



Lehrbereich Anorganische Chemie

Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München

# **WECHSELWIRKUNG VON BIONANOKOMPOSITEN UND FLIEßMITTELN MIT ZEMENTÄREN SYSTEMEN**

**Johanna de Reese**

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.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Corinna R. Hess

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank  
2. Univ.-Prof. Dr. Volker Sieber

Die Dissertation wurde am 23. Dezember 2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 07. April 2016 angenommen.



Die vorliegende Arbeit entstand unter der  
Anleitung von

**Prof. Dr. Johann Plank**

am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München



Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

**Herrn Prof. Dr. Johann Plank**

für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung im Rahmen der gesamten Arbeit, die finanzielle Unterstützung und das von Anfang an entgegengebrachte Vertrauen in dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgesellschaft. Meine Promotion wurde durch zwei Forschungsprojekte der DFG finanziert.

Bei Frau Dr. Oksana Storcheva möchte ich mich für die fachliche Betreuung, die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und zahlreichen  $^{27}\text{Al}$  MAS- und  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Messungen bedanken.

Mein Dank gilt zudem Herrn Dr. Peter Lenz, der mir in meinem ersten DFG-Projekt über den Beton-Beton-Haftverbund den ingenieurtechnischen Teil näher gebracht hat. Danke für eine gute Zusammenarbeit und die Diskussionen, die dieses Projekt begleitet und vorangebracht haben.

Im Rahmen des zweiten Projekts bedanke ich mich bei Frau Nadine Sperl und Herrn Dr. Jochen Schmid für die gute Zusammenarbeit.

Besonderer Dank geht auch an Frau Dagmar Lettrich und Herrn Richard Beiderbeck für die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien. Zudem möchte ich den Mitarbeitern des Mikroanalytischen Labors für die Durchführung zahlreicher Elementaranalysen danken.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Ezzeldin Ali Metwalli für die zahlreichen SAXS- und WAXS-Messungen bedanken.

Frau Anke Kloiber, Herrn Tim Dannemann und Frau Daniela Michler danke ich für die Unterstützung in allen organisatorischen Angelegenheiten. Tom Pavlitschek und Markus Gillmeister danke ich für die Hilfe bei allen Problemen im Bereich Computer.

Meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen möchte ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre und die wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Diskussionen danken. Nennen möchte ich (ohne Anspruch auf Vollständigkeit): Dr. Bernhard Sachsenhauser, Dr. Nadia Zouaoui, Dr. Markus Gretz, Dr. Christof Schröfl, Dr. Mirko Gruber, Dipl.Ing. Matthias Lesti, Dr. Helena Keller, Dr. Vera Nilles, M.Sc. Ilina Kondofersky, Dipl. Chem. Friedrich von Hoessle, Dr. Ahmad Habbaba, Dr. Fatima Dugonjic-Bilic, Dr. Hang Bian, Dr. Daniel Bülchen, Dr. Salami Taye, Dr. Constantin Tiemeyer, Dr. Nan Zou, Dr. Stefan Baueregger, Dr. Mei Zhang-Preße, Dr. Teresa Piqué, M.Sc. Timon Echt, M.Sc. Thomas Hurnaus, M.Sc. Manuel Ilg, M.Sc. Vipasri Kanchanason, Michael Kaul, M.Sc. Alex Lange, M.Sc. Markus Schönlein.

Besonderer Dank gilt Dr. Elina Dubina, Dr. Serina Ng, M.Sc. Michael Glanzer-Heinrich, Dr. Tobias Kornprobst, M.Sc. Somruedee Klaithong, M.Sc. Markus Meier, M.Sc. Maike Müller, Dipl. Chem. Tom Pavlitschek und M.Sc. Julia Pickelmann für ihre Freundschaft und die vielen Diskussionen.

Bei meinen Studenten Alexander Rinkenburger, Ebru Üzer, Janosch Ziegler und Florian Strauß möchte ich mich für ihr Engagement und Interesse während ihrer Mitarbeit danken.

soma architecture danke ich vielmals für die Bereitstellung der hochauflösenden Bilder des Expo-Pavillons 2012.

Der TUM Graduate School möchte ich für die Finanzierung meiner Konferenzbesuche und für die Möglichkeit an interessanten Kursen teilzunehmen danken.

Meiner langjährigen besten Freundin Melanie danke ich für über 30 Jahre Freundschaft. Für die vielen lustigen aber auch traurigen Momente in unserem Leben, die wir miteinander geteilt haben. Sie war immer für mich da, wenn ich sie brauchte.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Gabriele und Jürgen de Reese, die mich immer und in jeder Lebenslage unterstützt haben. Ohne sie wäre dieses Studium nicht möglich gewesen.

„Around here, however, we don't look backwards for very long.  
We keep moving forward, opening up new doors and doing new things,  
because we're curious ... and curiosity keeps leading us down new paths.“

„Wir verweilen nie lange im Gestern. Wir geben niemals auf,  
öffnen neue Türen und entwickeln neue Ideen, weil wir neugierig sind  
und die Neugier ist es, die uns neue Wege beschreiten läßt.“

– Walt Disney



## Bauchemische Nomenklatur

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

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

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnungen
$\text{AF}_t$ oder $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminat-Trisulfat-Hydrat, Ettringit, Trisulfat
$\text{AF}_m$ oder $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminat-Monosulfat-Hydrat, Monosulfat
$\text{C}_3\text{A}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ oder $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$	Tricalciumaluminat, Aluminat-Phase, 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-Phasen
$\text{C}_4\text{AF}$ oder $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Tetracalciumaluminatferrit Ferrit-Phase, Ferrit
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandit
$\text{C}_2\text{S}$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	Dicalciumsilikat, Belit
$\text{C}_3\text{S}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ oder $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Tricalciumsilikat, Alit
C-S-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumsilikathydrate, C-S-H-Phasen
CA	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	Calciumaluminat
$\text{CA}_2$	$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	Calciumdialuminat, Grossit
$\text{CA}_6$	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{18}$	Calciumhexaaluminat, Hibonit
$\text{C}_{12}\text{A}_7$	$\text{C}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	Dodecacalciumheptaaluminat, Mayenit
$\text{AH}_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Aluminiumhydroxid, Gibbsit
$\text{C}_3\text{AH}_6$	$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminathydrat, Katoit
$\text{C}_2\text{AH}_8$	$2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminathydrat-Phase

---

**Abkürzungsverzeichnis**

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ads.	adsorbierte
AFS	Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
APEG	$\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypoly(ethylenglycol)
bwoc	„by weight of cement“ – bezogen auf Zementeinwaage
c	kubisch
Aluminat-Zement	Calciumaluminatzement
CFS	Cyclohexanon-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
Da	Dalton
DC	„decorated chain“ - Lösungsstruktur eines Polymers mit Seitenketten
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek, Entwickler der DLVO-Theorie
d-Wert	Netzebenenabstand
epim. deac.	epimerisiert deacetyliert
EPS	Exo-Polysaccharid
ESEM	Environmental scanning electron microscope (atmosphär. REM)
eq	Ladungsequivalent
FBS	„flexible backbone star“ - Lösungsstruktur eines Polymers mit Seitenketten
FBW	„flexible backbone worm“ - Lösungsstruktur eines Polymers mit Seitenketten
G	Guluronsäure
Gew.-%	Gewichtsprozent
HPEG	Methallyl-poly(ethylenglycol)
HS	Zement mit hohem Sulfatwiderstand
IPEG	Isoprenyl-oxy-poly(ethylenglycol)
IR	Infrarot
L	Korrelationslänge
L <sub>D</sub>	Domänengröße
LDH	Layered Double Hydroxide
m	monoklin
M	Mannuronsäure
M.-%	Massenprozent
MAS	Magic Angle Spinning

## Abkürzungsverzeichnis

---

MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
MPEG-MA	Methoxy-poly(ethylenglycol)-methacrylat-Ester
$M_w$	Massenmittel der Molmasse
n	Anzahl an Segmenten pro Hauptkette
N	Anzahl der Monomere pro Segment
$n_c$	Anzahl der Seitenketten pro „blob“
$n_{EO}$	Anzahl der Ethylenoxid Einheiten in der Seitenkette
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (magnetische Kernspinresonanz)
NSF	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
o	orthorhombisch
PCE	Polycarboxylatether
PEO	Poly(ethylenoxid)
P-XRD	Powder X-ray Diffraction, Röntgenpulverdiffraktometrie
Q-XRD	Quantitative Röntgendiffraktometrie
r	Verhältnis von Biegezugfestigkeit zu Druckfestigkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$R_G$	Gyrationsradius
$R_{XC}$	Trägheitsradius des Querschnitts
SAXS	„Small Angle X-ray Scattering“, Röntgenkleinwinkelstreuung
SBS	„stretched backbone star“ - Lösungsstruktur eines Polymers mit Seitenketten
SBW	“stretched backbone worm” - Lösungsstruktur eines Polymers mit Seitenketten
SPF	Sulfanilsäure-Phenol-Formaldehyd-Polykondensat
t	triklin
TG	Thermogravimetrie
TOC	Total Organic Carbon
VPEG	Vinyl-oxy-poly(ethylenglycol)
w/z-Wert	Wasser-Zement-Wert
WAXS	„Wide Angle X-ray Scattering“, Röntgenweitwinkelstreuung
XRD	X-ray Diffraction, Röntgendiffraktometrie
$\gamma$	Oberflächenspannung

---

## Publikationen

### Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

#### Fachzeitschriften mit Review-Verfahren:

- 1.) de Reese J., Sperl N., Schmid J., Sieber V., Plank J.; *Effect of biotechnologically modified alginates on LDH structures*, Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials, 4(3), **2015**, 174-186.
- 2.) de Reese J., Lenz P., Zilch K., Plank J., *Influence of Type of Superplasticizer and Cement Composition on the Adhesive Bonding between Aged and Fresh Concrete*, Construction & Building Materials 48 **2013**, 717 – 724.

#### Fachzeitschriften ohne Review-Verfahren:

- 1.) de Reese J., Lenz P., Zilch K., Plank J., *Zum Einfluss von Zement und Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Alt- und Ergänzungsбетon*, Beton 63 **2013**, 156 – 157.

#### Konferenzbeiträge:

- 1.) de Reese J., Lenz P., Zilch K., Plank J., *Zum Einfluss von Zement und Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Alt- und Ergänzungsбетon*, 18. ibausil, Bauhaus-Universität Weimar, 12-15 Sep. **2012**, Weimar, Tagungsband 1, 368 – 375.
- 2.) de Reese J., Sperl N., Storcheva O., Schmid J., Sieber V., Plank J.; *Impact of biotechnologically modified alginates on the d-spacing of LDH structures*, 18<sup>th</sup> International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC18), 31.05. – 04.06.**2015**, Strasbourg.

### Weitere Publikationen und Konferenzbeiträge, die während der Promotion entstanden sind:

- 1.) de Reese J., Plank J., *Adsorption of polyelectrolytes on calcium carbonate – which thermodynamic parameters are driving this process?*, Journal of the American Ceramic Society, 94 (10), **2011**, 3515 – 3522.
- 2.) Plank J., B. Sachsenhauser, J. de Reese, *Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers*, Cement and Concrete Research 40 (5), **2010**, 699 – 709.
- 3.) Lei L., de Reese J., Plank J., *Synthesis, Characterization and Dispersing Performance of a Novel Cycloaliphatic Superplasticizer*, in: V. M. Malhotra (Ed.), 10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), ACI, Prague, **2012**, SP-288.01, 11 – 27.

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1	EINLEITUNG .....	1
1.2	AUFGABENSTELLUNG.....	5
<b>2</b>	<b>THEORETISCHER HINTERGRUND .....</b>	<b>9</b>
2.1	ANORGANISCHE BINDEMittel.....	9
2.1.1	Portlandzement .....	9
2.1.2	Calciumaluminatzement .....	22
2.2	VERFLÜSSIGER UND FLIEßMITTEL .....	28
2.2.1	Historische Entwicklung der Fließmittel .....	29
2.2.2	Wirkmechanismus von Fließmitteln .....	30
2.2.3	Polykondensate .....	33
2.2.4	Polycarboxylate.....	35
2.3	POLYSACCHARIDE.....	44
2.3.1	Welan Gum .....	45
2.3.2	$\lambda$ -Carrageenan .....	47
2.3.3	Alginat.....	48
2.4	INTERKALATION.....	51
2.4.1	Layered Double Hydroxides .....	51
2.4.2	Synthesemethoden .....	54
2.5	HAFTVERBUND.....	58
2.5.1	Oberflächenspannung, Kapillarität und Benetzung .....	59
2.5.2	Adhäsion .....	63
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>67</b>
3.1	SYNTHESEN.....	67
3.1.1	Biopolymere.....	67
3.1.2	Darstellung lamellarer Zn <sub>2</sub> Al-Polysaccharid-LDHs .....	67
3.2	ANALYTISCHE METHODEN.....	69
3.2.1	Gelpermeationschromatographie .....	69
3.2.2	Anionische Ladungsmenge .....	70
3.2.3	Oberflächenspannung .....	72
3.2.4	Röntgendiffraktometrie.....	74

3.2.5	Röntgenkleinwinkelstreuung .....	76
3.2.6	Elementaranalyse .....	79
3.2.7	Festkörper-NMR-Spektroskopie .....	79
3.2.8	Thermogravimetrie .....	84
3.2.9	Rasterelektronenmikroskopie.....	84
3.2.10	Total Organic Carbon Methode .....	85
3.2.11	Infrarot-Spektroskopie .....	87
3.2.12	Isotherme Wärmekalorimetrie .....	87
3.2.13	Atomabsorptionsspektrometrie .....	88
3.2.14	Festigkeitsuntersuchungen .....	88
3.2.15	Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie und Dämpfung.....	88
3.3	CHARAKTERISIERUNG DER ZEMENTE .....	89
3.3.1	Calciumaluminat-Zemente.....	89
3.3.2	Portland-Zemente.....	90
3.4	ZUSAMMENSETZUNG DER PROBENKÖRPER AUS ZEMENT UND BETON .....	91
3.5	VERWENDETE CHEMIKALIEN .....	92
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>93</b>
4.1	SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON EXO-POLYSACCHARID-LDHS .....	93
4.1.1	Charakterisierung der Exo-Polysaccharide .....	93
4.1.2	Interkalation von Exo-Polysacchariden in LDHs .....	96
4.1.3	Zusammenfassung.....	120
4.2	WIRKUNG DER EXO-POLYSACCHARID-LDHS IN ZEMENTÄREN SYSTEMEN.....	121
4.2.1	Welan Gum-LDH in zementären Systemen.....	121
4.2.2	Wechselwirkung von Alginaten mit Aluminat-Zement.....	126
4.2.3	Zusammenfassung.....	156
4.3	VERBESSERUNG DES HAFTVERBUNDS ZWISCHEN ALT- UND NEUBETON DURCH FLIEßMITTEL .....	157
4.3.1	Grundlegende Vorversuche zum Haftverbund Alt-/Neubeton .....	158
4.3.2	Charakterisierung der eingesetzten Fließmittel.....	159
4.3.3	Wechselwirkung der Fließmittel mit dem Zement .....	161
4.3.4	Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung von Zementporenlösung.....	163
4.3.5	Penetrationsverhalten auf Zementstein .....	165
4.3.6	Untersuchungen des Grenzbereichs Alt- / Neubeton mittels REM .....	169

4.3.7 Zusammenfassung.....	173
<b>5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>175</b>
5.1 ZUSAMMENFASSUNG.....	175
5.2 AUSBLICK .....	179
5.3 SUMMARY.....	181
<b>6 ANHANG .....</b>	<b>185</b>
6.1 BERECHNUNG DER FORMFAKTOREN AUS SAXS-MESSUNGEN.....	185
6.2 IR-SPEKTREN .....	190
6.3 <sup>13</sup> C CP-MAS-NMR-SPEKTREN DER ALGINATE UND IHRER LDH-VERBINDUNGEN.....	192
6.4 ROHDICHTEN DER MÖRTELPRISMEN .....	195
6.5 REM-AUFNAHMEN DES HYDRATISIERTEN CAC IN ANWESENHEIT DER ALGINATE .....	196
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>209</b>



# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

## 1.1 Einleitung

Die Natur ist seit langem Vorbild in allen Bereichen der Forschung. Das bekannteste Beispiel ist der Klettverschluss, welcher aus dem Alltag nicht mehr weg zu denken ist. Doch auch in der Architektur ist die Natur bereits ein großes Vorbild. So ahmt z.B. die Stahlkonstruktion des Eiffelturms der Knochenstruktur nach (**Abbildung 1-1 links**). Der Pavillon auf der Expo 2012 in Korea (**Abbildung 1-1 rechts**) ist hingegen einer Strelitzienblüte nachempfunden und besitzt eine bewegliche Fassade. Diese besteht aus bis zu 15 m hohen und 8 mm dicken glasfaserverstärkten Kunststoffplatten, die beidseitig Versteifungsrippen besitzen. Verformt werden sie mittels einer extrinsisch eingeleiteten Kraft von oben und unten [1].



**Abbildung 1-1:** Beispiele für Biomimetik in der Architektur: Eiffelturm (links, Photo: tou Eiffel.paris, [2]), Pavillon Expo 2012 Korea (rechts, Bild: © soma [3])

Auch im Bereich der Baumaterialien wurden Naturstoffe (z.B. Knochen, Muschel) erfolgreich imitiert [4, 5]. Vor allem wurde im Bereich der bioinspirierten anorganischen Materialien, die auf nanostrukturierten Verbundstoffen basieren, in den letzten Jahren immer stärker geforscht [6]. Das prominenteste Beispiel für biologisch erzeugte Keramik ist Perlmutter. Es besteht aus spröden Aragonitplättchen, die wie ein Mauerwerk aufgebaut sind. Als „Mörtel“ dienen das Biopolymer Chitin und Proteine, welche aber nur 5 Gew.-% der Gesamtmasse ausmachen. Dadurch besitzt Perlmutter im Vergleich zum reinen Aragonit eine deutlich höhere Bruchzähigkeit. Zudem werden durch die ziegelmauerartige Struktur Risse abgelenkt [7]. Mittlerweile gibt es diverse Ansätze, Perlmutter künstlich herzustellen. Diese bestehen z.B. aus Polymer / Nanoclay Kompositen oder Poly(vinylalkohol) / LDH-Strukturen, die eine erhöhte

Festigkeit aufweisen [8, 9]. Ähnlich wie in Perlmutter werden auch andere Biopolymere wie z.B. Alginat [6, 10] in Schichtstrukturen eingelagert. Der Einfluss von Biopolymeren auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite wurde bisher noch nicht genauer untersucht. Dem Trend der bioinspirierten Nanomaterialien folgend, finden Nanohybridmaterialien vor allem in der Medizin ihren Einsatz. Wirkstoffe, die in einer anorganischen Doppelhydroxid-schichtstruktur (layered double hydroxides, LDH) eingelagert sind, können kontrolliert über die Zeit freigesetzt werden [11-13]. Auch in der Abwasserreinigung werden magnetische Alginat-LDH-Komposite eingesetzt, um Chromate abzufangen [14] oder Farbstoffe mittels Absorption aufnehmen [15]. In der Bauchemie ist die Forschung hauptsächlich auf eine mögliche Anwendung im Bereich der kontrollierten Freisetzung von Additiven über die Zeit im Beton fokussiert [16]. Weiterhin werden LDHs eingesetzt, um die Carbonisierungstiefe in Beton zu verringern, indem sie Carbonationen einlagern [17].

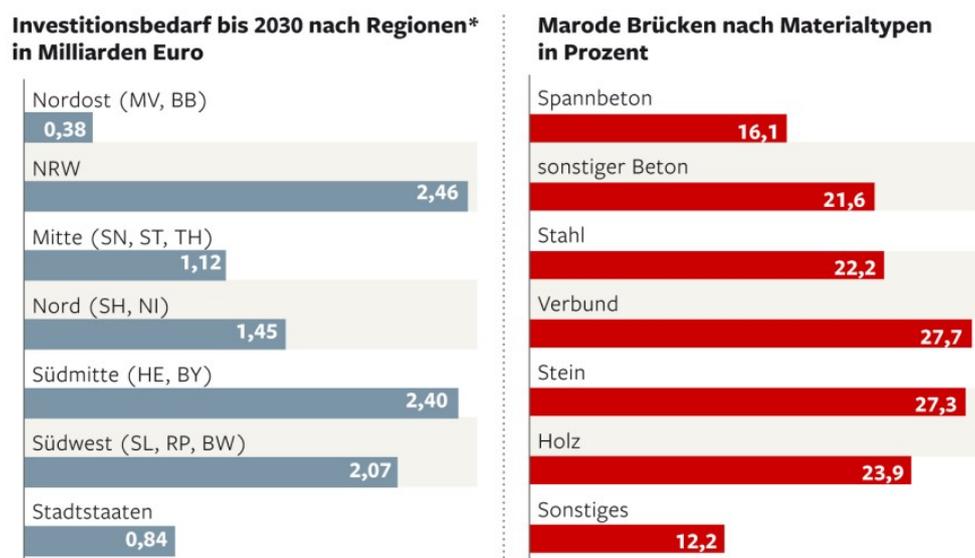
Ausgehend von der erhöhten Bruchzähigkeit von Perlmutter stellt sich die Frage, ob auch Schichtverbindungen basierend auf Biopolymer / LDH-Kompositen als Zusatzmittel geeignet sind, die mechanischen Eigenschaften von Beton zu verbessern. Diese Betrachtungsweise ist vor allem deswegen interessant, da Beton ein sehr sprödes Material ist und daher eine geringe Biege- und Zugfestigkeit aufweist. Grund hierfür ist die Morphologie der Zementhydratphasen, welche meist nadelförmig sind (z.B. Ettringit, C-S-H-Phasen). Diese Sprödigkeit wirkt sich besonders negativ bei Bauwerken aus, die Naturgewalten wie z.B. Windböen und Erdbeben oder einem hohen Verkehrsaufkommen ausgesetzt sind. Zu diesen Bauwerken zählen hohe Gebäude wie der Burj Khalifa (Dubai/VAE; **Abbildung 1-2 links**) oder sehr lange Brücken wie die Kunshan Grand Bridge zwischen Shanghai und Anhui (Länge:164,8 km; **Abbildung 1-2 rechts**).



**Abbildung 1-2:** Burj Khalifa (links, Photo: eigene) und Kunshan Grand Bridge (rechts, [18])

Solche Bauwerke sind nur dann realisierbar, wenn der verwendete Beton eine hohe Druck- und Biegezugfestigkeit aufweist. Daher werden häufig Fasern (z.B. aus Stahl oder Poly(propylen) [19]) eingesetzt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Dabei ist es wichtig, dass das Verhältnis zwischen Druck- und Biegezugfestigkeit erniedrigt wird, wobei eine Erhöhung der Biegezugfestigkeit ohne Verlust der Druckfestigkeit erreicht werden soll. Ziel ist es also Bauwerke zu errichten, die sich den Umwelteinflüssen und Belastungen situationsabhängig anpassen können.

Durch verschiedene Umwelteinflüsse wie z.B. Frost und Korrosion wird Beton geschädigt. In Deutschland besteht ein erheblicher Investitionsbedarf, um die bereits 30 – 50 Jahre alten Straßenbrücken auszutauschen und wieder verkehrssicher zu machen. **Abbildung 1-3** zeigt, dass in Deutschland vor allem Beton- oder auch Spannbetonbrücken marode sind.



\*Annahme: 10 Prozent Ersatzneubaubedarf, auf die Brückenfläche bezogene Hochrechnung

Quelle: Difu-Studie „Ersatzneubau Kommunaler Strassenbrücken“ 2013

**Abbildung 1-3:** Investitionsbedarf bis 2030 nach Regionen und marode Brücken nach Materialtyp [20, 21] (Infografik: Die Welt)

Eine Studie des Deutschen Instituts für Urbanistik (Difu) aus 2013 beziffert den Wert der erforderlichen Ersatzbauten auf rund 11 Milliarden Euro, die bis 2030 aufzubringen sind. Viele Brücken sind bereits 30 – 50 Jahre alt und der Belastung durch das gestiegene Verkehrsaufkommen nicht mehr gewachsen. Dieser Trend wird sich in den kommenden Jahren noch verstärken, da es immer mehr Großraum- und Schwerlasttransporte geben wird [22]. Es gibt zwei Möglichkeiten, diese Brücken der neuen Traglast anzupassen, entweder durch

Ersatzneubau oder durch Ertüchtigung. Ist eine Ertüchtigung der Brücke möglich, so kann das z.B. durch Aufbringen einer Neubetonschicht erfolgen. Diese dient sowohl der Wiederherstellung der Traglast und dem Korrosionsschutz wie auch der Traglaststeigerung. Dabei spielen viele Faktoren eine Rolle und müssen genau betrachtet werden, um die Ertüchtigung schnell und kostengünstig zu ermöglichen. Insbesondere ist ein guter Haftverbund zwischen Altbeton und der neuen Betonschicht unerlässlich. Dieser wird von vielen Faktoren beeinflusst, wie z.B. der Konsistenz des Neubetons, der Beschaffenheit der Altbetonoberfläche, der Betriebsbeanspruchung etc.

Auf dieser Grundlage wurde im Rahmen dieser Arbeit die Interkalation von ausgewählten Polysacchariden durchgeführt und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Mörtel untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss von Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Neu- und Altbeton genauer betrachtet.

## 1.2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit ist in drei Bereiche unterteilt. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von  $Zn_2Al$ -Polysaccharid-LDHs. Der zweite Teil behandelt den Einfluss der Interkalate auf die mechanischen Eigenschaften von Mörtel und die Wechselwirkung der Polysaccharide und ihrer Copräzipitate mit Calciumaluminatzementen (Aluminat-Zement). Der Einfluss von Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Betonen unterschiedlichen Alters wird im letzten Teil untersucht.

Bereits frühere Arbeiten beschäftigten sich mit der Interkalation von Polysacchariden in die  $Zn_2Al$ -Schichtstruktur [6, 10, 23, 24]. Diese untersuchten hauptsächlich den Einfluss unterschiedlicher Biopolymere auf die Bildung der Interkalate und deren Anwendungsmöglichkeiten. Eine genaue Untersuchung des Einflusses von Alginaten mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf die Morphologie und die Schichtabstände der LDH-Struktur wurde nicht durchgeführt. Zudem sind bis jetzt keine Untersuchungen solcher Nanokomposite im Mörtel bekannt. In der Bauchemie werden Polysaccharide häufig als Verdickungsmittel eingesetzt, zudem haben sie eine verzögernde Wirkung (durch z.B. Calciumkomplexierung) auf die Zementhydratation. Inwieweit die Interkalationsprodukte einen Einfluss auf mechanische Eigenschaften oder die Hydratationsgeschwindigkeit haben ist nicht bekannt. Diese Kenntnisse sind aber wichtig, um weitere Anwendungsgebiete in der Bauchemie zu eröffnen.

Ziel des ersten Teils war es, durch Copräzipitation verschiedene Exo-Polysaccharide (EPS) in eine anorganische Schichtstruktur zu interkalieren. Bei den ausgewählten EPS handelt es sich um Welan Gum,  $\lambda$ -Carrageenan und sechs verschiedene Alginat. Diese unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und den Ankergruppen. Mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Wide / Small Angle X-ray Scattering (WAXS / SAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde der Einfluss der EPS auf die Formfaktoren und die Morphologie der gebildeten Copräzipitate untersucht. Für die Anwendung in zementären Systemen ist es wichtig, dass die gebildeten Interkalate gegenüber einem Austausch mit anderen Anionen stabil sind. Voraussetzung ist, dass eine Wechselwirkung zwischen dem anionischen Polysaccharid und der anorganischen Hauptschicht besteht. Dies wurde über FT-IR-Spektroskopie sowie  $^{13}C$  CP-MAS-NMR-Spektroskopie und  $^{27}Al$  MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.

Im zweiten Teil wurde untersucht, ob das Zn<sub>2</sub>Al-Welan Gum-LDH einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Mörtelproben hat.

Es ist bekannt, dass Beton auf Grund der Morphologie der Hydratphasen, ein sehr sprödes Material ist. Dies hat den Nachteil, dass bei Bauwerken, bei denen eine gewisse Beweglichkeit gefragt ist (z.B. in Erdbebengebieten oder bei Brücken), eine schnelle Schädigung auftreten kann. Aus diesem Grund wurden LDH-Phasen, die sehr dünn und flexibel sind, als potentielle Mikroarmierung untersucht, um die Flexibilität des Betons zu erhöhen. Die Wahl von Welan Gum als Polysaccharid ist damit begründet, dass die gentechnisch modifizierten Alginat nur in geringen Mengen hergestellt werden können und deren Herstellung sehr teuer ist. Welan Gum hingegen wird bereits in großen Mengen in der Bauchemie als Verdickungsmittel eingesetzt. Es wurden Mörtelprismen mit Aluminat-Zement angefertigt und deren Biegezug- und Druckfestigkeit nach 3 und 7 Tagen bestimmt.

Polysaccharide verzögern die Hydratation von Zementen [25-27]. Dies ist wichtig für die Anwendung der Zn<sub>2</sub>Al-EPS-LDHs in zementären Systemen. Zum einen kann das interkalierte EPS gegen andere Anionen ausgetauscht werden, aber auch an der Oberfläche adsorbierte Polysaccharide können desorbiert werden. Dadurch können sie Einfluss auf die Hydratation und die Festigkeitseigenschaften nehmen. Deshalb wurde der Einfluss der Polysaccharide auf die Hydratation mittels *in situ*-XRD-Messungen, <sup>27</sup>Al MAS-NMR-Spektroskopie und REM untersucht.

Der dritte Teil befasst sich mit dem Einfluss von Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton. In früheren Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Herstellung leistungsfähiger Ergänzungsbetone unter Einsatz spezieller Fließmittel möglich ist [28]. Großversuche ergaben, dass nach Aufrauung der Oberfläche des Altbetons die Spaltzugfestigkeit des Verbundkörpers dem eines monolithischen Körpers entsprach. Zudem beeinflussen Fließmittel die rheologischen Eigenschaften des Frischbetons positiv und verbessern dessen Verdichtbarkeit, was einen Einfluss auf die Tragfähigkeit der Grenzzone haben kann. Weiterhin weisen vor allem Polycarboxylate aufgrund ihrer Seitenkette tensidische Eigenschaften auf, welche die Oberflächenspannung verändern können und damit die Benetzung der Altbetonoberfläche.

---

Zudem hat auch das eingesetzte Bindemittel eine große Bedeutung für die Festigkeitsentwicklung. Die verwendeten Zemente unterscheiden sich in ihrer Mahlfeinheit und Zusammensetzung. Bezüglich der Wechselwirkung mit den zugegebenen Fließmitteln spielt die enthaltene Aluminatphase ( $C_3A = Ca_3Al_2O_6$ ) eine wichtige Rolle. Aus dem  $C_3A$  bildet sich während der Hydratation Ettringit, an dem die Fließmittel adsorbieren. Zudem trägt Ettringit zur Entwicklung der Frühfestigkeit bei. Daher wurden zwei Zemente mit unterschiedlichem  $C_3A$ -Gehalt mit einem Polykondensat und einem Polycarboxylat untersucht.

Ziel dieser Untersuchungen war es aufzuklären, auf welche Weise die mechanische Verzahnung der beiden Betonschichten ermöglicht wird und welchen Einfluss die Fließmittel und die Zementzusammensetzung darauf haben. Daher wurde zuerst die Oberflächenspannung der Zementporenlösung mit Fließmittel und deren Penetrationsverhalten auf die Altbetonoberfläche und die Grenzzone Zuschlag / Zementsteinmatrix untersucht. Zuletzt wurden die gebildeten Hydratphasen in der Altbetonoberfläche mittels REM betrachtet, um einen Rückschluss auf die Qualität des Haftverbunds ziehen zu können.



## 2 Theoretischer Hintergrund

### 2.1 Anorganische Bindemittel

Zu den anorganischen Bindemitteln gehören neben verschiedenen Zementarten (z.B. Portlandzement, Calciumaluminatzement) auch Gips und Baukalk sowie Magnesia- und Phosphatbinder. Zement ist ein hydraulisch erhärtendes Bindemittel, dessen Abbinden sowohl an Luft als auch unter Wasser möglich ist. Im Gegensatz zu Gips ist der abgebundene Zement wasserbeständig. In dieser Dissertation wurden zwei verschiedene anorganische Bindemittel verwendet, zum einen der Portlandzement und zum anderen der Calciumaluminatzement.

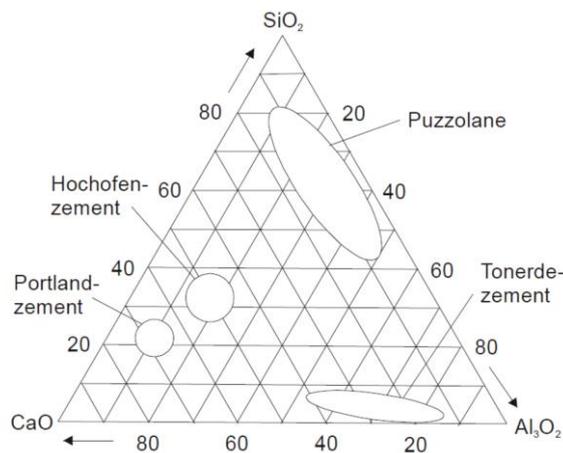
#### 2.1.1 Portlandzement

1824 kann als das Geburtsjahr des Portlandzements gesehen werden. In diesem Jahr hat der englische Maurermeister *Joseph Aspdin* (1778-1855) das Patent „An Improvement in the Mode of Producing an Artificial Stone“ erhalten. Es beschreibt die Herstellung von Zement aus einer Schlämme aus Kalk und Ton, welche bei hohen Temperaturen gebrannt wurde [29]. In diesem Patent wurde der Name „Portland Cement“ das erste Mal benutzt, da die Farbe des abgebundenen Zements dem weiß-gräulichen Farbton eines Kalksteins von der Insel Portland entsprach. Nach heutigen Gesichtspunkten erfüllt der entstandene Zement aber eher die Zusammensetzung und Eigenschaften eines „Romanzements“, da dieses Gemisch noch nicht vollständig gesintert wurde. Erst sein Sohn *William Aspdin* (1815-1864) stellte den ersten Portlandzement her, welcher der heutigen Definition entspricht. Dieser Zement hatte auf Grund der deutlich höheren Brenntemperaturen (bis hin zum Sintern) wesentlich verbesserte Festigkeitseigenschaften. Dies steigerte die Nachfrage in ganz Europa. 1855 errichtete *Hermann Bleibtreu* (1824-1881) in Züllchow bei Stettin das erste deutsche Zementwerk. In den folgenden Jahren entstanden weitere Werke in Deutschland. Um 1900 gab es bereits 83 Zementwerke in Deutschland. Zur gleichen Zeit hatte *Wilhelm Michaelis* (1840-1911) durch sein Buch „Die hydraulischen Mörtel“ einen entscheidenden Einfluss auf die weitere Entwicklung des Portlandzementes genommen. Die latent hydraulischen Eigenschaften von glasig erstarrter Hochofenschlacke wurden 1862 von *Emil Langen* (1824-1870) entdeckt. *Godhard Prüssing* (1828-1903) stellte als erster 1882 einen Hochofenzement mit einem Hüttensandanteil von 30 M.-% her, wobei er die anregende Wirkung des Portlandzements auf den Hüttensand nutzte.

In den folgenden Jahren wurden die Anforderungen an den Zement immer spezieller, wie z.B. eine hohe Frühfestigkeit, eine niedrige Hydratationswärme oder ein hoher Sulfatwiderstand. Zudem gewann Ressourcenschonung immer größere Bedeutung, indem z.B. Altreifen und Klärschlamm als Roh- und Brennstoffe zum Einsatz kommen oder der Klinkeranteil durch die Anwendung von Hüttensand, Flugasche oder Kalksteinmehl reduziert wird [30-32]. Zudem wird dem Zement z.B. Titandioxid beigemischt, da dieses unter Sonneneinstrahlung Stickoxide aus der Luft aufnehmen und in unbedenkliche Stoffe umwandeln kann, die bei Regen ausgewaschen werden [33]. Auch leitfähige und lichtdurchlässige Betone wurden inzwischen entwickelt und in der Architektur verwendet [34, 35].

### a) Chemisch-mineralogische Zusammensetzung

Portlandzement besteht zu 95 – 100 % aus Portlandzementklinker, welcher die Basis der hydraulischen Bindemittel darstellt. Als Rohstoffe dienen hauptsächlich Kalkstein und Tone, wodurch die Hauptbestandteile des Rohzementklinkers  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sind. Im *Rankin*-Diagramm sind die im Dreistoffgemisch  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  bekannten Bindemittel dargestellt (**Abbildung 2-1**).



**Abbildung 2-1:** Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2 / \text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3$  und Zusammensetzung verschiedener Bindemittel nach *Rankin* und *Wright* [36]

Das Rohstoffgemisch wird bei Temperaturen von 1.400 – 1.500 °C in einem Drehrohrföfen gesintert und danach rasch abgekühlt. Zuletzt wird der entstandene Portlandzementklinker fein gemahlen. Die entstandenen Mineralphasen heißen Tricalciumsilikat ( $\text{C}_3\text{S}$ ), Dicalciumsilikat ( $\text{C}_2\text{S}$ ), Tricalciumaluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) und Calciumaluminiumferrit ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) [36, 37]. In der Industrie entstehen jedoch keine reinen Phasen, sondern die Klinker sind mit Fremdionen dotiert. Um eine Abgrenzung zwischen den reinen und dotierten Phasen, welche nicht mehr stöchiometrisch

---

zusammengesetzt sind vorzunehmen, werden die Bezeichnungen Alit, Belit, Aluminatphase und Ferritphase verwendet. Diese sind verantwortlich für die hydraulische Aktivität und die Festigkeitsentwicklung des Zements. In **Tabelle 2-1** sind die Eigenschaften und der Anteil der vier Hauptklinkerphasen im Portlandzement dargestellt.

Zudem enthält Portlandzement noch Nebenbestandteile wie freies Calciumoxid (Freikalk) oder Magnesiumoxid (Periklas). Diese bilden bei der Reaktion mit Wasser Hydroxide, welche mehr Raum einnehmen als die Oxide (Kalk- und Magnesiatreiben). Problematisch ist diese Reaktion vor allem dann, wenn die Oxide grob kristallin sind und in größeren Mengen vorliegen. Hier läuft die Reaktion sehr langsam ab und dauert über die beginnende Erhärtung des Zements an [31].

In dieser Arbeit wurde zudem ein sulfatbeständiger Zement (HS) verwendet. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass der Anteil an  $C_3A \leq 3$  M.-% und der  $Al_2O_3$ -Gehalt  $\leq 5$  M.-% ist.

Eine qualitative und quantitative Analyse des Zements erfolgt mittels Q-XRD (*Rietveld*-Verfeinerung) und Thermogravimetrie.

Tabelle 2-1: Eigenschaften der Hauptklinkermineralien [30, 36, 37]

Eigenschaft	Alit	Belit	Aluminatphase	Ferritphase
Zusammensetzung der reinen Phase	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C <sub>3</sub> S)	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C <sub>2</sub> S)	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C <sub>3</sub> A)	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C <sub>4</sub> AF)
wichtigste eingebaute Fremdoxide	MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>	MgO, SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
im technischen Klinker auftretende Kristallsysteme oder Modifikationen	monoklin	β-Belit, monoklin (seltener α'-, α-C <sub>2</sub> S)	kubisch, orthorhombisch, tetragonal	orthorhombisch
Kristall Korngröße im Klinker	20 – 60 µm	10 – 30 µm	submikroskopisch bis makrokristallin	
Hydratationsgeschwindigkeit	hoch	mäßig, abhängig von Kühlgeschwindigkeit und Fremdoxidgehalt	hoch, muss durch Gipszusatz gebremst werden	gering
Hydrationswärme [J/g]	500	250	1.340	420
Festigkeit	hohe Früh- und Endfestigkeit	hohe Endfestigkeit	fördert frühes Erstarren	sehr gering
Besondere Merkmale	Hauptträger der Festigkeit im Portlandzement	Modifikation entscheidend für Festigkeitsentwicklung: α' > β	beeinflusst Wärmebehandlungsfestigkeit und Sulfatbeständigkeit	gibt dem Klinker und Zement die Farbe; verantwortlich für Korrosions- und Sulfatbeständigkeit
Anteile im Klinker	40 – 80 % Ø 60 %	0 – 30 % Ø 15 %	3 – 15 % Ø 7 %	4 – 15 % Ø 8 %

## b) Hydratation der einzelnen Klinkerphasen

Bei der Reaktion von Zement mit dem Anmachwasser bilden sich wasserhaltige Reaktionsprodukte, die als Hydrate oder Hydratphase bezeichnet werden. Diese sind für das Erstarren und Erhärten des Zementleims zu Zementstein verantwortlich. Der entstehende Zementleim weist eine plastische, thixotrope Konsistenz auf. Dieser ist in der Lage, Zuschläge einzubinden und Hohlräume zwischen den Zuschlägen aufzufüllen. Für das Erstarren sind vorrangig die Aluminatphasen zusammen mit dem Calciumsulfat zuständig. Die Silikatphasen sind für das Erhärten und die daraus resultierende Endfestigkeit verantwortlich. Nach dem Aushärten sind diese miteinander fest verbunden. Seine volle Belastbarkeit erhält der Zementstein aber erst mit dem Erhärten und der damit verbundenen Entwicklung der Hydratphasen.

Die Hydratation von Zement ist sehr komplex, da mehrere Prozesse nach- und nebeneinander ablaufen. Vor allem geschehen die Reaktionen der einzelnen Klinkerphasen nicht unabhängig voneinander, sondern sie können sich gegenseitig beeinflussen.

Folgende Prozesse laufen während der Zementhydratation nebeneinander ab [30, 32]:

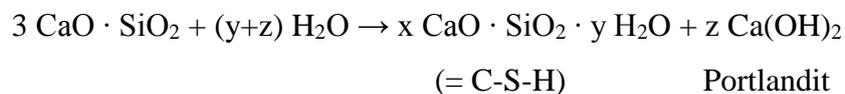
- Hydratations- und Protolysereaktionen
- Lösungs- und Kristallisationsvorgänge (aus gesättigten bzw. übersättigten Lösungen fallen gelförmige und kristallisierte Hydratphasen aus)
- Grenzflächenprozesse

Entscheidend für die Zusammensetzung der einzelnen Hydratphasen ist das Verhältnis von Anmachwasser zu Zement (w/z-Wert).

Im Folgenden wird nun die Hydratation der einzelnen Hauptklinkerphasen betrachtet. Wichtig sind hier vor allem die Hydratation von Alit und der Aluminatphase, während die Reaktionen von Belit und der Ferritphase eine untergeordnete Rolle spielen. Die Hydratation von Zement kann mittels Wärmeflusskalorimetrie verfolgt werden, da auf Grund der Phasenneubildung Hydratationswärme entsteht [30, 32].

### Hydratation der silikatischen Phasen: Alit und Belit

Die Hydratation der silikatischen Phasen  $C_3S$  und  $C_2S$  ist von großer Bedeutung. Zum einen beträgt ihr Anteil bis zu 80 % an Portlandzementklinkern, zum anderen haben sie einen großen Anteil an der Festigkeitsentwicklung des Zementsteins. Die Festigkeit beruht auf der Verzahnung der Zementkörner untereinander durch ihre lange, nadelartige Kristallform. Bei der Reaktion mit Wasser reagiert Alit deutlich schneller als Belit, dessen Reaktion aber analog zu Alit ist. Dabei entstehen kalkärmere C-S-H-Phasen und Calciumhydroxid (Portlandit). Insgesamt reagieren die silikatischen Phasen aber deutlich langsamer als die Aluminatphase, wodurch die Bildung der Hydratphasen erst nach einigen Stunden stattfindet. Die Zusammensetzung der Hydratphasen ist abhängig vom Wasserangebot. Allgemein gilt: Je höher der w/z-Wert, umso kalkärmer sind die Hydratphasen. Auf Grund dieser verschiedenen Möglichkeiten beschreiben **Gleichung 2-1** und **Gleichung 2-2** die Reaktionen nur allgemein. Die Hydratationsprodukte werden insgesamt als C-S-H-Phasen bezeichnet. Mögliche Reaktionsprodukte sind  $C_9S_6H_{11}$  (Jennit),  $C_5S_6H_9$  (Tobermorit),  $C_2S_3H_2$  (Gyrolit) oder  $C_2SH$  (Hillebrandit). Diese sind sehr feinkristallin und daher meist röntgenamorph. Daher wird die Bildung der C-S-H-Phasen indirekt über die Bildung von Portlandit oder den Abbau der silikatischen Phasen beobachtet.



**Gleichung 2-1:** Reaktion von  $C_3S$  mit Wasser [37]



**Gleichung 2-2:** Reaktion von  $C_2S$  mit Wasser [37]

Portlandit dissoziiert in  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und  $\text{OH}^-$ -Ionen. Die entstehenden Hydroxidionen sind für den stark alkalischen pH-Wert (12 – 13,5) der Zementporenlösung verantwortlich. Dieser dient als Korrosionsschutz für den Bewehrungsstahl im Beton und ist zudem eine wesentliche Voraussetzung für die Reaktion von latent-hydraulischen Stoffen (z.B. Hüttensand) und Puzzolanen [30].

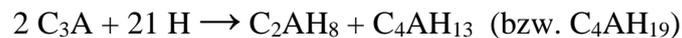
### Hydratation der Aluminatphase

$C_3A$  besitzt im Vergleich zu den anderen Klinkerphasen die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Vor allem spielt die Modifikation von  $C_3A$  eine Rolle für die Reaktivität. Der Unterschied in

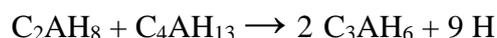
der Reaktivität zwischen kubischem und orthorhombischem  $C_3A$  beruht auf der Dotierung mit Alkalioxiden (z.B.  $Na_2O$ ). Durch die Dotierung wandelt sich die Modifikation von kubisch zu orthorhombisch, da die Zwischengitterplätze durch  $Na^+$ -Ionen zum Ladungsausgleich besetzt werden [38]. Dadurch wird die Interaktion von Wasser mit  $C_3A$  erschwert und die Hydratation in den ersten Stunden verzögert [39]. Für den Zement gilt, dass je höher der  $C_3A$ -Gehalt ist, umso schneller steift er an („Löffelbinder“) und umso größer ist die Wärmeentwicklung. Bei der Reaktion mit Wasser bilden sich Calciumaluminat-Hydratphasen. Deren Zusammensetzung ist abhängig von dem vorhandenen Sulfatangebot:

- Hydratation in Abwesenheit von Sulfat

Reagiert  $C_3A$  ohne Sulfat mit Wasser, entsteht als erstes ein gelartiges, röntgenamorphes Hydratationsprodukt auf der Oberfläche des  $C_3A$ -Korns. Bei fortschreitender Hydratation entstehen daraus dünntafelige, hexagonale Kristalle ( $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{13}$  und  $C_4AH_{19}$ , **Gleichung 2-3**), die durch Bildung einer kartenhausähnlichen Struktur den wassergefüllten Porenraum überbrücken. Dies führt zu einer raschen Verfestigung des Zementleims. In Gegenwart von Calciumhydroxid sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit und nur  $C_4AH_{19}$  wird gebildet. Die obigen Hydratphasen bilden eine Schutzschicht um das  $C_3A$ -Korn, wodurch die anfangs schnelle Reaktion abgebremst wird, bis sich die metastabilen Hydratphasen in das thermodynamisch stabilere, kubische  $C_3AH_6$  (Katoit) umwandeln (**Gleichung 2-4**).



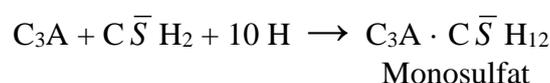
**Gleichung 2-3:** Hydratation von  $C_3A$  in Abwesenheit von Sulfat



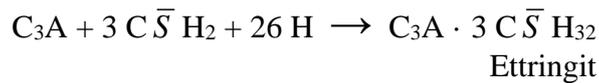
**Gleichung 2-4:** Umwandlung bzw. Symproportionierung der metastabilen Hydratphasen zum thermodynamisch stabileren  $C_3AH_6$

- Hydratation in Anwesenheit von Sulfat

Die Zusammensetzung der gebildeten Hydratphasen ist bei Anwesenheit eines Sulfatträgers stark von dessen Anteil an der Grundmischung abhängig. Bei einem geringen Sulfatgehalt bildet sich Monosulfat (**Gleichung 2-5**). Bei einem erhöhten Sulfatgehalt bildet sich bevorzugt Ettringit (**Gleichung 2-6**).

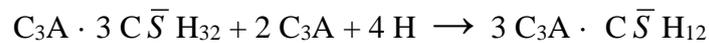


**Gleichung 2-5:** Hydratation von  $C_3A$  bei einem geringen Sulfatgehalt



**Gleichung 2-6:** Hydratation von  $\text{C}_3\text{A}$  bei einem hohen Sulfatgehalt

Die Zugabe von Sulfatträgern wie z.B. Anhydrit, Halbhydrat oder Gips im Portlandzement dient als Abbinderegler, da sich auf der Oberfläche der  $\text{C}_3\text{A}$ -Körner als Haupthydratphase prismatisch nadelförmiger Ettringit bildet [30, 37]. Dadurch wird der Transport von Wasser und Sulfationen zum  $\text{C}_3\text{A}$ -Korn behindert, wodurch die Hydratation diffusionskontrolliert ist. Der gebildete Ettringit ist aber nur solange stabil, wie ausreichend Sulfationen vorhanden sind. Danach wird die primäre Ettringitschicht aufgebrochen und das noch vorhandene  $\text{C}_3\text{A}$  reagiert mit Ettringit zum Monosulfat (**Gleichung 2-7**).



**Gleichung 2-7:** Umwandlung von Ettringit zu Monosulfat

#### Hydratation der Ferritphase

Die Hydratation von  $\text{C}_4\text{AF}$  ist die am wenigsten verstandene Reaktion. Sie reagiert ähnlich wie  $\text{C}_3\text{A}$  aber langsamer. Zudem stellt sich die Frage, wie das Eisen in die Hydratphasen eingebaut wird. Es gilt, dass je höher der Eisengehalt, umso geringer ist die Hydratationswärme. Die Anfangsreaktion wird mit Sulfat verzögert. Es gibt zwei unterschiedliche Modelle, nach denen die Hydratation von  $\text{C}_4\text{AF}$  stattfindet. Nach *Taylor* reagiert die Ferritphase mit dem Sulfatträger zu Eisenmonosulfat und Eisenettringit. *Stark* hingegen geht von einer Auslaugung des Aluminiums aus dem  $\text{C}_4\text{AF}$  aus. Dabei entstehen reiner Ettringit, Monosulfat und ein Eisengel ( $\text{C}_2\text{F}$ ).

- Theorie nach *Taylor* [40]

Die Hydratation verläuft vergleichbar zu der von  $\text{C}_3\text{A}$  und analog dazu ist die Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Sulfatgehalt. In Abwesenheit eines Sulfatträgers bilden sich Calciumaluminiumferrithydrate und ein Gemisch aus Eisen- und Aluminiumhydroxid (**Gleichung 2-8**). Diese instabilen Hydratphasen wandeln sich dann in das stabile  $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\text{H}_6$  um (**Gleichung 2-9**).



**Gleichung 2-8:** Hydratation von  $\text{C}_4\text{AF}$  in Abwesenheit von Sulfat



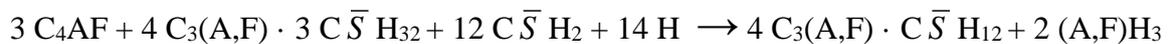
**Gleichung 2-9:** Umwandlung der metastabilen Calciumaluminatferrithydrate zum stabilen  $\text{C}_3(\text{A,F})\text{H}_6$

Bei Zugabe eines Sulfatträgers bilden sich analog zu  $\text{C}_3\text{A}$  zuerst Eisenettringit (Aluminiumferrittrisulfat, AFt, siehe **Gleichung 2-10**) und dann Eisenmonosulfat (Aluminiumferritmonosulfat, AFm, siehe **Gleichung 2-11**)



Eisenettringit (AFt)

**Gleichung 2-10:** Hydratation von  $\text{C}_4\text{AF}$  mit Gips zu Eisenettringit



Eisenmonosulfat (AFm)

**Gleichung 2-11:** Umwandlung von Eisenettringit zu Eisenmonosulfat

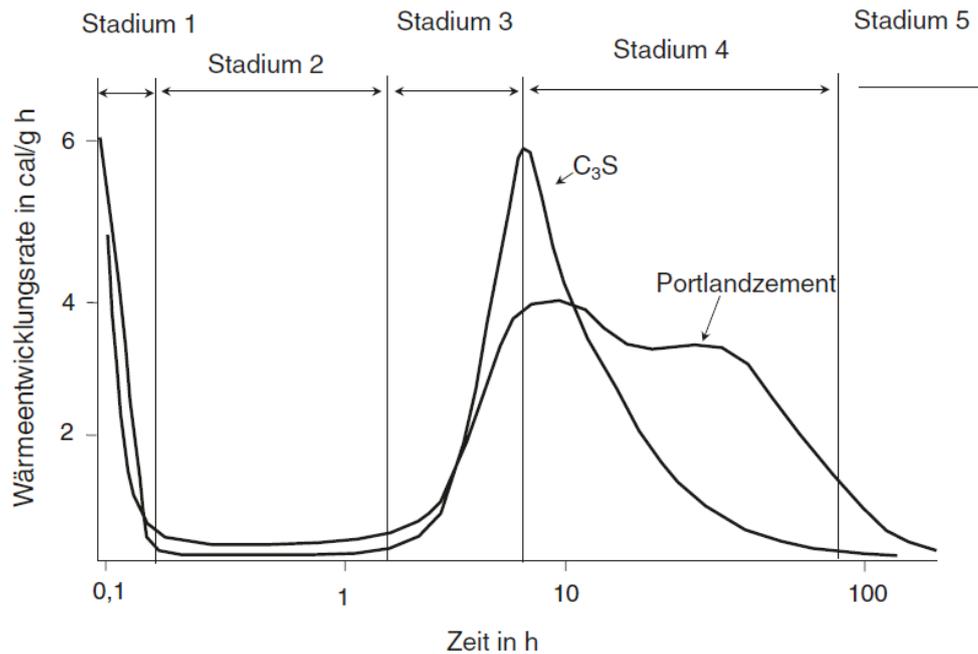
- Theorie nach *Stark* [37, 41]

Nach *Stark* ist die Hydratation der Ferritphase in einer Auslaugung des Aluminiums aus dem  $\text{C}_4\text{AF}$ -Korn begründet. Das dabei entstehende  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  reagiert mit Sulfat und Calciumionen zu reinem (eisenfreiem) Ettringit. Dieser wandelt sich dann mit der Zeit in Monosulfat um. Zurück bleibt ein eisenreiches  $\text{C}_4\text{AF}$ -Korn, das nicht mehr reagiert, bzw. ein Eisengel ( $\text{C}_2\text{F}$ ). Auf Grund der schnellen Löslichkeit des Sulfats und der langsamen Freisetzung der Aluminiumionen kann es zudem zur Bildung von sekundärem Gips kommen.

### Hydratation des Portlandzements

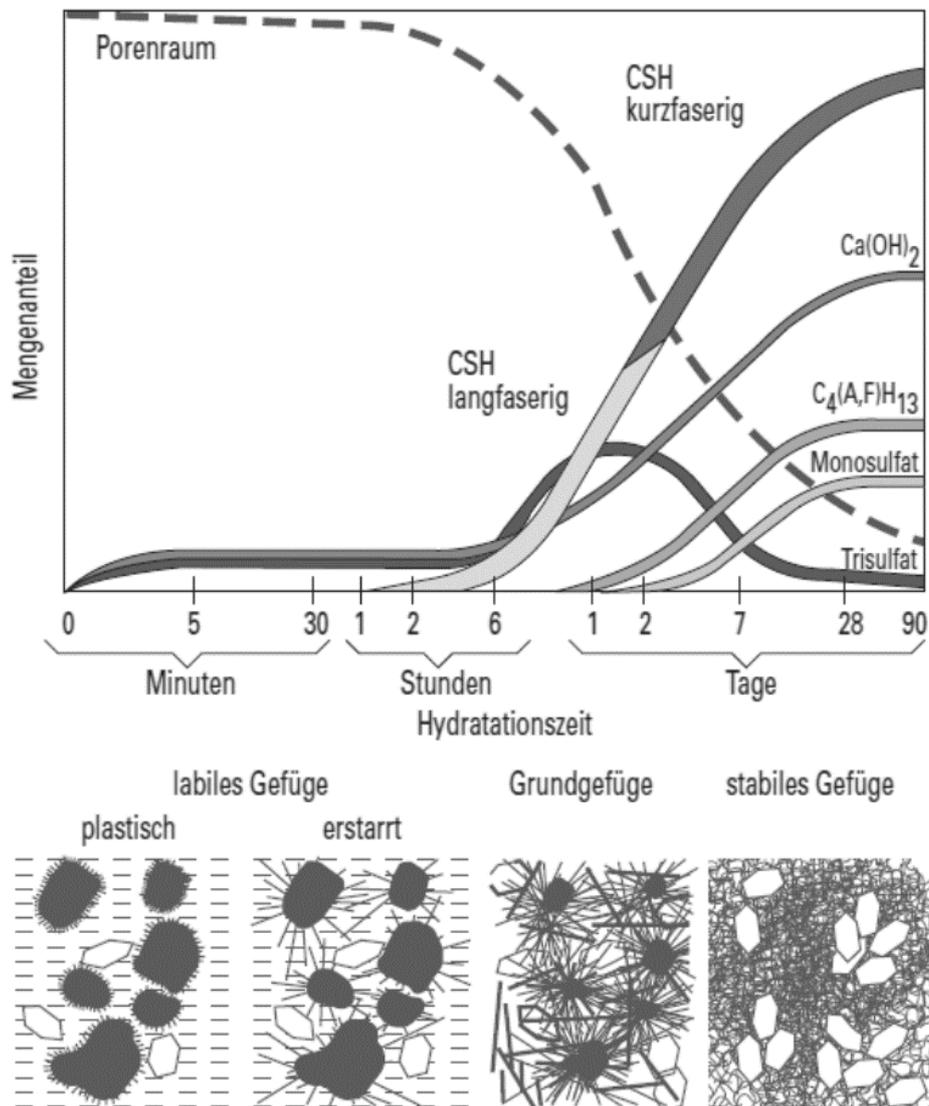
Die Hydratation von Portlandzement verläuft anders als die der reinen Klinkerphasen, da mehrere Hydratationsprozesse gleichzeitig ablaufen und somit ein anderes chemisches Gleichgewicht innerhalb der Porenlösung vorliegt.

Die Portlandzementhydratation lässt sich anhand der Wärmeentwicklungsrate zeitlich in fünf Stadien einteilen (**Abbildung 2-2**): die Induktionsperiode (Stadium 1), die dormante Periode (Stadium 2), die Akzelerationsperiode (Stadium 3), die Retardationsperiode (Stadium 4) und die Finalperiode (Stadium 5).



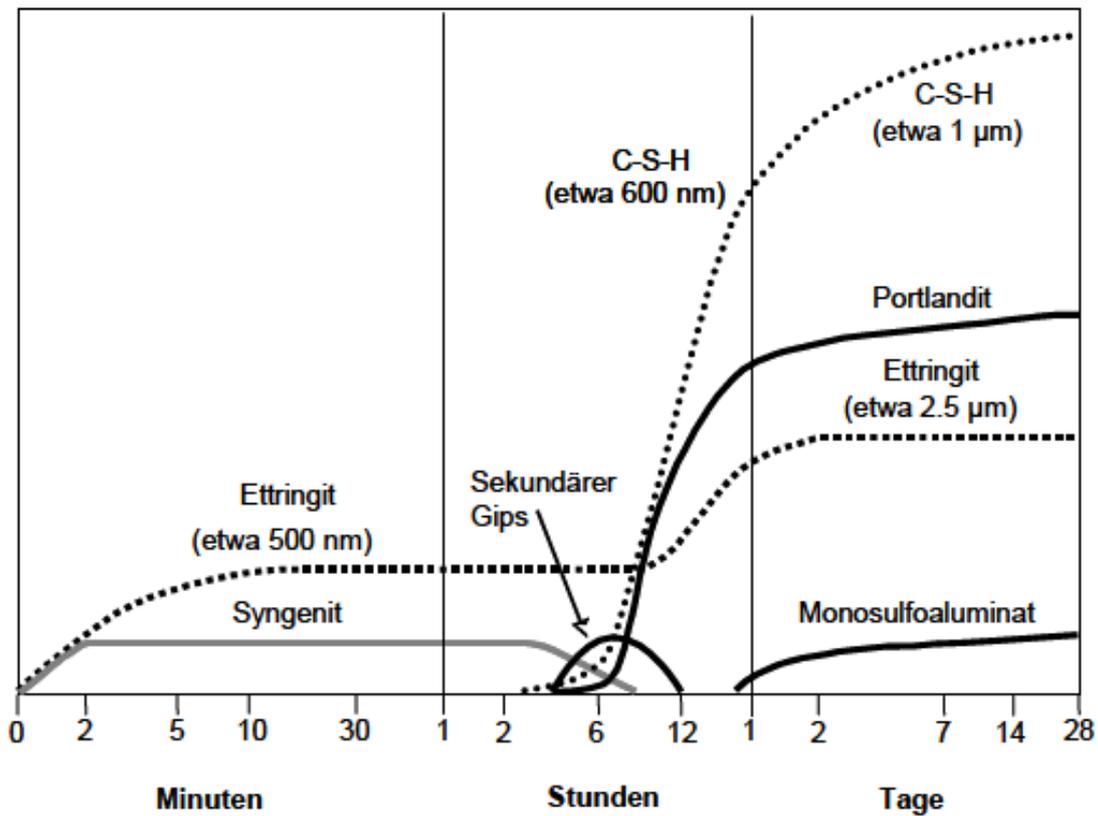
**Abbildung 2-2:** Wärmeentwicklungsrate und Hydratationsstufen von  $C_3S$  und Portlandzement nach *Mindess und Young* [37]

Für die Zementhydratation wurden verschiedene Modelle entwickelt. Das Modell von *Locher*, *Richartz* und *Sprung* ist in **Abbildung 2-3** schematisch dargestellt. Nach diesem Modell reagieren etwa 10 % des Aluminats und ca. 2 % des Alits sofort nach Zugabe des Anmachwassers bis ca. eine Stunde danach. Als primäre Hydratationsprodukte aus  $C_3S$ ,  $C_2S$  und  $C_3A$  entstehen Portlandit und Ettringit. In dieser Phase ist der Zementleim noch plastisch und die Bildung des Portlandits führt zu einem plötzlichen Anstieg des pH-Werts im Zementleim. Ettringit entsteht sowohl in der Porenlösung als auch an der  $C_3A$ -Oberfläche, wodurch eine weitere Hydratation verhindert wird. In der nachfolgenden Phase (dormante Periode, 2 – 4 Stunden) wird ein sehr geringer Teil des Alits und Aluminats umgesetzt. Es sind jedoch C-S-H-Phasen nachweisbar, was zu einem ersten Erstarren des Zementleims führt. Im weiteren Verlauf (Akzelerationsperiode, nach 6-7 Stunden) werden verstärkt C-S-H-Phasen gebildet. Dadurch steigt auch die Bildung an Portlandit und der vorhandene Porenraum verringert sich mit der Folge, dass die Zementkörner untereinander verzahnt werden und sich das Grundgefüge des Zementsteins ausbildet. Der fallende Sulfatgehalt in der Porenlösung führt dazu, dass nach mehreren Stunden Ettringit in das stabilere Monosulfat umgewandelt wird. Die Hydratation der Ferritphase findet erst spät statt. Nach 24 Stunden ist die Erstarrung des Zementsteins abgeschlossen. Die Erhärtung beginnt ab ca. 24 Stunden. Eine vollständige Hydratation von größeren Zementpartikeln kann Jahre dauern [30, 32, 42-44].



**Abbildung 2-3:** Modell der Zementhydratation und Gefügeentwicklung nach *Locher, Richartz und Sprung* [31]

Das Modell von *Stark* ist in **Abbildung 2-4** schematisch dargestellt. Er hat das bereits bekannte Modell von *Locher, Richartz und Sprung* erweitert, vor allem durch seine Erkenntnisse aus ESEM-Untersuchungen.

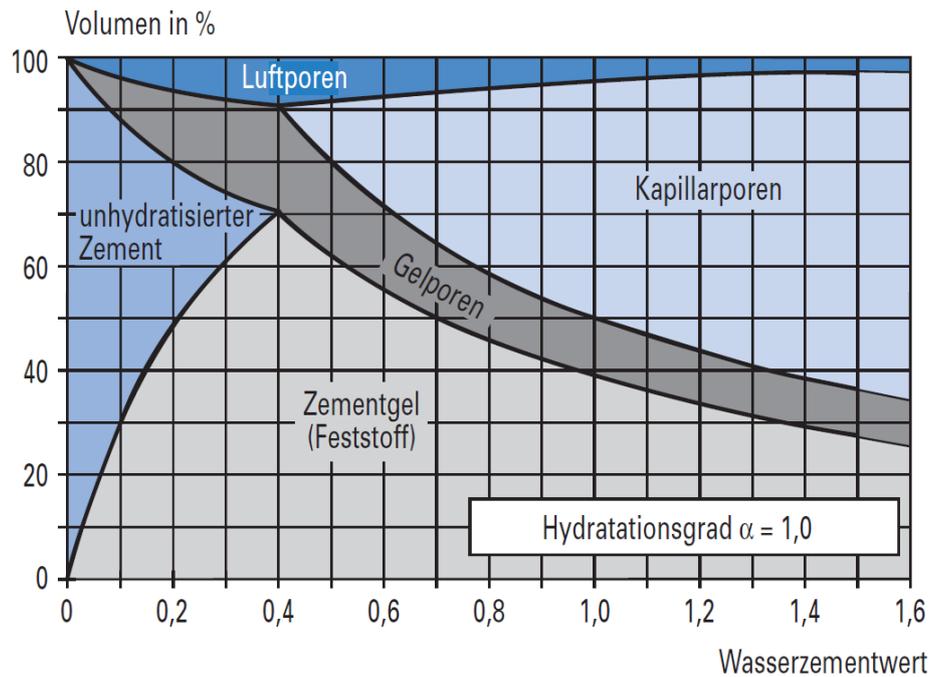


**Abbildung 2-4:** Modell der Zementhydratation nach Stark [32, 45]

Stark fand heraus, dass sich vor allem bei alkalireichen Portlandzementen zusätzlich zu Ettringit auch temporär leistenförmiger Syngenit ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ) bildet. Nach etwa 5 Stunden zerfällt dieser aufgrund des abnehmenden Sulfatgehalts wieder und es entsteht sekundärer Gips und Kaliumsulfat. Die Vorstellung von lang- und kurzfasrigen C-S-H-Phasen (Locher *et al.*) konnte Stark anhand seiner ESEM-Untersuchungen nicht bestätigen. Er beobachtete, dass sich zuerst stumpfnadelige C-S-H-Phasen bilden, welche dann nach einigen Tagen zu spitznadeligen Phasen heranwachsen [45].

### c) Porenstruktur

Ein ausgehärteter Zementstein ist porös mit einem offenen und untereinander verbundenen Porensystem. Grundsätzlich hängt die Porosität vom w/z-Wert ab, bei dem der Zement angemischt wurde. Sie steigt mit steigendem w/z-Wert und sinkt bei fortschreitender Hydratation. Dies gilt vor allem für die Kapillarporen [31, 46]. Die Zusammensetzung des Zementsteingefüges in Abhängigkeit vom w/z-Wert ist in **Abbildung 2-5** dargestellt.



**Abbildung 2-5:** Zusammensetzung des Zementsteinvolumens in Abhängigkeit vom w/z-Wert [31]

Innerhalb des Zementsteingefüges können verschiedene Poren vorkommen, die sich durch ihre Größe und Form unterscheiden:

1. Gelporen (1 – 10 nm): sphärisch, geschlossen
2. Kapillarporen (10 nm – 100  $\mu\text{m}$ ): unregelmäßig, offen
3. Luftporen (1  $\mu\text{m}$  – 1 mm): sphärisch
4. Verdichtungsporen (> 1 mm – mehrere cm)

Im Beton kommen zusätzlich noch Zuschläge hinzu. Die Grenzfläche zwischen Zementstein und Zuschlag bildet dabei die Schwachstelle, da sowohl reiner erhärteter Zementstein als auch die Zuschläge eine wesentlich höhere Druckfestigkeit aufweisen als Beton / Mörtel. Ursachen dafür sind die erhöhte Porosität im Grenzbereich (**Abbildung 2-6**), die Anreicherung von festigkeitsmindernden Hydratphasen (Portlandit und Ettringit) sowie die Bildung von sogenannten „Hadley Grains“ (Hohlschalen) [31, 46-49].

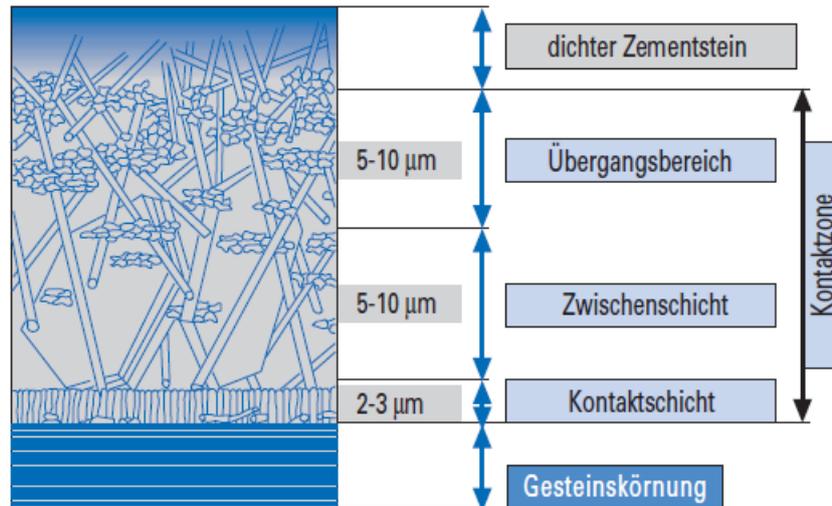


Abbildung 2-6: Grenzbereich zwischen Zuschlag und Zementstein [31]

### 2.1.2 Calciumaluminatzement

Der Begriff „Tonerschmelzzement“ (high-alumina cement, HAC) wurde nach dem 1. Weltkrieg in Großbritannien eingeführt, um Zemente mit einem Aluminatgehalt von 32 – 45 % von normalen Portlandzementen zu unterscheiden. Nach und nach wurden weitere Aluminatzemente mit Aluminatgehalten zwischen 50 % und 90 % entwickelt [50].

Die Grundidee war die Herstellung eines neuen Zements, der eine höhere Sulfatbeständigkeit aufweist als Portlandzement. Bereits 1850 wurden erste Untersuchungen an Calciumaluminatzementen (Aluminat-Zementen) durchgeführt und das erste Patent 1888 erteilt. Als Erfinder der Calciumaluminatzemente gilt *Jules Bied* (Lafarge), der 1908 ein Patent über die Herstellung eines Zements aus Bauxit oder anderen, ähnlichen aluminium- oder eisenreichen Materialien mit einem niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und Kalkstein eingereicht hat. Der damals entwickelte Zement kam 1918 unter dem Namen „Ciment Lafarge Fondu<sup>®</sup>“ in den Handel [51]. Vor allem im 1. Weltkrieg wurde Aluminat-Zement zum Aufbau von Panzer-Abwehrranlagen genutzt [52].

Im Vergleich zu Portlandzement ist Aluminat-Zement wesentlich teurer und die jährliche Produktionsmenge ist deutlich geringer. Allerdings haben Aluminat-Zemente auch einige Vorteile gegenüber normalen Portlandzementen. Dazu gehören:

- schnellere Festigkeitsentwicklung, auch bei tiefen Temperaturen
- hohe Temperaturbeständigkeit
- Beständigkeit bei einer Vielzahl an chemisch aggressiven Bedingungen.

Daraus ergeben sich viele Einsatzgebiete wie z.B. feuerfeste Materialien oder in ternären Bindemittelsystemen [50].

Die Herstellung von Aluminat-Zementen erfolgt bei Temperaturen von 1.450 – 1.600 °C. Die erhaltene Schmelze wird in flache Formen gegossen und nach dem Abkühlen gemahlen [32].

### a) Chemisch-mineralogische Zusammensetzung

Als Grundstoffe für die Herstellung von Calciumaluminatzement werden hauptsächlich Kalkstein und Bauxit verwendet. Zudem können Verunreinigungen wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  und Alkalioxide vorhanden sein. Dies macht die Chemie der Aluminat-Zemente sehr komplex, da die Phasenzusammensetzung nicht wie im Portlandzement nach *Bogue* berechnet werden kann. In **Tabelle 2-2** sind die ungefähren oxidischen Zusammensetzungen der verschiedenen Aluminat-Zemente aufgeführt. Die Farbe und der Gehalt an Nebenbestandteilen werden durch das verwendete Bauxit bestimmt. Der Anteil an Alkalien ist geringer als 0,5 M.-%. Ein höherer Anteil würde zu einer schnelleren Erhärtung des Zements führen.

**Tabelle 2-2:** Zusammensetzung von verschiedenen Aluminat-Zementen [50, 51]

	Farbe	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [M.-%]	$\text{CaO}$ [M.-%]	$\text{SiO}_2$ [M.-%]	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ [M.-%]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ reich	weiß	$\geq 80$	$< 20$	$< 0,2$	$< 0,2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ angereichert	weiß	65 – 75	25 – 35	$< 0,5$	$< 0,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3$ mittel $\text{Fe}_2\text{O}_3$ sehr gering	gelbbraun, grau bis weiß	48 – 60	36 – 42	3 – 8	1 – 3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ mittel $\text{Fe}_2\text{O}_3$ angereichert	grau, gelbbraun bis schwarz	36 – 42	36 – 42	4 – 8	12 – 20

Die Hauptphase im Aluminat-Zement ist das Monocalciumaluminat ( $\text{CA}$ ,  $\geq 40$  M.-%). Diese ist für die hohe Frühfestigkeit dieses Zements verantwortlich. Die zweitwichtigste Phase ist das Dodecacalciumheptaaluminat ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , Mayenit, 2-5 M.-%), da sie den Erstarrungsprozess einleitet. Ihr Gehalt ist stark zu kontrollieren, da ein zu hoher Anteil zu einem schnellen Ansteifen führen kann. Zemente mit einem höheren Aluminiumgehalt werden aus sehr reinen Rohstoffen hergestellt, was sie teurer macht. Sie enthalten zusätzlich Calciumdialuminat ( $\text{CA}_2$ ,

Grossit), Calciumhexaaluminat ( $CA_6$ , Hibonit) und  $\alpha-Al_2O_3$ . Sie zeigen aber bei Raumtemperatur keine oder nur eine sehr geringe hydraulische Aktivität.  $C_3A$  ist in Aluminat-Zementen in der Regel nur in geringen Menge enthalten. Je nach Anwendungsgebiet und Klasse variiert die Zusammensetzung der Aluminat-Zemente.

Die Ferritphasen variieren zwischen  $C_6A_2F$  (allgemein  $C_6A_{(3-x)}F_x$ ) und  $C_2F$ , in welche  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  und  $MgO$  eingelagert sein können. Ihr Gehalt bewegt sich zwischen 10 bis 20 M.-%. Die silikatischen Phasen sind zum einen  $C_2S$  und zum anderen  $C_2AS$  (Gehlenit) [32, 50, 51, 53].

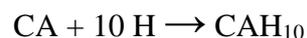
Vorteile des Aluminat-Zements sind zum einen seine schnelle Erhärtung und seine hohe Druckfestigkeit. Diese liegt nach einem Tag meist über der von Portlandzement nach 28 Tagen [53].

## b) Hydratation

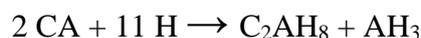
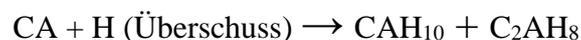
Die Hydratation von Aluminat-Zementen ist stark abhängig von der Temperatur. Die stabilste Phase ist  $C_3AH_6$  (Katoit, ein Hydrogranat) und  $\gamma-AH_3$  (Gibbsit). Diesen stabilen Phasen gehen meist metastabile und amorphe Phasen voraus, welche sich dann umwandeln [50]. Dieser Vorgang wird auch Konversion genannt.

