Generation.

Die Verbesserung des PDI liegt an zunehmender Routine bei der Ausführung der Synthese. In der letzten Synthese wurde ein Produkt mit Polydispersität 1,6 hergestellt. Die Molmasse von über 11.000 g/mol im dritten Reaktorlauf kann mit zu langer Starterzugabe begründet werden. Statt den geforderten 90 Minuten war die Zugabedauer trotz mehrmaliger Kalibrierung mit 110 Minuten deutlich länger. Des Weiteren ist erkennbar, dass der Umsatz im Reaktor im Vergleich zur Laborsynthese abnimmt. Betrachtet man die GPC-Diagramme in **Abbildung**

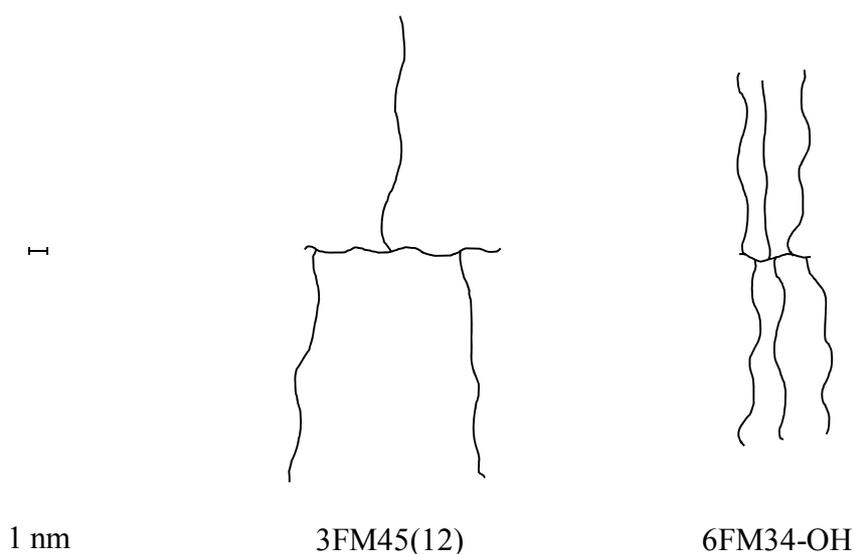
4-77, erkennt man große Mengen an nicht abreagiertem Monomer im Produkt, welche die Ausbeute reduzieren. Auf Grund des viel größeren Volumens des Reaktors kann es zu Totzonen kommen, wodurch die Durchmischung nicht mehr ideal ist.

**Tabelle 4-12:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der synthetisierten Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

Versuch	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Hauptkettenlänge [nm]	Segmente [Zahl]	Umsatz [M-%]
Laborsynthese	10.300	20.300	1,9	3,10	6,1	59
Reaktorlauf 1	9.700	20.700	2,2	2,90	5,8	56
Reaktorlauf 2	9.800	19.800	1,9	2,95	5,9	53
Reaktorlauf 3	11.100	18.100	1,6	3,33	6,6	46

Die Synthese von 36FM34-OH auf Basis eines PCE der 2. Generation kann somit im halbtechnischen Maßstab reproduzierbar und in einer der Laborsynthese vergleichbaren Qualität hergestellt werden.

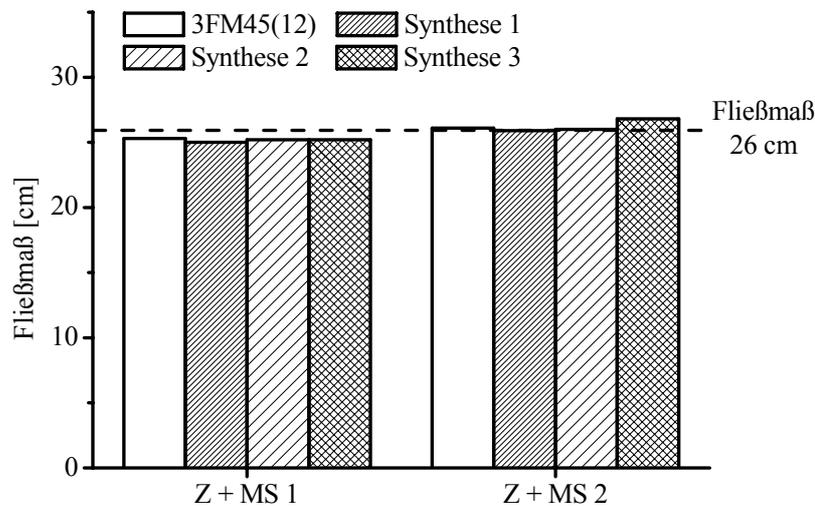
Die Molekülgestalten der Fließmittel 3FM45(12) und 6FM34-OH sind in **Abbildung 4-78** gezeigt.



**Abbildung 4-78:** Maßstabsgetreue schematische Struktur der Molekülgestalten der Fließmittel 3FM45(12) und 6FM34-OH.

#### 4.5.4 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

Als zweites Qualitätskriterium für den Scale-up galten die Zementfließmaße. Um eine direkte Vergleichbarkeit sicher zu stellen, wurde jeweils dieselbe Konzentration an Fließmittel verwendet. Die Dosierung für die 3FM45(12)-Polymere der 1. Generation lag für das System Z + MS 1 bei 0,41 M-% bwoc und für das System Z + MS 2 bei 0,63 M-% bwoc. Der Leim wurde mittels *Waring-Blender*<sup>®</sup> bei w/z 0,22 angemischt. **Abbildung 4-79** veranschaulicht die Ergebnisse der Fließmaßtests.

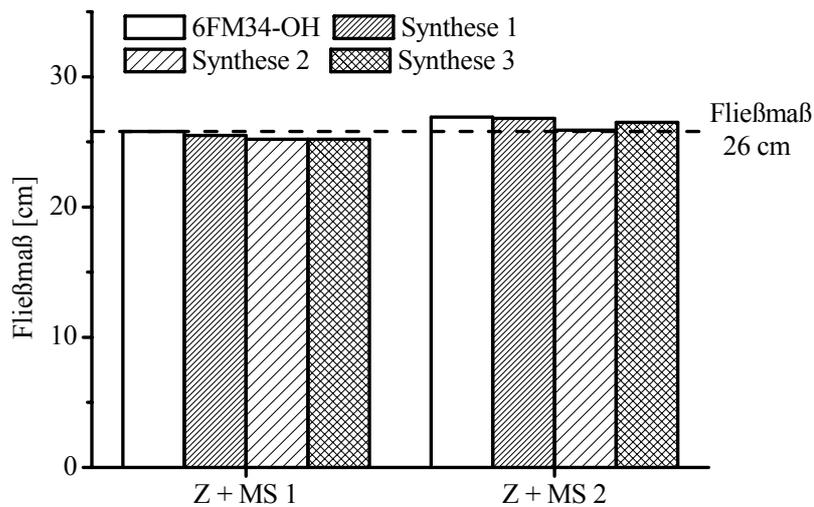


**Abbildung 4-79:** Verflüssigungswirkung der 3FM45(12)-Polymere der 1. Generation für die Systeme Z + MS 1 und Z + MS 2 bei w/z = 0,22; angemischt mit *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Es ist erkennbar, dass die Qualität der Polymere aus den Reaktorläufen mit denjenigen der Laborsynthese vergleichbar ist. Kleine Schwankungen im Fließmaß von  $\pm 0,5$  cm liegen innerhalb der Toleranz.

Die Werte für die 6FM34-OH-Polymere der 2. Generation sind in **Abbildung 4-80** gezeigt.

Die Dosierung betrug 0,9 M-% bwoc für das System aus Zement und Silikastaub MS 1 und 1,05 M-% bwoc für die Kombination aus Zement und MS 2. Die Fließmaße der Reaktorfließmittel sind durchgehend etwas geringer als die der Laborsynthese. Sie liegen in einem Bereich von  $26 \pm 1$  cm, was akzeptabel ist. Die Dispergierwirkung von Reaktorpolymer und Laborsynthese sind somit annähernd vergleichbar.



**Abbildung 4-80:** Verflüssigungswirkung der 6FM34-OH-Polymere der 2. Generation für die Systeme Z + MS 1 und Z + MS 2 bei  $w/z = 0,22$ ; angemischt mit *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

#### 4.5.5 Zusammenfassung

Der Scale-up der Copolymerisation von Methacrylsäure mit ( $\omega$ -Methoxypolyethylenglycol)-methacrylat sowie von Maleinsäureanhydrid mit  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxy-polyethylenglykol vom Labormaßstab in den halbtechnischen Maßstab war erfolgreich und gut reproduzierbar. Es wurden die hochwirksamen Polymere 3FM45(12) und 6FM34-OH synthetisiert. Das Fließmittel 6FM34-OH entspricht dem Copolymer 4FM34, allerdings weist es abweichend davon eine Hydroxy-terminierte Seitenkette auf und es wurde aus Monomeren anderer Hersteller synthetisiert. Dies führt zu einer etwas längeren Hauptkette.

Dem Scale-up wurden jeweils Synthesen im Labormaßstab vorangestellt und die Endvolumina bestimmt. Durch das Volumen konnte eine Hochrechnung für den halbtechnischen Maßstab erfolgen. Dies führte zu einem Scale-up-Faktor von 40 für die Polymere der 1. Generation und einem Faktor von 85 für die Polymere der 2. Generation. Die Einwaagen wurden entsprechend angepasst. Die Rührergeschwindigkeit und die Zugabedauer des Starters wurden beibehalten. Es konnten jeweils drei erfolgreiche Polymerisationen mit reproduzierbaren Ergebnissen durchgeführt werden.

Die synthetisierten Polymere wurden mittels GPC und Fließmaßtest analysiert. Als Referenz galt das Polymer aus der Laborsynthese. Die molaren Massen, die daraus berechnete Hauptkettenlänge, der PDI und die Fließmaße waren vergleichbar. Der Umsatz der

---

Copolymere der 1. Generation konnte im Reaktor gesteigert werden. Bei Polymeren der 1. Generation bildete sich während der Synthese ein gelblich-bräunlicher Schaum auf der Polymerlösung, welcher ca. 20 Vol-% des Kessles einnahm und vornehmlich Dimere und homopolymerisierte Methacrylsäure enthielt. Dies wurde durch GPC-Analyse bestätigt.

## 4.6 Entschäumer für PCEs

Ziel war es, die im halbtechnischen Maßstab synthetisierten PCE 3FM45(12) und 6FM34-OH zu entschäumen und mit den Industrieprodukten aus dem DFG SPP 1182 auf ihre Wirksamkeit zu vergleichen. Die Schaumbildung stört nicht nur bei der Synthese der PCEs. Viel bedeutsamer und nachteiliger ist die damit verbundene Lufteinführung in den Beton, die zu einer erheblich verringerten Druckfestigkeit führt.

Es wurden kommerzielle Entschäumer für die Untersuchungen herangezogen. Sie besaßen zwei chemisch verschiedene Grundstrukturen: Alkoholalkoxylate (E1) und Methylpolysiloxane (E2). Die chemische Struktur des zu entschäumenden PCE-Polymers 3FM45(12) ist in **Abbildung 2-4**, die von 6FM34-OH in **Abbildung 4-59** gezeigt.

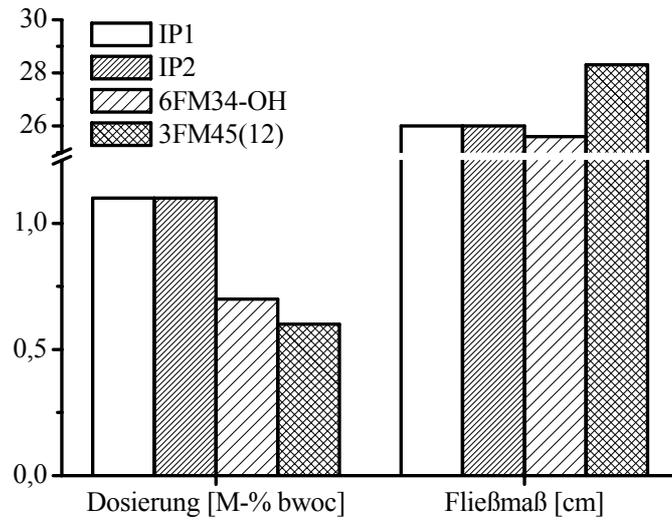
Der Wirkmechanismus der Entschäumer ist nicht vollständig geklärt. Bisher werden meist Alkoholate, Siloxane oder Polyole eingesetzt. Diese ungeladenen, aber teilweise wasserlöslichen Verbindungen können mit den ebenfalls ungeladenen und hydrophilen Seitenketten der PCEs wechselwirken und in den PCE-haltigen Schaumlamellen spreiten. Durch die Wechselwirkung der Entschäumer wird der Einschluss von Luftblasen in die Lösung reduziert bzw. die Schaumlamellen destabilisiert. Dies führt zu einer geringeren Schaumbildung der PCEs.

### 4.6.1 Luftporengehalt und Verflüssigung im UHPC-Leim

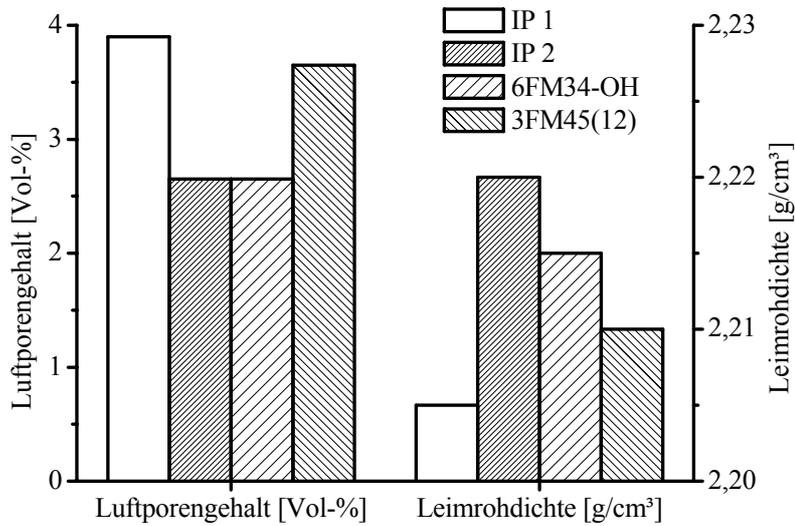
Zu Beginn der Untersuchungen wurden die kommerziellen Produkte (IP 1 und IP 2) aus dem DFG SPP 1182 mit den nicht entschäumten, selbst synthetisierten Fließmitteln verglichen. Die Mehrzahl der kommerziellen Fließmittel enthält bereits Entschäumer. Für den Vergleich wurde die für ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm aus dem VICAT-Ring nötige Dosierung ermittelt. Das Mischen erfolgte in einem *Waring-Blender*<sup>®</sup>. In **Abbildung 4-81** ist die ermittelte Dosierung für dieses Fließmaß aufgetragen.

Die Industrieprodukte benötigen eine deutlich höhere Dosierung als die selbst synthetisierten Fließmittel. Für die Untersuchungen wurde das System Z + MS 1 bei einem w/z-Wert von 0,22 herangezogen.

Zusätzlich wurden der Luftporengehalt und die Rohdichte des Leims mittels Luftporentopf bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4-82** dargestellt. Ohne Zugabe von Entschäumer zu den selbst synthetisierten Fließmitteln ist der Luftporengehalt aller Fließmittel mit 2,5-4 Vol-% vergleichbar. Auch die Dichten zeigen keinen nennenswerten Unterschied.

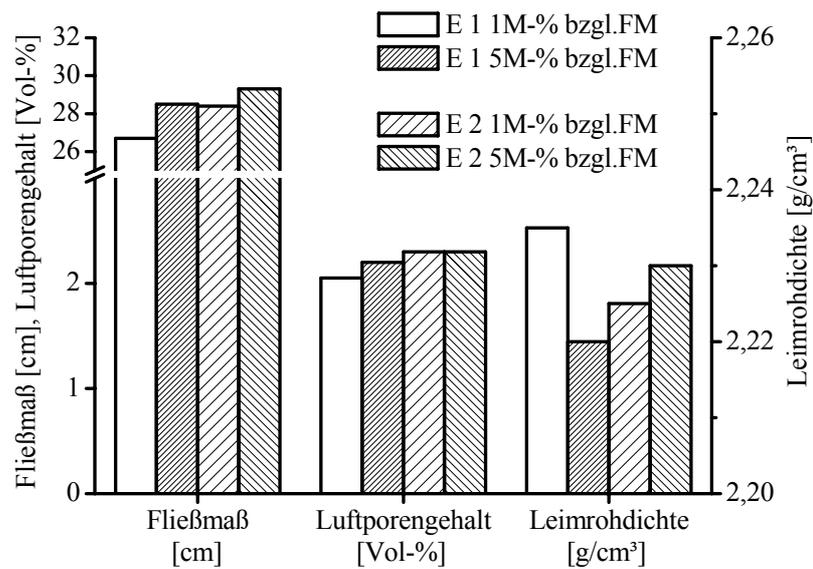


**Abbildung 4-81:** Dosierung und Fließmaß der Industriefließmittel sowie der selbst synthetisierten PCE-Polymere der 1. und 2. Generation am System Z + MS 1 bei w/z = 0,22, angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.



**Abbildung 4-82:** Luftporengehalt (links) und Leimrohddichte (rechts) der Industriefließmittel sowie der selbst synthetisierten PCE-Polymere der 1. und 2. Generation am System Z + MS 1 bei w/z = 0,22, angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

**Abbildung 4-83** zeigt Fließmaß, Luftporengehalt und Leimrohddichte für das Fließmittel 6FM34-OH in Abhängigkeit von der chemischen Struktur und Dosierung der Entschäumer.

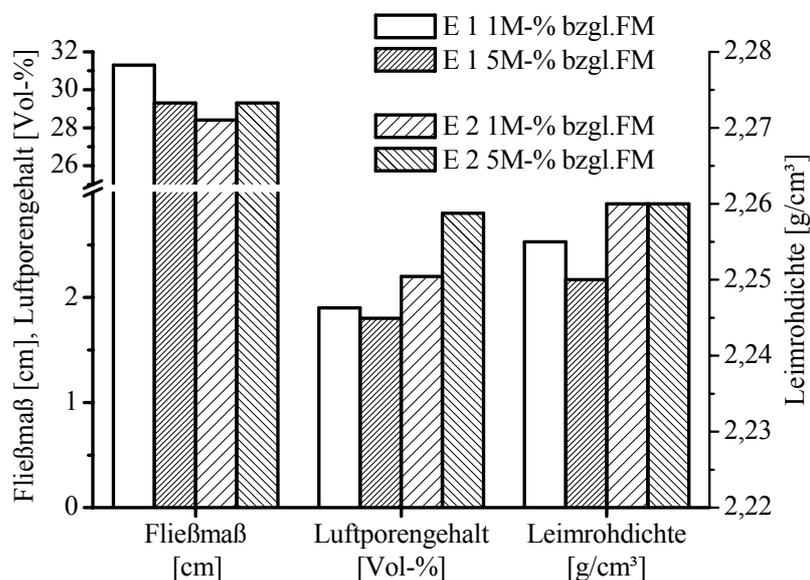


**Abbildung 4-83:** Fließmaß, Luftporengehalt (links) und Leimrohddichte (rechts) des Polymers 6FM34-OH (Dosierung 0,7 M-% bwoc) bei Zugabe unterschiedlicher Entschäumer mit unterschiedlichen Dosierungen, am System Z + MS 1 bei  $w/z = 0,22$ , angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

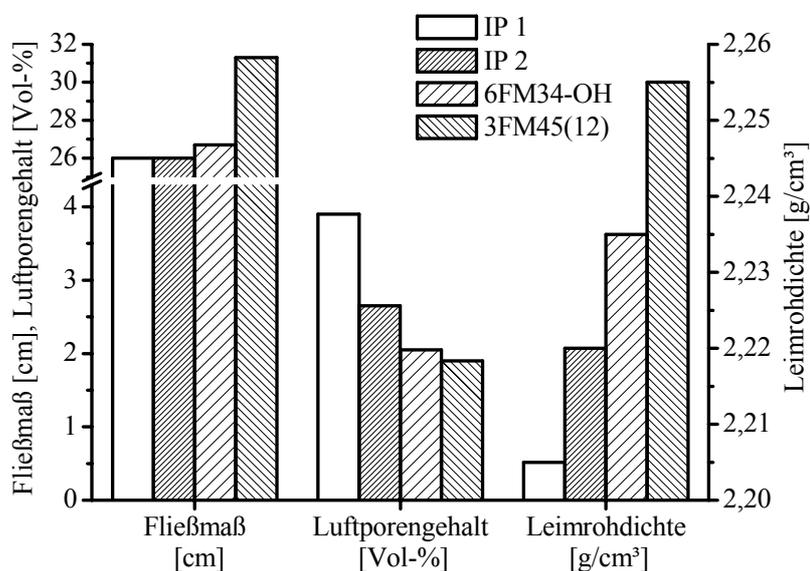
Für das Fließmittel 6FM34-OH kann durch Einsatz eines Entschäumers ein Luftporengehalt von nur ca. 2 Vol-% erzielt werden. Das Fließmaß steigt mit Zugabe der Entschäumer etwas an. Zugabe von 1 M-% bzgl. Fließmittel an Entschäumer ist somit ausreichend. Die Reduktion der Luftporen wirkt sich positiv auf die Verarbeitbarkeit aus. Die Rohddichte des Leims verändert sich nur unwesentlich. Unabhängig von der Art des Entschäumers führt eine Erhöhung der Dosierung zu einer Verschlechterung der Wirksamkeit. Da ein geringer Luftporengehalt für eine verbesserte Dauerhaftigkeit des Betons von herausragender Bedeutung ist, wurde der Entschäumer E1 mit einer Dosierung von 1 M-% bzgl. Fließmittel bei allen weiteren Proben zugesetzt.