### Hydratation der einzelnen Klinkerphasen

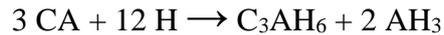
Bei Temperaturen unter  $15^\circ C$  bildet sich aus  $CA$  hauptsächlich  $CAH_{10}$  (**Gleichung 2-12**). Zwischen  $15$  und  $25^\circ C$  bilden sich parallel  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$  bei einem Überschuss an Wasser. Ist weniger Wasser vorhanden, bildet sich hauptsächlich  $C_2AH_8$  und  $AH_3$  (**Gleichung 2-13**). Bei höheren Temperaturen bildet sich direkt das stabile  $C_3AH_6$  (**Gleichung 2-14**). In Bereichen, wo das Verhältnis von  $CaO$  zu  $Al_2O_3$  sehr hoch ist, kann auch  $C_4AH_{13}$  als vierte metastabile Hydratphase entstehen (**Gleichung 2-15**). Die metastabilen hexagonalen Phasen  $C_4AH_{13}$ ,  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$  werden in  $C_3AH_6$  umgewandelt (**Gleichung 2-16**). Diese Umwandlung ist abhängig von der Temperatur, dem Feuchtegehalt und anderen Faktoren [51, 53].



**Gleichung 2-12:** Hydratation von  $CA$  bei Temperaturen  $\leq 15^\circ C$  [50, 51, 53]



**Gleichung 2-13:** Hydratation von  $CA$  bei Temperaturen von  $15-25^\circ C$  [50, 51, 53]



**Gleichung 2-14:** Hydratation von CA bei Temperaturen  $> 25^\circ\text{C}$  [50, 51, 53]



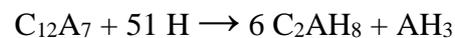
**Gleichung 2-15:** Hydratation von CA zu  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  [50, 51, 53]



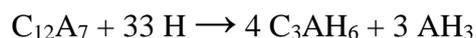
**Gleichung 2-16:** Umwandlung der metastabilen Phasen  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  zum stabilen  $\text{C}_3\text{AH}_6$  [50, 53]

Das gebildete  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ist zunächst amorph und wandelt sich dann mit der Zeit in den hexagonalen Gibbsit um. Das amorphe Aluminiumhydroxid bildet eine Al-Hydroxo-Hydratschicht um das CA-Korn, welche nicht permeabel ist. Dies führt zu einer sehr langen Ruhephase, bis die Schicht wieder abgebaut wird. Durch das Fehlen von  $\text{C}_3\text{A}$  ist der Aluminat-Zement deutlich sulfatresistenter [32, 54].

$\text{C}_{12}\text{A}_7$  reagiert ähnlich wie CA. Die Hydratation ist aber deutlich schneller und stark exotherm. Dabei entstehen hauptsächlich  $\text{C}_3\text{AH}_8$  und  $\text{AH}_3$  als Hydratphasen. Zusätzlich kann in sehr geringen Mengen  $\text{CAH}_{10}$  und  $\text{CH}$  entstehen (**Gleichung 2-17**). Das Calciumhydroxid entsteht nur übergangsweise und reagiert mit  $\text{CAH}_{10}$  und  $\text{C}_2\text{AH}_8$  weiter zu  $\text{C}_2\text{AH}_8$  (nur aus  $\text{CAH}_{10}$ ) und  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Bei Temperaturen über  $60^\circ\text{C}$  entsteht das stabile  $\text{C}_3\text{AH}_6$  (**Gleichung 2-18**).

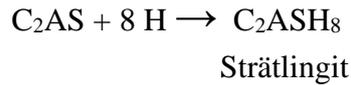


**Gleichung 2-17:** Hydratation von  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  bei Raumtemperatur [53]



**Gleichung 2-18:** Hydratation von  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  bei Temperaturen  $> 60^\circ\text{C}$  [53]

**Gleichung 2-19** zeigt die Reaktion von Gehlenit mit Wasser zu Strätlingit ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ). Diese Hydratphase ist für die langanhaltende Festigkeitsentwicklung verantwortlich, da Strätlingit mit Katoit und Gibbsit feste Verbindungen bildet [53].



**Gleichung 2-19:** Hydratation von  $\text{C}_2\text{AS}$  zu Strätlingit [53]

Die Festigkeitsentwicklung eines Aluminat-Zements ist stark von den gebildeten Hydratphasen abhängig. Die Konversion der metastabilen Phasen in das dichtere  $\text{C}_3\text{AH}_6$  führt zu einer erhöhten Porosität und einer Freisetzung von Wasser innerhalb des Zementsteins, was zu einer Verringerung der Festigkeit führen kann. Um dem entgegenzuwirken, wird ein w/z-Wert  $\leq 0,4$  eingestellt. Dadurch wird der Porenraum für die Hydratphasen des CA verringert und es kann nicht komplett hydratisieren. Dies führt dazu, dass innerhalb der Poren, auch nach der Konversion, CA weiter mit Wasser reagiert. Folglich wird die Zementstruktur weiter verdichtet und die Festigkeit bleibt erhalten. Eine andere Möglichkeit ist die direkte Bildung von  $\text{C}_3\text{AH}_6$  bei über  $60^\circ\text{C}$ .

Bei der Reaktion von Aluminat-Zement kommt es zu Beginn sehr schnell zu einer Festigkeitsentwicklung. Mit beginnender Konversion nimmt diese aber wieder ab. Durch die oben beschriebenen Maßnahmen kann dieser unerwünschten Entwicklung entgegengewirkt werden [32, 53].

#### Hydratation von Aluminat-Zement in Anwesenheit von $\text{Li}_2\text{CO}_3$ [54]

*Götz-Neunhoffer* untersuchte, warum die Zugabe von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  die Hydratation von Aluminat-Zementen deutlich beschleunigt. Als Haupthydratphase konnte  $\text{C}_2\text{AH}_8$  beobachtet werden. Nach Zugabe des Anmachwassers bildet sich mit Lithium ein Lithium-Aluminium-Hydroxid-Hydrat (**Gleichung 2-20**), dessen Struktur auf „Layered Double Hydroxides“ (LDH) beruht ebenso wie die von  $\text{C}_2\text{AH}_8$  (**Abbildung 2-7**). Dabei besteht die Hauptschicht aus  $[\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}]^{2+}$  und die Zwischenschicht aus  $[\text{X} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]^{2-}$  (mit  $\text{X} = \text{CO}_3^{2-}$ ,  $2 \text{OH}^-$ , usw.). In **Gleichung 2-21** ist die Umwandlung des LiAl-LDHs in  $\text{C}_2\text{AH}_8$  dargestellt.



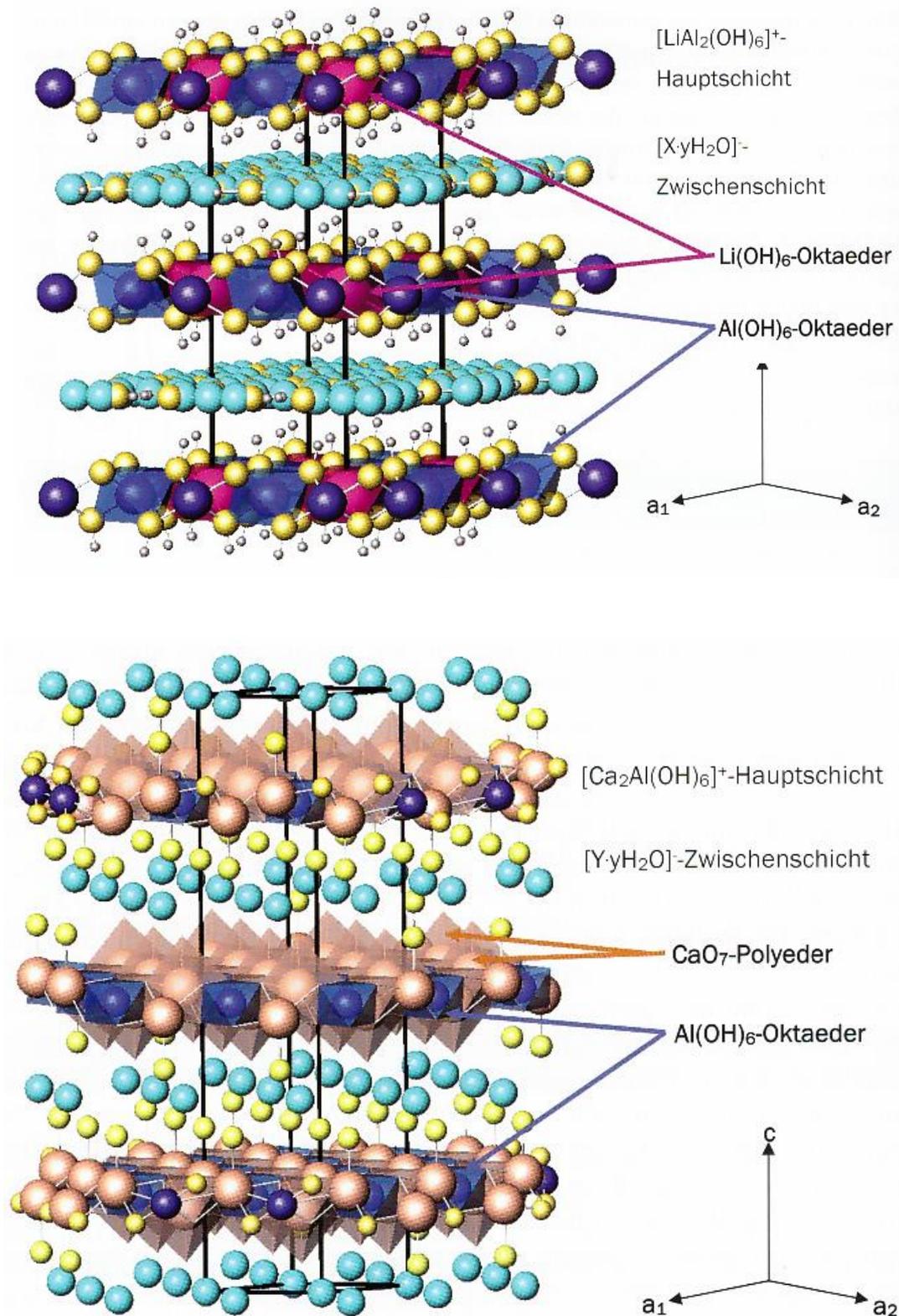
**Gleichung 2-20:** Hydratation von CA in Anwesenheit von  $\text{Li}^+$  zum LiAl-LDH [54]



**Gleichung 2-21:** Umwandlung des LiAl-LDHs in  $\text{C}_2\text{AH}_8$  [54]

Durch die strukturelle Vorordnung kommt es zu einem positiven Einfluss auf die Kristallisationskinetik. Das gebildete LDH dient als Precursor für das  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , da die Aktivierungsenergie für die Kristallisation erniedrigt wird.

Die Schichtstruktur des LDHs kann überschüssiges  $\text{Al}^{3+}$  einlagern, dadurch wird die Bildung der nicht permeablen Al-Hydroxo-Hydratschicht blockiert. Dies führt zu einem schnelleren Auflösen von CA und somit zu einer Beschleunigung der Hydratation.



**Abbildung 2-7:** Struktur von  $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6][\text{X} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}]$  (oben) und  $\text{C}_2\text{AH}_8$  (unten) [54]

## 2.2 Verflüssiger und Fließmittel

Verflüssiger und Fließmittel gehören zur Gruppe der Dispergiermittel unter den bauchemischen Zusatzmitteln. Ihre verflüssigende Wirkung beruht darauf, dass sie die Agglomeration einzelner Zementkörner in Zementleimsuspensionen verhindern und somit fließfähiger machen.

Fließmittel sorgen für eine gleichbleibende oder bessere Verarbeitbarkeit von Beton oder Mörtel bei gleichzeitiger Wassereinsparung. Durch diese niedrigen w/z-Werte werden höhere Festigkeiten und eine längere Lebensdauer des Betons ermöglicht, da weniger Kapillarporen entstehen.

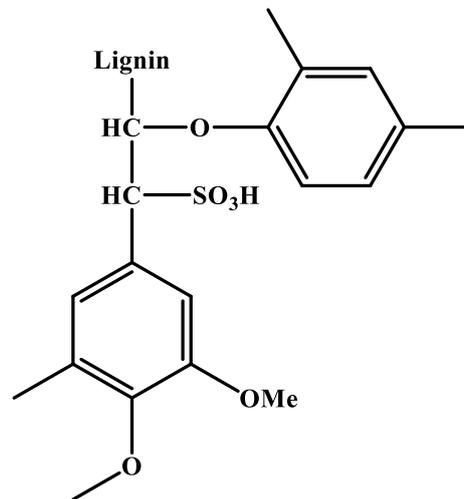
Eingeteilt werden die Dispergiermittel nach ihrer Wirksamkeit. Zu den Verflüssigern zählen Lignosulfonate und Huminsäuren. Fließmittel (engl. „superplasticizer“) besitzen eine deutlich höhere Wirksamkeit und erreichen somit eine größere Wassereinsparung bei gleichbleibender Verarbeitbarkeit. Sie können anhand ihrer chemischen Zusammensetzung weiter unterteilt werden in: Polykondensate, Polycarboxylate, Biopolymere (z.B. Casein) und „small molecules“, wobei hauptsächlich die Polykondensate und Polycarboxylate in der Industrie Anwendung finden. In **Tabelle 2-3** sind die erzielbaren Wassereinsparungen verschiedener Verflüssiger und Fließmittel dargestellt [30, 32].

**Tabelle 2-3:** Mit verschiedenen Fließmitteln / Verflüssigern erzielbare Wassereinsparung [32]

Dispergiermittel	Klassifikation	Wassereinsparung [%]	
		durchschnittlich	maximal
Lignosulfonat	Verflüssiger	5 – 15	20
NSF	Fließmittel	10 – 25	30
MFS	Fließmittel	10 – 25	30
Polycarboxylate	Fließmittel	20 – 30	40
Amphotere Polycarboxylate	Fließmittel	30 – 45	60

### 2.2.1 Historische Entwicklung der Fließmittel

Um 1930 wurde beim Straßenbau zufällig der erste Verflüssiger, das Lignosulfonat (**Abbildung 2-8**) entdeckt.



**Abbildung 2-8:** Ausschnitt aus der chemischen Struktur eines Lignosulfonat-Verflüssigers

Mit 20 – 30 % ist natives Lignin nach Cellulose der wichtigste Bestandteil von Holz und fällt als Abfallprodukt bei der Papierherstellung an. Durch Hydrolyse und anschließende Sulfonierung wird das schwerlösliche Lignin in das wasserlösliche Lignosulfonat überführt. Im Jahr 2006 lag der Verbrauch an Lignosulfonaten bei über 1 Millionen Tonnen [55].

1933 wurde erstmals die zementdispergierende Wirkung von Polykondensaten in einem Patent beschrieben. Allerdings begann die kommerzielle Vermarktung der Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensatharze (NSF) erst 1962 durch die Firma Kao Soap in Japan. Die Firma SKW Trostberg entwickelte Anfang der 60-iger Jahre Polykondensate basierend auf Melamin und Formaldehyd (Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensatharz, MFS).

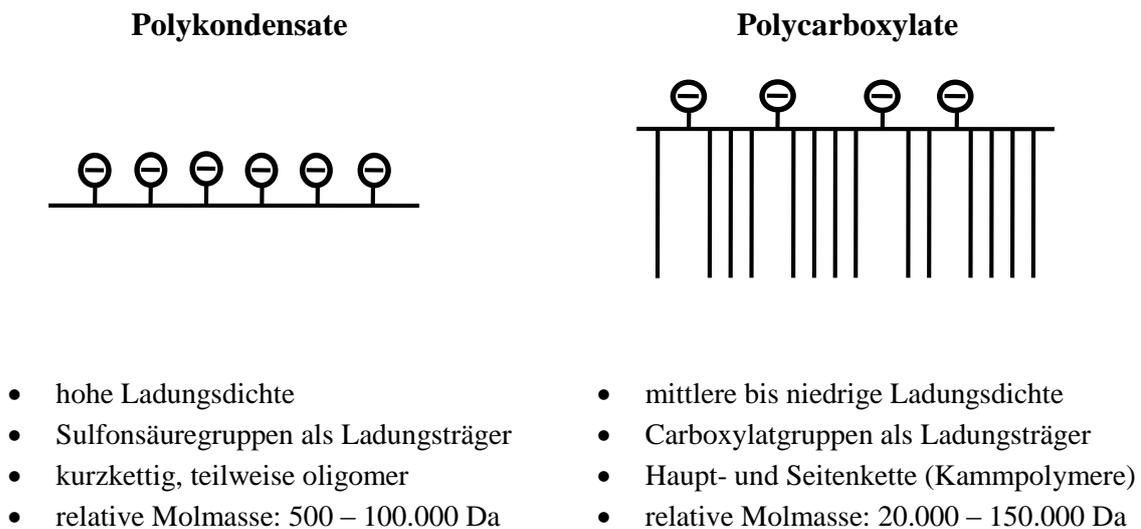
Da Polykondensate bei w/z-Werten < 0,35 nur ungenügend verflüssigen und ihre Fließwirkung nicht langanhaltend ist (< 1 Stunde), wurde in Japan nach Alternativen gesucht. Die Firma Nippon Shokubai begann 1981 mit der Erforschung von Methacrylsäureester-basierten Polycarboxylaten. Die Markteinführung erfolgte 5 Jahre später.

Seitdem wird die Forschung sowohl im Bereich der Polykondensate als auch der Polycarboxylate immer stärker betrieben, um noch leistungsfähigere Systeme wie z.B. Ultrahochfesten Beton zu erzielen [56, 57], aber auch um Probleme wie einer verminderten

Fließwirkung durch Tonverunreinigungen, die durch die Zuschläge eingebracht werden können, entgegenzuwirken [58, 59].

### 2.2.2 Wirkmechanismus von Fließmitteln

Der Wirkmechanismus der Fließmittel hängt von verschiedenen Faktoren ab. Er ist abhängig von der anionischen Ladungsmenge, der Art der anionischen Ankergruppe und der Molmasse. Die Molekülstruktur der Polykondensate und Polycarboxylate ist grundlegend verschieden, wie in **Abbildung 2-9** dargestellt [32].



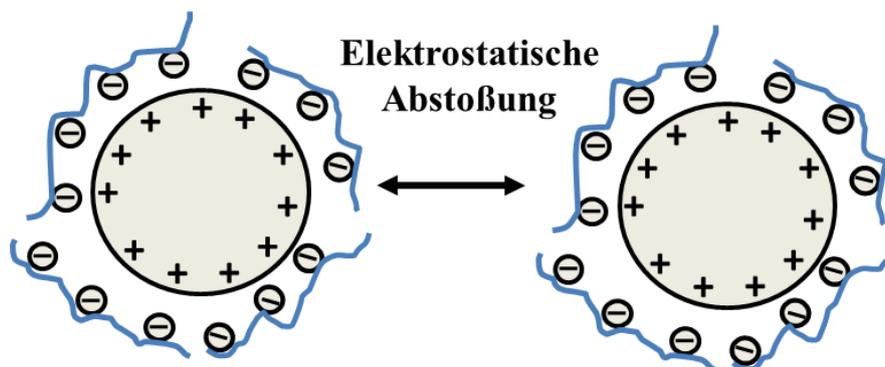
**Abbildung 2-9:** Vergleich der Molekülstrukturen von Polykondensaten und Polycarboxylaten [32]

Nach *Ohta et al.* kann zwischen vier Wirkmechanismen für die Dispergierwirkung von Fließmitteln unterschieden werden [60]. Bei Polyelektrolyten, welche auf der anorganischen Oberfläche adsorbieren, kann es zum einen zu einem induzierten sterischen Effekt kommen. Zum anderen können sie eine elektrostatische Abstoßung (DLVO-Theorie) bewirken [61-63]. Werden die Polyelektrolyte nicht adsorbiert, so kann es zu einer Verarmungsstabilisierung oder zum „Tribology effect“ kommen. Bei der Verarmungsstabilisierung wird durch die sich in Lösung befindlichen Polyelektrolyte die Agglomeration der Partikel verhindert [64]. Der „tribology effect“ bedeutet, dass die Oberflächenspannung des Wassers durch nicht adsorbierte Polyelektrolyte erniedrigt wird, wodurch die Viskosität der Suspension geringer wird [65].

Fließmitteln liegt ein adsorptiver Mechanismus zu Grunde. Die Fließmittelmoleküle adsorbieren auf der Zementoberfläche und dispergieren die Zementpartikel durch elektrostatische oder sterische Wechselwirkungen. Die Kombination beider Mechanismen zum

elektrosterischen Mechanismus ist ebenfalls möglich. Der Wirkmechanismus wurde unter anderem mit Hilfe des Zeta-Potentials aufgeklärt [66]. Dies resultiert daraus, dass die einzelnen Klinkerphasen in wässriger Suspension eine unterschiedliche Oberflächenladung besitzen.  $C_3A$  und  $C_4AF$  besitzen ein positives Zeta-Potential von  $+5 - +10$  mV.  $C_3S$  und  $C_2S$  hingegen besitzen ein negatives Zeta-Potential ( $-5 - -10$  mV) [67]. Durch Adsorption der Fließmittelmoleküle wird die Oberflächenladung verändert, was in einer Änderung des Zeta-Potentials beobachtet werden kann.

Polykondensate besitzen eine hohe anionische Ladungsmenge, die entlang des Rückgrats verteilt ist. Daher adsorbieren sie sofort und nahezu vollständig mit ihren anionischen Ankergruppen auf den positiv geladenen Bereichen der Zementkornoberfläche. Dadurch wird die Oberfläche des Zementkorns negativ aufgeladen und es kommt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Partikel (**Abbildung 2-10**). Das Zeta-Potential nimmt bei zunehmender Fließmittel-Dosierung stark negative Werte an. Zudem kann es zu einer geringfügigen sterischen Hinderung durch die Wechselwirkung der Polymerketten kommen. Die dabei wirkenden Kräfte und Stabilitätsbereiche werden in der DLVO-Theorie beschrieben [68].

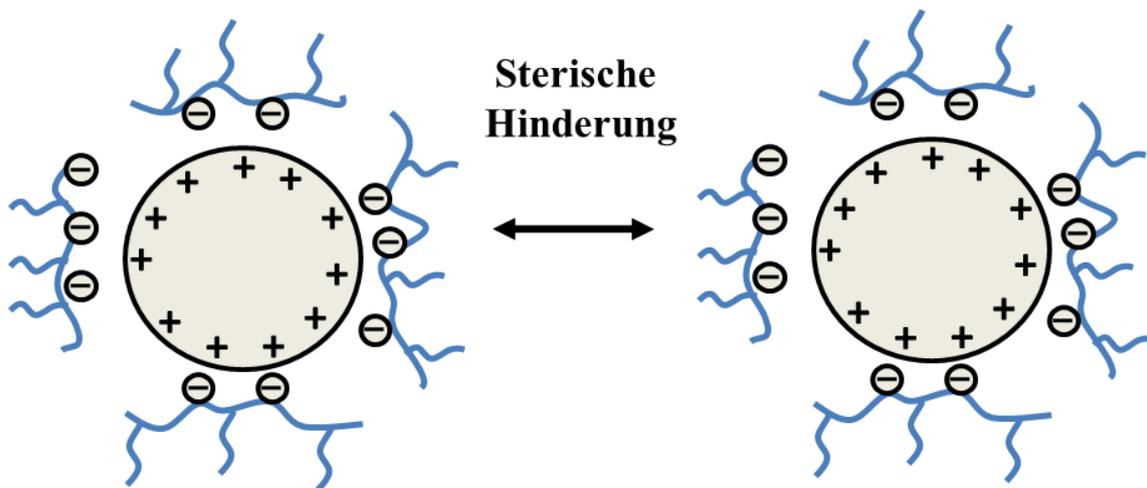


**Abbildung 2-10:** Elektrostatische Abstoßung zwischen zwei Zementteilchen nach Adsorption eines Polykondensat-Fließmittels

Die Fließwirkung der Polykondensate nimmt auf Grund ihrer sofortigen und weitgehend vollständigen Adsorption schnell ab. Bereits nach kurzer Zeit sind nur noch wenige Fließmittelmoleküle vorhanden, die auf die neu entstehenden Zementhydratphasen adsorbieren können. Daher sind sie eher für den Einsatz im Fertigteilbeton geeignet.

Der Wirkmechanismus der Polycarboxylate hingegen ist stark abhängig von der Molekülstruktur. Sie adsorbieren mit ihrer negativ geladenen Hauptkette auf den positiven

Bereichen der Zementkornoberfläche. Die ungeladenen Poly(ethylenoxid)-Seitenketten (PEO) ragen in die Porenlösung und bewirken, wie in **Abbildung 2-11** schematisch dargestellt, eine sterische Abstoßung der Körner. Dadurch wird die Agglomeration verhindert und die Fließfähigkeit erhalten. Die Dispergierwirkung wird somit in erster Linie durch die ungeladenen Seitenketten gewährleistet. Das Zeta-Potential ändert sich bei der Adsorption von Polycarboxylaten auf der Zementoberfläche kaum. Bei Erreichen der Sättigungsadsorption werden Werte im Bereich des isoelektrischen Punktes beobachtet, was ein deutlicher Nachweis für einen sterischen Wirkmechanismus ist [69].



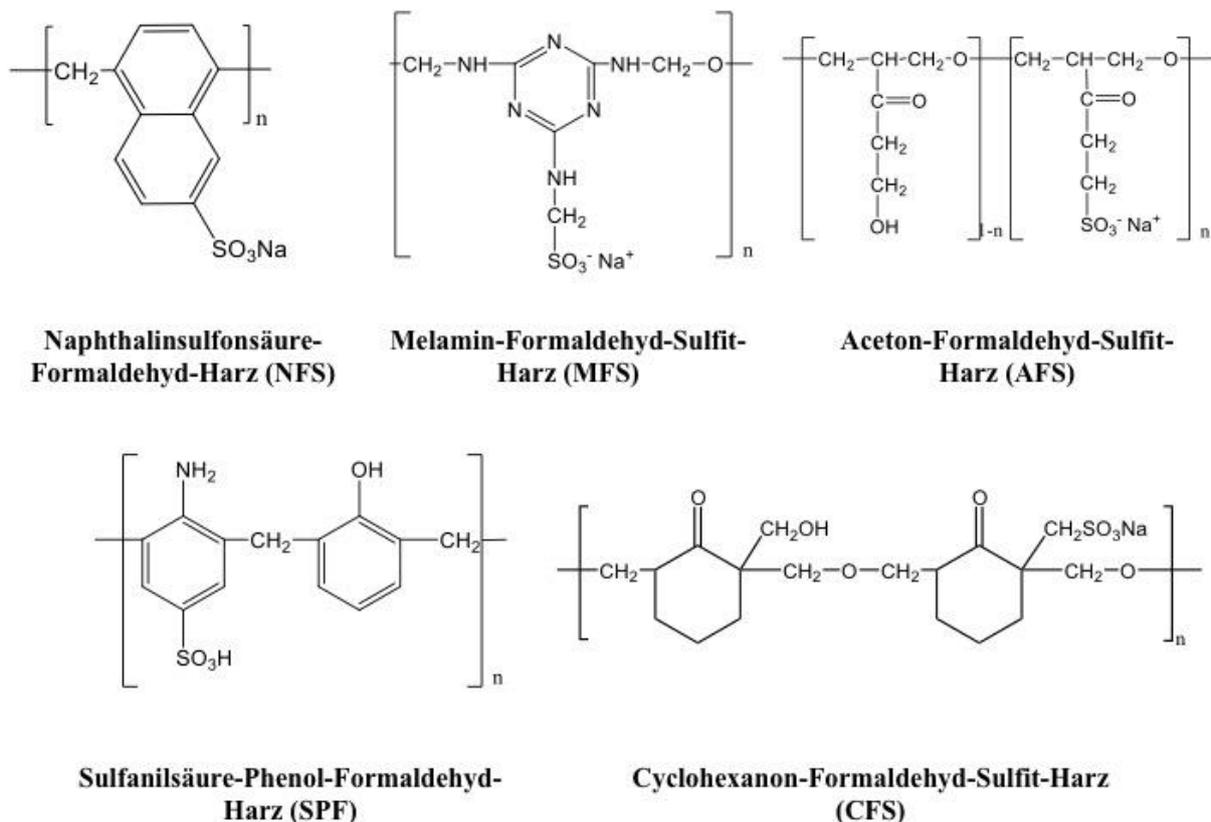
**Abbildung 2-11:** Sterische Hinderung zwischen zwei Zementteilchen nach Adsorption eines Polycarboxylat-Fließmittels

Die Anzahl und Stärke der Ankergruppen im Fließmittel bestimmt zum einem die Menge an adsorbiertem Fließmittel [70]. Zum anderen haben sie aber auch einen Einfluss darauf, wie stark die Fließmittel mit den an der Zementpartikel befindlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wechselwirken. Generell kann gesagt werden, dass je kleiner die Moleküle und je stärker die negativ geladene Ankergruppe, umso schneller und vollständiger adsorbieren die Fließmittelmoleküle.

Sulfationen, die in der Porenlösung vorhanden sind, können ebenfalls einen Einfluss auf die Wirksamkeit von Polycarboxylat-Fließmitteln haben. Sie treten mit den Fließmittelmolekülen in Konkurrenz um die Adsorptionsplätze an der Zementkornoberfläche [71]. Je stärker die Ankergruppe im Fließmittel ist, umso weniger Sulfat kann adsorbieren.

### 2.2.3 Polykondensate

Polykondensate wurden erstmals 1962 unabhängig voneinander von *Aignesberger* (SKW Trostberg, Deutschland) und *Hattori* (Kao Corporation, Japan) entwickelt. Die bekanntesten Vertreter sind Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd (NSF), Melamin-Formaldehyd-Sulfit (MFS) [72], Aceton-Formaldehyd-Sulfit (AFS) [73], Sulfanilsäure-Phenol-Formaldehyd (SPF) [74] und Cyclohexanon-Formaldehyd-Sulfit (CFS) [58] Polykondensate. Ihre chemischen Strukturen sind in **Abbildung 2-12** dargestellt.



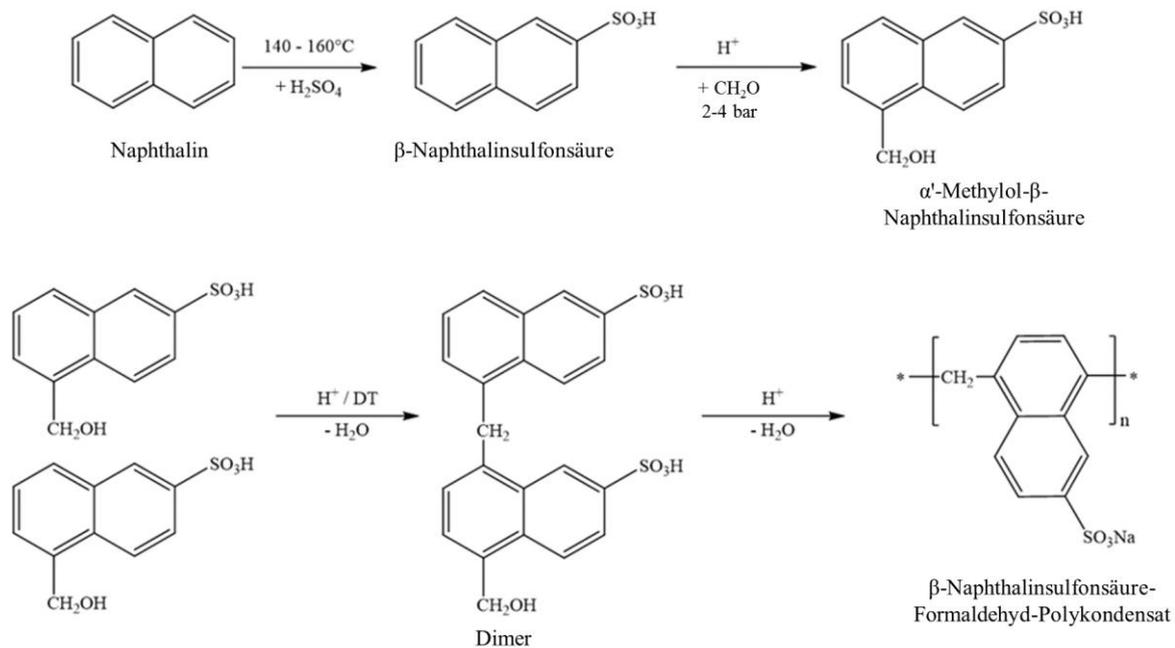
**Abbildung 2-12:** Chemische Strukturen verschiedener Polykondensat-Fließmittel

Polykondensate entstehen durch Kondensation von gleichen oder unterschiedlichen Einheiten, wobei Wasser abgespalten wird. Dabei entstehen meist unlösliche, harzartige Verbindungen (Kondensatharze) auf Grund ihres hohen Vernetzungs- und Kondensationsgrades.

Ein Vorteil der Polykondensate ist, dass sie von ihrer Wirkung her sehr stabil und weniger abhängig von Zementzusammensetzung oder Verunreinigungen wie Tone sind. Zudem lassen sie sich relativ einfach herstellen. Ein Nachteil ist ihre begrenzte Fließwirkung bei geringen w/z-Werten (< 0,35). Zudem lässt ihre Fließwirkung bereits nach 1 Stunde entscheidend nach,

weshalb sie im Transportbeton allenfalls in Kombination mit Verzögerern eingesetzt werden können [32, 58].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit einem NSF-Polykondensat gearbeitet. **Abbildung 2-13** stellt den Syntheseweg des Polymers dar. Zuerst wird Naphthalin mit Schwefelsäure bei 140 – 160°C sulfoniert, um die  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure zu erhalten. Dabei wird das entstandene Wasser azeotrop entfernt, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Als unerwünschte Nebenprodukte können Naphthalindisulfonsäuren und Dinaphthylsulfone entstehen. Anschließend wird mit Formaldehyd (Molverhältnis Naphthalin : Formaldehyd  $\approx 1 : 1,2$ ) methyliert. Dabei greift der Formaldehyd am  $\alpha$ -C-Atom des nicht sulfonierten Rings an und die Methylol- $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure entsteht. Die Reaktion wird im Sauren bei 120 °C durchgeführt. Die Kondensation wird durch Erhitzen auf 140 – 150 °C im Sauren eingeleitet. Zuletzt wird das entstandene NSF-Polymer neutralisiert. Dabei entsteht das gelbbraune Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat, welches 3 – 7 Monomerwiederholungseinheiten (n) und eine mittlere Molmasse von 2.000 – 10.000 g/mol besitzt [32].



**Abbildung 2-13:** Syntheseweg zur Herstellung des Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd - Polykondensats [32]

## 2.2.4 Polycarboxylate

1981 wurden die ersten Polycarboxylate von *Hirata* (Nippon Shokubai, Japan) entwickelt [75]. Polycarboxylate besitzen eine Kamm- bzw. Bürstenstruktur, bestehend aus einer Hauptkette, welche zahlreiche Carboxylatgruppen trägt, und mehreren Seitenketten. Auf Grund ihrer stark hydrophilen Hauptkette und ihrer weniger hydrophilen Seitenketten sind Polycarboxylate amphiphil und wirken als Makrotenside. Daher können sie Luftporen während der Verarbeitung einbringen, was durch die Zugabe eines Entschäumers verhindert werden kann. Durch einen zu hohen Luftporengehalt würde die Druckfestigkeit des Betons deutlich herabgesetzt werden.

Die Darstellung dieser Fließmittel erfolgt über radikalische Copolymerisation. Ein entscheidender Vorteil der Polycarboxylate ist ihre große Strukturvielfalt. Diese wird ermöglicht durch verschiedene Monomere, aber auch durch das Molverhältnis der Monomere zueinander. Zudem ist die Zusammensetzung der Seitenketten sehr variabel. Es werden meist zwei verschiedene Monomere eingesetzt: eines trägt die Carboxylatgruppe und das andere die Seitenkette. Als Starter werden Azoverbindungen (z.B. Azo-bis-(isobutyronitril)) oder Peroxoverbindungen (z.B. Natriumperoxodisulfat) verwendet, je nach Wahl des Lösungsmittels. Bei der radikalischen Copolymerisation wird meist Wasser als Lösungsmittel verwendet oder eines der Monomere (z.B.  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxy-poly(ethylenglycol) (APEG)).

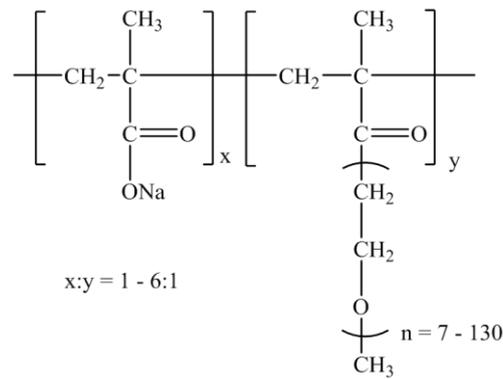
Durch die Synthese kann auch auf die Molekülstruktur Einfluss genommen werden. Hier spielen vor allem die Initiatorkonzentration und die Zugabeart der Monomere eine große Rolle, aber auch das Molverhältnis der Monomere hat einen Einfluss. Dadurch können die Polycarboxylate auf die benötigten Eigenschaften des Betons eingestellt werden.

### a) Technisch-industrielle Entwicklung

Wie bereits erwähnt, wurden 1986 die ersten Polycarboxylate auf den Markt gebracht. Seitdem fand eine sehr schnelle Entwicklung dieser Fließmittel statt. Ziel war es, immer noch effektivere Polymere zu entwickeln. Im Folgenden wird die zeitliche Entwicklung der Polycarboxylat-Technologie dargestellt.

#### 1. Generation (1986):

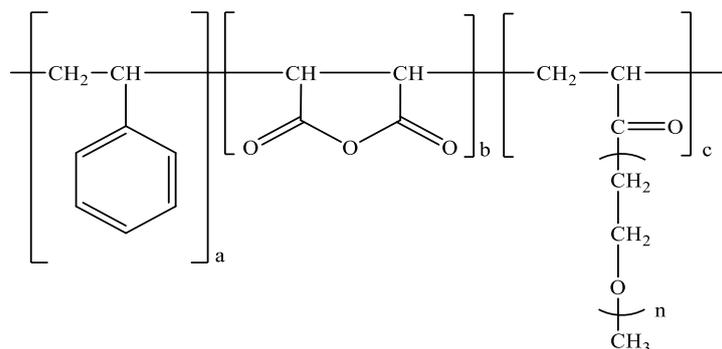
Die 1. Generation enthält Acryl- bzw. Methacrylsäure, welche die Hauptkette bilden, und Methoxy-poly(ethylenglykol)-Seitenketten. Diese sind über eine Esterbindung mit der Hauptkette verbunden (**Abbildung 2-14**).



**Abbildung 2-14:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 1. Generation

Ihre Darstellung kann über zwei Wege erfolgen. Zum einen über die Copolymerisation von Acryl- bzw. Methacrylsäure mit dem Makromonomer (Methoxy-poly(ethylenglycol)-methacrylat, MPEG-MA) in wässriger Lösung. Zum anderen über die Pfropfung der homopolymerisierten Acryl- bzw. Methacrylsäurehauptkette mit Poly(ethylenglycol). Je nach Synthesemethode können sich unterschiedliche Monomerverteilungen ergeben. So bilden sich bei der radikalischen Copolymerisation bevorzugt Block- bzw. Gradientenpolymere, während bei der Pfropfung eine statistische Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette entsteht. Auf Grund der hohen Reaktivität der Monomere werden Kettenregler wie Mercaptane oder Methallylsulfonsäure verwendet [76]. Die Hauptkettenlänge wird über die Synthesebedingungen während der Polymerisation gesteuert. Die Seitenkettendichte und die anionische Ladungsdichte werden über das Molverhältnis der Monomere eingestellt.

## 2. Generation (1989):



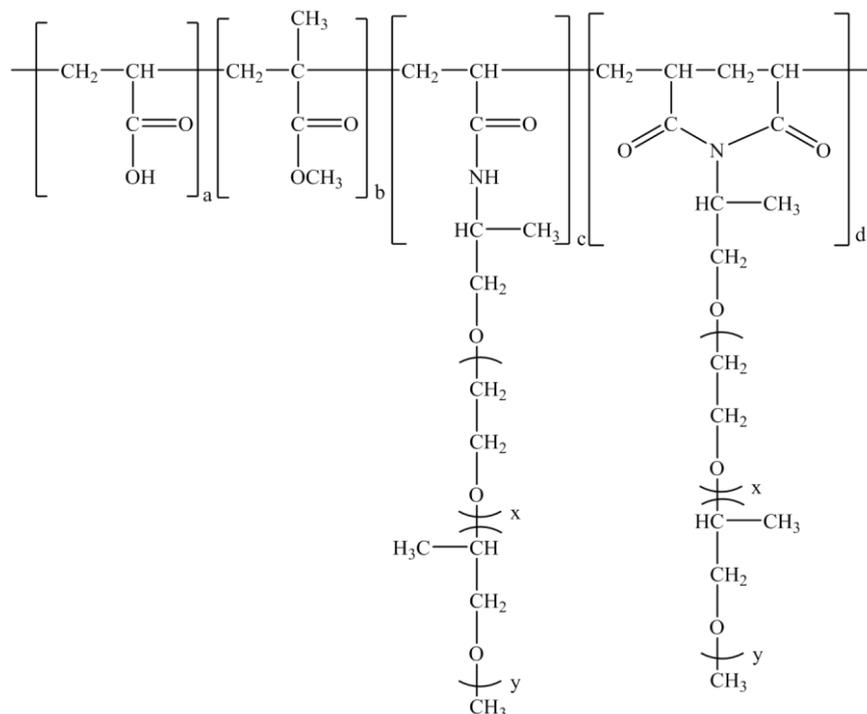
**Abbildung 2-15:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 2. Generation

Polycarboxylat-Fließmittel der 2. Generation werden mittels radikalischer Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid und  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglycol dargestellt. Sie wurden 1989 von der japanischen Firma Nippon Oil & Fats entwickelt. Die Seitenketten sind über

Etherbindungen mit der Hauptkette verknüpft (**Abbildung 2-15**). Diese sind wesentlich hydrolyse- und temperaturstabiler als die Esterverknüpfung der 1. Generation.

Die Monomere polymerisieren streng alternierend (ABAB), wodurch die Seitenkettendichte sehr hoch ist und die anionische Ladungsmenge niedrig [77]. Die Strukturvielfalt dieser Polycarboxylate ist sehr gering. Es können lediglich die Haupt- und Seitenkettenlänge variiert werden und die Terminierung des Allylethers.

### 3. Generation (1989):



**Abbildung 2-16:** Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 3. Generation

Die Polycarboxylate der 3. Generation wurden zeitgleich zur 2. Generation von der Firma W.A. Grace (USA) entwickelt. Sie werden analog zur ersten Generation über Pfropfung an eine Acryl- oder Methacrylsäure-Hauptkette synthetisiert. Als Seitenkette werden Jeffamine® verwendet, die mit einer Amid- oder Imidbindung an die Hauptkette geknüpft sind (**Abbildung 2-16**).



Verhältnis der Monomere zueinander können Seitenkettendichte und anionische Ladungsmenge variiert werden. Ebenso kann durch die Wahl des Monomers die Seitenkettenlänge verändert werden. Ihre Verflüssigungswirkung ist auch noch bei extrem niedrigen w/z-Werten (bis zu 0,12) sehr hoch. Sie kommen deshalb vor allem im ultrahochfesten Beton zum Einsatz, da durch den niedrigeren w/z-Wert höhere Druckfestigkeiten erreicht werden können. Nachteil dieser Polycarboxylate ist ihr hoher Preis.

In den letzten Jahren wurde weiter an neuen Polycarboxylat-Fließmitteln geforscht. Dabei wurden z.B. Phosphatgruppen [79] oder Silylfunktionen als neue Ankergruppe untersucht. Die Silylgruppen können kovalent an die C-S-H-Phasen binden [80]. Dies macht sie besonders stabil gegenüber der kompetitiven Adsorption von Sulfatgruppen und somit effizienter [80]. Weiterhin wurde eine neue Fließmittelstruktur basierend auf  $\beta$ -Cyclodextrin entwickelt [81, 82]. Auch Variationen der Makromonomere wurden durchgeführt mit Isoprenol (IPEG)- oder Methallyl (HPEG)-Ethern [59, 83]. Zudem wurden neue Monomere in PCEs der 2. Generation eingebaut wie z.B. Allylmaleat, welches eine höhere Zementverträglichkeit bedingt [84].

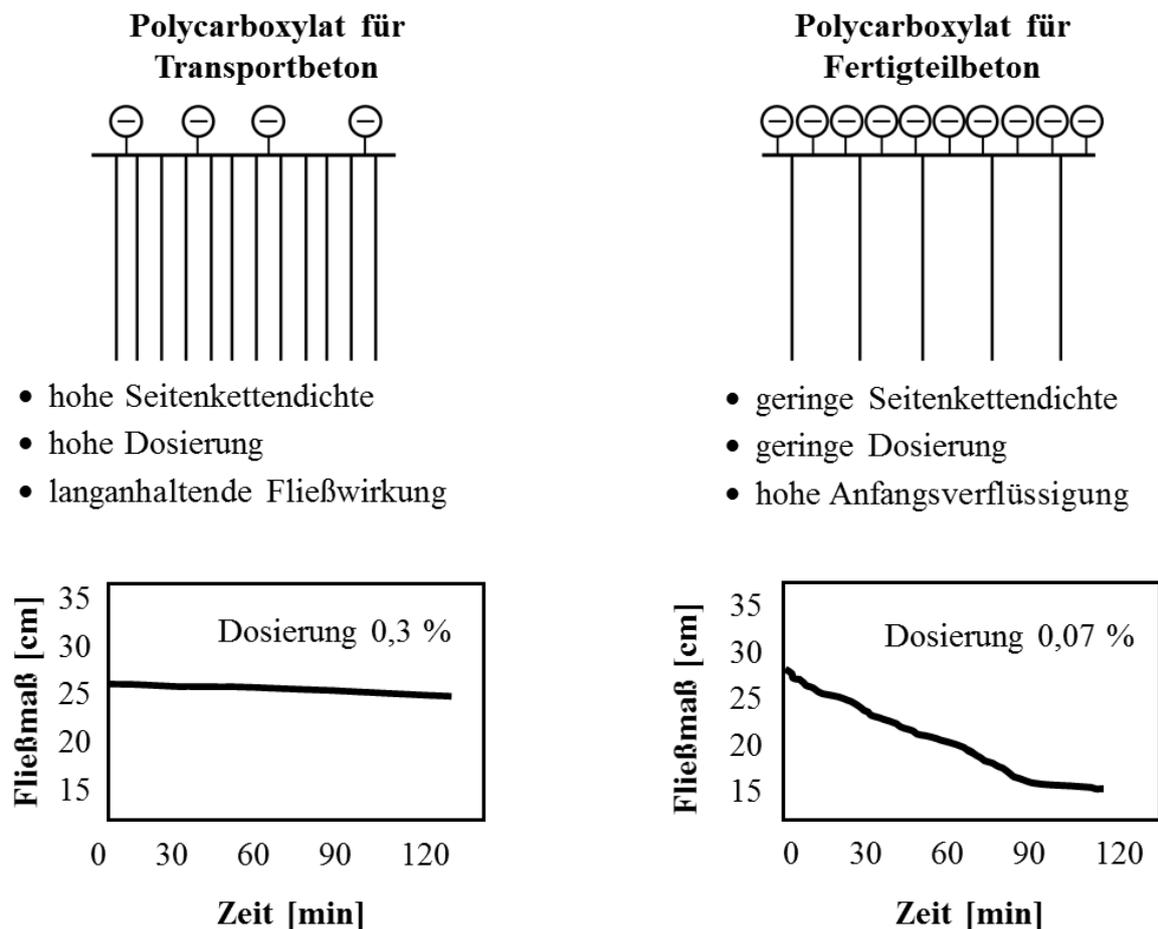
## **b) Struktur-Wirkungsbeziehung**

Die Struktur-Wirkungsbeziehung von Polycarboxylaten in Zementleimsuspensionen ist auf Grund der hohen Strukturvielfalt der Polymere sehr vielschichtig. Die Faktoren, die Einfluss auf ihre Wirkung haben sind:

- anionische Ladungsdichte
- Seitenkettenlänge und -dichte
- Hauptkettenlänge
- Lösungsstruktur
- Adsorptionskonformation

Die für den jeweiligen Einsatz benötigte Molekülstruktur von Polycarboxylaten kann über geeignete Syntheserouten, Monomere und Initiatorkonzentrationen gezielt dargestellt werden. So bewirken Polycarboxylate mit einer hohen Seitenkettendichte und langen Seitenketten (niedrige anionische Ladungsmenge) eine lang anhaltende Fließwirkung. Auf Grund der niedrigen Ladungsmenge ist der Adsorptionsgrad direkt nach der Zugabe gering, wodurch bei gleicher Dosierung eine geringere Anfangsverflüssigung erzielt wird. Da noch genügend Fließmittelmoleküle in der Porenlösung vorhanden sind, um auf den neu entstehenden Hydratphasen zu adsorbieren, nimmt die Fließwirkung über die Zeit nur gering ab. Polycarboxylate mit einer niedrigen Ladungsdichte werden infolge ihrer geringen

Verflüssigung zu Beginn mit höheren Dosierungen angewendet. Auf Grund der langanhaltenden Wirkung werden sie häufig im Transportbeton eingesetzt. Polycarboxylate mit einer niedrigen Seitenkettendichte und kurzen Seitenketten adsorbieren dagegen schnell und ihr Adsorptionsgrad ist direkt nach der Zugabe sehr hoch. Dadurch wird bereits bei niedrigen Dosierungen eine sehr hohe Verflüssigung erzielt. Da die Konzentration der Fließmittelmoleküle in der Porenlösung sehr gering ist, nimmt die Adsorption des Fließmittels kontinuierlich mit Neubildung an Hydratphasen und damit auch die Verflüssigung ab. Diese Fließmittel werden bevorzugt für Fertigteilbeton eingesetzt, um eine rasche und effektive Fließwirkung zu gewährleisten [30]. Der beschriebene Einfluss der Molekülstruktur auf die Fließwirkung wird in **Abbildung 2-18** verdeutlicht.



**Abbildung 2-18:** Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und zeitlichem Verlauf der Verflüssigungswirkung von Polycarboxylaten [32]

*Yamada et al.* stellte, basierend auf Polycarboxylaten der 1. Generation, fest: Eine länger werdende Seitenkette erhöht die Verflüssigung bei gleichbleibender Dosierung. Ebenso wie eine kürzere Hauptkette bei gleichbleibender Dosierung die Fließwirkung erhöht [70].

Weiterhin besitzen diese Polycarboxylate eine hohe Fließwirkung, wenn sie eine kurze Hauptkette, lange Seitenketten und eine hohe anionische Ladungsmenge (geringe Seitenkettendichte) besitzen. Eine langanhaltende Fließwirkung besitzen sie, wenn ihre Molekülstruktur durch eine kurze Hauptkette, lange Seitenketten, aber eine hohe Seitenkettendichte gekennzeichnet ist [85]. *Nawa et al.* untersuchten den Einfluss der Größe des Polymers und Abstand zwischen den einzelnen Polymeren an Polycarboxylaten der 2. Generation. Bei kurzen Seitenketten adsorbieren die Polymere flach auf der Oberfläche und die Seitenketten ragen kaum in den Porenraum. Hat das Polymer eine kurze Hauptkette und lange Seitenketten, ist die Belegung der Oberfläche mit adsorbierten Fließmittelmolekülen weniger dicht und die langen Seitenketten reichen weit in die Porenlösung hinein [86]. *Yoshioka et al.* stellten fest, dass die sterische Stabilisierung zunimmt, je mehr Polycarboxylatmoleküle pro Flächeneinheit auf dem Zementkorn adsorbieren [69], da auf Grund des sterischen Wirkmechanismus (vgl. **Kapitel 2.2.2**) eine ausreichend hohe Belegung der Zementkornoberfläche mit Fließmittel gegeben sein muss. *Ohta et al.* zeigten, dass ein geometrisches Gleichgewicht zwischen Haupt- und Seitenkettenlänge entscheidend ist [60]. Bestätigt wurde dies später von *Yamada* und *Sakai*. Die Untersuchungen wurden an Portlandzement und Kalksteinmehl durchgeführt [87, 88]. Dabei stellten sie fest, dass die Sättigungsadsorption des Fließmittels mit steigender Seitenkettenlänge abnimmt. Sie schlossen daraus, dass mit zunehmender Seitenkettenlänge eine Konformationsänderung des Polymers stattfindet und damit eine Änderung im Adsorptionsverhalten einhergeht.

Lösungsstruktur und Adsorptionskonformation der Polymere sind von großer Bedeutung für die Adsorption und damit für die Dispergierwirkung. Die Lösungsstruktur von nichtionischen Polyelektrolyten mit Seitenketten in wässriger Lösung kann nach *Gay* in fünf Regime eingeteilt werden [89]. Das Modell nach *Gay* und *Raphael* kann auf Polycarboxylate angewendet werden [90]. Sie sind in der Zementporenlösung relativ schwache Polyelektrolyte. Auf Grund der dort herrschenden hohen Ionenstärke und hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration, welche zu einer Abschirmung der geladenen Carboxylatgruppen führen, sind Polycarboxylate mit PEO-Seitenketten in der Zementporenlösung nahezu ungeladen. Die Einteilung der Lösungsstrukturen erfolgt nach der Hauptkettenlänge, Seitenkettenlänge und Seitenkettendichte. Diese sind wie folgt definiert:

**Hauptkettenlänge:** Anzahl an Segmenten pro Hauptkette ( $n$ ); dies ist immer die kleinste, sich wiederholende Struktureinheit an Monomeren im Polymer; zugleich beschreibt  $M$  die Anzahl der PEO-Seitenketten im Polymer

**Seitenkettenlänge:** Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten in der Seitenkette ( $n_{EO}$ )

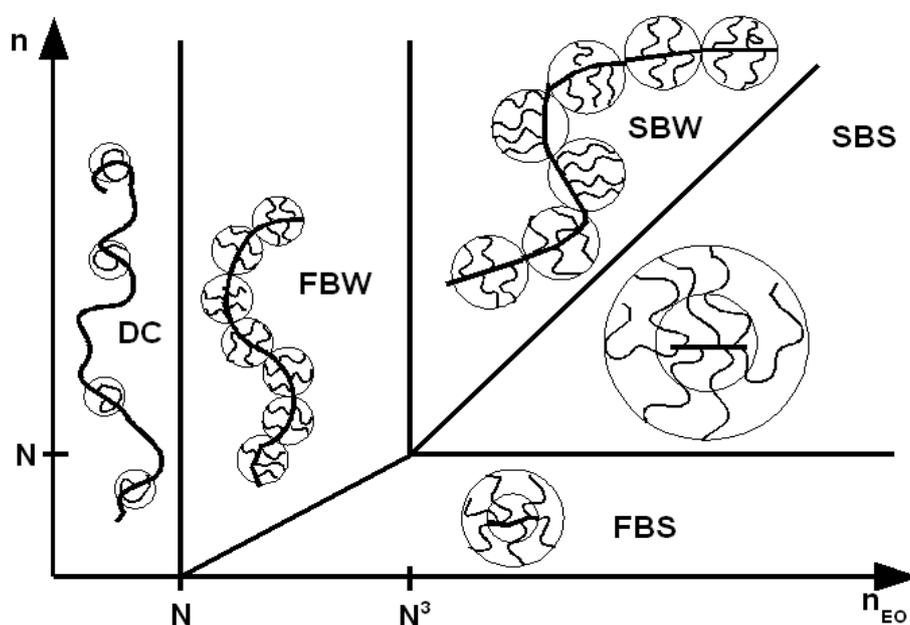
**Seitenkettendichte:** Anzahl der Monomere pro Segment ( $N$ ); sie ist umso geringer, je höher die Anzahl an Monomeren pro Segment ist

**Tabelle 2-4** zeigt die fünf Regime mit ihren Abkürzungen, in welche die Polycarboxylate anhand der Parameter eingeteilt werden können.

**Tabelle 2-4:** Bezeichnung und Abkürzung der Lösungsstrukturen von Polycarboxylaten mit Seitenketten in wässriger Lösung

Regime	Abkürzung
decorated chain	DC
flexible backbone worm	FBW
stretched backbone worm	SBW
stretched backbone star	SBS
flexible backbone star	FBS

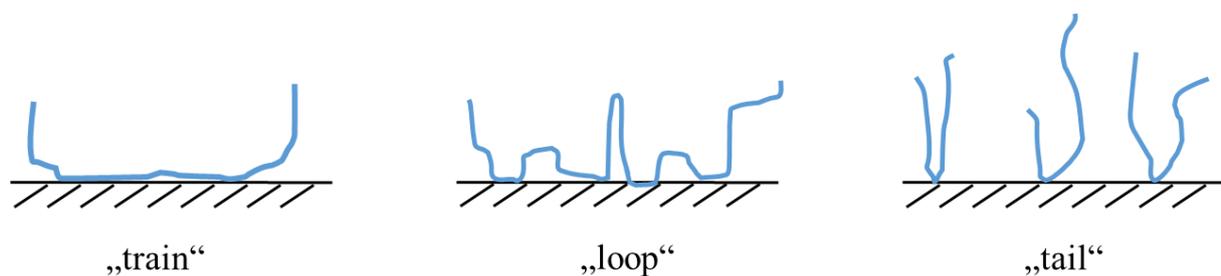
**Abbildung 2-19** zeigt die Lösungsstrukturregime der Kammpolymere in Abhängigkeit von der Seitenkettenlänge  $n_{EO}$ , Seitenkettendichte  $N$  und Hauptkettenlänge  $n$ . Die Seitenketten sind entlang der Hauptkette in „blobs“ (kugelförmige Bereiche) angeordnet. Mit zunehmender Seitenkettenlänge und abnehmender Seitenkettendichte nimmt die Anzahl der Seitenketten pro „blob“ ( $n_c$ ) zu.



**Abbildung 2-19:** Einteilung der Lösungsstruktur von Polycarboxylaten mit Seitenketten nach Gay und Raphael [89]

Bei kurzen Seitenketten ( $n_{EO} < N$ ) wird eine einfache Kette mit  $nN$ -Monomeren erhalten. Dies ist charakteristisch für das *decorated chain* - Regime. Für lange Seitenketten entspricht das Polymer einem Stern mit  $n$  Armen der Länge  $n_{EO}$ . Die Seitenketten erstrecken sich weit weg vom Rückgrat des Polymers, welches den Kern bildet. Bei einer kleinen Anzahl an Segmenten ( $N < n$ ) ist die Hauptkette komplett gestreckt. Diese Eigenschaft kennzeichnet das *stretched backbone star* - Regime. Wird  $N$  größer, findet der Übergang in das *flexible backbone star* - Regime statt. Die Hauptkette ist nur noch leicht gestreckt. Wird die Seitenkettenlänge verkleinert, wird der Stern auf seinen Kern reduziert. Ist  $n$  größer als  $n_c$ , kennzeichnet dies das *backbone worm* - Regime. Die Einteilung der Regime *flexible* oder *stretched backbone worm* ist von der Seitenkettenlänge abhängig [89].

Die Adsorptionskonformation der Fließmittelmoleküle auf der Zementkornoberfläche wird von der Lösungsstruktur und Ladung beeinflusst. Die Fließmittelmoleküle richten sich bei der Adsorption so aus, dass sie möglichst viele Plätze an der Oberfläche belegen. **Abbildung 2-20** zeigt die möglichen Adsorptionskonformationen. Auf Grund ihres sterischen Anspruches werden Polymere mit einer hohen Seitenkettendichte hauptsächlich im „loop“- oder „tail“-Modus adsorbiert. Polycarboxylate mit einer hohen anionischen Ladungsmenge und einer geringen Seitenkettendichte adsorbieren bevorzugt im „train“-Modus, bei dem weitestgehend alle negativ geladenen Gruppen der Hauptkette an der Partikeloberfläche fixiert sind [91-93]. Durch die Adsorptionskonformation und die Anzahl der adsorbierten Polycarboxylatmoleküle werden die Dichte und Dicke der gebildeten Polymerschicht bestimmt und damit auch ihre dispergierende Wirkung.

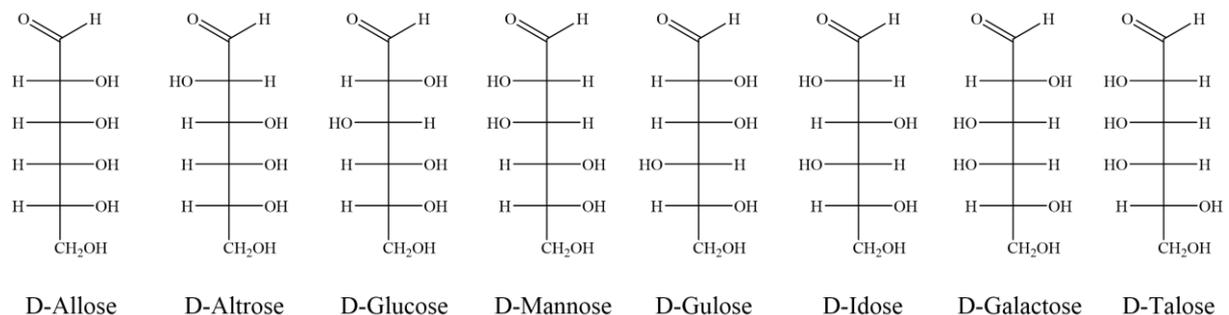


**Abbildung 2-20:** Mögliche Adsorptionskonformationen von Polycarboxylaten bei Adsorption an einer geladenen Oberfläche

## 2.3 Polysaccharide

Polysaccharide (Kohlenhydrate) sind Polymere, die aus einzelnen Monosacchariden bestehen, die über eine glycosidische Bindung miteinander verbunden sind. Unterscheiden kann man Polysaccharide in Reservepolysaccharide und Strukturpolysaccharide. Aufgabe der Reservepolysaccharide ist es, Pflanzen und Tieren als Energiespeicher zu dienen. Zu ihnen gehören Stärke oder Glycogen, welche auch kurzfristig mobilisierbar sein müssen. Strukturpolysaccharide wie Chitin oder Cellulose sind strukturgebend. Dazu müssen sie eine hohe Beständigkeit besitzen [94].

Die einzelnen Bausteine der Polysaccharide sind Monosaccharide. Sie werden entsprechend ihrer Anzahl an Kohlenstoffatomen ( $n$ ) bezeichnet. Es kann unter Triosen ( $n = 3$ ), Tetrosen ( $n = 4$ ), Pentosen ( $n = 5$ ), Hexosen ( $n = 6$ ) und Heptosen ( $n = 7$ ) unterschieden werden. **Abbildung 2-21** zeigt die D-Enantiomere der wichtigsten Aldohehexosen. In Lösung liegen nicht die offenkettigen Strukturen vor. Die Aldosen werden durch intramolekularen Ringschluss zu Halbacetalen (Pyranoseform).



**Abbildung 2-21:** D-Enantiomere der wichtigsten Aldohehexosen

Die Einteilung der Polysaccharide erfolgt in Homo- bzw. Heteroglykane, je nachdem, aus wie vielen verschiedenen Bausteinen sie bestehen. Die Verknüpfung der Monosaccharide kann linear oder verzweigt sein, wodurch die Konformation der Polysaccharide beeinflusst wird.

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Polysaccharide verwendet:

- Welan Gum
- $\lambda$ -Carrageenan
- kommerzielle und gentechnisch veränderte Alginate

Die Gewinnung der Polysaccharide kann aus Algen oder anderen pflanzlichen Bestandteilen erfolgen oder aber durch Synthese mit Hilfe von Bakterien zu sogenannten Exopolysacchariden (EPS). Ihr Vorteil ist, dass sie unabhängig von Klima, Jahreszeit oder Ort produziert werden können und ihre Aufarbeitung ist einfacher. Durch Modifizierung der Mikroorganismen auf Genomebene kann die Alginatstruktur gezielt variiert und angepasst werden [95].

In zementären Systemen wirken sich Polysaccharide meist auf die Rheologie aus, aber auch auf das Hydratationsverhalten. Viele zeigen eine verzögernde Wirkung auf die Calciumaluminat- und die Silikate. Ihre Wechselwirkung auf molekularer Ebene ist jedoch nicht vollständig aufgeklärt. Es werden drei Hypothesen vorgeschlagen, worauf die verzögernde Wirkung beruhen kann [96]:

1. Calciumkomplexierung durch die Polysaccharide, um die Verfügbarkeit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen für die Bildung von C-S-H-Phasen zu verringern
2. Adsorption auf unhydratisierten Aluminat- und Silikatphasen, um sie zu passivieren
3. Adsorption auf Hydratphasen, um deren weiteres Kristallwachstum zu behindern

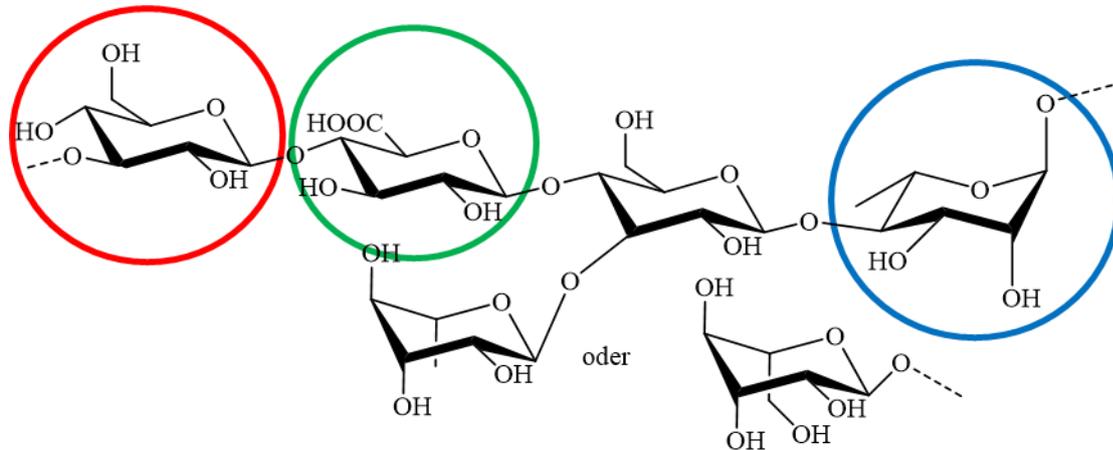
Verschiedene Untersuchungen zeigten, dass die erste Hypothese nicht der vorrangige Grund für die verzögernde Wirkung ist [96, 97]. Mittels XRD, SEM, Kalorimetrie und Thermogravimetrie wurde herausgefunden, dass insbesondere die Adsorption auf den Hydratphasen zur Verzögerung beiträgt [96-104].

### 2.3.1 Welan Gum

Welan Gum wird durch Fermentation von Zucker durch Bakterien des *Alcaligenes* Stamms (ATCC-31555) hergestellt. Im Fermentationsmedium befinden sich D-Glucose, Phosphate als Puffer, Ammoniumnitrat, Sojapepton als Stickstoffquelle und Spurenelemente. Welan Gum wird durch Fällung mit Isopropanol aus der Fermentationsbrühe gewonnen [105, 106].

Welan Gum besitzt ähnlich wie Gellan Gum eine verzweigte Struktur und die gleichen Wiederholungseinheiten im Rückgrat. **Abbildung 2-22** zeigt die chemische Struktur von Welan Gum. Es besitzt eine Hauptkette von (1→4) glycosidisch verknüpfter **D-Glucose**, **D-Glucuronsäure** und **L-Rhamnose**. Eine Seitenkette, bestehend aus L-Rhamnose oder L-Mannose, ist (1→3) glycosidisch mit der Hauptkette verknüpft. Zwei Drittel dieser Seitenketten

bestehen aus L-Rhamnose-Einheiten, der Rest ist L-Mannose. Zudem besitzen circa die Hälfte der Wiederholungseinheiten eine O-acetyl-Gruppe [107].



**Abbildung 2-22:** Chemische Struktur von Welan Gum

In wässriger Lösung existiert Welan Gum als steife Doppelhelix, wobei die Seitenketten über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Carboxylgruppen der Hauptkette wechselwirken. Dadurch falten sich die Seitenketten über das Rückgrat des Polysaccharids und schirmen die Carboxylatgruppen ab. Zudem wird vermutet, dass dadurch die kationeninduzierte Wechselwirkung der Doppelhelices untereinander behindert wird und somit die Gelbildung schwächer ist als für Gellan Gum [107, 108]. Welan Gum besitzt durch die Carboxylgruppen der Gluconsäure eine anionische Hauptkette. Dadurch ist es im alkalischen (z.B. in Zementleimsuspension) negativ geladen.

Auf Grund seiner Struktur ist Welan Gum unempfindlich gegenüber hohen Temperaturen bis 150 °C und pH-Wert-Schwankungen. Zudem zeigt es eine gute Kompatibilität mit Calciumionen. Dies machte Welan Gum bereits 1985 interessant für den Einsatz im Bereich der Ölindustrie. Hier wird Welan Gum in Spacerflüssigkeiten angewendet, da es schnell die Viskosität erhöht und dies schon bei geringen Dosierungen ( $\leq 0,1$  % in Lösung), und den bereits oben genannten Gründen (temperaturstabil, kompatibel mit zweiwertigen Kationen).

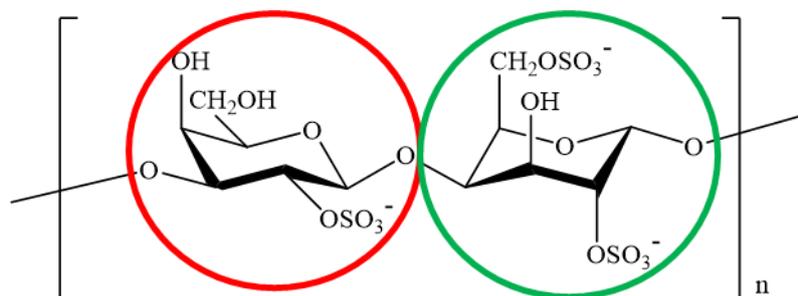
Ein weiteres Einsatzgebiet ist der selbstverdichtende Beton, wo Welan Gum als Stabilisator dient. Es verhindert das Bluten und Absetzen größerer Partikel, welches ein nicht optimal zusammengesetzter Beton mit extrem hohem Ausbreitmaß (erreicht durch hohe Fließmitteldosierungen) zeigen kann [105, 106, 108].

### 2.3.2 $\lambda$ -Carrageenan

Carrageenan ist ein kollektiver Begriff für Polysaccharide, die über alkalische Extraktion aus Rotalgen (*Rhodophyceae*) gewonnen werden. Je nach Art werden unterschiedliche Carrageenane erhalten. Sie befinden sich in der interzellulären Matrix des Pflanzengewebes. Nach dem Waschen der Algen wird Carrageenan in 4 Schritten gewonnen:

- **Extraktion:** Auflösen der Alge in siedender, stark alkalischer Lösung für 10 – 30 Stunden. Dies führt zur alkalischen Modifikation und einer Erhöhung der Stabilität der Carrageenane. Über den pH-Wert und die Temperatur können die Viskositätseigenschaften und die Gelbildung beeinflusst werden.
- **Aufreinigung:** Dazu wird die alkalische Algenlösung filtriert oder zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird anschließend im Vakuum aufkonzentriert.
- **Fällung:** durch Fällung mit Isopropanol entsteht faserförmiges Carrageenan.
- **Trocknung:** erfolgt im Vakuum unter Einleiten von Inertgas im geschlossenen Kreislauf, um Explosionen zu vermeiden.

Das in dieser Arbeit verwendete  $\lambda$ -Carrageenan wird hauptsächlich aus *Gigartina pistillata* oder *Chondrus crispus* gewonnen. Es besteht aus alternierenden Einheiten von **D-Galactose-2-sulfat** und **D-Galactose-2,6-disulfat**, die  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3) und  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) glycosidisch verknüpft sind (**Abbildung 2-23**). Das fadenförmige  $\lambda$ -Carrageenan hat einen Durchmesser von ca. 2 nm und bildet keine Helix aus.



**Abbildung 2-23:** Chemische Struktur von  $\lambda$ -Carrageenan

Allgemein finden Carrageenane Anwendung als Gelbildner ( $\kappa$ -,  $\iota$ -Carrageenan), Viskositätsbildner oder Stabilisatoren und sind als Lebensmittelzusatzstoff E407 zugelassen. Sie werden in Fleischwaren, Milchprodukten, Backwaren, Light-Produkten und in Zahnpasta eingesetzt.  $\lambda$ -Carrageenan ist sowohl in kaltem als auch in heißem Wasser gut löslich und wird

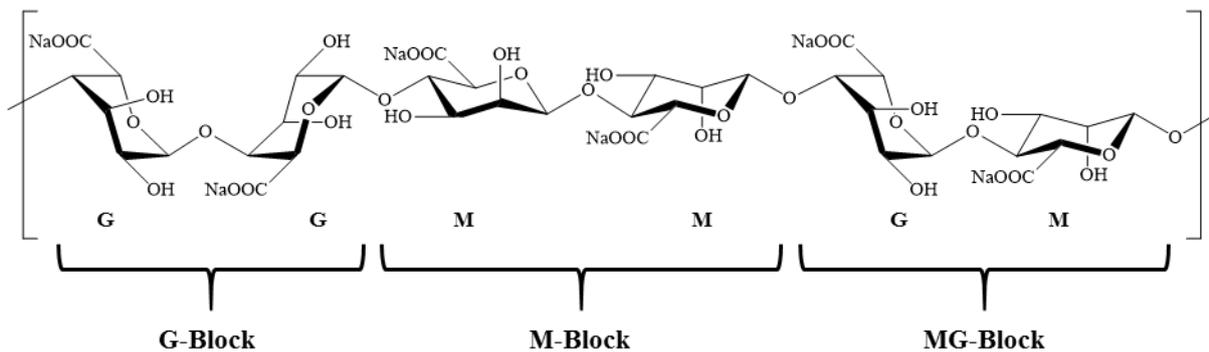
daher in vielen Instantprodukten genutzt. Wie bereits oben beschrieben, besteht es aus einzelnen Strängen, die keine Assoziate und daher auch keine Gele bilden können. Dies kommt vor allem durch die fehlende  $^1C_4$  3,6-anhydro-Brücke und die  $^4C_1$ -Konformation der Galaktose. Diese erlauben keine Doppelhelix, welche für die Gelbildung verantwortlich ist. Zudem wird durch die drei Sulfatgruppen die elektrostatische Abstoßung erhöht und dadurch die Bildung der Doppelhelix verhindert [94, 106].

### 2.3.3 Alginat

1881 wurden die ersten Alginat in Braunalgen (*Phaeophyceae*) von *E.C.C. Stanford* beschrieben [109]. Um das Alginat zu gewinnen, werden die Algen gemahlen, gewaschen und anschließend in einer Alkali-Lösung aufgelöst. Das gelöste Alginat wird mit einem Calciumsalz als Calciumalginat gefällt und dann mit Säure behandelt, wobei die Alginsäure entsteht. Diese wird durch  $Na_2CO_3$  in eine Natriumalginat-Paste umgewandelt, getrocknet und gemahlen. Zudem sind einige Bakterien in der Lage, Alginat zu produzieren. So wurden 80 Jahre später mikrobielle Alginat von *Linker* und *Jones* im Bakterienstamm der *Pseudomonas aeruginosa* identifiziert und isoliert [110, 111]. Ebenso wurden *Azotobacter vinelandii* [112] und *Azotobacter chroococcum* als Produzenten für mikrobielle Alginat entdeckt [113]. Bei den mikrobiellen Varianten wird zuerst Poly(mannuronsäure) synthetisiert und später der Gulluronsäureanteil entlang der Hauptkette gebildet, in dem durch die Mannuron-C5-Epimerase Mannuronsäure in Gulluronsäure umgewandelt wird [114-116]. Die Aktivität der Epimerase von *Azotobacter vinelandii* ist abhängig von der  $Ca^{2+}$ -Konzentration. Je höher der Gehalt, umso höher die Aktivität. Das Genom von *Azotobacter vinelandii* hat sieben Epimerasen (Alge1 – Alge7) codiert [116-119]. Mit Alge4 können z.B. Alginat hergestellt werden, die aus alternierenden MG-Blöcken bestehen [120]. Durch die große Bedeutung dieses Polymers in der Pharmazie ist die industrielle Produktion von EPS immer stärker gestiegen [110].

Alginat bestehen aus verschiedenen Anteilen von  $\beta$ -D-Mannuronsäure (M) und  $\alpha$ -L-Gulluronsäure (G), welche miteinander (1 $\rightarrow$ 4) glykosidisch verknüpft sind. Variationen in den Verhältnissen von G und M und ihre Anordnung haben einen großen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften [121]. Der Anteil an Mannuron- bzw. Gulluronsäure kann über NMR- oder Circular dichroismus-Spektroskopie bestimmt werden [122, 123]. Bei pflanzenbasierten Alginaten beträgt der Anteil an Mannuronsäure zwischen

25 – 75 M.-% [114, 124]. In mikrobiellen Alginaten können die Mannuronsäurereste zusätzlich acetyliert sein [125]. Die Anordnung der Monomere kann in homopolymeren M- und G-Blöcken oder heteropolymeren MG-Blöcken erfolgen [126]. In Exo-Polysacchariden aus *Azotobacter* sind diese homopolymeren Blöcke durch alternierende MG-Bereiche getrennt [110]. **Abbildung 2-24** zeigt schematisch die möglichen Anordnungen der einzelnen Monomere.



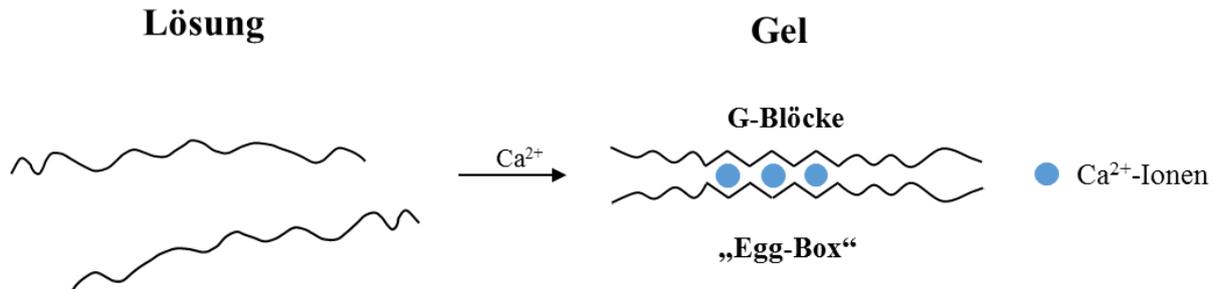
**Abbildung 2-24:** Chemische Struktur von Alginat mit den möglichen Anordnungen von Guluronsäure (G) und Mannuronsäure (M) [94]

Die Monomere ordnen sich entlang der Hauptkette in ihrer energetisch günstigsten Konformation an. So sind homopolymere M-Blöcke aus Mannuronsäure und alternierende MG-Blöcke relativ flexible Ketten, da die  ${}^4C_1$ -Sesselkonformation bevorzugt wird. Bei G-Blöcken wird dagegen die  ${}^1C_4$ -Konformation bevorzugt, dadurch ist die Kette geknickt und steif [127].

Das Anwendungsgebiet der Alginat ist sehr breit. Sie finden Einsatz in der Papier-, Textil- und Lebensmittelindustrie [106], aber auch im Baubereich [128] oder als Additiv für Knochenzement [129]. Dies erfolgt auf Grund ihrer viskosifizierenden Wirkung, aber auch der Fähigkeit, Gele zu bilden.

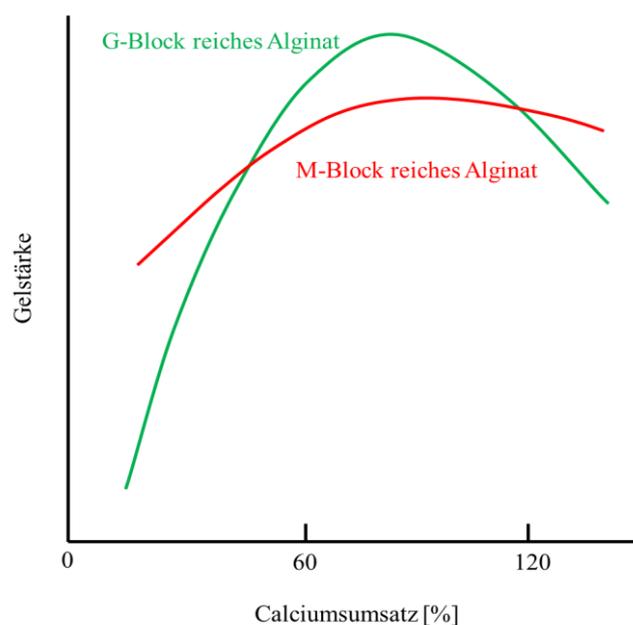
Alginat-Salze mit zweiwertigen Ionen sind, bis auf  $Mg^{2+}$ , unlöslich [130]. Die Gelbildung ist abhängig vom Anteil der verschiedenen G- und M-Blöcke der Alginat. Die Gele besitzen eine hohe Festigkeit, wenn viele G-Blöcke im Polymer enthalten sind. Sind eher M-Blöcke vorhanden, ist die Gelstärke geringer, aber der Widerstand gegen Synäresis höher. Unter kontrollierter Zugabe von  $Ca^{2+}$ -Ionen zu einer Alginatlösung kommt es zu einer Reaktion des  $Ca^{2+}$  mit den Guluronsäure-Blöcken. Dabei bilden sich rautenförmige Löcher mit einem hydrophilen Hohlraum, welcher die Calciumionen über die Sauerstoffatome bindet (**Abbildung**

**2-25).** Das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion sitzt in den Hohlräumen wie Eier in einer Eierschachtel („Egg-Box“). Dadurch werden die Ketten fest miteinander verbunden, bis ein dreidimensionales Netzwerk entsteht [106].



**Abbildung 2-25:** Gelbildung von Alginaten bei Zugabe von Calciumionen

Es zeigt sich, dass die Gelstärke vom Anteil an G-Blöcken und dem Calciumgehalt bestimmt ist. Dieser Zusammenhang wird in **Abbildung 2-26** dargestellt. Dabei ist der Calciumumsatz dem Verhältnis Calciumionen zu Natriumalginat gleichzusetzen. Bei einem molaren Verhältnis von 0,5 ist theoretisch eine ausreichende Menge an Calciumionen vorhanden, um das Natriumalginat vollständig in Calciumalginat umzuwandeln. Dies entspricht daher einem Calciumumsatzgrad von 100 %. Die Abbildung sagt aus, dass Alginat mit einem geringen G-Block-Gehalt eine hohe Gelstärke bei niedrigem Calciumspiegel entwickeln. Eine weitere Calciumzugabe führt zu einer erhöhten Gelstärke für G-Block-reiche Alginat, während der Effekt für M-Block-reiche gering ist, da die G-Blöcke bereits vollständig kombiniert wurden [106].



**Abbildung 2-26:** Gelbildung von Alginaten in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und dem Gehalt an Calciumionen [106]

## 2.4 Interkalation

Das Wort Interkalation stammt von dem lateinischen Wort *intercalare* ab und bedeutet einschieben. Im chemischen Zusammenhang bezeichnet es die Einlagerung von Molekülen in z.B. Schichtstrukturen ohne Veränderung ihrer Struktur. Als Grundgerüst dienen oft „layered double hydroxides“ (LDH, Doppelschichthydroxide) oder Tone. Erstere werden auch als hydrotalcitartige Materialien bezeichnet. Die Art der eingebauten Anionen ist sehr variabel. Die Möglichkeiten reichen von einfachen anorganischen Anionen (z.B. Cl<sup>-</sup>) bis hin zu großen Biomolekülen wie z.B. DNA, Polysacchariden oder Enzymen [6, 131, 132]. Dadurch besitzen sie ein sehr großes Anwendungsgebiet, das von der Pharmaindustrie über die Abwasserreinigung bis hin zur Bauchemie reicht [131, 133]. So können zum Beispiel Wirkstoffe wie Ibuprofen oder Naproxen in den Zwischenraum eingelagert werden und dann über die Zeit kontrolliert freigesetzt werden. Ebenso können Additive im Zement kontrolliert freigesetzt werden, damit ihre Wirkung entweder zu dem gewünschten Zeitpunkt eintritt bzw. langanhaltender ist.

### 2.4.1 Layered Double Hydroxides

Bereits vor über 100 Jahren wurde Hydrotalcit als erste LDH-Verbindung beschrieben. Seine chemische Formel wurde 1915 von *Manasse* publiziert [134]. *Allmann* und *Taylor* haben um 1960 die Hauptstruktur der LDHs mittels Einkristallröntgendiffraktometrie untersucht. LDHs setzen sich aus zweiwertigen Kationen (M(II)) wie z.B. Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und dreiwertigen Kationen (M(III)) wie z.B. Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) zusammen, wobei in den Zwischenschichten Anionen (A<sup>n-</sup>, z.B. OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) eingelagert werden. Ihre chemische Zusammensetzung ist allgemein wie folgt formuliert werden:



Dabei gibt x das Verhältnis von M(III) zu M(II) an und wird mittels **Gleichung 2-22** berechnet:

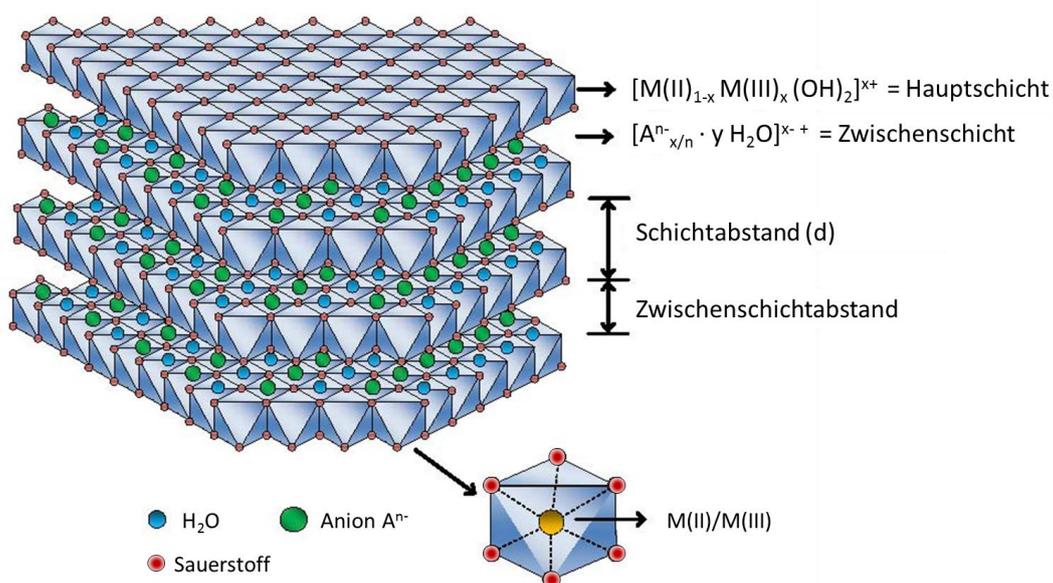
$$x = \frac{M(III)}{M(III) + M(II)}$$

**Gleichung 2-22:** Berechnung von x

Der x-Wert liegt im Bereich von 0,20 bis 0,33 für reine LDH-Phasen [131, 135]. Es wurden aber auch schon Werte für x > 0,33 berechnet im Fall von Chrom als Kation, da dieses

M(III)–O–M(III)-Verbindungen ermöglicht, die solch hohe  $x$ -Werte voraussetzen [131]. Zusätzlich kann in den Zwischenschichten Kristallwasser ein- bzw. ausgelagert werden, ohne die Kristallstruktur zu verändern. Weiterhin können auch LDH-Strukturen mit einwertigen  $\text{Li}^+$ -Ionen ( $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+ [\text{A}^{n-}]_{1/n} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ) gebildet werden, die eine ähnliche Struktur aufweisen [131].

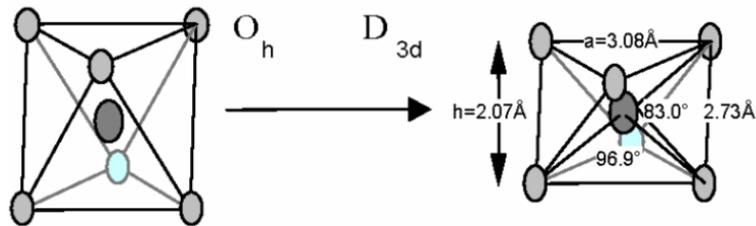
Die Grundstruktur der LDHs wird am besten über die Analogie zu den Struktureigenschaften von Brucit ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) erläutert, welches dem  $\text{CdI}_2$ -Typ angehört. Das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion ist oktaedrisch von Hydroxylionen umgeben. Diese oktaedrischen Einheiten sind miteinander kantenverknüpft und bilden unendliche Schichten aus, wobei die Hydroxylionen senkrecht zur Ebene der Schicht sitzen. Durch aufeinanderstapeln der einzelnen Schichten entsteht eine dreidimensionale Struktur. In LDHs sind die zweiwertigen Kationen teilweise durch dreiwertige Kationen ausgetauscht, wodurch eine positive Ladung innerhalb der Hauptschicht entsteht. Diese wird dann durch Anionen in der Zwischenschicht neutralisiert. In **Abbildung 2-27** ist schematisch die dreidimensionale Struktur eines LDHs dargestellt.



**Abbildung 2-27:** Schematische Darstellung der dreidimensionalen Brucit-ähnlichen LDH-Struktur [136]

Die oktaedrische Umgebung der Metallionen ist in LDHs nur idealisiert. Die Oktaeder sind entlang der Stapelenebene deutlich abgeflacht und ändern damit die Symmetrie von  $O_h$  auf  $D_{3d}$ , wie in **Abbildung 2-28** dargestellt ist. Je größer der Metallionenradius ist, umso abgeflachter wird das Oktaeder. Dadurch wird die Schichtdicke  $h$  verkleinert und der Abstand zwischen den

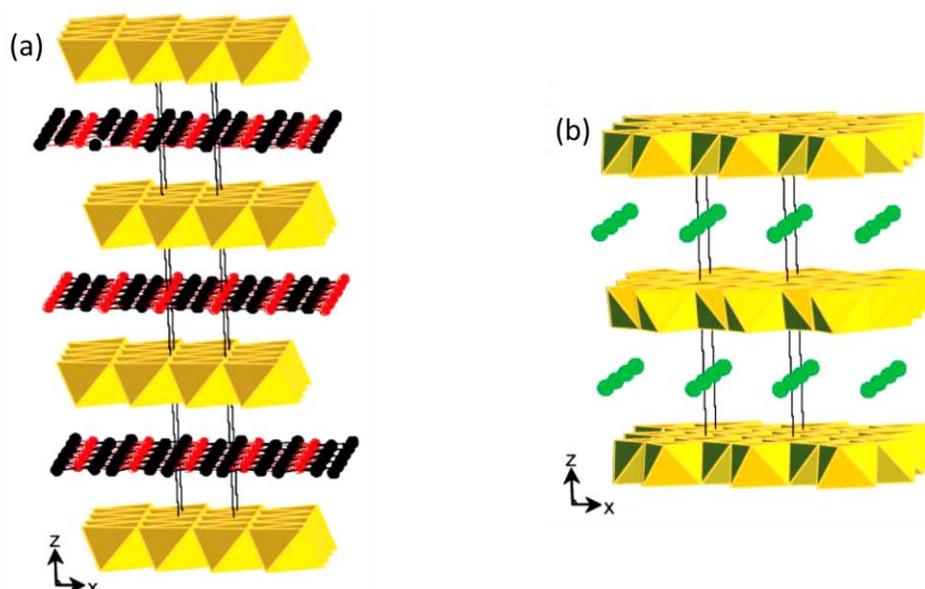
Metallionen vergrößert, was dem Abstand zwischen OH<sup>-</sup>-Ionen auf der gleichen Seite der Schicht entspricht [137, 138].



**Abbildung 2-28:** Abflachung der oktaedrischen Umgebung von  $M(OH)_6$  in einem ZnAl-LDH [137]

Zusätzlich spielt der Ionenradius eine entscheidende Rolle für die Synthese von LDHs. Die LDH-Struktur wird bei Radien  $< 0,06$  nm für M(II) instabil. Für große  $Ca^{2+}$ -Ionen wird die hydrotalcitartige Struktur in eine hydrocalumitartige Struktur (Calcium-Aluminat-Hydrate) transformiert [139].

Die natürlichen vorkommenden Layered Double Hydroxides kommen in zwei polymorphen Formen vor: rhomboedrisch und hexagonal [140]. Bei der rhomboedrischen Struktur ist der Gitterparameter  $c$  der dreifache Zwischenschichtabstand, während in der hexagonalen Form  $c$  dem zweifachen Abstand entspricht (**Abbildung 2-29**). In der Natur kommt am meisten die rhomboedrische Form vor. Beide Strukturen können aber auch nebeneinander vorkommen, wie z.B. im natürlich vorkommenden Pyroaurit ( $[Mg_6Fe_2(OH)_6](CO_3) \cdot 4H_2O$ ). Dessen innerer Kern besteht aus hexagonalem Sjögrenit und einer äußeren Hülle aus rhomboedrischem Pyroaurit [140].



**Abbildung 2-29:** Polymorphe Schichtaufbauten von LDHs: (a) rhomboedrisch und (b) hexagonal [140]

Während der Hydratation von Zement entstehen ebenfalls Doppelschichthydroxide aus der Gruppe der hydrocalumitartigen LDHs. Darunter fallen vor allem die üblichen Hydratphasen des Aluminat-Zements, wie in **Kapitel 2.1.2** beschrieben.

## 2.4.2 Synthesemethoden

Die Synthese von Interkalaten kann über verschiedene Routen erfolgen. Dabei sind die Kombinationsmöglichkeiten der Metallionen sehr groß, ebenso wie die Verhältnisse untereinander und die eingelagerten Anionen [131]. Es werden hauptsächlich drei Methoden zur Herstellung angewendet, wobei jede Methode ihre Vorteile, aber auch Nachteile hat. Im Folgenden wird auf die Methoden Copräzipitation, Anionenaustausch und Rehydratation genauer eingegangen.

### a) Copräzipitation

Die Copräzipitation ist die meist verwendete Methode zur Herstellung von LDHs. Es handelt sich dabei um eine Eintopfsynthese, die auch für größere Mengen geeignet ist [141]. Als Edukte werden wässrige Lösungen der M(II)- und M(III)-Salze und des zu interkalierenden Anions verwendet. Bei dieser Synthese kann eine große Vielfalt an Anionen interkaliert werden. Zudem können je nach System die Verhältnisse der beiden Metallsalze variiert werden und somit die Packdichte der Zwischenschichtanionen auf Grund der veränderten Ladungsdichte innerhalb der Hauptschicht. Die Copräzipitation wird auch für organische Anionen gewählt, die nicht über andere Syntheserouten eingelagert werden können. Bei der Reaktion ist darauf zu achten, immer im Bereich der Übersättigung zu arbeiten, um die gleichzeitige Fällung von zwei oder mehr Kationen zu sichern. Diese wird erreicht, wenn bei pH-Werten gearbeitet wird, die größer oder gleich dem pH-Wert sind, bei dem das am besten lösliche Hydroxid ausfällt [131, 142] (**Tabelle 2-5**).

**Tabelle 2-5:** pH-Werte einiger Kationen für die Fällung ihrer Hydroxide [131, 142]

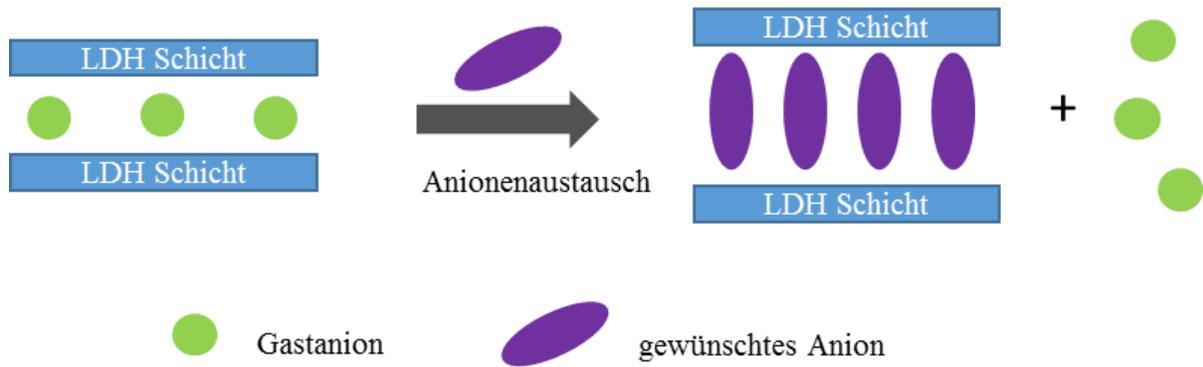
Kation	pH-Wert		
	bei 10 <sup>-2</sup> M	bei 10 <sup>-4</sup> M	bei dem das Hydroxid wieder löslich ist
Al <sup>3+</sup>	3,9	8,0	9,0-12,0
Zn <sup>2+n</sup>	6,5	8,0	14,0
Cr <sup>3+</sup>	5,0	9,5	12,5
Ni <sup>2+n</sup>	7,0	8,5	–

Durch Kondensation von Hexaaqua-Komplexen in Lösung bilden sich Brucit-ähnliche Schichten mit einer einheitlichen Verteilung beider Metallkationen und solvatisierten Zwischenschichtanionen aus [137].

Bei der Copräzipitation werden die gemischten Metallsalzlösungen in dem gewählten Verhältnis langsam in ein Reaktionsgefäß mit einer wässrigen Lösung des gewünschten Anions zugegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass der pH-Wert konstant auf dem benötigten Wert für die Copräzipitation beider Metallsalze gehalten und auch durchgehend kontrolliert wird. Zudem muss bei der Synthese immer unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden auf Grund der hohen Affinität zu Carbonationen, die sich durch das  $\text{CO}_2$  in der Luft bilden. Je nach gewünschter Kristallinität der LDHs stehen zwei mögliche Prozesse zu Verfügung. Zum einem im Bereich der niedrigen Übersättigung oder im Bereich der hohen Übersättigung. Wird die Synthese bei geringer Übersättigung durchgeführt, müssen die Anionen eine hohe Affinität zu der Hauptschicht haben und im Überschuss vorhanden sein, um eine Einlagerung der Gegenionen der Metallsalze zu verhindern. Dabei entstehen Präzipitate mit einer hohen Kristallinität, da die Kristallwachstumsrate höher ist als die der Keimbildung. Zusätzlich kann durch den pH-Wert das Verhältnis von M(II) zu M(III) kontrolliert werden. Wird bei einer hohen Übersättigung gearbeitet, so erfolgt die Zugabe der gemischten Salzlösung nicht langsam. Dadurch entstehen viele Kristallisationskeime und damit eine geringere Kristallinität des Endprodukts [131].

## **b) Anionenaustausch**

Der Anionenaustausch beruht hauptsächlich auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Hauptschichten und dem Austauschkanion und zu einem geringen Anteil auf der freien Energie, die durch die Änderungen der Hydratation bedingt ist [131, 143, 144]. Der Anionenaustausch ist sinnvoll, wenn die M(II)- oder M(III)-Kationen bzw. das gewählte Anion nicht im alkalischen Bereich stabil sind oder die direkte Reaktion zwischen den Metallionen und dem Gastanion bevorzugt wird. Bei dieser Methode werden die Gastanionen aus der Zwischenschicht des LDHs mit den gewünschten Anionen aus der Lösung ausgetauscht (**Abbildung 2-30**). Der Anionenaustausch eignet sich besonders für uncarbonatisierte Proben. Größere Anionen werden nicht so leicht ausgetauscht, da deren Austausch durch ihre langsame Diffusion kinetisch limitiert ist [6].



**Abbildung 2-30:** Schematischer Verlauf des Anionenaustauschs [131]

Der Anionenaustausch wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst [131]:

1. Affinität der Gastanionen: mit steigender Ladung und abnehmendem Ionenradius steigt der Anionenaustausch.
2. Austauschmedium: durch gezielte Auswahl des Austauschmediums (wässrig für anorganische Anionen und organisch für organische Anionen) wird die Zwischenschicht des LDHs vergrößert, wodurch der Anionenaustausch bevorzugt wird [145].
3. pH-Wert: für konjugierte Basen schwacher Säuren sollte der pH-Wert niedrig sein, da dann die Wechselwirkung zwischen Anion und Hauptschicht geringer ist [146]. Dadurch wird die Einlagerung weniger basischer Gastanionen aus der Lösung ermöglicht. Der pH-Wert sollte aber nicht geringer als  $\sim 4,0$  sein, da sich ansonsten die basischen LDHs auflösen.
4. Chemische Zusammensetzung der Schichten: diese nimmt Einfluss auf die Ladungsdichte der Hauptschicht und damit auf den Anionenaustausch.
5. Temperatur: bei höheren Temperaturen wird der Anionenaustausch bevorzugt, allerdings können zu hohe Temperaturen die LDH-Struktur verändern bzw. zerstören [131].

### c) Rehydratation

Die Rehydratationsmethode nutzt den „memory effect“ der LDHs. Durch Kalzinierung der LDHs werden das Wasser und die Anionen aus der Zwischenschicht entfernt, ebenso wie die Hydroxylgruppen aus der Hauptschicht. Übrig bleibt ein gemischtes Metalloxid aus M(II) und M(III). Kommt dieses mit Wasser und den gewünschten Anionen in Verbindung, besitzt es die Fähigkeit, seine Schichtstruktur zu regenerieren indem es Wasser absorbiert, was zum

Wiederaufbau der Hydroxylschicht führt. Weiterhin werden Wasser und die vorhandenen Anionen in die Zwischenschicht eingelagert. Diese Methode ist besonders für große Anionen geeignet und verhindert eine kompetitive Einlagerung der anorganischen Metallsalzanionen. Allerdings ist die Synthese komplizierter als die Copräzipitation oder der Anionenaustausch und es können sich zusätzlich amorphe Phasen bilden. Einfluss nehmen bei dieser Methode vor allem die Kalzinierungstemperatur wie auch die chemische Zusammensetzung des LDHs. Bei höheren Temperaturen geht der „memory effect“ verloren, da die zweiwertigen Kationen durch Diffusion in der festen Phase auf die tetraedrische Position wandern, wodurch stabile Spinelle gebildet werden. Ebenso wie bei der Copräzipitation ist bei der Synthese auf eine N<sub>2</sub>-Atmosphäre zu achten und es sollten keine stark komplexbildenden Anionen wie z.B. Tartrat gewählt werden [131, 147-151].

Die Interkalation von unterschiedlichen Biomolekülen erlangt in der Literatur ein wachsendes Interesse [6, 10, 24, 132, 152-154]. Sie dienen als Transportstruktur für Medikamente, um diese dann kontrolliert über einen längeren Zeitraum freizusetzen, aber auch für DNA, um diese in Zellen einzuführen. In dieser Arbeit wurden Polysaccharide mittels Copräzipitation in Zn<sub>2</sub>Al-LDHs interkaliert und ihre Wechselwirkung mit zementären Systemen untersucht.

## 2.5 Haftverbund

Der Verbund zwischen Betonen unterschiedlichen Alters spielt eine immer wichtigere Rolle. Grund dafür ist, dass bei Neubauten vermehrt die Halbfertigteilbauweise zum Einsatz kommt. Bei dieser Bauweise werden Fertigteile mit Ortbetonerfüllung auf der Baustelle verarbeitet. Dies stellt zudem bei den immer häufiger werdenden Sanierungs- und Verstärkungsmaßnahmen eine nahe liegende Lösungsmöglichkeit dar. Aus ökologischen, aber auch ökonomischen Gründen ist oftmals eine Ertüchtigung bzw. Sanierung dem Abriss und Wiederaufbau von Bestandsbauten vorzuziehen. Vor allem im Hinblick auf das stetig wachsende Straßenverkehrsaufkommen wächst die Bedeutung von nachträglich ergänzten Betonquerschnitten als kostengünstige und schnell auszuführende Sanierungsmaßnahme zur Steigerung der Tragfähigkeit und Gebrauchstauglichkeit von Bestandstragwerken. In allen Fällen ist für den Erfolg der Baumaßnahme eine ausreichend gute Verbindung zwischen dem vorhandenen und dem nachträglich ergänzten Beton erforderlich [155]. Ziel ist es dabei immer, einen quasi-monolithischen Verbund zwischen Alt- und Neubeton zu erreichen [156, 157].

Eine gängige Methode z.B. bei Brückenertüchtigungen ist die Ergänzung eines bewehrten Aufbetons auf die bestehende Struktur [155, 157, 158]. Dazu wird zuerst die Oberfläche der existierenden Betonfläche aufgeraut. Anschließend wird eine Verbundbewehrung in die Altbetonoberfläche eingebracht und mit Ortbeton ergänzt. Nachteile dieser Vorgehensweise sind zum einen die vielen Arbeitsschritte und die dadurch entstehenden Kosten, aber auch die möglichen Schädigungen durch das Einbohren der Bewehrung. Eine weitere Möglichkeit wäre das Aufbringen eines Haftvermittlers wie z.B. einer Latexbeschichtung auf den aufgerauten Altbeton. Nachteil dieser Methode ist, dass diese Beschichtungen auch als Trennmittel wirken und somit den Haftverbund negativ beeinflussen können [159]. Zudem ist für die Anwendung ein zusätzlicher Arbeitsschritt notwendig. Somit wäre das Aufbetonieren mit einem unbewehrten Ergänzungsbeton die kosteneffektivste Methode, sofern ein qualitativ hochwertiger Haftverbund erzielt wird.

Die Problematik bei der Betonergänzung ist, dass zwei verschiedene Betone unterschiedlichen Alters und Güte aufeinandertreffen. Daher ist die Adhäsion zwischen Betonen unterschiedlichen Alters nicht besonders gut. Das einfache Aufbringen eines frischen Betons auf eine existierende Grundstruktur hat selten den gewünschten Effekt der Traglaststeigerung oder der Wiederherstellung der Gebrauchstauglichkeit. Dies hat verschiedene Gründe, nämlich die Änderung des Volumens des Aufbetons zu Beginn der Hydratation durch plastisches

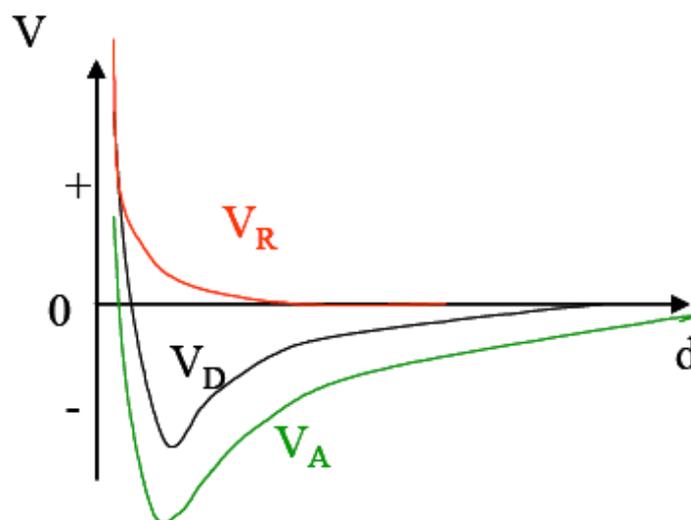
Schwinden und die thermische Belastung durch die anfängliche Zementhydratation [157, 160]. Dies führt zur Rissbildung zwischen den beiden Betonen und damit zum Versagen des Haftverbunds. Andererseits wurde berichtet, dass beim Einsatz spezieller Fließmittel (eines NSF-Polykondensats) im Ergänzungsbeton ein um bis zu 30 % verbesserter Verbund erzielt werden kann [28, 155]. Die Ursache für diesen positiven Effekt blieb jedoch unklar.

### 2.5.1 Oberflächenspannung, Kapillarität und Benetzung

Durch diese drei Parameter können viele Prozesse, die an der Fuge von Alt- zu Neubeton geschehen, beschrieben werden.

#### a) Oberflächenspannung

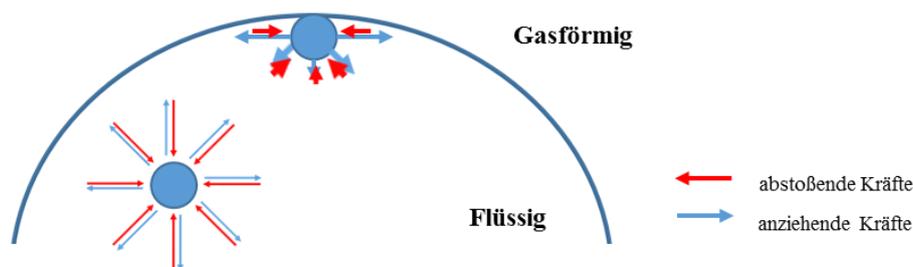
Die Eigenschaft von Flüssigkeiten, an der Grenzfläche zu Gas (hier Luft) eine Gestalt anzunehmen, die eine möglichst kleine Oberfläche besitzt, wird als Oberflächenspannung  $\gamma$  bezeichnet. Dabei ist eine maximale Zahl an Teilchen im Volumen untergebracht, wobei sie von allen Seiten von Nachbarn umgeben sind. Daraus ergibt sich für Flüssigkeitstropfen die ideale Gestalt als Kugel. Da dieser Form jedoch Kräfte entgegenwirken, vor allem die Gravitation, wird diese nicht erreicht [161]. Dabei spielen sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte eine Rolle. Diese können am besten über das *Lennard-Jones-Potential* erklärt werden (**Abbildung 2-31**). Es beschreibt die Anziehungskräfte ( $V_A$ ) und die Abstoßungskräfte ( $V_R$ ) zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand zueinander.



**Abbildung 2-31:** Schematische Darstellung des *Lennard-Jones-Potentials* [162]

Sind beide Partikel unendlich weit entfernt, wechselwirken sie nicht miteinander. Verringert sich der Abstand durch minimalen Energieeintrag auf einen gewissen Abstand, besitzen beide Moleküle eine anziehende Kraft zueinander. Diese Anziehungskraft bringt die Moleküle näher zusammen bis sie einen Gleichgewichtsabstand erreichen, an dem das Bindungspotential minimal ist. Um den Abstand weiter zu verringern, ist Energie aufzubringen, um eine Überlappung der beiden Moleküle zu erreichen. An diesem Punkt ist die Abstoßung größer als die Anziehung. In Flüssigkeiten kann sich der Abstand der Moleküle untereinander auf Grund der thermischen Bewegung permanent ändern, wodurch sowohl abstoßende als auch anziehende Kräfte wirken können.

Wird die Phasengrenzfläche flüssig / gasförmig betrachtet, ändert sich die Dichte sprunghaft, bis sie im Inneren der Flüssigkeit konstant ist. Dadurch werden auch die abstoßenden Kräfte an der Oberfläche größer, bis auch sie im Inneren einen konstanten Wert erreichen. Auf Grund der isotropen Natur dieser Kräfte ist der Anstieg in allen Richtungen gleich groß. Die Kräfte, die auf ein Flüssigkeitsmolekül im Inneren wirken, heben sich gegenseitig auf und sind daher im Gleichgewicht. An der Oberfläche dagegen befinden sich keine benachbarten Moleküle, wodurch nur von unten abstoßende Kräfte wirken. Das Gleichgewicht wird dadurch gehalten, dass diese durch anziehende Kräfte ausgeglichen werden. In horizontaler Richtung dagegen ist das Gleichgewicht weiterhin gewahrt. In dieser Richtung wirken von allen Seiten abstoßende Kräfte auf die Oberflächenmoleküle. Die anziehenden Kräfte können auf Grund ihrer anisotropen Natur größer als die abstoßenden Kräfte sein. In horizontaler Richtung wirken daher anziehende Kräfte auf die Moleküle, die größer sind als die abstoßenden Kräfte. In **Abbildung 2-32** sind die Zusammenhänge der abstoßenden und anziehenden Kräfte an der Oberfläche und im Inneren dargestellt. Die Arbeit die benötigt wird, um Moleküle aus dem Inneren an die Oberflächen zu bringen, bezogen auf die dabei gebildete Fläche, wird als Oberflächenspannung bezeichnet [163].

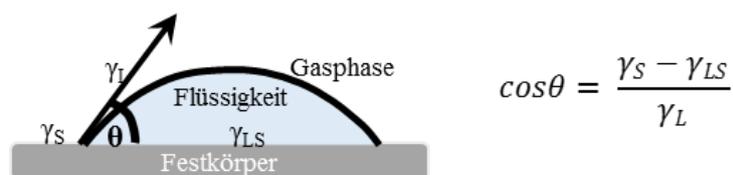


**Abbildung 2-32:** Anziehende und abstoßende Kräfte auf Flüssigkeitsmoleküle im Inneren und an der Phasengrenze flüssig / gasförmig

Die Oberflächenspannung kann durch grenzflächenaktive Substanzen wie z.B. Tenside beeinflusst werden. Diese besitzen einen hydrophilen und einen hydrophoben Teil und können sich an der Oberfläche von Flüssigkeiten anlagern. Dabei ragen die hydrophoben Molekülteile in die Gasphase, während sich die hydrophilen Anteile in die polare wässrige Phase orientieren. Bereits durch sehr geringe Konzentrationen eines Tensids wird die Oberflächenspannung deutlich herabgesetzt.

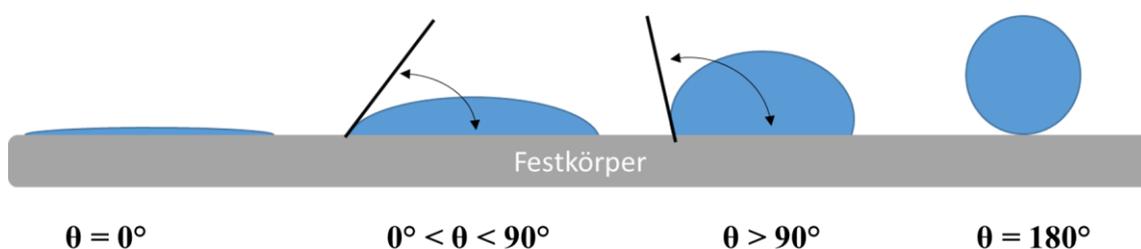
## b) Benetzung

Treten Flüssigkeiten in Kontakt mit Oberflächen, benetzen sie diese mehr oder weniger stark, je nachdem um welche Flüssigkeit und Oberfläche es sich handelt. Über die Gleichung nach *Young* kann der Zusammenhang von Randwinkel und den Oberflächenenergien dargestellt werden (**Abbildung 2-33**). Der Randwinkel ist das Maß für die Benetzbarkeit [164].



**Abbildung 2-33:** Darstellung der *Young*-Gleichung mit  $\theta$  = Randwinkel,  $\gamma_s$  = Oberflächenenergie des Festkörpers,  $\gamma_{LS}$  = Oberflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Festkörper und  $\gamma_L$  = Oberflächenspannung der Flüssigkeit

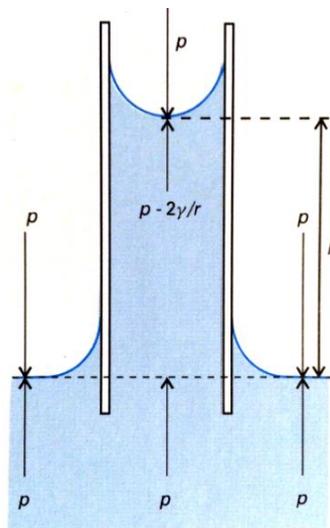
Für die Benetzbarkeit gilt: Je kleiner der Randwinkel ist, desto größer ist die Benetzbarkeit (**Abbildung 2-34**). Dabei treten die Kohäsionskräfte innerhalb des Tropfens in Konkurrenz zu den Adhäsionskräften zur Festkörperoberfläche. Sind die Adhäsionskräfte größer als die Kohäsionskräfte, so wird die Oberfläche vollständig benetzt. Die Benetzbarkeit bildet die Grundlage für die Kapillarität und Adhäsion zwischen Neu- und Altbeton.



**Abbildung 2-34:** Randwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper

### c) Kapillarität

Kapillarität bezeichnet die Tendenz von Flüssigkeiten, in engen Kapillaren (mit Radius  $r$ ) emporzusteigen. Dabei ist die Adhäsionsenergie zwischen Wand und Flüssigkeit umso größer, je mehr Wandfläche benetzt wird. Die Flüssigkeit benetzt die Wände der Kapillaren, dadurch ist die Oberfläche der Flüssigkeit der Kapillaren im Inneren gekrümmt. Der Druck in der Flüssigkeit direkt unter dem Meniskus ist kleiner ( $p - 2\gamma/r$ ) als der Umgebungsdruck  $p$  der Atmosphäre. Dementsprechend drückt der Außendruck die Flüssigkeit um die Höhe  $h$  in die Kapillare (**Abbildung 2-35**).



**Abbildung 2-35:** Kapillarität von Wasser [161]

Die Höhe der Flüssigkeitssäule kann über das Gleichgewicht von hydrostatischem Druck der Flüssigkeitssäule (mit der Dichte  $\rho$ ) und der Differenz zwischen Außen- und Innendruck berechnet werden (**Gleichung 2-23**).

$$p = \rho g h = \frac{2\gamma}{r} \quad h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

**Gleichung 2-23:** Herleitung der Steighöhe  $h$  von Wasser in einer Kapillare

Im Beton wird das Wasser über die Kapillarkräfte der Poren in den Beton gesaugt. Dabei spielt die Oberflächenspannung der Zementporenlösung eine große Rolle, da sie die Benetzung der Betonoberfläche beeinflusst. Die gespreitete Lösung wird dann in den Beton gesaugt. Weiterhin haben aber auch die Viskosität und Dichte der Lösung einen Einfluss ebenso wie der Radius

und die Länge der Pore sowie, ob diese bereits mit Wasser gefüllt ist. Bei Beton sind zudem folgende Faktoren zu beachten [165]:

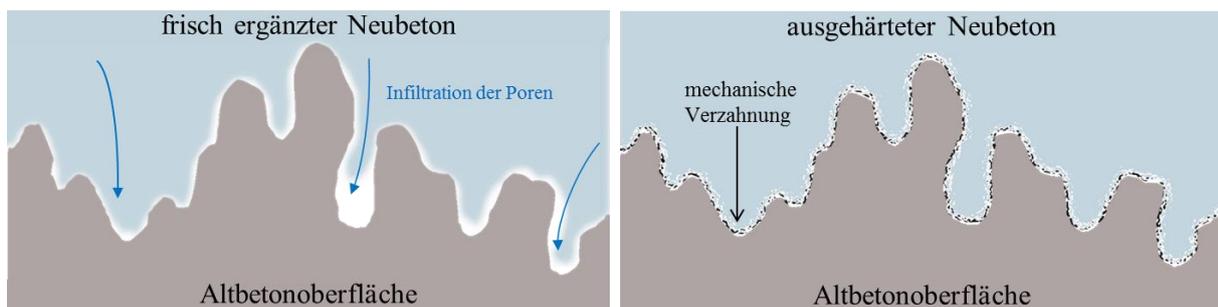
1. Rauheit der Oberfläche, da diese die Benetzung beeinflusst.
2. Kapillarporen in Beton sind nicht kreisförmig und besitzen keinen gleichmäßigen Querschnitt.
3. Kapillarporen können bereits mit Wasser gefüllt sein.

## 2.5.2 Adhäsion

Wie bereits erwähnt spielt die Adhäsion eine entscheidende Rolle, da sie zum Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton führt. Sie beschreibt die Haftwirkung, die innerhalb der Grenzfläche zwischen Betonen unterschiedlichen Alters wirkt. Dabei kann zwischen mechanischer und spezifischer Adhäsion unterschieden werden [166].

### a) Grundlage

Die mechanische Adhäsion beruht auf der Verzahnung des frisch ergänzten Betons mit dem Altbeton. Diese ergibt sich dadurch, dass durch kapillares Saugen ein Teil des frischen Betons in die Poren der Altbetonoberfläche gesaugt wird und nach der Auskristallisation sich miteinander verzahnt (**Abbildung 2-36**).

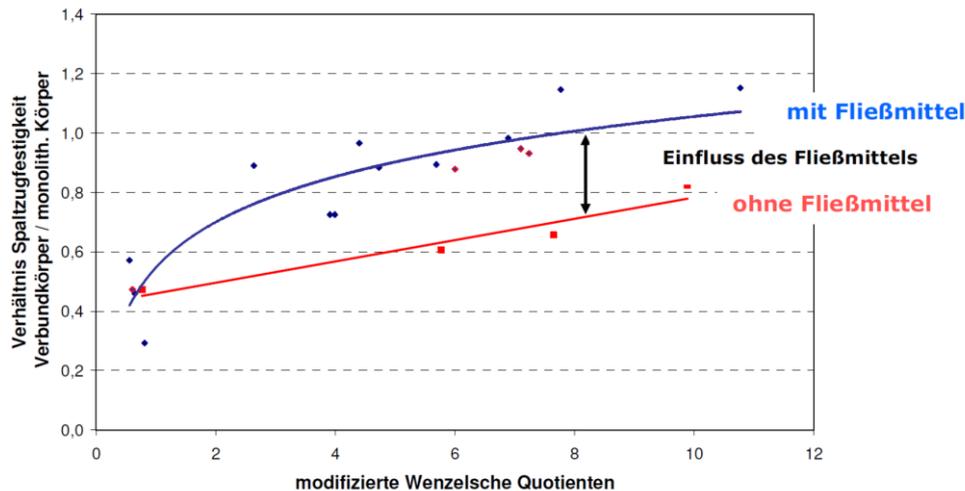


**Abbildung 2-36:** Schematische Darstellung der mechanischen Verzahnung zwischen Alt- und Neubeton

Dabei spielen folgende Einflussgrößen eine Rolle:

- Oberflächenrauigkeit und Zustand des Altbetons
- Zusammensetzung des Bindemittels im Neubeton
- Eigenschaften des Fließmittels im Neubeton

Durch das Aufrauen der Altbetonoberfläche werden die Zuschlagskörner teilweise freigelegt. Dies führt zu einer weiteren Erhöhung der Porosität der Oberfläche, da der Übergangsbereich Zementstein / Zuschlag eine erhöhte Porosität aufweist [47]. In diese Hohlräume kann der frische Neubeton infiltrieren und dadurch eine Verzahnung erreichen. Müller [28] stellte fest, dass die Zugabe eines Fließmittels selbst bei geringen Rauheiten einen positiven Effekt auf den Haftverbund hat (**Abbildung 2-37**).



**Abbildung 2-37:** Einfluss der Fugenrauheit (modifizierter *Wenzelscher* Quotient) und der Zusammensetzung des Neubetons (ohne Fließmittel (rot) und mit Fließmittel (blau)) auf die Spaltzugfestigkeit; nach Müller [28]

Nach Reinecke [164] kann die wirksame Kontaktfläche durch die Anwendung von fließfähigem Neubeton vergrößert und damit der Haftverbund verbessert werden. Dies kann durch den Einsatz von Fließmitteln erreicht werden. Deren Einsatz führt aber auch zu einer besseren Dispergierung der Bindemittelanteile und damit zu einer besseren Penetration der Altbetonoberfläche. Auf den Zusammenhang von Benetzung und Oberflächenspannung wird in **Kapitel 2.5.1** genauer eingegangen.

Die Theorien der spezifischen Adhäsion wurden ergänzend entwickelt, da der Haftverbund von Feststoffen mit glatten Oberflächen nicht über die mechanische Adhäsion erklärt werden kann. Unter spezifischer Adhäsion werden die chemischen und physikalischen Wechselwirkungen innerhalb der Grenzschicht verstanden.

Zu den chemischen Bindungen zählen:

- Ionenbindung
- Kovalenzbindung
- Metallische Bindung

Diese Bindungen sind im Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton nicht relevant, da ausgehend von einem bereits ausgehärteten Altbeton keine Hydratationsprodukte aus Elementen des alten und neuen Betons entstehen können, außer es würde frisch in frisch betoniert werden.

Physikalische Bindungskräfte sind:

- Wasserstoffbrückenbindungen und
- Dipol-Dipol-Bindungen.

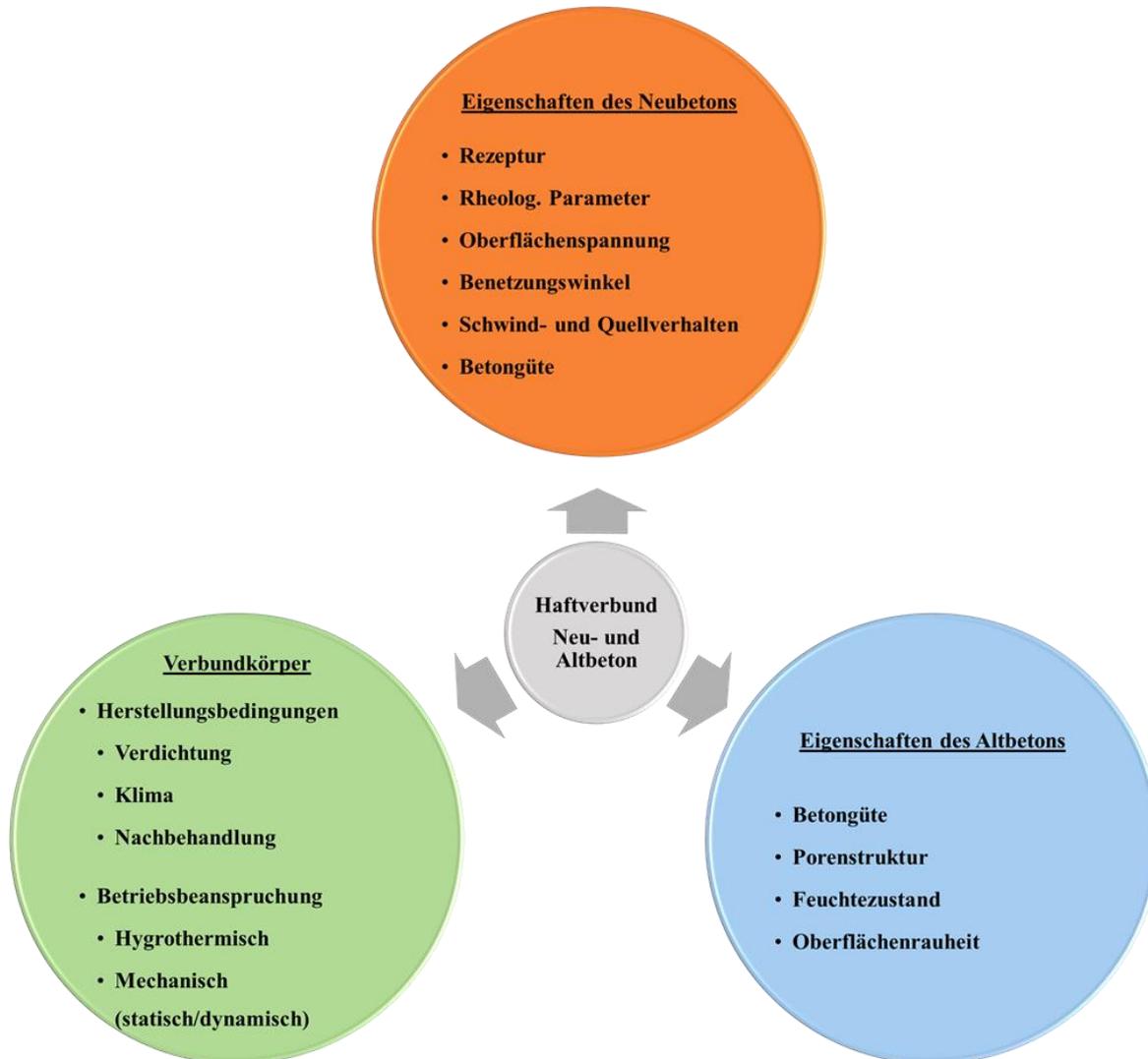
Von Bedeutung für den Betonhaftverbund sind daher hauptsächlich die physikalischen Bindungskräfte und die mechanische Adhäsion.

## **b) Einflüsse auf das Adhäsionsverhalten zwischen Alt- und Neubeton**

Eine Vielzahl von Parametern haben einen Einfluss auf den Haftverbund, wie aus **Abbildung 2-38** ersichtlich ist. Dabei spielen vor allem die Beschaffenheit der Altbetonoberfläche, die Konsistenz und Zusammensetzung des Neubetons sowie die Wahl des Fließmittels eine entscheidende Rolle.

Als erstes soll die Beschaffenheit der Altbetonoberfläche betrachtet werden. Die Rauheit der Oberfläche kann über verschiedene mechanische, thermische oder chemische Verfahren beeinflusst werden. Eine gängige Methode bei der Verstärkung von Brücken wäre die Aufrauung mit Hochdruckwasserstrahlen [167]. Denn hierbei werden Gefügestörungen weitestgehend vermieden. Durch das Abtragen der obersten Schicht werden die Zuschlagskörner freigelegt, wodurch die Porosität steigt. Zudem sorgt die Aufrauung bereits für eine mechanische Verzahnung im makroskopischen Bereich. Ohne eine Oberflächenbehandlung werden rüttelraue Oberflächen erhalten, die je nach Konsistenz des Betons eine unterschiedliche Topografie aufweisen. Eine nasse Altbetonoberfläche kann die Verbundfestigkeit deutlich herabsetzen, da mit Wasser gefüllte Poren eine optimale Verteilung

der Zementbestandteile im Grenzbereich verhindern [168, 169]. Bisher erfolgte die Bestimmung des Feuchtegehalts der Altbetonoberfläche meist nur qualitativ und das Saugverhalten wurde nur selten bestimmt [170, 171].



**Abbildung 2-38:** Schematische Darstellung wichtiger Einflussgrößen für den Haftverbund [169]

Bei Betrachtung des Neubetons ist vor allem die Verarbeitbarkeit bzw. die Konsistenz von großer Bedeutung. Diese kann durch Fließmittel gezielt eingestellt werden. Sie beeinflussen die Oberflächenspannung und dadurch das Benetzungsverhalten und die Kapillarität der Zementporenlösung. Zudem sorgen Fließmittel für eine bessere Dispergierung der Zementsuspension. Weiterhin muss die Zusammensetzung und die Mahlfineinheit des Bindemittels mit in Betracht gezogen werden, welche für die Festigkeitsentwicklung entscheidend ist. Schließlich ist auch die Kombination von Bindemittel und Zusatzmittel zu beachten. Polykondensate und Polycarboxylate können die Hydratationsgeschwindigkeit beeinflussen und das Wachstum und die Morphologie von Ettringitkristallen verändern [162].

### 3 Experimenteller Teil

Im Folgenden werden die experimentellen Versuche und die wichtigsten analytischen Methoden beschrieben.

#### 3.1 Synthesen

##### 3.1.1 Biopolymere

Die verwendeten Polysaccharide wurden vom Lehrstuhl für die Chemie Biogener Rohstoffe synthetisiert (Prof. Sieber, TU München). Deren Darstellung ist in [172] näher beschrieben. Industrielle Produkte waren die Oligomannuronsäure (OM100) und zwei Alginat (MC43 und MC73). OM100 wurde von CarboSynth (Berkshire / United Kingdom) unter der Bezeichnung Oligomannuronsäure, MC43 und MC73 von Sigma Aldrich (Steinheim / Deutschland) unter dem Handelsname Alginic acid sodium salt from brown algae (Plant cell culture) aus unterschiedlichen Chargen bereitgestellt. **Tabelle 3-1** zeigt die eingesetzten Polysaccharide, ihre Abkürzung und Herkunft.

**Tabelle 3-1:** Verwendete Polysaccharide, ihre Abkürzung und Herkunft

Name	Abkürzung	Herkunft
Oligomannuronsäure	OM100	CarboSynth
Acetyliertes Alginat	MA973	Lehrstuhl Prof. Sieber
Deacetyliertes Alginat	MD955	Lehrstuhl Prof. Sieber
epim. deac. MA973	MEP82	Lehrstuhl Prof. Sieber
Alginic acid sodium salt from brown algae (Plant cell culture)	MC43	Sigma Aldrich
Alginic acid sodium salt from brown algae (Plant cell culture)	MC73	Sigma Aldrich
$\lambda$ -Carrageenan		Sigma Aldrich

##### 3.1.2 Darstellung lamellarer Zn<sub>2</sub>Al-Polysaccharid-LDHs

Die Synthese der Zn<sub>2</sub>Al-LDHs mit und ohne Polysaccharide erfolgte mittels Copräzipitation. Hierfür wurden in einem 500 mL 3-Halskolben mit 2 Hähnen und einem elliptischen Rührfisch 0,30 g des Polysaccharids in 80 mL Reinstwasser gelöst und für 2 Stunden unter Vakuum entgast. Zu dieser Lösung wurden dann bei Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine 0,1 M

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - und eine 0,05 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung für 40 Minuten tropfenweise mittels einer Peristaltikpumpe (1 mL/min) unter Rühren (Einstellung des Magnetrührers 700 – 800 Umdrehungen pro Minute) zugegeben. Der pH-Wert wurde während der Reaktion mittels diskontinuierlicher Zugabe von 0,1 M NaOH zwischen 8,5 und 9 gehalten. Die Suspension wurde für 24 Stunden ohne Rühren unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gealtert. Danach wurde die Suspension in Zentrifugenröhrchen an der Luft überführt und 15 Minuten bei 8.500 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert, der Rückstand wurde dreimal mit Reinstwasser gewaschen und anschließend gefriergetrocknet (Christ Alpha 1-4 LD plus; Osterode am Harz / Deutschland). Dabei entstanden je nach Polysaccharid weiß bis leicht bräunlich gefärbte Feststoffe. Die Ausbeute betrug immer um die 0,7 g.

Als Referenz wurde reines  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\cdot\text{NO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ -LDH analog der Vorschrift [24] synthetisiert, jedoch wurde die Lösung des Polysaccharids durch Reinstwasser ersetzt.

Für die Mörteltests wurden größere Mengen des  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH in einem 25 L Reaktor synthetisiert (**Abbildung 3-1**). Die Synthese wurde analog zu der obigen Beschreibung durchgeführt. Die Mengen wurden auf das 70-fache erhöht. Daher wurden 21 g Welan Gum in 5,6 L Reinstwasser gelöst und über 2 Tage entgast. Die Pumpenrate wurde auf 70 mL/min eingestellt und die 0,1 M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  / 0,05 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen über 40 min zugegeben. Das Copräzipitat wurde nach 24 Stunden Alterung in 500 mL Zentrifugengefäßen zentrifugiert und mehrmals mit Reinstwasser gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde über eine Woche gefriergetrocknet. Es wurden 55 g des farblosen  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDHs gewonnen.



**Abbildung 3-1:** Syntheseeinrichtung für die Herstellung des  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH in größeren Mengen

## 3.2 Analytische Methoden

### 3.2.1 Gelpermeationschromatographie

Die Charakterisierung der Fließmittel und Polysaccharide erfolgte über Gelpermeationschromatographie. Anhand der gewonnenen Daten können  $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$  und der Polydispersitätsindex (PDI) bestimmt werden.

Für die Messung wird die zu trennende Polymerlösung mit einem Lösungsmittelstrom auf der Trennsäule eluiert. Hier gilt: je kleiner das Molekül, umso länger dessen Verweilzeit in der Trennsäule. Große Moleküle, die nicht in die Poren eindiffundieren können, werden mit dem kleinstmöglichen Volumen, dem Zwischenkornvolumen, eluiert. Sehr kleine Moleküle dringen vollständig in das Porenvolumen ein und werden mit der Lösemittelfront eluiert. Das Elutionsvolumen der anderen Moleküle wird durch das Zwischenkornvolumen und den Verteilungskoeffizienten im Porenvolumen bestimmt [173, 174].

Die Detektion erfolgte mit UV-, IR-Spektroskopie oder mit statischer und dynamischer Lichtstreuung. Über die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen können Informationen über den Reaktionsumsatz und die Wiederfindung erlangt werden. Diese werden über den Brechungsindex bestimmt. Aus den Messergebnissen der Lichtstreuung kann bei bekanntem Brechungsindex der Gyrationradius und der hydrodynamischen Radius der Polymere berechnet werden.

#### a) Fließmittel

Die Charakterisierung der Fließmittel erfolgte an einem Waters 2695 Separationsmodul, ausgestattet mit drei Ultrahydrogel™ Säulen (120, 250, 500) und einer Ultrahydrogel™ Vorsäule und einem darauffolgenden Dawn EOS 3-Winkel statischen Lichtstreuendetektor (Wyatt Technology, Dernbach). Die Polymerkonzentration wurde mittels eines RI 2414 Detektors (Waters, Eschborn) überwacht. Die Werte für  $dn/dc$ , welche für die Berechnung von  $M_w$  und  $M_n$  eingesetzt wurden, waren für PCE 0,135 mL/g (Wert für Poly(ethylenoxid)) [175] und 0,195 mL/g (Wert für Poly(styrolsulfonat)) [176].

Für die Messung wurde eine 10 g/L Lösung des Fließmittels vorbereitet. Als Laufmittel diente eine 0,1 N  $\text{NaNO}_3$ -Lösung, deren pH-Wert auf 12 mit NaOH (Flussrate 1 mL/min) eingestellt war. Die Molmasse von Melcret 500F wurde mittels Batch-Messung bestimmt.

### b) Polysaccharide

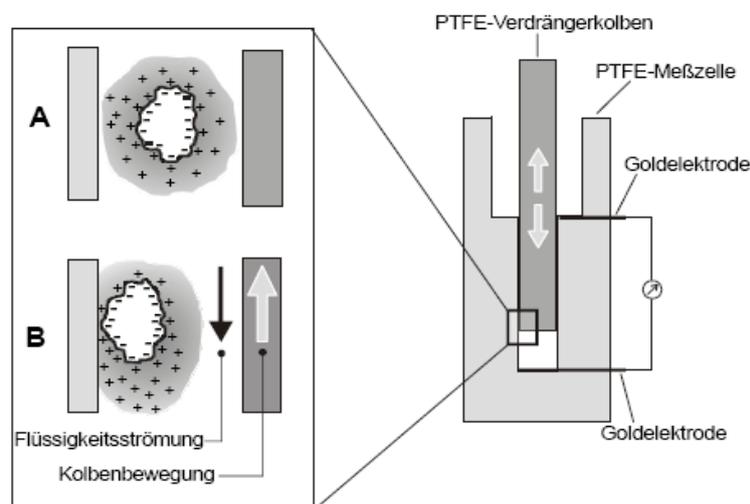
Die Molmasse der Polysaccharide wurde am Lehrstuhl für die Chemie Biogener Rohstoffe bestimmt. Dies geschah mittels GPC unter Einsatz von Pullulan (PSS Polymer Standards Service, Mainz / Deutschland) als Standard. Näheres ist in [172] erläutert.

Die Molmasse des  $\lambda$ -Carrageenans konnte nicht zuverlässig bestimmt werden. Die erhaltene Molmasse war deutlich größer als erwartet (5 Millionen Da). Dies lässt vermuten, dass das Polysaccharid mit dem Säulenmaterial wechselwirkt, was zu verfälschten Ergebnissen führt. Als weitere Fehlerquellen für die Molmasse kommen in Frage:

- $M_w$  (Carrageenan) ist größer als das  $M_w$  des größten Standards. Die Kalibrationsgerade wird extrapoliert, daher sind die erhaltenen Werte mit einem Fehler behaftet.
- Carrageenan zeigt in Lösung ein anderes Verhalten als Pullulan (Standard). Das bedeutet, dass wahrscheinlich die hydrodynamischen Radien von Pullulan und Carrageenan gleichen Molekulargewichts unterschiedlich sind.

### 3.2.2 Anionische Ladungsmenge

Die spezifische Ladungsmenge von Polymeren kann mit einer Polyelektrolyttitration bestimmt werden. Die Messmethode basiert darauf, dass zu einer Probe so lange ein Polyelektrolyt mit bekannter Ladungsmenge und entgegengesetzter Ladung titriert wird, bis der isoelektrische Punkt erreicht ist. Dafür wird ein Partikelladungsdetektor (Mütek PCD 03 pH, BTG Mütek, Herrsching / Deutschland) zur Messung des so genannten Strömungspotentials verwendet. Dieser besteht aus einer Teflon-Messzelle und einem Messkolben (**Abbildung 3-2**).



**Abbildung 3-2:** Messprinzip und Schemazeichnung des Partikelladungsdetektors: (A) Kolben in Ruhe; (B) oszillierende Kolbenbewegung [177]

Für die Messung werden 10 mL der zu vermessenden Polymerlösung in die Messzelle pipettiert. Die in der Probe befindlichen, kolloidal gelösten Polymermoleküle adsorbieren durch *van der Waals*-Kräfte an dem Messkolben und an der Messzelle. Die Gegenionen bleiben aber weiterhin frei beweglich. Durch eine oszillierende Kolbenbewegung werden die Gegenionen von den adsorbierten Polymermolekülen abgestreift, woraus eine unsymmetrische Ladungsverteilung resultiert. Diese Potentialdifferenz (Strömungspotential) induziert einen elektrischen Strom an den eingebauten Elektroden, welcher auf dem Display des Partikelladungsdetektors als Strömungspotential abgelesen werden kann. Als Titriermittel für anionische Polyelektrolyte werden Poly-DADMAC (Poly(diallyl-dimethylammoniumchlorid)) und für kationische Polyelektrolyte PES-Na (Poly(ethylensulfonsäure) Natrium) verwendet [178].

Wird nun z.B. Poly-DADMAC zu der Polymerlösung hinzutitriert, kommt es zur Bildung eines Polyelektrolyt(-)-Polyelektrolyt(+)-Komplexes. Die Ladung des negativ geladenen Polymers wird mit zunehmender Dosierung von Poly-DADMAC geringer. Das Strömungspotential nähert sich demzufolge dem isoelektrischen Punkt an. Am isoelektrischen Punkt ist das Strömungspotential null. Aus dem Verbrauch an Poly-DADMAC bei Titration bis zum isoelektrischen Punkt kann dann die anionische Ladungsmenge eines Polymers mittels **Gleichung 3-1** bestimmt werden [179].

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

**Gleichung 3-1:** Bestimmung der anionischen Ladungsmenge eines Polyelektrolyten mittels Ladungstitration

mit  $q$  = Ladungsmenge [eq/g]  
 $c$  = Konzentration des Titrationsmittels [eq/L]  
 $V$  = benötigtes Volumen des Titrationsmittels bis zum Neutralpunkt [L]  
 $m$  = Feststoffgehalt der eingesetzten Probe [g]

#### a) Bestimmung der Ladungsmenge von Fließmitteln

Die anionische Ladungsmenge wurde in Reinstwasser in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit der dynamischen Standardtitration (Methode1) durchgeführt. Dazu wurden Fließmittellösungen (0,2 g/L) in Reinstwasser hergestellt und anschließend 10 mL dieser Lösungen mit Poly-DADMAC titriert.

Für die Bestimmung der anionischen Ladungsmenge in den Zementleimfiltraten wurde die lineare Titration in 0,1 mL Schritten mit 20 Sekunden Wartezeit zwischen den Titrationsschritten gewählt (Methode 7). Die Zementleimfiltrate wurden aus CEM I 42,5 R bei  $w/z = 0,51$  frisch hergestellt und darin eine Fließmittelkonzentration von 0,2 g/L eingestellt. Anschließend wurden 10 mL dieser Lösungen mit Poly-DADMAC titriert.

#### b) Bestimmung der Ladungsmenge von Polysacchariden

Die Bestimmung der anionischen Ladungsmenge der Polysaccharide bei  $\text{pH} = 9$  (eingestellt mit NaOH) wurde mit der dynamischen Standardtitration durchgeführt. Die entsprechende Menge an Polysaccharid, um eine Konzentration von 0,2 g/L zu erhalten, wurde in etwas Wasser einen Tag unter Rühren vorgelöst. Anschließend wurde dann mit der entsprechenden Wassermenge aufgefüllt und der pH-Wert eingestellt. Die Messung fand analog zur obigen Beschreibung statt.

Anhand des verbrauchten Volumens an Poly-DADMAC bis zum Erreichen des isoelektrischen Punkts des Strömungspotentials kann die Ladungsmenge gemäß **Gleichung 3-1** berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass eine Polyelektrolytkonzentration von 0,001 mol/L bei der verwendeten Poly-DADMAC-Lösung einer Ladungsmenge von 0,001 eq/L entspricht. Als Wirksubstanz wurde die Masse an Polymer in der zu vermessenden Probe verwendet.

#### c) Einfluss von $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf das Strömungspotential von Alginaten

Die Bestimmung des Einflusses von Calciumionen auf das Strömungspotentials erfolgte durch Titration einer 0,25 mol/L  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung zu 10 mL einer 2 g/L Alginatlösung bei  $\text{pH} = 11$  ( $10^{-3}$  mol/L NaOH).

### 3.2.3 Oberflächenspannung

#### a) Bestimmung der Oberflächenspannung

Der Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung von Zementporenlösungen wurde mittels der Pendant-Drop-Methode an einem Drop Shape Analyzer (DSA100 der Fa. Krüss, Hamburg / Deutschland) ermittelt. Dabei wird aus dem Schattenbild eines an einer Kanüle hängenden Tropfens mittels Analyse der Tropfenkontur die Oberflächenspannung bestimmt.

Wenn die Flüssigkeit aus der Kanüle mit dem inneren Radius  $R$  tritt, wird die Tropfenform aus dem Verhältnis von Kapillar- und Gravitationskraft bestimmt. Auf Grund der Oberflächenspannung zwischen innerer (Wasser) und äußerer Phase (Luft) resultiert eine

Druckdifferenz. Deren Zusammenhang mit den Hauptkrümmungsradien und der Oberflächenspannung wird in der *YOUNG-LAPLACE*-Gleichung (**Gleichung 3-2**) dargestellt. [180].

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p$$

**Gleichung 3-2:** *Young-Laplace*-Gleichung zur Berechnung der Oberflächenspannung

mit  $\gamma$  = Oberflächenspannung

$\Delta p$  = Druckdifferenz

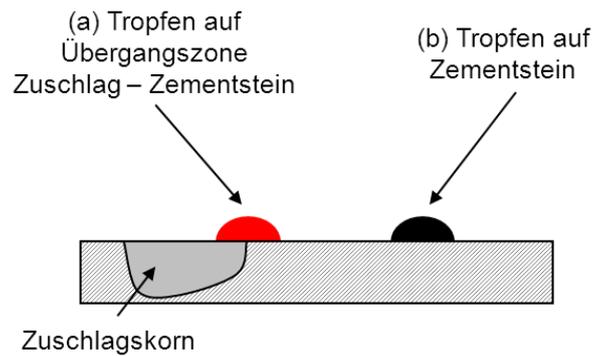
$R_1$  und  $R_2$  = Hauptkrümmungsradien des hängenden Tropfens

Die charakteristische „Birnenform“ des Tropfens resultiert aus der Höhenabhängigkeit des hydrostatischen Drucks, wodurch sich auch die Krümmung des Tropfens ändert. Dabei gibt der Grad der Abhängigkeit das Verhältnis zwischen Gewichtskraft und Oberflächenspannung des Tropfens an. Ist die Dichtedifferenz zwischen innerer und äußerer Phase bekannt, so kann aus der Tropfenform die Oberflächenspannung berechnet werden.

Die Oberflächenspannung der Polymere, gelöst in Zementporenlösung von CEM I 42,5R (w/z = 0,51) der Firma Märker, wurde bei Raumtemperatur ( $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gemessen. Die Zementporenlösung wurde mittels Vakuumfiltration der Zementsuspension gewonnen. Zuerst wurde die reine Zementporenlösung gemessen und anschließend die Oberflächenspannung der Fließmittellösungen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration (8 Schritte von 0,5 – 10 g/L) bestimmt.

#### b) Penetrationsverhalten von Fließmittellösungen auf zementären Oberflächen

Das Penetrationsverhalten der auf die Altbetonoberfläche aufgetropften Fließmittellösungen wurde mittels des Drop Shape Analyzers (DSA100) untersucht. Dafür wurde ein Tropfen der jeweiligen Fließmittellösung, deren Konzentration der Dosierung im Aufbeton entsprach, auf die Zementsteinoberfläche bzw. die Übergangszone Zement / Zuschlagskorn aufgebracht und die Volumenabnahme des Tropfens über die Zeit beobachtet. Die Auswertung des Tropfenvolumens erfolgte über die Sessil Drop-Methode. Hier kann die Tropfenkontur, über ein geometrisches Modell gefittet, Auskunft über den Kontaktwinkel sowie das Volumen geben. Der Versuch ist schematisch in **Abbildung 3-3** dargestellt.



**Abbildung 3-3:** Schematische Darstellung des Saugversuchs mit Fließmittellösungen (a) an der Übergangszone Zement / Zuschlag und (b) auf Zementstein

### 3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Pulverröntgendiffraktometrie (P-XRD) wurde angewandt, um getrocknete LDHs zu charakterisieren. Die Methode basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an pulverförmigen, kristallinen Proben, wobei die Röntgenstrahlen in Wechselwirkung mit den Elektronen der Probe treten und der Strahl von diesen dann in alle Richtungen gestreut wird. Dabei findet die Reflexion im kernnahen Bereich der Atome statt, Einfallswinkel und Ausfallswinkel sind dabei gleich. *W. L. Bragg* führte die Röntgenbeugung auf eine selektive Reflexion an einer Netzebenen-schar zurück.

Die Gleichung von *W.H.* und *W.L. Bragg* besagt, dass nur die Beugungswinkel  $\theta$  erlaubt sind, bei denen der Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt (**Gleichung 3-3**). In diesem Fall kann von einer konstruktiven Interferenz gesprochen werden. Ist dies jedoch nicht der Fall, kommt es zu einer schwächeren Verstärkung bzw. zur Auslöschung (destruktive Interferenz).

$$2d \sin\theta = n \lambda$$

**Gleichung 3-3:** *Braggsche Gleichung*

Die erhaltenen Reflexe im Diffraktogramm sind charakteristisch für jede Probe. Zudem können sie unterschiedlichen Abständen von Gitterebenen zugeordnet werden. Eine Verbreiterung der Reflexe kann zudem Auskunft über die Kristallgröße geben.

Wenn die Kristalle sehr klein sind, hat das eine Verbreiterung der Röntgenreflexe zur Folge. Dieser Zusammenhang kann über die *Scherrer* Gleichung (**Gleichung 3-4**) ausgedrückt werden [181].

$$L_D = \frac{K \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta}$$

**Gleichung 3-4:** *Scherrer*-Gleichung

mit  $L_D$  = Kristallgröße in der Richtung senkrecht zu den Gitterebenen  
 $K$  = Scherrer-Formfaktor (0,9)  
 $\lambda$  = Wellenlänge des Röntgenstrahls (1,549 nm)  
 $B_{hkl}$  = volle Halbwertsbreite des Reflexes gemessen im Bogenmaß  
 $\Theta$  = Beugungswinkel ( $2 \Theta/2$ )

Die Untersuchungen wurden an einem Bragg-Brentano Diffraktometer D8 (Bruker, Karlsruhe / Deutschland) mit den in **Tabelle 3-2** dargestellten Einstellungen durchgeführt. Dafür wurden die getrockneten Proben fein gemörsert und dann auf einen Plastikprobenträger (spezielle Anfertigung, rotationsgeeignet) präpariert und am XRD-Gerät untersucht.

Um den Einfluss der Alginat auf die Hydratation und die entstehenden Hydratphasen zu bestimmen, wurde eine *in situ*-XRD-Messung durchgeführt. Es wurden 5 g des entsprechenden Aluminat-Zements mit Reinstwasser (Menge entsprechend des w/z-Werts) und der an die Dosierung angepassten Menge an Alginat in einem Zentrifugenröhrchen eine Minute lang angemischt. Der entstandene Zementleim wurde in den geeigneten Probenträger eingefüllt und mit Kapton®-Folie (Polyimid von Chemplex, Vertrieb durch Breitländer, Wesel / Deutschland) abgedeckt, um ein Austrocknen der Probe während der Messung zu vermeiden. Das erste Diffraktogramm wurde sofort nach Einsetzen der Probe aufgenommen und alle weiteren im Abstand von 30 Minuten für insgesamt 12 Stunden.

Die Beugungsdiagramme wurden als rechnerlesbare Daten unter Verwendung des Computerprogramms EVA (Bruker, Karlsruhe / Deutschland) ausgewertet. Die Daten der *in situ*-Messungen wurden als dreidimensionale Plots dargestellt.

**Tabelle 3-2:** Verwendete Geräteparameter für Pulver (P)- und *in situ*-XRD

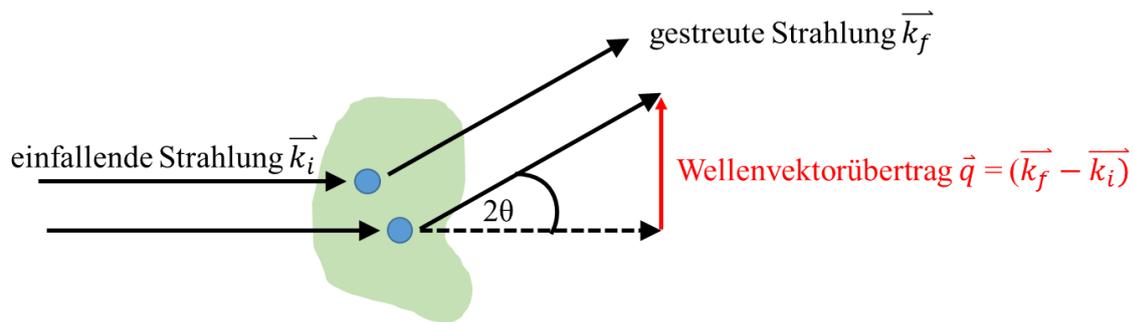
Geräteparameter	P-XRD	<i>in situ</i> -XRD
Strahlenquelle	Cu	Cu
Generator	30 mV / 30 mA	30 mV / 30 mA
Detektor	2D (Vantec)	2D (Vantec)
Geometrie	Bragg-Brentano	Bragg-Brentano
Scanmodus	$\theta / 2\theta$	$\theta / 2\theta$
Filter	Ni	Ni
Divergenzblende	0,1° (fix)	0,3° (fix)
Schrittweite	0,008° / step	0,03° / step
Messzeit	0,3 sec / step	0,25 sec / step
Messbereich	0,6 – 40° 2 $\theta$	2 – 45° 2 $\theta$
Rotation	ja	nein

### 3.2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung

Röntgenkleinwinkelstreuung (small angle x-ray scattering, SAXS) ist eine zerstörungsfreie Methode, um Teilchengröße und Teilchensymmetrie oder Polymer- und Biopolymer-Konformation bzw. die spezifische Oberfläche, aber auch Strukturinformationen in geordneten Systemen zu bestimmen. Die Proben müssen hierzu keine hohe Kristallinität aufweisen, sondern können auch Inhomogenitäten im Bereich von nm besitzen. Die Methode basiert auf der elastischen Streuung von Röntgenstrahlen bei sehr kleinen Winkeln (0,1 – 10° 2 $\theta$ ).