Fügt man dem Fließmittel 3FM45(12) Entschäumer zu, sind auch hier Luftporengehalte von unter 2 Vol-% möglich (**Abbildung 4-84**). Dieses Polymer der 1. PCE Generation zeigt jedoch eine deutlichere Abhängigkeit von der Art des eingesetzten Entschäumers wie auch von der Dosierung. Bei Verwendung des Entschäumers E1 in einer Dosierung von 1 M-% bzgl. Fließmittel steigt das Fließmaß an und der Luftporengehalt sinkt auf unter 2 Vol-% ab. Erhöht man die Dosierung auf 5 M-% bzgl. Fließmittel, so nimmt die verflüssigende Wirkung von 3FM45(12) ab. Der Luftporengehalt verringert sich jedoch nur unwesentlich. Im Falle des Entschäumers E2 führt die Erhöhung der Dosierung sogar zu schlechterer Wirksamkeit bzw. Entschäumung. Der Luftporengehalt steigt an. Gleichzeitig ist eine leichte Zunahme des Fließmaßes zu erkennen. Ein Einfluss auf die Dichte ist auch hier nicht zu

erkennen. Da eine höhere Dosierung keine Verbesserung der Wirksamkeit zeigt, wurde auch hier der Entschäumer E1 bei einer Dosierung von 1 M-% bzgl. Fließmittel eingesetzt.



**Abbildung 4-84:** Fließmaß, Luftporengehalt (links) und Leimrohddichte (rechts) für das Polymer 3FM45(12) (Dosierung 0,6 M-% bwoc) bei Zugabe unterschiedlicher Entschäumer mit unterschiedlichen Dosierungen am System Z + MS 1 bei w/z = 0,22, angemischt mit dem *Waring-Blender*®.

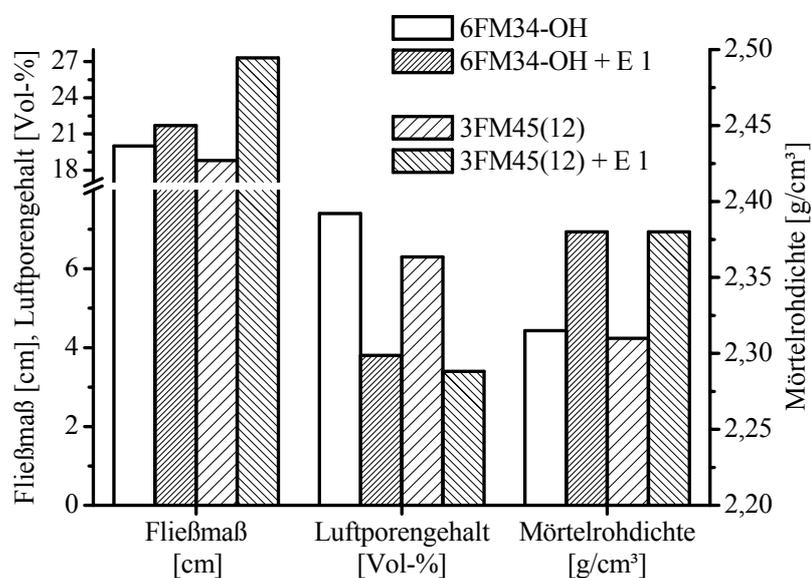


**Abbildung 4-85:** Fließmaß, Luftporengehalt (links) und Leimrohddichte (rechts) der PCE-Polymere 6FM34-OH und 3FM45(12) im Vergleich zu Industriefließmitteln bei Zugabe des Entschäumers E1 mit einer Dosierung von 1 M-% bzgl. Fließmittel am System Z + MS 1 bei w/z = 0,22, angemischt mit dem *Waring-Blender*®.

Vergleicht man die selbst synthetisierten Fließmittel nach Zugabe von Entschäumer mit den Industrieprodukten (**Abbildung 4-85**), so zeigt sich eine etwas höhere verflüssigende Wirkung für das Polymer 6FM34-OH sowie eine wesentlich höhere Verflüssigung für das Fließmittel 3FM45(12). Die Luftporengehalte der selbst synthetisierten, entschäumten Polymere liegen mit ca. 2 Vol-% unterhalb der Werte der kommerziellen Produkte. Die Dichte des Leims ist für alle Fließmittel vergleichbar. Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden selbst synthetisierten PCE-Fließmittel nach Entschäumung in jeder Hinsicht jetzt praxistauglich sind.

#### 4.6.2 Anwendung im UHPC-Mörtel

Die Wirksamkeit des in den Vorversuchen als optimal wirkend gefundenen Entschäumers wurde am Gesamtsystem UHPC überprüft. Dazu wurde ein UHPC-Mörtel entsprechend der Feinrezeptur angemischt und das Fließmaß aus dem HÄGERMANN-Konus sowie Luftporengehalt und Mörtelrohddichte des Mörtels bestimmt. Das Anmischen erfolgte in einem *Eirich*-Intensivmischer bei einem w/z-Wert von 0,22 (**Abbildung 4-86**).



**Abbildung 4-86:** Fließmaß, Luftporengehalt (links) und Mörtelrohddichte (rechts) der PCE-Polymere 6FM34-OH und 3FM45(12) mit und ohne Zugabe des Entschäumers E1 mit einer Dosierung von 1 M-% bzgl. Fließmittel am System UHPC bei w/z = 0,22, angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.

Der Luftporengehalt von UHPC-Mörtel mit dem PCE 3FM45(12) der 1. Generation kann durch Einsatz des Entschäumers E1 mit einer Dosierung von 1,0 M-% bzgl. Polymer von 6,3 Vol-% auf 3,4 Vol-% gesenkt werden. Die Rohddichte steigt geringfügig an. Auch PCE

6FM34-OH der 2. Generation zeigt einen von 7,4 Vol-% auf 3,8 Vol-% reduzierten Luftporengehalt. Hier wurde ebenfalls der Entschäumer E1 mit einer Dosierung von 1,0 M-% bzgl. Polymer eingesetzt.

#### **4.6.3 Zusammenfassung**

Die im halbtechnischen Maßstab selbst synthetisierten Fließmittel können problemlos mit kommerziellen Produkten entschäumt werden. Die Entschäumer wirken dabei als Schaumdestabilisatoren.

Am besten eignet sich unabhängig von der Art des Polymers ein Entschäumer auf Basis von Alkoholalkoxylat (E1). Eine Dosierung von 1,0 M-% bzgl. Fließmittel reicht aus, um sehr gute Wirksamkeit zu erzielen. Der Luftporengehalt kann dabei am System Z + MS 1 um ca. 60 % gesenkt werden. Die Rohdichte steigt geringfügig an. Ein positiver Nebeneffekt ist die etwas erhöhte Fließwirkung bei Entschäumerzugabe.

Zusätzlich wurde die Wirksamkeit des Entschäumers an einem UHPC-Mörtel geprüft. Die Dosierung von 1,0 M-% bzgl. Fließmittel an E1 zeigt auch hier hohe Effektivität. Der Anteil an Luftporen kann von 7,4 Vol-% auf 3,4 Vol-% gesenkt werden.

Die selbst synthetisierten Fließmittel 3FM45(12) und 6FM34-OH zeigen bei Einsatz eines Entschäumers eine kommerziellen Produkten vergleichbare Wirksamkeit.

## 4.7 Synergistische Zusatzmittelkombination für UHPC

Fließmittelmoleküle der 2. Generation zeigen eine sehr geringe bis keine Ladung im Zementleimporenwasser. Der Wirkmechanismus beruht fast ausschließlich auf der sterischen Wirkung der Seitenketten. Dies kann durch Zeta-Potential-Messungen bestätigt werden (**Abbildung 4-32**). Auf Grund dessen benötigen diese Fließmittel in UHPC recht hohe Dosierungen ( $> 0,8 \text{ M-\% bwoc}$ ).

Bei den folgenden Versuchen bestand deshalb das Ziel die Dosierung zu reduzieren, indem die sterische Wirkung durch zusätzliche elektrostatische Wirkung unterstützt wurde. Dazu wurden Mischungen aus drei Teilen Fließmittel und einem Teil eines hochgeladenen, anionischen Moleküls als „Hilfsreagenz“ (supplemental agent) getestet. Als anionische Moleküle kamen die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze Glukonat, Tartrat und Citrat zum Einsatz. Hierbei wirkt das Fließmittel 4FM34 hauptsächlich durch den sterischen Effekt der Seitenketten, während die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren durch elektrostatische Abstoßung der Partikel zur Verflüssigung beitragen sollen. Bei Erfolg dieser Kombination resultiert ein elektrosterischer Wirkmechanismus.

Es wurden auch Kombinationen aus PCEs und stark anionischen Polykondensaten (NSF, MFS und Aceton-Formaldehyd-Sulfit) sowie Polymethacrylsäure untersucht, jedoch zeigte keine der Kombinationen unterhalb  $w/z = 0,30$  eine verflüssigende Wirkung. Ebenso waren Kombinationen aus PCEs und einfachen Carbonsäuresalzen wie Acetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) oder Benzoat ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ) nicht wirksam.

Ein weiterer Punkt ist die hohe Sensitivität der Fließmittel in Bezug auf die Silikastäube. Durch Kombination verschiedener Wirkmechanismen sollte versucht werden, die Silikaverträglichkeit der Dispergiermittel zu erhöhen.

### 4.7.1 Charakterisierung der Supplemental Agents

Als Hilfsreagentien zur Unterstützung des PCE-Fließmittels 4FM34 wurden die Salze Natriumglukonat (Racemat), Kalium-Natriumtartrat-Tetrahydrat und Trinatriumcitrat-Dihydrat eingesetzt. Die Charakterisierung für das Fließmittel 4FM34 kann den **Tabelle 4-4** und **Tabelle 4-5** entnommen werden. Seine chemische Struktur ist in **Abbildung 4-2** gezeigt.

Die anionische Ladungsmenge der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze kann nicht auf üblichem Weg durch Polyelektrolyttitration bestimmt werden. Dazu sind Polymere nötig, welche auf der Teflonoberfläche des Titriergefäßes adsorbieren. Nur so kann ein Strömungspotential

gemessen werden. Da die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze sehr kleine Moleküle sind, ist dies nicht möglich. Die in **Tabelle 4-13** gezeigten anionischen Ladungsmengen sind deshalb die theoretisch berechneten Werte bei vollständiger Deprotonierung der Säuregruppen. Glukonat verfügt über eine, Tartrat über zwei und Citrat über drei Carboxylatgruppen. Des Weiteren sind die jeweilige Molekülmasse und die chemische Struktur der Moleküle angegeben.

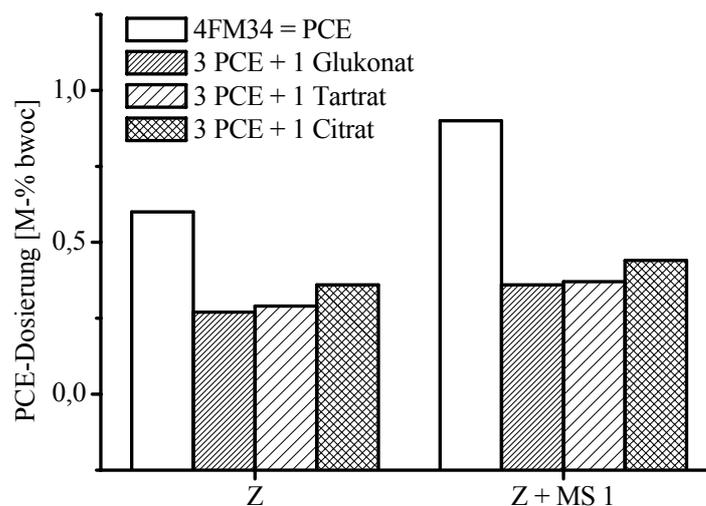
**Tabelle 4-13:** Molmasse und berechnete anionische Ladungsmenge der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze Glukonat, Tartrat und Citrat sowie ihre chemische Struktur.

$\alpha$ -Hydroxycarbon- säuresalz	$M_w$ [g/mol]	Ladungsmenge berechnet [ $\mu\text{eq/g}$ ]	Chemische Struktur
Glukonat	195	5.100	$  \begin{array}{c}  \text{COONa} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $
Tartrat	148	13.500	$  \begin{array}{c}  \text{COONa} \\    \\  \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\    \\  \text{COOK}  \end{array}  $
Citrat	189	15.900	$  \begin{array}{c}  \text{COONa} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{NaOOC}-\text{C}-\text{OH} \\    \\  \text{CH}_2 \\    \\  \text{COONa}  \end{array}  $

#### 4.7.2 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

Die Verflüssigung der Kombinationen aus PCE und einem stark anionischen Hilfsreagenz wurde an den Systemen Z und Z + MS 1 geprüft.

Die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze zeigen ohne Fließmittelzugabe auch bei Dosierungen von bis zu 3 M-% bwoc keine verflüssigende Wirkung. In Kombination mit dem PCE 4FM34 wirken jedoch alle drei  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze synergistisch. Die für ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Dosierung sinkt erheblich ab (**Abbildung 4-87**). Die Menge an Fließmittel kann sogar um ca. 50 % reduziert werden [135 - 137]. Mit dieser Kombination aus 3 Teilen PCE 4FM34 und 1 Teil Na-Glukonat kann die UHPC-Rezeptur mit MS 1 mit nur 0,36 M-% bwoc verflüssigt werden. Dies ist wesentlich effizienter als beim reinen Polymer 4FM34 oder den Industrieprodukten, die nahezu 1 M-% bwoc Dosierung benötigen. Dies ist ein bedeutender Fortschritt in Richtung eines wirtschaftlicheren UHPC.



**Abbildung 4-87:** Für ein Ausbreitmaß von  $26 \pm 0,5$  cm benötigte Dosierung der synergistischen Kombinationen aus 3 Teilen Fließmittel 4FM34 und 1 Teil anionischem Molekül (Glukonat, Tartrat, Citrat) für die Systeme Zement und Zement mit Silikastaub MS 1 bei  $w/z = 0,22$ ; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Die Kombinationen zeigen auch eine erheblich verbesserte Silikaverträglichkeit. Die Dosierung muss gegenüber Zement bei Einsatz eines Silikastaubes nur um 25 % an Stelle von 33 % erhöht werden. Die Kombination aus 3 Teilen 4FM34 und 1 Teil Glukonat zeigt dabei die höchste Effektivität, während die Synergie mit Tartrat bzw. Citrat etwas geringer ist. Offenbar war die Ausgangshypothese richtig: Die Kombination aus elektrostatisch bedingter

Partikelabstoßung, geliefert vom  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalz, mit dem sterischen Effekt des PCE-Fließmittels führt zu einem elektrosterischen Wirkmechanismus und damit zu einer optimierten Verflüssigung bei niedrigeren Dosierungen.

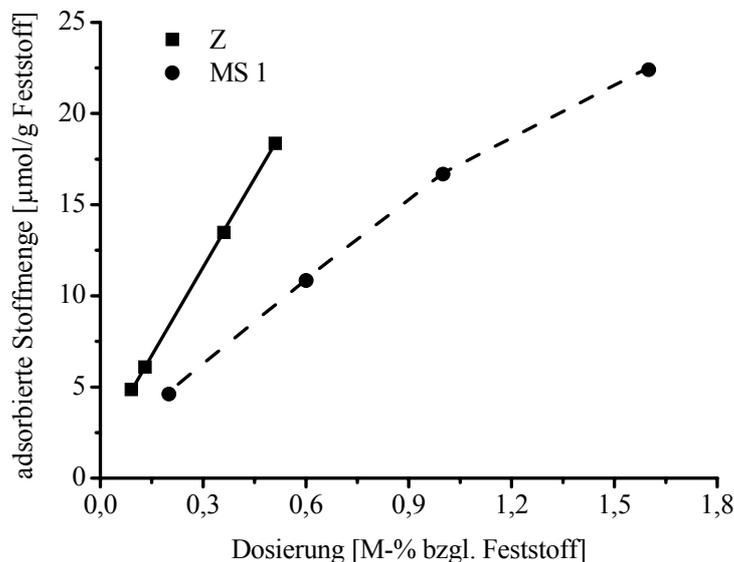
#### 4.7.3 Adsorption am Bindemittel

Als erstes wurde die Adsorption des reinen Fließmittels und der reinen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze getrennt untersucht.

Die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren adsorbieren in hoher Menge und mit ca. 90 % Adsorptionsgrad auf Zement. Die Adsorption steigt linear mit der Dosierung an. Die Adsorption auf Silikastaub ist um etwa 50 % geringer und folgt einer LANGUMIR-Isotherme. Glukonat adsorbiert demnach bevorzugt auf dem Zement und weniger auf Silikastaub.

**Abbildung 4-88** zeigt exemplarisch die adsorbierte Stoffmenge an Glukonat für die Systeme Z und MS 1.

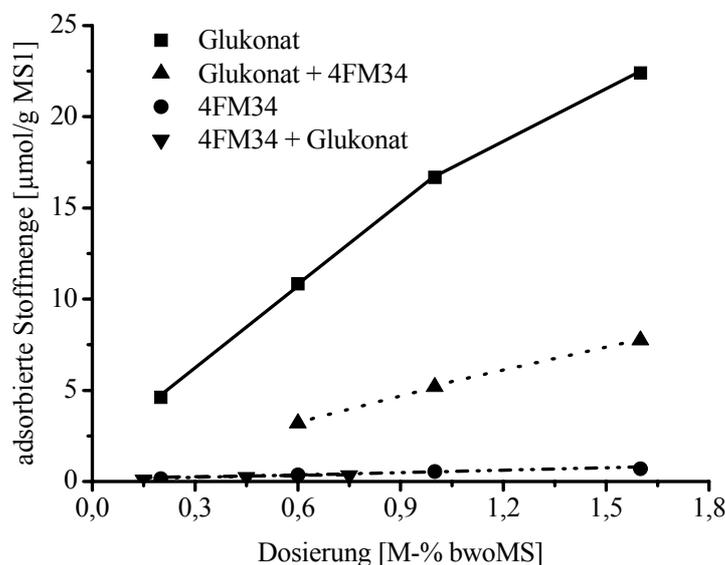
Das PCE-Fließmittel verflüssigt sowohl Zement wie Silikastaub zuverlässig. Die Dispergierung erfolgt mittels sterischem Wirkmechanismus. Allerdings liegen die Dosierungen hoch (0,6 M-% bzw. für Zement und 0,9 M-% bzw. für Z + MS 1).



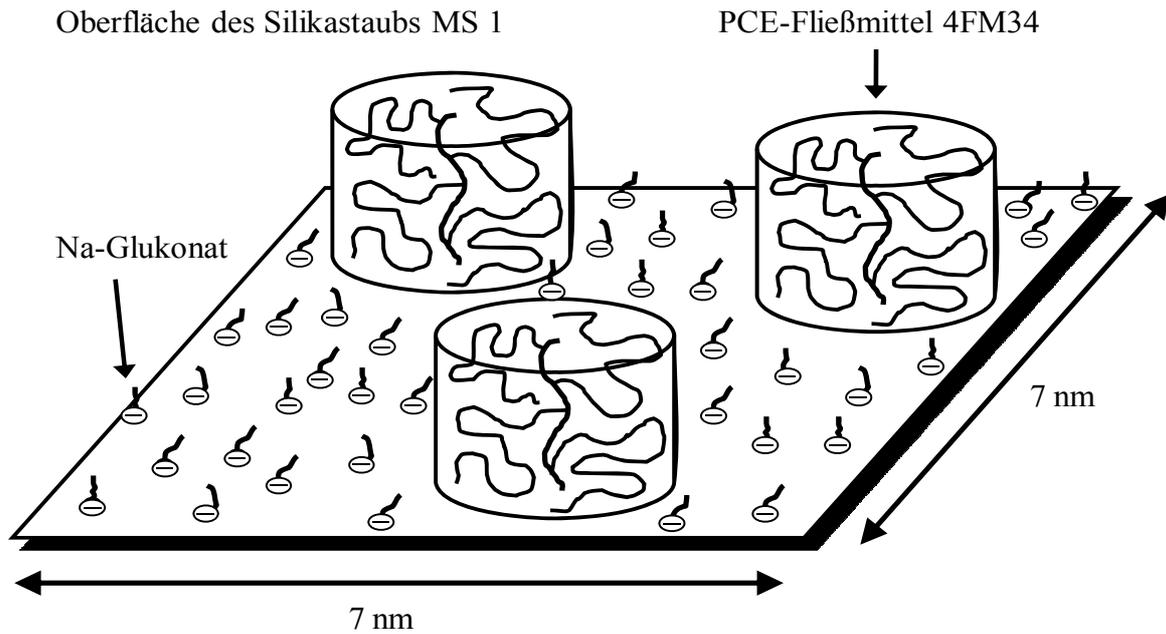
**Abbildung 4-88:** Adsorbierte Stoffmenge von Glukonat auf Zement bzw. Silikastaub MS 1 in Abhängigkeit von der Dosierung, bezogen auf den jeweiligen Feststoff bei  $w/z = 0,22$  bzw.  $w/MS = 1,35$ ; anmischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup> und händisch.