Gleichzeitig zu den SAXS-Messungen können auch WAXS-Messungen (wide angle x-ray scattering, Röntgenweitwinkelstreuung) durchgeführt werden. Hier ist der Abstand zur Probe geringer und dadurch befinden sich die Streuungsmaxima bei größeren Winkeln. Die erhaltenen Ergebnisse sind vergleichbar mit denen aus der Röntgendiffraktometrie.

Mathematische Grundlage der SAXS-Methode bilden die Streutheorien nach *Thomson* und *Debye*, dabei wird nur die kohärente Streustrahlung berücksichtigt [182-184]. Trifft der Röntgenstrahl (Wellenvektor  $k_i$ ) auf die Probe, so wird dieser von den Elektronen in der Probe in einem Streuwinkel  $2\theta$  gestreut (Wellenvektor  $k_f$ ) (**Abbildung 3-4**). Der Wellenvektorübertrag  $q$  stellt die Differenz zwischen einfallender und gestreuter Strahlung dar. Es wird davon ausgegangen, dass es sich bei der einfallenden Strahlung um eine ebene Welle handelt, während die gestreute Strahlung einer Kugelwelle entspricht.



**Abbildung 3-4:** Elastische Streuung von Strahlung an den Streuzentren einer Probe

Dabei sind die Wellenvektoren der einfallenden und der gestreuten Strahlung betragsgleich und werden daher wie folgt definiert (**Gleichung 3-5**):

$$k_i = k_f = \frac{2\pi}{\lambda}$$

**Gleichung 3-5:** Definition der Wellenvektoren

Der Wellenvektorübertrag  $q$  kann über **Gleichung 3-6** beschrieben werden:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

**Gleichung 3-6:** Definition der Wellenvektorübertragung  $q$

Mit Hilfe der Thomson-Gleichung (**Gleichung 3-7**) wird die Streuintensität ( $I(\theta)$ ) eines freien Elektrons für unpolarisierte Röntgenstrahlen berechnet.

$$I(\theta) = I_0 \cdot \frac{r_e^2}{R^2} \left( \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} \right)$$

**Gleichung 3-7:** Thomson-Gleichung

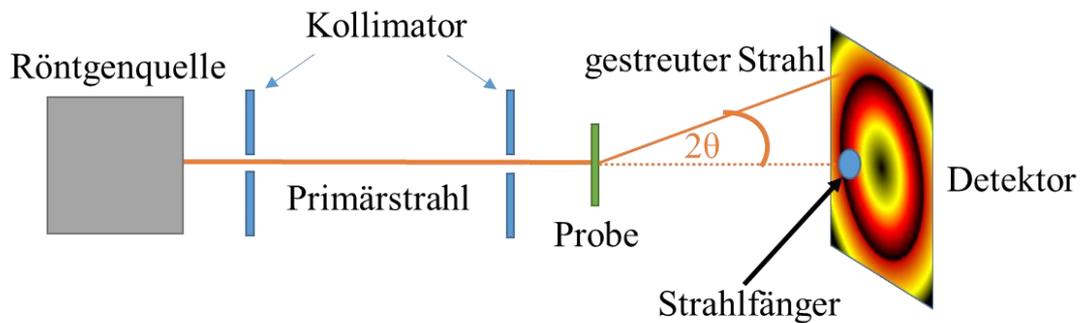
Dabei ist  $I_0$  die einfallende Streuung,  $r_e$  der klassische Elektronenradius ( $2,8179 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ ) und  $R$  der Abstand zwischen Probe und Detektor.

Mittels der Definition der Wellenvektorübertragung (**Gleichung 3-6**) und der Bragg-Gleichung (**Gleichung 3-3**) kann der Schichtabstand  $d$  hergeleitet werden (**Gleichung 3-8**).

$$d = \frac{2\pi}{q}$$

**Gleichung 3-8:** Berechnung des Schichtabstands  $d$

**Abbildung 3-5** zeigt den Standardaufbau einer SAXS Apparatur. Ein monochromatischer Röntgenstrahl wird mittels des Kollimators annähernd parallel gebündelt und auf die im Strahlengang befindliche Probe geleitet. Hier wird er gestreut und an einem Detektor aufgenommen. Der nicht gestreute Anteil wird durch einen Strahlfänger abgeblockt [185].



**Abbildung 3-5:** Schematischer Aufbau der SAXS Apparatur

In dieser Arbeit wurde ein GANESHA 300XL SAXS-WAXS Instrument (SAXSLAB ApS, Kopenhagen / Dänemark) mit einer GENIX 3D Mikrofokusröntgenquelle und einem optischen 3-Schlitz Kollimator System. Die Probenkammer und der Strahlengang sind vollständig evakuiert. Der Detektor ist ein beweglicher zweidimensionaler Pilatus 300K (Dectris, Baden / Schweiz). Die Röntgenquelle arbeitet bei 50 kV / 0,6 mA mit einer Kupferanode ( $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,1542$  nm). Die Proben wurden in dünnwandige Kapillaren (Durchmesser 2 mm) gefüllt und mittels einer Flamme versiegelt.

Anhand der gewonnenen Streudaten können die Formfaktoren der Interkalate berechnet werden. Der Gyrationradius  $R_G$  ergibt sich aus der Wurzel der mittleren quadratischen Abstände aller Elektronen zum Schwerpunkt des Partikels. Er gibt die räumliche Ausdehnung von Partikeln an. Dabei wird die Intensität der Streuung  $I(q)$  gemäß der *Guinier*-Näherung als Funktion des Streuwinkels  $q$  aufgetragen (**Gleichung 3-9**). Dies gilt für sehr kleine Streuwinkel [186].

$$\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - \frac{q^2 \cdot R_G^2}{3}$$

**Gleichung 3-9:** *Guinier*-Näherung [186]

Durch Auftragung von  $\ln[I(q)]$  gegen  $q^2$  (*Guinier*-Auftragung) kann der Gyrationradius  $R_G$  aus der Steigung  $m$  ( $-\frac{R_G^2}{3}$ ) berechnet werden (**Gleichung 3-10**). Dabei ist zu beachten, dass die Auswertung im Bereich  $q \cdot R_G < 1,3$  durchgeführt wird [186].

$$R_G = \sqrt{-m \cdot 3}$$

**Gleichung 3-10:** Berechnung von  $R_G$  [186]

Der Trägheitsradius der Querschnitts  $R_{XC}$  für Makromoleküle kann anhand der Auftragung von  $\ln[q \cdot I(q)]$  gegen  $q^2$  aus der Steigung  $m$  ( $-\frac{R_{XC}^2}{3}$ ) (**Gleichung 3-11**) berechnet werden.

$$\ln[q \cdot I(q)] = \ln[I(0)] - \frac{q^2 \cdot R_{XC}^2}{2}$$

$$R_{XC} = \sqrt{-m \cdot 2}$$

**Gleichung 3-11:** Berechnung von  $R_{XC}$  [186]

Aus diesen beiden berechneten Radien kann mittels **Gleichung 3-12** die Korrelationslänge  $L$  erhalten werden.

$$L = \sqrt{[12 \cdot (R_G^2 - R_{XC}^2)]}$$

**Gleichung 3-12:** Berechnung der Korrelationslänge  $L$  [186]

### 3.2.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor der TU München durchgeführt. Anhand der erhaltenen Daten kann die chemische Zusammensetzung der synthetisierten LDHs berechnet werden. Die Gehalte an C, H, N und S wurden am Elementaranalysator Vario EL (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau / Deutschland) durchgeführt. Die Zn- und Al-Gehalte wurden mittels Atomabsorptionsspektrometrie (SpectrAA-400, Varian GmbH, Darmstadt / Deutschland) bestimmt.

### 3.2.7 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe von Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) kann die elektronische Umgebung einzelner Atome und die Wechselwirkung mit Nachbaratomen untersucht werden. Sie ermöglicht eine Analytik während der Synthese, die Strukturbestimmung in Lösung, die Erkennung intermolekularer Wechselwirkungen sowie die Untersuchung der molekularen Dynamik. Vorteil der Festkörper-NMR-Spektroskopie

gegenüber der Röntgendiffraktometrie ist, dass auch amorphe Strukturen untersucht werden können [187, 188].

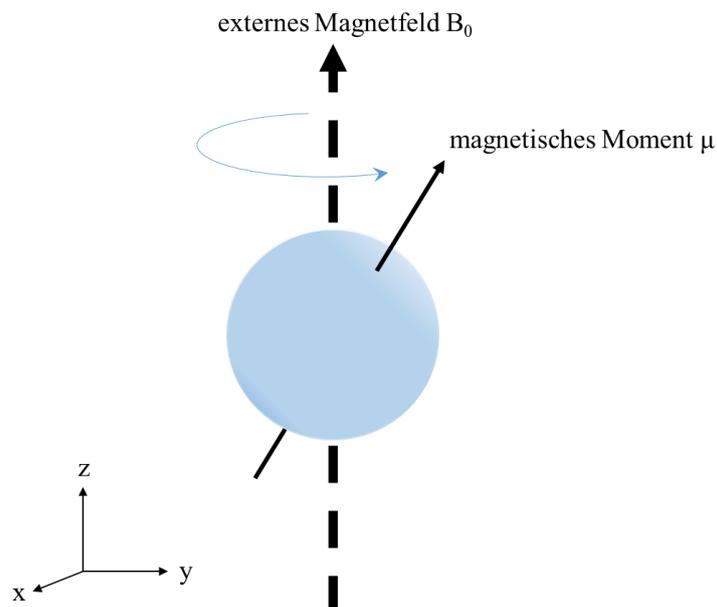
Grundlage dieser Methode ist die *Zeeman*-Wechselwirkung. Atomkerne, die eine ungerade Anzahl an Protonen oder Neutronen besitzen (Kernspin  $I \neq 0$ ), haben ein magnetisches Moment  $\mu$ . Dadurch können sie mit äußeren Magnetfeldern in Wechselwirkung treten. Das magnetische Moment kann wie folgt definiert werden (**Gleichung 3-13**) [161]:

$$\mu = \frac{\gamma I \hbar}{2\pi} = \gamma \hbar I$$

**Gleichung 3-13:** Definition des magnetischen Moments [189]

mit  $\hbar = \hbar / 2\pi$  der Planck Konstante  
 $\gamma$  = gyromagnetisches Verhältnis

**Abbildung 3-6** zeigt den Einfluss eines externen Magnetfeldes  $B_0$  auf den Kern. Dieser richtet sich entlang des Feldes aus und kreiselt um die Z-Achse. Ohne das externe Magnetfeld ist  $\mu$  willkürlich angeordnet.



**Abbildung 3-6:** Kreisbewegung des magnetischen Moments um ein angelegtes Magnetfeld

Nach Anbringen des magnetischen Feldes hat der Kern verschiedene Orientierungsmöglichkeiten. Diese werden durch das Aufsplitten der Energie des Kernspins in die Kernspinquantenzahl  $m$  bestimmt.  $m$  kann dabei Werte von  $I, I-1 \dots$  bis  $-I$  annehmen. Dabei gilt, je stärker das externe Feld, ist umso größer ist der Abstand zwischen den verschiedenen Levels. Die NMR-Spektroskopie beruht auf dem Übergang des Kernspins von einem niedrigen

in ein hohes Spinenergieniveau. Neben dem Kernspin spielt auch das gyromagnetische Verhältnis (**Tabelle 3-3**) eine Rolle. Je höher dieses ist, umso größer ist die NMR Sensitivität des ausgewählten Kerns [189].

**Tabelle 3-3:** Eigenschaften verschiedener Kerne

Kern	Kernspin I	gyromag. Verhältnis $\gamma$ (relativ)	natürliche Häufigkeit
$^1\text{H}$	1/2	100	99,99 %
$^{13}\text{C}$	1/2	25	1,10 %
$^{27}\text{Al}$	5/2	26	100,00 %

Die Frequenz der Kreisbewegung des Spins um die z-Achse wird als Larmorfrequenz  $\omega$  bezeichnet und ist abhängig von der Stärke des Magnetfelds  $B_0$ . Sie entspricht der Differenz zwischen den beiden Energieniveaus  $\Delta E$  (**Gleichung 3-14**).

$$\omega = \gamma B_0$$

**Gleichung 3-14:** Definition der Larmorfrequenz [189]

Wieviel Energie absorbiert werden kann und die daraus resultierende Stärke des zu detektierenden Signals ist abhängig von dem Besetzungsunterschied ( $n_{\text{tief}}/n_{\text{hoch}}$ ) der beiden Spinenergieniveaus. Dieser kann über die *Boltzmann*-Verteilung (**Gleichung 3-15**) berechnet werden.

$$\frac{n_{\text{tief}}}{n_{\text{hoch}}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} = e^{\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}}$$

**Gleichung 3-15:** *Boltzmann*-Verteilung [189]

Auf Grund der unterschiedlichen Besetzung beider Niveaus kommt es zu einer Gesamtmagnetisierung, die nach Anregung durch ein äußeres Magnetfeld beobachtet werden kann.

Durch Einstrahlen eines elektromagnetischen Wechselfeldes, das der Larmorfrequenz entspricht, wird Energie absorbiert und die Übergänge zwischen den Niveaus finden statt. Die Energieaufnahme wird als eine Änderung des Stromes, der zur Erzeugung des Wechselfeldes

benötigt wird, beobachtet. Durch Messen dieser Änderung kann ein kernmagnetisches Resonanzspektrum aufgezeichnet werden [189].

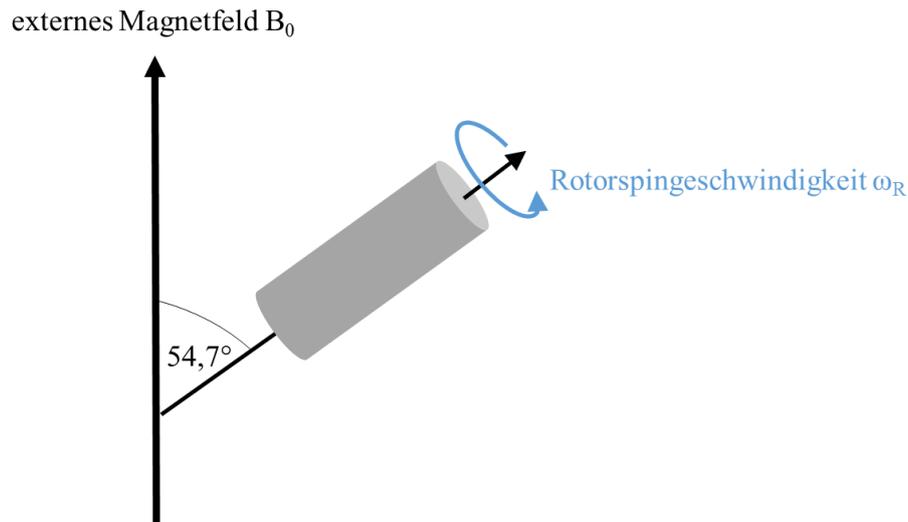
Die chemische Verschiebung ist die Differenz der Resonanzfrequenz eines Kernes zur Trägerfrequenz des Spektrometers. Die Resonanzfrequenz des Kernes wird dabei durch die elektronische Umgebung im Molekül beeinflusst, was diese im Vergleich zum „nackten“ Kern verschiebt. Diese Wechselwirkung ist anisotrop, was vor allem bei Messung von Festkörpern eine Rolle spielt. Hier besitzen die Atome bzw. Ionen feste Positionen und die molekulare Bewegung ist eingeschränkt auf Schwingungen und Rotationen. Daher ist die Hauptwechselwirkung die dipolare Kopplung. Sie bezieht sich auf die Wechselwirkung der Kernspins über den Raum und führt zu einer Linienverbreiterung der Signale im Spektrum. Das Magnetfeld des Kernes (damit auch die Resonanzfrequenz) wird durch die Magnetfelder der Nachbarspins beeinflusst. Zudem kann es für Kerne, die einen Spin  $> \frac{1}{2}$  besitzen, zur quadrupolaren Wechselwirkung kommen. Dabei wechselwirkt die nicht kugelsymmetrische Ladung der Kerne mit dem elektromagnetischen Feld am Kernort. Dadurch sind die Signale im Spektrum unsymmetrisch verbreitert. Um diesen Effekten entgegenzuwirken, gibt es verschiedene Messmethoden [161, 187, 189]:

### 1. Entkopplung

Bei der Entkopplung wird auf den Kern I ein Magnetfeld senkrecht zu  $B_0$  eingestrahlt, der mit dem beobachteten Kern S koppelt. Hierdurch werden die Spinzustände des Kernes I geändert und sein lokales Feld wird auf Null gesetzt. Die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kernen ist aufgehoben. Dies ist aber nur für heteronukleare Verbindungen möglich [161, 187, 189].

### 2. Magic Angle Spinning (MAS)

Die dipolare Kopplung ist stark von dem Winkel abhängig. Bei einem Winkel von  $54,7^\circ$ , dem magischen Winkel, kann die dipolare Kopplung eliminiert werden. In der Apparatur wird dies dadurch ermöglicht, dass der Rotor, in dem sich die Probe befindet, in diesem Winkel zum Feld  $B_0$  rotiert (**Abbildung 3-7**). Dabei wird die dipolare Kopplung nur dann eliminiert, wenn die Rotorspingeschwindigkeit deutlich größer ist als die dipolare Kopplung [161, 187, 189].



**Abbildung 3-7:** Probenanordnung beim MAS-Experiment

Die Anisotropie ist außerdem winkelabhängig. Ist die Rotationsfrequenz kleiner als die Anisotropie der chemischen Verschiebung, treten zusätzlich Seitenbanden in dem Abstand der Rotationsfrequenz links und rechts von der Hauptbande auf. Ist die Frequenz groß genug, so wird die Wechselwirkung eliminiert [187].

### 3. Kreuzpolarisation (CP)

Mittels der Kreuzpolarisation kann die Empfindlichkeit der Kerne (A) mit geringer natürlicher Häufigkeit (z.B.  $^{13}\text{C}$ ) erhöht werden. Dabei wird ihre Wechselwirkung mit Kernen (B), die eine hohe natürliche Häufigkeit besitzen ( $^1\text{H}$ ), ausgenutzt. Es findet ein Magnetisierungstransfer von Kern B nach Kern A statt. Dies wird ermöglicht, in dem die Larmorfrequenzen beider Kerne so eingestellt werden, dass sie der *Hartmann-Hahn-Bedingung* (**Gleichung 3-16**) entsprechen und damit gleich sind [189].

$$\gamma B_{1A} = \gamma B_{1B}$$

**Gleichung 3-16:** *Hartmann-Hahn-Bedingung*

Dazu wird für den Kern B mit einem  $90^\circ$ -Puls die Magnetisierung von der z-Achse auf die y-Achse gedreht. Diese wird mittels eines statischen Magnetfelds festgehalten. Gleichzeitig wird auf Kern B ein kontinuierliches Feld eingestrahlt, damit die Frequenzen gleich sind.

In dieser Arbeit wurden die Festkörper-NMR-Experimente an einem Bruker Avance 300 Spektrometer (Bruker, Karlsruhe / Deutschland) durchgeführt. Dieses Gerät besitzt eine

Magnetfeldstärke von 7,0455 T (300 MHz). Die Resonanzfrequenz für  $^{27}\text{Al}$  ist 78,1 MHz und für  $^{13}\text{C}$  75,4 MHz. Die Proben wurden in 4 mm Zirconia-Rotoren bei 10 kHz rotiert. Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu externem  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  für  $^{27}\text{Al}$  und Adamantan für  $^{13}\text{C}$  aufgenommen. Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden mittels Kreuzpolarisation aufgenommen (CP-Kontaktzeit: 3 ms, recycle delay: 2 s, Scanzahl: 12.000 – 30.000). Für die  $^{27}\text{Al}$ -Messungen wurde die Single Pulse Technik verwendet mit einer Pulsbreite von 3 ms und einer Wiederholungsrate von 2 s. Es wurden 400 – 800 Scans aufgenommen.

### 3.2.8 Thermogravimetrie

Um Informationen über die Thermostabilität der Proben zu erhalten, wurden thermogravimetrische Untersuchungen (DSC/TG, differential scanning calorimetry / Thermogravimetrie) durchgeführt. Die gefundene Masseänderung beruht auf verschiedenen chemischen und physikalischen Vorgängen. Diese sind z.B. Zersetzung, Verdampfen von Wasser oder Dehydratation der Schichten. Die Messungen wurden an einem TG-MS-Gerät (STA 409, Netzsch, Selb / Deutschland) in Luft ( $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) in einem Temperaturbereich von 27 bis  $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$  in Pt-Tiegeln mit einer Aufheizrate von  $10 \text{ K}/\text{min}$  durchgeführt. Die Ionenströme wurden mittels eines an das TG-Gerät gekoppelten Massenspektrometers (MS, QMS 403 C, Netzsch, Selb / Deutschland) erfasst. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels dazugehöriger Netzsch-Software.

### 3.2.9 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde an einem FEI XL 30 FEG (FEI Company, Eindhoven / Niederlande) im Hochvakuum bei einer Beschleunigungsspannung von 4 – 15 kV durchgeführt. Mittels der Aufnahmen können Morphologie und Kristallinität der Probe beurteilt werden.

#### a) Morphologie der synthetisierten LDHs

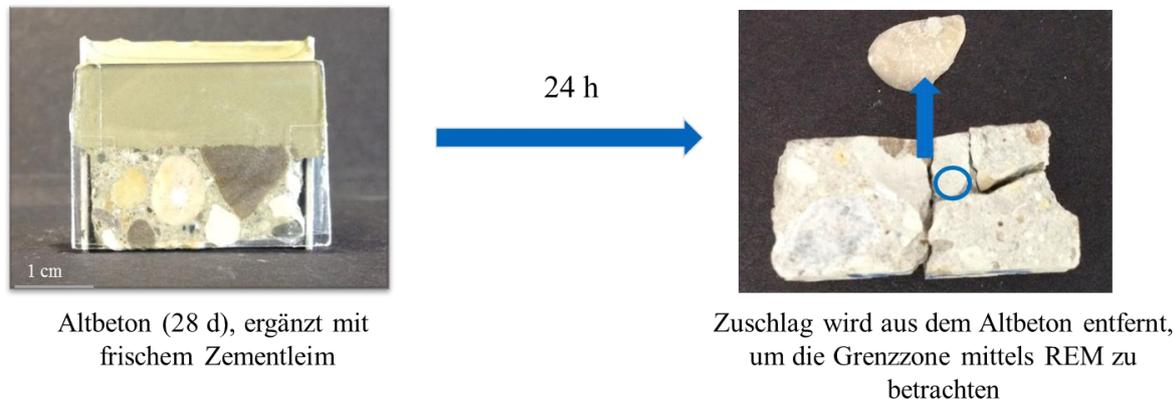
Dazu wurde eine geringe Menge der frisch synthetisierten Interkalate nach dem Waschen in Reinstwasser suspendiert und mittels Ultraschall dispergiert. Anschließend wurde ein Tropfen der Lösung auf ein Kohlenstoffklebeband auf einem Aluminiumprobenträger aufgebracht und getrocknet.

### b) Einfluss der Alginat auf die Hydratation

Um die entstehenden Hydratphasen des Aluminat-Zements bei Zusatz von Alginaten zu beobachten, wurden die gemörserten Proben aus **Kapitel 3.2.7.** untersucht. Dazu wurde auf einem Aluminiumprobenträger ein Tropfen „Leitender Kohlenstofflösung“ (PlanoCarbon, Plano GmbH, Wetzlar / Deutschland) aufgetragen, vorsichtig die Probe darauf gestreut und getrocknet. Die Aufnahmen wurden unter Hochvakuumbedingungen bei 5 kV und einem Neigungswinkel von 20 ° aufgenommen.

### c) Untersuchung des Grenzbereichs mittels REM

Die im Grenzbereich zwischen Zementstein und Zuschlagskorn des Altbetons gebildeten Hydratphasen wurden mittels REM betrachtet. Es wurden Probekörper durch Verkleben von Alt- und Neubeton (Zusammensetzung siehe **Kapitel 3.4.**) hergestellt und 24 h bei 23 °C hydratisiert. Anschließend wurden die Proben vertikal gebrochen und ein Zuschlagskorn aus der Zementsteinmatrix des Altbetons entfernt (**Abbildung 3-8**). Die Aufnahmen der dann freigelegten Übergangszone erfolgten an einem Rasterelektronenmikroskop unter Hochvakuum-Bedingungen ( $10^{-6}$  Torr; 15 kV).



**Abbildung 3-8:** Probenpräparation für REM-Untersuchung der Grenzzone (blauer Kreis: Aufnahmebereich)

### 3.2.10 Total Organic Carbon Methode

Der organische Kohlenstoffgehalt einer flüssigen Polymerprobe kann indirekt über die Total Organic Carbon (TOC)-Methode bestimmt werden. Die Messung wurde an einem Elementar High TOC II (Hanau / Deutschland) durchgeführt.

Zuerst wird durch Einleiten von Salzsäure der anorganische Kohlenstoff (TIC) als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben und im NDIR-Detektor gemessen. Anschließend wird eine Probe ohne Einleiten von Salzsäure injiziert und gemessen, um den Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) zu erhalten. Aus der Differenz zwischen TC und TIC wird der TOC berechnet. Die Bestimmung erfolgt durch Oxidation des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid mittels eines katalysierten Hochtemperaturprozesses bei 1.065°C. Das entstandene Kohlenstoffdioxid wird getrocknet und in einer NDIR (Non-Dispersive-Infrared)-Zelle detektiert. Über eine Kalibrierung wird der gemessene Wert in den entsprechenden Kohlenstoffgehalt umgerechnet. Als Trägergas für die Verbrennung der wässrigen Proben wird synthetische Luft (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisch ohne CO<sub>2</sub>) verwendet.

a) Desorption von Polysacchariden

Durch das mehrmalige Waschen der Interkalate werden die auf der Oberfläche adsorbierten Polysaccharide entfernt und mit Hilfe der TOC-Methode in Lösung quantitativ bestimmt. Dazu wurden 0,04 g des Interkalats mit 3 g Reinstwasser (pro Waschgang), aufgeteilt in 2 Eppendorf Caps, für eine Minute auf einem Vortex Schüttler (VWR International, Darmstadt / Deutschland) gemischt und anschließend bei 14.680 rpm (Eppendorf Mikrozentrifuge 5424, Hamburg / Deutschland) für 10 Minuten zentrifugiert. Die erhaltenen Zentrifugate wurden vereinigt und mit Reinstwasser verdünnt. Die Probelösungen wurden mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, um gelöstes CO<sub>2</sub> zu entfernen. Anschließend wurde der TOC-Gehalt bestimmt. Der Rückstand wurde wieder mit Reinstwasser versetzt, der Waschvorgang wiederholt und eine Probe für die TOC-Bestimmung präpariert. Insgesamt wurde der Vorgang achtmal wiederholt.

b) Messung der Fließmitteladsorption

Bei Adsorptionsmessungen an Bindemitteln wurde der Gehalt an organischem Kohlenstoff in dem aus der Suspension gewonnenen Zentrifugat bestimmt. Der dadurch gewonnene Wert stellt die nicht-adsorbierte, in Lösung verbliebene Menge an Kohlenstoff des Polycarboxylats in der Suspension dar. Durch Vermessen von Referenzlösungen mit gleicher Dosierung kann anschließend der Adsorptionsgrad (in %) und schließlich die adsorbierte Menge (in mg Polymer / g Bindemittel) berechnet werden.

Die Adsorptionsmessungen wurden mit den beiden Fließmitteln Woerment FM794 (30,64 M.-%) und Melcret 500F an den Zementen CEM I 42,5 R (Märker) und CEM I 42,5 R-HS (Schwenk) durchgeführt.

Von den Polymeren wurden Stammlösungen von 0,02; 0,05; 0,1; 0,4; 0,7; 1 und 1,5 M-% bwoc hergestellt. Für die Messung wurden in 50 mL Zentrifugenröhrchen 16 g des Zements mit 8,16 mL ( $w/z = 0,51$ ) der jeweiligen Polymerlösung versetzt. Die entstandene Suspension wurde auf einem Vortex Schüttler für 2 Minuten gemischt und anschließend für 10 Minuten bei 8.500 rpm (Heraeus Biofuge Primo R, Waltham / USA) zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde abgenommen, mittels eines  $0,2 \mu\text{m}$  Spritzenvorsatzfilters filtriert und anschließend um den Faktor 15 mit Reinstwasser verdünnt. Um das gelöste  $\text{CO}_2$  zu entfernen, wurden die Proben ebenfalls mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt und dann der TOC-Gehalt bestimmt. Um den TOC-Wert der ursprünglichen Polymerlösungen (Referenzwert) zu erhalten, wurden diese analog ohne den Zusatz von Zement vermessen. Anhand der Differenz zwischen dem TOC-Gehalt der Referenzprobe und dem der dazugehörigen Probe im Zementleim konnte die adsorbierte Menge berechnet werden.

### 3.2.11 Infrarot-Spektroskopie

Anhand der Absorptionsbanden im IR-Spektrum einer Interkalatprobe kann festgestellt werden, ob das Biopolymer in die anorganische Schichtstruktur eingebaut wurde. Zudem können über die Verschiebung charakteristischer Banden Rückschlüsse auf eine mögliche Wechselwirkung zwischen Biopolymer und anorganischer Schicht getroffen werden. Die IR-Spektren wurden an einem ATR-FTIR-Spektrometer (Vertex 70, Bruker Optics, Karlsruhe / Deutschland) durchgeführt. Die Transmission wurde auf einer Diamant-ATR-Kristall-Zelle aufgenommen (MPV-Pro, Harrich Scientific Products, Pleasantville / USA). Hierzu wurden ca. 100 mg Probe auf die Diamantfläche aufgetragen und mit einem Stempel angedrückt. Die Aufnahme (64 Scans) erfolgte im Bereich von  $4.000$  bis  $350 \text{ cm}^{-1}$  und einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.12 Isotherme Wärmekalorimetrie

Mittels der isothermen Wärmekalorimetrie kann der Verlauf der Wärmeentwicklung bei der Hydratation von Zement verfolgt werden. Die Messungen wurden an einem TAM Air-Gerät (Thermometric, Järfälla / Schweden) mit 8 Probenkanälen durchgeführt.

Der Zement wurde in separate Gefäße eingewogen. In den Probengläschen wurden die Alginat (zwischen 0,25 – 2,5 % bwoc) in der entsprechenden Menge Reinstwasser vorgelöst. Nach Zugabe des Zements zu der Lösung wird das Gläschen fest verschlossen und für eine Minute auf einem Vortex Schüttler gemischt. Anschließend wird die Probe in dem Probenkanal bei

20 °C platziert und die Wärmeentwicklung über die Zeit aufgenommen. Die Datenaufnahme erfolgt mittels der TAM Air Assistant Software. Als Referenz wurde bei jedem Messdurchgang reiner Zementleim mitgemessen.

### **3.2.13 Atomabsorptionsspektrometrie**

Die zeitliche Entwicklung der Kationenkonzentration in einer Zementporenlösung kann mittels der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (Perkin Elmer 1100 B, Überlingen / Deutschland) bestimmt werden.

Zur Probenvorbereitung wurden 200 g Aluminat-Zement mit der entsprechenden Menge Wasser und 0,25 % bwoc Alginat (MC73 und MC43) in einer Porzellankasserolle angemischt und in 8 Zentrifugenröhrchen überführt. Diese wurden zu den Zeitpunkten  $t = 0, 20, 40, 60, 90, 120, 150$  und 180 Minuten zentrifugiert und das Zentrifugat verdünnt (1:20). Zudem wurden die Proben mit verdünnter Salzsäure angesäuert, um das Ausfallen von  $\text{CaCO}_3$  zu vermeiden. Um den Einfluss der Alginat zu sehen, wurden Referenzproben ohne Alginat hergestellt.

### **3.2.14 Festigkeitsuntersuchungen**

Anhand von Biegezug- und Druckfestigkeitsmessungen wurde der Einfluss von  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDHs auf die mechanischen Eigenschaften von erhärteten Mörtelproben bestimmt. Analog zu DIN EN 196 T1 [190] wurden Mörtelprismen (40 mm x 40 mm x 160 mm) angefertigt. Die Prismen wurden einen Tag bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit > 90 % und nach dem Ausschalen bei 20 °C unter Wasser gelagert. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten wurden nach 3 und 7 Tagen gemäß der DIN-Norm DIN EN 196 T1 bestimmt [190]. Es wurden immer drei Prismen getestet und der Mittelwert berechnet.

### **3.2.15 Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie und Dämpfung**

Die Partikelgrößenverteilung wurde an einem Lasergranulometer CILAS 1064 (Quantachrome, Odelzhausen / Deutschland) durchgeführt. Dazu wurde die pulverförmige Probe zunächst in Isopropanol suspendiert. Mit Ultraschall wurde eine vollständige Dispergierung der Teilchen erreicht. Die Suspension wurde dreimal vermessen.

Die Partikelgrößenverteilung an realen Systemen wurde mittels Dämpfung an einem DT 100 (Quantachrome, Odelzhausen / Deutschland) bestimmt. Diese Methode beruht darauf, dass der

eingekoppelte Ultraschall durch die Partikel abgeschwächt und am Schallempfänger aufgenommen wird. Dabei hängt die Abschwächung von der Partikelgrößenverteilung ab. Hierzu wurden 300 g Zement mit 153 g Reinstwasser ( $w/z = 0,51$ ) in einer Porzellankasserolle mit bzw. ohne Fließmittel (Melcret 500F 0,23 % bwoc, Woerment FM794 0,11 % bwoc) angemischt. Anschließend wird der Zementleim in die Messzelle überführt und mittels einer Peristaltikpumpe bei 120 rpm durch die Messzelle gepumpt.

### 3.3 Charakterisierung der Zemente

#### 3.3.1 Calciumaluminat-Zemente

Die Untersuchungen mit den Polysacchariden und deren Interkalationsverbindungen wurde an zwei verschiedenen Aluminat-Zementen durchgeführt. Zum einen ein grauer,  $Al_2O_3$ -armer Zement (Kerneos "Ciment Fondu") und zum anderen einem  $Al_2O_3$ -reichen Zement (Kerneos "Ternal White"). **Tabelle 3-4** zeigt die oxidische Zusammensetzung und die charakteristischen Eigenschaften der Calciumaluminat-Zemente, die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurden.

**Tabelle 3-4:** Oxidgehalte und charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Aluminat-Zemente

Oxidgehalt [Gew.-%]	"Ciment Fondu" (Kerneos 2013)	"Ternal White" (Kerneos 2014)
$Al_2O_3$	40,8	70,6
CaO	35,2	28,5
$Fe_2O_3$	15,7	0,06
$SiO_2$	4,4	0,3
$TiO_2$	1,8	0,01
MgO	0,4	
$Na_2O$	0,2	0,2
$SO_3$	0,05	0,03
Glühverlust	1,03	0,29
Dichte [ $g/cm^3$ ]	3,21	2,94
spezifische Oberfläche, Blaine [ $cm^2/g$ ]	3.780	4.441
$d_{50}$ – Wert [ $\mu m$ ]	19,8	8,6

### 3.3.2 Portland-Zemente

Für das Projekt „Einfluss von Fließmitteln auf den Beton-Beton-Haftverbund“ wurden zwei CEM I 42,5 R – Zemente verwendet, die sich im Wesentlichen im C<sub>3</sub>A-Gehalt unterschieden. Ihre Phasenzusammensetzung und charakteristischen Eigenschaften sind in **Tabelle 3-5** aufgeführt.

**Tabelle 3-5:** Phasenzusammensetzung (Q-XRD, Rietveld) und charakteristische Eigenschaften der verwendeten CEM I 42,5 R - Zemente

Phasenanteil [Gew.-%] bzw. Eigenschaft	CEM I 42,5 R (Märker 2008)	CEM I 42,5 R-HS (Schwenk 2008)
Alit	61,7	46,4
Belit	13,6	25,4
C <sub>3</sub> A <sub>c</sub>	4,7	0,6
C <sub>3</sub> A <sub>o</sub>	2,4	0,9
C <sub>4</sub> AF	10,2	20,0
Gips	0,8	0,0
Halbhydrat	0,8	0,0
Anhydrit	1,3	2,9
Freikalk (CaO)	0,9	1,0
Glühverlust	0,3	2,2
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,15	3,26
spezifische Oberfläche, Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	3.560	3.890
d <sub>50</sub> – Wert [µm]	17,5	9,1

### 3.4 Zusammensetzung der Probenkörper aus Zement und Beton

Als Neu- und Altbeton wurden vereinfachte Modellsysteme verwendet. In **Tabelle 3-6** ist die Zusammensetzung des Altbetonprobenkörper, welche für einen Monat gealtert wurden, aufgeführt. Diese wurden in den REM-Untersuchungen verwendet.

**Tabelle 3-6:** Zusammensetzung des Modellaltbetons

Zement		Zuschlag			Wasser	
Art	Gehalt [kg/m <sup>3</sup> ]	0/4 [kg/m <sup>3</sup> ]	4/8 [kg/m <sup>3</sup> ]	8/16 [kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	w/z-Wert
CEM I 42.5 R	301,5	894	447	573	181	0,6

Für die Penetrationsversuche wurden als Altbeton ohne Zuschlag Platten (15 x 15 cm) analog der obigen Rezeptur hergestellt. In den frischen Zementleim wurden einzelne Zuschlagskörner (Durchmesser ca. 2 cm) eingebettet und für einen Monat bei einer relativen Feuchtigkeit von 60 % und 23 °C gealtert. Mittels einer Diamantsäge wurden die Platten so geteilt, dass ein definierter Querschnitt der eingebetteten Zuschläge erhalten wurde.

Als Modell für den Neubeton wurde für die REM-Untersuchungen Zementleim (w/z = 0,51) auf Altbetonproben aufgebracht. Unabhängig von der Zementart betrug die Fließmitteldosierung für Melcret 500F 0,23 % bwoc und für Woerment FM794 0,11 % bwoc. Der Zementleim wurde ca. 1 cm dick auf dem Altbetonstück appliziert.

### 3.5 Verwendete Chemikalien

In **Tabelle 3-7** sind die Chemikalien aufgeführt, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden.

**Tabelle 3-7:** Verwendete Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Formel</b>	<b>Hersteller</b>
Zinknitrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Aluminiumnitrat	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	Merck
Welan Gum (batch no.: W071108)	siehe <b>2.3.1</b>	Hebei Xinhe Biochemical Co., LTD.
$\lambda$ -Carrageenan	siehe <b>2.3.2</b>	Sigma Aldrich
Calciumchlorid	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Natriumnitrat	$\text{NaNO}_3$	Merck
Woerment <sup>®</sup> FM794	siehe <b>2.2.4</b>	Degussa
Melcret <sup>®</sup> 500 F	siehe <b>2.2.3</b>	BASF

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Die vorliegende Arbeit umfasst drei unterschiedliche Themenbereiche. Im ersten Teil wurden Exo-Polysaccharid-LDHs mittels Copräzipitation synthetisiert. Die erhaltenen Interkalate wurden mittels XRD, SAXS und Elementaranalyse charakterisiert. Die Wechselwirkung der Polysaccharide mit der anorganischen Schicht wurde über Infrarotspektroskopie und Festkörper-NMR untersucht. Der Einfluss dieser LDHs auf zementäre Systeme wurde im zweiten Teil durch Wärmeflusskalorimetrie, Mörteltests und Rasterelektronenmikroskopie genauer betrachtet. Daraus ergaben sich auch Untersuchungen zu Wechselwirkungen der reinen Alginat mit den Aluminat-Zementen. Das Zn<sub>2</sub>Al-Welan Gum-LDH wurde synthetisiert, um dessen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung von Mörtelprüfkörpern zu untersuchen.

Der dritte Teil befasst sich mit dem Einfluss von Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Neu- und Altbeton. Darum wurden die verwendeten Fließmittel bezüglich ihrer anionischen Ladungsmenge und ihres Einflusses auf die Oberflächenspannung charakterisiert. Anschließend wurde untersucht, inwieweit die Fließmittel die Partikelverteilung der Zemente beeinflussen. Mittels der zeitlichen Volumenabnahme der Zementporenlösung auf Zementstein und auf der Grenzfläche zwischen Zementstein und Zuschlagskorn wurde deren Penetrationsverhalten untersucht. Zuletzt wurde dieser Grenzbereich mittels REM genauer betrachtet, um die gebildeten Hydratphasen zu quantifizieren.

### 4.1 Synthese und Eigenschaften von Exo-Polysaccharid-LDHs

#### 4.1.1 Charakterisierung der Exo-Polysaccharide

Die verwendeten Alginat wurden vom Lehrstuhl für biogene Rohstoffe synthetisiert oder kommerziell erworben und mittels Circular dichroismus (CD)-Spektroskopie und GPC charakterisiert. Für sie und die Industrieprodukte Welan Gum und  $\lambda$ -Carrageenan wurden die anionischen Ladungsmengen bestimmt.

##### a) Alginat

Die Varianten MA973 und MD955 wurden über Fermentation von *Azotobacter vinelandii* produziert. MEP82 wurde über Epimerisierung *in vitro* der deacetylierten Variante von MA973 gewonnen. Eine genauere Beschreibung der Synthese ist in [172] dargestellt. Der Grad der

Acetylierung von MA973 liegt zwischen 4 – 6 %. Die Verhältnisse von Mannuron- zu Guluronsäure aller Alginat wurde über CD-Spektroskopie analog zu *Donati et al.* bestimmt [122]. Die erhaltenen Werte sowie ihre Molmassen sind in **Tabelle 4-1** aufgeführt.

**Tabelle 4-1:** M/G-Verhältnis ermittelt über CD-Spektroskopie und Molmassen der Alginat

<b>Alginat</b>	<b>M</b> [%]	<b>G</b> [%]	<b>M<sub>w</sub></b> [Da]
MA973	97	3	169.910
OM100	100	0	< 5.000
MD955	95	5	328.935
MEP82	82	18	~ 170.000
MC73	73	27	1.875.233
MC43	43	57	626.907

Die Alginat, beginnend bei der Oligomannuronsäure OM100 bis zum algenbasierten industriellen Produkt MC43, besitzen einen abnehmenden Anteil an Mannuronsäure. Das MA973 besitzt ähnlich wie MD955 einen geringen Guluronsäureanteil und ist zudem an den Hydroxylgruppen an Position 2 oder 3 acetyliert. Ihre Molmasse liegt im Bereich von 5 – 600 kDa, nur das industrielle Alginat MC73 besitzt eine sehr hohe Molmasse von ca. 1.900 kDa. Welchen Einfluss die unterschiedlichen M/G-Verhältnisse und Molmassen auf die Interkalation haben, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Die anionische Ladungsmenge gibt einen ersten Hinweis auf das Interkalationsverhalten der Alginat [24]. Sie resultiert nur aus den Carboxylatgruppen, die für das Gegenpolymer (Poly(DADMAC)) zugänglich sind. Dabei besitzt jede Monomereinheit eine anionische Ladung.

Aus **Abbildung 4-1** ist erkennbar, dass alle Alginat eine sehr hohe Ladungsmenge bei pH = 9 besitzen, was vermuten lässt, dass diese mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen den anorganischen Schichten eingelagert werden. OM100 zeigte die höchste anionische Ladungsmenge mit 5.575 µeq/g. Der Einfluss der partiellen Acetylierung bei dem Alginat MA973 ist in der geringen Ladungsmenge (2.866 µeq/g) widerspiegelt. Dies kann mit der Abschirmung der Carboxylatgruppen durch die Acetylgruppen begründet werden.

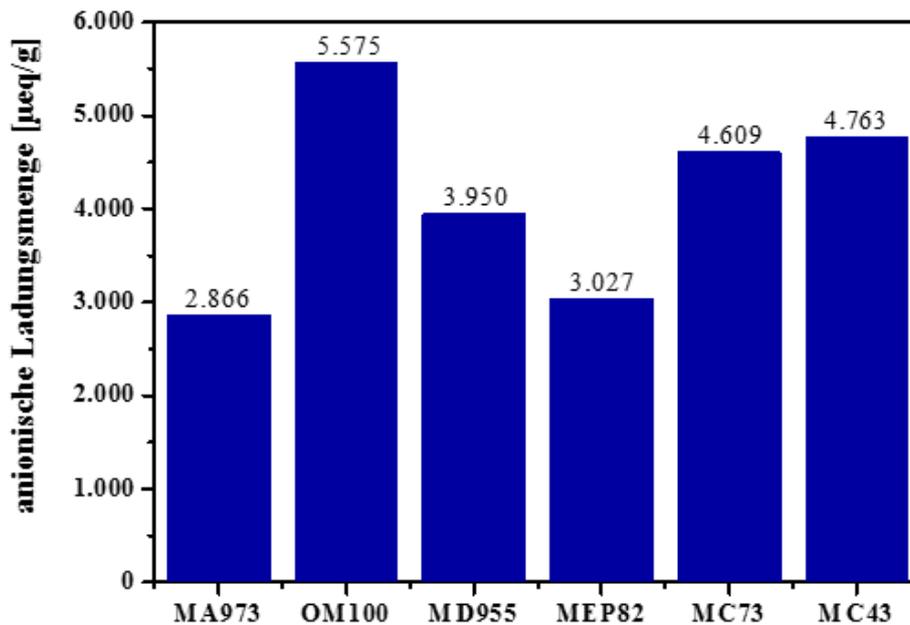


Abbildung 4-1: Anionische Ladungsmenge der verwendeten Alginat bei pH = 9

#### b) Welan Gum und $\lambda$ -Carrageenan

Welan Gum und  $\lambda$ -Carrageenan sind kommerzielle Produkte und wurden ohne Aufreinigung verwendet. Die Molmasse von Welan Gum beträgt 395 kDa, für  $\lambda$ -Carrageenan konnte diese nicht zuverlässig bestimmt werden. Die anionische Ladungsmenge (Abbildung 4-2) ist für Welan Gum deutlich geringer mit 726 µeq/g. Die Ladung des  $\lambda$ -Carrageenans resultiert aus den drei Sulfatgruppen (Abbildung 2-23) pro Monomereinheit und ist mit der der Alginat (2.138 µeq/g) vergleichbar. Dies lässt auf ein positives Interkalationsverhalten schließen.

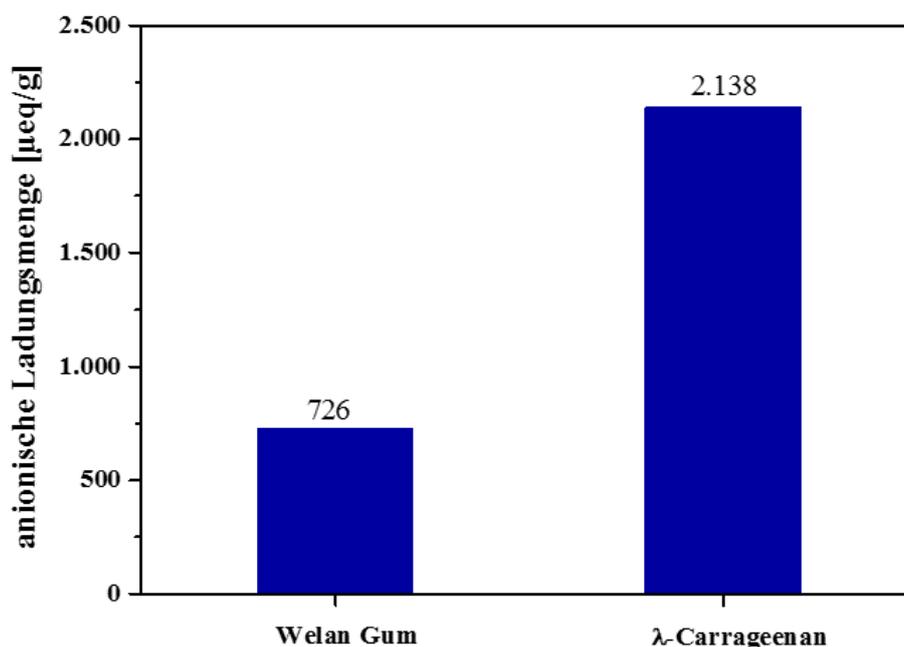


Abbildung 4-2: Anionische Ladungsmenge von Welan Gum und  $\lambda$ -Carrageenan bei pH = 9

### 4.1.2 Interkalation von Exo-Polysacchariden in LDHs

Für die Interkalation wurde die Copräzipitationsmethode gewählt, welche sich besonders für hochmolekulare Polymere eignet. In vielen vorausgegangenen Arbeiten ist die Interkalation von Biopolymeren in  $Zn_2Al$ -LDH Strukturen beschrieben [6, 10, 23, 24, 153, 154]. In dieser Arbeit wurde zum einen der Einfluss unterschiedlicher M/G-Verhältnisse verschiedener Alginat für die Interkalation in die  $Zn_2Al$ -Zwischenschichten und zum anderen der Einfluss anderer Ankergruppen untersucht.

#### a) Charakterisierung

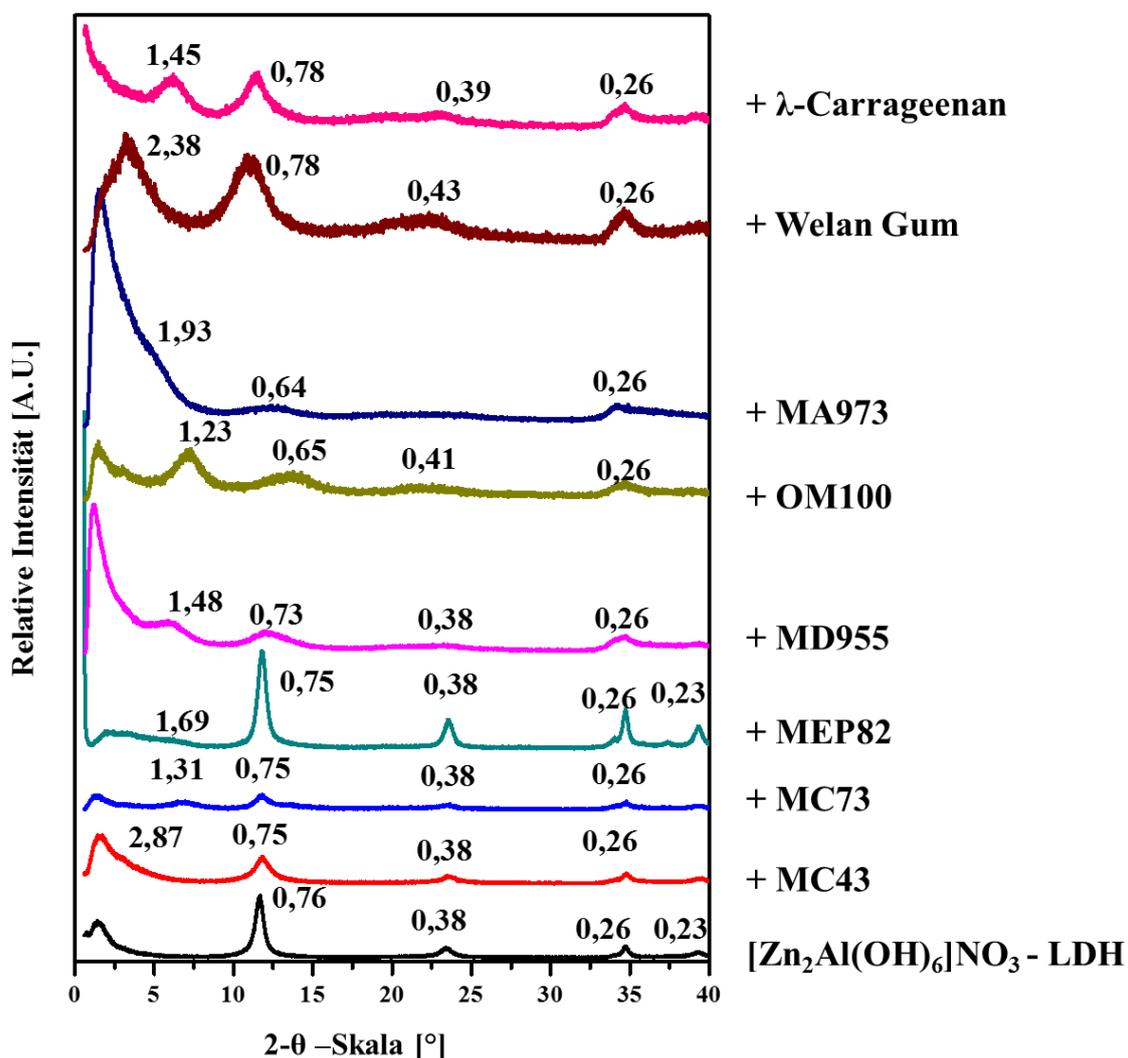
Die synthetisierten Interkalate wurden mittels XRD, WAXS, SAXS, Elementaranalyse, FT-IR, Thermogravimetrie und REM charakterisiert. Zudem wurde die Menge an Polymer, welche physisch auf der Oberfläche adsorbiert ist, bestimmt.

Die Röntgendiffraktometrie gibt einen ersten Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Interkalation der EPS. Die Diffraktogramme des reinen  $Zn_2Al$ - $NO_3$ -LDH ebenso wie die der Copräzipitationsprodukte in Anwesenheit der Biopolymere sind in **Abbildung 4-3** dargestellt. Es zeigte sich, dass alle EPS erfolgreich in die LDH-Struktur interkaliert wurden, da sich der Schichtabstand ( $d_{001}$ ) vergrößert. Die d-Werte wurden aus den  $001$  Reflexen erhalten und sind in **Tabelle 4-2** aufgeführt.

**Tabelle 4-2:** Schichtabstand ( $d_{001}$ ) für die Copräzipitate von verschiedenen Biopolymeren und Zn/Al-Nitrat, bestimmt mittels XRD

interkaliertes Biopolymer	d-Wert [nm]
$\lambda$ -Carrageenan	1,45
Welan Gum	2,38
MA973	1,93
OM100	1,23
MD955	1,48
MEP82	1,69
MC73	1,31
MC43	2,87

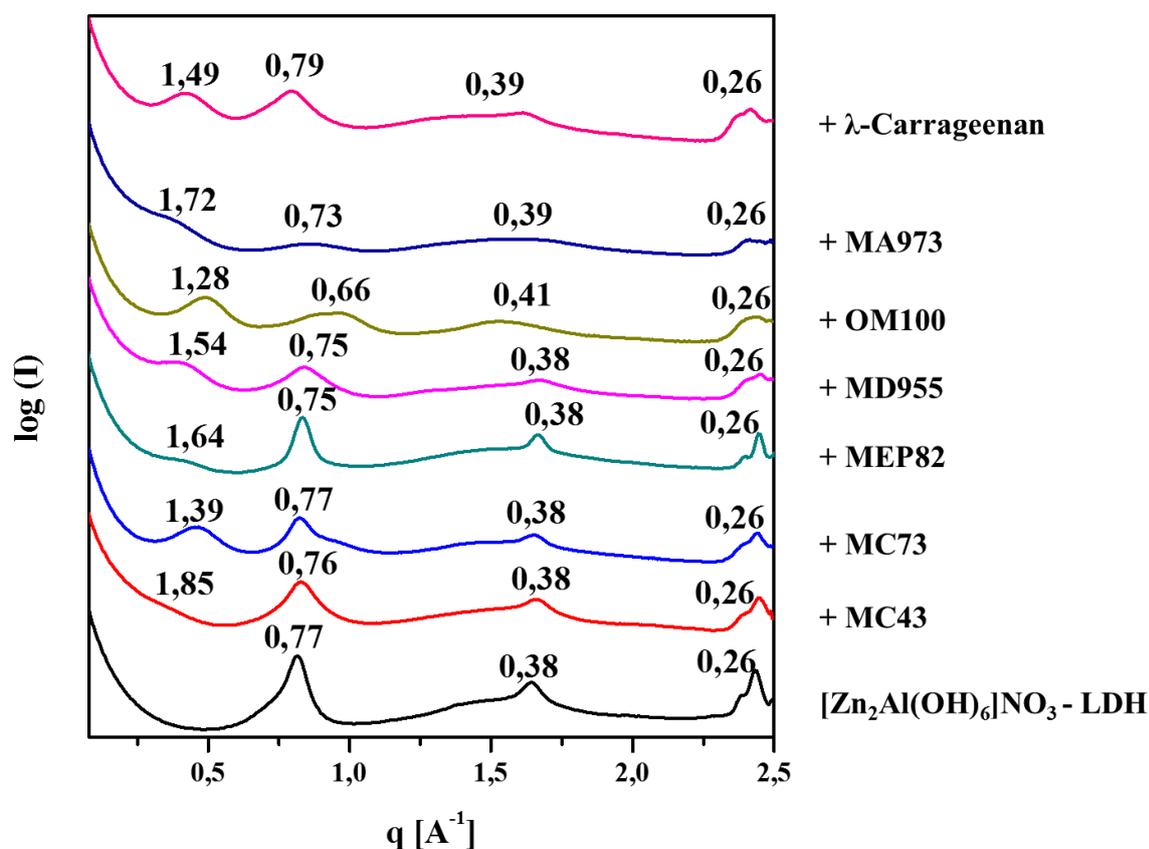
Bei niedrigen  $2\theta$ -Winkeln zeigten alle Interkalate breite Reflexe, was auf eine schlechte Kristallinität und eine geringe strukturelle Ordnung hinweist. Zudem werden Reflexe beobachtet, die dem  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ -LDH zuzuordnen sind, welches als Nebenprodukt gebildet wird. Die Genauigkeit der Röntgenreflexe bei niedrigen  $2\theta$ -Winkeln kann gering sein, da sie z.B. von der Kristallinität der Probe abhängt [191]. Daher wurden WAXS-Messungen durchgeführt, um die XRD-Daten zu verifizieren. Bei den XRD-Messungen ist aber bereits ein Einfluss der verschiedenen M/G-Verhältnisse der Alginate auf die Schichtdicke der LDHs zu erkennen.



**Abbildung 4-3:** Röntgendiffraktogramme von reinem  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3$ -LDH und der Reaktionsprodukte von verschiedenen Biopolymeren mit Zn/Al-Nitrat ( $d_{001}$  Werte in nm)

**Abbildung 4-4** zeigt die Diffraktogramme aus der WAXS-Messung des reinen  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH und der Reaktionsprodukte zwischen verschiedenen Biopolymeren und Zn/Al-Nitrat und die daraus berechneten d-Werte.  $\lambda$ -Carrageenan besitzt ähnlich wie bei

der XRD-Messung einen Schichtabstand von 1,45 nm. Für die Alginat wurde beobachtet, dass mit steigendem Guluronsäure-Anteil der Schichtabstand steigt. Das LDH mit Oligomannuronsäure weist einen Schichtabstand von 1,28 nm auf. Wird der Anteil von Guluronsäure auf 5 M.-% (MD955) erhöht, steigt der Abstand auf 1,54 nm, was mit dem höheren sterischen Anspruch der Guluronsäure erklärt werden kann. Steigt der G-Anteil weiter, so vergrößern sich auch die Schichtabstände auf 1,64 nm für MEP82 (18 M.-% Guluronsäure) und 1,85 nm für MC43 (57 M.-% Guluronsäure). Ausnahmen bilden die Interkalate mit MC73 und MA973. Mit 27 M.-% Guluronsäure sollte das  $Zn_2Al$ -MC73-LDH im Bereich von 1,65 – 1,85 nm liegen, es wurde aber ein d-Wert von 1,39 nm gefunden, was eher für einen hohen Mannuronsäure-Anteil spricht. Grund für diese Ausnahme könnte die hohe Molmasse von ~ 1,9 Millionen Dalton sein, wodurch nur noch kleine Teile des Alginats interkaliert werden können. Für die Probe mit MA973 (3 M.-% Guluronsäure) wurde ein d-Wert von 1,72 nm berechnet. Diese Schichtaufweitung kann mit der partiellen Acetylierung des Alginats zusammenhängen. Prinzipiell bestätigen die Werte der WAXS-Messungen die der Röntgendiffraktometrie, mit Ausnahme von MC43 und MA973.



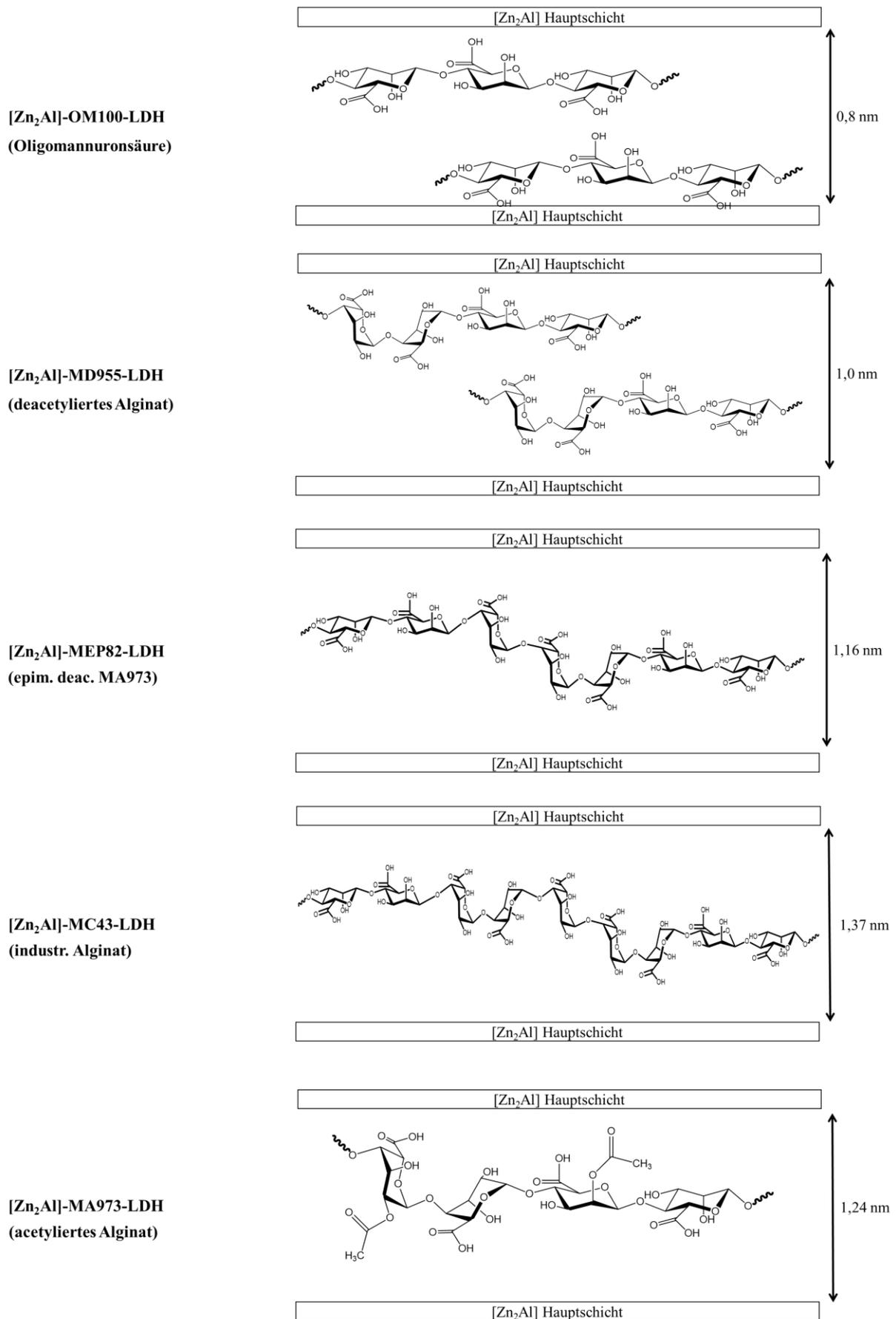
**Abbildung 4-4:** WAXS-Diffraktogramme von reinem  $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH und der Reaktionsprodukte zwischen verschiedenen Biopolymeren und Zn/Al-Nitrat ( $d_{001}$  Werte in nm)

Ausgehend von einer Dicke der anorganischen Schicht von 0,48 nm kann der Zwischenschichtabstand für die Zn<sub>2</sub>Al-EPS-LDHs durch Subtraktion der Dicke der anorganischen Schicht von den oberen d-Werten berechnet werden.

Aus **Tabelle 4-3** ist ersichtlich, dass der Anteil an Guronsäure im Alginat einen Einfluss auf den Zwischenschichtabstand hat: Mit Erhöhung des Guronsäuregehalts nimmt der Zwischenschichtabstand zu. Basierend auf dem maximalen Abstand der Moleküle (OH zu H Gruppe) von 0,47 nm für Mannuronsäure und 0,62 nm für Guronsäure kann die Konformation der Alginat in der Zn<sub>2</sub>Al-Struktur ermittelt werden. Die Ergebnisse der Berechnungen für die Alginat OM100, MD955, MEP82, MC43 und MA973 sind in **Abbildung 4-5** dargestellt. Für OM100 wurde nahezu der zweifache Abstand (0,8 nm) von Mannuronsäure beobachtet. Daher kann eine Doppelschicht von zwei Oligomannuronsäuren, die untereinander mittels Wasserstoffbrücken verbunden sind, angenommen werden. Bei der Interkalation von MD955 (5 M.-% G) vergrößert sich der Abstand der anorganischen Schichten auf 1 nm, was durch die gestaffelte Doppelschicht des Alginats hervorgerufen wird. Für die Alginat MEP82 und MC43 (18 M.-% und 57 M.-% G) führt die gewinkelte Konformation (zweistufige Treppe) der Guronsäure innerhalb des Polysaccharids dazu, dass sich der Zwischenschichtabstand auf die doppelte Höhe der Guronsäure vergrößert. Die Acetylierung der Hydroxylgruppen in MA973 sorgt dafür, dass die Polymerkette gestreckt wird. Zusätzlich wird der Abstand durch die eingeführten Methylgruppen auf 1,24 nm vergrößert.

**Tabelle 4-3:**  $d_{00l}$  Werte (WAXS) und berechneter Zwischenschichtabstand für die Copräzipitate von verschiedenen Biopolymeren und Zn/Al-Nitrat

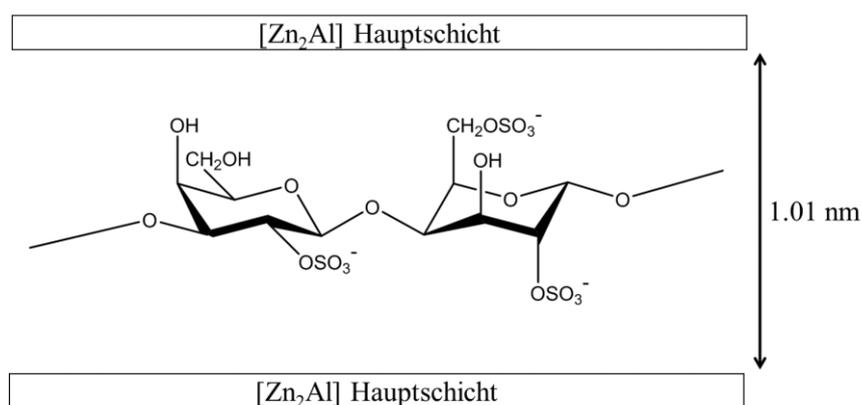
Biopolymer	d-Wert [nm]	Zwischenschichtabstand [nm]
λ-Carrageenan	1,49	1,01
MA973	1,72	1,24
OM100	1,28	0,80
MD955	1,54	1,00
MEP82	1,64	1,16
MC73	1,39	0,91
MC43	1,85	1,37



**Abbildung 4-5:** Schematische Darstellung der molekularen Anordnung der Alginate OM100, MD955, MEP82, MC43 und MA973 nach Interkalation in das Zn<sub>2</sub>Al-LDH Gerüst

Wie bereits erwähnt ist der Zwischenschichtabstand von MC73 mit 0,91 nm eine Ausnahme. Dies hängt mit der sehr großen Molmasse von nahezu 1,9 Mio Da zusammen. Das Alginat wird nicht mehr vollständig interkaliert, sondern nur zu einem kleinen Teil. Auf Grund des Schichtabstands kann vermutet werden, dass z.B. nur zwei lineare Mannuronsäurereste übereinander interkaliert werden.

Für  $\lambda$ -Carrageenan wurde ein maximaler Abstand von 0,9 nm zwischen den beiden Sulfatgruppen ermittelt. Daraus ist ersichtlich, dass das Carrageenan in nur einer Schicht eingebaut wird (**Abbildung 4-6**).



**Abbildung 4-6:** Schematische Darstellung der molekularen Anordnung von  $\lambda$ -Carrageenan nach Interkalation in das  $Zn_2Al$ -LDH-Gerüst

Das Auftreten des Reflexes bei einem d-Wert von 0,77 nm in allen WAXS Diagrammen bestätigt, dass  $Zn_2Al-NO_3$ -LDH als Nebenprodukt entsteht. Der d-Wert für den (003) Reflex bei  $\sim 0,39^\circ 2\theta$  kann dem Wasser, das noch in dem LDH gebunden ist, zugeordnet werden. Durch den niedrigen Wassergehalt des  $Zn_2Al-NO_3$ -LDHs werden niedrigere d-Werte als erwartet festgestellt. Die Abhängigkeit der Schichtabstände von LDHs von ihrem Wassergehalt wurde in der Literatur bereits mehrfach berichtet [192, 193]. Mittels IR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass es sich um das  $Zn_2Al-NO_3$ -LDH handelt, da eine signifikante Bande bei  $\sim 1.360\text{ cm}^{-1}$  auftritt [153]. Die IR-Spektren der einzelnen Copräzipitationsprodukte werden in **Abschnitt c)** näher betrachtet. Sowohl in den XRD als auch in den WAXS Diffraktogrammen können die (110) Reflexe der anorganischen LDH Struktur bei  $34^\circ 2\theta$  beobachtet werden. Sie zeigen eine sehr geringe Intensität.

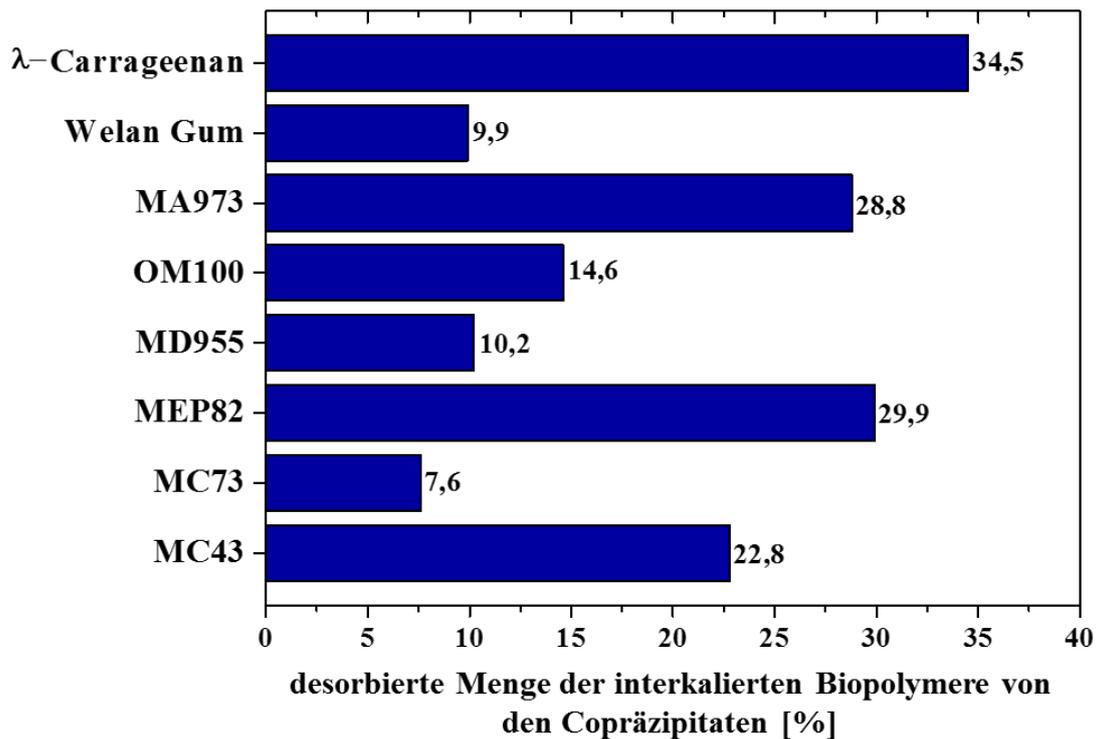
Eine Elementaranalyse der Copräzipitationsprodukte wurde durchgeführt und der Biopolymer-Gehalt im LDH bestimmt (**Tabelle 4-4**). Die Kohlenstoffanalyse zeigt, dass eine erhebliche

Menge (~ 32 – 47 Gew.-%) der Biopolymere in den LDHs vorhanden ist. Bei allen Produkten zeigte die Analyse des Stickstoffgehalts, dass stets auch etwas  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$  als Nebenprodukt gebildet wurde.

**Tabelle 4-4:** Chemische Analyse der Reaktionsprodukte aus der Copräzipitation von Zn/Al-Nitrat mit verschiedenen Biopolymeren (Al/Zn *via* ICP/AES; Biopolymergehalt aus CHNS-Analyse)

Biopolymer	Zn [%]	Al [%]	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Zn/Al Verhältnis	Biopolymer in LDH [Gew.-%]	H <sub>2</sub> O [Gew.-%]
$\lambda$ -Carrageenan	30,7	7,0	6,4	3,2	1,4	2,2	1,81	47,4	3,8
Welan Gum	26,9	6,1	13,3	3,9	2,0	-	1,82	32,4	4,9
MA973	32,4	6,9	7,3	3,2	0,2	-	1,94	35,9	4,0
OM100	28,1	5,9	11,0	3,5	0,1	-	1,97	36,8	6,1
MD955	28,8	6,6	10,2	3,5	0,2	-	1,80	35,8	5,5
MEP82	26,8	5,7	11,5	3,6	0,2	-	1,94	32,5	6,2
MC73	27,6	6,3	10,7	3,3	0,4	-	1,89	36,8	2,0
MC43	23,4	5,1	9,6	3,3	0,1	-	1,89	36,7	7,2

Die Menge an physikalisch adsorbiertem Biopolymer auf der LDH-Oberfläche wurde bestimmt, indem die Copräzipitationsprodukte mehrmals mit Wasser gewaschen und das Waschwasser mittels der TOC-Methode auf den Gehalt an desorbierten Biopolymeren untersucht wurde (**Abbildung 4-7**). Es zeigte sich, dass die Biopolymere nicht nur interkalieren, sondern auch physikalisch an der Oberfläche adsorbieren. Für das  $\lambda$ -Carrageenan, MA973 und MEP82 sind 35 %, 29 % und 30 % der von der LDH-Verbindung aufgenommenen Menge auf der Oberfläche adsorbiert, während für die anderen EPS die Werte deutlich geringer sind. Dies weist darauf hin, dass auch für das geringer geladene Welan Gum die Interkalation bevorzugt ist. Aus den Werten der Desorptionsversuche kann auch die tatsächlich interkalierte Menge berechnet werden (**Tabelle 4-5**).

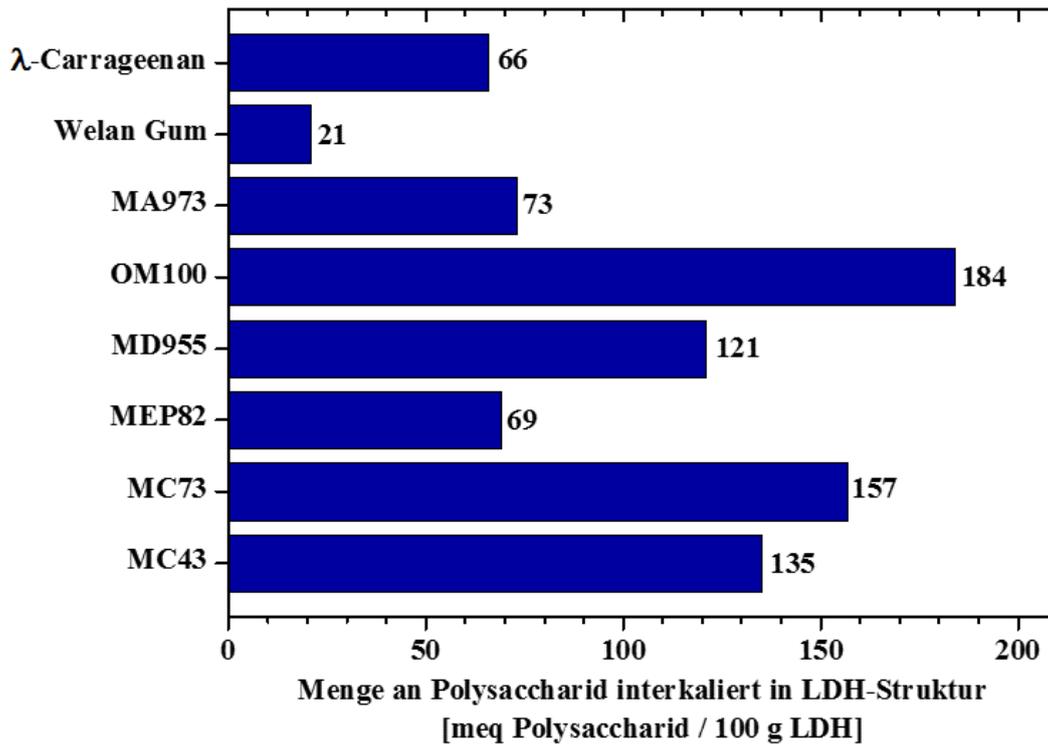


**Abbildung 4-7:** Von den LDH-Präzipitaten desorbierte Menge an Polysacchariden, bestimmt mittels TOC-Methode

**Tabelle 4-5:** Interkalierter Biopolymergehalt, berechnet anhand der Desorptionsexperimente

Biopolymer	Biopolymer im LDH	
	vor Desorption [Gew.-%]	nach Desorption [Gew.-%]
λ-Carrageenan	47,4	31,0
Welan Gum	32,4	29,2
MA973	35,9	25,6
OM100	36,8	33,0
MD955	35,8	30,6
MEP82	32,5	22,8
MC73	36,8	34,0
MC43	36,7	28,3

Anhand der anionischen Ladungsmenge der Biopolymere (**Abbildung 4-1** und **Abbildung 4-2**) wurde die Menge an Polysaccharid, die in der Wirtsstruktur interkaliert ist, in meq Polysaccharid pro 100 g LDH berechnet. Die erhaltenen Werte sind aus **Abbildung 4-8** ersichtlich.



**Abbildung 4-8:** Berechnete Menge der interkalierten Polysaccharide bezogen auf 100 g LDH

Für  $Zn_2Al$ -LDH beträgt die anionische Austauschkapazität ca. 340 meq/100 g LDH. Anhand dieses Wertes ist ersichtlich, dass keines der Biopolymere die kationische Ladung der anorganischen Hauptschicht vollständig kompensiert. Dies gilt vor allem für Welan Gum, welches sehr gering geladen ist und daher auch eine geringere Tendenz zur Interkalation hat. Dagegen kann das kleine und hochgeladene OM100 die Ladung am besten kompensieren. Um eine vollständige Kompensation der LDH-Hauptschicht zu erreichen, werden in der Zwischenschicht anorganische Anionen wie z.B.  $OH^-$  und  $NO_3^-$  benötigt. Dies wurde auch mittels Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie bestätigt.

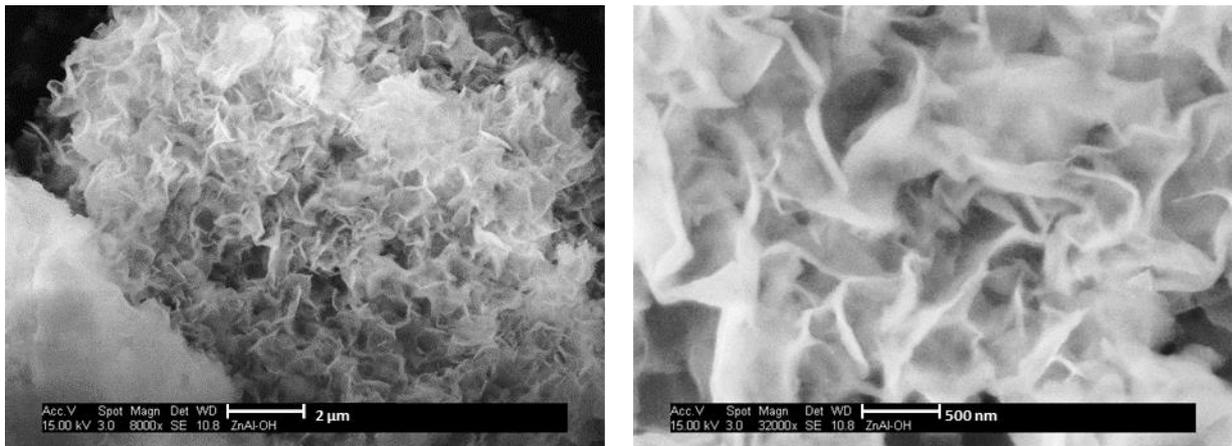
Im Folgenden wird nun genauer auf die Morphologie, Struktur und Formfaktoren der synthetisierten  $Zn_2Al$ -EPS-LDH Verbindungen eingegangen.

## b) Struktur- und Formfaktoren

Die Morphologie der synthetisierten Nanokomposite wurde mittels REM betrachtet. Anschließend wurden die Struktur- und Formfaktoren mittels XRD und SAXS anhand der Gleichungen aus **Kapitel 3.2.4** und **3.2.5** bestimmt. Daraus ergibt sich über die *Scherrer*-Gleichung die Größe einer Domäne  $L_D$ . Aus der *Guinier*-Näherung ergeben sich der

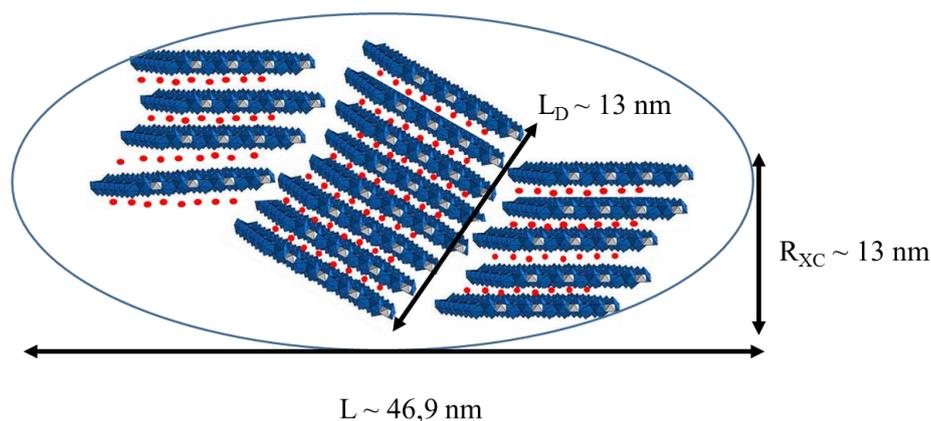
Gyrationsradius  $R_G$ , der Trägheitsradius des Querschnitts,  $R_{XC}$  und die Korrelationslänge  $L$  des Teilchens. Die Berechnung der einzelnen Daten ist im Anhang (**Kapitel 6.1**) detailliert aufgeführt. Die Werte für  $L_D$  sind auf Grund der Überlappung mit anderen Reflexen mit einem Fehler behaftet und geben daher nur eine sehr ungenaue Angabe über die Größe der Domäne.

**Abbildung 4-9** zeigt die zusammengewachsenen Plättchen des reinen  $Zn_2Al-NO_3-LDHs$ , welche wie eine Sandrose angeordnet sind. Die Plättchen sind sehr klein und kristallin, wie auch aus dem Diffraktogramm anhand der relativ scharfen Reflexe erkennbar ist.



**Abbildung 4-9:** REM-Aufnahmen von reinem  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3-LDH$

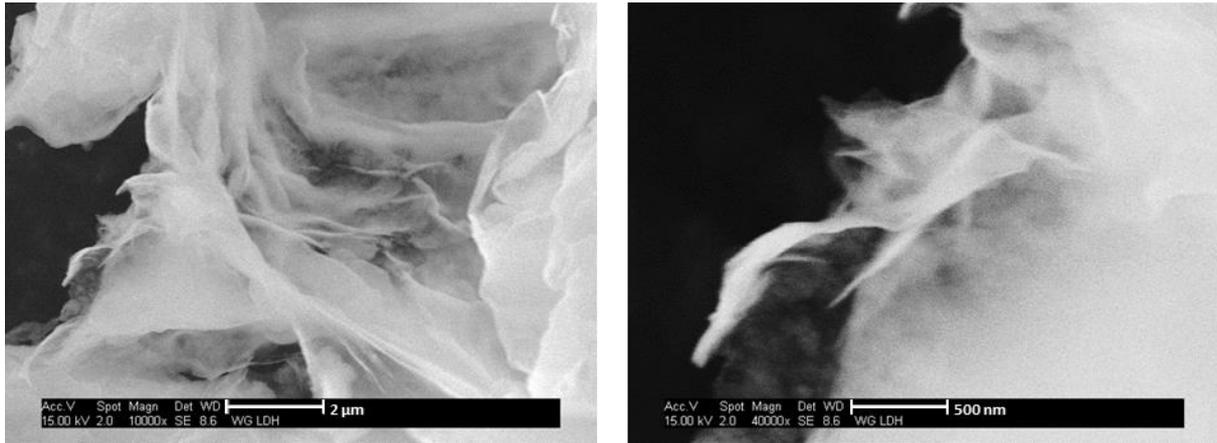
Aus den SAXS Messungen ergaben sich folgende Struktur- und Formfaktoren (**Abbildung 4-10**):



**Abbildung 4-10:** Schematische Darstellung der Domänen in reinem  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3-LDH$

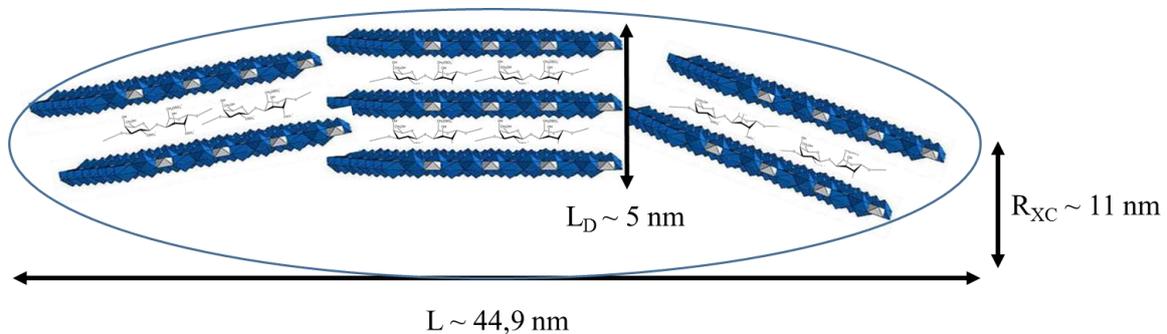
Der Gyrationsradius beträgt 19 nm. Aus dem  $d$ -Wert (0,77 nm) wurde berechnet, dass in einer Domäne 13-14 Schichten übereinander gestapelt sind, was auf eine geringe Kristallinität schließen lässt.

Für  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum LDH wurden sehr dünne und große Folien beobachtet (**Abbildung 4-11**). Sie sind im Gegensatz zu  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ -LDH sehr flexibel und wenig kristallin, was auch die sehr breiten Reflexe in den XRD- und WAXS-Messungen bestätigten. Mittels der *Scherrer*-Gleichung (**Gleichung 3-4**) wurde eine Domänengröße von 7 nm berechnet. Dies weist darauf hin, dass die gebildeten Nanokomposite nur aus 2-3 Hauptschichten bestehen und somit Nanofolien bilden.



**Abbildung 4-11:** REM-Aufnahmen des Copräzipitats von Welan Gum mit Zn/Al-Nitrat

Für das  $\text{Zn}_2\text{Al-}\lambda$ -Carrageenan-LDH ergab sich eine deutlich kleinere Domänengröße (**Abbildung 4-12**) als beim  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH. Im Vergleich zu dem Welan Gum / LDH-Komposit besteht es aus ungefähr vier übereinander gestapelten LDH-Schichten. Daher ist die Kristallinität geringer als die des reinen  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ -LDHs, aber höher als beim Copräzipitat mit Welan Gum. Anhand der *Guinier*-Auftragung (**Kapitel 3.2.5**) wurde ein Gyrationradius von 17 nm berechnet.



**Abbildung 4-12:** Schematische Darstellung der Domänen im  $\text{Zn}_2\text{Al-}\lambda$ -Carrageenan-LDH

In **Abbildung 4-13** sind für  $\text{Zn}_2\text{Al-}\lambda$ -Carrageenan-LDH dünne Nanofolien zu erkennen, welche aber kristalliner erscheinen als die des Copräzipitats von Welan Gum.

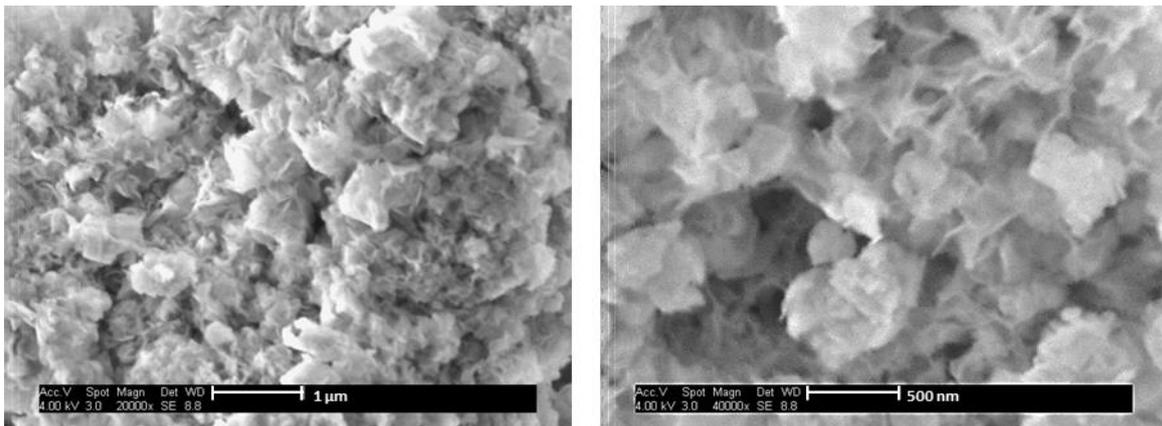


Abbildung 4-13: REM-Aufnahmen des Copräzipitats von  $\lambda$ -Carrageenan und Zn/Al-Nitrat

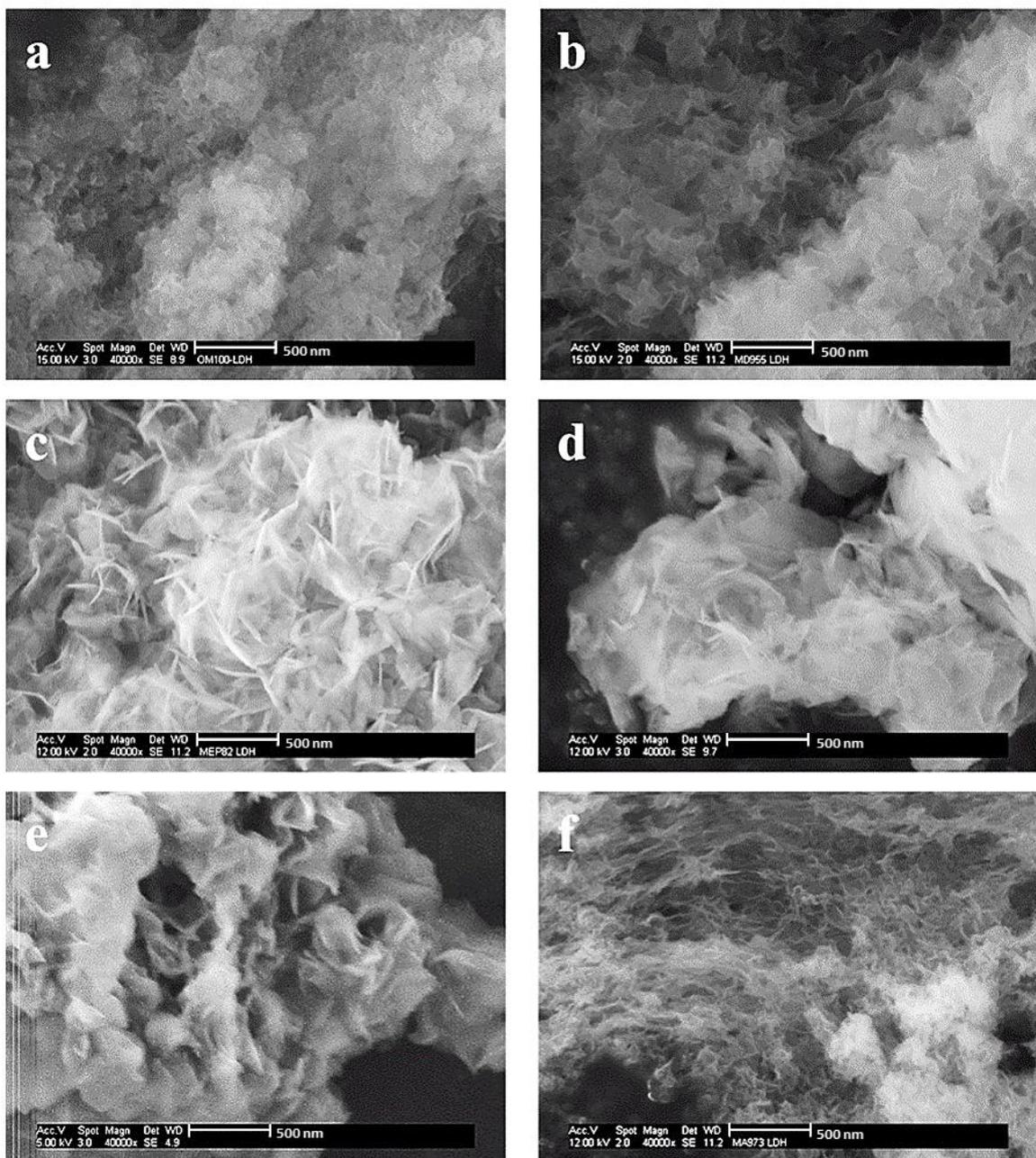


Abbildung 4-14: REM-Aufnahmen der Copräzipitate von (a) OM100, (b) MD955, (c) MEP82, (d) MC73, (e) MC43 und (f) MA973 mit Zn/Al-Nitrat

In **Abbildung 4-14** sind alle Copräzipitate der Alginate mit Zn/Al-Nitrat dargestellt. Das sehr kleine Alginat OM100 bildet als Copräzipitationsprodukt eher kleine Plättchen (**Abbildung 4-14 a**). Diese sind weniger kristallin als das rein anorganische  $Zn_2Al-NO_3$ -LDH. Bei MD955 sind sehr dünne Folien zu erkennen, die leicht gebündelt sind (**Abbildung 4-14 b**). MEP82 bildet mit Zn/Al-Nitrat dünne Nanofolien (~40 nm Dicke), die wie eine Sandrose angeordnet sind, ähnlich dem reinen  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH (**Abbildung 4-14 c**). Die beiden industriellen Alginate MC73 und MC43 zeigen dünne, leicht gebündelte Nanofolien (**Abbildung 4-14 d** und **e**), wobei die Folien von  $Zn_2Al$ -MC43-LDH dicker erscheinen als die des  $Zn_2Al$ -MC73-LDHs. Das Nanokomposit des acetylierten Alginats MA973 weist sehr dünne Nanofolien auf, die sehr großflächig verteilt sind (**Abbildung 4-14 f**).

Mittels der Auswertung der SAXS-Diffraktogramme und anhand der Guinier-Auftragung konnten die Gyrationradien der Copräzipitationsprodukte der Alginate berechnet werden. Es zeigte sich, dass die Radien für alle Alginat-Copräzipitate sehr ähnlich sind. Daraus kann geschlossen werden, dass es keinen Einfluss des M/G-Verhältnisses oder der Acetylierung gibt. In **Tabelle 4-6** sind die aus den SAXS- und XRD-Messungen berechneten Formfaktoren  $R_G$ ,  $R_{XC}$ ,  $L$  und  $L_D$  dargestellt.

**Tabelle 4-6:** Berechnete Gyrationradien  $R_G$ , Trägheitsradien des Querschnitts  $R_{XC}$ , Korrelationslänge  $L$  und Domänengröße  $L_D$  für die Copräzipitate der Alginate und für Zn/Al-Nitrat, berechnet anhand der XRD- und SAXS-Messungen

Copräzipitat mit	MA973	OM100	MD955	MEP82	MC73	MC43
$R_G$ [nm]	16	16	18	17	18	17
$R_{XC}$ [nm]	10	10	12	11	12	12
$L$ [nm]	43	43	46	44	46	45
$L_D$ [nm]	10	5	5	5	5	18

Die Werte für den Trägheitsradius und die Korrelationslänge sind für alle Copräzipitate sehr ähnlich. Lediglich die Domänengrößen für die Copräzipitate von MA973 und MC43 weichen ab.  $Zn_2Al$ -OM100-LDH besitzt, berechnet aus  $L_D$ , circa 4 bis 5 Schichten, die übereinander gestapelt sind. Dies bestätigt die in den REM-Aufnahmen gefundenen Plättchen geringer Kristallinität. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Interkalate  $Zn_2Al$ -MD955-LDH,  $Zn_2Al$ -MEP82-LDH und  $Zn_2Al$ -MC73-LDH. Sie alle besitzen eine Domänengröße von ca. 5 nm.

Hieraus kann berechnet werden, dass nur drei Schichten des Interkalats übereinander gestapelt sind und diese damit flexibler sind. Dies bestätigen auch die REM-Aufnahmen, wo dünne Nanofolien beobachtet wurden. Für das  $\text{Zn}_2\text{Al-MC43-LDH}$  wurde eine deutlich größere Domäne berechnet ( $\sim 18$  nm), was auf 8 bis 9 aufeinander gestapelte Schichten schließen lässt. Durch die vielen Schichten innerhalb der Domäne sind die gebildeten Nanofolien dicker und kristalliner, wie in den REM-Aufnahmen erkennbar ist. Für  $\text{Zn}_2\text{Al-MA973-LDH}$  sind die Domänen etwas kleiner. Auf Grund der geringeren Schichtdicke von 1,72 nm sind ca. 5 – 6 Schichten übereinander gelagert.

Es wird deutlich, dass die Unterschiede in der Morphologie und den Formparametern in Abhängigkeit von dem Polysaccharid sehr gering sind. So sind die aus den Diffraktogrammen berechneten Domänengrößen sehr ähnlich, was damit zusammenhängt, dass die Reflexe sehr breit sind und mit anderen Reflexen überlagern. Daher kann keine genaue Auswertung durchgeführt werden. In den WAXS- bzw. SAXS-Experimenten wird im Gegensatz zur Diffraktometrie, wo nur eine kleine Fläche der Probe betrachtet wird, die gesamte Probe untersucht. Im SAXS-Bereich sind keine Reflexe erkennbar, was darauf schließen lässt, dass keine größeren geordneten Domänen vorhanden sind.

### c) Wechselwirkungen der Exo-Polysaccharide mit den LDH-Schichten

Die Wechselwirkung von  $\lambda$ -Carrageenan, Welan Gum und den Alginaten mit den LDH-Schichten wurde zuerst mittels FT-IR-Spektroskopie untersucht.

**Abbildung 4-15** zeigt den Vergleich zwischen reinem  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$ , dem Copräzipitat und reinem  $\lambda$ -Carrageenan. Die Anwesenheit des Biopolymers im Nanokomposit ist durch das Auftreten verschiedener Banden nachgewiesen, wie z.B. den S-O-Streckschwingungen bei  $1.220\text{ cm}^{-1}$  oder der Bande bei  $1.010\text{ cm}^{-1}$ , welche der glycosidischen Bindung entspricht. Die anorganische Gitterschwingung ist im Bereich von  $400 - 800\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Zudem ist eine starke Bande bei  $\sim 1.360\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$  als Nebenprodukt zuzuordnen ist. Der Vergleich zwischen den Banden im Biopolymer und der Interkalationsverbindung zeigt, dass diese nicht verschoben sind. Dadurch kann geschlossen werden, dass die Wechselwirkung zwischen dem EPS und den Hauptschichten des LDHs nur schwach ist.

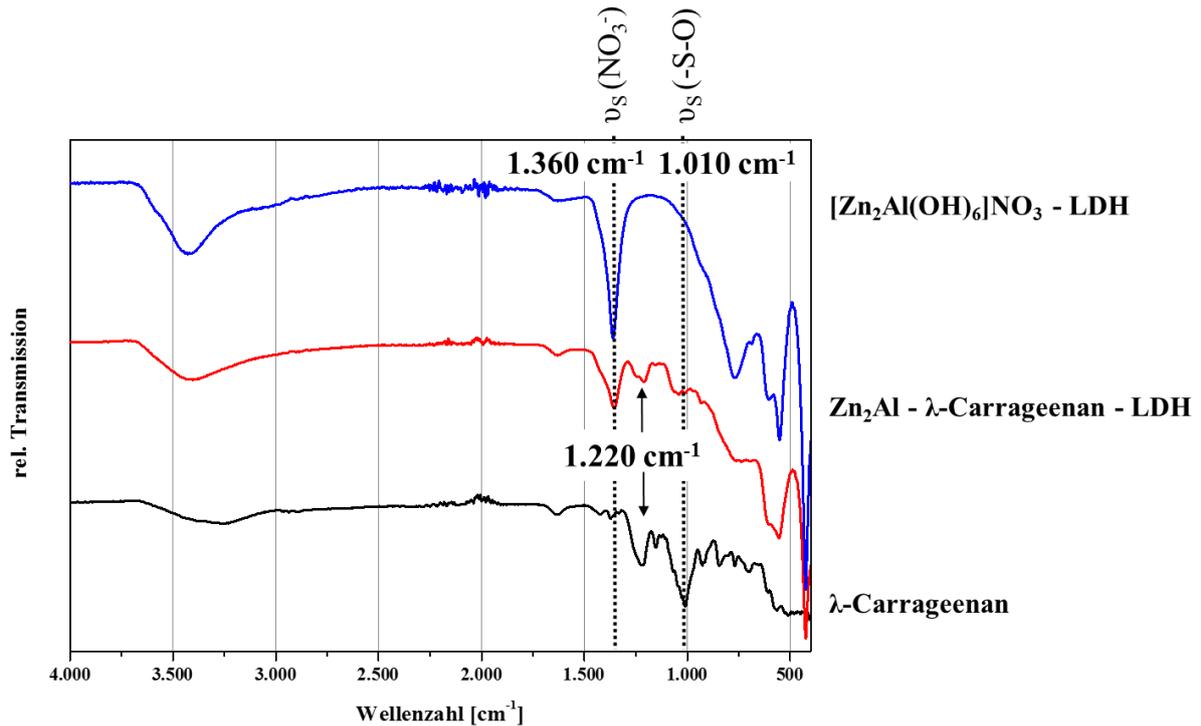


Abbildung 4-15: IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ - $\lambda$ -Carrageenan-LDH und von  $\lambda$ -Carrageenan

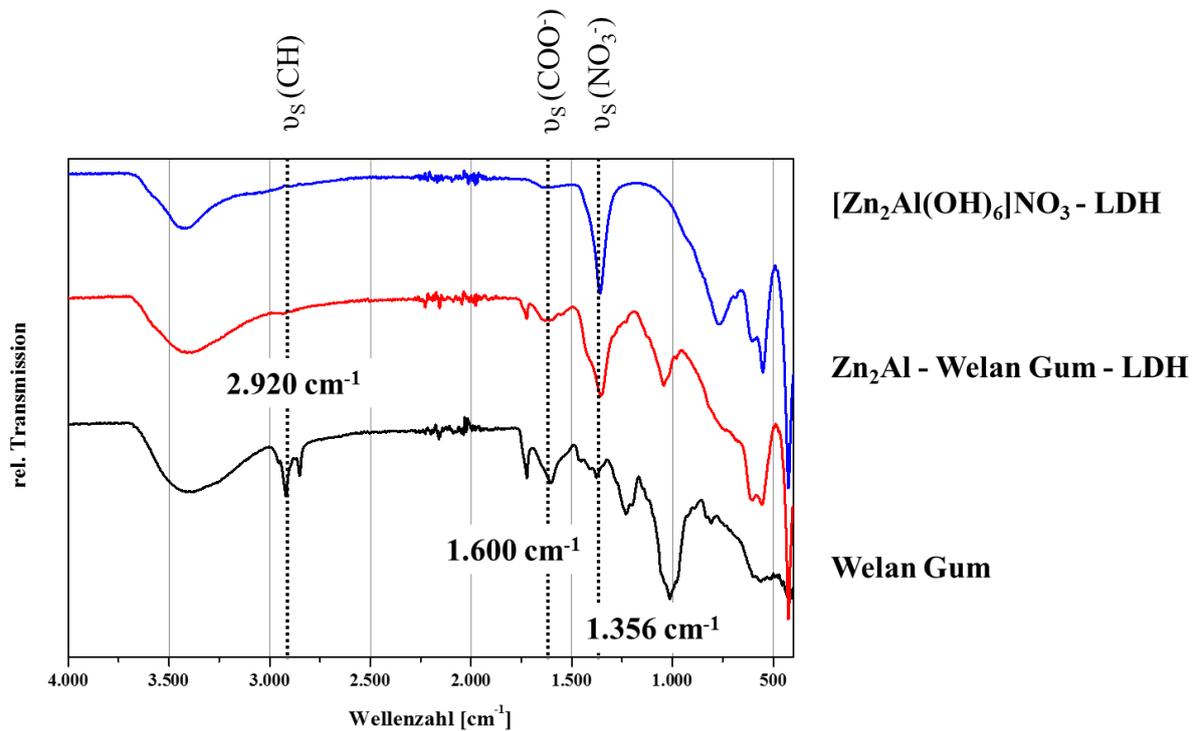
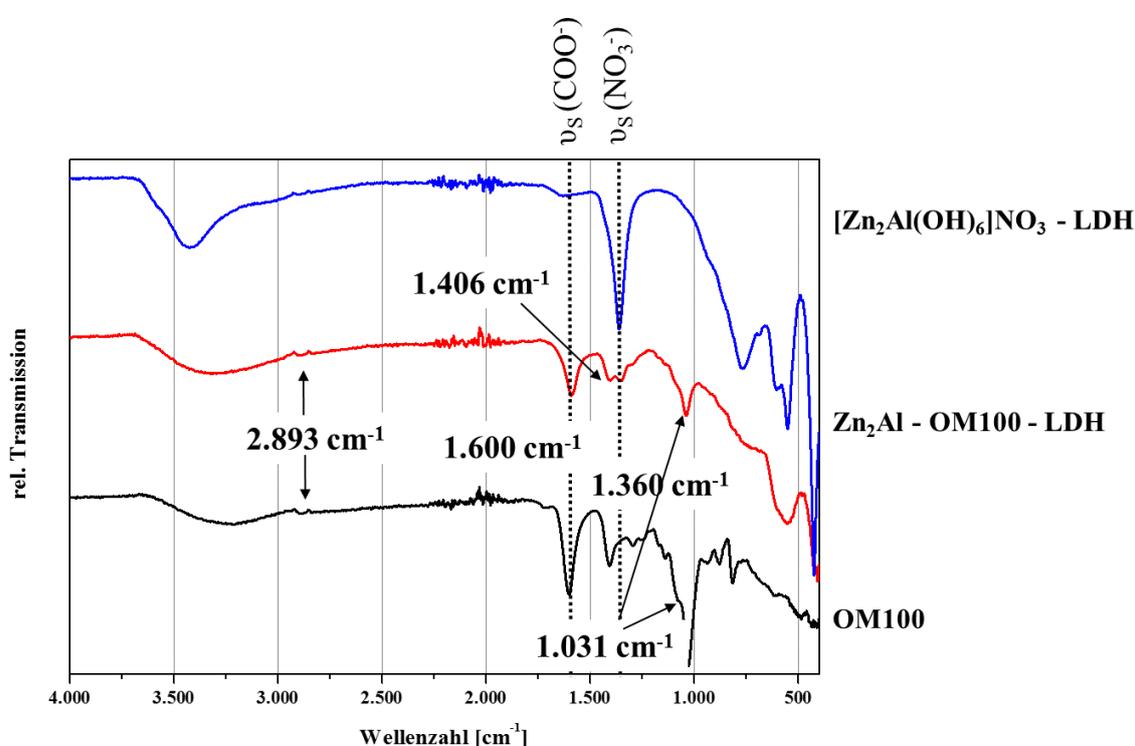


Abbildung 4-16: IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH und von Welan Gum

Die Interkalation von Welan Gum in das  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -LDH-Gerüst war erfolgreich, wie aus **Abbildung 4-16** erkennbar ist. In dem IR-Spektrum sind deutlich die CH-Streckschwingung

bei  $2.920\text{ cm}^{-1}$  und die Carboxylatschwingungen bei  $1.600\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Weiterhin können die anorganischen Gitterschwingungen im Bereich von  $400 - 800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Dass  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$  als Nebenprodukt gebildet wird, ist aus der intensiven Bande bei  $1.356\text{ cm}^{-1}$  ersichtlich. Die Banden des Biopolymers in dem Copräzipitationsprodukt sind nicht verschoben, was wiederum eine schwache Wechselwirkung zwischen Alginat und anorganischer Schicht bestätigt.

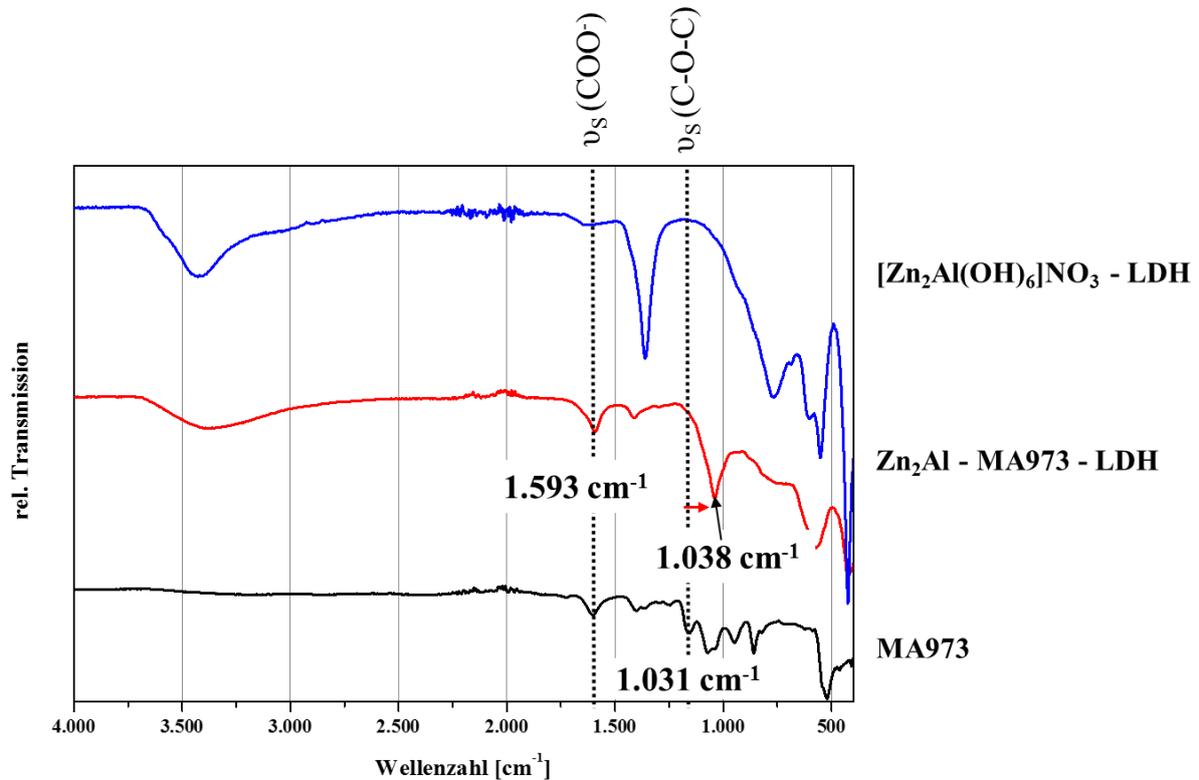
Exemplarisch werden die IR-Spektren von OM100 und der Interkalationsverbindung dargestellt (**Abbildung 4-17**). Die weiteren IR-Spektren von MD955, MEP82 MC73 und MC43 sind in **Kapitel 6.2** aufgeführt.



**Abbildung 4-17:** IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-LDH}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al-OM100-LDH}$  und von OM100

Die Streckschwingungen der Carboxylgruppe bei  $1.600\text{ cm}^{-1}$  und  $1.406\text{ cm}^{-1}$ , die C-O-Streckschwingungen bei  $1.292\text{ cm}^{-1}$  und  $1.031\text{ cm}^{-1}$ , sowie die CH-Streckschwingungen bei  $2.893\text{ cm}^{-1}$  zeigen, dass sich das Biopolymer in der anorganischen Schichtstruktur befindet. Zudem kann die anorganische Gitterschwingung im Bereich von  $400 - 800\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die starke Bande bei  $\sim 1.360\text{ cm}^{-1}$  bestätigt wieder, dass  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3\text{-LDH}$  als Nebenprodukt entstanden ist. Die Banden des Biopolymers in dem Copräzipitationsprodukt sind nicht verschoben, wodurch nur auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Alginat und anorganischer Schicht geschlossen werden kann. Ähnlich verhält es sich bei den Alginaten

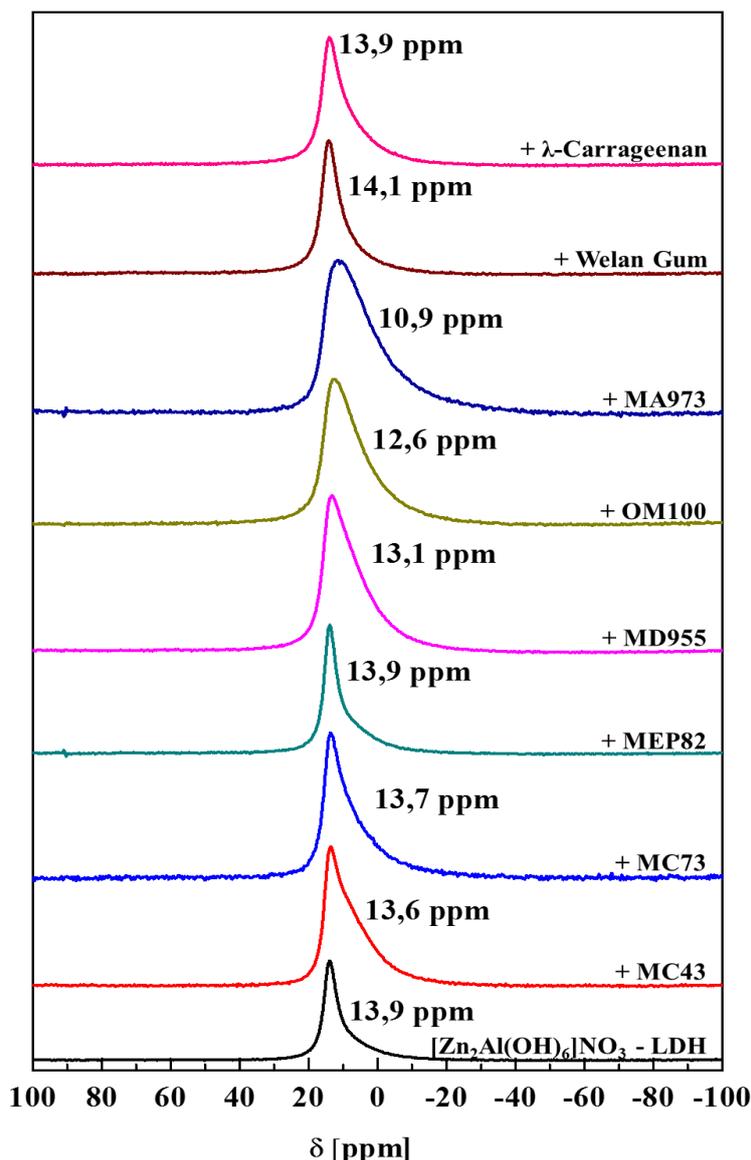
MD955, MEP82, MC73 und MC43. Diese zeigen die gleichen Banden und keine Verschiebung dieser. Daher kann auch hier nur von einer schwachen Wechselwirkung ausgegangen werden.



**Abbildung 4-18:** IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -MA973-LDH und von MA973

Anders verhält es sich bei dem acetylierten Alginat MA973 (**Abbildung 4-18**). Hier sind die bereits erwähnten Banden zu sehen. Zudem kann eine Verschiebung der Bande der C-O-C-Streckschwingung von  $1162\text{ cm}^{-1}$  zu  $1038\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden, wo sie mit den anderen Banden überlagert. Dies kann auf eine Wechselwirkung zwischen dem Alginat und der anorganischen Hauptschicht hinweisen.

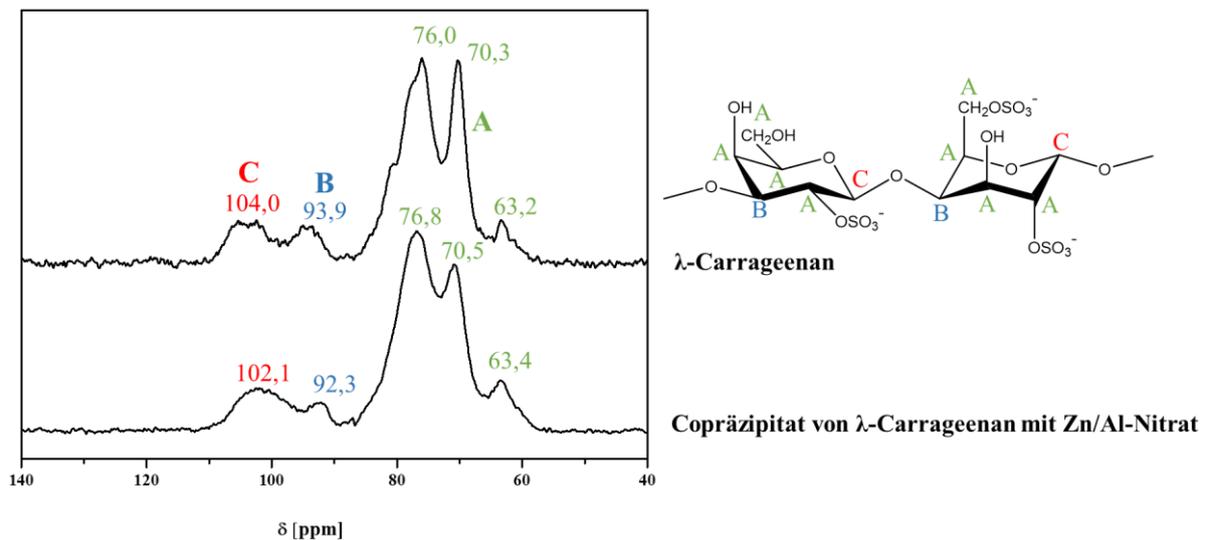
Mittels Festkörper-MAS-NMR-Spektroskopie wurde die Wechselwirkung der Biopolymere mit der kationischen LDH-Struktur untersucht. **Abbildung 4-19** zeigt die  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Spektren von reinem  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ -LDH und den Copräzipitationsprodukten. Die Resonanz von  $^{27}\text{Al}$  ist abhängig von seiner Koordinationsart. Signale im Bereich von  $-20$  bis  $+20$  ppm weisen auf eine oktaedrische Koordination des Aluminiums hin.



**Abbildung 4-19:**  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR Spektren von reinem  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$ -LDH und den Copräzipitationsprodukten

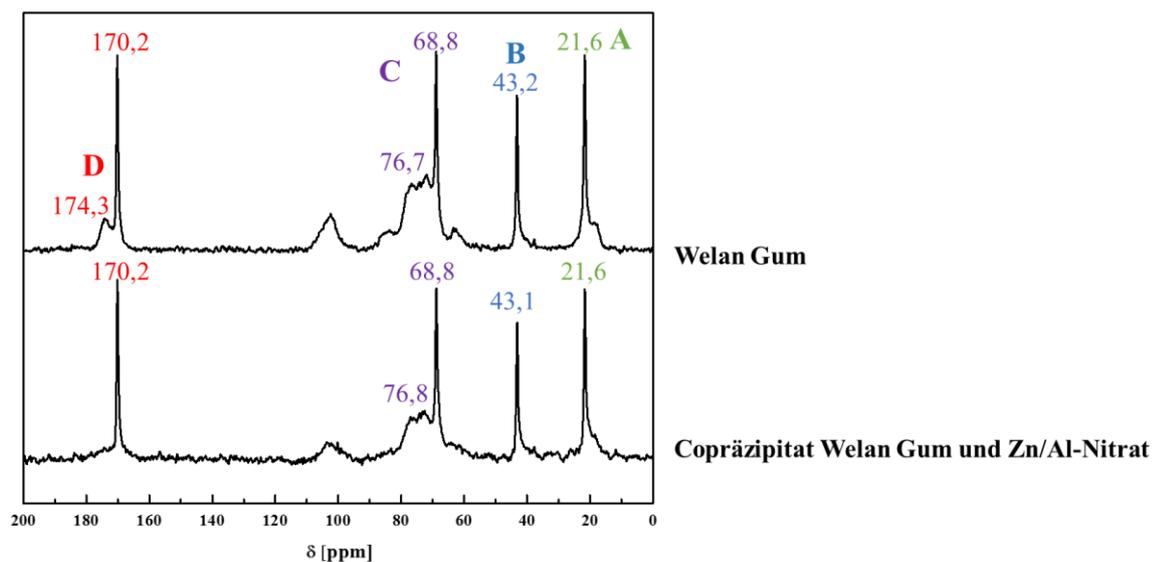
Alle Spektren der  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Biopolymer-LDHs zeigen Signale bei vergleichbarer chemischer Verschiebung im Bereich von  $\delta = 10,9 - 14,1$  ppm mit unterschiedlicher Signalbreite. Da keine eindeutige Verschiebung der Signale in das Hochfeld beobachtet werden kann, ist die Wechselwirkung der Biopolymere mit den  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern der  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ -Hauptschicht sehr schwach bzw. nicht vorhanden. Eine Hochfeldverschiebung würde eine Koordinationsänderung des Aluminiums bedeuten. Bei allen Signalen wurde eine breite asymmetrische Linienkontur beobachtet, was eine signifikante Verteilung der isotropen chemischen Verschiebung und eine Verbreiterung zweiter Ordnung bedeutet [194].

**Abbildung 4-20** zeigt die  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von  $\lambda$ -Carrageenan, dem Copräzipitat von  $\lambda$ -Carrageenan mit Zn/Al-Nitrat und die Struktur von  $\lambda$ -Carrageenan. Die Signale im Bereich von 60 – 80 ppm können den Kohlenstoffatomen **A** zugeordnet werden. Im Bereich von circa 94 ppm treten Signale für die Kohlenstoffatome **B** an der glycosidischen Bindung auf. Die Kohlenstoffatome **C**, die sich an der glycosidischen Bindung und in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom befinden, haben eine Verschiebung von 104 ppm. Im Vergleich zum Copräzipitat ist zu erkennen, dass die Signale nicht verschoben sind, sondern nur leicht abgeschirmt. Dies ist daraus ersichtlich, dass die Signale nicht mehr klar getrennt sind. Daraus kann, wie bereits in den IR- und den  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Messungen ersichtlich, geschlossen werden, dass keine oder nur eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen dem  $\lambda$ -Carrageenan und der anorganischen Hauptschicht besteht.



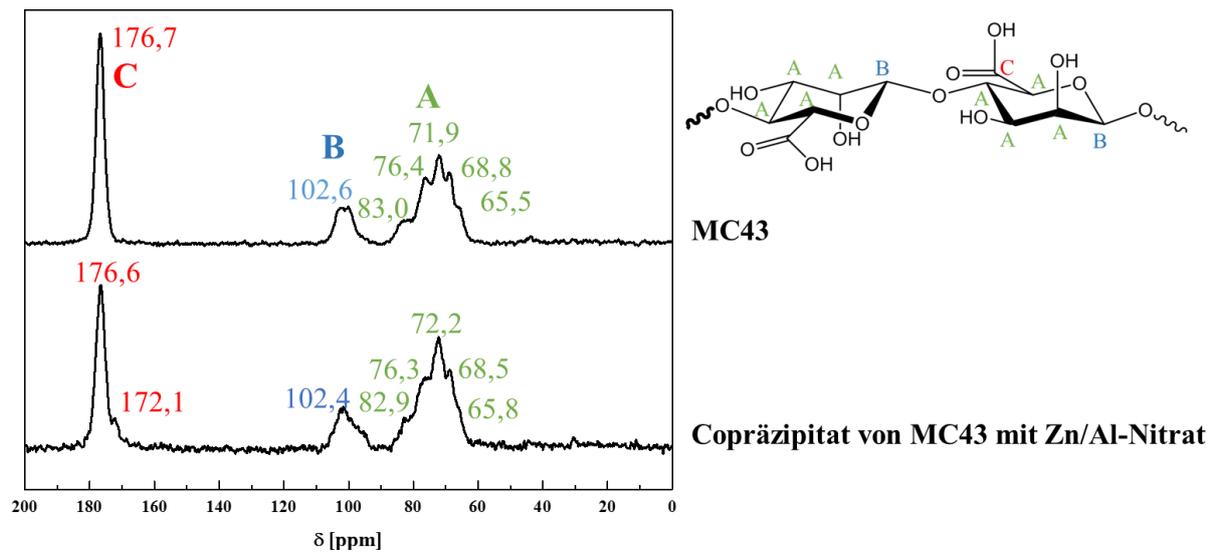
**Abbildung 4-20:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von  $\lambda$ -Carrageenan, dem Copräzipitat von  $\lambda$ -Carrageenan mit Zn/Al-Nitrat und die chemische Struktur von  $\lambda$ -Carrageenan

In **Abbildung 4-21** werden die  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von Welan Gum und dessen Copräzipitat mit Zn/Al-Nitrat verglichen. Im Spektrum des reinen Welan Gums kann das Signal mit einer Verschiebung von 21,6 ppm den Methylgruppen (**A**), das Signal bei 43,2 ppm dem Kohlenstoffatom **B**, die Signale im Bereich von 60 – 80 ppm den Kohlenstoffatomen **C** an der glycosidischen Bindung und die Signale bei 170 ppm den Carboxylatgruppen (**D**) zugeordnet werden. Im Vergleich zum Copräzipitationsprodukt können keine großen Veränderungen beobachtet werden. Lediglich das Signal bei 174,3 ppm wird durch die Abschirmung in der anorganischen Schichtstruktur deutlich abgeschwächt. Diese Ergebnisse zeigen, dass Welan Gum erfolgreich eingebaut wurde, aber die Wechselwirkung mit den anorganischen Schichten sehr schwach ist.



**Abbildung 4-21:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von Welan Gum und dem Copräzipitat von Welan Gum mit Zn/Al-Nitrat und die chemische Struktur von Welan Gum

Die  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von MC43, dessen Copräzipitat mit Zn/Al-Nitrat und die allgemeine Struktur eines Alginats sind **Abbildung 4-22** dargestellt. Die Spektren der weiteren Alginate (OM100, MD955, MEP82, MC73 und MA973) und die Signalzuordnungen sind in **Kapitel 6.3** dargestellt. Die Verschiebungen der Carboxylatgruppen der anderen Alginate sind in **Tabelle 4-7** aufgeführt. Das Spektrum des reinen MC43 besitzt im Bereich von 60 – 85 ppm Signale, die den Kohlenstoffatomen **A** zuzuordnen sind. Das breite Signal bei 102 ppm kann dem Kohlenstoffatom **B** nahe der glycosidischen Bindung zugeordnet werden. Die Kohlenstoffatome der Carboxylgruppe (**C**) besitzen eine Verschiebung bei 176,7 ppm. Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des  $\text{Zn}_2\text{Al-MC43-LDHs}$  besitzt ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis. Eine Signalverschiebung der Kohlenstoffatome **A** und **B** im Vergleich zum reinen Alginat konnte nicht beobachtet werden. Jedoch tritt ein neues Signal bei 172,1 ppm auf, welches auf eine Wechselwirkung zwischen den Carboxylgruppen des Alginats und der anorganischen Schicht schließen lässt.



**Abbildung 4-22:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von MC43, dem Copräzipitat von MC43 mit Zn/Al-Nitrat und die allgemeine chemische Struktur eines Alginats

**Tabelle 4-7** vergleicht die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen **C** der reinen und der interkalierten Alginat. Das zusätzliche Signal bei ca. 166 – 172 ppm kann für alle Alginat beobachtet werden. Dies bedeutet, dass ihre Carboxylatgruppen mit der anorganischen Hauptschicht der LDH-Struktur wechselwirken.

**Tabelle 4-7:** Chemische Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Signals der Carboxylkohlenstoffatome **C** der reinen Alginat und ihrer Copräzipitate mit Zn/Al-Nitrat

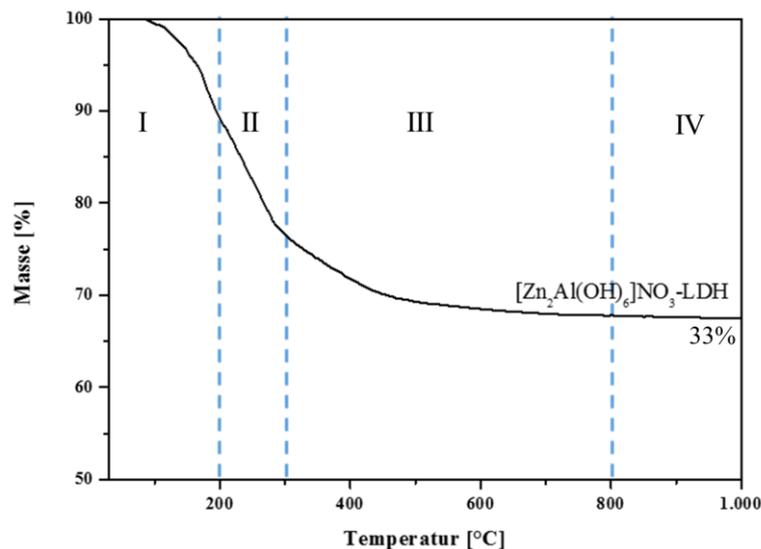
Alginat	reines Alginat [ppm]	Copräzipitat [ppm]
MA973	175,8	176,9; 166,6
OM100	176,7	176,9; 167,7
MD955	176,4	176,6; 168,5
MEP82	176,3	176,9; 171,6
MC73	176,8	176,6; 172,3
MC43	176,7	176,6; 172,1

Anhand der NMR-spektroskopischen Ergebnisse kann darauf geschlossen werden, dass keine Wechselwirkung zwischen den Aluminiumionen der anorganischen Schicht und den Polysacchariden stattfindet. Jedoch kann auf Grund des zusätzlich auftretenden Signals im

Bereich von ~ 170 ppm eine Wechselwirkung zwischen den Carboxylatgruppen der Alginat- und der positiv geladenen anorganischen Hauptschicht bestätigt werden.

### c) Thermostabilität der Interkalate

Die Thermostabilität der LDHs wurde mittels TG/MS bestimmt. Die Kurve (**Abbildung 4-23**) des reinen  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDHs zeigt einen Masseverlust von insgesamt 33 %, welcher in verschiedenen Schritten erfolgt.

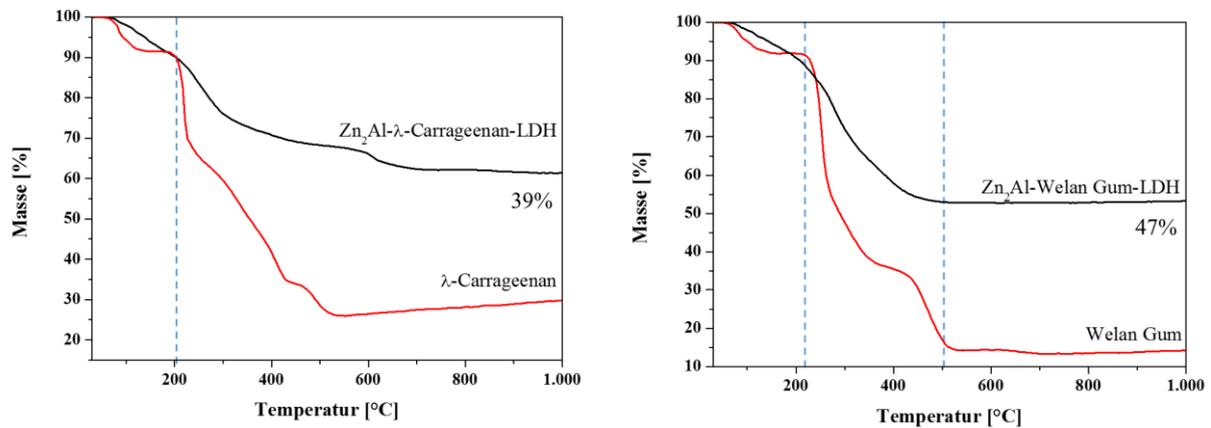


**Abbildung 4-23:** TG-Kurve des reinen  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH

Zwischen 25 und 200 °C (I) werden das physisorbierte Wasser und das Wasser in den Zwischenschichten freigesetzt (11 %). Der zweite Schritt (II) geht bis 300 °C und entspricht der Dehydroxylierung der anorganischen LDH-Schichten (13 %). Der letzte Massenverlust (III) bis 800 °C wird durch die Abspaltung von Nitrat verursacht (9 %).

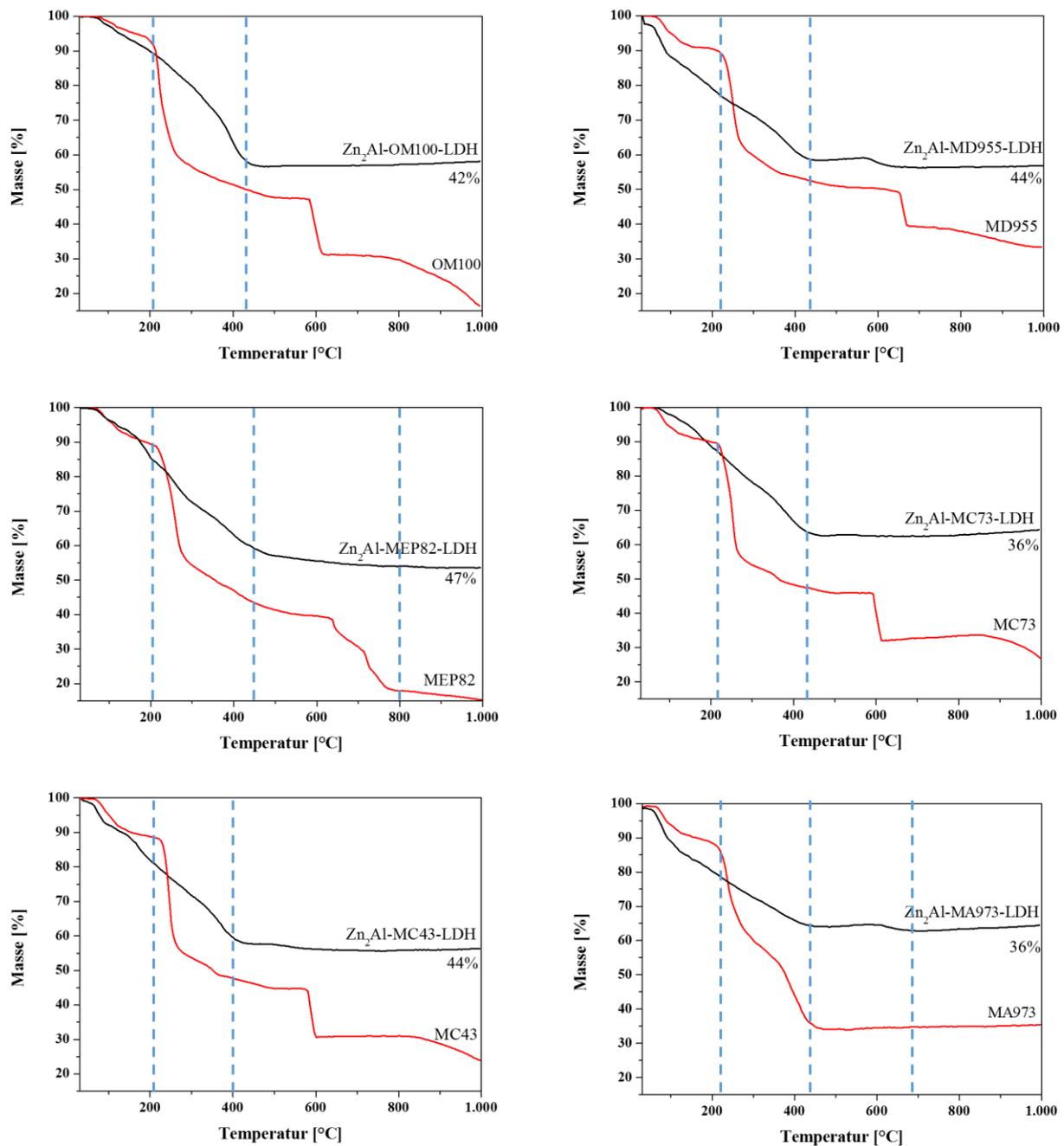
**Abbildung 4-24** zeigt die TG-Kurven der Polysaccharide  $\lambda$ -Carrageenan und Welan Gum und ihrer Interkalationsprodukte. Die reinen Polysaccharide zersetzen sich in vier Stufen. Sind die Biopolymere in die LDH-Schichten eingebettet, so ist die Zersetzung bzw. der Abbau geringer. Der erste Schritt (25 – 220 °C) ist verzögert und wird von der Dehydratation und Dehydroxylierung der LDH-Schichten begleitet (10 % für  $\lambda$ -Carrageenan und 12 % für Welan Gum). Eine weitere Temperaturerhöhung zeigt, dass für  $\lambda$ -Carrageenan die weiteren Stufen verzögert sind, während für Welan Gum keine weitere Zersetzung bei Temperaturen > 500 °C stattfindet. Der schwächere Massenverlust zeigt, dass die Temperaturstabilität der Biopolymere durch die Abschirmung der anorganischen Schicht erhöht wurde, wodurch der

Sauerstoffzugang zum Biopolymer erschwert ist. Der gesamte Massenverlust für die Interkalationsverbindungen betrug 39 % für das  $\lambda$ -Carrageenan und 47 % für Welan Gum.



**Abbildung 4-24:** TG-Kurven der reinen Biopolymere  $\lambda$ -Carrageenan und Welan Gum (rote Kurven) und deren Copräzipitate mit Zn/Al-Nitrat (schwarze Kurven)

Der Verlauf des Massenverlusts der reinen Alginat- ist für alle sehr ausgeprägt (**Abbildung 4-25**). Es zeigt sich eine geringe Abnahme bis  $\sim 220$  °C, danach findet eine sehr schnelle Zersetzung der Biopolymere statt. Die Zersetzung von MA973 ist bereits bei  $T > 400$  °C beendet, die von MEP82 erfolgt bei Temperaturen bis  $> 800$  °C. Sind die Alginat- in die Schichtstruktur eingelagert, ist die Zersetzung geringer. Die Zersetzung des Biopolymers, Dehydratation und Dehydroxylierung der LDH-Schichten ist nicht mehr klar abgegrenzt, sondern verläuft nahezu kontinuierlich bis ca.  $220$  °C. Im Gegensatz zu  $\lambda$ -Carrageenan und Welan Gum sind die Stufen bei einer weiteren Temperaturerhöhung nicht verzögert, sondern setzen früher ein. Für die meisten Alginat- ist eine Massenkonstanz bei  $T > 400$  °C erreicht. Ausnahmen bilden MEP82 und MA973, die diese erst bei Temperaturen über  $500$  °C bzw.  $600$  °C erreichten.



**Abbildung 4-25:** TG-Kurven der Alginat OM100, MD955, MEP82, MC73, MC43 und MA973 (rote Kurven) und von deren Copräzipitaten mit Zn/Al-Nitrat (schwarze Kurven)

Wie bereits oben beschrieben, zeigt der geringere Massenverlust, dass die Biopolymere temperaturstabiler sind, wenn sie in die anorganischen Schichten eingelagert sind. Die gesamten Massenverluste für die Interkalationsverbindungen sind aus **Tabelle 4-8** ersichtlich.

**Tabelle 4-8:** Aus den TG-Kurven berechneter Massenverlust der Alginat-Copräzipitate

Alginat	OM100	MD955	MEP82	MC73	MC43	MA973
Massenverlust [%]	42	44	47	36	44	36

### 4.1.3 Zusammenfassung

Alle Polysaccharide konnten mittels Copräzipitation erfolgreich in die  $Zn_2Al$ -Schichtstruktur eingelagert werden. Dies wurde mittels XRD, WAXS und IR-Spektroskopie nachgewiesen. Für die Alginat wurde festgestellt, dass mit steigendem Guluronsäureanteil der Schichtabstand zunimmt. Begründet werden kann dieser Effekt mit dem größeren sterischen Anspruch der Guluronsäure. Ausnahme bildet das Alginat MC73, welches eine sehr hohe Molmasse (1,9 Millionen Da) besitzt. Dieses wird nur teilweise interkaliert. Eine Acetylierung der Hydroxylgruppen führt ebenfalls zu einer Vergrößerung des Schichtabstandes. Bei allen Synthesen wurde  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH als Nebenprodukt beobachtet.

Mittels IR-Messungen konnten nur eine schwache bis keine Wechselwirkung der Polysaccharide mit der anorganischen Hauptschicht beobachtet werden. Nur für das Copräzipitat mit MA973 wurde eine Verschiebung des C-O-C-Signals gefunden, was auf eine Wechselwirkung zwischen dem EPS und der anorganischen Schicht hinweist.

Bei den  $^{27}Al$  MAS-NMR-Spektren wurde festgestellt, dass keine Wechselwirkung zwischen den  $AlO_6$ -Oktaedern der Hauptschicht vorliegt. Durch Auftreten eines zusätzlichen Signals im Bereich von 166 – 172 ppm im  $^{13}C$  CP-MAS-NMR-Spektrum ist erkennbar, dass für die Alginat eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Carboxylatgruppen und der positiv geladenen Hauptschicht besteht. Für  $\lambda$ -Carrageenan und Welan Gum fand weder eine Verschiebung der Signale statt noch wurden neue Signale beobachtet. Daher findet auch nur eine sehr schwache bis keine Wechselwirkung zwischen diesen Polysacchariden und der anorganischen Schicht statt.

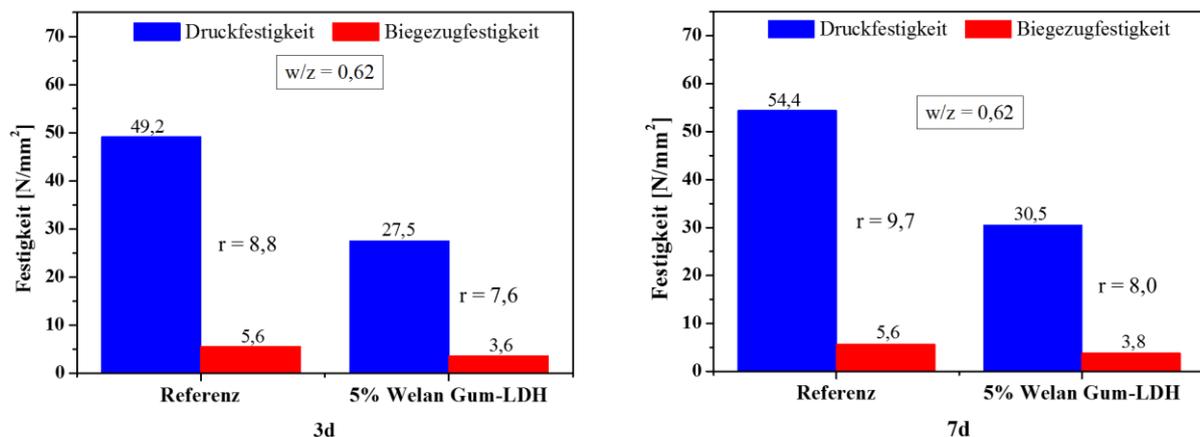
REM-Aufnahmen zeigen, dass die Polysaccharid-LDHs hochflexible Nanofolien bilden. Durch gezielten Einsatz bestimmter EPS können die gebildeten LDHs unterschiedlich flexibel gestaltet werden und besitzen dadurch möglicherweise die Fähigkeit, die mechanischen Eigenschaften von z.B. Betons zu beeinflussen.

## 4.2 Wirkung der Exo-Polysaccharid-LDHs in zementären Systemen

In diesem Abschnitt soll die Wirkung der Exo-Polysaccharide und deren Zn/Al-Interkalate in zementären Systemen genauer betrachtet werden. Zuerst wurde untersucht, welchen Einfluss Zn<sub>2</sub>Al-Welan Gum-LDHs auf die Festigkeitsentwicklung eines Calciumaluminatzements haben. Hierzu wurden die Biegezug- und die Druckfestigkeit von Mörtelprüfkörpern und mittels Wärmeflusskalorimetrie der Einfluss auf die Hydratation untersucht. Ziel war es, das Verhältnis von Druck- zu Biegezugfestigkeit ( $r$ ) zu erniedrigen, ohne Einbußen bei der Druckfestigkeit. Auf der Suche nach weiteren geeigneten Interkalaten wurde der Einfluss anderer Polysaccharide und ihrer Copräzipitate auf die Hydratation von zwei verschiedenen Aluminat-Zementen beobachtet. Dies erfolgte mittels Wärmekalorimetrie, *in situ*-XRD, REM und <sup>27</sup>Al MAS-NMR-Spektroskopie.

### 4.2.1 Welan Gum-LDH in zementären Systemen

Der Einfluss von Zn<sub>2</sub>Al-Welan Gum-LDH auf die Festigkeitsentwicklung eines Aluminat-Zements mit niedrigem Aluminiumoxid-Gehalt (40 %; Kerneos "Ciment Fondu") wurde anhand von Mörtelproben untersucht. Dazu wurden 5 M.-% bwoc des Welan Gum-Coprazipitats zu dem Mörtelleim gegeben. Auf Grund der stark verdickenden Wirkung des LDHs wurde der w/z-Wert auf 0,62 eingestellt, um ein Ausbreitmaß von 18 cm zu erhalten. Bei diesem w/z-Wert wurde auch die Referenzprobe angemischt, welche ein Ausbreitmaß von 21,8 cm zeigte. In **Kapitel 6.4** sind die ermittelten Rohdichten dargestellt. Die Unterschiede in den Rohdichten können die Ergebnisse beeinflussen.



**Abbildung 4-26:** Biegezug- und Druckfestigkeit von Mörtelprismen aus Kerneos "Ciment Fondu" (w/z = 0,62) mit und ohne Zn<sub>2</sub>Al-Welan Gum-LDH (5 M.-% bwoc), nach 3 bzw. 7 Tagen

In **Abbildung 4-26** sind die erhaltenen Festigkeiten nach 3 und 7 Tagen dargestellt. Die Druckfestigkeit der Referenzproben erhöht sich wie erwartet von  $49,2 \text{ N/mm}^2$  nach drei Tagen auf  $54,4 \text{ N/mm}^2$  nach sieben Tagen. Die Biegezugfestigkeit verändert sich nicht über die Zeit. Das Verhältnis Druck- / Biegezugfestigkeit erhöht sich von 8,8 auf 9,7. Bei Zusatz des  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDHs sind die Festigkeiten um ca. 50 % geringer. Wie bereits bei der Referenzprobe beobachtet, erhöht sich die Druckfestigkeit mit der Zeit von  $27,5 \text{ N/mm}^2$  auf  $30,5 \text{ N/mm}^2$ , bei im Wesentlichen unveränderter Biegezugfestigkeit. Die Verhältnisse von Biegezugfestigkeit zu Druckfestigkeit nach 3 und 7 Tagen sind niedriger als die der Referenzproben (**Tabelle 4-9**). Dies ist jedoch der deutlich niedrigeren Druckfestigkeit der Proben mit dem LDH geschuldet. Bei dieser hohen Dosierung zeigt das Welan Gum-LDH keinen positiven Einfluss auf die Biegezugfestigkeit.

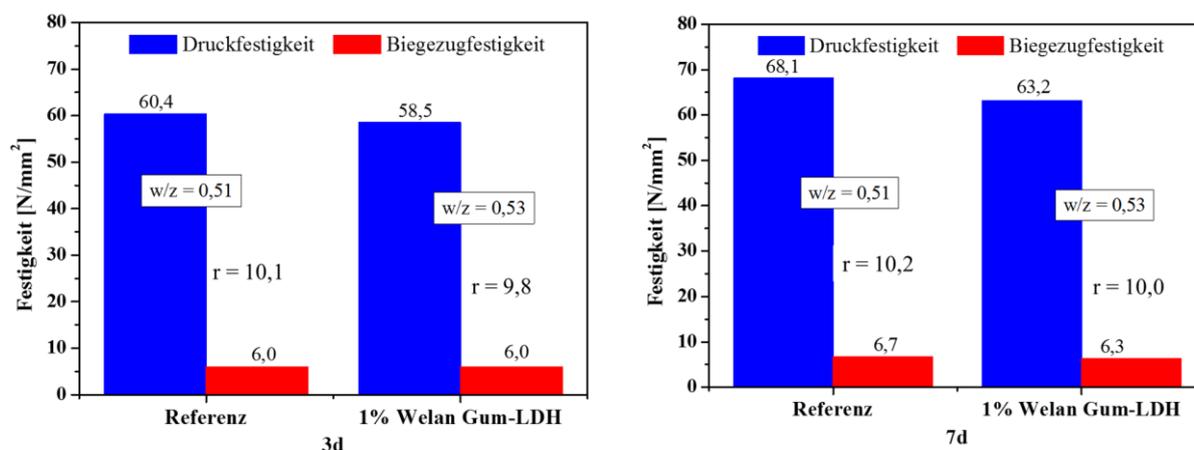
**Tabelle 4-9:** Biegezug- und Druckfestigkeit und deren Verhältnis  $r$  nach 3 und 7 Tagen an Mörtelprismen aus Kerneos "Ciment Fondu" und 5 % bwoc  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH

Eigenschaft	3d		7d	
	Referenz	+ 5 % bwoc Welan Gum-LDH	Referenz	+ 5 % bwoc Welan Gum-LDH
Druckfestigkeit [ $\text{N/mm}^2$ ]	49,2	27,5	54,4	30,5
Biegezugfestigkeit [ $\text{N/mm}^2$ ]	5,6	3,6	5,6	3,8
Verhältnis $r$	8,8	7,6	9,7	8,0

Daraufhin wurden weitere Versuche bei einer Dosierung von 1 % bwoc  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH durchgeführt. Der w/z-Wert für die Referenzprobe und die Probe mit  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH wurden so eingestellt, dass beide ein Ausbreitmaß von 18 cm zeigten. Die gemessenen Festigkeiten sind in **Abbildung 4-27** dargestellt. In **Kapitel 6.4** sind die Rohdichten der Mörtelproben aufgeführt. Diese sind miteinander vergleichbar.

Insgesamt sind die Festigkeiten deutlich höher, vor allem für die Proben mit dem Welan Gum-Copräzipitat, was unter anderem auf den niedrigeren w/z-Wert zurückzuführen ist. Dies zeigt, dass im Wesentlichen der w/z-Wert eine entscheidende Rolle spielt. Die Druckfestigkeiten steigen nach 3 und 7 Tagen von  $60,4 \text{ N/mm}^2$  auf  $68,1 \text{ N/mm}^2$  für die Referenzproben bzw. von  $58,5 \text{ N/mm}^2$  auf  $63,2 \text{ N/mm}^2$  für die Proben mit 1 M.-% bwoc  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH. Die Biegezugfestigkeit ist für beide Proben nahezu identisch (**Tabelle 4-10**). Die Verhältnisse von Druck- zu Biegezugfestigkeit sind auf Grund der höheren Druckfestigkeit im Vergleich zu den

Proben mit 5% bwoc  $Zn_2Al$ -Welan Gum-LDH höher. Auch hier wurde keine Verbesserung der Biegezugfestigkeit erreicht.