Betrachtet man die Adsorption von Fließmittel und  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze bei gleichzeitiger Anwesenheit beider, so zeigt sich eine geringfügige Abnahme der Fließmitteladsorption. Die Adsorption des  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalzes nimmt jedoch um fast 65 % ab.

Aus der adsorbierten Stoffmenge an Fließmittel bzw.  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalz ist es möglich, über die molare Masse des jeweiligen Moleküls die Anzahl der adsorbierten Moleküle pro OBERFLÄCHENEINHEIT ZEMENT oder Silikastaub zu berechnen. Über die AVOGADRO-Konstante  $N_A$  kann dann die Anzahl aller adsorbierten Moleküle berechnet werden. Da die Oberfläche des Zements vor der Wasserzugabe bzw. des Silikastaubes durch BET-Messungen bekannt ist, kann die Anzahl der adsorbierten Moleküle pro Fläche berechnet werden [135]. Nach der Wasserzugabe steigt die Oberfläche des Zementes schnell an. Deshalb sind die Berechnungen nur für die Oberfläche von Silikastaub MS 1 bei Abwesenheit von Zement zuverlässig und werden hier vorgestellt (**Abbildung 4-90**). Die durchschnittliche Oberflächenbelegung des Silikastaubes MS 1 ist exemplarisch an der Kombination aus 4FM34 und Glukonat anschaulich in **Abbildung 4-90** dargestellt.



**Abbildung 4-89:** Adsorbierte Stoffmengen von 4FM34 und Glukonat einzeln sowie bei gleichzeitiger Anwesenheit auf Silikastaub MS 1 in Abhängigkeit von der Dosierung bei  $w/\text{MS} = 1,35$ ; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup> und händisch.



**Abbildung 4-90:** Schematische Darstellung der Oberflächenbelegung eines Silikastaub-Partikels mit Glukonat-Molekülen und 4FM34 Fließmittel bei einer Dosierung von 0,36 M-% bwoMS in wässriger Lösung bei pH = 12,2; 1,5 g/L Calcium-Kationen und w/MS = 1,35.

Ähnliche Ergebnisse stellten im Mai 2010 WU et al. vor. Auch sie fanden, dass eine Kombination aus Polykondensat-Fließmitteln auf Basis von NSF-Harzen und von Natriumglukonat eine erheblich bessere Wirkung zeigt [138]. Sie erklären den Effekt mit einer kompetitiven Adsorption von Glukonat und NSF auf den Oberflächen von Zement und Flugasche.

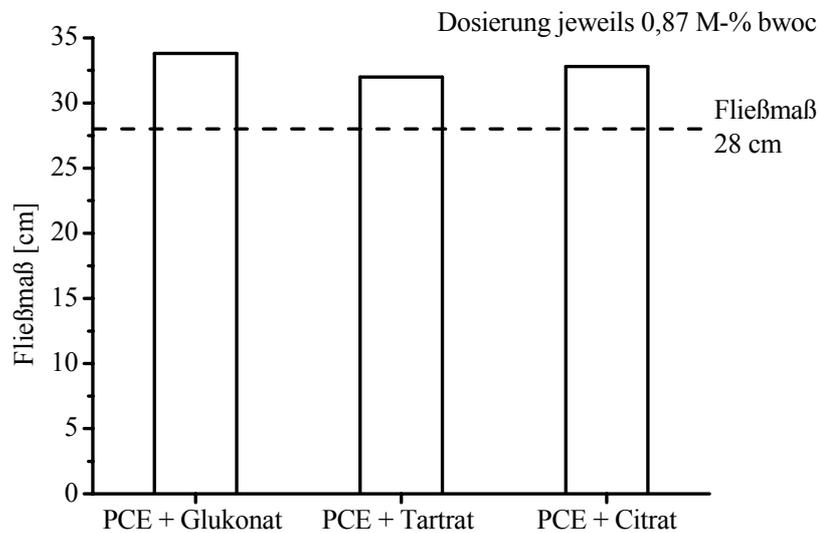
#### 4.7.4 Einfluss auf die Zementhydratation

Eine mögliche Verzögerung der Zementhydratation durch die synergistischen Kombinationen wurde anhand der Druckfestigkeiten nach 1, 3, 7 und 28 Tagen untersucht (vgl. **Kapitel 4.7.5**). In kalorimetrischen Vorversuchen zeigte die Kombination aus 4FM34 und Na-Glukonat am System Z + MS 1 bei einem w/z = 0,22 und einer Dosierung von 0,36 M-% bwoc eine Verzögerung von 0,43 Tagen und bei einer Dosierung von 0,51 M-% bwoc eine Verzögerung von einem Tag. Dies indiziert, dass trotz sehr niedriger Dosierungen eine Verzögerung der Hydratation durch die Kombinationen eintreten.

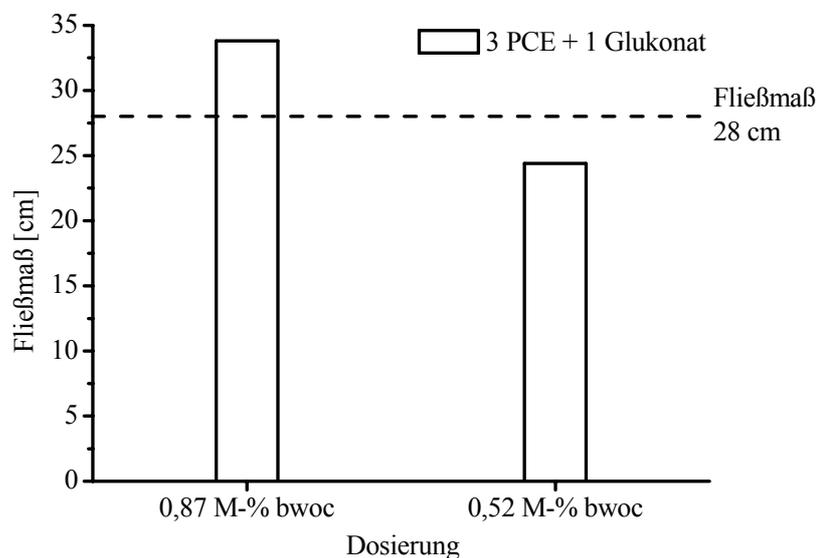
#### 4.7.5 Eigenschaften im UHPC-Mörtel

Die Kombinationen aus Fließmittel und  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalzen wurden bei einer Dosierung von 0,87 M-% bwoc dem UHPC-Mörtel mittels *Eirich*-Intensivmischer

zugemischt. Das resultierende Fließmaß aus dem HÄGERMANN-Konus ist in **Abbildung 4-91** gezeigt.



**Abbildung 4-91:** Fließmaß der synergistischen Kombinationen aus 4FM34 und Glukonat, Tartrat und Citrat bei 0,87 M-% bwoc Dosierung und  $w/z = 0,22$  am UHPC-Mörtel; angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.

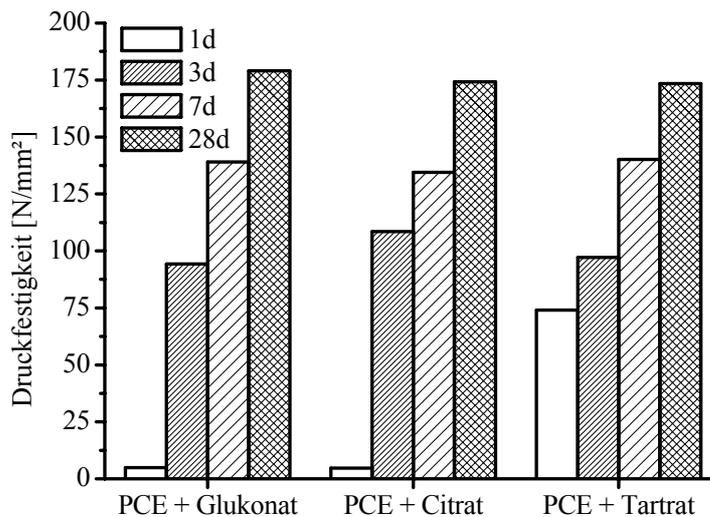


**Abbildung 4-92:** Fließmaß der synergistischen Kombination aus 4FM34 und Na-Glukonat im UHPC-Mörtel bei  $w/z = 0,22$  für die Dosierungen 0,87 M-% bwoc und 0,52 M-% bwoc, angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.

Die synergistischen Kombinationen zeigen bei gleicher Dosierung eine sehr gute Verflüssigung. Die für ein Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm notwendige Dosierung kann auf

0,52 M-% bwoc gesenkt werden. Dies ist exemplarisch für die Kombination aus 4FM34 und Na-Glukonat gezeigt (**Abbildung 4-92**).

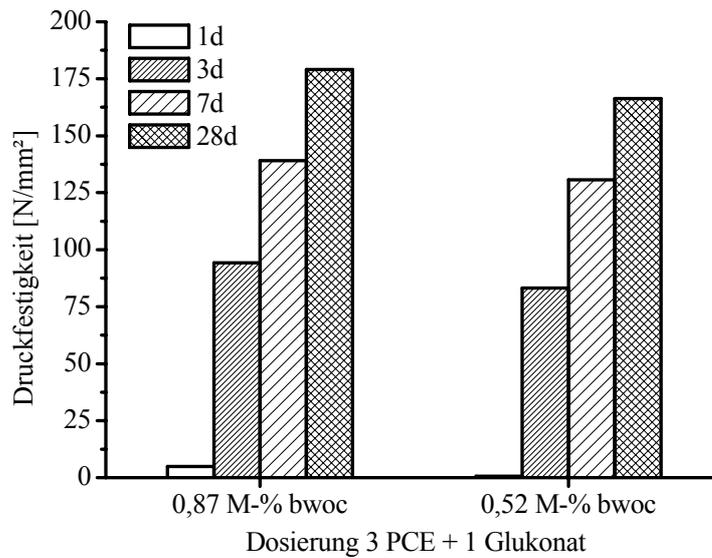
Da  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren normalerweise als Verzögerer in der Bauchemie eingesetzt werden, ist die Entwicklung der Festigkeit ein wesentlicher Punkt. Diese wurde an zylinderförmigen Mörtelprismen der Abmessungen 5 \* 5 cm nach 1, 3, 7 und 28 Tagen geprüft.



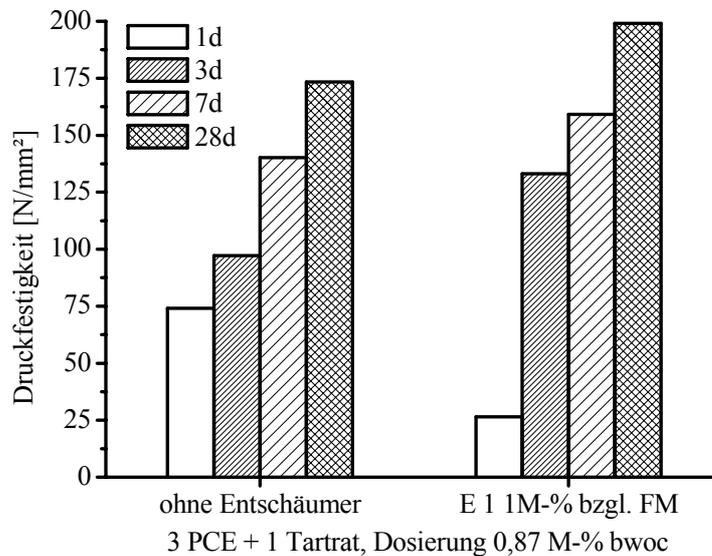
**Abbildung 4-93:** Druckfestigkeit von UHPC-Mörtel bei Zusatz von jeweils 3 Teilen 4FM34 und 1 Teil Glukonat, Citrat und Tartrat (Dosierung 0,87 M-% bwoc) bei w/z-Wert 0,22 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit; angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.

Die 24 h-Druckfestigkeit ist für die Kombination aus Fließmittel-Glukonat sowie Fließmittel-Citrat sehr gering (**Abbildung 4-93**). Nur die Kombination aus 4FM34 und Tartrat zeigt hier einen zum reinen Fließmittel 4FM34 vergleichbaren Wert. Nach 3, 7 und 28 Tagen ist die Druckfestigkeit für alle Kombinationen mit der des reinen Fließmittels vergleichbar. Die 1 d-Werte für Tartrat sind überraschend günstig und wurden deshalb mehrfach unabhängig voneinander bestimmt. Dabei ergaben sich stets vergleichbare Werte. Die hohen 1 d-Druckfestigkeiten für die Kombination aus 4FM34 und Tartrat sind somit reproduzierbar und konnten bestätigt werden.

Reduziert man die Dosierung des Gemisches 4FM34 und Na-Glukonat, so ist gute Verarbeitbarkeit weiterhin gegeben. Dennoch liegen die Druckfestigkeiten unter den Werten für die höhere Dosierung. Zu erwarten wäre eine Zunahme der Festigkeiten, da die Menge an verzögerndem Zusatzmittel (Na-Glukonat) um 40 % reduziert wurde (**Abbildung 4-94**).



**Abbildung 4-94:** Druckfestigkeit von UHPC-Mörtel bei Zusatz von jeweils 3 Teilen 4FM34 und 1 Teil Na-Glukonat (Dosierungen 0,87 und 0,52 M-% bwoc) bei w/z-Wert 0,22 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit; angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.



**Abbildung 4-95:** Druckfestigkeit von UHPC-Mörtel bei Zusatz von jeweils 3 Teilen 4FM34 und 1 Teil NaK-Tartrat (Dosierung 0,87 M-% bwoc) ohne und mit 1 M-% Entschäumer E1 bzgl. FM bei w/z-Wert 0,22 in Abhängigkeit von der Aushärtezeit; angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.

Durch Einsatz eines Entschäumers kann die Druckfestigkeit weiter gesteigert werden. Dies ist exemplarisch am Gemisch 4FM34 und Tartrat gezeigt. Bei Zusatz von 1 M-% E1 bzgl. FM steigen die Druckfestigkeiten ab dem 3. Tag stark an. Die Frühfestigkeit nach einem Tag ist weiterhin sehr niedrig. Nach 28 Tagen werden knapp 200 N/mm<sup>2</sup> erreicht (**Abbildung 4-95**).

#### 4.7.6 Zusammenfassung

Durch Einsatz von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalzen kann der sterische Wirkmechanismus der Fließmittel elektrostatisch unterstützt werden, woraus ein elektrosterischer Wirkmechanismus resultiert.

Als  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze wurden Glukonat, Tartrat und Citrat untersucht. Sie werden in der Bauchemie üblicherweise als Verzögerer eingesetzt und sind preiswerte Zusatzmittel. Durch Zugabe dieser Hilfsreagentien („supplemental agents“) kann die Dosierung der Fließmittel bei gleicher Verarbeitbarkeit um ca. 50 % reduziert werden. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Silikaverträglichkeit. Kombinationen aus PCE und Polykondensaten (NSF, MFS, Aceton-Formaldehyd-Sulfit) sowie Polymethacrylsäure zeigen keine synergistische Wirkung. Ebenso sind Kombinationen aus PCE und einfachen Carbonsäuresalzen wie Acetat oder Benzoat nicht wirksam.

Die kleinen und stark negativ geladenen  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze adsorbieren in hohem Maße (90 %). Die Adsorption des Fließmittels ist hingegen eher gering (25 %). Bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Moleküle sinkt die Anzahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Fließmittelmoleküle um 15 % ab, die der adsorbierten  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze um 65 %. Die Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Partikel wird gleichzeitig von Fließmittel und  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalzen belegt und ist damit sehr dicht besetzt. Dies erklärt die synergistische Wirkung der Kombination.

Die verzögernde Wirkung des Fließmittels sinkt auf Grund der reduzierten Dosierung ab. Da die  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren jedoch selbst stark verzögern, liegen die Druckfestigkeiten nach einem Tag etwas unter denjenigen des reinen PCE-Fließmittels. Nach drei Tagen werden vergleichbare Festigkeiten erzielt. Die Druckfestigkeiten der Kombinationen sind nach 28 Tagen etwas höher als bei reiner Fließmittel-Zugabe, da sich auf Grund der langsameren Hydratation ein dichteres Gefüge ausbilden kann.

Es bleibt festzuhalten, dass die Kombination aus 3 Teilen PCE 4FM34 und 1 Teil Na-Glukonat UHPC äußerst wirtschaftlich verflüssigt, allerdings liegen die 1 d-Druckfestigkeiten relativ niedrig. Kombiniert man hingegen 4FM34 mit NaK-Tartrat, so wird etwas geringere Fließwirkung als mit Na-Glukonat erzielt. Dafür weist diese Kombination mit Tartrat gute 1 d-Druckfestigkeiten auf.

## 4.8 Funktionalisierung von PCE-Fließmitteln mit Schwindreduzierung

Ziel dieses Teils war es, eine Kombination aus wirksamem PCE-Fließmittel und Schwindreduzierer zu synthetisieren und die Wirksamkeit dieser Kombination zu testen. Ein weiterer Punkt war die Klärung des Wirkmechanismus der Schwindreduzierer. Es gibt prinzipiell zwei Modelle. Das erste geht von einer Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche aus, das zweite von der Überschreitung der kritischen Mizellbildungskonzentration. Dabei wird die Oberflächenspannung erniedrigt und die Kapillarzugkräfte sinken ab. Da ein kombiniertes Zusatzmittel aus Schwindreduzierer und Fließmittel auf der Oberfläche der Partikel adsorbieren würde, kann ein Rückschluss auf den zutreffenden Wirkmechanismus gezogen werden.

Als gute Schwindreduzierer eignen sich besonders spezielle Diole und Polyglykole, wobei in Versuchen Neopentylglycol die besten schwindreduzierenden Eigenschaften zeigte [137]. Es wurden zwei Möglichkeiten zum Einbau dieses Alkohols in die Polymerkette des Fließmittels untersucht. Die klassischen Monomere für ein PCE-Fließmittel zweiter Generation sind Maleinsäureanhydrid sowie ein Allylether mit Polyglykol-Seitenkette. In den schwindreduzierenden Fließmitteln wurde Maleinsäureanhydrid durch einen Malonester ersetzt. Eine weitere Möglichkeit, den Alkohol in das Fließmittel einzubauen, ist über die Seitenkette. Die Seitenkette ist sowohl OH- als auch CH<sub>3</sub>-terminiert erhältlich. Bei der Hydroxy-terminierten Seitenkette ist eine Veretherung mit dem schwindreduzierend wirkenden Alkohol denkbar.

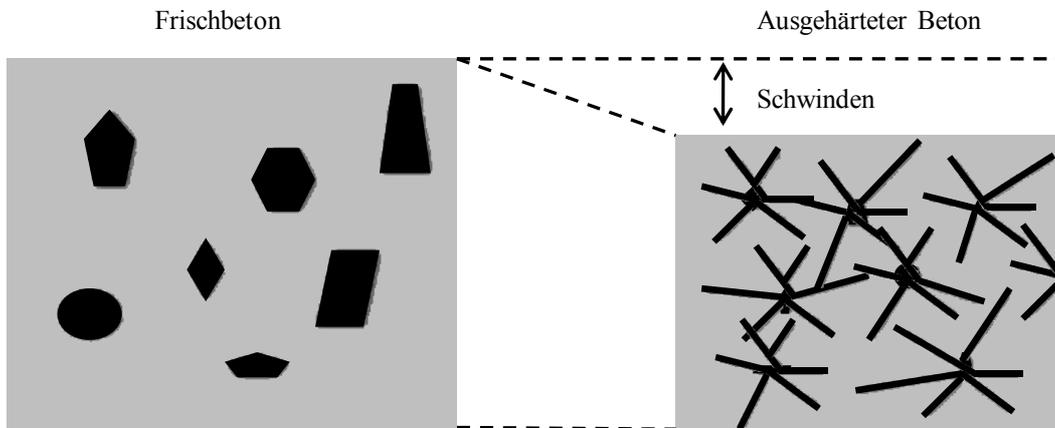
### 4.8.1 Theorie des Schwindens von Beton

Das Schwinden von Beton lässt sich in zwei Gruppen unterteilen: zum einen das chemische Schwinden und zum anderen das physikalische Schwinden [140 - 142].