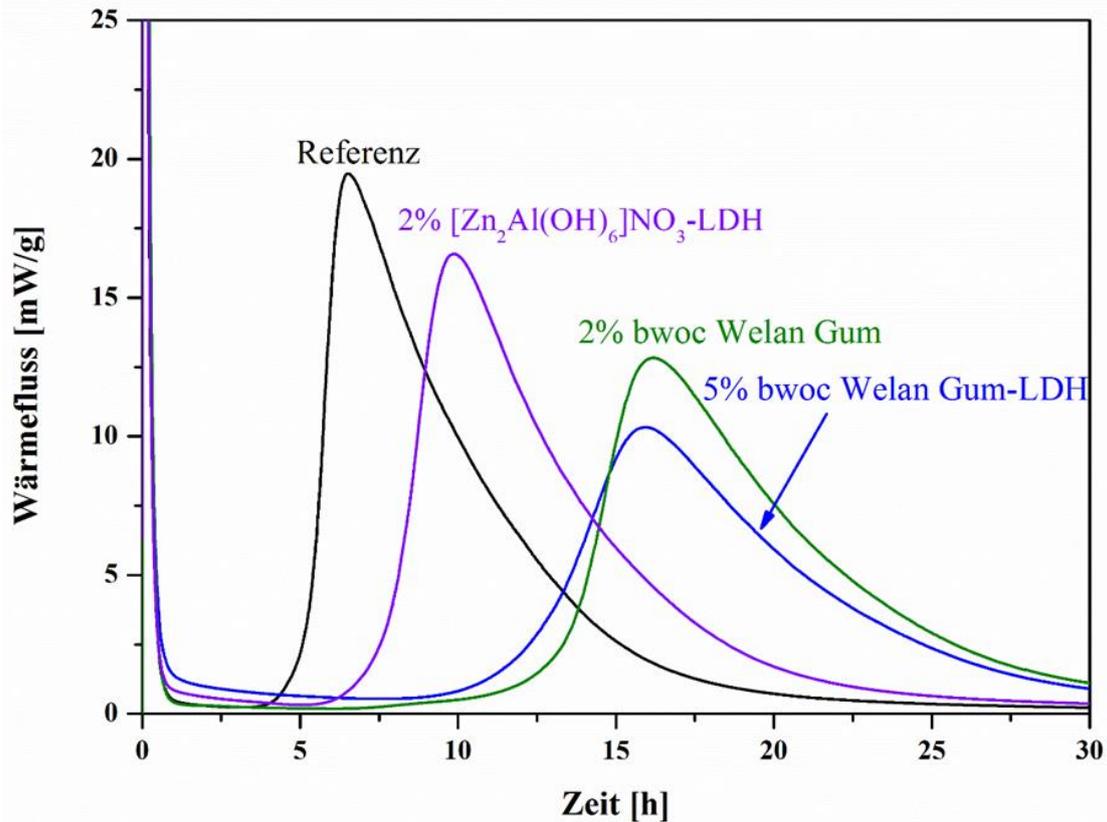


**Abbildung 4-27:** Biegezug- und Druckfestigkeit von Mörtelprismen aus Kerneos "Ciment Fondu" (w/z = 0,51 und 0,53) mit und ohne  $Zn_2Al$ -Welan Gum-LDH (1 M.-% bwoc), nach 3 bzw. 7 Tagen

**Tabelle 4-10:** Biegezug- und Druckfestigkeit und deren Verhältnis r nach 3 und 7 Tagen an Mörtelprismen aus Kerneos "Ciment Fondu" und 1 % bwoc  $Zn_2Al$ -Welan Gum-LDH

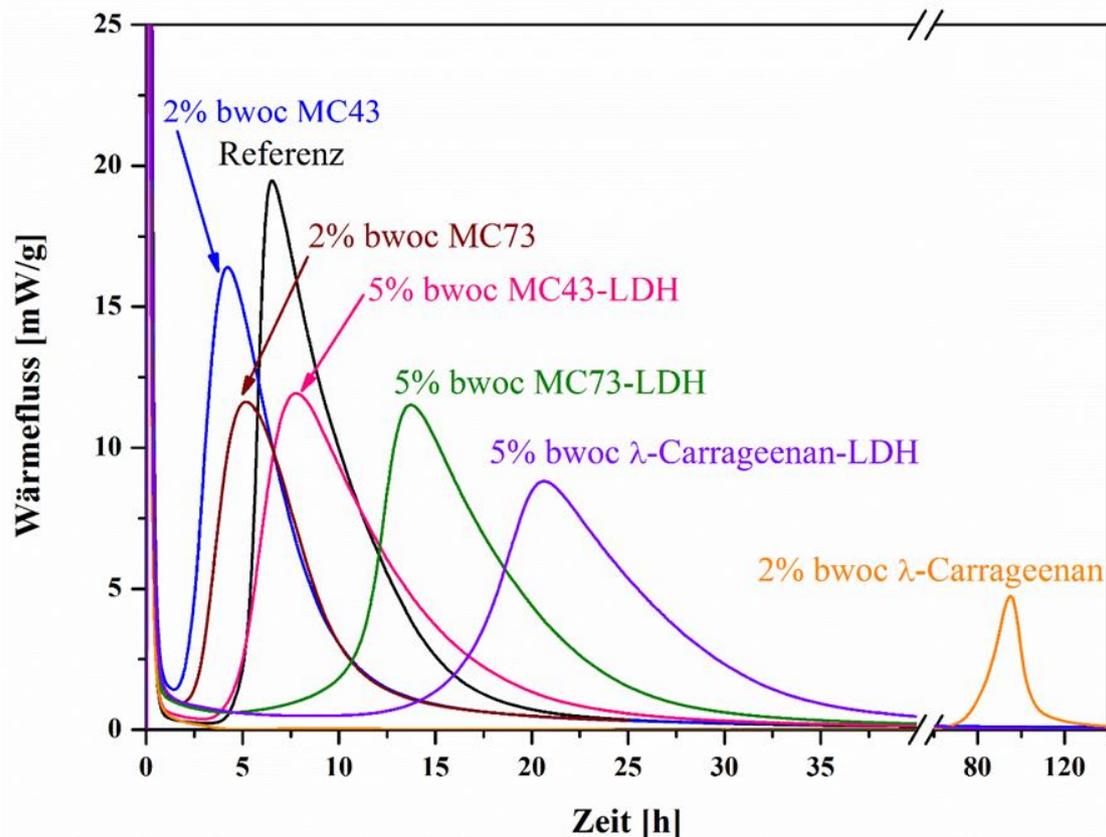
Eigenschaft	3d		7d	
	Referenz	+ 1 % bwoc Welan Gum-LDH	Referenz	+ 1 % bwoc Welan Gum-LDH
Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	60,4	58,5	68,1	63,2
Biegezugfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	6,0	6,0	6,7	6,3
Verhältnis r	10,1	9,8	10,2	10,0

Um den Einfluss von Welan Gum, dessen Copräzipitat mit  $Zn/Al$ -Nitrat und des reinen  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDHs auf die Hydratation des Aluminat-Zements zu untersuchen, wurden wärmekalorimetrische Messungen durchgeführt (**Abbildung 4-28**). Es zeigte sich, dass das Copräzipitat von Welan Gum und  $Zn/Al$ -Nitrat die Hydratation um 10 Stunden verzögert. Im Vergleich dazu verzögert das reine  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH nur sehr gering (3 Stunden). Ausschlaggebend für die verzögernde Wirkung ist daher das reine Welan Gum. Dessen Dosierung wurde entsprechend der berechneten interkalierten EPS-Menge gewählt. Es verzögert, ähnlich wie die Interkalationsverbindung, die Hydratation des Aluminat-Zements um 10 Stunden. Diese Verzögerung ist in Baustoffanwendungen sehr unerwünscht.



**Abbildung 4-28:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ciment Fondu" (Referenz) unter Zusatz von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH (2 M.-% bwoc), Welan Gum (2 M.-% bwoc) und  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH (5 M.-% bwoc); w/z = 0,62

**Abbildung 4-29** zeigt, dass  $\lambda$ -Carrageenan eine noch stärker verzögernde Wirkung (3 Tage) besitzt als Welan Gum. Diese wird durch Interkalation des Polysaccharids deutlich reduziert (14 Stunden). Anders verhält es sich bei den Alginaten MC43 und MC73. Erstaunlicherweise beschleunigen diese, entgegen der sonst bekannten verzögernden Wirkung von Polysacchariden, die Hydratation um eine (MC73) bzw. zwei Stunden (MC43). Abgeschwächt wird diese Wirkung durch Einlagerung in die  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -LDH Struktur, wo die beschleunigende Wirkung soweit reduziert wird, bis das Maximum ähnlich dem der Referenzprobe ist (1 Stunde Verzögerung). Das  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -MC73-LDH verzögert nach Interkalation sogar um 7 Stunden gegenüber dem Referenzwert ohne Zusatz.



**Abbildung 4-29:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ciment Fondu" (Referenz) unter Zusatz von MC43 (2 M.-% bwoc), MC73 (2 M.-% bwoc),  $Zn_2Al$ -MC43-LDH (5 M.-% bwoc),  $Zn_2Al$ -MC73-LDH (5 M.-% bwoc),  $Zn_2Al$ - $\lambda$ -Carrageenan-LDH (5 M.-% bwoc) und  $\lambda$ -Carrageenan (2 M.-% bwoc); w/z = 0,62

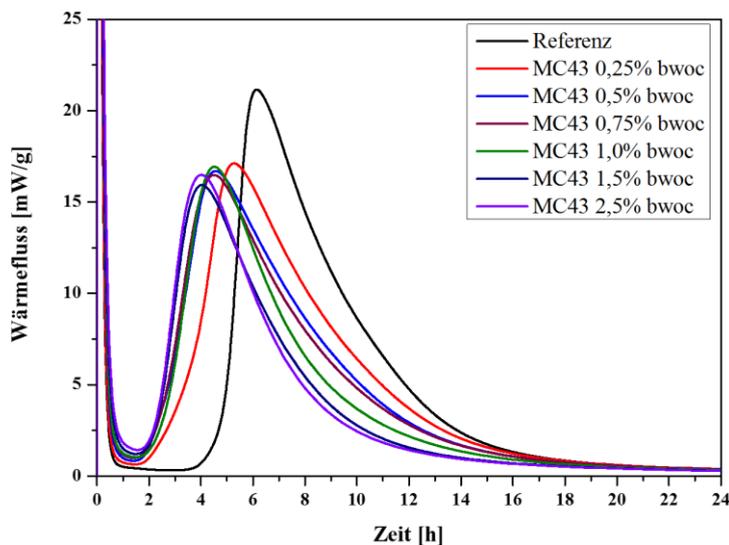
Die beschleunigende Wirkung der Alginat- auf die Hydratation von Aluminat-Zement ist unerwartet. Bisher ist als Beschleuniger nur das  $Li_2CO_3$  bekannt, dessen Mechanismus von *Götz-Neunhoeffler* aufgeklärt wurde [54].

### 4.2.2 Wechselwirkung von Alginaten mit Aluminat-Zement

Um die Wechselwirkung von Alginaten mit Calciumaluminat-Zementen zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Zemente ausgewählt: Zum einen der Calciumaluminat-Zement aus den Mörtelversuchen mit einem geringen Aluminiumoxidgehalt (40 %; Kerneos "Ciment Fondu") und einer mit einem hohen Aluminiumoxidgehalt (70 %; Kerneos "Ternal White"). Auf Grund der geringen Probenmenge der synthetisierten Alginat wurden die meisten Experimente mit den kommerziellen Alginaten MC73 und MC43 durchgeführt.

#### a) Calciumaluminat-Zement mit niedrigem Aluminiumoxidgehalt (40 %)

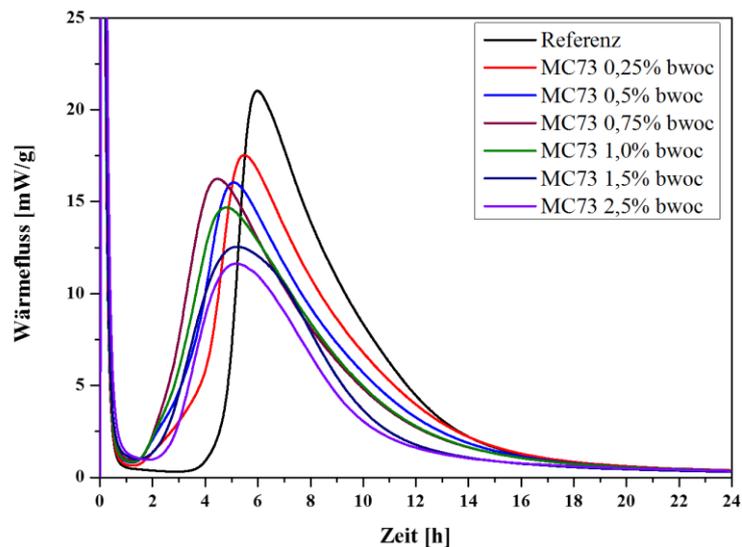
In den vorhergehenden Versuchen wurde gezeigt, dass eine Dosierung von 2 % bwoc der Alginat eine deutliche Beschleunigung bewirkt. Es stellt sich daher die Frage, inwieweit die Dosierung auf die beschleunigende Wirkung einen Einfluss hat. Hierzu wurden die Hydratationsverläufe des Zements in Abhängigkeit von der Dosierung der Alginat untersucht.



Dosierung [% bwoc]	Max. Wärmeentwicklung bei [h]
0	6,1
0,25	5,3
0,5	4,5
0,75	4,5
1,0	4,5
1,5	4,0
2,5	4,0

**Abbildung 4-30:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,62$ ) und nach Zusatz steigender Dosierungen von MC43 (0,25 - 2,5 % bwoc)

**Abbildung 4-30** zeigt, dass mit zunehmender Dosierung von MC43 die Hydratation des "Ciment Fondu" immer stärker beschleunigt wird. Das Maximum wird bei einer Dosierung von 1,5 % bwoc erreicht, mit einer Beschleunigung der Hydratation von 2 Stunden. Für das Alginat MC73 (**Abbildung 4-31**) ist die beschleunigende Wirkung schwächer, sie verringert sich mit zunehmender Dosierung wieder. Der Wendepunkt liegt bei 0,75 % bwoc, wo die Hydratation um ca. 1,5 Stunden nach vorne verlegt ist.



Dosierung [% bwoc]	Max. Wärmefluss [mW/g]	Zeit bei Max. [h]
0	6,0	
0,25	5,5	
0,5	5,1	
0,75	4,4	
1,0	4,8	
1,5	5,2	
2,5	5,2	

**Abbildung 4-31:** Wärmekalorimetrie Kurven von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,62$ ) und nach Zugabe von steigenden Dosierungen an MC73 (0,25 - 2,5 % bwoc)

Im Weiteren wurde der Einfluss der spezifischen Alginatzusammensetzung auf die beschleunigende Wirkung genauer untersucht. Zunächst werden aber die während der Hydratation gebildeten Phasen genauer mittels *in situ*-XRD untersucht. Dazu wurden die unter Zugabe der Alginat (0,25 % bwoc) nach 12 Stunden gebildeten Hydratphasen analysiert und als Vergleich dazu die des reinen Zements. Der niedrigere  $w/z$ -Wert wurde gewählt, da die hohe Wassermenge zu einer Störung der Streuung der Röntgenstrahlen führte. Zudem zeigten beide Zemente bei den gewählten  $w/z$ -Werten ein Ausbreitmaß von 18 cm.

In **Abbildung 4-32** ist oben eine dreidimensionale Darstellung der *in situ*-XRD-Messung dargestellt, darunter ein Levelplot dieses Diffraktogramms. Bei diesem handelt es sich um eine zweidimensionale Darstellung des Diffraktogramms, wobei die Intensität der Reflexe wiedergegeben wird: Je intensiver der Reflex ist, umso dunkler ist das Signal im Levelplot.

Es zeigt sich, dass bereits nach zwei Stunden die ersten  $C_2AH_8$ -Phasen (Reflexe bei 8, 16 und  $24^\circ 2\theta$ ) gebildet werden. Nach 6 Stunden ist eine deutliche Zunahme der gebildeten Hydratphasen zu beobachten, die einhergeht mit der Abnahme des CA-Klinkeranteils (19, 22, 30, und  $35^\circ 2\theta$ ). Dies bestätigt auch die Ergebnisse aus der Wärmekalorimetrie. Bei Zugabe von 0,25 % bwoc MC43 (**Abbildung 4-33**) ist deutlich zu erkennen, dass die Hydratation beschleunigt wird. Die Bildung von  $C_2AH_8$  beginnt bereits, ähnlich wie in der Kalorimetrie erkennbar, sehr intensiv nach einer Stunde.

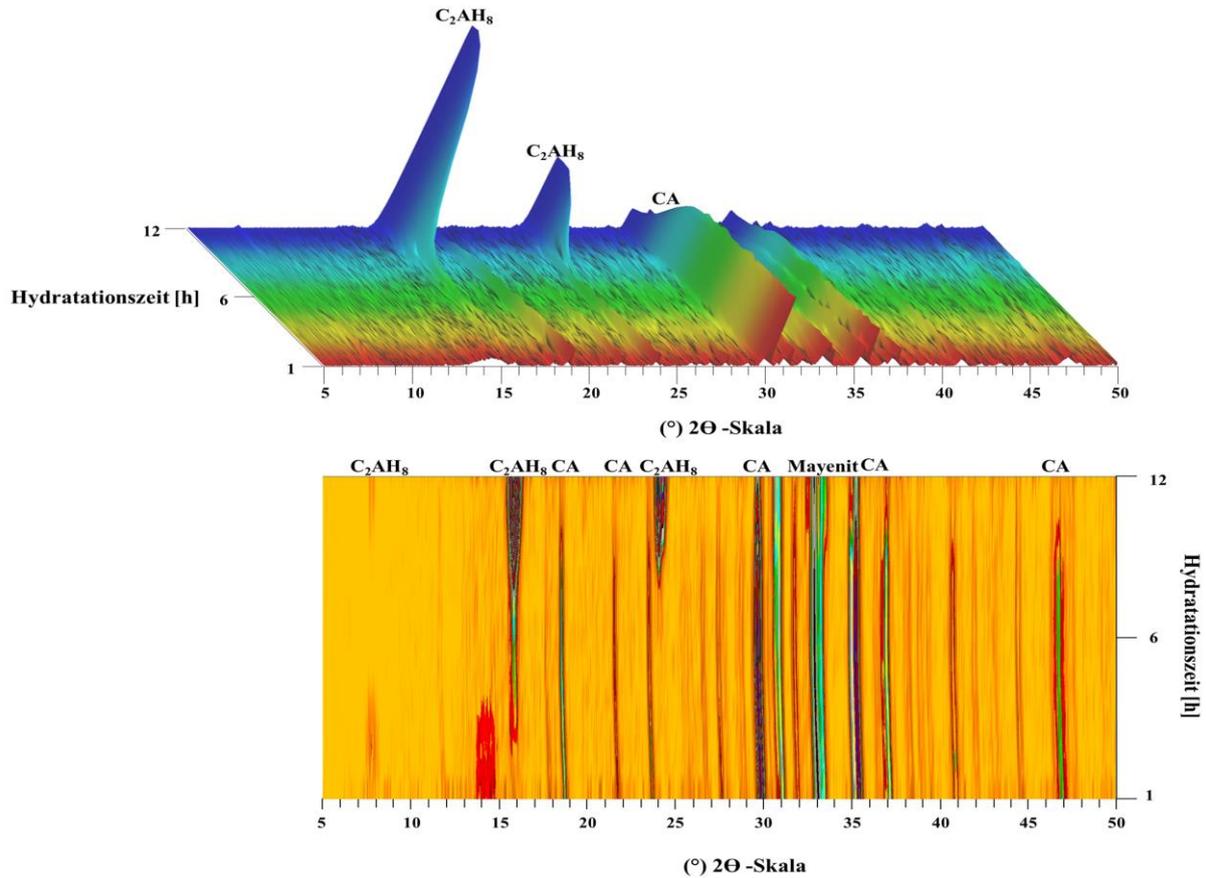


Abbildung 4-32: 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ; oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

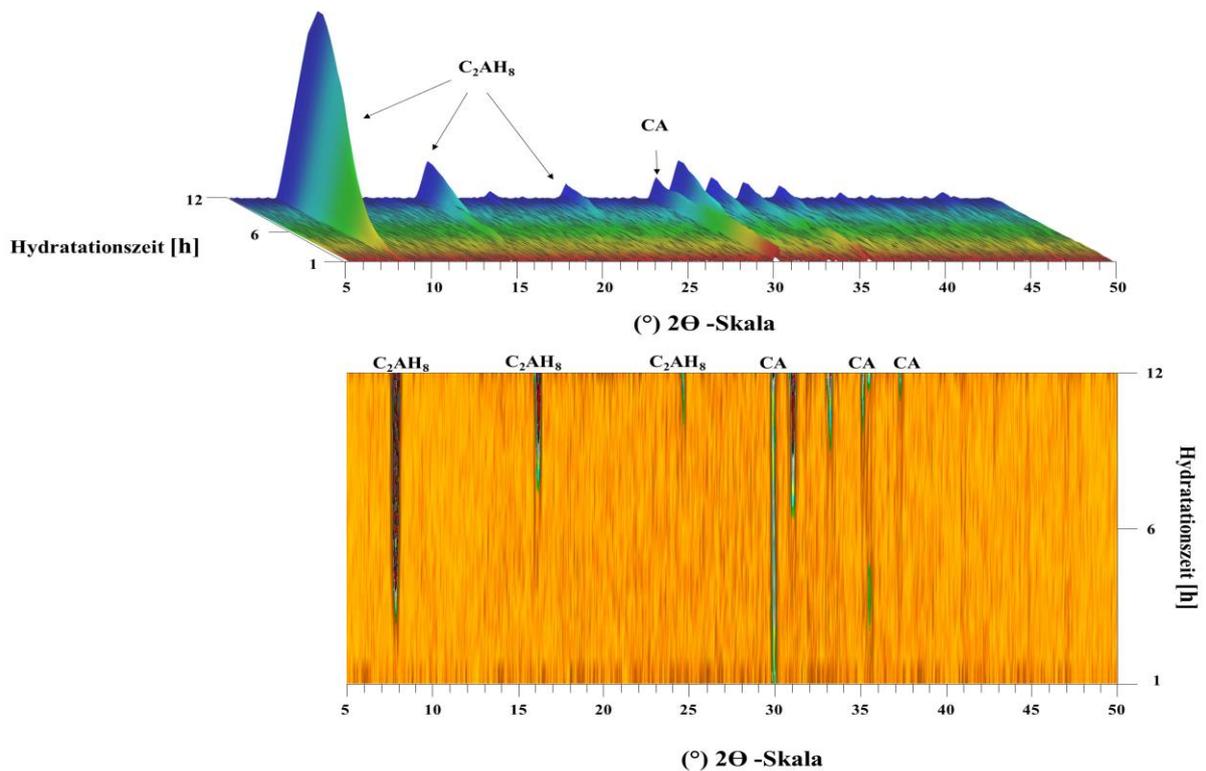
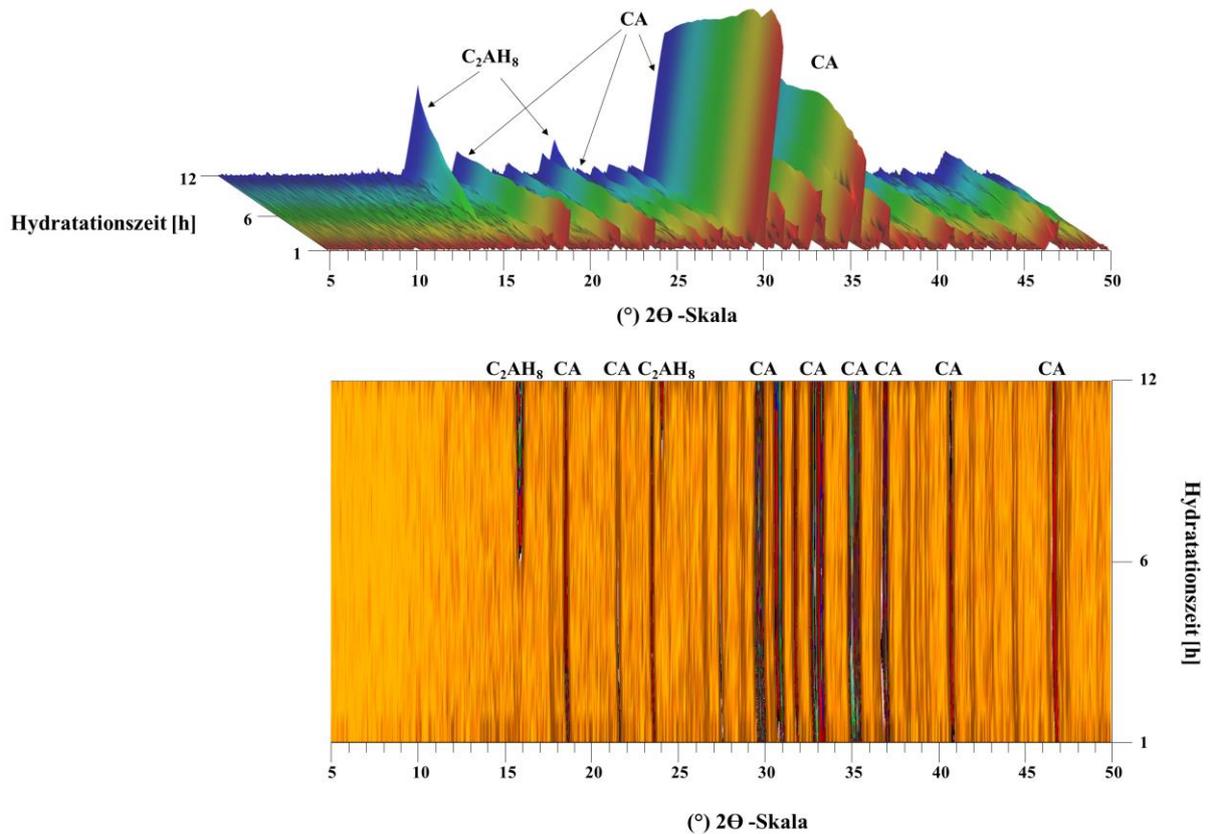


Abbildung 4-33: 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) mit 0,25 % bwoc MC43 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

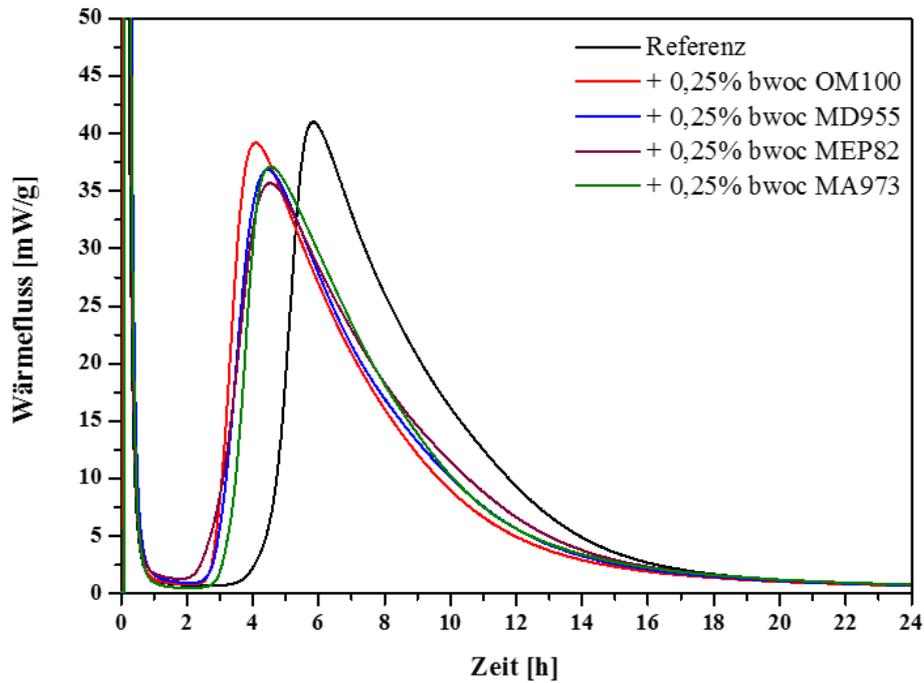
Das Alginat MC73 beschleunigt, wie bereits aus der Kalorimetrie ersichtlich war, schwächer als MC43 (**Abbildung 4-34**). Die Bildung der  $C_2AH_8$ -Phase beginnt nach 5 Stunden und steigt langsam an. Das Fehlen des Reflexes bei  $8^\circ 2\theta$  könnte auf eine veränderte Vorzugsorientierung des Kristallgitters zurückzuführen sein.



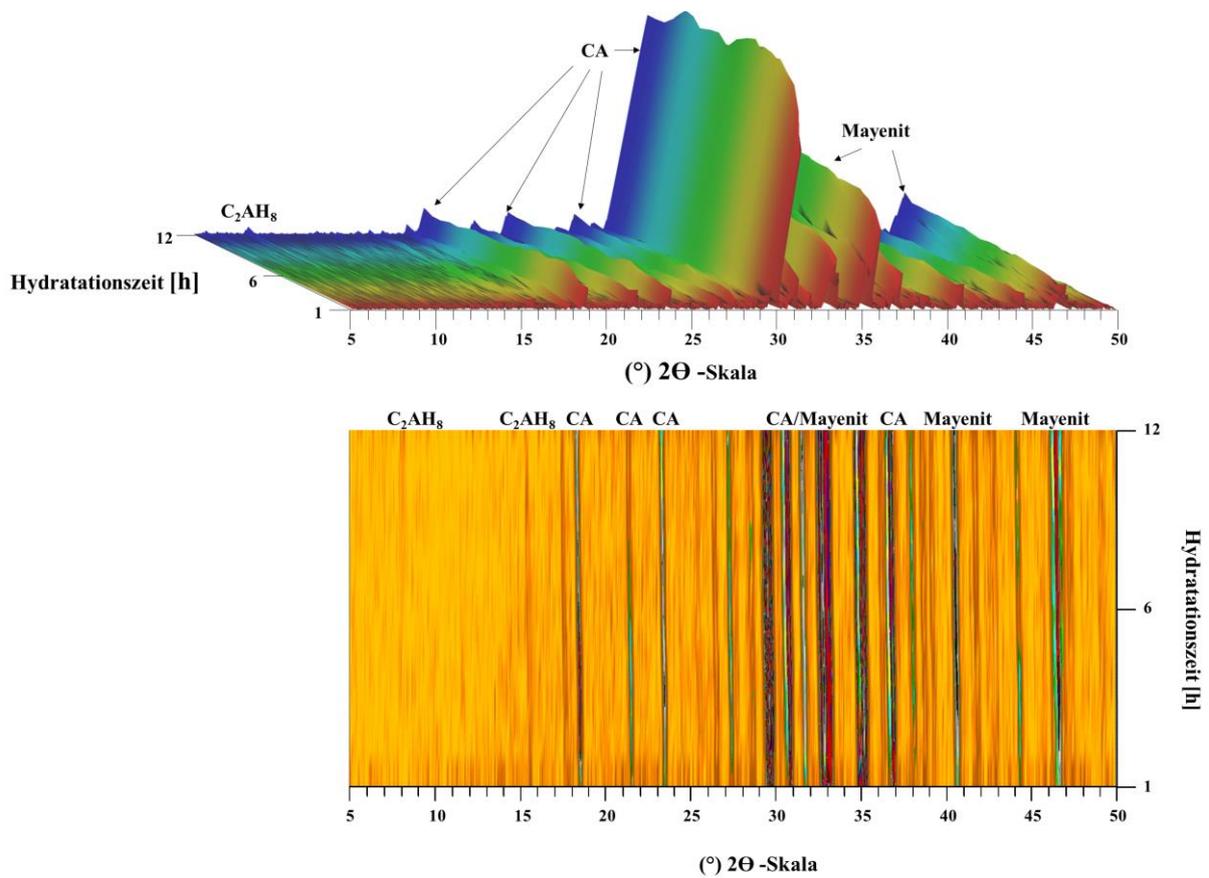
**Abbildung 4-34:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) mit 0,25 % bwoc MC73 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

Im Weiteren wird auf den Einfluss des M/G-Verhältnisses auf die Hydratationskinetik eingegangen. Dazu wurde die Hydratation von Calciumaluminatzement ( $w/z = 0,51$ ) und Alginaten (0,25 % bwoc) zunächst mittels Kalorimetrie und dann die entstehenden Hydratphasen über 12 Stunden beobachtet.

**Abbildung 4-35** zeigt, dass das Verhältnis von Guluron- zu Mannuronsäure nur einen geringfügigen Einfluss hat. OM100 beschleunigt am stärksten (nach 4 Stunden), bei den restlichen Alginaten wird das Maximum der Hydratation nach 4,5 Stunden erreicht. Auch die Acetylierung hat keinen Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Aluminat-Zements.



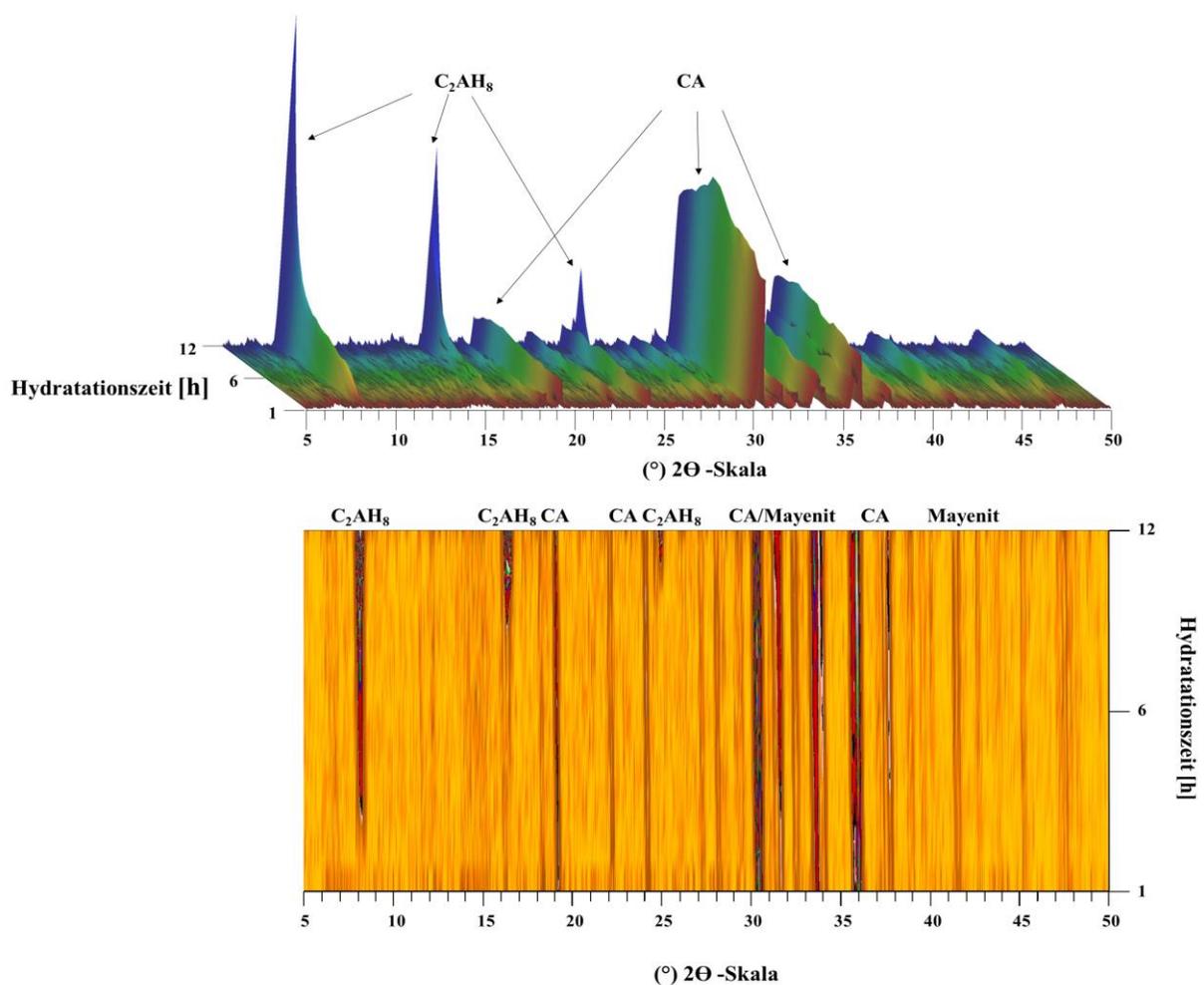
**Abbildung 4-35:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,52$ ) und unter Zusatz der Alginat OM100, MD955, MEP82 und MA973 (0,25 % bwoc)



**Abbildung 4-36:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) mit 0,25 % bwoc OM100 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

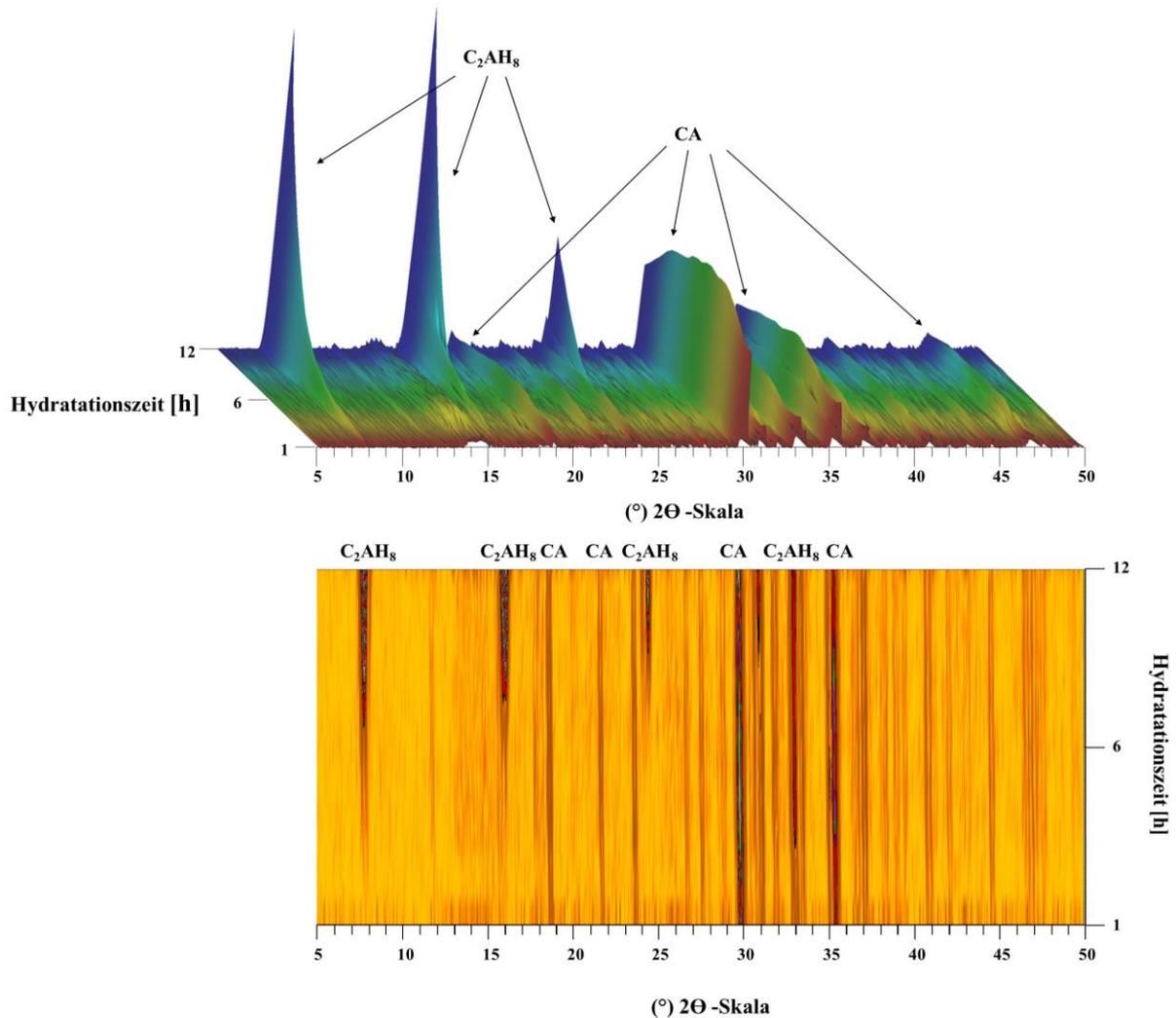
Im Röntgendiffraktogramm (**Abbildung 4-36**) sind die Reflexe für  $C_2AH_8$  bei  $8^\circ$  und  $16^\circ 2\theta$  bei Zusatz von OM100 sehr schwach. Dies kann mit einer geringen Kristallinität der Hydratphasen zusammenhängen. Eine Wiederholung der Messung führte zu einem ähnlichen Ergebnis. Deutlich erkennbar sind jedoch die Reflexe für die Klinkerphasen Monocalciumaluminat und Mayenit.

Die Zugabe von 0,25 % bwoc MD955 (**Abbildung 4-37**) beschleunigt die Bildung von  $C_2AH_8$  deutlich. Nach einer Stunde bilden sich die ersten Hydratphasen. Die Reflexintensität steigt in den ersten Stunden nur langsam an, um sich dann nach 8 Stunden äußerst stark zu entwickeln. Zu diesem Zeitpunkt ist auch eine Abnahme in der Konzentration der Klinkerphasen, Monocalciumaluminat und Mayenit, zu beobachten. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die verschiedenen Reflexe von  $C_2AH_8$  zu unterschiedlichen Zeiten ausbilden. So entwickelt sich der Reflex bei  $8^\circ 2\theta$  in der ersten Stunde, der bei  $16^\circ 2\theta$  nach 5 Stunden und der bei  $26^\circ 2\theta$  erst nach 10 Stunden. Dies weist darauf hin, dass die Kristallisation zunächst in einer bevorzugten Orientierung beginnt.



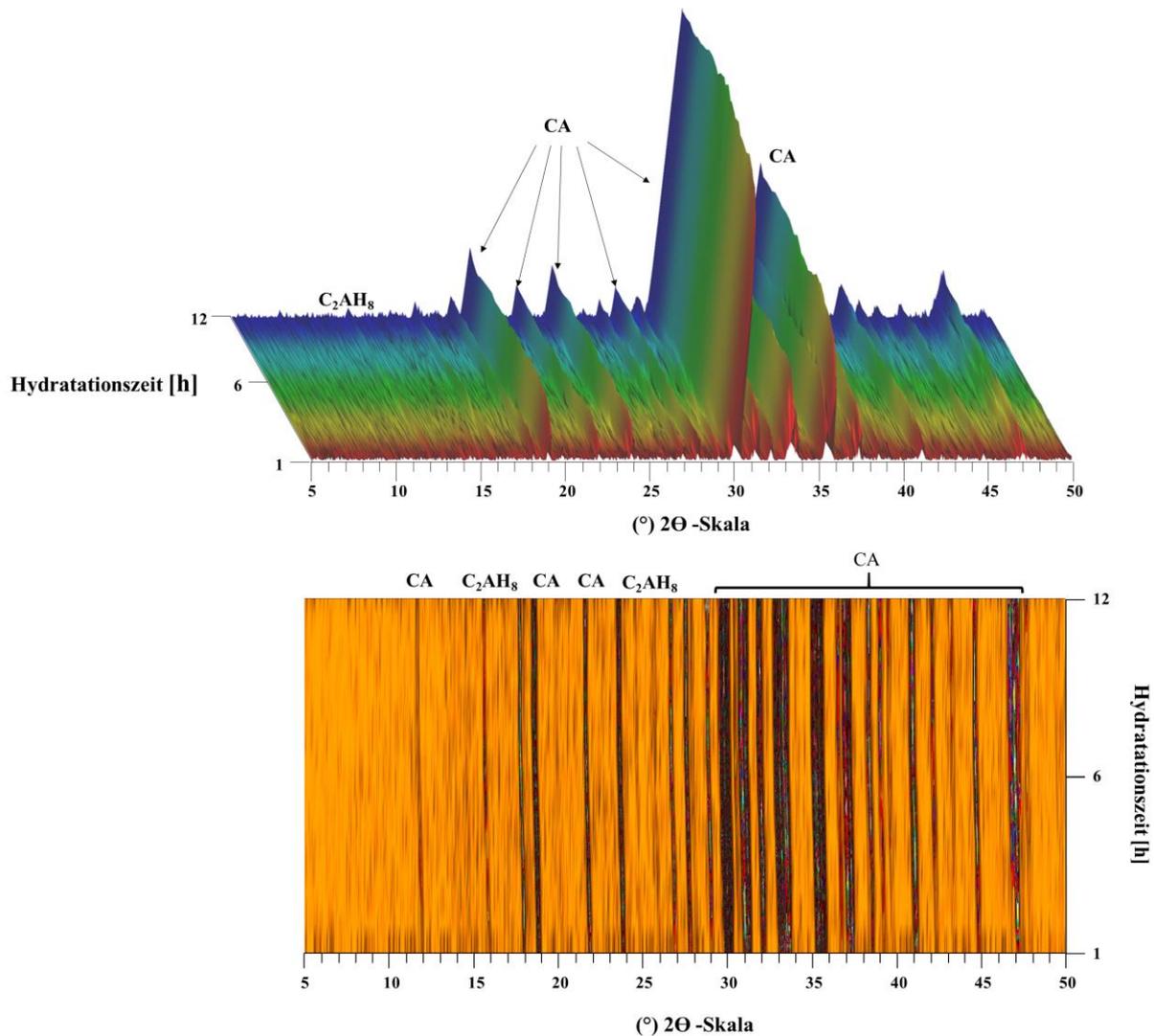
**Abbildung 4-37:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) mit 0,25 % bwoc MD955 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

In **Abbildung 4-38** ist die Entwicklung der Hydratphasen bei Zugabe von MEP82 dargestellt. Im Gegensatz zu MD955 bildet sich hier  $C_2AH_8$  sehr schnell nach 3 Stunden. Die Reflexe werden dann zunehmend intensiver. Der zeitliche Unterschied zwischen den einzelnen Reflexen ist deutlich geringer.



**Abbildung 4-38:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) mit 0,25 % bwoc MEP82 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

Bei dem acetylierten Alginat MA973 (**Abbildung 4-39**) sind die Reflexintensitäten für  $C_2AH_8$  sehr gering (15 und  $26^\circ 2\theta$ ) und werden stark von denen des Calciumaluminats überlagert. Die Hydratation beginnt, soweit dies auswertbar ist, nach 5 Stunden.



**Abbildung 4-39:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) mit 0,25 % bwoc MA973 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

Die Alginat haben einen deutlichen Einfluss auf die Hydratation. Die Hauptphase, die sich bildet, ist  $C_2AH_8$ , dessen Bildung durch Zusatz der Alginat beschleunigt wird. Der Einfluss des M/G-Verhältnisses ist in diesen Systemen vernachlässigbar. Bei höherer Dosierung kann jedoch ein Unterschied wie für MC43 und MC73 beobachtet werden.

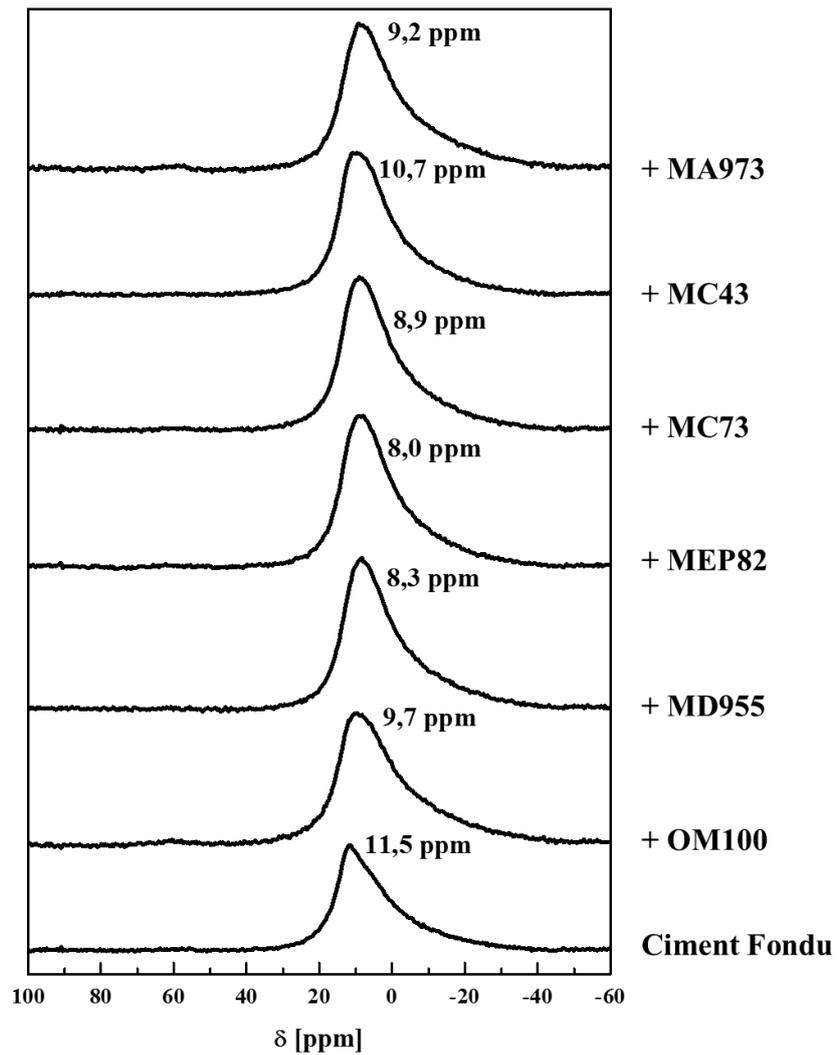
Zusätzlich zum XRD wurden  $^{27}Al$  MAS-NMR-Spektroskopie-Messungen durchgeführt, um die amorphen Phasen zu betrachten. Dazu wurden nach 12 Stunden Hydratation NMR-Messungen und REM-Aufnahmen der Zementproben durchgeführt. Im CA ist Aluminium tetraedrisch koordiniert, während es in den kristallinen und amorphen Hydratphasen oktaedrisch koordiniert ist [195], daher können diese in den Spektren gut unterschieden werden.

Bereits beim Anmischen der Proben konnten Unterschiede in der Konsistenz beobachtet werden. Die Konsistenz im frischen Zustand und nach 12 Stunden Hydratation sind in **Tabelle 4-11** aufgeführt. Es ist deutlich zu erkennen, dass z.B. MEP82 keinen Einfluss auf die Zementleimkonsistenz hat, während OM100, MD955 und die beiden kommerziellen Alginat MC73 und MC43 eine eher bröckelige Konsistenz verursachen. Dies ist auf die stark quellende oder aber gelierende Wirkung der Alginat zurückzuführen. MA973 führt dazu, dass der Zementleim ein thixotropes Verhalten entwickelt.

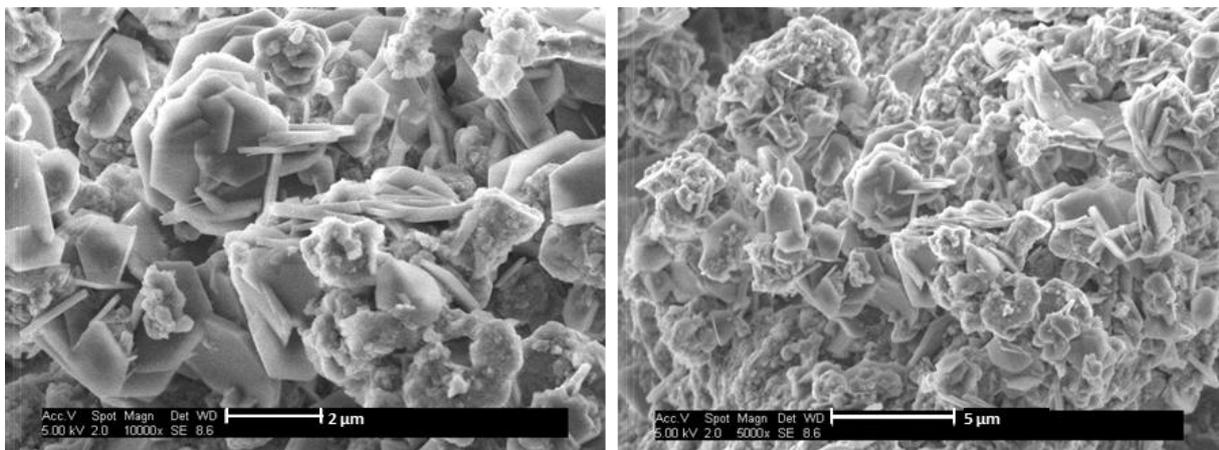
**Tabelle 4-11:** Konsistenz der Zementleime ( $w/z = 0,51$ ) ohne und mit 0,25 % bwoc Alginat direkt nach dem Anmischen und nach 12 Stunden Hydratation

Probe	Konsistenz	
	nach Anmischen	nach 12 h Hydratation
”Ciment Fondu“	flüssig	fest
+ OM100	bröckelig, fest	fest
+ MD955	bröckelig, fest	fest
+ MEP82	flüssig	fest
+ MC73	zäh	fest
+ MC43	bröckelig, zäh	fest
+ MA973	thixotrop	fest

**Abbildung 4-40** zeigt die  $^{27}\text{Al}$  NMR-Spektren des reinen ”Ciment Fondu“ und bei Zugabe der Alginat nach 12 Stunden Hydratation. Bei allen Proben ist ein Signal im Bereich von 10 – 12 ppm zu beobachten. Dies ist der charakteristische Bereich für die Hydratphasen wie  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{AH}_3$ . Im Bereich um 80 ppm, wo die tetraedrisch koordinierten Aluminiumionen der Klinkerphasen liegen, sind nur annäherungsweise Signale zu erkennen. Daraus folgt, dass der ”Ciment Fondu“ nach 12 Stunden nahezu vollständig hydratisiert ist.



**Abbildung 4-40:**  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Spektren von reinem "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) und bei Zugabe von Alginaten (0,25 % bwoc), nach 12 Stunden Hydratation

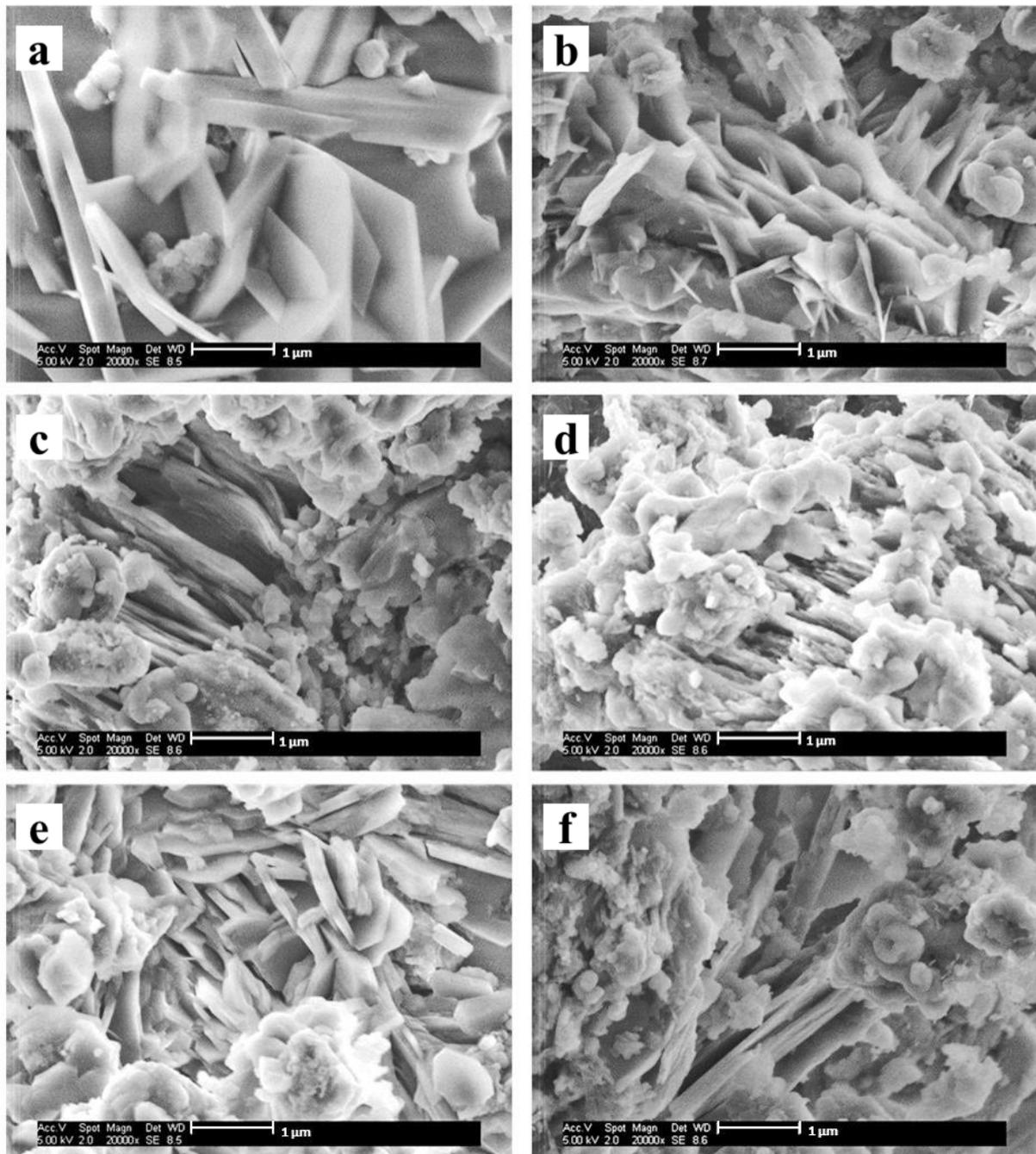


**Abbildung 4-41:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", 12 Stunden hydratisiert ( $w/z = 0,51$ )

**Abbildung 4-41** zeigt REM-Aufnahmen von 12 Stunden hydratisiertem "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ). Deutlich sind die hexagonalen Plättchen (Durchmesser  $\sim 2 \mu\text{m}$ ) der  $\text{C}_2\text{AH}_8$ -Phase

zu erkennen, die miteinander verwachsen sind. Zudem sind diese von weiteren Hydratphasen überwachsen.

Der Einfluss der Alginate auf die Bildung der Hydratphasen ist in **Abbildung 4-42** dargestellt. Weitere Aufnahmen sind im Anhang (**Kapitel 6.5**) dargestellt.



**Abbildung 4-42:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von (a) OM100, (b) MD955, (c) MEP82, (d) MC73, (e) MC43 und (f) MA973 (je 0,25 % bwoc; w/z = 0,51), jeweils nach 12 Stunden

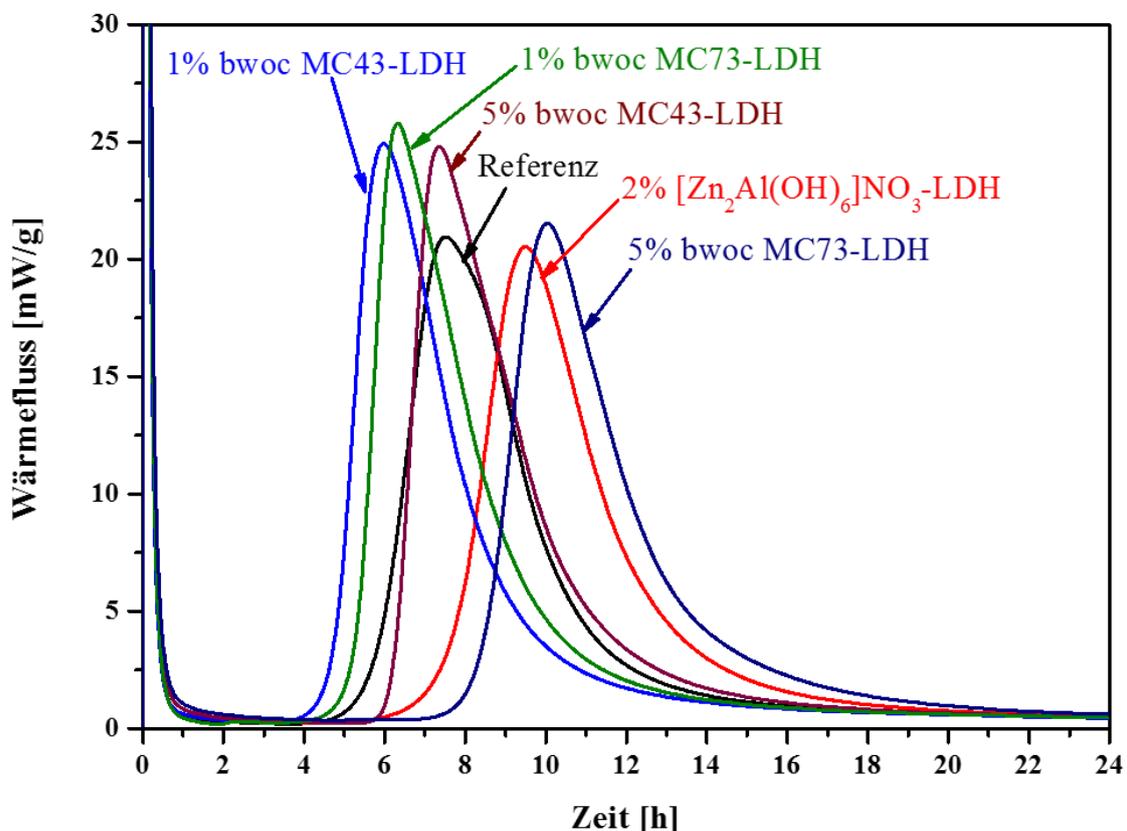
Ebenso wie in der reinen Zementprobe sind auf allen REM-Aufnahmen bei Zusatz der Alginatplättchenförmige  $C_2AH_8$ -Phasen zu erkennen. Für OM100 (**Abbildung 4-42 a**) sind die Plättchen sehr viel größer ausgebildet als beim reinen Zement und miteinander verwachsen. Wird MD955 zugesetzt (**Abbildung 4-42 b**), sind die Plättchen wesentlich dünner und zum Teil übereinander gestapelt. Bei MEP82 und MC73 (18 M.-% und 27 M.-% G) sind die  $C_2AH_8$ -Plättchen noch ausgeprägter gestapelt, zudem sind sie in weitere Hydratphasen eingebettet (**Abbildung 4-42 c, d**). Die Hydratphasen bei MC43 (**Abbildung 4-42 e**) sind deutlich kleiner ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) und dicker als die in der reinen Probe. Für das acetylierte Alginat MA973 (**Abbildung 4-42 f**) zeigt sich ein ähnliches Bild wie für die Probe mit MEP82. Die dünnen Plättchen sind übereinander angeordnet und von anderen Hydratphasen eingebettet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Beschleunigung der Hydratation von CA bei Zugabe von MC43 mit steigender Dosierung zunimmt. Für MC73 wurde hingegen ein Wendepunkt bei 0,75 % bwoc beobachtet, ab dem die Beschleunigung wieder geringer wird. Ein Einfluss des G/M-Verhältnisse konnte nicht festgestellt werden. Dies führt zu dem Schluss, dass der Effekt nur von der Dosierung abhängig ist.  $^{27}\text{Al}$  NMR-Messungen ergaben, dass der Zement nach 12 Stunden vollständig hydratisiert ist. Aus allen Untersuchungen ist ersichtlich, dass als Hydratphase hauptsächlich  $C_2AH_8$  gebildet wird. Das reine  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH hat einen stark verzögernden Effekt auf die Hydratation. Die Einlagerung der Alginat in die LDH-Schichtstruktur vermindert die Beschleunigung.

### b) Calciumaluminat-Zement mit hohem Aluminiumoxidgehalt (70 %)

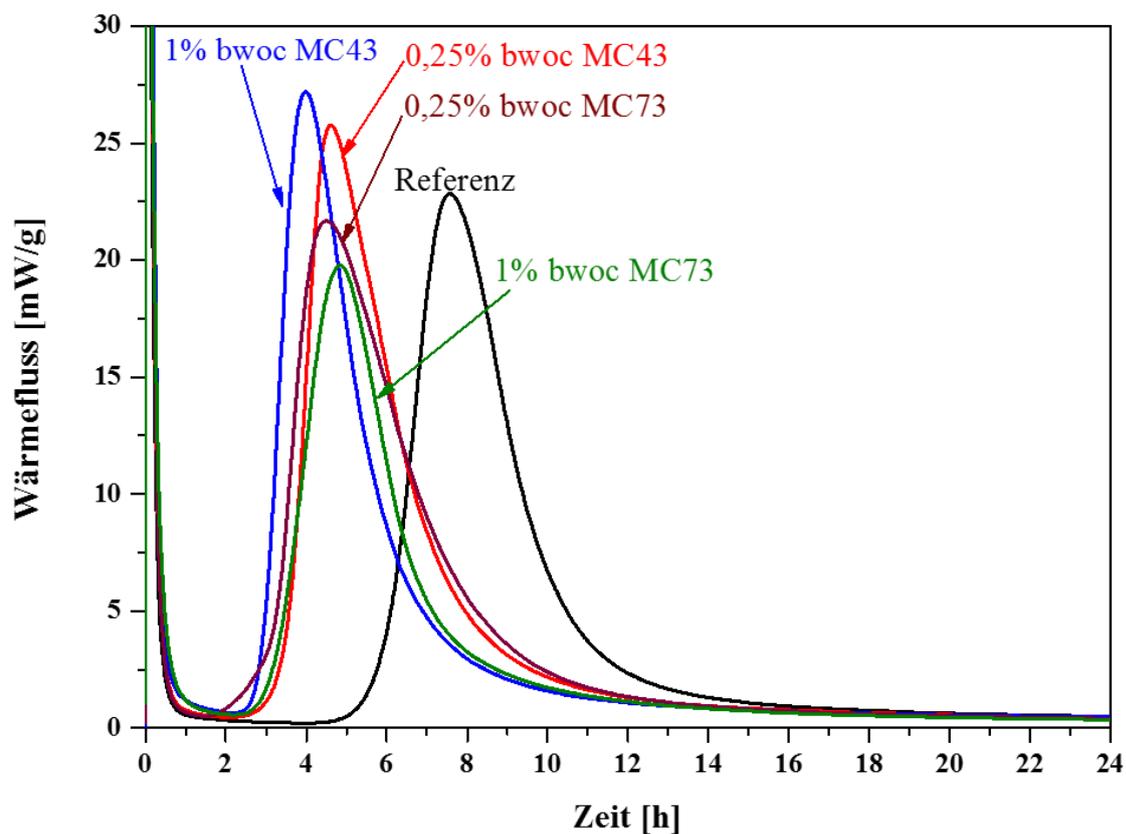
Um den Einfluss des Aluminiumoxidgehalts auf die beschleunigende Wirkung der Alginat- zu untersuchen, wurde eine analoge Versuchsreihe wie in **Kapitel 4.2.2. a)** durchgeführt. Als Zement wurde der Kerneos "Ternal White" mit einem Aluminiumoxidgehalt von 70 % verwendet.

**Abbildung 4-43** zeigt, dass die LDH-Nanokomposite aus kommerziellen Alginaten auch bei hohem Aluminiumoxidgehalt einen Einfluss auf die Hydratation haben. Bei niedrigen Dosierungen (1 % bwoc) beschleunigen sie die Hydratation um ca. 1,5 Stunden (Referenz: Maximum nach 7,5 Stunden). Dagegen haben höhere Dosierungen die beschleunigende Wirkung auf bzw. kehren sie in eine verzögernde Wirkung um. So bewirken 5 % bwoc des  $Zn_2Al$ -MC43-LDHs keine Beschleunigung (Maximum bei 7,4 Stunden). Bei einer Dosierung von 5 % bwoc des  $Zn_2Al$ -MC73-LDHs kommt es zu einer Verzögerung der Hydratation um 2,5 Stunden (Maximum nach 10 Stunden). Dies wird durch das  $Zn_2Al$ -Gerüst verursacht. Bereits 2 % bwoc des reinen  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDHs bewirken eine Verzögerung der Zementhydratation um 1,5 Stunden.



**Abbildung 4-43:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ternal White" (w/z = 0,52) und nach Zusatz von  $Zn_2Al$ -MC43-LDH (1 und 5 % bwoc),  $Zn_2Al$ -MC73-LDH (1 und 5 % bwoc) und reinem  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH (2 M.-% bwoc)

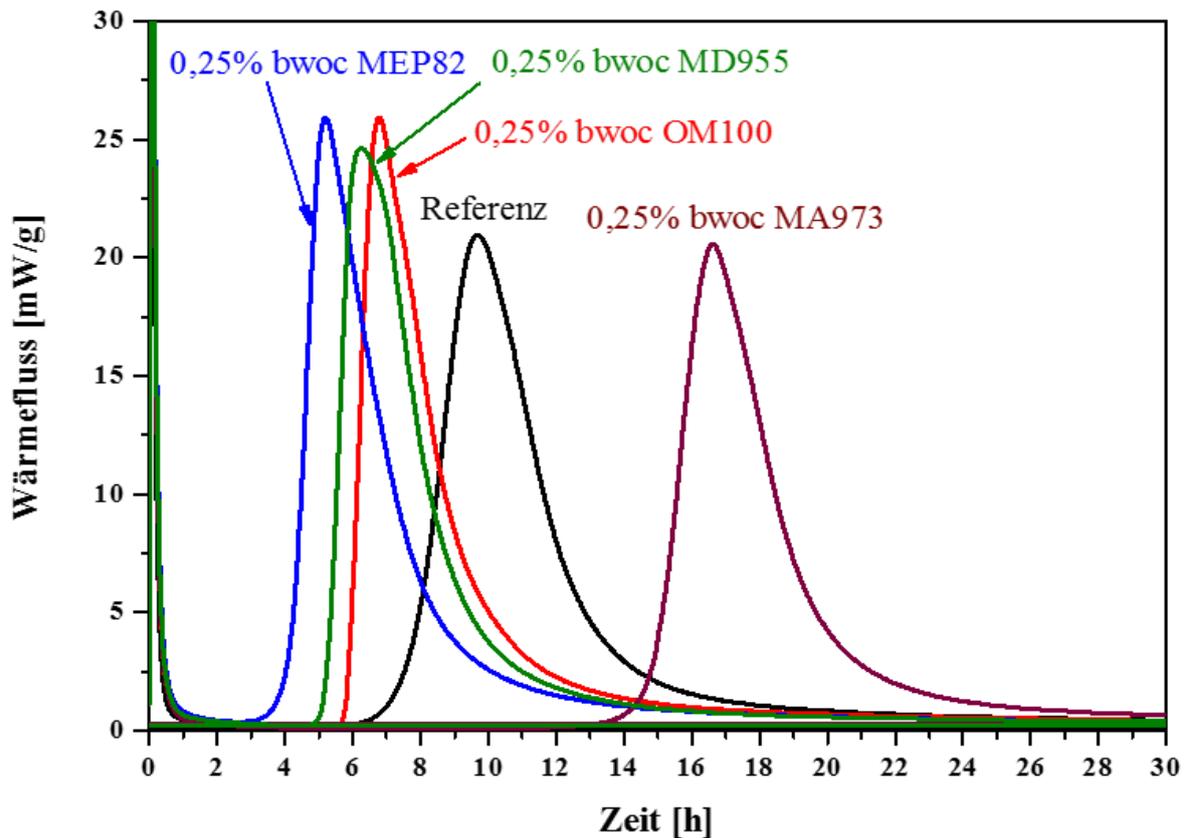
Im Vergleich dazu beschleunigen die reinen Alginat MC43 und MC73 die Hydratation deutlich, wie in **Abbildung 4-44** dargestellt ist. Bei MC43 wird die Hydratation mit steigender Konzentration schneller. Bei 0,25 % bwoc ist das Maximum nach 4,6 Stunden erreicht, bei 1,0 % bwoc bereits nach 4 Stunden. Anders verhält es sich bei dem Alginat MC73. Mit steigender Dosierung (0,25 % auf 1,0 % bwoc) verringert sich die beschleunigende Wirkung geringfügig von 4,5 auf 4,8 Stunden. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit denjenigen von Kerneos "Ciment Fondu", weshalb darauf geschlossen werden kann, dass der Gehalt an Aluminiumoxid keinen Einfluss auf die beschleunigende Wirkung der kommerziellen Alginat hat.



**Abbildung 4-44:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) und nach Zusatz steigender Dosierungen der Alginat MC43 und MC73 (0,25 und 1 % bwoc)

Der Einfluss der anderen Alginat auf die Zementhydratation ist in **Abbildung 4-45** dargestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit Kerneos "Ciment Fondu" ist hier bei vergleichbarer Dosierung ein geringer Einfluss des M/G-Verhältnisses auf die beschleunigende Wirkung erkennbar. OM100 beschleunigt am geringsten (um 3 Stunden), während MD955 bei derselben Dosierung (5 M.-% Mannuronsäure) die Hydratation um 3,5 Stunden nach vorne verlagert. MEP82 dagegen, welches den höchsten Mannuronsäureanteil (18 M.-%) dieser drei Alginat

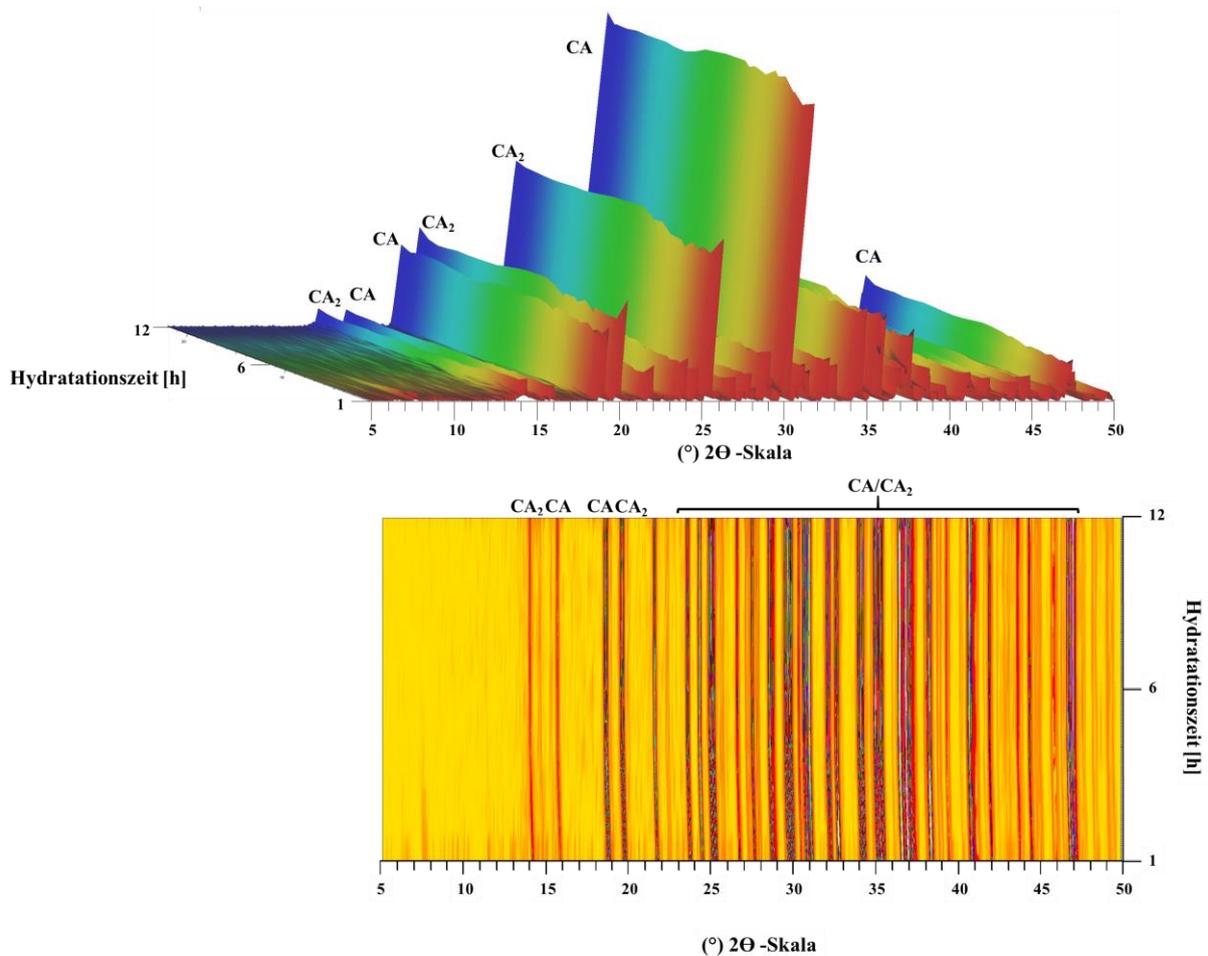
aufweist, besitzt eine beschleunigt die Hydratation um 4,5 Stunden. Anders verhält es sich für das acetylierte Alginat MA973. Dieses verzögert die Reaktion um 7 Stunden. Dies weist darauf hin, dass bei Aluminat-Zementen mit hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt die Zusammensetzung der Alginat eine Rolle spielt und für die beschleunigende Wirkung die Carboxylatgruppen aber unter Umständen auch die Zugänglichkeit der Carboxylatgruppen von Bedeutung ist.