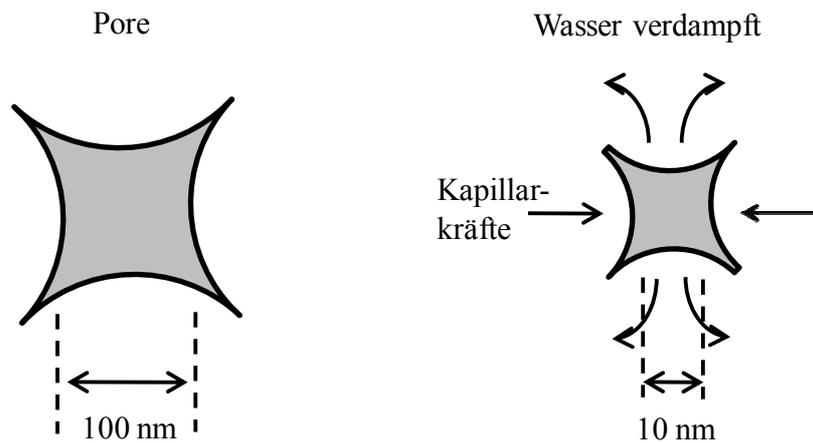
Die Hydratisierungsprodukte des Zements haben eine höhere Dichte als die Ausgangsstoffe Zement und Wasser, wodurch eine Volumenkontraktion eintritt (**Abbildung 4-96**).

Bei Betonen mit niedrigem w/z-Wert spielt das autogene Schwinden (= inneres Austrocknen) eine große Rolle. Bei einem w/z-Wert < 0,4 ist nicht genügend Wasser für die vollständige Hydratation des Zements vorhanden. Das Wasser, das zu Beginn der Hydratation an der Oberfläche der Zementpartikel adsorbiert ist, wird durch die Hydratation in das Innere des Kornes gesaugt. Die vorher mit Wasser gefüllten Poren entleeren sich, wodurch ein Unterdruck entsteht und eine weitere Volumenkontraktion eintritt. Bei Betonen mit einem w/z-Wert > 0,4

bleiben die Poren mit Wasser gefüllt, in diesem Fall ist keine Volumenkontraktion zu beobachten.



**Abbildung 4-96:** Darstellung des autogenen (chemischen) Schwindens von Beton.



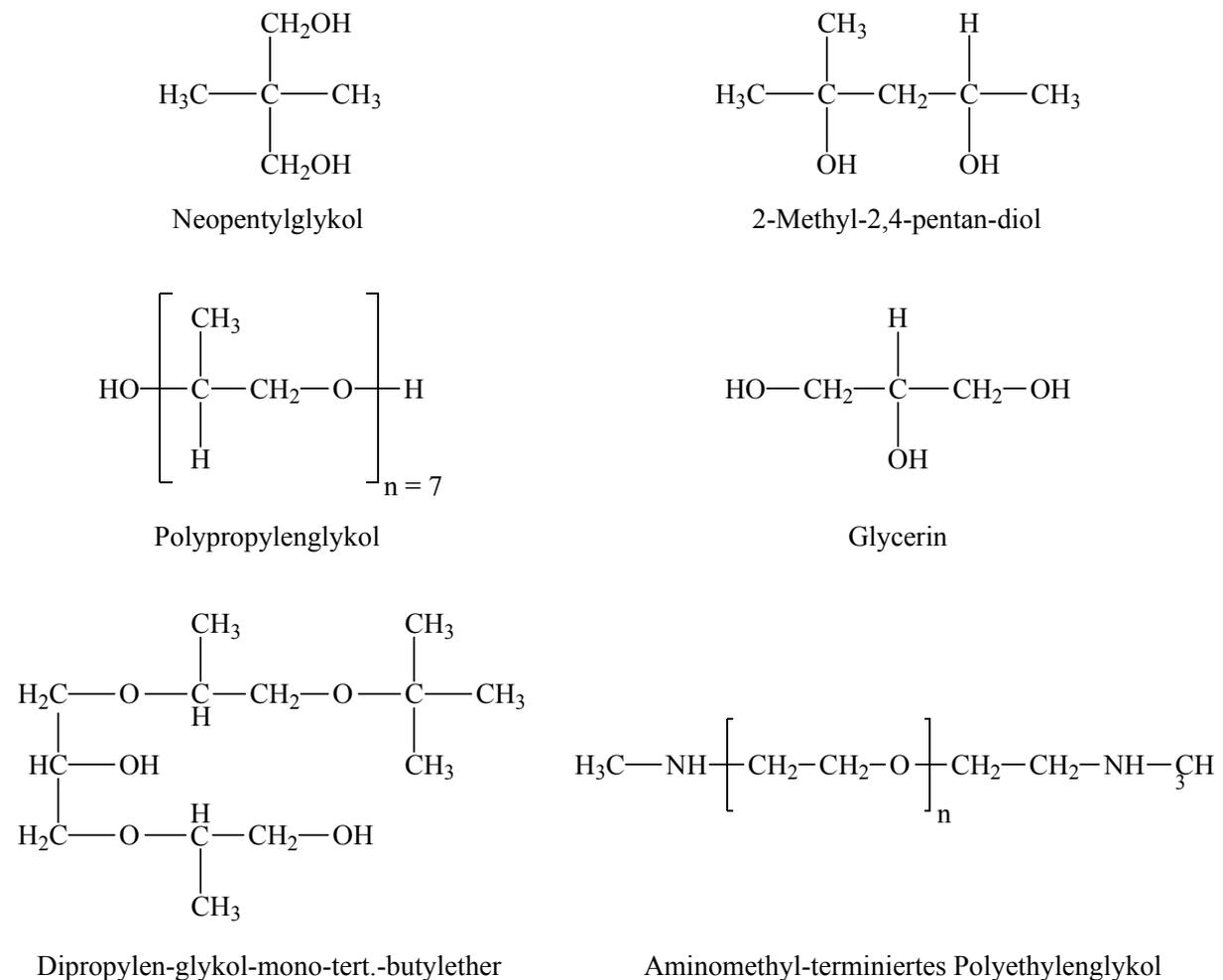
**Abbildung 4-97:** Darstellung des physikalischen Schwindens (Trocknungsschwindens) durch Austrocknung von Kapillarporen.

Das physikalische Schwinden (= Trocknungsschwinden) bezeichnet das Austrocknen des Betons durch Verdampfen von überschüssigem Porenwasser an der Oberfläche. Die Kapillarkräfte steigen mit sinkendem Wassergehalt stark an, was zu einer Volumenreduktion führt (**Abbildung 4-97**). Das Trocknungsschwinden tritt besonders bei Betonen mit  $w/z$ -Werten  $> 0,6$  auf. Beim UHPC spielt das Trocknungsschwinden kaum eine Rolle, da durch den niedrigen  $w/z$ -Wert das Wasser vollständig in der Hydratationsreaktion verbraucht wird.

Bei herkömmlichem Beton kann auch die Einwirkung von Kohlenstoffdioxid zu Schwinden führen. Calciumhydroxid, das bei der Hydratation von Zement entsteht, reagiert mit dem Kohlenstoffdioxid der Luft zu Calciumcarbonat und Wasser, welches an der Oberfläche verdunstet und die Volumenkontraktion bewirkt. Durch das extrem dichte Gefüge von UHPC

ist ein Eindringen von Kohlenstoffdioxid in die Oberfläche nicht möglich. Das Carbonatisierungsschwinden spielt demnach bei UHPC ebenfalls keine Rolle.

Um das Schwinden zu unterdrücken, gibt es mehrere Lösungsansätze [143, 144]. Man kann Quellstoffe wie z.B. Ettringitbildner hinzugeben, die etwa in gleichem Maße quellen wie der Zement bei der Hydratation schwindet. Als weitere Möglichkeit können Fasern aus Stahl, Glas oder Kohle hinzugesetzt werden, welche die Elastizität erhöhen und Rissbildung verhindern sollen. Eine moderne Entwicklung ist der Einsatz von Superabsorber-Polymeren (SAP). Diese Polymere speichern Wasser in großen Mengen und geben es im Laufe der Hydratation langsam an das Bindemittel ab. An den Grenzflächen zwischen schwindendem Zement und nicht-schwindendem Zusatzstoff kann es jedoch leicht zu Mikrorissen kommen, was zu geringeren Festigkeiten der Zementmatrix führt.



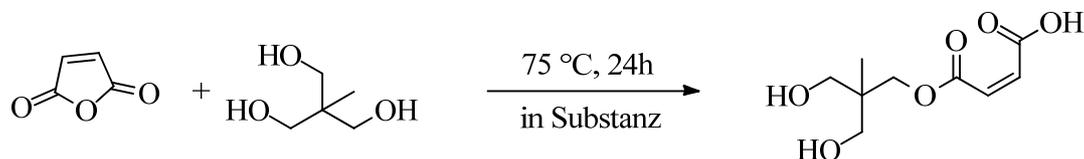
**Abbildung 4-98:** Chemische Strukturen aktuell eingesetzter Schwindreduzierer.

Die derzeit wirksamste Möglichkeit das Schwinden zu verhindern, ist die Zugabe von Schwindreduzierern. Als sehr wirksam haben sich höherwertige Alkohole und Polyether herausgestellt (**Abbildung 4-98**).

In dieser Gruppe ist Neopentylglycol der wirksamste Schwindreduzierer, wobei der genaue Wirkmechanismus nicht bekannt ist. Allen Schwindreduzierern gemeinsam ist die oberflächenspannungssenkende Wirkung in der Porenlösung [145]. Bei der Zugabe von grenzflächenaktiven Stoffen sinkt die Oberflächenspannung ab, bis die kritische Mizellbildungskonzentration (KMK) erreicht ist. Ab der KMK bleibt die Oberflächenspannung konstant, hierdurch wird der Kapillardruck zwischen den Zementpartikeln verringert und das Schwinden unterdrückt.

#### 4.8.2 Synthese der schwindreduzierenden Fließmittel

Als erster Schritt wird ein Malonester hergestellt. Dazu wird Maleinsäureanhydrid in einem Kolben vorgelegt und zum Schmelzen gebracht. In die Schmelze wird anschließend eine stöchiometrische Menge von 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol zugegeben. Die nun klare, viskose Schmelze wird über Nacht gerührt, wobei das Anhydrid durch den Alkohol geöffnet wird und der Ester entsteht (**Abbildung 4-99**):



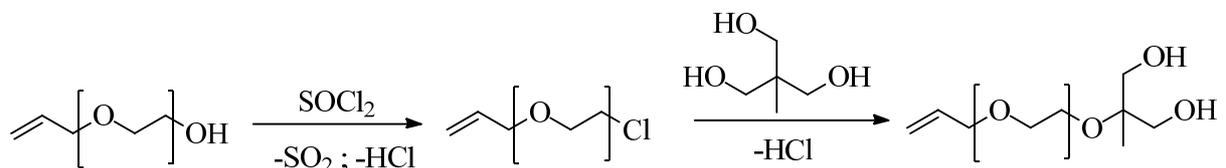
**Abbildung 4-99:** Veresterung von Maleinsäureanhydrid mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol.

Nach beendeter Reaktion kann das Reaktionsprodukt direkt für die Synthese der Fließmittelpolymere verwendet werden. Nach dem Abkühlen der Schmelze kristallisiert das Produkt nicht aus, sondern liegt als extrem zähe, hochviskose, harzartige Masse vor (**Abbildung 4-100**).

Für die Modifikation der Seitenkette wird ein Hydroxy-terminierter Allylether verwendet. Die Seitenkette dieses Allylethers enthält 34 Ethylenoxideinheiten. Die Idee bestand darin, mittels Thionylchlorid die OH-Gruppe zu chlorieren und anschließend in einer WILLIAMSON'schen Ethersynthese den Ether mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol herzustellen (**Abbildung 4-101**).



**Abbildung 4-100:** Hochviskoser, harzartiger Malonester des Neopentylglykols nach Ende der Synthese.



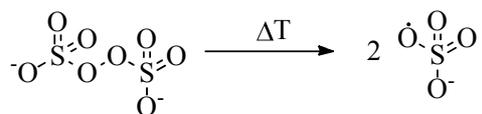
**Abbildung 4-101:** Veretherung des Allylethers über den Zwischenschritt der Chlorierung und nachfolgender Umsetzung mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol.

Im ersten Versuch wurde die Synthese ohne Lösungsmittel und ohne Base durchgeführt. Die Seitenkette wurde dazu aufgeschmolzen und Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde drei Stunden gerührt und anschließend der Alkohol hinzugegeben. Nach weiteren drei Stunden wurde die Reaktion beendet und das Reaktionsprodukt analysiert. Im zweiten Ansatz wurde Kaliumcarbonat als Base zugesetzt, um die freiwerdende Säure abzufangen und die Nucleophilie des Alkohols zu erhöhen. Reaktionstemperatur und Dauer waren bei beiden Ansätzen identisch.

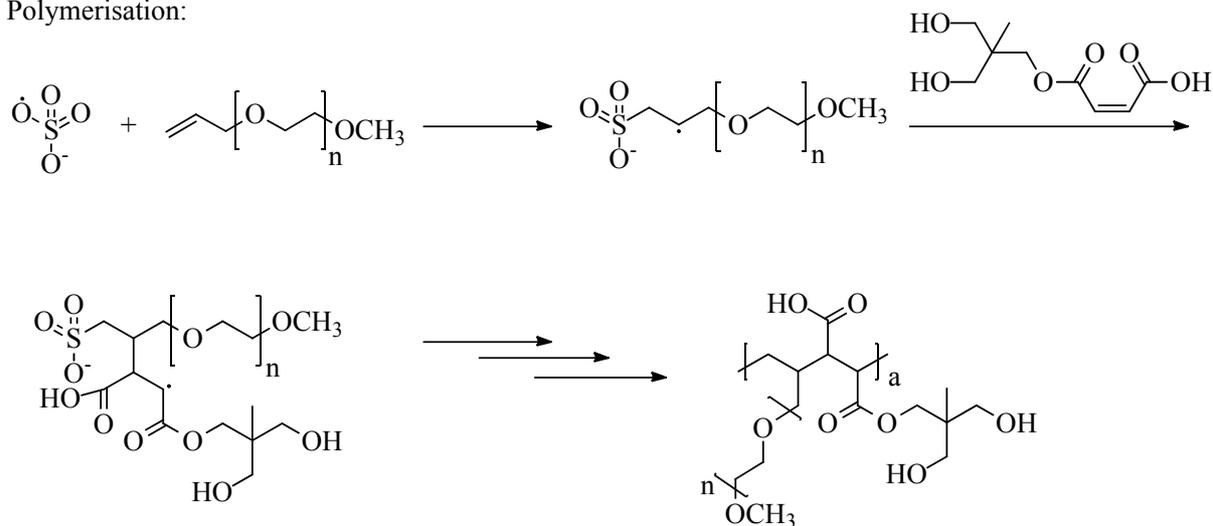
Die Herstellung der Fließmittelpolymere mit Malonneopentylglykolester erfolgt über eine radikalische Polymerisation in wässriger Lösung. Es ist ein Einbau der beiden Monomere zu erwarten (**Abbildung 4-102**).

Das erste hergestellte Fließmittelpolymer enthält ausschließlich den zuvor synthetisierten Malonester als ladungstragendes Monomer (5FM34-NPG). Der Malonester wird in leichtem Überschuss eingesetzt, um esterterminierte Fließmittelpolymere zu erhalten. Die Starterzugabe wird so gesteuert, dass ein Polymer mit durchschnittlich fünf Segmenten entsteht. Dieses Verhältnis war auch bei dem nicht-modifizierten PCE-Fließmittel 4FM34 eingestellt, welches als Referenzprodukt dient.

Initiatorzerfall:



Polymerisation:



**Abbildung 4-102:** Synthese von 5FM34-NPG mittels radikalischer Copolymerisation aus Malonsäure-Neopentylglykolester und Allylether.

### 4.8.3 Polymercharakterisierung

Die Charakterisierung der neu synthetisierten Polymere erfolgte mittels GPC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Ladungstitration.

**Tabelle 4-14:** Molmassen ( $M_n$ ,  $M_w$ ), PDI, Umsatz und anionische Ladungsmenge der synthetisierten Fließmittel, ermittelt durch GPC-Messung und Ladungstitration.

Polymer	$M_n$ [g/mol]	$M_w$ [g/mol]	PDI [ $M_w/M_n$ ]	Umsatz [M-%]	Ladung [ $\mu\text{eq/g}$ ]
4FM34	6.700	13.900	2,1	57	500
5FM34-NPG	10.000	25.400	2,5	65	500
5FM34-NPG50	9.300	20.200	2,2	66	700

Die Fließmittel wurden mit einem 1,5 fachen Überschuss an Malonester synthetisiert.

Der Umsatz der einzelnen Fließmittel liegt zwischen 60 und 70 %.

Die anionische Ladungsmenge der Polymere ist mit ca. 500 bis 700  $\mu\text{eq/g}$  im erwarteten Bereich. Die Ladungsmenge steigt von 5FM34-NPG zu 5FM34-NPG50, da dort nur jede zweite Maleinsäure verestert und somit mehr negative Ladung eingebaut ist.

$^1\text{H}$ -NMR-Messungen in  $\text{D}_2\text{O}$  zeigen, dass es sich bei dem Produkt aus Maleinsäureanhydrid und 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol nicht um eine einheitliche Substanz handelt (**Abbildung 4-103**). Es entstehen neben dem gewünschten Monoester vermutlich noch Di- und Triester. Im Bereich von 0,9 ppm erscheinen die  $\text{CH}_3$ -Protonen des Alkohol-Restes, bei ca. 3,5 und 4,1 ppm kann man zwei unterschiedliche  $\text{CH}_2$ -Gruppen erkennen. Bei den tieffeldverschobenen Signalen handelt es sich um die  $\text{CH}_2$ -Gruppe neben der Esterbindung, bei dem anderen Signal erscheinen die  $\text{CH}_2$ -Gruppen neben den noch freien OH-Gruppen des Alkohols. In einem Bereich von ca. 6,6 bis 6,2 ppm erscheinen die olefinischen Signale der Maleinsäure.

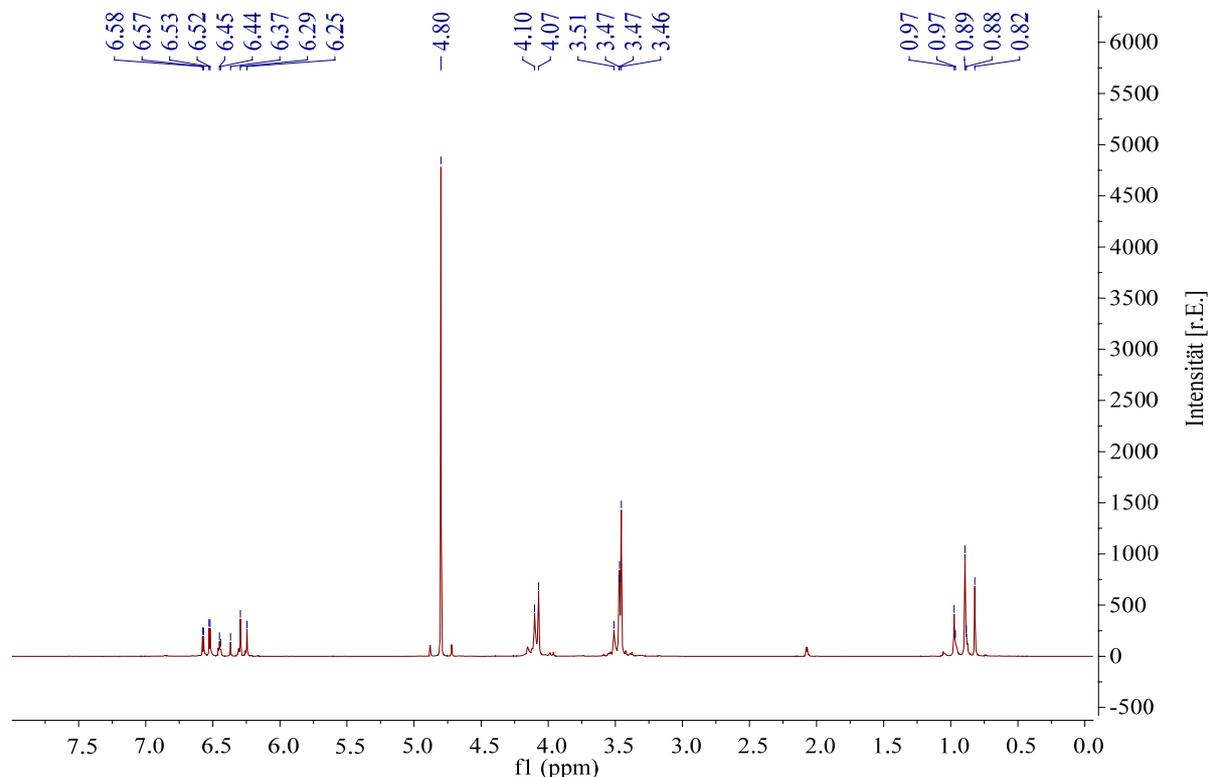
Da drei Signale im Bereich der  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu sehen sind wird vermutet, dass ein Gemisch aus drei verschiedenen Estern entstanden ist. Da der Alkohol drei reaktive Gruppen besitzt kann angenommen werden, dass ein Teil der Alkoholmoleküle mehr als ein Säureanhydrid angegriffen hat. Auch die Signale der  $\text{CH}_2$ -Protonen sprechen dafür, da im Falle einer einfachen Veresterung ein Integralverhältnis von 2 : 4 zu erwarten wäre. Im gezeigten Spektrum tritt jedoch ein Verhältnis von ca. 2,3 : 3,7 auf. Im Falle einer Mehrfachveresterung müsste nach wie vor freier Alkohol vorliegen, die Signale weichen jedoch alle im Vergleich zum reinen Alkohol deutlich ab. Als Verunreinigung ist Aceton bei 2,1 ppm zu finden (**Tabelle 4-15**).

Eine Trennung und genaue Analyse der Produkte wurde nicht durchgeführt. Da das NMR-Spektrum die Esterbildung zeigt, wurde das Produktgemisch ohne weitere Reinigung als Monomer für die Fließmittelsynthese eingesetzt.

Das Produkt der Reaktion aus der chlorierten Polyethylenglykol-Seitenkette und dem 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol Alkohol wurde ebenfalls mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie analysiert - es zeigt sich das gleiche Ergebnis bei beiden Ansätzen (**Abbildung 4-104, Tabelle 4-16**).

Der Alkohol liegt nach wie vor frei vor und lässt sich eindeutig im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifizieren. Die  $\text{CH}_3$ -Protonen erscheinen - wie zu erwarten - als Singulett bei 0,9 ppm, die  $\text{CH}_2$ -Protonen ebenfalls als Singulett bei 3,53 ppm. Betrachtet man die Signale der Seitenkette, lässt sich bei allen Peaks eine deutliche Verschiebung im Vergleich zur

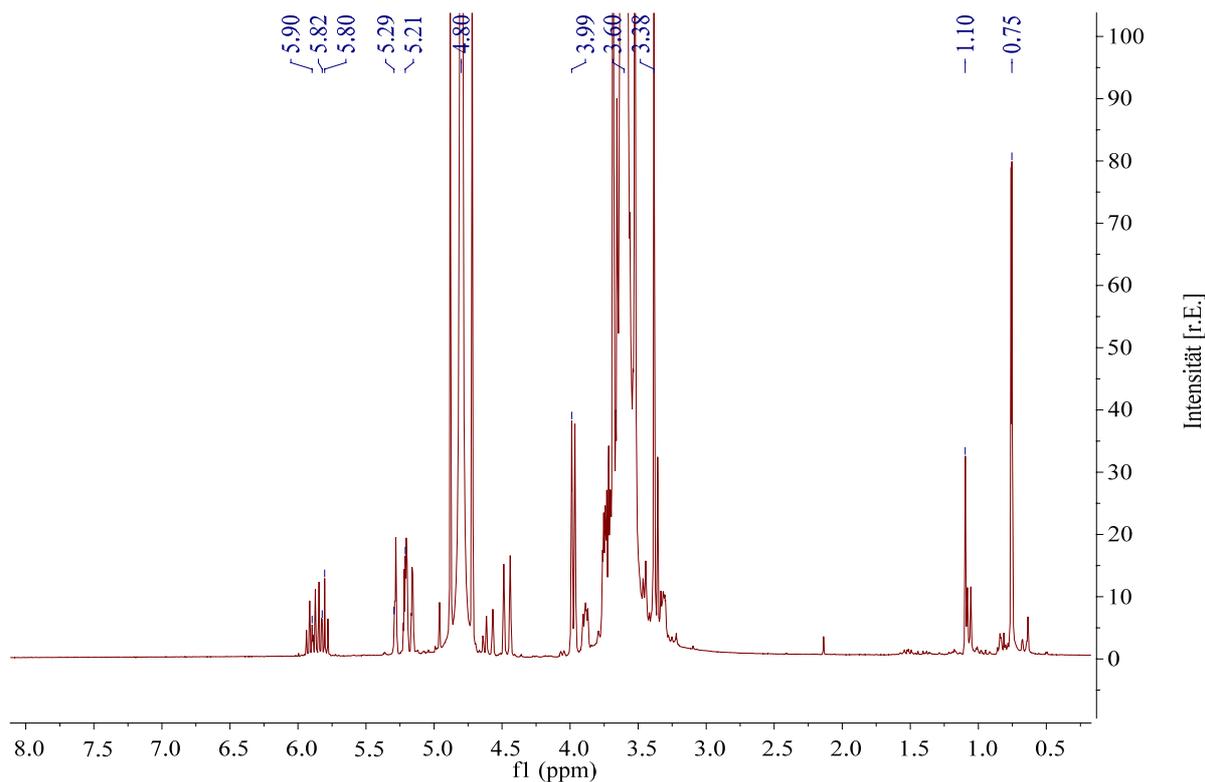
Ausgangssubstanz feststellen. Bei 6 ppm erscheinen die beiden olefinischen Protonen, bei 5,3 ppm die CH<sub>2</sub>-Gruppe neben dem olefinischen System. Bei ca. 4.1 ppm ist die letzte CH<sub>2</sub>-Gruppe neben der terminierenden OH-Gruppe der Polyglykolkette sichtbar. Unter dem sehr intensiven Signal bei ca. 3,7 ppm fallen alle restlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen der Polyglykolkette zusammen.



**Abbildung 4-103:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Malon-Neopentylglykol-Esters, aufgenommen in D<sub>2</sub>O.

**Tabelle 4-15:** Chemische Verschiebungen der Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des synthetisierten Malonesters.

Chemische Verschiebung [ppm]	Signalzuordnung
0,9	Endständige CH <sub>3</sub> -Gruppen der Seitenketten
2,1	Verunreinigung Aceton
3,5	CH <sub>2</sub> -Gruppen der EO-Einheiten der Seitenketten
4,1	CH <sub>2</sub> -Gruppen der Seitenketten neben Esterfunktion
4,8	Lösungsmittel HDO / H <sub>2</sub> O
6,2 - 6,6	Olefinische Protonen der Maleinsäure



**Abbildung 4-104:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts aus 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol und  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -chlor(polyethylenglykol)ether.

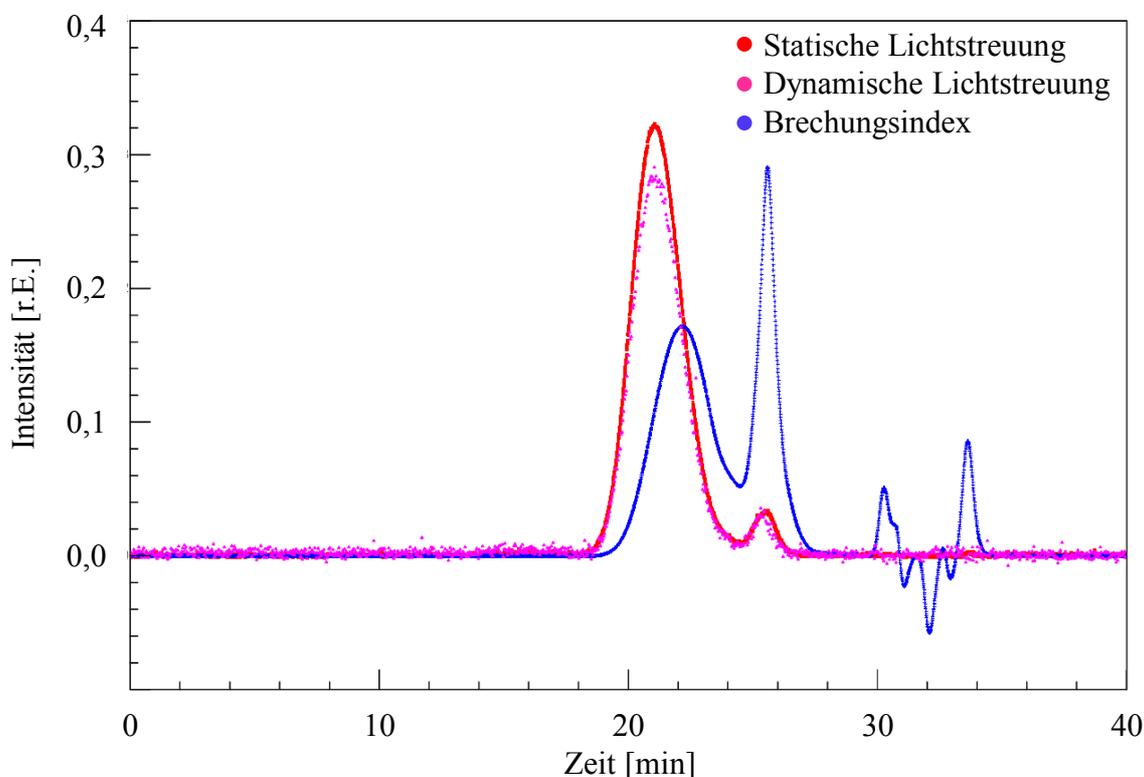
**Tabelle 4-16:** Chemische Verschiebungen der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts aus 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol und  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -chlor(polyethylenglykol)ether.

Chemische Verschiebung [ppm]	Signalzuordnung
0,75	Verunreinigung
1,1	Endständige $\text{CH}_3$ -Gruppen der Alkohols
2,1	Verunreinigung Aceton
3,4	$\text{CH}_2$ -Gruppen des Alkohols
3,6	$\text{CH}_2$ -Gruppen der EO-Einheiten der Seitenketten
4,0	$\text{CH}_2$ -Gruppen der Seitenketten neben Esterfunktion
4,8	Lösungsmittel HDO / $\text{H}_2\text{O}$
5,2 - 5,3	Olefinische Protonen der Maleinsäure
5,8 - 5,9	Olefinische Protonen der CH-Gruppen des Allylethers

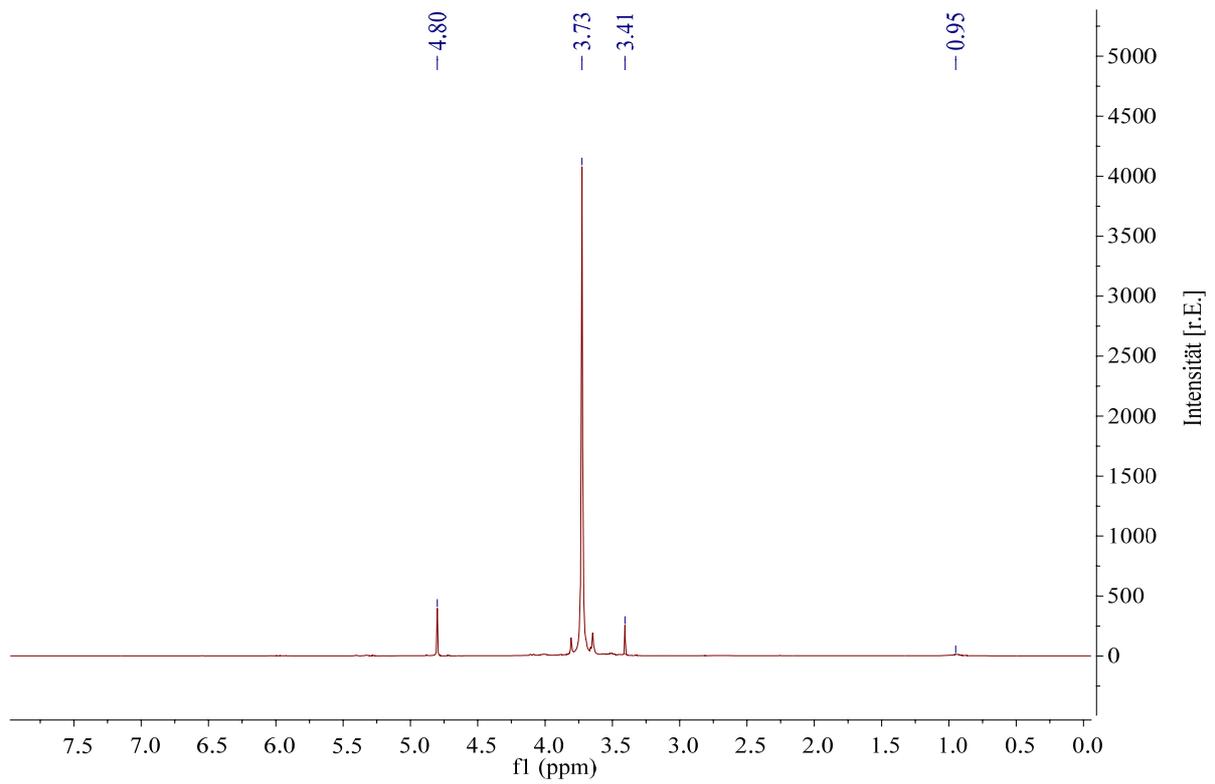
Aufgrund dieser NMR-Analyse wird geschlossen, dass die Chlorierung des OH-terminierten Allylethers wie gewünscht abgelaufen ist. Unter den eingestellten Reaktionsbedingungen findet jedoch keine ausreichende nucleophile Substitution des Chlors statt. Eine mögliche Erklärung liefert die kationische Homopolymerisation des Allylethers durch die erzeugten Protonen. Das NMR zeigt jedoch keine Verschiebung der olefinischen Protonen. In einem aprotischen, polaren Lösungsmittel sowie durch Zugabe einer Base wie Triethylamin oder Imidazol sollte die gewünschte Reaktion deutlich besser ablaufen. Dies wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Auch die Modifikation der Seitenkette wurde aus Zeitgründen nicht untersucht. Für die Synthese der Fließmittelpolymere wurde ein CH<sub>3</sub>-terminierter Allylether mit ebenfalls 34 Ethylenoxideinheiten verwendet. Die schwindreduzierende Modifikation wurde ausschließlich über den Einbau des Malonesters in die Hauptkette versucht.

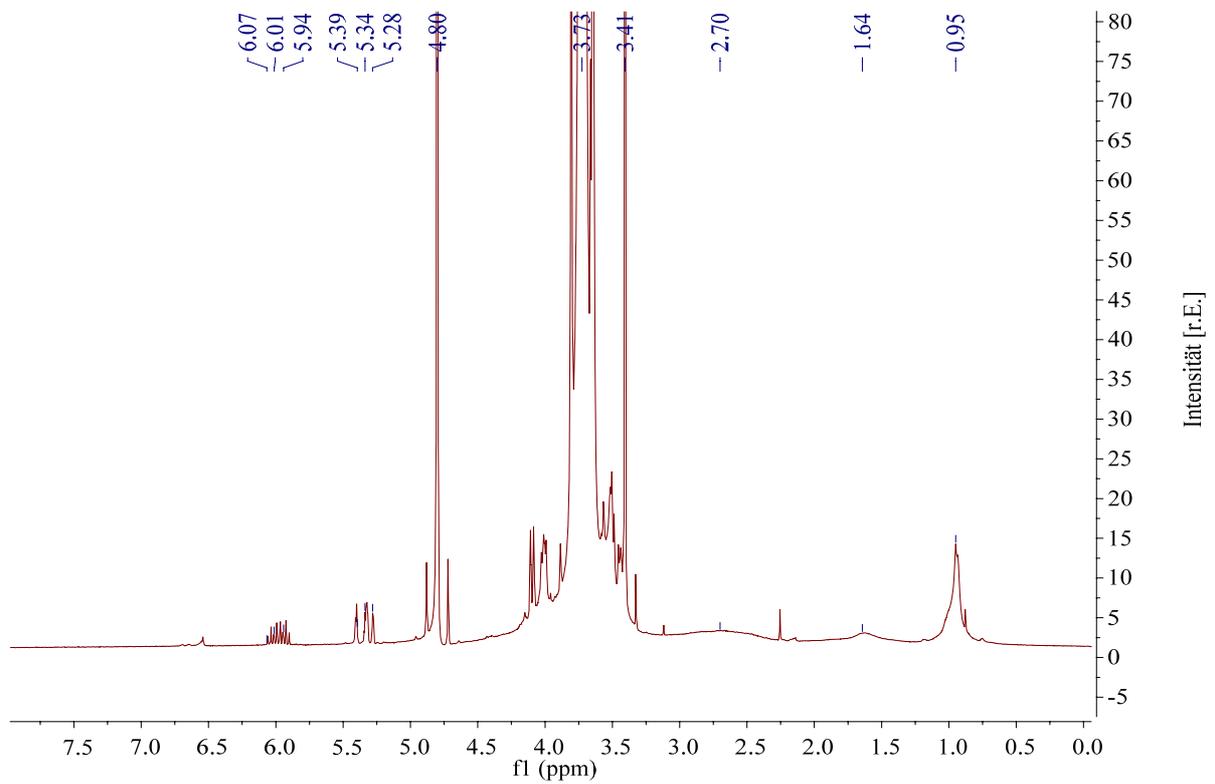
Das GPC-Diagramm zeigt zwei deutliche Peaks sowie einige kleine Peaks bei einer Retentionszeit von etwas über 30 Minuten (**Abbildung 4-105**). Der erste, intensive Peak gibt das synthetisierte Polymer wieder. Bei dem zweiten Peak handelt es sich um Reste des Allylethers. Niedermolekulare Salze sind im Bereich knapp über 30 Minuten sichtbar.



**Abbildung 4-105:** GPC-Diagramm von 5FM34-NPG in 0,1 mol/L Natriumnitrat-Lösung mit pH = 12,5.



**Abbildung 4-106:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers 5FM34-NPG nach Dialyse und Gefriertrocknung, aufgenommen im Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ .



**Abbildung 4-107:** Detailansicht des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des Polymers 5FM34-NPG, nach Dialyse und Gefriertrocknung, aufgenommen im Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Tabelle 4-17:** Chemische Verschiebungen der Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Polymers 5FM34-NPG.

Chemische Verschiebung [ppm]	Signalzuordnung
1,0	Verunreinigung
1,6/2,7	Protonen der Hauptkette
2,1	Verunreinigung Aceton
3,4	$\text{CH}_2$ -Gruppen des Alkohols
3,7	$\text{CH}_2$ -Gruppen der EO-Einheiten der Seitenketten
4,1	$\text{CH}_2$ -Gruppen der Seitenketten neben Esterfunktion
4,8	Lösungsmittel HDO / $\text{H}_2\text{O}$
5,2 - 5,3	Olefinische Protonen der Maleinsäure
5,8 - 6,1	Olefinische Protonen der CH-Gruppen des Allylethers
6,6	Olefinische Protonen des Restmonomers Maleinsäure

Für die NMR-Analysen wurde das Polymer dialysiert und getrocknet, um störende Signale von Restmonomer und überschüssiges Wasser weitestgehend zu entfernen. Die vollständige Trocknung des Polymers wird durch eine Gefriertrocknung im Hochvakuum erreicht.

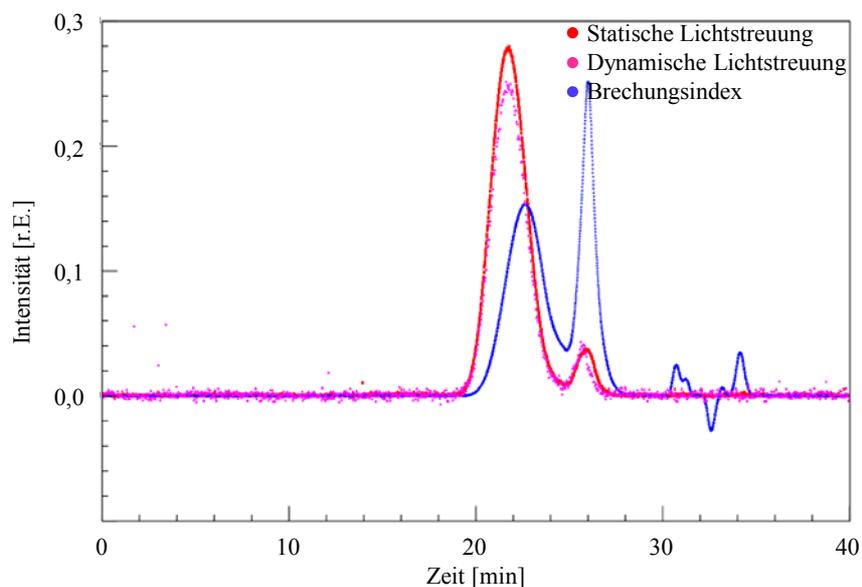
Durch die relativ geringe Gesamt-Polymermasse lassen sich die Estergruppen im NMR Spektrum noch gut nachweisen (**Abbildung 4-106**, Detailansicht **Abbildung 4-107**, Signalzuordnung für beide Abbildungen **Tabelle 4-17**). Unter dem intensiven Signal bei 3,73 ppm fallen alle  $\text{CH}_2$ -Protonen der Haupt- und Seitenkette zusammen. Auch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Neopentylglycolesters fällt vermutlich unter dieses Signal, da bei 3,41 ppm nur 4 Protonen gefunden werden. Bei 0,93 ppm erscheint die  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Esters, wobei die Breite des Signals für den Einbau in das Polymer spricht.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Polymers lieferten keine brauchbaren Ergebnisse, da trotz vielen Scans und sehr hoher Polymerkonzentration im Lösungsmittel nur die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Polyglykol-Seitenkette unter einem breiten Signal sichtbar wurden. Eine Endgruppenbestimmung ist aufgrund der sehr geringen Empfindlichkeit bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-

Messung nicht möglich. Sowohl GPC- als auch NMR-Messungen bestätigen jedoch den Einbau des Maleinsäureesters in das Polymer. Hätte der Einbau nicht stattgefunden, wären im NMR-Spektrum keine Signale des Esters sichtbar, da dieser durch die Dialyse vollständig entfernt wurde.