**Abbildung 4-45:** Wärmekalorimetriekurven von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) und nach Zusatz der Alginat MEP82, MD955, OM100 und MA973 (0,25 % bwoc)

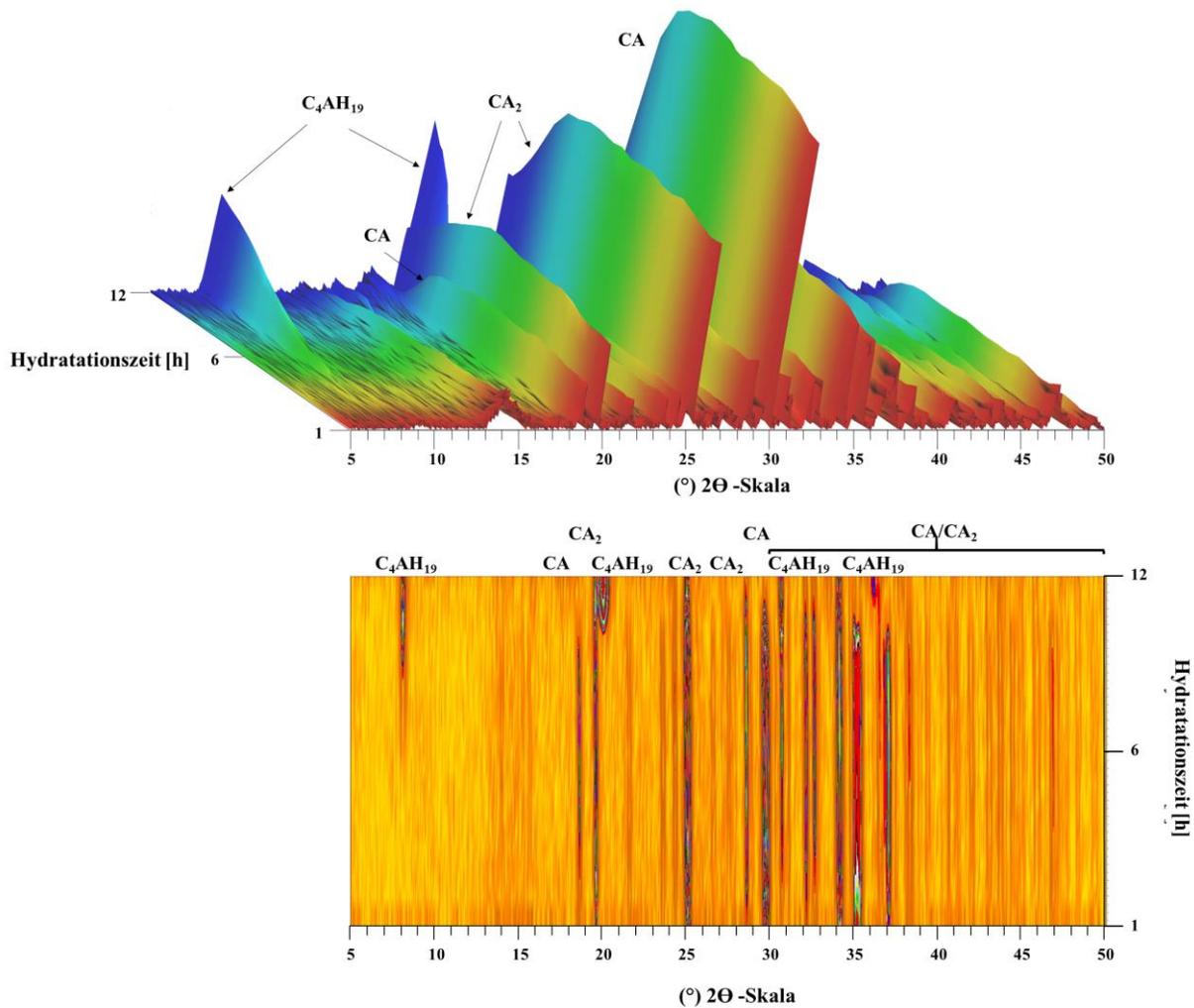
Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden die gebildeten Hydratphasen genauer mittels *in situ*-XRD analysiert. Analog zu den Versuchen mit "Ciment Fondu" wurde zunächst die Hydratation des reinen Zements "Ternal White" und anschließend die unter Zugabe von Alginaten (0,25 % bwoc) über 12 Stunden beobachtet.

**Abbildung 4-46** zeigt, dass sich auch nach 12 Stunden noch keine kristallinen Hydratphasen bilden. Es sind deutlich die reinen Klinkerphasen CA und  $\text{CA}_2$  (Grossit) zu erkennen, deren Konzentration sich innerhalb der 12 Stunden nicht verändert. Gemäß den Ergebnissen der Wärmekalorimetrie ist das Maximum der Hydratation bereits nach ca. 8 Stunden erreicht. Dies ist aus dem *in situ* Röntgendiffraktogramm nicht ersichtlich. Daher kann daraus geschlossen werden, dass die entstandenen Hydratphasen wahrscheinlich röntgenamorph sind.



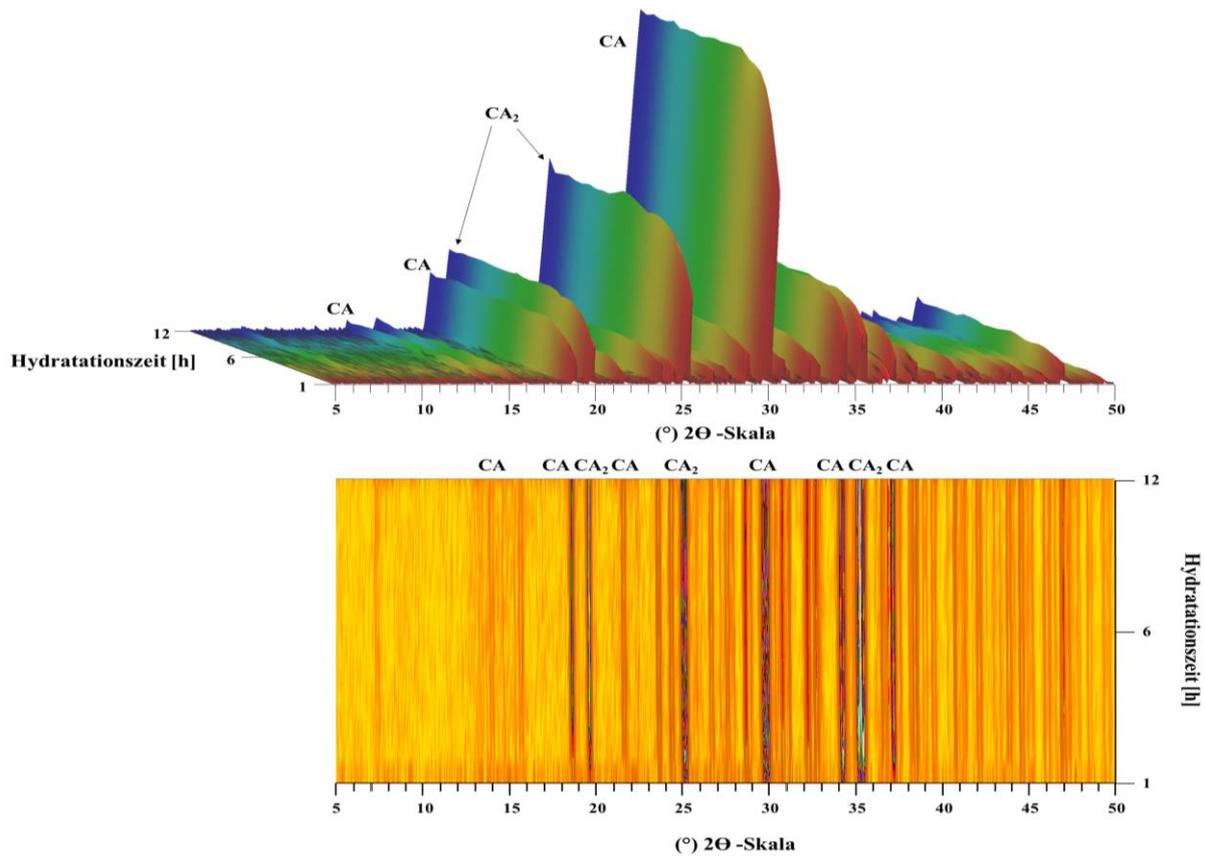
**Abbildung 4-46:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

Aus **Abbildung 4-47** ist ersichtlich, dass die Zugabe von OM100 die Hydratation beschleunigt. Bereits nach 6 Stunden bildet sich als erste Hydratphase  $C_4AH_{19}$ , was aus den Reflexen bei 8, 21, 31 und  $36^\circ$   $2\theta$  hervorgeht. Zeitgleich nimmt die Intensität der Reflexe für die Klinkerphasen CA und  $CA_2$  deutlich ab. Die Reflexe der Hydrate entwickeln sich zu unterschiedlichen Zeitpunkten, daher kann von einer bevorzugten Wachstumsrichtung ausgegangen werden. Dass  $C_4AH_{19}$  gebildet wird ist ungewöhnlich, da sich diese Phase nur unter hoher relativer Feuchtigkeit ( $> 88\%$ ) bildet [40]. Dies kann durch die für die *in situ*-XRD verwendete Kaptonfolie bedingt sein. Diese hält das Wasser in der Probe und sorgt somit für eine hohe relative Feuchte direkt an der untersuchten Oberfläche.

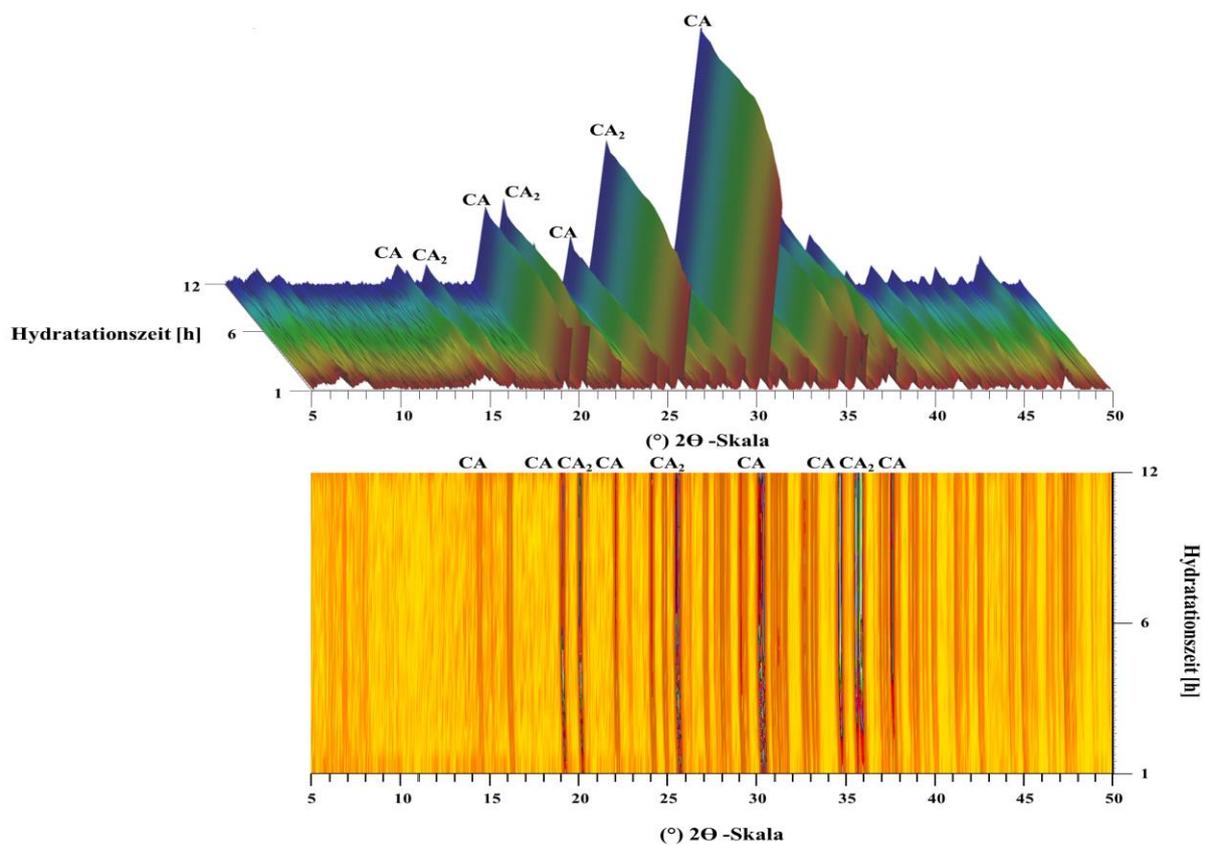


**Abbildung 4-47:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) mit 0,25 % bwoc OM100 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

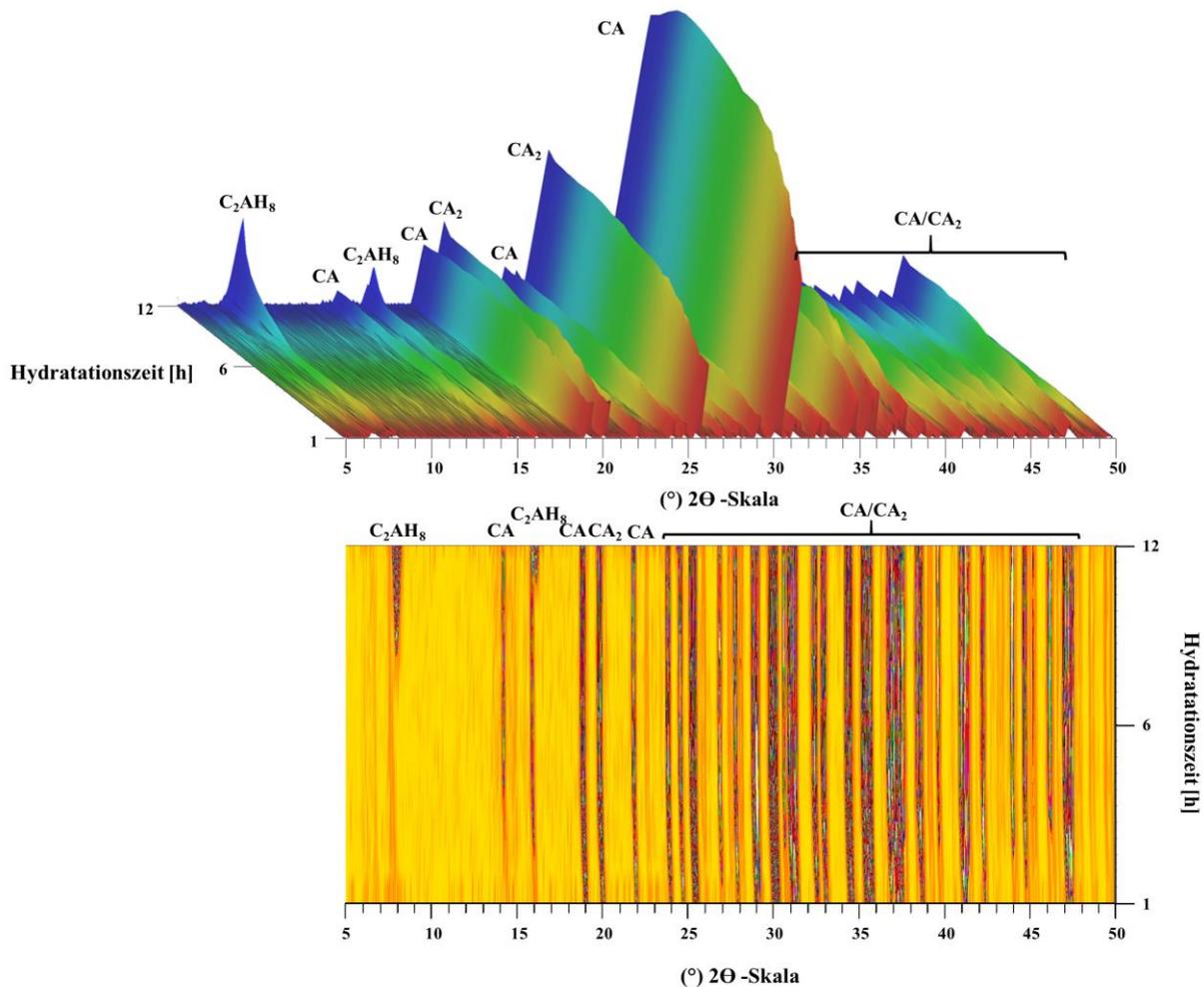
Der Einfluss des Alginats MD955 auf die Hydratation eines Zementleims aus "Ternal White" ist röntgenographisch in **Abbildung 4-48** dargestellt. Anders als in der Wärmekalorimetrie ist keine Beschleunigung der Hydratation zu beobachten. Lediglich die charakteristischen Reflexe der Klinkerphasen Monocalciumaluminat (CA) und Grossit (CA<sub>2</sub>) sind in dem Röntgendiffraktogramm erkennbar. Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Hydratation in Anwesenheit von MEP82 (**Abbildung 4-49**). Entgegen den Kalorimetrieergebnissen, wo bereits nach 5 Stunden das Maximum der Wärmeentwicklung zu beobachten war, können nur die einzelnen Klinkerphasen identifiziert werden. Es gibt viele Gründe, weshalb die Reflexe der Hydratphasen in den *in situ* Diffraktogrammen nicht beobachtet werden können. Zum einen könnten röntgenamorphe Hydratphasen vorliegen. Zum anderen kann die Orientierung der Kristalle durch die verwendete Kaptonfolie beeinflusst werden. Des Weiteren können eine Veränderung der Oberflächenstruktur und eine veränderte Probenhöhe, z.B. durch Schwinden der Probe, Einfluss auf die Diffraktogramme haben.



**Abbildung 4-48:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) mit 0,25 % bwoc MD955 (oben); unten: Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)



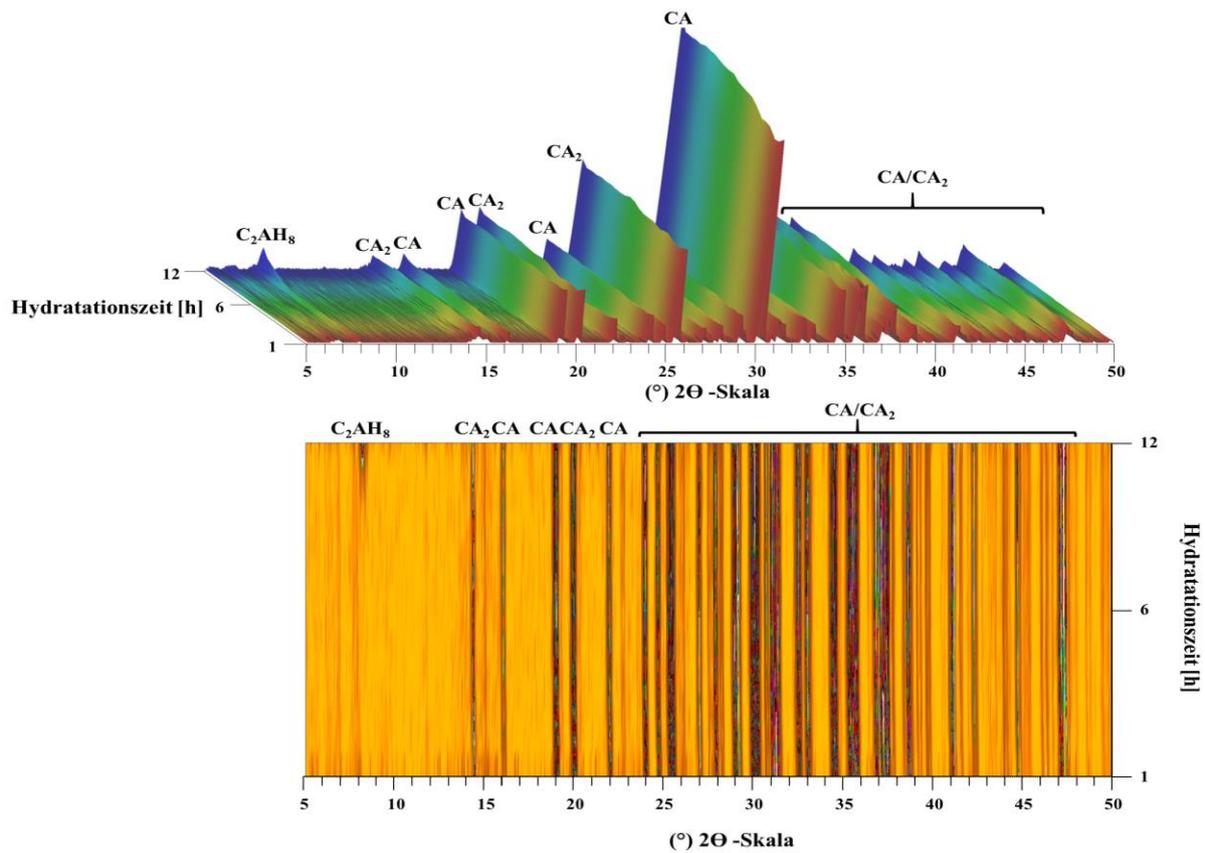
**Abbildung 4-49:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) mit 0,25 % bwoc MEP82 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)



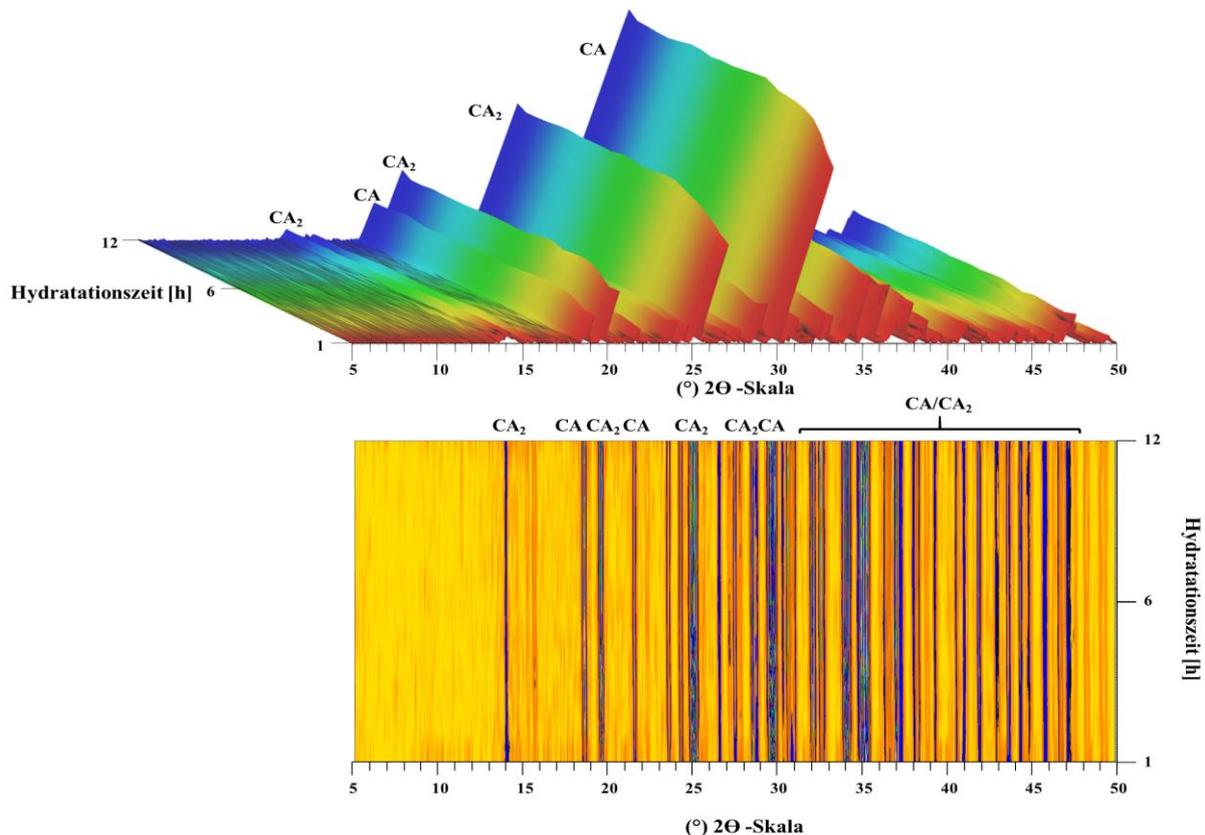
**Abbildung 4-50:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) mit 0,25 % bwoc MC73 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

Bei den kommerziellen Alginaten MC73 (**Abbildung 4-50**) und MC43 (**Abbildung 4-51**) ist deutlich die Bildung der Hydratphase  $C_2AH_8$  zu beobachten. Für MC73 beginnt die Hydratation bereits nach ca. 6 Stunden, während bei MC43 erst nach ca. 8 Stunden die Reflexe für die Hydratphase auftreten. Zeitgleich ist eine geringe Abnahme der Reflexintensität des Monocalciumaluminats ( $30^\circ 2\theta$ ) zu beobachten. Die zeitliche Entwicklung der einzelnen Reflexe für diese Hydratphase ist nicht einheitlich. So erscheint der Reflex bei  $8^\circ 2\theta$  früher als der bei  $16^\circ 2\theta$ . Dies weist darauf hin, dass die Kristallisation zunächst in einer bevorzugten Orientierung stattfindet.

Bei dem acetylierten Alginat MA973 (**Abbildung 4-52**) sind, wie aus der Kalorimetrie zu erwarten war, keine Hydratphasen erkennbar. Die Hydratation beginnt erst nach 12 Stunden und ist somit in diesem Diagramm nicht mehr verfolgbar.



**Abbildung 4-51:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) mit 0,25 % bwoc MC43 (oben); Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)



**Abbildung 4-52:** 3D *in situ* Röntgendiffraktogramm von Kerneos "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) mit 0,25 % bwoc MA973 (oben); unten: Levelplot des obigen Diffraktogramms (unten)

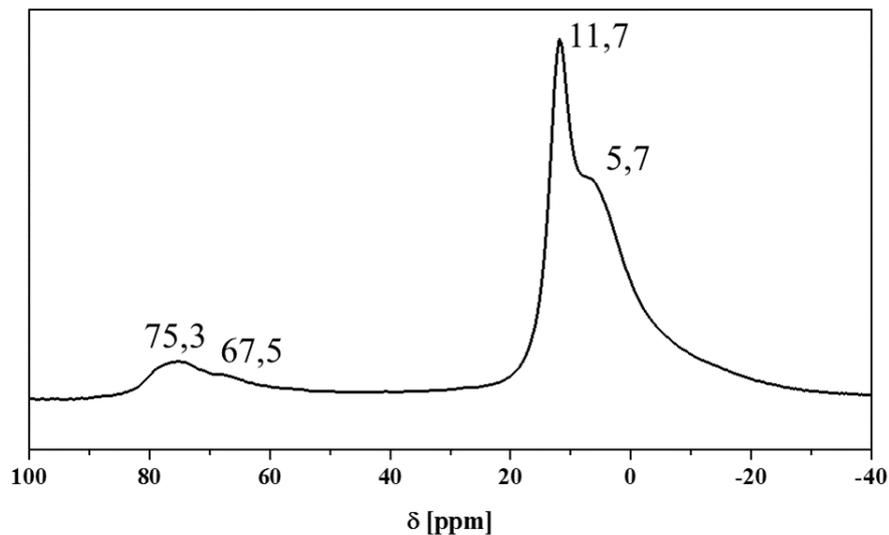
Der Einfluss der unterschiedlichen Alginatvarianten auf die Hydratation des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Aluminat-Zements ist deutlich erkennbar. So beschleunigen alle Alginat die Hydratation mit Ausnahme der acetylierten Variante MA973. Daraus kann geschlossen werden, dass die Carboxylatgruppen und deren Zugang für Kationen einen wesentlichen Einfluss auf die Beschleunigung haben. In MA973 können die Carboxylatgruppen durch die Acetylgruppen abgeschirmt sein. Verglichen mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ärmeren Zement ist der Einfluss des M/G-Verhältnisses größer. Jedoch können die in der Wärmekalorimetrie gefundenen Ergebnisse nicht eindeutig durch *in situ*-XRD Diffraktometrie bestätigt werden. Daher wurden, wie bereits für den "Ciment Fondu" beschrieben, nach 12 Stunden Hydratation  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Spektroskopie-Messungen und REM-Aufnahmen der Zementproben durchgeführt.

Beim Anmischen wurde beobachtet, dass sich die Konsistenz der Proben stark unterscheidet (**Tabelle 4-12**). Die Referenzprobe ist flüssig, während die Proben mit OM100 und MD955 eher trocken / bröckelig sind. Mit MEP82 hingegen ist der Zementleim zu Beginn noch flüssig. Für die beiden kommerziellen Alginat MC73 und MC43 und die acetylierte Variante MA973 konnte ein thixotropes Verhalten beobachtet werden.

**Tabelle 4-12:** Konsistenz der Zementleime (w/z = 0,52) ohne und mit 0,25 % bwoc Alginat, direkt nach dem Anmischen und nach 12 Stunden Hydratation

Probe	Konsistenz	
	nach Anmischen	nach 12 h Hydratation
"Ternal White"	flüssig	flüssig
+ OM100	bröckelig	fest
+ MD955	bröckelig	fest
+ MEP82	flüssig	fest
+ MC73	thixotrop	fest
+ MC43	thixotrop	fest
+ MA973	thixotrop	weich

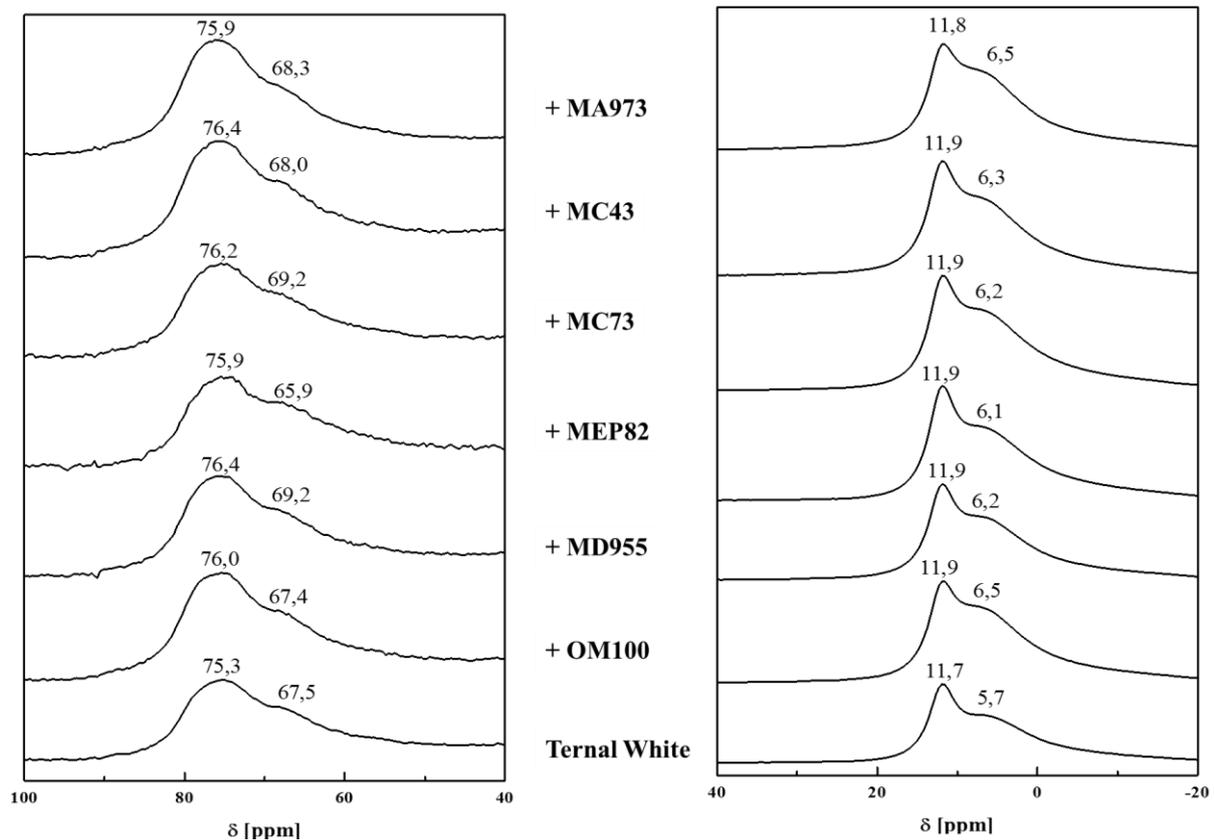
**Abbildung 4-53** zeigt als Beispiel das  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Spektrum nach 12 Stunden Hydratation des reinen Zements "Ternal White". Auf Grund der unterschiedlichen Intensitäten wurden die Spektren für eine bessere Darstellung in zwei Bereiche aufgeteilt.



**Abbildung 4-53:**  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Spektrum von "Ternal White" ( $w/z = 0,51$ ) nach 12 Stunden Hydratation

In den  $^{27}\text{Al}$  NMR-Spektren (**Abbildung 4-54**) sind nach 12 Stunden Hydratation der Referenz und der Proben mit Zugabe der Alginate Signale in den Bereichen von  $-20 - 40$  ppm und  $50 - 90$  ppm zu beobachten. Dies zeigt, dass sowohl oktaedrisch (Hydratphasen) als auch tetraedrisch koordiniertes Aluminium (Klinkerphasen) in den Proben vorhanden ist. In den Bereich um  $80$  ppm erscheinen auch die teilweise hydratisierten Phasen auf Grund ihrer unhydratisierten Anteile. In beiden Bereichen sind immer zwei überlappende Signale zu erkennen. Im Gegensatz zu dem "Ciment Fondu" ist die Hydratation noch unvollständig.

Im Bereich von  $-20 - 40$  ppm können die Signale unterschiedlichen Hydratphasen zugeordnet werden. Die Signale im Bereich von ca.  $6$  ppm werden gebildeten  $\text{AH}_3$  zugeordnet. Die Signale bei ca.  $12$  ppm werden den restlichen Hydratphasen wie  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{C}_3\text{AH}_6$  zugewiesen. Im Bereich der Klinkerphasen ( $50 - 90$  ppm) treten ebenfalls zwei Signale auf. Das Signal bei ca.  $68$  ppm kann den teilweise hydratisierten Phasen zugeordnet werden, da die Koordination des Aluminiums langsam von tetraedrisch auf oktaedrisch wechselt. Um eine Quantifizierung der einzelnen Phasen zueinander zu ermöglichen wurde versucht, mittels „peak deconvolution“ die Signale zu trennen und ihre Flächen zu bestimmen. Die erhaltenen Werte können jedoch nur relativ zueinander verglichen werden, da ansonsten auch die Satellitensignale mit einbezogen werden müssten. Auf Grund der asymmetrischen Form der Signale ist die Bestimmung der Flächen zudem sehr ungenau.



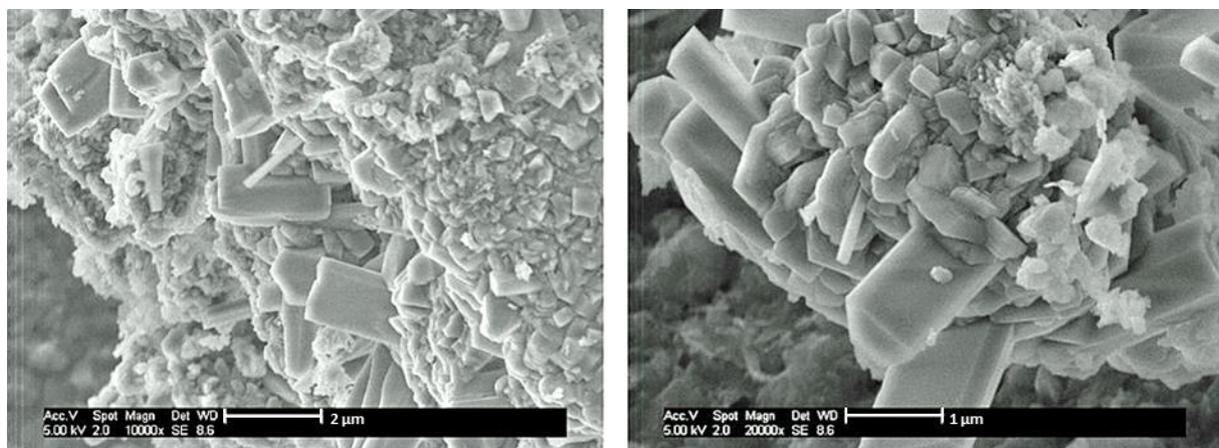
**Abbildung 4-54:**  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Spektren von reinem "Ternal White" ( $w/z = 0,51$ ) und bei Zusatz der Alginat (0,25 % bwoc) nach 12 Stunden Hydratation

**Tabelle 4-13** zeigt die Verhältnisse der Signalflächen zueinander bezüglich der Hydratphasen und der Klinkerphasen. Es ist zu erkennen, dass immer mehr  $\text{AH}_3$  gebildet wird als restliche Hydratphasen. Im Vergleich zu den Zementleimen mit Alginat wird in der Referenzprobe weniger  $\text{AH}_3$  gebildet. Im Bereich der Klinkerphasen ist die Fläche des Signals bei ca. 73 ppm deutlich größer als die bei ca. 68 ppm. Eine Ausnahme bildet der Zementleim mit MA973. Hier wird ist das Signal im tieferen Feld schwächer. Ob dies mit der verzögernden Wirkung zusammenhängt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Es ist jedoch auffällig, dass der prozentuale Anteil der Klinkerphasen deutlich höher ist (23 %) als bei den restlichen Proben.

**Tabelle 4-13:** Relative Verhältnisse der Signalflächen von Hydratphasen und Klinkerphasen und ungefährender prozentualer Anteil der beiden Phasen

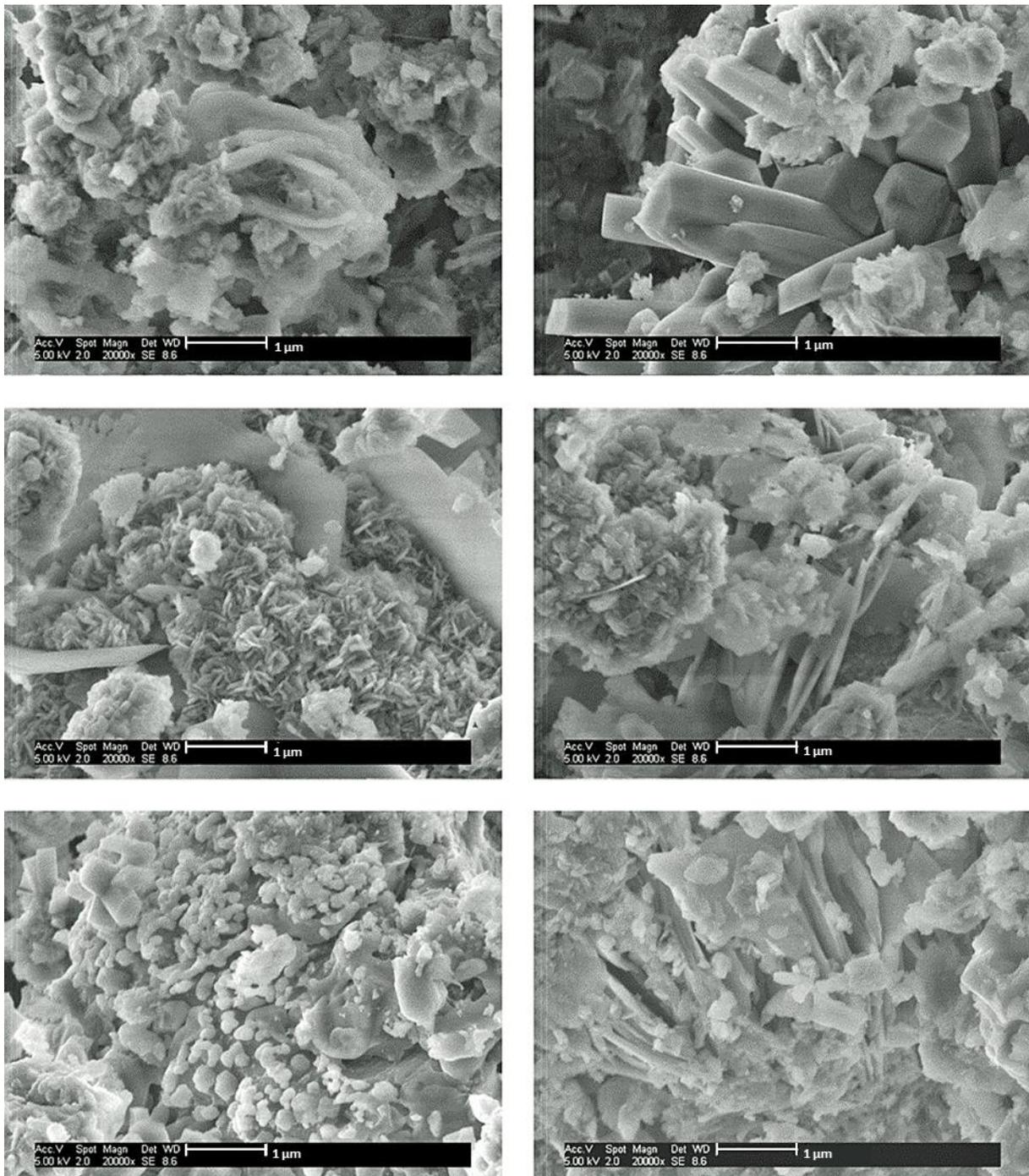
Probe	Klinkerphasen			Hydratphasen		
	Signal		Anteil	Signal		Anteil
	~ 68 ppm	~ 76 ppm	[%]	~ 6 ppm	~ 12 ppm	[%]
Ternal White	1,0	3,8	10	1,6	1,0	90
+ OM100	1,0	2,3	13	2,1	1,0	87
+ MD955	1,0	2,6	7	2,4	1,0	93
+ MEP82	1,0	1,5	8	3,2	1,0	92
+ MC73	1,0	0,7	11	2,8	1,0	89
+ MC43	1,0	1,5	13	2,5	1,0	87
+ MA973	1,0	3,9	23	3,0	1,0	77

**Abbildung 4-55** zeigt REM-Aufnahmen von 12 Stunden hydratisiertem "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ). Deutlich sind die hexagonalen Prismen der  $CAH_{10}$ -Phase mit einer Länge von ca.  $2 \mu m$  und einem Durchmesser von  $\sim 1 \mu m$  zu erkennen. Dazwischen befinden sich, in sehr geringem Ausmaß, hexagonale Plättchen von  $C_2AH_8$ .



**Abbildung 4-55:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", 12 Stunden hydratisiert ( $w/z = 0,52$ )

Der Einfluss der Alginat OM100, MD955 und MEP82 auf die Bildung der Hydratphasen ist in **Abbildung 4-56** dargestellt. Weitere Aufnahmen sind im Anhang (**Kapitel 6.5**) dargestellt.

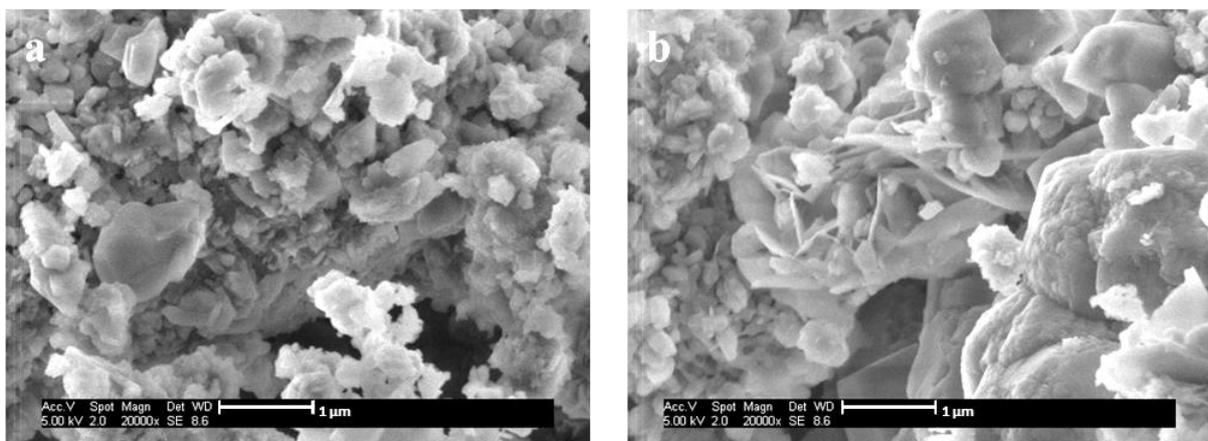


**Abbildung 4-56:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von OM100 (oben), MD955 (mitte) und MEP82 (unten) für 12 Stunden hydratisiert wurde (je 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)

Bei Zusatz von OM100 (**Abbildung 4-56 oben**) sind sowohl große  $C_2AH_8$ -Plättchen als auch  $CAH_{10}$ -Prismen erkennbar. Beide Phasen sind mit kleineren Hydratphasen teilweise überwachsen. Es ist aber kein Einfluss des Alginats auf die Größe der Kristalle zu beobachten. In der Probe mit MD955 (**Abbildung 4-56 mitte**) sind viele sehr kleine Plättchen, aber auch übereinander gestapelte, größere hexagonale Plättchen zu sehen. Eine Bildung von  $CAH_{10}$  konnte nicht beobachtet werden. Der Zementleim mit MEP82 (**Abbildung 4-56 unten**) weist

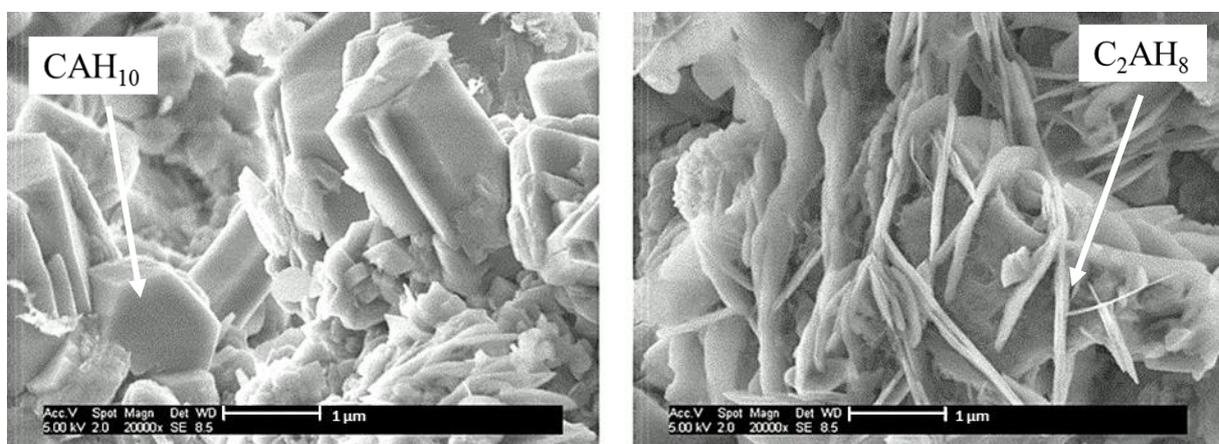
mehrere übereinander geschichtete Plättchen auf, die mit weiteren Hydratphasen verwachsen sind. Die hexagonalen Prismen des  $\text{CAH}_{10}$  sind deutlich kleiner (Länge  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) als in der Referenzprobe. Durch Zugabe der Alginat ist vermehrt  $\text{C}_2\text{AH}_8$  zu beobachten.

**Abbildung 4-57** zeigt, dass die kommerziellen Alginat sehr unterschiedlich auf die Hydratation von "Ternal White" einwirken. Für MC73 können nur sehr kleine Hydratphasen beobachtet werden. Es bilden sich dicke hexagonale Plättchen, bei denen es sich um  $\text{CAH}_{10}$  handeln könnte. Bei der Probe mit MC43 zeigen sich große, miteinander verwachsene hexagonale Kristalle von  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , und sehr kleine  $\text{CAH}_{10}$ -Phasen.



**Abbildung 4-57:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MC73 (a) und MC43 (b) für 12 Stunden hydratisiert wurde (je 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)

In **Abbildung 4-58** sind die gebildeten Hydratphasen des "Ternal White" bei Zusatz des acetylierten Alginats MA973 dargestellt. Wieder bilden sich stark miteinander verwachsene  $\text{C}_2\text{AH}_8$ -Plättchen, die nur sehr gering gestapelt sind. Daneben bilden sich auch  $\text{CAH}_{10}$ -Prismen, die teilweise miteinander verwachsen. Ein Einfluss auf die Kristallgröße ist nicht zu erkennen.



**Abbildung 4-58:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MA973 für 12 Stunden hydratisiert wurde (0,25 % bwoc; w/z = 0,52)

Die Kalorimetrie-Ergebnisse von "Ternal White" zeigen ein ähnliches Bild wie für den Zement mit niedrigem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt. Jedoch hat das M/G-Verhältnis bei diesem Zement einen Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit. Eine Acetylierung des Alginats (MA973) hat einen verzögernden Effekt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Carboxylatgruppen und deren Zugänglichkeit eine entscheidende Rolle bei der Beschleunigung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Zements spielen. Aus  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Messungen ergibt sich, dass der Zement nach 12 Stunden noch nicht vollständig hydratisiert ist. Anhand der REM-Aufnahmen zeigt sich, dass sich bei Zusatz der Alginate vermehrt  $\text{C}_2\text{AH}_8$  bildet. Hier ist eine Abhängigkeit von der Alginatzusammensetzung zu erkennen. Mit steigendem Guluronsäureanteil bilden sich vermehrt die hexagonalen  $\text{C}_2\text{AH}_8$ -Plättchen. Eine Ausnahme bildet das Alginat MC73, wo keine eindeutige Zuordnung der Kristalle nach ihrer Größe erfolgen kann.

### c) Untersuchungen zum Mechanismus

Bisher ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als Beschleuniger für Calciumaluminatzemente bekannt [54]. Der Mechanismus beruht darauf, dass es durch eine strukturelle Vorordnung in Folge der Bildung von  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}[(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  zu einem positiven Einfluss auf die Kristallisationskinetik kommt. Das gebildete LDH dient als Precursor für  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , wodurch die Aktivierungsenergie für die Kristallisation der Hydrate erniedrigt wird. Durch Einlagerung des überschüssigen  $\text{Al}^{3+}$  in die Schichtstruktur wird die Bildung der nicht permeablen Al-Hydroxo-Hydratschicht blockiert. Dies führt zu einem schnelleren Auflösen von CA und somit zu einer Beschleunigung der Hydratation [54].

Um die Auflösung der Klinkerphasen zu beschleunigen, sind zwei Wege denkbar:

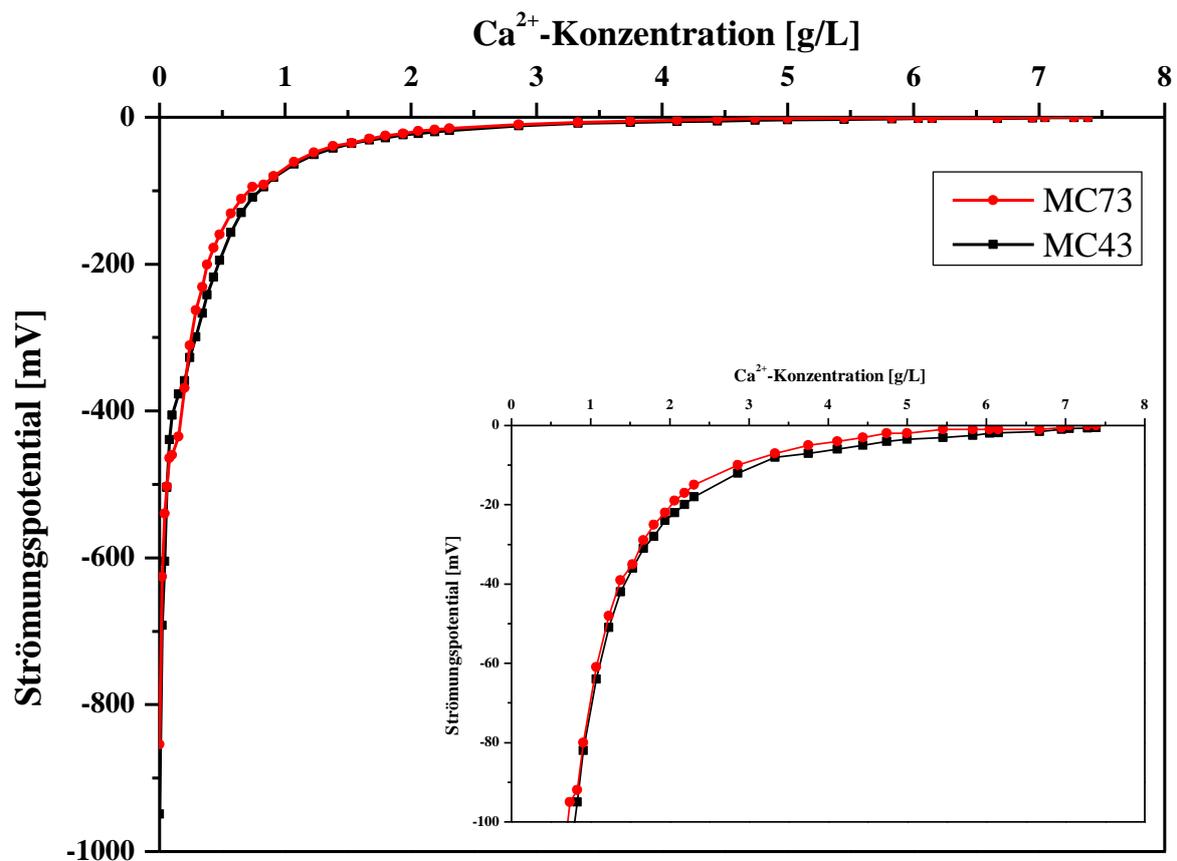
1. Erniedrigung des pH-Wertes
2. Komplexierung von  $\text{Ca}^{2+}$

Am Beispiel von Kerneos "Ternal White" zeigt sich, dass die kommerziellen Alginate keinen Einfluss auf den pH-Wert des Zementleims haben (**Tabelle 4-14**). Daraus kann ein Mechanismus über die beschleunigte Auflösung der Klinkerphasen durch Absenken des pH-Werts ausgeschlossen werden.

**Tabelle 4-14:** pH-Werte der Zementleime (w/z = 0,52) ohne und mit 0,25 % bwoc Alginat

Probe	"Ternal White"	+ MC73	+ MC43
pH-Wert	11,4	11,4	11,4

Durch Komplexierung von Calciumionen, die durch Auflösen der Klinkerphasen in die Porenlösung gelangen, kann das Auflösungsgleichgewicht auf die Seite der gelösten Ionen gezogen werden. Das Calciumbindevermögen der Alginat wurde über die Abhängigkeit des Strömungspotentials von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration bestimmt (**Abbildung 4-59**). Das Strömungspotential spiegelt die Ladung des Alginats wider. Eine Abnahme des Potentials bei  $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe zeigt Komplexierung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch die Carboxylatgruppen der Alginat an. Die Strömungspotentialmessungen können nur qualitative, aber keine quantitativen Aussagen über das Calciumbindevermögen geben, da durch die mechanische Bewegung ein Abstreifen der Gegenionen auftritt. Ist die Polyelektrolyt-Gegenion-Wechselwirkung schwach, bewirkt die Kolbenbewegung ein Abstreifen der Gegenionen und somit ein hohes Strömungspotential, bedingt durch die hohe Potentialdifferenz zwischen der diffusen Schicht und dem Polyelektrolyt. Ist die Polyelektrolyt-Gegenion-Wechselwirkung stark, werden die Gegenionen nicht abgestreift. Dies führt zu einem Ladungsausgleich des Polyelektrolyts mit Gegenionen und somit zu einem Strömungspotential nahe dem isoelektrischen Punkt.

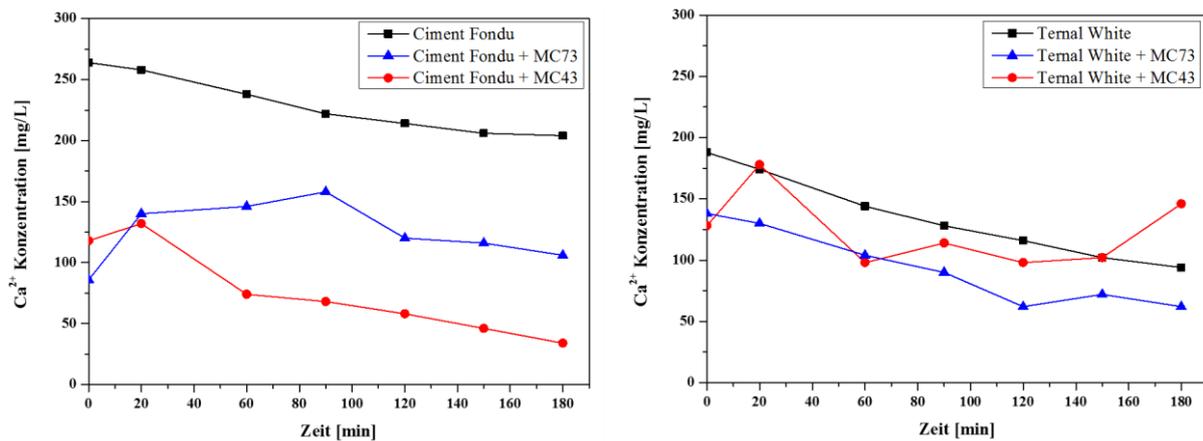


**Abbildung 4-59:** Strömungspotentialverlauf für die Alginat MC73 und MC43 ( $c = 0,2 \text{ g/L}$ ;  $\text{pH} = 11$ ) bei Titration mit einer  $0,25 \text{ mol/L CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Lösung ( $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration:  $10 \text{ g/L}$ )

In diesem Experiment wurde eine 10 g/L  $\text{Ca}^{2+}$ -Lösung zu einer 0,2 g/L Alginatlösung titriert und das Strömungspotential notiert. Der pH-Wert der Alginatlösung wurde auf pH = 11 eingestellt, um den pH-Wert der Zementporenlösung (pH = 11) nachzustellen. Aus **Abbildung 4-59** ist zu erkennen, dass das Strömungspotential mit steigender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration abnimmt. Der Verlauf ist für beide Alginatarten annähernd gleich. Zunächst nimmt das Strömungspotential sehr rasch in Richtung des isoelektrischen Punktes ab, was durch Calciumkomplexierung der Carboxylatgruppen und eine zunehmende Gegenionencondensation bedingt ist. Der Verlauf der Kurve flacht mit steigender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration jedoch ab. Die Ladungsneutralisation findet erst bei sehr hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen ( $\sim 6$  g/L) statt. Die hohe Calciumkomplexierung spricht für ein hohes Calciumbindevermögen. Ein Abstreifen der Calciumionen durch die Scherbewegung ist unwahrscheinlich, da die Polyelektrolyt-Gegenion-Wechselwirkung stark ist. Dies konnte bereits für Polycarboxylate mit sehr kurzen Seitenketten nachgewiesen werden, auch wenn hier das Calciumbindevermögen deutlich geringer ist [196].

Im Folgenden wurde der Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Zementporenlösung bestimmt. Dazu wurde Zement mit und ohne Alginat angerührt und dann über 3 Stunden die Porenlösung mittels Atomabsorptionsspektrometrie analysiert.

**Abbildung 4-60** zeigt, dass die Calciumkonzentration durch Zugabe der Alginatarten geringer wird. Der Unterschied in der Konzentration zwischen reinem Zement und Zement mit Alginat ist bei dem "Ciment Fondu" sehr deutlich ausgeprägt. Das Alginat MC43 senkt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration um 50 %. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Strömungspotentialmessungen, wonach die Alginatarten gelöste Calciumionen komplexieren. Bei "Ternal White" ist der Einfluss der Alginatarten geringer, zudem zeigt die Kurve für die Porenlösung mit MC43 starke Schwankungen. Der Anstieg nach 3 Stunden Hydratationszeit weist darauf hin, dass die Klinkerphasen vermehrt aufgelöst werden und die freigewordenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen nicht mehr vollständig komplexiert werden können. In beiden Fällen werden die Calciumionen aus der Lösung entfernt. Der Unterschied zwischen reinem Zementleim aus "Ternal White" und nach Zugabe der Alginatarten ist geringer als beim "Ciment Fondu".



**Abbildung 4-60:** Zeitabhängiger  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationsverlauf in der Porenlösung von Kerneos "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$ ) und "Ternal White" ( $w/z = 0,52$ ) ohne und mit 0,25 % bwoc MC43 bzw. MC73

Die Bestimmung der Aluminiumkonzentration war nicht erfolgreich. Zur deren Bestimmung muss eine höhere Flammentemperatur mittels Acetylen-Lachgas-Gemisch erreicht werden. Dies führte jedoch zu starker Rußbildung auf dem Brenner. Diese Schicht verklebt den Brenner und nimmt somit Einfluss auf die Temperatur und die Flammenform. Um die Aluminiumkonzentration in der Porenlösung zu bestimmen, müssen andere Methoden gefunden werden, die eine quantitative Bestimmung ermöglichen. Als eine Möglichkeit wurde bereits ein photometrischer Nachweis mittels Alizarin S - Färbung durchgeführt, der aber bei der Kalibrierung keine verlässlichen Werte ergab. Weiterhin wurde versucht, mittels  $^{27}\text{Al}$  NMR-Messung von Lösungen mit bekannter Konzentration eine Kalibriergerade aufzustellen. Allerdings führte der Aluminiumprobenkopf zu einem sehr breiten Signal, das die zu messenden Signale überlagerte. Eine Fällung oder Titration scheidet wegen der Anwesenheit vieler weiterer Kationen aus.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass die beschleunigende Wirkung der Alginat nicht auf ein Absenken des pH-Werts zurückzuführen ist. Jedoch spielt der Calciumgehalt in der Porenlösung ebenso wie die verfügbaren bzw. zugängigen Carboxylatgruppen des EPS eine entscheidende Rolle. Bei dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ärmeren Zement wird durch die Alginat die Calciumkonzentration deutlich herabgesetzt, während beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Zement die Zugabe des Alginats eine deutlich geringere Wirkung aufweist. Verglichen mit den zur Ladungsneutralisation benötigten  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen (bis zu 7 g/L) in den Strömungspotentialmessungen sind die hier mittels AAS gefundenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen (bis zu 0,26 g/L) deutlich geringer. Dies zeigt, dass die Alginat deutlich mehr  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aufnehmen können als sich in der ursprünglichen Zementporenlösung befinden. Somit kann ein

Auflösen der Klinkerphasen, durch Verschiebung des Lösungsgleichgewichts auf die Seite der gelösten Ionen mittels der Alginat- und deren Calciumbindevermögen als möglicher Wirkmechanismus in Betracht gezogen werden. In diesem Fall sollte die Konzentration der Aluminiumionen nahezu gleich bleiben, da diese dem System nicht entzogen werden.

### 4.2.3 Zusammenfassung

Zunächst wurde untersucht, inwieweit ein Welan Gum-Copräzipitat die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Es zeigte sich, dass sowohl der w/z-Wert, aber vor allem auch die Dosierung, eine entscheidende Rolle spielen. Sind die Dosierung (5 % bwoc) und der w/z-Wert ( $w/z = 0,62$ ) zu hoch, so bedingt das niedrigere Festigkeiten. Bei einer Dosierung von 1 % bwoc waren die Druck- und Biegezugfestigkeiten mit der Referenz vergleichbar. Generell konnte durch den Einsatz der Nanokomposite keine Verbesserung der Festigkeiten im Vergleich zu den Referenzproben beobachtet werden. Das Verhältnis zwischen Druck- und Biegezugfestigkeit wird kleiner, jedoch durch die geringere Druckfestigkeit und nicht durch eine steigende Biegezugfestigkeit. Um diesen Effekt zu erklären wurde mittels Wärmekalorimetrie gezeigt, dass das Copräzipitat von Welan Gum mit Zn/Al-Nitrat die Hydratation stark verzögert, was sich negativ auf die Festigkeitsentwicklung auswirkt.

Bei Untersuchungen zu weiteren Polysacchariden war ersichtlich, dass Alginat die Hydratation von Calciumaluminatzement beschleunigen. Die Beschleunigung des Aluminatzements ist bei  $Al_2O_3$ -armen Zementen abhängig von der Alginatkonzentration, aber nicht von der Zusammensetzung der Alginat. Nach 12 Stunden ist der Zement nahezu vollständig hydratisiert, wobei hauptsächlich  $C_2AH_8$  gebildet wird. Bei einem  $Al_2O_3$ -reichen Aluminatzement ist hingegen die Hydratationsgeschwindigkeit sowohl von der Alginatkonzentration als auch von deren Zusammensetzung abhängig. Die acetylierte Variante hat eine stark verzögernde Wirkung. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zugänglichkeit der Carboxylatgruppen eine entscheidende Rolle bei der Beschleunigung des  $Al_2O_3$ -reichen Zements spielen. Durch die Acetylierung der Hydroxylgruppen können die Carboxylgruppen durch die Acetylgruppen abgeschirmt werden und dadurch die Calciumkomplexierung verhindern. Weiterhin wurde anhand von  $^{27}Al$  MAS-NMR-Messungen festgestellt, dass der Zement nach 12 Stunden nicht vollständig hydratisiert ist. Die Haupthydratphasen sind  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$ , wobei letztere bei Zugabe von Alginat vermehrt entsteht.

Untersuchungen zum Mechanismus der Beschleunigung durch die Alginat zeigten, dass die Calciumkomplexierung eine wichtige Rolle spielt. Durch sie können die Klinkerphasen schneller aufgelöst und damit die Hydratation beschleunigt werden.

### 4.3 Verbesserung des Haftverbunds zwischen Alt- und Neubeton durch Fließmittel

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss von zwei verschiedenen Fließmitteln auf die Qualität des Haftverbunds untersucht. Grundlage dieses Projekts waren die Arbeiten von *Hirsch* [162] und *Müller* [28]. *Müller* beobachtete einen um bis zu 30 % verbesserten Haftverbund bei Zusatz eines speziellen Fließmittels (NSF) und entsprechend rauer Betonoberfläche. Daneben war eine positive Wirkung des Fließmittels auf den Frischbeton zu verzeichnen. *Hirsch* stellte fest, dass Fließmittel die Morphologie der Hydratphasen (vor allem von Ettringit) beeinflussen. Beide Arbeiten legten nahe, dass Fließmittel einen größeren Einfluss auf den Haftverbund haben als bisher vermutet. So wird durch ihre Zugabe zum Ergänzungsbeton eine bessere Verdichtbarkeit erreicht, was einen Einfluss auf die Belastbarkeit der Grenzzone haben kann. Zudem ist bekannt, dass vor allem Polycarboxylate aufgrund ihrer Seitenkette tensidische Eigenschaften aufweisen. Dies legt die Frage nahe, ob durch die reduzierte Oberflächenspannung auch eine veränderte Benetzung der Altbetonoberfläche eintritt und inwieweit dies das Penetrationsvermögen des Neubetons beeinflusst. Weiterhin könnte eine verbesserte Dispergierung der Bindemittelanteile durch Fließmittel zu einer besseren Penetration der Altbetonoberfläche führen. Als Fließmittel wurden im Folgenden ein industrielles Polycarboxylat und ein industrielles Polykondensat untersucht.

Ebenfalls wichtig für den Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton ist die Festigkeitsentwicklung. Dabei spielt vor allem das verwendete Bindemittel eine große Rolle. Zemente, wie sie in diesem Forschungsvorhaben und in der Baupraxis verwendet werden, unterscheiden sich in ihrer Mahlfeinheit und der Zusammensetzung. Bezüglich Interaktionen mit den zugegebenen Fließmitteln spielt die Aluminatphase ( $C_3A$ ) eine wichtige Rolle, da Fließmittel an den daraus gebildeten Ettringitnadeln adsorbieren. Zudem trägt Ettringit zur Entwicklung der Frühfestigkeit bei. Für dieses Projekt wurden zwei Zemente ausgewählt: ein üblicher Portlandzement (7,1 %  $C_3A$ ) sowie ein sulfatresistenter Portlandzement, der sich durch einen sehr geringen  $C_3A$ -Gehalt auszeichnet.

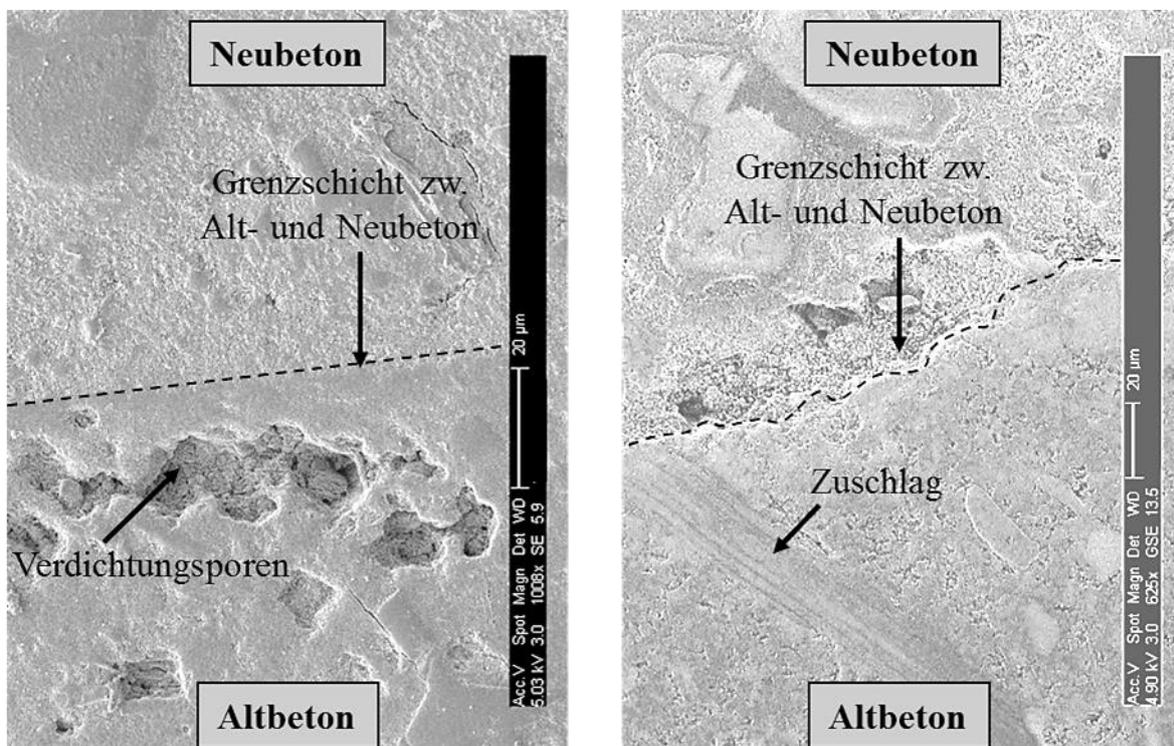
Um den Einfluss der Fließmittel zu bestimmen, wurden zunächst die Fließmittel charakterisiert und anschließend ihre Dispergierwirkung untersucht. Wie bereits erwähnt, beruht die Adhäsion darauf, dass feine Zementpartikel in die Poren der Altbetonoberfläche eindringen können, um dort zu hydratisieren. Die Oberflächenspannung der Zementporenlösung ohne und mit Fließmittel wurde bestimmt, um ihren Einfluss auf den saugenden Effekt zu untersuchen.

Anschließend wurde das Penetrationsverhalten der Fließmittellösungen bezüglich der Altbetonoberfläche untersucht. Zuletzt wurde mittels REM der Grenzbereich zwischen Alt- und Neubeton und die Grenzzone Zuschlagskorn / Zementsteinmatrix im Altbeton nach Ergänzung mit Frischbeton betrachtet.

Diese Fragestellung konnte nur über einen interdisziplinären Ansatz bearbeitet werden, da erst die Verschränkung von Ergebnissen im makroskopischen Bereich (Lehrstuhl für Massivbau der TU München, Prof. Zilch) mit denen auf Nanoebene (Lehrstuhl für Bauchemie) zu geeigneten Lösungsansätzen führten. In **Kapitel 4.3.1** werden zunächst frühere Ergebnisse vorgestellt.

### 4.3.1 Grundlegende Vorversuche zum Haftverbund Alt-/Neubeton

Lenz [169] zeigte in Großversuchen, dass die Art der Altbetonoberfläche einen großen Einfluss auf den Haftverbund hat. Er stellte fest, dass saugende Oberflächen den Haftverbund fördern. Ebenso bewirkte eine Aufrauhung der Altbetonoberfläche eine Verbesserung des Verbundes. Bei unbehandelten, rüttelrauen Oberflächen versagte nicht der Verbund, sondern der Altbeton auf Grund einer schlechten Verdichtung an der Altbetonoberfläche. Dadurch lagern sich Verdichtungsporen direkt unter einer Zementschicht an. Diese wirken wie eine Perforation, an welcher der Haftverbund versagt (**Abbildung 4-61 links**).



**Abbildung 4-61:** Anschliff der Grenzschicht zwischen einer rüttelrauen (links) und einer aufgerauten Altbetonoberfläche (rechts) und Neubeton

Daher wurden die Oberflächen aufgeraut, z.B. mit einem Hochdruckwasserstrahl, wobei die oberste Schicht abgetragen und die Zuschlagskörner freigelegt wurden (**Abbildung 4-61 rechts**). Da die Grenzschicht zwischen Zuschlag und Zementsteinmatrix porös ist, besteht hier die Möglichkeit, dass die Zementporenlösung des Neubetons eindringen kann. Die eingesetzten Fließmittel bewirken eine bessere Dispergierung des Zementleims und eine Erniedrigung der Viskosität. Durch das Aufrauen der Altbetonoberfläche wird die Kontaktfläche erhöht. Diese wird durch einen fließfähigeren Beton weiter vergrößert, was zu einer besseren mechanischen Verzahnung führt.

Weiterhin beobachtete *Lenz*, dass Ergänzungsbetone aus HS-Zement und Polycarboxylat-Fließmittel nicht die monolithische Verbundfestigkeit erreichten, im Gegensatz zu denen mit NSF-Fließmittel [155]. Diese Ergebnisse ließen vermuten, dass sowohl die chemische Natur des Fließmittels als auch die Zementzusammensetzung die Adhäsion zwischen Alt- und Ergänzungsbeton beeinflussen.

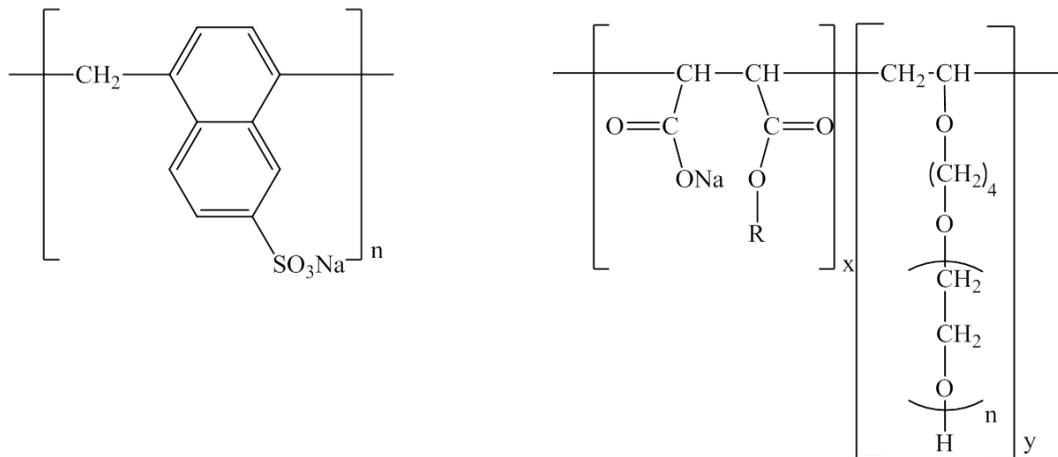
Großversuche, durchgeführt am Lehrstuhl für Massivbau (Prof. Zilch) der Technischen Universität München, hatten überraschend ergeben, dass die Qualität des Haftverbunds entscheidend von der jeweiligen Kombination aus Fließmittel und dem  $C_3A$ -Gehalt des Zements abhängt (**Tabelle 4-15**) [155].

**Tabelle 4-15:** Abhängigkeit des Haftverbunds Alt- / Neubeton von Zementzusammensetzung und Fließmittelart

Zement	Haftverbund bei Einsatz von	
	NSF	PCE
$C_3A$ -reich	gut	gut
$C_3A$ -arm	gut	schlecht

### 4.3.2 Charakterisierung der eingesetzten Fließmittel

Als Fließmittel wurden das kommerzielle Polykondensat Melcret® 500F (NSF), einem Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensatharz, und das kommerzielle Polycarboxylat Woerment® FM749 (PCE) untersucht (**Abbildung 4-62**).