Die GPC-Messung des Polymers 5FM34-NPG50 mit 50 % Malonester einbau zeigt nur sehr geringe Unterschiede (**Abbildung 4-108**). Das Zahlenmittel der Molmasse sinkt leicht auf 9.300 g/mol, das Gewichtsmittel sinkt ebenfalls leicht auf 20.200 g/mol. Der PDI verbessert sich etwas auf 2,2.

Für die NMR-Analysen wird wie bereits bei der ersten Synthese eine Dialyse durchgeführt, um störendes Restmonomer zu entfernen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterscheidet sich kaum von dem des Fließmittels mit 100 % Malonester, nur die Intensität der Signale der Estergruppe ist erwartungsgemäß um ca. 50 % geringer (Detailansicht **Abbildung 4-107**). Da Maleinsäure und der Malonester die gleiche Reaktivität aufweisen, erfolgt der Einbau der Monomere statistisch.



**Abbildung 4-108:** GPC-Diagramm von 5FM34-NPG50 in 0,1 mol/L Natriumnitrat-Lösung mit pH = 12,5.

#### 4.8.4 Verflüssigungswirkung im UHPC-Leim

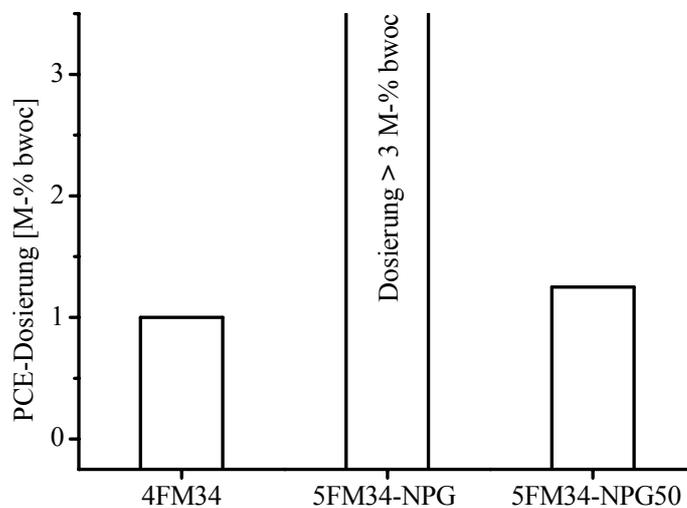
Mit dem nicht-modifizierten Referenzfließmittel ist für ein Fließmaß von 26,9 cm am System Z + MS 2 eine Dosierung von 1 M-% bwoc erforderlich.

Wird mit dem mit 100 % Malonester modifizierten Fließmittel ein Zementleim mit 1 M-% bwoc angerührt, ist keine Fließwirkung feststellbar. Es entsteht eine zähe Masse, die nur

schwer gemischt werden kann und nicht fließfähig ist. Bei einer Dosierung von 2 M-% bwoc wird ein Fließmaß von 21,5 cm erreicht. Selbst bei einer Dosierung von 3 M-% bwoc wird mit 24,3 cm nicht das angestrebte Fließmaß von ca. 26 cm erreicht. Die verflüssigende Wirkung dieses Fließmittels ist nicht ausreichend (**Abbildung 4-109**).

Durch Veresterung des Maleinsäureanhydrids mit dem schwindreduzierenden Alkohol geht die Hälfte der anionischen Ladungsmenge verloren. Calciumionen in der Zementporenlösung verringern durch Komplexbildung mit dem Fließmittel zusätzlich die anionische Ladungsmenge. Diese beiden Effekte zusammen bewirken eine geringe Adsorption und dadurch eine schlechte verflüssigende Wirkung des modifizierten Fließmittels.

Um eine höhere anionische Ladungsmenge im Polymer zu erzielen und gleichzeitig die Schwindreduktion des Polymers zu erhalten, wurde das Fließmittel 5FM34-NPG50 hergestellt. Im Unterschied zum ersten wurden als ladungstragende Monomere 50 % Maleinsäureanhydrid und 50 % des Malonesters verwendet. Die Reaktionsbedingungen der Polymerisation wurden nicht verändert.



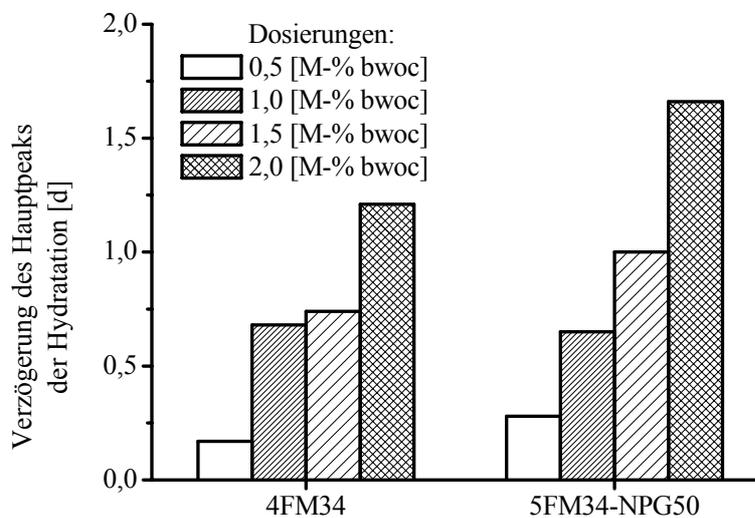
**Abbildung 4-109:** Verflüssigende Wirkung der schwindreduzierend modifizierten PCE-Polymere für das System Z + MS 2 bei w/z 0,22; angemischt mit dem *Waring-Blender*<sup>®</sup>.

Ein Fließmaßtest von 5FM34-NPG50 zeigt eine deutlich bessere verflüssigende Wirkung. Mit einer Dosierung von 1,25 M-% bwoc wird das angestrebte Fließmaß von  $26 \pm 0,5$  cm erreicht.

#### 4.8.5 Einfluss auf die Zementhydratation

Die Verzögerung von 5FM34-NPG50 ist bis zu einer Dosierung von 1,0 M-% bwoc vergleichbar mit der des Referenzpolymers 4FM34. Ab 1,5 M-% bwoc steigt die Verzögerung um ca. 25 % im Vergleich zum Referenzpolymer an. Die verzögernde Wirkung von 5FM34-NPG50 auf die Hydratation ist in **Abbildung 4-110** gezeigt.

Da zur Dispergierung des Systems Z + MS 2 eine Dosierung von 1,25 M-% bwoc notwendig ist, beträgt die Verzögerung für 5FM34-NPG50 fast einen Tag. Somit ist der Einsatz für UHPC nicht empfehlenswert.



**Abbildung 4-110:** Verzögernde Wirkung der Fließmittel 4FM34 und 5FM34-NPG50 für unterschiedliche Dosierungen; gemessen am System Z + MS 1 bei w/z-Wert 0,22; händisch gemischt.

#### 4.8.6 Anwendungsversuche

Das Schwindverhalten eines UHPC wurde mit Hilfe einer Schwindrinne (1 m Länge) untersucht (**Abbildung 4-111**).

Die Rinne wurde dafür mit UHPC-Mörtel üblicher Rezeptur befüllt und mit Frischhaltefolie abgedeckt, um vorzeitiges Trocknungsschwinden zu verhindern. Zusätzlich wurde die Rinne innen mit einer teflonbeschichteten Neoprenmatte ausgelegt und die Enden gut eingefettet, um ein Festkleben des Betons und damit Rissbildung zu unterdrücken. Ein Ende der Rinne ist beweglich gelagert und wurde mit einem Messfühler, der die Daten an einen Computer überträgt, verbunden. Der Messfühler misst die Längenänderung auf 1  $\mu\text{m}$  genau. Durch einen PC wurde diese Längenänderung zeitabhängig aufgezeichnet.



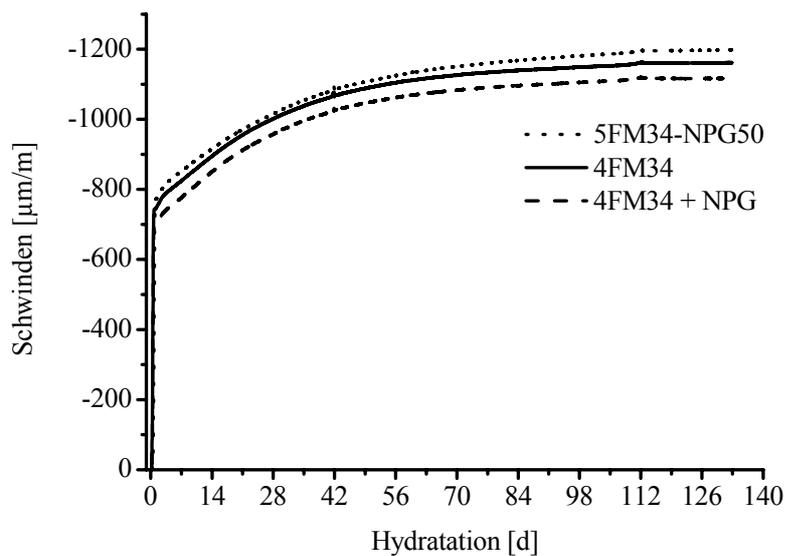
**Abbildung 4-111:** Schwindrinne aus Edelstahl der Länge 1 m ohne Füllung incl. eingesetztem Messfühler.

Die zugesetzte Menge an Schwindreduzierer in einem Beton liegt in der Regel bei 2-3 M-%, bezogen auf die Zementmasse. Da die Masse an Fließmittel nur 1 M-% bwoc (4FM34) bzw. 1,25 M-% bwoc (5FM34-NPG50) beträgt und nur ein Bruchteil der Polymermasse auf den schwindreduzierenden Rest fällt, war ein geringer Unterschied im Schwindverhalten im Vergleich zum Referenzfließmittel zu erwarten. Pro 100 g Polymer werden im Falle des ersten Fließmittels etwa 8 g des Alkohols eingebaut. Beim zweiten Fließmittel reduziert sich der Anteil um 50 % auf 4 g. Das erste Fließmittel 5FM34-NPG ist aufgrund der schlechten Verflüssigung unwirtschaftlich und wurde nicht weiter untersucht. Beim zweiten Fließmittel 5FM34-NPG50 reduziert sich der Gehalt an schwindreduzierendem Wirkstoff durch die Fließmitteldosierung von 1,25 M-% bwoc auf 0,05 M-% bwoc.

Es wurden drei Schwindrinnen vorbereitet, die mit herkömmlichem UHPC-Mörtel befüllt wurden. Bei der ersten Rinne wurde das Referenzfließmittel ohne weitere Zusätze verwendet. Bei der zweiten Rinne wurde das modifizierte Fließmittel 5FM34-NPG50 verwendet und leicht höher dosiert, um das gleiche Fließmaß wie mit dem Referenzfließmittel zu erreichen. Bei der letzten Rinne wurde das Referenzfließmittel verwendet und Neopentylglycol in gleicher molarer Menge zugesetzt, wie es in dem modifizierten Fließmittel chemisch gebunden ist.

Die gefüllten Schwindrinnen wurden mit Frischhaltefolie abgedeckt, um frühzeitiges Austrocknen zu vermeiden. Sie wurden 28 Tage in einer Klimakammer mit konstantem

Raumklima bei 20 °C und 65 % relativer Feuchte gelagert, während der Datenlogger die Längenänderung protokollierte. In der Literatur ist kein klarer Standpunkt zum Beginn der Schwindmessungen, auch „point zero“ genannt, gegeben. In **Abbildung 4-112** sind die Längenänderung ab vier Stunden nach dem Anmischen des UHPC gezeigt. Das entspricht dem frühest möglichen Zeitpunkt der Messung. Nach 28 Tagen wurde die Folie entfernt und zusätzlich das Trocknungsschwinden untersucht. Die Längenänderungen der einzelnen Mischungen in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer sind in **Abbildung 4-112** gezeigt.



**Abbildung 4-112:** Schwinden des modifizierten PCE-Fließmittels 5FM34-NPG50 im Vergleich zum Referenzfließmittel 4FM34 und einer physikalischen Mischung aus Referenzfließmittel 4FM34 und Neopentylglykol in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer;  $w/z = 0,22$ , angemischt mit dem *Eirich*-Intensivmischer.

Aus dem Schwinddiagramm wird ersichtlich, dass die größte Längenänderung innerhalb des ersten Tages stattfindet. In diesem Zeitraum unterscheiden sich die Ansätze praktisch noch nicht. Nach einem Tag flachen die Kurven stark ab und es findet nur noch ein geringes Schwinden statt. Beim Referenzfließmittel 4FM34 mit separatem Neopentylglykollzusatz (physikalische Mischung) ist trotz der sehr geringen Neopentylglykolkonzentration eine geringe Schwindreduzierung feststellbar. Das modifizierte Fließmittel 5FM34-NPG50 schneidet bei diesem Test am schlechtesten ab. Der Beton schwindet sogar geringfügig mehr als mit dem reinen Referenzfließmittel 4FM34. Alle Schwindkurven liegen jedoch nahezu im Bereich der Messgenauigkeit.

Das Entfernen der Folie nach 28 Tagen führte zu keinerlei Veränderung in der Steigung der Schwindkurven. Somit ist das Trocknungsschwinden bei UHPC ohne Bedeutung.

Da das modifizierte Fließmittel 5FM34-NPG50 keine Wirkung bezüglich der Schwindreduktion zeigt, ist ein adsorptiver Wirkungsprozess unwahrscheinlich. Vermutlich ist die Reduzierung der Oberflächenspannung des Porenwassers entscheidend für die Schwindreduktion. Beim Einsatz von Neopentylglykol tritt Schwindreduktion erst dann ein, wenn ein Großteil des Porenwassers chemisch im Beton gebunden ist, wodurch die Neopentylglykolkonzentration ansteigt. Ab der kritischen Mizellbildungskonzentration sind Oberflächenspannung sowie Kapillardruck minimal, die schwindreduzierende Wirkung ist an diesem Punkt am größten. Würde man die Neopentylglykolkonzentration erhöhen, wird die kritische Mizellbildungskonzentration schneller erreicht, was eine deutlich bessere Schwindreduktion bewirken sollte.

Durch die chemische Bindung an das Fließmittel geht jedoch die Fähigkeit zur Mizellbildung verloren. Außerdem ist die Gesamtkonzentration an Neopentylglykol, die über die synthetisierten Fließmittel eingebracht wird, offenbar zu gering, um eine schwindreduzierende Wirkung auszulösen.

#### **4.8.7 Zusammenfassung**

PCE-Fließmittel können mit höheren Alkoholen, welche als Schwindreduzierer tauglich sind, modifiziert werden. Neopentylglykol, welches das Schwinden sehr gut reduziert, wurde in die Hauptkette eines PCE-Fließmittels eingebaut. Dazu wird die Ankergruppe Maleinsäure einseitig mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol (Neopentylglykol, NPG) modifiziert. Der resultierende Malonester trägt weiterhin eine Carboxylat-Gruppe als Ankergruppe sowie ein Neopentylglykol-Molekül über eine Esterbindung gebunden. Er lässt sich problemlos mit einer beliebigen Seitenkette zu einem PCE polymerisieren.

Ein Polymer aus 100 % Malonester und Allylether zeigt kaum verflüssigende Wirkung. Wird der Anteil des Malonesters auf die Hälfte reduziert, so erhält man ein gut wirksames Polymer. Auf Grund der geringen Dosierung von PCE-Fließmitteln ist der Anteil an NPG im UHPC sehr gering (~ 0,5 M-%). Schwindreduzierer werden üblicherweise in Dosierungen von 2-3 M-% bzgl. Zement eingesetzt. Um die Menge an NPG pro Polymer zu erhöhen wurde versucht, die terminale OH-Gruppe der Seitenkette ebenfalls mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol zu verethern. Dies war ohne Einsatz eines organischen Lösungsmittels und mehrstufiger Synthese allerdings nicht erfolgreich.

Die Verzögerung von 5FM34-NPG50 steigt ab einer Dosierung von 1,5 M-% bzw. auf über 24 Stunden. Demnach verzögern die Malonester-modifizierte PCEs ähnlich wie übliche PCEs.

Mit Hilfe von Schwindrinnenversuchen wurde gezeigt, dass schwindreduzierend modifizierte PCEs keinen positiven Einfluss auf das autogene Schwinden ausüben. Somit scheidet ein adsorptiver Wirkmechanismus der Schwindreduzierer aus. Die Theorie der kritischen Mizellbildungskonzentration scheint hingegen wahrscheinlich. Da Fließmittel generell sehr niedrig dosiert werden erscheint es schwierig, mit schwindreduzierend modifizierten Fließmittelmolekülen eine ausreichende Wirkung zu erzielen, sofern die Schwindreduzierung auf Mizellbildung beruht. Ziel künftiger Arbeiten muss sein, schwindreduzierende Funktionalitäten in die PCEs einzubauen, die über andere Mechanismen bei geringen Dosierungen wirken.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Eignung von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat-basierten Fließmitteln für den Einsatz im UHPC geprüft.

UHPC stellt sehr hohe Anforderungen an PCE-Fließmittel. Einerseits ist UHPC ein komplexes Mehrkomponentensystem, andererseits steigt durch den niedrigen Wasser/Zement (w/z)-Wert die Ionenstärke in der Porenlösung im Vergleich zu Normalbeton um ein Vielfaches an. Dabei können Löslichkeitsprobleme der Fließmittel auftreten. PCE auf Basis von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat zeigen im Bindemittelleimfiltrat auch bei Dosierungen über 500 g/L (entspricht 10 M-% bwoc) keinerlei Ausfällung.

Anhand von unterschiedlichen Polymerarchitekturen wurden Struktur-Wirkungsbeziehungen für PCEs mit besonderer Eignung bei niedrigen w/z-Werten gefunden. Polymere mit einer Seitenkette (SK) aus  $n = 7, 10$  und  $24$  Ethylenoxid (EO)-Einheiten zeigen zwar niedrige Dosierungen bezüglich Verflüssigung, jedoch ist ihre Wirksamkeit auf w/z-Werte oberhalb des für UHPC relevanten Bereichs ( $w/z > 0,25$ ) beschränkt. Ein weiterer Nachteil ist die ausgeprägte Verzögerung der Hydratation. Da der Gewichtsanteil der Carboxylatgruppen bei Polymeren mit kurzer Hauptkette (HK) sehr hoch ist, steht eine hohe Anzahl an Koordinationsstellen zur Verfügung. Die Fließmittel binden Calcium-Kationen komplex und reduzieren so die Hydratationsgeschwindigkeit.

Im Bereich niedriger w/z-Werte zeigt sich eine gute Verflüssigung bei kurzkettigen Polymeren, die eine HK aus nur wenigen Segmenten besitzen. Die beste Wirksamkeit ergab ein Polymer aus 4 Segmenten mit Maleinsäure-terminierter HK und einer SK aus 34 EO-Einheiten. Bei der Synthese wurde ein Überschuss an Maleinsäureanhydrid eingesetzt. Dies ermöglicht eine beidseitige Terminierung der Hauptkette mit Maleinsäure. Dieses Polymer kann UHPC-Leim bis zu  $w/z = 0,20$  verflüssigen.

Eine längere Seitenkette aus 70 EO-Einheiten verflüssigt UHPC bei erheblich höheren Dosierungen, aber geringerer Verzögerung. SK ab 90 EO-Einheiten sind für UHPC nicht wirksam.

Die Lösungsstruktur der wirksamen Polymere ist nach GAY die eines „stretched backbone star“. Es sind kleine Polymere mit einer kurzen und steifen Hauptkette, von der die

Seitenketten sternförmig abstehen. Nach BURCHARD liegen diese Polymere im Bindemittelleim meist als steife Ketten oder als durchspülte, wenig verzweigte Knäuel vor. Diese Klassifizierung der Polymere ist zwingend, jedoch nicht hinreichend, um als UHPC-Fließmittel zu wirken.

Das vorhin beschriebene, optimale Fließmittel adsorbiert auf den Bindemitteloberflächen. Es liegt ein adsorptiver Wirkmechanismus vor. Die Adsorption mit ist ca. 25 % relativ gering. Ausschlaggebend für die Verflüssigungswirkung ist jedoch die adsorbierte Stoffmenge pro Gramm Bindemittel (mol/g). Nur über sie lassen sich die Trends bezüglich Fließwirkung durch die Adsorption erklären.

Die PCE-Fließmittel adsorbieren nicht nur am Zement, sondern auch auf Silikastaub. Die für UHPC benötigten Fließmittelmengen sind generell sehr hoch, da zusätzlich zum Zement auch die Silikastaub-Partikel dispergiert werden müssen. Die Oberfläche der Silikapartikel wird durch Deprotonierung in alkalischer Lösung stark negativ geladen. Darauf adsorbieren Calcium-Kationen aus der Porenlösung und erzeugen so eine positive Oberflächenladung. Diese wird mit Fließmittel-Molekülen bedeckt. Auf diese Weise steigen die Fließmitteldosierungen für UHPC stark an. Die Umladung der Silikaoberflächen verläuft augenblicklich und kann mittels Zeta-Potential-Messung nachgewiesen werden. Auf Grund der Feinheit bringt Silikastaub eine sehr hohe Oberfläche in die UHPC-Mischung ein. Häufig übertrifft die Gesamtoberfläche des Silikastaubes diejenige von Zement um ein Vielfaches. Dies hat zur Folge, dass die Verarbeitbarkeit (Fließfähigkeit) eines UHPC im Wesentlichen von der Dispergierwirkung des Fließmittels bezüglich Silikastaub und nicht Zement abhängt. Dies sollte bei der Auswahl geeigneter PCEs für UHPC berücksichtigt werden.

Ausgehend vom optimalen PCE wurde die chemische Struktur der PCEs hinsichtlich Ankergruppe und Seitenkette modifiziert. Fließmittel der 2. Generation adsorbieren mit den vicinalen Carboxylatgruppen der Maleinsäure auf der Bindemitteloberfläche und dispergieren die Partikel hauptsächlich durch den sterischen Effekt der Seitenketten. Ersetzt man Teile der Maleinsäure durch Methallylsulfonsäure bzw. Vinylphosphonsäure, so zeigt sich keine wesentliche Effektivitätssteigerung. Die Silikavertäglichkeit der modifizierten Polymere ist vergleichbar mit der des Referenzfließmittels. Wird Maleinsäure- $\gamma$ -Amidopropyltriethoxysilan (MAPS) in die Hauptkette eingebaut, zeigt sich eine wesentliche Verbesserung der Wirksamkeit bei vergleichbarer Silikaverträglichkeit. MAPS-modifizierte Polymere können kovalente Bindungen zur Bindemitteloberfläche ausbilden. Dies führt zu einer

stärkeren Bindung an die Oberfläche und somit einer besseren Dispergierung der Partikel, sie erfordern jedoch eine zweistufige Synthese.

Die Terminierung der Seitenkette übt hingegen nur einen geringen Einfluss aus. Methoxylierte Seitenketten verflüssigen bei niedrigen w/z-Werten geringfügig besser als Hydroxy-terminierte Ketten. Der Einbau von Propylenoxid (PO)-Einheiten zu 20 bzw. 40 % in die SK führt zu keiner Verbesserung der Wirksamkeit. Die weniger hydrophilen SK reduzieren zum einen den Wasserzutritt zur Oberfläche der Partikel und somit die Auflösungsgeschwindigkeit der Zementklinkerphasen. Zum anderen ist die Adsorption wesentlich geringer. Die dadurch in größerer Zahl in der Porenlösung vorhandenen Polymere verzögern die Hydratation auf Grund vermehrter Calciumkomplexierung. Der wesentlich stärkere sterische Effekt der EO/PO-Seitenketten auf Grund der geringeren Hydrophilie ist wegen der wesentlich geringeren Adsorption nicht nutzbar. Ein Einsatz in UHPC ist damit nicht sinnvoll.

Ein weiterer Punkt war ein Scale Up der Synthese vom Labor- in den halbtechnischen Maßstab. Der Übertrag der Synthese von Methacrylsäure-co-( $\omega$ -Methoxypolyethylenglycol)methacrylat sowie Maleinsäureanhydrid-co- $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxy-polyethylenglykol vom Labor- in den halbtechnischen Maßstab war erfolgreich und lieferte eine gute Reproduzierbarkeit. Die Fließmittel konnten durch Einsatz von Produkten auf Basis von Alkoholalkoxylat wirksam entschäumt werden.

Durch Zusatz von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalzen kann der sterische Wirkmechanismus der Fließmittel elektrostatisch unterstützt werden. Es entsteht ein elektrosterischer Wirkmechanismus. Beide Zusatzmittel adsorbieren gleichzeitig auf der Bindemitteloberfläche. Dabei entsteht eine besonders dicht gepackte Schicht organischer Moleküle. Als  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuresalze wurden Glukonat, Tartrat und Citrat untersucht. Sie werden in der Bauchemie als Verzögerer eingesetzt. Die Druckfestigkeiten nach einem Tag sind somit - außer beim Tartrat - reduziert. Durch Zugabe dieser anionisch geladenen Moleküle kann die Dosierung der Fließmittel bei gleicher Verarbeitbarkeit um ca. 50 % reduziert werden. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Silikaverträglichkeit. Kombinationen aus PCE und anderen Fließmitteln wie NSF, MFS und AFS auf Basis der Polykondensate, oder von Polymethacrylsäure und kleinen Molekülen wie beispielsweise Acetat oder Benzoat zeigten keine ausreichend synergistischen Effekte.

Das optimale PCE-Fließmittel wurde mit einem höheren Alkohol, welcher als Schwindreduzierer tauglich ist, modifiziert. Neopentylglycol, welches das Schwinden sehr gut

reduziert, wurde mit der Hauptkette des PCE verknüpft. Es sollte geprüft werden, ob dieses modifizierte Fließmittel schwindreduzierende Eigenschaften besitzt. Bisher werden als Wirkmechanismen für Schwindreduzierer eine Reduzierung der Oberflächenspannung und Mizellbildung sowie ggfs. Adsorption angenommen. Zur Überprüfung wurde die Ankergruppe Maleinsäure mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol modifiziert. Der resultierende Malonester trägt weiterhin eine Carboxylat-Gruppe als Ankergruppe und weist darüber hinaus eine Neopentylglykolgruppe als Schwindreduzierer auf.

Ein Polymer aus 100 % Malonester und Allylether zeigte kaum verflüssigende Wirkung. Wird der Anteil des Malonesters auf die Hälfte reduziert, so erhält man ein relativ gut wirksames Polymer. Der Anteil an Neopentylglykol im Molekül ist jedoch sehr gering (0,5 M-% bzgl. FM). Schwindreduzierer werden üblicherweise zu 2 - 3 M-% bwoc dosiert. Um die Menge an Neopentylglykol im Polymer zu erhöhen wurde versucht, die terminale OH-Gruppe der Seitenkette mit 2-(Hydroxymethyl)-2-methyl-propan-1,3-diol zu verethern. Dies war ohne Einsatz eines organischen Lösungsmittels und mehrstufiger Synthese nicht erfolgreich und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

In Schwindrinnenversuchen wurde gezeigt, dass die synthetisierten schwindreduzierend modifizierten Polymere keinen positiven Einfluss auf das autogene Schwinden haben. Für eine wirksame Schwindreduzierung sind offenbar relativ hohe Konzentrationen des Schwindreduzierers erforderlich. Dies unterstützt die Theorie der kritischen Mizellbildungskonzentration als Wirkmechanismus.

## 5.2 Ausblick

Fließmittel auf Basis der  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleate sind weitreichend modifizierbar. Die Architektur der PCEs kann an die Bedürfnisse des jeweiligen Einsatzgebietes angepasst werden. Zusätzliche chemische Modifikationen erhöhen die Effizienz der Polymere. Die Verflüssigungswirkung der  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-polyethylenglykol-co-maleate ist ohne Modifikation ihrer chemischen Grundstruktur nicht weiter zu steigern. Eine Möglichkeit wäre, die kovalente Bindung der Polymere an die Bindemitteloberfläche weiter zu verbessern. Eine weitere bestünde darin, die erhöhte Effektivität der Propylenoxid-modifizierten Seitenketten durch gleichbleibende Adsorption nutzbar zu machen. Auch der Einbau von Spacer-Molekülen in der Hauptkette könnte hilfreich sein.

UHPC stellt sehr hohe Anforderungen an die Fließmittel. Zum einen muss ein sehr dichtes Gefüge bei einem sehr niedrigen Wasser-Zement-Wert verflüssigt werden, zum anderen ist die Oberfläche der zu benetzenden und dispergierenden Partikel sehr hoch. Eine wichtige Rolle spielt in diesem Zusammenhang der Einsatz von Silikastaub zur Optimierung der Granulometrie. Da die Fließmittel in hoher Menge auch auf der Silikaoberfläche adsorbieren wäre es reizvoll, Ersatzstoffe für Silikastaub zu prüfen, welche in geringerem Maße bzw. überhaupt kein PCE adsorbieren. Auf diese Weise sollte die Fließmitteldosierung im UHPC erheblich reduziert werden können. Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Portlandkompositzementen, die über einen geringeren Anteil an Zement verfügen, wodurch die Dosierung der Fließmittel gegebenenfalls ebenso gesenkt werden kann. Die Dispergierung der Feinststoffe kann evt. auch über einen anderen als den adsorptiven Wirkmechanismus erfolgen.

UHPC ist ein moderner Hochleistungsbaustoff, der momentan in Europa nur selten eingesetzt wird. Dies liegt unter anderem an der benötigten Zulassung im Einzelfall. Die Einführung einer Europäischen Norm (EN) für UHPC sollte den Einsatz von UHPC als Standardprodukt vereinfachen.

### 5.3 Summary

In this study, the performance of  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxy-polyethyleneglycol-co-maleate as superplasticizer for ultra high performance concrete (UHPC) was investigated.

First of all, the interest was focussed on the structure-performance relationship. Various  $\alpha$ -allyl- $\omega$ -methoxy-polyethyleneglycol-co-maleate copolymers were synthesised via aqueous radical copolymerization at high temperature. The molecular architecture of this type from the so-called second generation of polycarboxylates (PCE) can be varied with respect to their main chain length (MCL, number of segments in the backbone) and side chain length (SCL, number of ethylene oxide (EO) units in the SC). As the polymerisation is based on an acceptor/donor system, the segments in the main chain (MC) of the resulting polymers always exhibit the sequence ABAB. According to the side chain density (SCD) and related to it, the anionic charge amount cannot be varied. For this variation, spacer molecules like styrene have to be incorporated into the copolymer structure.

Polymers with different main chain length (MCL) and side chain length (SCL) were synthesized. To increase the anionic charge of the polymers, an excess of maleic acid was

used to terminate the MC on both sides with acid groups. The dispersing performance was tested via *mini slump test*. As mortar, a fine recipe for UHPC was used containing cement, silica fume, superplasticizer and water.

Superplasticizers with SCs made of 7, 10 and 24 EO units show good performance at low dosages at water to cement ratios (w/c) greater than 0.25. As UHPC requires the w/c ratio to be less than 0.25 and because of excessive retardation of the binder hydration owed to the high amount of carboxylate groups present in PCE which bind calcium cations, these polymers are unsuitable for UHPC. A PCE possessing an SC made of 34 EO units and a short MC (4 segments) shows optimal workability. Polymers with SCs of 70 EO units and more do not perform well. Either excessive dosages are necessary, or they fail entirely with respect to dispersing ability.

The superplasticizers were additionally modified with respect to their anchor group and side chain. As different anchor groups, methallylsulfonate (MAS), vinylphosphonate (VP) and maleic acid  $\gamma$ -amidopropyl-triethoxysilane (MAPS), and as SC hydroxy terminated (OH) and propylene oxide (PO) modified side chains were investigated. MAS, VP and OH do not show significant differences in comparison to the unmodified PCE. MAPS-modified polymers show enhanced performance, but require a two step synthesis. PO modified superplasticizers greatly improve the steric effect of the PCE side chain, but show very low adsorption owed to the less hydrophilic SC. In summary they perform comparable to the unmodified PCE.

Adsorption of the optimal PCE on the binder surfaces is very low (25 %). It is necessary to consider the molar amount of adsorbed polymer or the number of adsorbed molecules per unit area of surface in order to assess whether a superplasticizer is performing well. Thus, the fundamental behavior underlying the working mechanism of PCE in UHPC was clarified.

Additionally to adsorption of PCE on cement, adsorption also takes place on silica fume. This is owed to the high pH and  $\text{Ca}^{2+}$  content present in the pore solution of UHPC. First, the silanol groups on the surface of silica fume deprotonate and form silanolate groups. The resulting negative surface charge leads to adsorption of calcium cations from the pore solution. This way, the surface charge changes to positive. The superplasticizers now can adsorb on this positively charged surface. This mechanism was proven by zeta potential and adsorption measurements of  $\text{Ca}^{2+}$  and PCE, respectively.

Additionally, scale-up of two well performing polymers from lab (1 L) to technical (20 L) scale was successfully performed, showing good repeatability. Effective defoaming of these

polymers also was accomplished. Thus, large amounts of highly effective PCE polymers were gained and made available to other partners performing large-scale application testing within the DFG SPP project 1182.

As second generation PCE mainly disperse binders by the steric mechanism, the performance of blends containing PCE (3 parts) and  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acid salts (1 part, gluconate, tartrate or citrate) was investigated. Those mixtures showed excellent dispersing performance at very low dosages, because they combine the steric and electrostatic mechanism into an electrosteric mechanism.  $\alpha$ -Hydroxycarboxylic acid salts work as retarders and thus retard the hydration of UHPC at early ages, as was shown by compressive strength measurements. Surprisingly, tartrate did not result in lower early strength. The mechanism behind remained unclear.

As a last step, chemical incorporation of a shrinkage reducer (neopentyl glycole) into PCE was probed. The modified polymer showed however no effect as shrinkage reducer. It is assumed that the content of neopentyl glycole present in the PCE was too low to reach the critical micelle concentration (cmc) which is supposed to control the effectiveness of this type of shrinkage reducer.

## 6 Chemikalien

In **Tabelle 6-1** sind alle verwendeten Chemikalien und Reagenzien sowie deren Hersteller zusammengefasst.

**Tabelle 6-1:** Verwendete Chemikalien und Reagenzien.

Bezeichnung	Charge	Hersteller	Ort / Land
Ammoniumperoxodisulfat		Merck / MC Bauchemie	Deutschland
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		Merck	Deutschland
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Merck	Deutschland
DowFax 141		Dow	Deutschland
Genagen M 1100 MA n = 24	GVS-6V40055/2006	Clariant	Deutschland
Genagen M 2000 MA n = 45	GVS-6V41012/2008	Clariant	Deutschland
Genagen M 5000 MA n = 111	GVS-6V41021/2008	Clariant	Deutschland
HCl 32 % (aq)		Merck	Deutschland
INEOS APEG 1500 n = 34	SOnr. 286434	INEOS	Belgien
KOH		Merck	Deutschland
Maleinsäureanhydrid		Merck	Deutschland
Methacrylsäure		Merck / MC Bauchemie	Deutschland
Methallylsulfonsäure		Aldrich	Deutschland
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Merck	Deutschland
NaOH		Merck	Deutschland
Natriumperoxodisulfat		Merck / MC Bauchemie	Deutschland
PolyDADMAC		Ciba	Deutschland
Polyglykol A32/1194 n = 24	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Polyglykol A32/1753 n = 34	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Polyglykol A32/2550 n = 52	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Polyglykol A32/555 n = 10	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Polyglykol A41/1145 n = 24	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Polyglykol A41/1650 n = 34	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Polyglykol A41/2440 n = 52	GVS-6V41099/2007	Clariant	Deutschland
Polyglykol A41/530 n = 10	GVS-6V41853/2006	Clariant	Deutschland
Surfynol MD-20	454647	Air Products	Deutschland
UNIOX PKA-1000 n = 24	LOT 7D691	Nippon Oil & Fats	Japan

---

Bezeichnung	Charge	Hersteller	Ort / Land
UNIOX PKA-3000 n = 70	LOT 67515	Nippon Oil & Fats	Japan
UNIOX PKA-4000 n = 90	LOT 67516	Nippon Oil & Fats	Japan
UNIOX PKA-5006 n = 7	LOT 49705	Nippon Oil & Fats	Japan
UNIOX PKA-5009 n = 10	LOT 40027	Nippon Oil & Fats	Japan
UNIOX PKA-5010 n = 34	LOT 94542	Nippon Oil & Fats	Japan
UNIOX PKA-6000 n = 130	LOT 67517	Nippon Oil & Fats	Japan

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Maier, F.: Die Erde, <http://www.die-erde.com>.
- [2] De Kooning, J.: [http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Tallest\\_buildings\\_and\\_towers\\_with\\_public\\_viewing\\_facilities.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Tallest_buildings_and_towers_with_public_viewing_facilities.png).
- [3] Blaasch, G.: *Die Höhe liegt noch im Nebel, Burj Dubai wird das höchste Gebäude der Welt*, Tiefbau (2), **2007**, 65-77.
- [4] Schröfl, C.: *Fließmittel für UHPC, Strukturen und Wirkmechanismus: Methacrylat-basierte Polycarboxylate und Polymergemische*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2010**.
- [5] Mazanec, O.: *Einfluß von Zugabezeitpunkt und Fließmittelarchitektur auf die Adsorptionsgeschwindigkeit beim Mischen von UHPC*, Dissertation, Technische Universität München, Lehrstuhl für Baustoffkunde und Werkstoffprüfung, München, **2010**.
- [6] Plank, J., Stephan, D., Hirsch, Ch.: *Bauchemie*, In: Chemische Technik, Ed.: Winnacker, K., WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [7] Hirsch, Ch.: *Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2005**.
- [8] Hirata, T., Nippon Shokubai: JP 84,2022 (S59-018338) **1981**.
- [9] Zouaoui, H. N.: *Einfluss der Molekulararchitektur von Polycarboxylaten, hergestellt durch Blockcopolymerisation und Pfropfreaktion, auf die Wechselwirkung mit Fluoroanhydrit und Portlandzement*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2009**.
- [10] Smith, B. L.; Klier, J.: *Determination of Monomer Reactivity Ratios for Copolymerisations of Methacrylic Acid with Poly(ethyleneglycol)monomethacrylate*, Journal of Applied Polymer Science 68 **1998**, 1019-1025.
- [11] Kinoshita, M.; Yuki, Y.; Miura, Y.; Takahashi, T.: *Synthesis of Methacrylic Water Soluble Polymer Using Sodium Methallylsulfonate as Molecular Weight Control Agent - Properties as Cement Dispersing Agent*, Kobunshi Ronbunshu (Japanese Journal of Polymer Science and Technology) 52, **1995**, 33-38.
- [12] Schober, I.; Flatt, R. J.: *Optimizing Polycarboxylate Polymers*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 8th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-239-12, ACI, Sorrento (Italy), **2006**, 169-184.
- [13] Mamedova, S. G.; Rasulov, N. S.; Rzaev, Z. M.: *Alternating copolymerisation of maleic anhydride with allyl chloroacetate*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 25 (2), **1987**, 711-717.
- [14] 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*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 7th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-217-25, ACI, Berlin, **2003**, 381-392.
- [15] Plank, J.: *Current Developments on Concrete Admixtures in Europe*, In: Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete", Dalian/China, **2004**, 13-27.

- [16] Mosquet, M.; Maitrasse, P.; Guicquero, J. P.: *Ethoxylated Di-phosphonate: An Extreme Molecule for Extreme Applications*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 7th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-217, ACI, Berlin, **2003**, 161-175.
- [17] Burak, Y.: *Charge Regulation of Interacting Weak Polyelectrolytes*, Journal of Physical Chemistry B 108, **2004**, 4840-4849.
- [18] Blockhaus, F.; Sequaris, J.-M.; Narres, H. D.; Schwuger, M. J.: *Adsorption-Desorption Behavior of Acrylic-Maleic Acid Copolymer at Clay Minerals*, Journal of Colloid and Interface Science 186, **1997**, 234-247.
- [19] Borkovec, M.; Koper, G. J. M.; Piguet, C.: *Ion binding to polyelectrolytes*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 11 (5), **2006**, 280-289.
- [20] Pohlmeier, A.; Haber-Pohlmeier, S.: *Ionization of short polymethacrylic acid: titration, DLS, and model calculations*, Journal of Colloid and Interface Science 273, **2004**, 369-380.
- [21] Daniele, P. G.; De Stefano, C.; Ginepro, M.; Sammartano, S.: *Salt effects on the protonation of polymethacrylate and Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> complex formation*, Fluid Phase Equilibria 163 (1), **1999**, 127-137.
- [22] Bretti, C.; Crea, F.; Rey-Castro, C.; Sammartano, S.: *Interaction of acrylic-maleic copolymers with H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>: Thermodynamic parameters and their dependence on medium*, Reactive and Functional Polymers 65 (3), **2005**, 329-342.
- [23] Nagasawa, M.; Murase, T.; Kondo, K.: *Potentiometric titration of stereoregular polyelectrolytes*, J. Phys. Chem. B 69 (11), **1965**, 4005-4012.
- [24] 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**, 6594-6602.
- [25] Bailey, F. E., Jr.; Callard, R. W.: *Thermodynamic parameters of poly(ethylene oxide) in aqueous solution*, J. Appl. Polym. Sci. 1, **1959**, 373-374.
- [26] Bailey, F. E., Jr.; Callard, R. W.: *Properties of poly(ethylene oxide) in aqueous soln*, J. Appl. Polym. Sci. 1, **1959**, 56-62.
- [27] Iida, S.: *Interaction of calcium ion and maleic acid copolymer*, Biophys. Chem. 53 (3), **1995**, 219-225.
- [28] Richter, F. H.; Winkler, E. W.; Baur, R. H.: *The calcium binding capacity of polycarboxylates*, J. Am. Oil Chem. Soc. 66 (11), **1989**, 1666-1672.
- [29] Paoletti, S.; Delben, F.; Crescenzi, V.: *Thermodynamics of polycarboxylate aqueous solutions. 3. Binding of divalent ions*, J. Phys. Chem. B 80 (23), **1976**, 2564-2568.
- [30] 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**, 1097-1108.
- [31] 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.
- [32] 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**, 455-464.

- [33] Houst, Y. F.; Bowen, P.; Perche, F.; Kauppi, A.; Borget, P.; Galmiche, L.; Le Meins, J.-F.; Lafuma, F.; Flatt, R. J.; Schober, I.; Banfill, P. F. G.; Swift, D. S.; Myrvold, B. O.; Petersen, B. G.; Reknes, K.: *Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)*, Cem. Concr. Res. 38 (10), **2008**, 1197-1209.
- [34] Dhumal, N. R., Gejji, S. P.: *Theoretical studies in local and vibrational spectra of  $M^+CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$  ( $n = 2-7$ ) complexes ( $M = Na, K, Mg$  and  $Ca$ )*, Chemical Physics 323, **2006**, 595-605.
- [35] Zhivkova, I. V.; Zhikov, A. M.; Stoychev, D. S.: *Electrostatic behavior of polyethylene oxide*, European Polymer Journal 34 (3-4), **1998**, 531-538.
- [36] 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.
- [37] Manning, G. S.: *Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. III. An Analysis Based on the Mayer Ionic Solution Theory*, The Journal of Chemical Physics 51 (8), **1969**, 3249.
- [38] 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*, Biophysical chemistry 7 (2), **1977**, 95.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] Muthukumar, M.: *Theory of counter-ion condensation on flexible polyelectrolytes: Adsorption mechanism*, J. Chem. Phys. 120 (19), **2004**, 9343-9350.
- [42] 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.
- [43] Gay, C.; Raphael, E.: *Comb-like polymers inside nanoscale pores*, Advances in Colloid and Interface Science 94 (1-3), **2001**, 229-236.
- [44] Mandel, M.: *Some properties of polyelectrolyte solutions and the scaling approach*, Polyelectrolytes, **1993**, 1-75.
- [45] Burchard, W.: *Static and dynamic light scattering from branched polymers and biopolymers*, Adv. Polym. Sci. 48 (Light Scattering Polym.), **1983**, 1-124.
- [46] Arndt, K. F.; Müller, G.: *Polymer Charakterisierung*, Hanser, **1996**.
- [47] Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y.: *Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 6th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-173-19, ACI, Nice (France), **1997**; 359-378.
- [48] Uchikawa, H.: *Advanced cementing materials for high performance and environmentally compatible concrete*, Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku 47 (1), **1996**, 1-37.

- [49] Napper, D. H.: *Steric Stabilization*, Journal of Colloid and Interface Science 58 (2), **1977**, 390-407.
- [50] Feigin, R. I.; Napper, D. H.: *Depletion stabilization and depletion flocculation*, J. Colloid Interface Sci. 75 (2), **1980**, 525-41.
- [51] Napper, D. H.: *Steric stabilization and the Hofmeister series*, J. Colloid Interface Sci. 33 (3), **1970**, 385-93.
- [52] Napper, D. H.: *Flocculation studies of sterically stabilized dispersions*, J. Colloid Interface Sci. 32 (1), **1970**, 106-14.
- [53] Yoshioka, K.; Sakai, E.; Daimon, M.; Kitahara, A.: *Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete*, Journal of the American Ceramic Society 80 (10), **1997**, 2667-2671.
- [54] Wirkung von Fließmitteln. *Technisches Merkblatt der Firma Heidelberger Bauchemie GmbH, Marke Addiment*.
- [55] Germann, A., Admixture News. Januar **2008**, 1-24.
- [56] Blask, O.; Honert, D.: *The electrostatic potential of highly filled cement suspensions containing various superplasticizers*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 7th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-217, ACI, Berlin, **2003**, 87-101.
- [57] Yamada, K.; Hanehara, S.: *Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics*, Proceedings of the 11th ICCI International congress on the chemistry of cement, May 11-16, Durban, (South Africa), **2003**; 538-549.
- [58] 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.
- [59] 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*, Cement and Concrete Research 27 (1), **1997**, 37-50.
- [60] Corradi, M.; Khurana, R.; Magarotto, R.: *Tailor-Made Superplasticizers for Modern Concrete*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 8th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-239-16, ACI, Sorrento (Italy), **2006**, 231-248
- [61] 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.
- [62] Brandl, A.; Recalde Lummer, N.; Plank, J.: *Kompetitive Adsorption anionischer Polymere an Zement: Steuerung des Adsorptionsverhaltens eines anionischen Wasserretentionsmittels durch gezielte Einführung qualitativ unterschiedlicher Ankergruppen*, GDCh-Monographie 36, **2006**, 41-48.
- [63] 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*, Journal of Applied Polymer Science 102 (5), **2006**, 4341-4347.

- [64] Yamada, K.; Hanehara, S.: *Interaction mechanism of cement and superplasticizers - The role of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase*, Concrete Science and Engineering 3, **2001**, 135-145.
- [65] Nawa, T.: *Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-based Superplasticizer*, Journal of Advanced Concrete Technology 4 (2), **2006**, 225-232.
- [66] Sugiyama, T.; Ohta, A.; Uomoto, T.: *The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers*, Proceedings of the 11th ICCI International congress on the chemistry of cement, May 11-16, Durban, (South Africa), **2003**; 560-568.
- [67] Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S.: *Working Mechanism of Poly-Beta-Naphthalene Sulfonate and Polycarboxylate Superplasticizer Types from Point of Cement Paste Characteristics*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 6th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-195-23, ACI, Nice (France), **1997**, 367-382.
- [68] Yamada, K.: *Superplasticizers - Is it possible to explain the slump based on the working mechanism?*, Taiheiyo Semento Kenkyu Hokoku 140, **2001**, 39-46.
- [69] Jenckel, E.; Rumbach, B.: *Adsorption of high polymers from solution*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 55, **1951**, 612-18.
- [70] Cafe, M. C.; Robb, I. D.: *The adsorption of polyelectrolytes on barium sulfate crystals*, J. Colloid Interface Sci. 86 (2), **1982**, 411-21.
- [71] Elias, H. G.: *Makromoleküle Band 2*, Wiley-VCH, **2001**.
- [72] 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.
- [73] 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.
- [74] 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.
- [75] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fleer, G. J.: *Polyelectrolyte Adsorption on Oxides - II. Reversibility and Exchange*, Journal of Colloid and Interface Science 182 (1), **1996**, 146-157.
- [76] Sachsenhauser, B.: *Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit  $\text{CaCO}_3$  und Portlandzement*, Doktorarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2009**.
- [77] 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**, 445-448.
- [78] Zubov, V. P.; Vajiaya Kumar, M.; Masterova, M. N.; Kabanov, V. A.: *Reactivity of Allyl Monomers in Radical Polymerization*, Journal of Macromolecular Science, Chemistry A13 (1), **1979**, 111-131.

- [79] Fehling, E.; Schmidt, M.; Teichmann, T.; Bunje, K.; Bornemann, R.; Middendorf, M.: *Entwicklung, Dauerhaftigkeit und Berechnung Ultra-Hochfester Betone (UHPC)*, Forschungsbericht DFG FE 497/1-1, **o. J.**
- [80] Bornemann, R.; Schmidt, M.; Fehling, E.; Middendorf, B.: *Ultra-Hochleistungsbeton UHPC - Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten*, Beton- und Stahlbetonbau 96 (7), **2001**, 458-467.
- [81] Bornemann, R.; Schmidt, M.: *Kornoptimierung und Kornkomprimierung. Der Weg zu nachhaltigen erdfeuchten Betonen*, in: 16. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar, **2006**, 1379-1386.
- [82] Geisenhanslüke, C., Schmidt, M., Krelaus, R. : *Wirkung von Fließmitteln auf Zusatzstoffe im Beton*, in: 16. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar **2006**, 687-694.
- [83] Gerlicher, T., Heinz, D., Urbonas, L.: *Effect of Finely Ground Blast Furnace Slag on the Properties of Fresh and Hardened UHPC*, in: Fehling, E.; Schmidt, M.; Stürwald, S. (Eds.), *Ultra High Performance Concrete (UHPC) - Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, Kassel, **2008**.
- [84] Gerlicher, T., Hilbig, H., Heinz, D.: *Einfluss des Hüttensandmehleinsatzes auf den Hydrationsverlauf von ultrahochfestem Beton*, in: 17. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus Universität Weimar, **2009**.
- [85] Schmidt, M.; Fehling, E.; Geisenhanslüke, C.: *Ultra High Performance Concrete (UHPC)*, Kassel University Press, Kassel, **2003**.
- [86] Stark, J.; Wicht, B.: *Zement und Kalk; Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, **2000**.
- [87] EN 197-1: 2001-2: *Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*.
- [88] Stark, J.; Möser, B.; Bellmann, F.; Rößler, C.: *Quantitative Charakterisierung der Zementhydratation*, in: 16. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus Universität Weimar, **2006**, 47-66.
- [89] Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: *Zementhydratation - neue Ansätze*, ZKG International (01/2001 und 02/2001 ), **2001**, 52ff bzw. 114ff
- [90] Hanehara, S.; Yamada, K.: *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture, and paste rheology*, Cement and Concrete Research 29 (8), **1999**, 1159-1165.
- [91] Magarotto, R.; Torresan, I.; Zeminian, N.: *Effect of alkaline sulphates on the performance of superplasticizers*, Proceedings of the 11th ICCI International congress on the chemistry of cement, May 11-16, Durban (South Africa), **2003**, 514.
- [92] Hirsch, C.; Vlad, D.; Yang, J. Y.; Chatziagorastou, P.; Plank, J.: *Adsorption von Fließmitteln an Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, GDCh-Monographie 27 (Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis), **2003**, 187-194.
- [93] Kato, H.; Yoshioka, K.; Ushiyama, H.: *Influence of sulfate ion on steric hindrance in the performance of superplasticizers*, JCA Proceedings of Cement and Concrete 51, **1997**, 264-269.
- [94] 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**, 2538-2546.

- [95] Linse, P.: *Adsorption of Weakly Charged Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces*, *Macromolecules* 29 (1), **1996**, 326-36.
- [96] DIN 1164-10: 2000-11: *Zement mit besonderen Eigenschaften - Teil 10: Zusammensetzung, Anforderungen und Übereinstimmungsnachweis von Normalzement mit besonderen Eigenschaften*.
- [97] Biagini, S. C., Collepari, M. V., Sandoz-Patent-GmbH: *Verbesserte puzzolanische Zubereitungen*, DE 4005149A1, **1990**.
- [98] Silica Fume Association, L. U.: *Silica Fume User's Manual*, Technical Report FHWA-IF-05-016, **2005**, 194.
- [99] Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: *Optimierte Fließmittelstrukturen zur Verflüssigung von Ultra-hochfestem Beton (UHPC) mit Wasser-Zement-Werten unter 0,25*, GDCh-Monographie 36, **2006**, 289-296.
- [100] API Specification 10A, 23rd ed: *Specification for Cements and Materials for Well Cementing* In *ANSI/API 10A 10426-1-2000*, 23rd ed.; American Petroleum Institute, Washington D.C., **2002**.
- [101] API Recommended Practice 10B: *Recommended Practice for Testing Well Cements*. In 22nd ed.; American Petroleum Institute, Washington D.C., **1997**.
- [102] DIN EN 12350-7:2000-11 *Prüfung von Frischbeton - Teil 7: Luftgehalte - Druckverfahren*.
- [103] DIN EN 12350-6:2000-3 *Prüfung von Frischbeton - Teil 6: Frischbetonrohddichte*.
- [104] Mazanec, O.; Schiessl, P.: *Improvement of UHPC properties through an optimized mixing procedure*, 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High-Performance Concrete, Tokyo (Japan), **2008**, 307-313.
- [105] DIN 18555-2:1982 *Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln, Frischmörteln mit dichten Zuschlägen, Bestimmung der Konsistenz, der Rohddichte und des Luftgehalts*.
- [106] Winter, C. A. J.: *Untersuchungen zur Verträglichkeit von Polycarboxylaten mit den Hydrationsverzögerern Citrat und Tartrat und zur Wirkung der Caseinfraktionen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\kappa$ -Casein im ternären Bindemittelsystem Portlandzement - Tonerdeschmelzzement - Synthetischer Anhydrid*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2007**.
- [107] DIN 12390-3:2009 *Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Prüfkörpern*.
- [108] Young, R. A.: *The Rietveld Method*, In: *Monographs on Crystallography*, Ed.: Young, R. A., Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [109] Young, R. A.; MacKie, P. E.; von Dreele, R. B.: *Application of the pattern fitting-structure refinement to X-ray powder diffractometer patterns*, *J. Appl. Crystallogr.* 10, **1977**, 262-269.
- [110] Rietveld, H. M.: *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, *Z. Kristallogr.* 22, **1967**, 151-152.
- [111] Rietveld, H. M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*, *J. Appl. Crystallogr.* 2, **1969**, 65-71.
- [112] Franke, B.: *Determination of calcium oxide and calcium hydroxide in the presence of anhydrous and hydrous calcium silicate*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 247, **1941**, 180-184.

- [113] Gruber, M.; Schröfl, C.; Plank, J.: *Polycarboxylat-Fließmittel zur Verflüssigung von ultra-hochfestem Beton (UHPC) mit Wasser-Zement-Werten unter 0,25*, GDCh-Monographie 37, **2007**, 87-96.
- [114] Ohta, A.; Sugiyama, T.; Uomoto, T.: *Study of Dispersing Effects of Polycarboxylate-Based Dispersant on Fine Particles*, in: V. M. Malhotra (Ed.) 6th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-195, ACI, Nice (France), **1997**, 211-227.
- [115] Plank, J.; Sachsenhauser, B.: *Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers*, Cement and Concrete Research, **2009**, in press.
- [116] Lesti, M.; Plank, J.; Serina, N.: *Ca<sup>2+</sup> Ion - Mediated Interaction between Microsilica and Polycarboxylate Comb Polymers in Model Cement Pore Solution*, Journal of American Ceramical Society, **2010**.
- [117] Lesti, M.: *Zur Wechselwirkung von Mikrosilica und Flugasche mit Fließmitteln auf Basis von Methacrylsäure-co-( $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol)-methylacrylat*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2007**.
- [118] Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: *Adsorption von Polycarboxylat-Fließmitteln auf Mikrosilica*, GDCh-Monographie 39, **2008**, 101-111.
- [119] Hoogeveen, N. G.; Stuart, M. A. C.; Fler, G. J.: *Polyelectrolyte Adsorption on Oxides - I. Kinetics and Adsorbed Amounts*, Journal of Colloid and Interface Science 182 (1), **1996**, 133-145.
- [120] 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.
- [121] Silica Fume Association: *Silica Fume User's Handbook*, Lovettesville (USA), **2005**.
- [122] Chen, H. Y. T.; Wei, W. C. J.; Hsu, K. C.; Chen, C. S.: *Adsorption of PAA on the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Surface*, Journal of the American Ceramic Society 90 (6), **2007**, 1709-1716.
- [123] Claesson, P. M.; Poptoshev, E.; Blomberg, E.; Dedinaite, A.: *Polyelectrolyte-mediated surface interactions*, Adv. Colloid Interface Sci. 114-115, **2005**, 173-187.
- [124] Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B.: *Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces*, Advances in Colloid and Interface Science 123-126, **2006**, 105-123.
- [125] Plank, J.; Brandl, A.; Recalde Lummer, N.: *Effect of different anchor groups on adsorption behavior and effectiveness of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as cement fluid loss additive in presence of acetone-formaldehyde-sulfite dispersant*, Journal of Applied Polymer Science 106, **2007**, 3889-3894.
- [126] Plank, J.; Hirsch, C.: *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*, Cement and Concrete Research 37 **2007**, 537-542.
- [127] Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: *Einfluss des pH-Wertes der Zementleimporenlösung auf die Wechselwirkung zwischen Polycarboxylat-Fließmitteln und Mikrosilica*, GDCh-Monographie 41, **2009**, 177-180.
- [128] Schröfl, C.; Gruber, M.; Plank, J.: *Structure-performance relationship of polycarboxylate superplasticizers based on methacrylic acid esters in ultra high performance concrete*, in: Fehling, E.; Schmidt, M.; Stürwald, S. (Eds.), Ultra High

- Performance Concrete (UHPC) - Second International Symposium on Ultra High Performance Concrete, Kassel, **2008**, 383-390.
- [129] Witt, J.; Plank, J.: *Synthese und Charakterisierung von silylierten Polycarboxylat-Fließmitteln und deren Wechselwirkung mit Portlandzement*, GDCh-Monographie 41, Freiberg, **2009**, 173-176.
- [130] Meyer, T.: *Scale-Up of Polymerization Process: A Practical Example*, Organic Process Research & Development 7, **2003**, 297-302.
- [131] Trambouze, P.; Euzen, J.-P.; Wauquier, J.-P.: *Scale-up Methodology for Chemical Processes*, Paris, **1993**, 9-17.
- [132] Hertwig, K. M., L.: *Chemische Verfahrenstechnik*, München, **2007**, 397-428.
- [133] Stichtlmair, J.: *Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze im Ingenieurwesen*, Altos-Verlag, Essen, **1990**, 200.
- [134] Pawlowski, J.: *Die Ähnlichkeitstheorie in der physikalisch-technischen Forschung*, Springer-Verlag, Berlin, **1971**.
- [135] Plank, J.; Schröfl, C.; Gruber, M.: *Use of a supplemental agent to improve flowability of ultra-high performance concrete*, in: V. M. Malhotra (Ed.), 9th CANMET/ACI International conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, SP-262-1, ACI, Seville (Spain), **2009**, 1-16.
- [136] Plank, J.; Schröfl, C.; Gruber, M.: *Synergistische Zusatzmittelkombination aus Polycarboxylat und Hydroxycarbonsäuren zur Verflüssigung von Ultra-hochfestem Beton (UHPC)*, in: 17. ibausil, Ed.: Bauhaus-Universität Weimar, **2009**, 1047-1052.
- [137] Plank, J.; Schröfl, C.; Gruber, M.; Lesti, M.; Sieber, R.: *Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers in Ultra-High Strength Concrete: the Importance of PCE Compatibility with Silica Fume*, Journal of Advanced Concrete Technology 7 (1), **2009**, 5-12.
- [138] Wu, Y. H.; He, T. S.; Song, X. F.; Liang, G. Z.; Li, G. X.: *Influence of Sodium Gluconate Retarder on The Adsorption Characteristics of Polynaphthalene Sulphonate Superplasticizer*, The 7th International Symposium on Cement & Concrete (ISCC), May 9-12, Jinan (China), **2010**.
- [139] Wieneke, B.: *Neue Ansätze zum Verständnis der Wirkmechanismen von Schwindreduzierern in zementären Systemen*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2009**.
- [140] Mindess, S.; Young, J. F.: *Concrete*, Prentice Hall N. J. XIV, **1981**, 481-500.
- [141] Wittmann, F. H.: *Creep and Shrinkage in Concrete Structures*, John Wiley & Sons Ltd., **1982**, 129-161.
- [142] Schäffel, P.; Rickert, J.: *Einfluss von schwindreduzierenden Zusatzmitteln auf das Schwinden und weitere Eigenschaften von Zementstein*, Beton 6 (Teil 1), **2007**, 289-295.
- [143] Kovler, K.; Jensen, O. M.: *Vermeidung autogenen Schwindens – die Achillesferse von Hochleistungsbeton*, **2006**, 40-47.
- [144] Jensen, O. M.; Hansen, P. F.: *Autogenous deformation and RH-change in perspective*, Cem. Concr. Res. 31, **2001**, 1859-1865.
- [145] Bentz, D. P.: *Curing with shrinkage-reducing Admixtures*, Concrete International, **2005**, 55-60.