**Abbildung 4-62:** Grundstruktur der verwendeten Fließmittel (links: Polycondensat; rechts: Polycarboxylat)

Zunächst wurden ihre Molmasse mittels Gelpermeationschromatographie und anschließend ihre anionische Ladungsmenge bestimmt. Diese sind in **Tabelle 4-16** dargestellt. Beide Polymere besitzen ein relativ hohes Molekulargewicht von ca. 140.000 g/mol. Die anionische Ladungsmenge wurde in Reinstwasser und in der Zementporenlösung des CEM I 42,5 R (w/z = 0,51) bestimmt. Es zeigte sich, dass die anionische Ladungsmenge für das Polycondensat mit 3.137  $\mu\text{eq/g}$  deutlich höher ist als die des Polycarboxylats (615  $\mu\text{eq/g}$ ). In Zementporenlösung sinkt die anionische Ladungsmenge des Woerment FM794 (215  $\mu\text{eq/g}$ ) stärker als für das Melcret 500F (2.758  $\mu\text{eq/g}$ ). Dieser Effekt kann durch die Calciumkomplexierung der Carboxylatgruppen des PCEs erklärt werden und der geringeren Komplexstabilität des  $\text{Ca}^{2+}$ -Sulfonatkomplexes [178, 197].

**Tabelle 4-16:** Molmassen  $M_w$  und anionische Ladungsmengen der verwendeten Fließmittel in Wasser und in Zementporenlösung

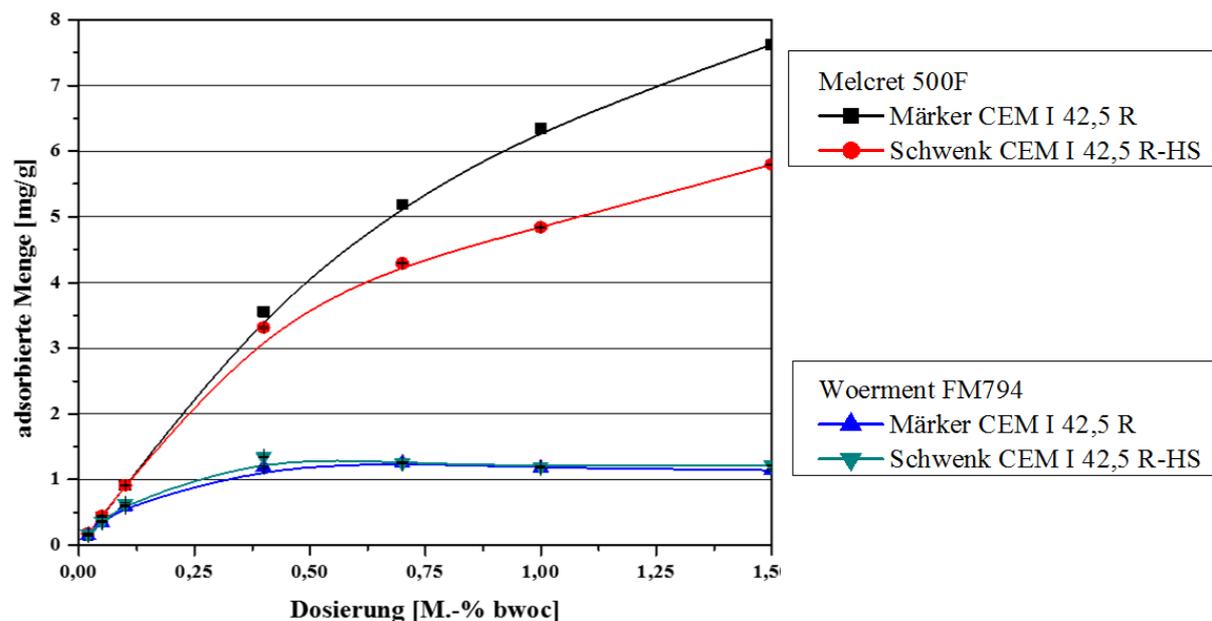
Fließmittel	Molmasse $M_w$ [g/mol]	anionische Ladungsmenge [ $\mu\text{eq/g}$ ]	
		Reinstwasser	Zementporenlösung
Melcret 500F	139.100	3.137	2.758
Woerment FM794	141.900	615	215

Im Weiteren wird die Wechselwirkung dieser Fließmittel mit den beiden Zementen untersucht.

### 4.3.3 Wechselwirkung der Fließmittel mit dem Zement

Die Dispergierwirkung von Fließmitteln beruht allgemein auf der Adsorption an der Oberfläche der Zementpartikel. Daher wurde untersucht, wieviel der eingesetzten Fließmittelmenge adsorbiert bzw. in Lösung verbleibt. Die Kenntnis über den Anteil, der in Lösung verbleibt, ist im späteren Verlauf von großer Bedeutung, da dieser die Oberflächenspannung der Zementporenlösung beeinflussen kann.

**Abbildung 4-63** zeigt den Zusammenhang zwischen Fließmittel und Zementart auf die adsorbierte Menge. Generell ist zu beobachten, dass die adsorbierten Mengen für das Polykondensat deutlich höher sind als für das Polycarboxylat. Für das Polykondensat ist die Sättigung bei einer Dosierung von 1,5 % bwoc noch nicht erreicht, während das PCE diese bereits bei Dosierungen < 0,5 % bwoc erreicht. Für Woerment FM794 hat der Gehalt an  $C_3A$  im Zement keinen Einfluss auf die adsorbierte Menge. Die maximal adsorbierte Menge lag in beiden Fällen bei ca. 1,1 mg/g Zement. Da die Isotherme dem Verlauf einer Langmuir-Isotherme entspricht, kann von einer adsorbierten Monolage ausgegangen werden. Für das Polykondensat dagegen ist der Einfluss der Zementzusammensetzung deutlich erkennbar. Bei einem niedrigeren  $C_3A$ -Gehalt sinkt die adsorbierte Menge von 7,6 auf 5,8 mg/g Zement. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, dass durch den höheren  $C_3A$ -Anteil im CEM I 42,5 R (7,1 M.-%) mehr Ettringit gebildet wird und dadurch mehr Fließmittelmoleküle adsorbieren können.



**Abbildung 4-63:** Adsorptionsisothermen von Melcret 500F und Woerment FM794 mit den Zementen CEM I 42,5 R und CEM I 42,5 R-HS (w/z = 0,51)

Bereits *Hirsch* zeigte in seiner Arbeit, dass die an reinem Ettringit adsorbierte Menge um das 10-fache höher ist als auf Zement. Daraus schloss er, dass die Adsorption nicht einheitlich auf der Zementoberfläche geschieht sondern fast ausschließlich am Ettringit und in geringem Maße an Monosulfat [162]. Auf Grund seiner höheren anionischen Ladungsmenge ist die adsorbierte Menge des Polykondensats höher als die des Polycarboxylats. Daher ist auch der Unterschied für das Polycarboxylat hinsichtlich der Zementart geringer, da die adsorbierten Mengen insgesamt geringer sind.

Wie bereits erwähnt, spielt im weiteren Verlauf vor allem die nicht adsorbierte Menge an Fließmittel eine entscheidende Rolle. Daher wurde bei den eingesetzten Dosierungen aus den Großversuchen die Konzentration des in Lösung befindlichen Fließmittels berechnet. In **Tabelle 4-17** sind für beide Zemente die adsorbierte und nicht adsorbierte Menge an Polymeren dargestellt. Anhand dieser Daten konnte berechnet werden, dass nur 60 % der zugegebenen Menge an PCE adsorbieren, während das NSF zu ~ 90 % adsorbiert. Bei dieser Dosierung ist die Adsorption relativ unabhängig von der Zementart. Die Daten zeigen zudem, dass eine erhebliche Menge an PCE (0,8 – 0,9 g/L) in Lösung verbleibt, welche die Oberflächenspannung der Zementporenlösung erniedrigen kann.

**Tabelle 4-17:** Adsorbierte und nicht adsorbierte Mengen an NSF und PCE in Abhängigkeit der Zementart

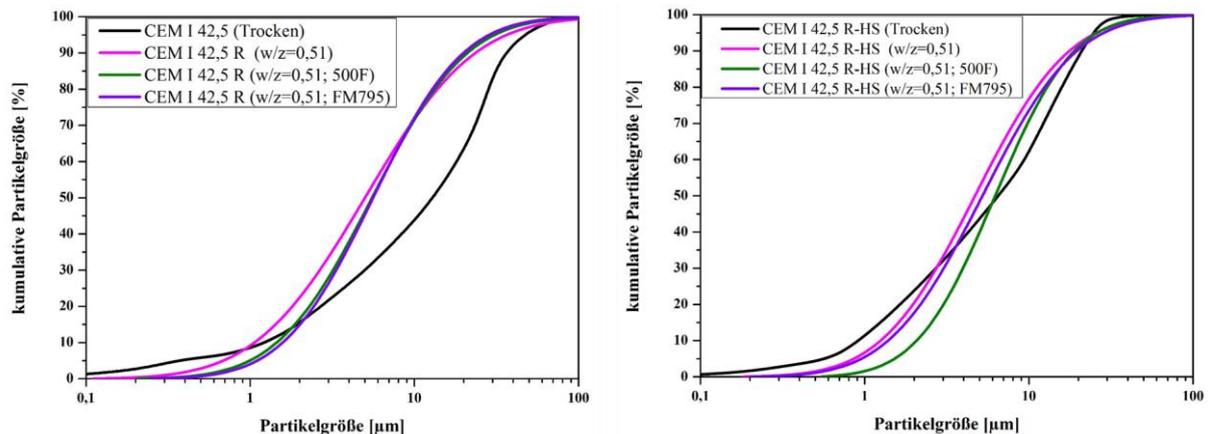
Zement	Fließmittel- dosierung [% bwoc]	ads. Menge [mg/g Zement]	Adsorptions- grad [%]	Konz. an nicht ads. Polymer [g/L]
CEM I 42,5 R	NSF 0,23	1,98	85	0,7
	PCE 0,11	0,61	63	0,8
CEM I 42,5 R-HS	NSF 0,23	2,11	90	0,5
	PCE 0,11	0,63	59	0,9

Durch den dispergierenden Effekt wird die Agglomeration der einzelnen Zementteilchen unterbunden. **Abbildung 4-64** zeigt die kumulative Partikelverteilung beider Zemente im trockenen Zustand und im Zementleim ( $w/z = 0,51$ ).

Des Weiteren wurde der Einfluss der Fließmittel untersucht. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die feinen Zementpartikel agglomerieren, die größeren Partikel sich aber durch das

Mischen und die Auflösung der Klinkerphasen verkleinern. Die Steigung der Kurven nimmt sowohl im Bereich der kleinen Partikel als auch der großen Partikel ab. Der Wendepunkt wird früher erreicht, da der Zwischenbereich steiler wird. Die Abnahme der feinen Partikel kann durchaus mit der beginnenden Hydratation (vor allem von  $C_3A$ ) zusammenhängen. Die wachsenden Hydratphasen bedingen eine Zunahme der Partikelgröße. Dies ist vor allem für den CEM I 42,5 R zu beobachten. Für den HS-Zement ist der Effekt geringer, was durch den geringeren  $C_3A$ -Gehalt verursacht werden kann. Dadurch wachsen zu Beginn der Hydratation weniger Hydratphasen. Die Zugabe von Fließmitteln führt dazu, dass bei dem CEM I 42,5 R die feinen Partikel verschwinden. Ein Einfluss der Fließmittelart ist hier nicht erkennbar. Beim CEM I 42,5 R-HS hingegen hat das PCE keinen Einfluss auf die Partikelverteilung. Lediglich das Polykondensat führt zu einer Verschiebung der Kurve im feinen Partikelbereich zu größeren Partikeln.

Aus diesen Ergebnissen können keine allgemeingültigen Schlüsse gezogen werden. Sie dienen lediglich dazu, den Einfluss der verwendeten Fließmittel auf die Partikelverteilung der beiden Zemente zu zeigen.



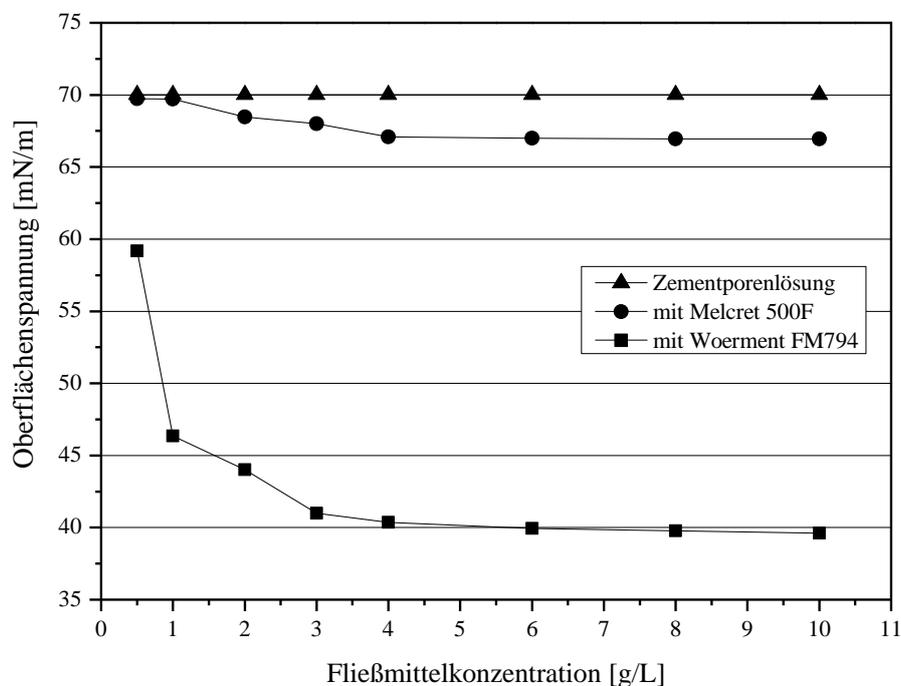
**Abbildung 4-64:** Partikelgrößenverteilung von CEM I 42,5 R (links) und CEM I 42,5 R-HS (rechts), trocken, als Zementleim ohne und mit Fließmittel

#### 4.3.4 Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung von Zementporenlösung

Von Fließmitteln, insbesondere Polycarboxylaten ist bekannt, dass sie zum Teil Tensid-Wirkung besitzen [198]. Darum wurde die Oberflächenspannung von Zementporenlösungen

vermessen, welche durch Zentrifugieren des Modellbetonzementleims gewonnen wurde (vgl. **Kapitel 3.2.3. a)**).

**Abbildung 4-65** zeigt den konzentrationsabhängigen Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung einer Zementporenlösung aus CEM I 42,5 R ( $w/z = 0,51$ ). Die Fließmittel zeigen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Oberflächenspannung. Das Polykondensat Melcret 500F hat nur einen sehr geringen Effekt. Es reduziert die Oberflächenspannung von 70 auf 67 mN/m. Das Polycarboxylat Woerment FM794 dagegen reduziert die Oberflächenspannung deutlich auf  $\sim 40$  mN/m bei einer Dosierung von 6 g/L. Dieser starke Einfluss kann durch den amphiphilen Charakter der Polycarboxylate erklärt werden.



**Abbildung 4-65:** Konzentrationsabhängiger Verlauf der Oberflächenspannung einer Zementporenlösung (CEM I 42,5 R,  $w/z = 0,51$ ) mit steigender Dosierung der Fließmittel Melcret 500F und Woerment FM794

In **Tabelle 4-17** wurde die Konzentration der in Lösung verbliebenen Fließmittelmoleküle berechnet. Anhand dieser Konzentrationen konnte die Oberflächenspannung der Zementporenlösung nach der Adsorption ermittelt werden (**Tabelle 4-18**). Es zeigt sich, dass bei den verwendeten Konzentrationen beim NSF der Einfluss auf die Oberflächenspannung gering ist, während für das PCE die nicht adsorbierten Fließmittelmoleküle einen sehr starken

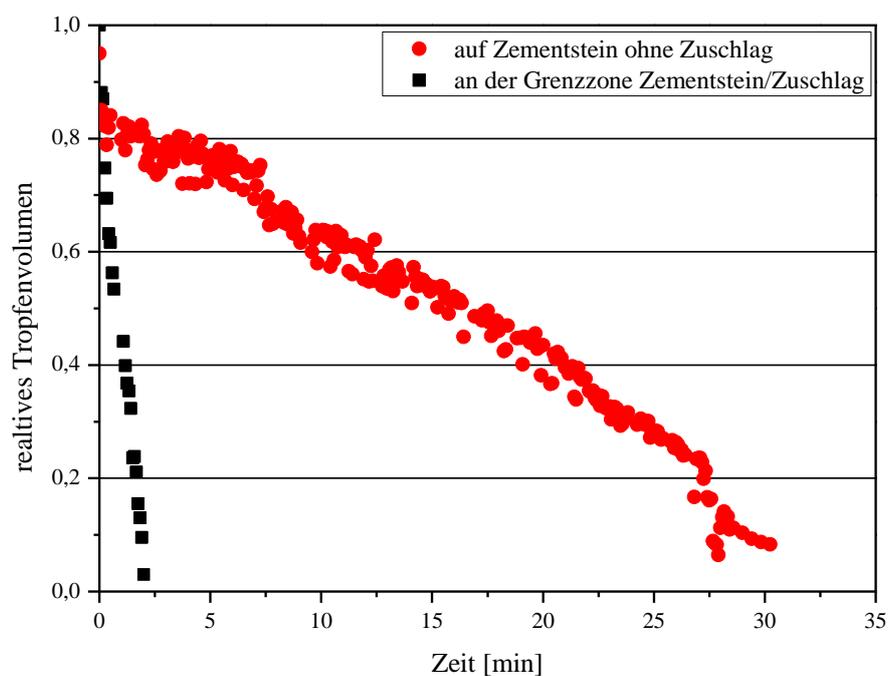
Einfluss haben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich das Penetrationsverhalten der Fließmittellösungen sehr unterschiedlich gestalten wird.

**Tabelle 4-18:** Adsorbierte und nicht adsorbierte Mengen an NSF und PCE in Abhängigkeit der Zementart

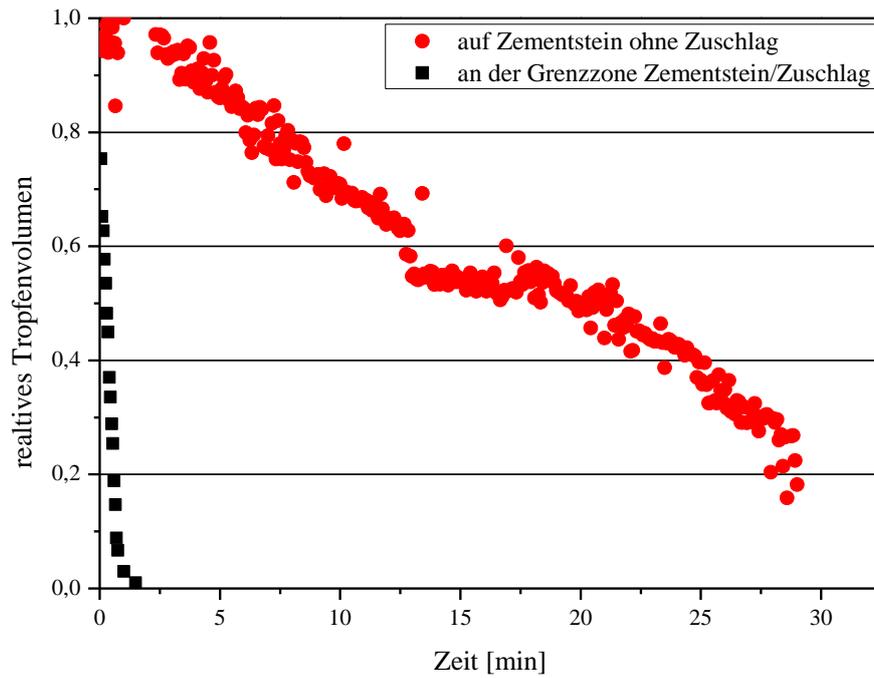
Zement	Fließmittel- dosierung [% bwoc]	Konzentration (nicht ads. Polymer) [g/L]	Oberflächenspannung [mN/m]
CEM I 42,5 R	NSF 0,23	0,7	68,8
	PCE 0,11	0,8	51,6
CEM I 42,5 R-HS	NSF 0,23	0,5	70,0
	PCE 0,11	0,9	48,7

### 4.3.5 Penetrationsverhalten auf Zementstein

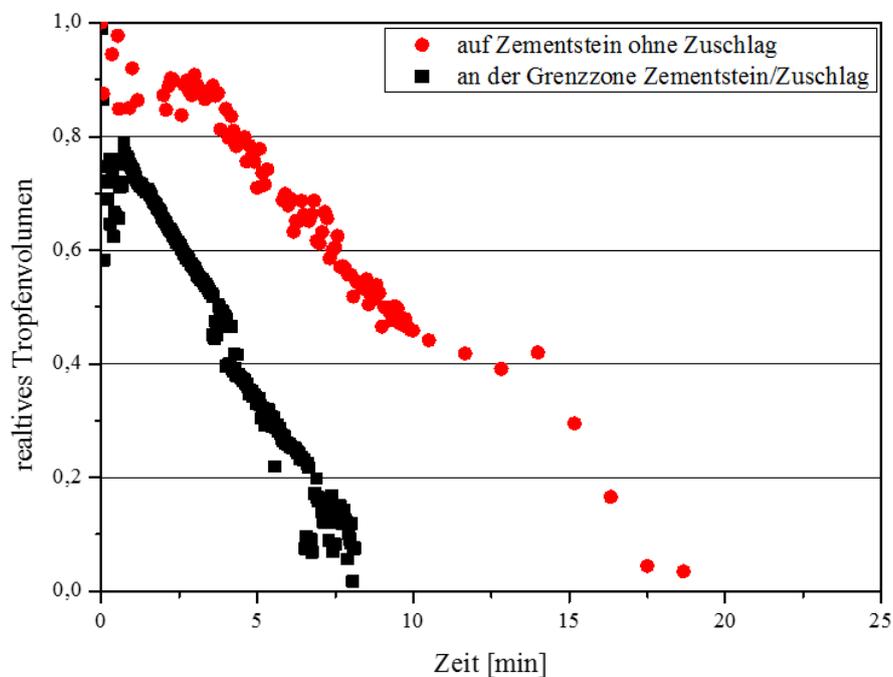
Das zeitabhängige Penetrationsverhalten der Fließmittellösungen auf Altbeton ist in den **Abbildung 4-66** bis **Abbildung 4-68** dargestellt. Als Modell für den Altbeton dient erhärteter Zementstein ohne und mit Zuschlag. Daran wurde das unterschiedliche Saugverhalten der Zementsteinmatrix und der porösen Grenzschicht zwischen Zuschlag und Zementstein untersucht.



**Abbildung 4-66:** Zeitabhängige Volumenabnahme eines Tropfens Zementporenlösung auf (a) gehärtetem Zementstein ohne Zuschlag und (b) an der Grenzzone Zementstein / Zuschlag desselben ausgehärteten Zements



**Abbildung 4-67:** Zeitabhängige Volumenabnahme eines Tropfens Zementporenlösung mit 0,45 M.-% Melcret 500F auf (a) gehärtetem Zementstein ohne Zuschlag und (b) an der Grenzzone Zementstein / Zuschlag desselben ausgehärteten Zements



**Abbildung 4-68:** Zeitabhängige Volumenabnahme eines Tropfens Zementporenlösung mit 0,22 M.-% Woerment FM794 auf (a) gehärtetem Zementstein ohne Zuschlag und (b) an der Grenzzone Zementstein / Zuschlag desselben ausgehärteten Zements

Aus **Abbildung 4-66** ist zu erkennen, dass ein Tropfen der Zementporenlösung von der Grenzzone Zementstein / Zuschlag signifikant schneller aufgesaugt wird (innerhalb von 2 Minuten) als auf dem reinen Zementstein ohne Zuschlag. Ursache ist die bereits erwähnte erhöhte Porosität in der Grenzzone [49]. Für die Zementporenlösung mit Melcret 500F konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Auch hier findet ein rasches Eindringen an der Grenzschicht statt. Im Gegensatz dazu benötigt die Polycarboxylat-Lösung, welche eine niedrige Oberflächenspannung besitzt, ca. 8 Minuten bis sie vollständig von der Übergangszone aufgenommen ist. Demnach verlangsamt die reduzierte Oberflächenspannung das kapillare Saugen erheblich. Auf der zuschlagsfreien Zementsteinoberfläche hingegen verhalten sich alle Lösungen tendenziell gleich, da diese eine relativ dichte Oberfläche aufweist, wodurch kapillare Saugkräfte eine untergeordnete Rolle spielen.

Um zu zeigen, dass das unterschiedliche Saugverhalten an der Grenzzone Zementstein / Zuschlag tatsächlich durch die Oberflächenspannung der Zementporenlösung beeinflusst wird, wurden zusätzliche Versuche mit einer Seifenlösung (Kernseife) durchgeführt. Die Zementporenlösung mit Seife hatte eine sehr geringe Oberflächenspannung von 24 mN/m. In den Penetrationsversuchen konnte ein ähnlicher Verlauf wie für das PCE Woerment FM794 beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Effekt von der Oberflächenspannung der zu infiltrierenden Lösung abhängig ist.

Der Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung  $\gamma$  und kapillarer Saugkraft wird mit folgender **Gleichung 4-1** beschrieben:

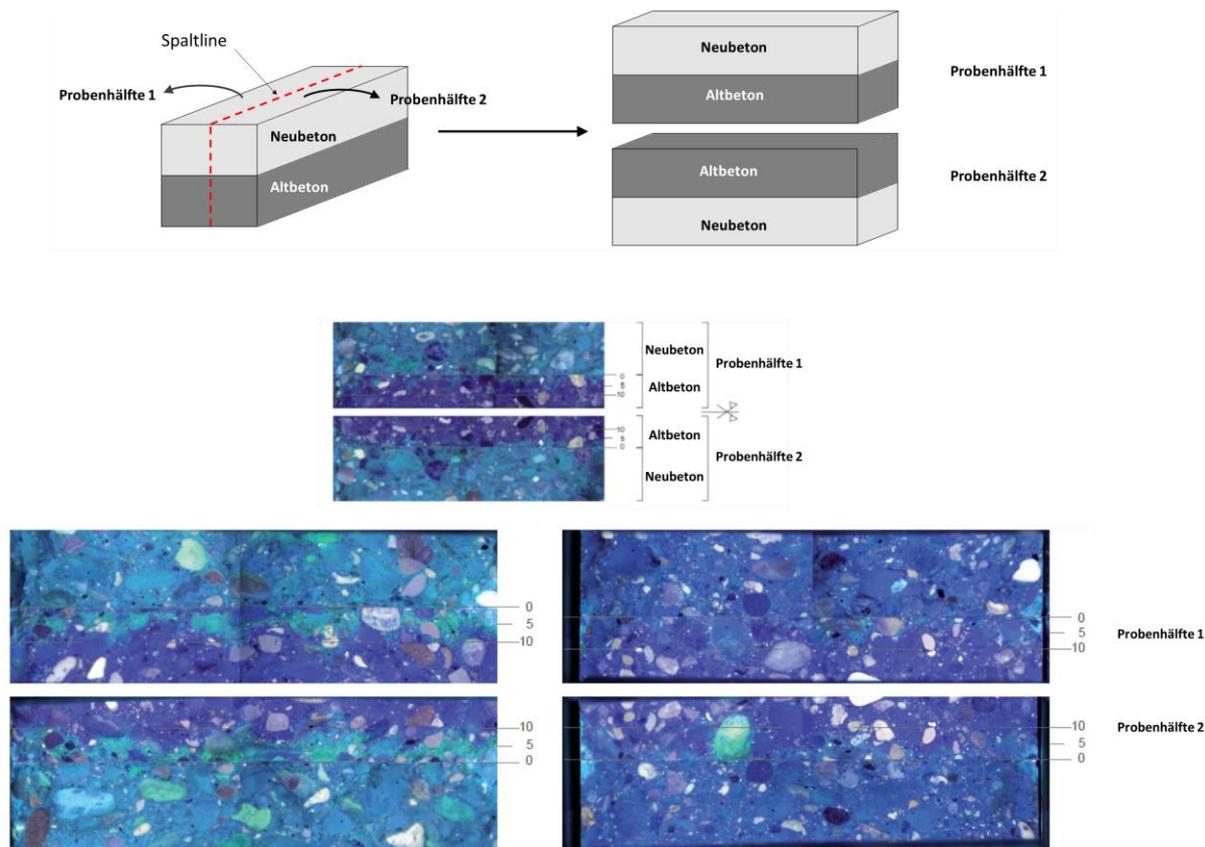
$$F = \gamma \cdot 2 \cdot \pi \cdot r$$

**Gleichung 4-1:** kapillare Saugkraft

wobei  $F$  die kapillare Saugkraft,  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $r$  der Porenradius sind.

Die Gleichung zeigt, dass eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bei gleichbleibendem Porenradius die Kapillarsaugkraft reduziert. Dies erklärt das geringe Einsaugverhalten der Polycarboxylat-Lösung. Daneben sind Sauggeschwindigkeit und Eindringtiefe abhängig von der Oberflächenspannung. Dies zeigte auch *Lenz* in seiner Arbeit mittels Fluoresceinversuchen. Er ergänzte Altbetonwürfel mit Neubeton, der Fluorescein enthielt. Nach einem Tag wurde der

Verbundkörper gespalten und die Eindringtiefe bestimmt [169]. Es wurde gefunden, dass der Neubeton stark fluoreszierend ist (**Abbildung 4-69**).



**Abbildung 4-69:** Schema zur Aufbereitung des Probenkörpers für die Fluoresceinversuche zur Eindringtiefe von Neubeton in den Altbeton (oben); Probenkörper nach Markierung mit Fluorescein (unten); bei Zusatz von Melcret 500F (links) dringt der Farbstoff tief ein während bei Verwendung von Woerment FM794 das Fluorescein nur wenig eingedrungen ist (rechts unten) [169]

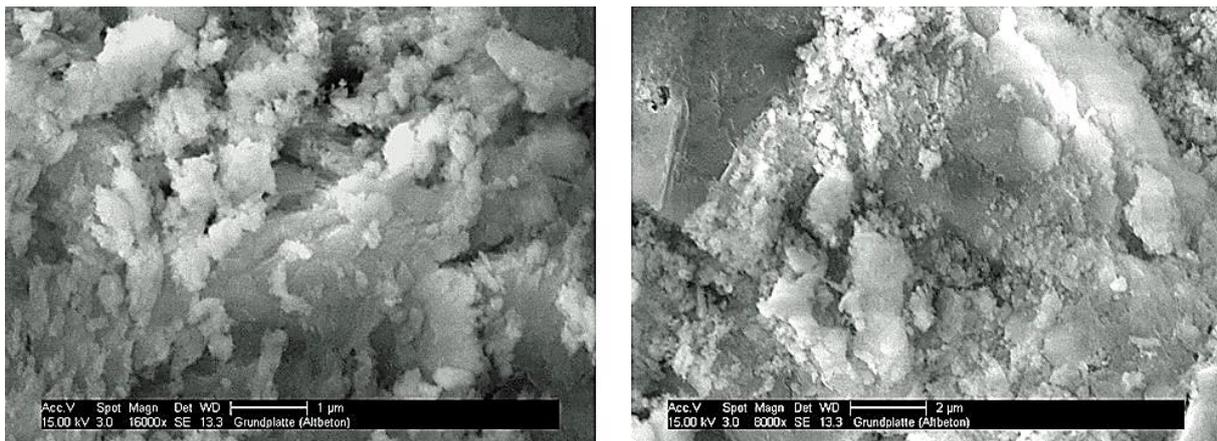
Es zeigte sich, dass die Eindringtiefe in den Altbeton nur sehr gering ist. Um die Zuschlagspartikel ist eine größere Eindringtiefe zu beobachten, was die vorherigen Ergebnisse zum Aufsaugverhalten an der porösen Grenzschicht bestätigt (**Abbildung 4-67** und **4-68**). Lenz zeigte in diesem Versuch, dass die Eindringtiefe mit Woerment FM794 tendenziell geringer ist als bei den restlichen Mischungen [169].

Diese Versuche bestätigen, dass die mechanische Verzahnung durch Eindringen von Zementporenlösung in die poröse Grenzschicht zwischen Zement und Zuschlagskorn im Altbeton erfolgt. Das Saugverhalten des Altbetons wird zudem wesentlich von der Oberflächenspannung der Porenlösung im Ergänzungsбетон beeinflusst, welcher üblicherweise Fließmittel enthält.

#### 4.3.6 Untersuchungen des Grenzbereichs Alt- / Neubeton mittels REM

Um die Prozesse an der Übergangszone näher zu studieren, wurden REM-Aufnahmen der Übergangszone Zement / Zuschlag im Altbeton angefertigt. Die Aufnahmen der Übergangszone im Modellaltbeton wurden vor und nach Ergänzung mit Frischebeton aufgenommen. Dabei wurde insbesondere die Menge an gebildeten Hydratphasen innerhalb der Poren der Übergangszone quantifiziert. Ziel dieser Untersuchungen war es, herauszufinden, ob nach Ergänzung mit Neubeton die Porenlösung des Neubetons in die Poren der Altbetonoberfläche eindringt und dadurch zu einer mechanischen Verzahnung führen kann.

Zuerst wurden Aufnahmen des Altbetons vor der Ergänzung des Neubetons durchgeführt. **Abbildung 4-70** zeigt, dass in dem Bereich um die Zuschlagskörner sehr große Poren sind, die mit einer geringen Menge an Hydratationsprodukten gefüllt sind.



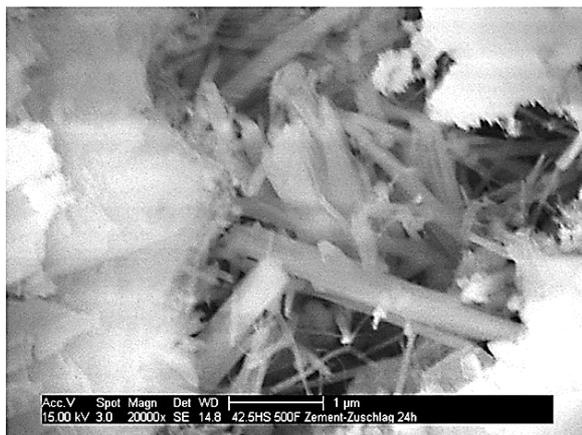
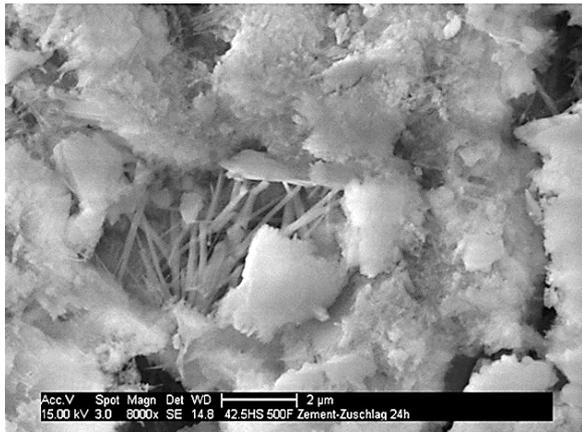
**Abbildung 4-70:** REM-Aufnahmen der Übergangszone Zement / Zuschlag im unbehandelten Altbeton

Anders verhält es sich bei den Proben, die mit CEM I 42,5 R-HS ergänzt wurden. **Abbildung 4-71** zeigt die Übergangszone des Altbetons nach dem Aufbringen des Ergänzungszementleims mit Melcret 500F (links) und Woerment FM794 (rechts).

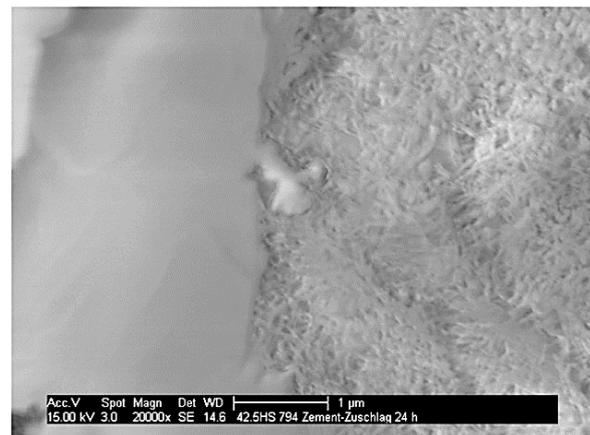
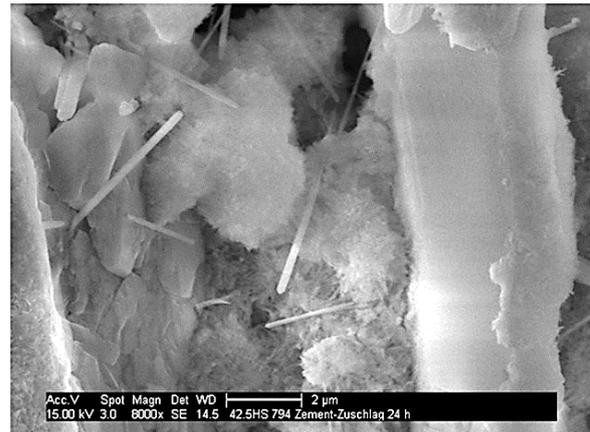
Es zeigte sich, dass die Poren der Grenzschicht aufgrund der Anwesenheit von Fließmitteln vermehrt mit Ettringit und C-S-H-Phasen gefüllt sind. Der Effekt hängt jedoch stark von der Art des verwendeten Fließmittels ab. Während beim NSF-Fließmittel große Mengen an miteinander verwachsenen Ettringitnadeln und einige C-S-H-Phasen sichtbar sind, finden sich in den Porenräumen des mit PCE-Aufzements behandelten Altbetons nur wesentlich geringere Mengen dieser frühen Hydratationsprodukte. Die für den C<sub>3</sub>A-armen Zement mit NSF-Zusatz vorher gefundene bessere mechanische Verzahnung ist somit auf eine starke Auskristallisation

von Mineralien aus der eingedrungenen Porenlösung in den Übergangszonen des Altbetons zurückzuführen. Die Porenlösung des PCE-Aufzements dringt auf Grund der erniedrigten Oberflächenspannung weniger in diese Porenräume ein, dadurch ist die Auskristallisation geringer und der Haftverbund somit schlechter. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den eingangs erwähnten Vorversuchen (**Kapitel 4.3.1**).

mit Melcret 500F



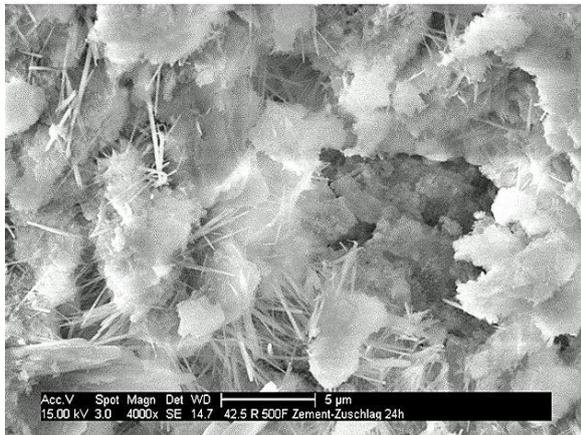
mit Woerment FM794



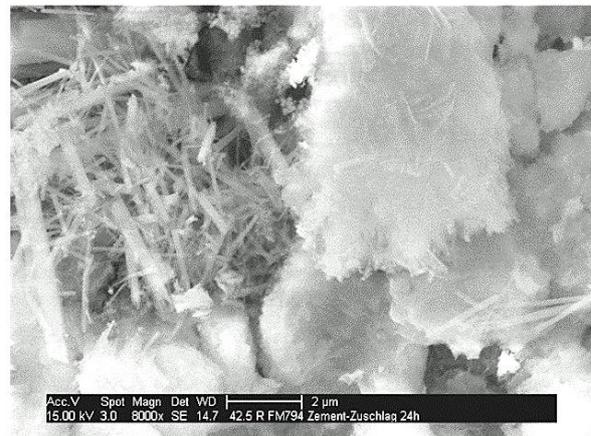
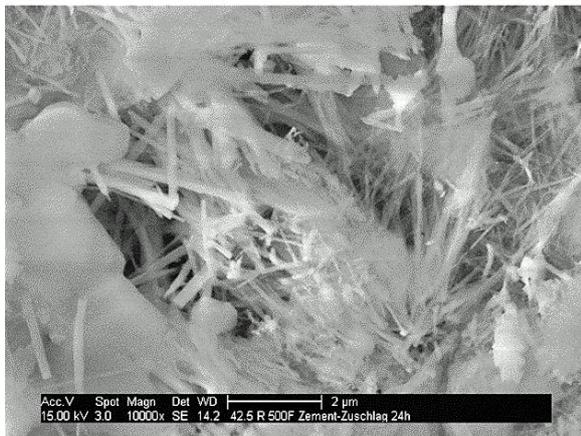
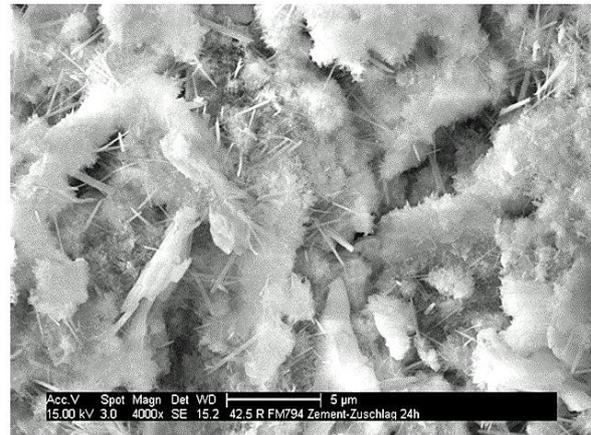
**Abbildung 4-71:** REM-Aufnahmen der Grenzzone Zementstein/Zuschlag im Altbeton nach Ergänzung mit Frischbeton aus CEM I 42.5 R-HS ( $w/z = 0,51$ ); Fließmitteldosierung im Neubeton: Melcret 500F 0,23 %; Woerment FM794 0,11 % bwoc

Zum Vergleich wurden REM-Aufnahmen angefertigt von Proben, die mit dem  $C_3A$ -reicheren CEM I 42,5 R als Neubeton angefertigt wurden (**Abbildung 4-72**). Unabhängig vom Fließmittel im Ergänzungsmentleim konnte immer eine sehr starke Auskristallisation von Ettringitnadeln und nanokristallinen C-S-H-Phasen beobachtet werden. Ebenso scheint der Fließmitteltyp beim  $C_3A$ -reichen Zement keinen Einfluss auf das Kristallwachstum zu haben.

mit Melcret 500F



mit Woerment FM794



**Abbildung 4-72:** REM-Aufnahmen der Grenzzone Zementstein / Zuschlag im Altbeton nach Ergänzung mit Frischbeton aus CEM I 42.5 R ( $w/z = 0,51$ ); Fließmitteldosierung im Neubeton: Melcret 500F 0,23 %; Woerment FM794 0,11 % bwoc

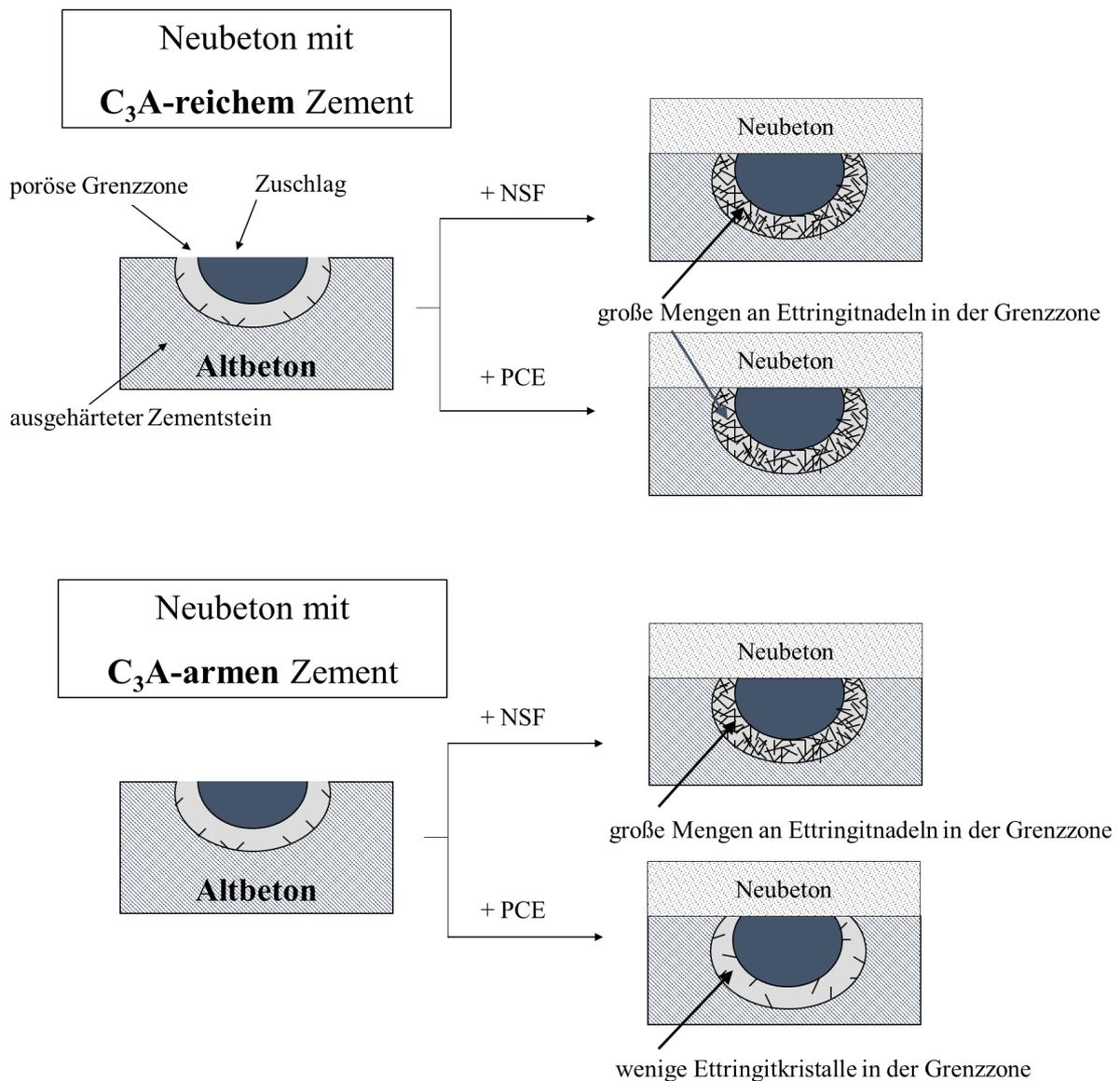
Die Aufnahmen erklären, warum beim  $C_3A$ -reichen Zement der Haftverbund stets gut ist, unabhängig von der Art des Fließmittels. Diese Zemente können eine große Menge an Ettringit bilden, welche ausreichend für eine mechanische Verzahnung ist, auch wenn nur wenig Porenlösung in die Altbetonoberfläche gesaugt wird, wie im Fall von PCE-Zusatz.

Anhand der Ergebnisse aus den REM-Aufnahmen können folgende Aussagen getroffen werden:

- Der schlechte Haftverbund bei Anwendung der Kombination HS-Zement / PCE-Fließmittel beruht auf einer ungenügenden Verzahnung an der Grenzschicht durch unzureichende Ettringitkristallisation.
- Beim Einsatz eines  $C_3A$ -reichen Zements ergeben beide Fließmittel eine ausreichende Verzahnung durch massive Auskristallisation von Ettringit und C-S-H-Phasen.

- Beim Einsatz eines  $C_3A$ -armen Zements ist die Wahl des Fließmittels entscheidend, um guten Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton zu erreichen. In diesem Fall wird mit NSF ein besserer Verbund erzielt als mit PCE.
- Die Auskristallisation von Ettringit und C-S-H-Phasen führt zu einer dichteren Grenzzone um die Zuschlagskörner an der Altbetonoberfläche.

Die Ergebnisse sind schematisch in **Abbildung 4-73** zusammengefasst.



**Abbildung 4-73:** Schematische Darstellung der Nachverdichtung im Altbeton durch Mineralisation der eingedrungenen Porenlösung im Porenraum der Übergangszone Zement / Zuschlag in Abhängigkeit von Zement- und Fließmittelart im frisch ergänzten Aufbeton

### 4.3.7 Zusammenfassung

Ein qualitativ hochwertiger Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton ermöglicht es, schnell und ohne Einsatz von Bewehrung Gebäude oder Brücken zu verstärken. Dadurch ergibt sich ein großes Einsparpotenzial bei der Instandhaltung staatlicher oder privater Infrastruktur.

In Großversuchen wurde gezeigt, dass verschiedene Faktoren den Haftverbund beeinflussen. Dazu gehören:

- Rauigkeit der Altbetonoberfläche
- Kombination von Fließmittel und Zement im Neubeton

Es zeigte sich, dass ein Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung der Zementporenlösung und der Zementzusammensetzung ( $C_3A$ -Gehalt) besteht. Saugversuche belegen, dass eine starke mechanische Verzahnung durch Eindringen der Porenlösung in die Übergangszone Zement / Zuschlag des Altbetons und nachfolgender Auskristallisation von Ettringit und C-S-H-Phasen in den Porenräumen möglich ist. Dazu muss der Altbeton allerdings so bearbeitet werden, dass Zuschlagskörner an der Oberfläche freigelegt werden. Fließmittel spielen für die Qualität des Haftverbunds eine entscheidende Rolle, da sie für eine Dispergierung des Zementleims sorgen. Auf Grund ihrer Wirkung können feinste Zementpartikel in die Übergangszone eindringen und dort mineralisieren.

Ebenso wichtig ist jedoch die richtige Kombination aus Fließmittel und Zement. Sie ist entscheidend für einen guten Haftverbund. Das Fließmittel darf den Kapillarsaugkräften der Altbetonoberfläche nicht durch Erniedrigung der Oberflächenspannung entgegenwirken. Ist die kapillare Saugkraft nicht groß genug, kann nur ein geringer Teil der gelösten Ionen und feinen Zementpartikel in die Übergangszone eindringen. Dadurch kristallisiert weniger Ettringit aus und die Verzahnung ist geringer. Daneben spielt der  $C_3A$ -Gehalt im Zement, der für die Menge an gebildetem Ettringit verantwortlich ist, eine große Rolle. Bei zu geringem  $C_3A$ -Gehalt wird zu wenig Ettringit gebildet und die Verzahnung ist mangelhaft. Dies war deutlich bei der Kombination HS-Zement / Polycarboxylat zu ersehen, wo nur geringe Mengen an Ettringit beobachtet wurden.

Für die erfolgreiche Ausbesserung bzw. Instandsetzung älterer Bauwerke ist demnach die sorgfältige Auswahl einer geeigneten Kombination aus Zement und Fließmittel von entscheidender Bedeutung.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zum einen der Einfluss verschiedener Polysaccharide auf die LDH-Struktur sowie deren Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften und Hydratation von Aluminat-Zementen untersucht. Zum anderen wurde der durch Fließmittel verbesserte Haftverbund zwischen Neu- und Altbeton studiert.

Im ersten Schritt wurden Welan Gum,  $\lambda$ -Carrageenan und sechs Alginat charakterisiert. Vier Alginat wurden durch den Lehrstuhl für die Chemie Biogener Rohstoffe (Prof. Volker Sieber, TUM) über Fermentation und Acetylierung hergestellt und zwei kommerziell erworben. Dabei wurde eine Reihe von Alginaten mit ansteigendem Guluronsäureanteil erhalten. Alle EPS besitzen eine ausreichend hohe Ladungsmenge, was für ein gutes Interkalationsverhalten spricht. Die Synthese der Interkalate erfolgte mittels Copräzipitation von  $Zn^{2+}$  und  $Al^{3+}$  in Anwesenheit des Polysaccharids im basischen Milieu. Mittels Elementaranalyse, XRD, WAXS und IR-Spektroskopie konnte eine erfolgreiche Einlagerung aller EPS, unabhängig von ihrer Seitengruppe und ihrer Zusammensetzung, bestätigt werden. Für die  $Zn_2Al$ -Alginat-LDHs wurde sowohl in den XRD- wie auch in den WAXS-Messungen ein mit steigendem Guluronsäureanteil größer werdender Schichtabstand beobachtet. Grund dafür ist der wachsende sterische Anspruch der Guluronsäure. Lediglich das kommerzielle MC73 folgt diesem Trend nicht. Mit seiner hohen Molmasse ( $\sim 1,9$  Millionen Da) wurde es nicht vollständig interkaliert, somit war der Schichtabstand kleiner als erwartet. Das Copräzipitat mit der acetylierten Variante (MA973) zeigte einen vergrößerten Schichtabstand auf Grund der sterisch wirksamen Acetylgruppe. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass die erhaltenen Copräzipitate zwischen 33 und 47 M.-% des jeweiligen Biopolymers enthalten. Nach Desorption der an der Oberfläche adsorbierten (nicht interkalierten) EPS sind 23 bis 34 M.-% in die Zwischenschichten eingelagert.

Die Morphologie der LDHs und deren Formparameter wurden mittels REM beobachtet bzw. anhand von SAXS-Daten berechnet. Es zeigten sich keine großen Unterschiede zwischen den Copräzipitaten. Für MD955, MEP82, MC73, MC43 und MA973 bildeten sich relativ dünne Folien, während sich beim OM100 mit seiner sehr kleinen Molmasse eher kristalline Plättchen ausbilden.

Die Wechselwirkung der Biopolymere mit den anorganischen Schichten wurde mittels IR-Spektroskopie,  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR- und  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Messungen untersucht. Die IR-Messungen ergaben, dass nur eine sehr schwache bis keine Wechselwirkung zwischen den EPS und der anorganischen Schicht vorliegt. Nur für das Copräzipitat mit MA973 wurde eine geringe Verschiebung des C-O-C-Signals von  $1.031\text{ cm}^{-1}$  auf  $1.038\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Eine fehlende Verschiebung des Signals in den  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR-Messungen zeigte ebenfalls, dass keine Wechselwirkung zwischen den Polysacchariden und den  $\text{AlO}_6$ -Oktaedern der anorganischen Hauptschicht stattfindet. Das Auftreten eines neuen Signals in den  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren der  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Alginat-LDHs im Bereich von  $166 - 172\text{ ppm}$  deutet auf eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den negativ geladenen Carboxylatgruppen der Alginat- und der positiv geladenen Hauptschicht hin. Keine Verschiebung der Signale oder neue Signale waren in den Spektren für die Copräzipitate mit  $\lambda$ -Carrageenan und Welan Gum zu erkennen. Daher findet zwischen diesen EPS nur eine sehr schwache bis keine Wechselwirkung und der anorganischen Schicht statt. Bei Messungen zur Thermostabilität der Copräzipitate wurde anhand des weniger ausgeprägten Masseverlusts festgestellt, dass die eingebetteten Polysaccharide von den anorganischen Schichten geschützt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass Polysaccharide gezielt die Struktur (Schichtabstand) der gebildeten LDHs beeinflussen können. Der unterschiedliche Schichtabstand kann einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Betons haben.

Im zweiten Schritt wurde die Wechselwirkung der Copräzipitate und der reinen Polysaccharide mit Calciumaluminatzementen untersucht. Zunächst wurde der Einfluss des  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDHs auf die mechanischen Eigenschaften von Mörtelproben studiert. Dabei zeigte sich, dass zwei Faktoren eine entscheidende Rolle spielen: die Dosierung des LDHs und der verwendete w/z-Wert. Wurde der angemischte Mörtel der Referenzprobe und der Probe mit dem  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH (5 % bwoc) auf den gleichen w/z-Wert ( $w/z = 0,62$ ) eingestellt, so wurde eine Verschlechterung der Druck- und Biegezugfestigkeiten nach 3 Tagen und 7 Tagen von nahezu 50 % gegenüber der Referenzprobe beobachtet. Bei gleicher Verarbeitbarkeit (Ausbreitmaß = 18 cm), und einer Dosierung des  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDHs von 1 % bwoc waren die Festigkeiten insgesamt höher. Sowohl für die Druck- als auch die Biegezugfestigkeit waren nach 3 und 7 Tagen die Werte mit der Referenzprobe vergleichbar. Generell konnten die Nanokomposite die Festigkeiten im Vergleich zur Referenzprobe ohne LDH nicht erreichen. Das Verhältnis zwischen Druck-/ Biegezugfestigkeit verbessert sich

(wird kleiner) aufgrund der sinkenden Druckfestigkeit, aber nicht infolge einer steigenden Biegezugfestigkeit.

Mittels Wärmeflusskalorimetrie konnte gezeigt werden, dass das Copräzipitat von Welan Gum und Zn/Al-Nitrat die Hydratation stark verzögert (um 10 Stunden), ebenso wie das reine Welan Gum. Die weiteren Copräzipitate bzw. reinen Polysaccharide zeigten einen sehr unterschiedlichen Einfluss auf die Hydratation. Die verzögernde Wirkung von  $\lambda$ -Carrageenan wird von seinem LDH noch verstärkt (bis zu 3 Tagen). Dagegen verhalten sich die Alginat wie Beschleuniger. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -armen Zementen ist die Beschleunigung abhängig von der Alginatkonzentration, jedoch nicht von deren Zusammensetzung. Für MC43 nimmt die Beschleunigung mit steigender Dosierung zu. Für MC73 wurde dagegen ein Wendepunkt bei 0,75 % beobachtet, ab dem die Beschleunigung wieder geringer wird.  $^{27}\text{Al}$  NMR-Messungen zeigten, dass die Hydratation nach 12 Stunden beinahe vollständig beendet ist. Anhand von REM-Aufnahmen wurde  $\text{C}_2\text{AH}_8$  als Haupthydratphase identifiziert. Reines  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH hat eine stark verzögernde Wirkung und die Einlagerung der Alginat in die Schichtstruktur mindert die Beschleunigung. Bei einem höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt des Zements ist die beschleunigende Wirkung der Alginat dagegen von der Konzentration und der Zusammensetzung abhängig. Das acetylierte Alginat MA973 verzögert die Hydratation, woraus geschlossen wurde, dass die Zugänglichkeit Carboxylatgruppen eine entscheidende Rolle spielen. NMR-Messungen ebenso wie die Konsistenz der Zementleime zeigten, dass die Hydratation nach 12 Stunden noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies ist auch in den noch vorhandenen Signalen bei  $\sim 50 - 90$  ppm (tetraedrisch koordiniertes Aluminium) erkennbar. Des Weiteren wurden zusätzliche Signale beobachtet, die im Bereich von  $\sim 6$  ppm  $\text{AlH}_3$  zugeordnet und bei ca. 68 ppm den teilweise hydratisierten Klinkerphasen zugeordnet werden können. Als Haupthydratphasen wurden rasterelektronenmikroskopisch  $\text{CAH}_{10}$  und  $\text{C}_2\text{AH}_8$  beobachtet, wobei letztere Phase vermehrt bei Zugabe von Alginat entsteht. Die beschleunigende Wirkung der Alginat beruht auf der Calciumkomplexierung durch die Carboxylatgruppen der Alginat, wodurch die Klinkerphasen schneller in Lösung gehen. Dabei spielen die verfügbaren bzw. zugänglichen Carboxylatgruppen und der Calciumgehalt in der Zementporenlösung eine große Rolle. Es konnte gezeigt werden, dass die Alginat mehr Calciumionen komplexieren können als in einer üblichen Porenlösung vorhanden sind. Somit wird das Lösungsgleichgewicht der Klinkerphasen auf die Seite der gelösten Ionen verschoben, was zu einem schnelleren Auflösen der Klinkerphasen führt. Auch die Anlagerung von Aluminiumionen an die Alginat ist denkbar.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit dem Einfluss von Fließmitteln auf den Haftverbund zwischen Alt- und Neubeton. Beim Aufbringen von Neu- auf Altbeton ohne Bewehrung ist ein qualitativ hochwertiger Haftverbund sehr wichtig. In einem interdisziplinären Projekt zwischen dem Lehrstuhl für Massivbau (TUM, Prof. K. Zilch) und dem Lehrstuhl für Bauchemie (TUM, Prof. J. Plank) wurde der Haftverbund von der Makro- bis zur Mikro- und Nanoebene untersucht. Es zeigte sich in Großversuchen, dass bestimmte Faktoren den Haftverbund beeinflussen. Dazu gehören vor allem die Rauigkeit der Altbetonoberfläche und die spezifische Kombination aus Fließmittel und Zement im Neubeton. Bei rüttelrauen Oberflächen versagte nicht der Verbund, sondern die oberste Schicht im Altbeton. Auf Grund schlechter Verdichtung befindet sich unter der obersten Zementschicht eine Schicht mit Verdichtungs-poren, die wie eine Perforation wirkt, an der der Haftverbund versagt. Wird diese oberste Schicht abgetragen, entsteht eine raue Oberfläche, wobei auch die Zuschlagskörner freigelegt werden. Die Grenzschicht zwischen Zuschlag und Zementsteinmatrix ist porös, daher können die Porenlösung des Neubetons und die darin enthaltenen feinen Partikel in die Altbetonoberfläche eindringen. Nach dem Aushärten sorgt dies für eine mechanische Verzahnung. Zudem wurde beobachtet, dass die Kombination von Polycarboxylat mit  $C_3A$ -armem Zement nicht die monolitische Verbundfestigkeit erreichte.

Da für eine gute Dispergierung des Zements entscheidend ist, ob feine Partikel vorhanden sind, wurde zunächst die Wechselwirkung der Fließmittel mit den Zementen untersucht. In den Referenzproben ist der Anteil der sehr feinen Partikel durch Agglomeration und Hydratation von  $C_3A$  geringer, während die größeren Partikel durch Mischen und Auflösen der Klinkerphasen kleiner werden. Die durchgeführten Experimente mit CEM I 42,5 R und CEM I 42,5 R-HS zeigten, dass im ersten Zement die kleineren Partikel durch Zugabe von Fließmittel verschwanden, während im zweiten Zement ( $C_3A$ -arm) die Zugabe des Polykondensats zu einer Verschiebung der Kurve zu größeren Partikeln führte. Ebenso wichtig für den Haftverbund ist die Konzentration an nicht adsorbiertem Fließmittel in der Zementporenlösung, da diese einen Einfluss auf die Oberflächenspannung ausüben. Beim Polycarboxylat verbleiben unabhängig von der Zementart 0,8 – 0,9 g/L in Lösung. Das Polykondensat adsorbiert deutlich stärker (85 – 90 %). Daher beträgt die Konzentration in Lösung beim CEM I 42,5 R 0,7 g/L und beim CEM I 42,5 R-HS 0,5 g/L. Messungen der Oberflächenspannung zeigten, dass Melcret 500F (NSF) nur einen sehr geringen Einfluss auf die Oberflächenspannung hat. Woerment FM794 (PCE) dagegen reduziert die Oberflächenspannung auf ~ 40 mN/m.

Das zeitabhängige Penetrationsverhalten der Lösungen auf Altbeton zeigte, dass für die mechanische Verzahnung das Eindringen der Porenlösung in die Übergangszone Zement / Zuschlag des Altbetons wichtig ist. In diese Übergangszone dringt die Lösung deutlich schneller ein als auf der Altbetonoberfläche. Zudem führt das Herabsetzen der Oberflächenspannung durch PCE dazu, dass die Lösung insgesamt 8 Minuten braucht, bis sie vollständig in die Altbetonoberfläche eingedrungen ist, während NSF innerhalb von 2 Minuten vollständig aufgesaugt ist.

Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass zudem ein Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung der Zementporenlösung und der Zementzusammensetzung ( $C_3A$ -Gehalt) besteht. REM-Aufnahmen der Übergangszone nach dem Aufbringen des „Neubetons“ zeigen, dass eine starke mechanische Verzahnung durch Eindringen der Porenlösung in die Übergangszone und nachfolgender Auskristallisation von Ettringit und C-S-H-Phasen in den Porenräumen möglich ist. Dabei beruht der schlechte Haftverbund bei der Kombination HS-Zement / PCE auf einer ungenügenden Verzahnung an der Grenzschicht durch eine unzureichende Ettringitkristallisation in den Poren. Die kapillare Saugkraft ist wegen der geringen Oberflächenspannung nicht groß genug, daher kann nur ein geringer Teil der gelösten Ionen und feinen Zementpartikel in die Übergangszone eindringen. Mit NSF dagegen wurde eine ausreichende Verzahnung durch Ettringitnadeln beobachtet, da die kapillare Saugkraft groß genug ist, um feine Partikel in die Altbetonoberfläche zu saugen. Beim  $C_3A$ -reichen Zement wiederum ergaben beide Fließmittel eine ausreichende Verzahnung durch massive Auskristallisation von Ettringit und C-S-H-Phasen.

## 5.2 Ausblick

Es konnte dargelegt werden, dass durch gezielte Modifizierung der Alginat Einfluss auf die Interkalatstruktur von LDHs genommen werden kann. Jedoch haben  $Zn_2Al$ -LDHs eine verzögernde Wirkung auf die Zementhydratation. Ausgehend von diesen Ergebnissen sollten in weiteren Versuchen  $Ca_2Al$ -Alginat-LDHs in Calciumaluminatzementen eingesetzt werden, da sie den Hydratphasen ähnlicher sind und somit gut in das Gefüge eingebaut werden können. Zudem kann der Einsatz dieser Nanokomposite zu einer Beschleunigung der Zementhydratation führen. Der Mechanismus besteht darin, dass die Nanokomposite wie  $LiCO_3$ , wobei die einen Precursor bilden, wodurch die Aktivierungsenergie für die Kristallisation erniedrigt wird. Der Einfluss des jeweiligen Polysaccharids auf die Morphologie kann jedoch vollkommen unterschiedlich sein. Über die gezielte Einstellung der

Zusammensetzung könnte ein Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Betons genommen werden.

Aluminatzement wird im Vergleich zum Portlandzement eher selten eingesetzt. Daher sollte auch getestet werden, welchen Einfluss  $\text{Ca}_2\text{Al}$ -EPS-LDHs auf Portlandzement haben. Zudem ist hier auch die Beständigkeit gegenüber dem Austausch von Sulfationen aus den LDHs zu untersuchen, da durch diesen Austausch zum einen die Polysaccharide freigesetzt werden und zum anderen die Morphologie der LDHs verändert werden kann. Die Freisetzung könnte eine verzögernde Wirkung auf die Hydratation haben oder zu einer starken Veränderung der Rheologie führen. Die Änderung der Morphologie kann einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Betons haben und durch das Abfangen der Sulfationen die Hydratation beeinflussen.

In Bezug auf die Beschleunigung der Hydratation von Aluminat-Zement durch Alginat muss eine Möglichkeit gefunden werden, die Porenlösung hinsichtlich des Al-Gehalts zu analysieren. Die genaue Bestimmung des Calcium- und Aluminiumgehalts in Lösung ist entscheidend für die vollständige Aufklärung des Mechanismus. Eine Möglichkeit wäre die „inductively coupled plasma optical emission spectrometry“ (ICP-OES) Messung.

Die Untersuchung des Haftverbundes zwischen Alt- und Ergänzungsbeton fand in einem vereinfachten System statt, da nur ein Fließmittel zugesetzt und auf weitere Additive (z.B. Schwindreduzierer, SAPs) verzichtet wurde. Vor allem das Schwinden des Neubetons wirkt sich negativ auf die Adhäsion aus und setzt die Fuge beträchtlichen Scherkräften aus. Durch den Einsatz von Superabsorber-Polymeren kann ein Teil des Wassers im Zement aufgenommen werden und dann im Verlauf der Zementhydratation allmählich wieder abgeben werden. Aber auch andere spezielle, für diesen Einsatz synthetisierte Zusatzmittel wären denkbar. Da sich diese Untersuchung auf zwei Fließmittel gestützt hat und die Fließmittelauswahl stetig wächst, sollten neuere Fließmitteltypen (z.B. Phosphatgruppen) untersucht werden. Ebenso ist die Wechselwirkung von Fließmitteln mit anderen Additiven interessant, da sich diese evtl. gegenseitig beeinflussen und damit einen veränderten Effekt auf die Qualität des Haftverbunds haben können.

### 5.3 Summary

This study contains three parts. First, the influence of different EPS on the LDH structure was investigated. Second, their effect on the mechanical properties and on the hydration of calcium aluminate cement (CAC) was looked at. Third, the impact of superplasticizers on the adhesive bonding strength between the aged and fresh concrete was studied.

In the first part, the influence of different EPSs on the LDH structure was studied. EPSs, Welan Gum,  $\lambda$ -Carrageenane and six Alginates were used and characterized. Four alginates were synthesized *via* genetic modification at the Chair of the Chemistry of Biogenic Resources (Prof. Volker Sieber, TUM) and two were commercial products. The alginates showed an increasing content of guluronic acid. All EPSs have a sufficiently high anionic charge amount which promises a positive intercalation behaviour. Synthesis of the LDH compounds was carried out via coprecipitation of  $Zn^{2+}$  and  $Al^{3+}$  with the polysaccharide in alkaline solution. The successful intercalation was confirmed by elemental analysis, XRD, WAXS and IR spectroscopy. XRD and WAXS results showed an increasing d spacing for  $Zn_2Al$ -alginate-LDHs with increasing guluronic acid content. This is owed to the higher steric volume required by guluronic acid. The exception was the composite from MC73 which didn't follow the trend. It has a very high molar mass of more than 1.9 million Dalton, which hinders complete intercalation in between the inorganic layers. Therefore, the d spacing is lower than expected. Acetylation of the hydroxyl groups (MA973) leads to a bigger interlayer distance due to the acetyl groups. Presence of significant amounts of biopolymer (33 – 47 wt.-%) within the coprecipitate was confirmed by elemental analysis. After desorbing the polysaccharide which is not intercalated from the surface of the composite, still 23 – 34 wt.-% remained intercalated.

From SAXS and SEM measurements, the morphology and shape parameters of the LDH nanocomposites were obtained. The influence of the polysaccharide on the different parameters is very small. For the coprecipitates with MD955, MEP82, MC73, MC43 and MA973, very thin nanofoils which are bundled together can be observed. For the product with OM100, crystalline platelets are formed due to its very low molecular weight.

The interaction of the biopolymers with the inorganic layers was investigated via IR,  $^{27}Al$  MAS-NMR and  $^{13}C$  CP-MAS-NMR spectroscopy. IR measurements showed that only a very weak or no interaction at all exists between the biopolymers and the inorganic layers. Only for the coprecipitate with MA973 a very slight shift of C-O-C vibration signal was observed.

Furthermore,  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR measurements showed that no interaction between the EPSs and the  $\text{AlO}_6$  octahedron of the inorganic main layer occurs. The appearance of new signals in the  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR spectra of the  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -alginate-LDHs at around 166 – 172 ppm indicates for all alginates that an electrostatic interaction of the negatively charged carboxylic groups with the cationic LDH frame takes place. For the coprecipitates with  $\lambda$ -Carrageenan and Welan Gum no shift of the signals or appearance of new signals was observed. Therefore, no or only a very weak interaction takes place. Thermal stability measurements indicate, that the intercalated EPSs are protected from decomposition, as is evidenced by a less pronounced weight loss. All these results demonstrate that biotechnologically modified EPS can influence the LDH structure. The composites exhibiting different interlayer distances can influence the mechanical properties of concrete.

In the second part, the interaction of the coprecipitation products and the pristine EPSs with calcium aluminate cement was investigated. The influence of  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -Welan Gum-LDH on the mechanical properties of mortar prisms is dependent on two factors: the dosage of the LDH and the w/c ratio used. When the w/c ratio (w/c = 0.62) of the reference sample and the sample with  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -welan gum-LDH (5 % bwoc) were identical, a decrease of the compressive and flexural tensile strength after 3 and 7 days of nearly 50 % compared to the reference sample was observed. When the mortars were adjusted to the same workability (slump flow = 18 cm), applying a dosage of 1 % bwoc of the LDH, then higher strengths were observed. After 3 and 7 days the compressive and the flexural (tensile) strengths are comparable to that of the reference sample. Generally, the nano composites did not improve the strengths of the samples compared to the reference cements. The ratio between compressive and flexural (tensile) strength improves due to the decrease of the compressive strength, but not by an increase of the flexural tensile strength.

Heat flow calorimetry experiments showed that the coprecipitate of welan gum and  $\text{Zn}/\text{Al}$  nitrate as well as the pristine biopolymer strongly retard the hydration of alumina cement (by 10 hours). The other coprecipitates or pristine polysaccharides respectively demonstrate a different influence on cement hydration.  $\lambda$ -Carrageenan and its LDH significantly retard the hydration up to 3 days whereas the alginates act as accelerators. The acceleration of CAC cement with low  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content is dependent on the alginate dosage, but not on its composition. With increasing dosage of MC43 the acceleration increases. However, for MC73 a turning point at a dosage of 0.75 % bwoc was observed from where acceleration decreases.  $^{27}\text{Al}$  NMR measurements showed that the hydration of the CAC is almost completely finished after 12 hours. According to SEM images, primarily  $\text{C}_2\text{AH}_8$  was formed during the hydration.

Incorporation of the alginates into the layered structure reduces the accelerating effect. For CAC cements with high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content, the acceleration is dependent on the dosage and the composition of the alginates. The acetylated alginate variant MA973 is retarding the hydration. Consequently, the accessibility and availability of the carboxylic groups play an important role for the acceleration effect. From NMR measurements as well as from the consistency of the fresh cement pastes it became obvious that hydration is not finished after 12 hours. In the spectra of  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR measurements signals around 50 – 90 ppm (tetraedric coordination of aluminum) from the non and partially hydrated cement clinker phases can be observed. Additionally, at around 6 ppm a signal assigned to  $\text{AH}_3$  appears. SEM results suggest that mainly  $\text{CAH}_{10}$  and  $\text{C}_2\text{AH}_8$  are formed during the hydration. A potential mechanism for the accelerating effect of alginates could be the complexation of calcium ions by the carboxylic groups. It was found that the amount of carboxylic groups available and the calcium concentration present in the cement pore solution plays an important role. Such calcium complexation accelerates the dissolution of the clinker phases. We observed that alginates can complex more calcium ions than are present in the cement pore solution. Therefore, the solubility equilibrium of the clinker phases can be shifted to the dissolved ions. This will lead to faster dissolution.

The last part deals with the influence of superplasticizers on the adhesive bonding between aged and fresh concrete. Such high adhesive bonding strength is important when applying fresh concrete on an aged concrete substrate without reinforcement. An interdisciplinary project between the Chair of Concrete and Masonry Structures (TUM, Prof. K. Zilch) and the Chair for Construction Chemistry (TUM, Prof. J. Plank) investigated the adhesive bond from macro to the micro level. Large scale experiments had revealed that different factors influence the bond. These factors are the roughness of the aged concrete substrate and the specific combination of superplasticizer and cement used in the fresh concrete. With smooth surfaces, not the adhesion failed, but instead breaking occurred in the porous section below the surface of the aged concrete. When the concrete substrate was roughened, this porous layer was removed and aggregates present at the surface were uncovered. The transition zone between aggregate and hardened cement exhibits an increased porosity, compared to the cementitious matrix. Therefore, it can suck up the cement pore solution of the fresh concrete and the fine cement particles contained therein. After hardening they provide a mechanical interlocking. Furthermore, it was found that when the fresh concrete was prepared from a high sulfate resistant cement holding a polycarboxylate superplasticizer, it could not achieve the monolithic bond strength.

To increase the amount of fine particles it is important to have a good dispersion of the cement. Therefore, first the interaction of the superplasticizers with the cement samples was investigated. For the reference sample the amount of very fine particles is due to the hydration of  $C_3A$  into nano-sized ettringite. Whereas, the bigger particles are grinded during the mixing or dissolved. After addition of superplasticizers to CEM I 42.5 R paste the smaller particles disappear while for CEM I 42.5 R-HS the addition results in a shift of the curve to coarser particles.

Also important for the adhesive bonding strength is the concentration of non-adsorbed polymer in the cement pore solution, because it can influence the surface tension. Independent from the cement kind used, 0.8 – 0.9 g/L polycarboxylate remained in solution. For the polycondensate the degree of adsorption was significantly higher (85 – 90 %). Therefore, the concentration remaining in solution was smaller. In CEM I 42.5 R paste 0.7 g/L and for CEM I 42.5 R-HS 0.5 g/L were measured. Measurements of the surface tension showed that Melcret 500F has only a small influence. Whereas Woerment FM794 reduced the surface tension to around 40 mN/m. Time-dependent imbibition of superplasticizer solution on aged concrete showed that the mechanical interlocking between the two concrete layers is owed to the infiltration of cement pore solution into the porous transition zone between cement and aggregate of the aged concrete. In addition, the sorption capability of the aged concrete is highly impacted by the surface tension of the cement pore solution from the fresh supplemental concrete which normally contains a superplasticizer. From this result it can be concluded that the bonding strength depends on the surface tension and the cement composition ( $C_3A$  content).

SEM images of the transition zone cement / aggregate after supplementing with fresh concrete showed a strong mechanical interlocking due to infiltration of the cement pore solution into the transition zone followed by crystallization of ettringite and C-S-H phases. The poor adhesive bonding observed for the combination of cement of low  $C_3A$  content and PCE is based on insufficient ettringite crystallization and hence poor mechanical tooththing. The capillary suction force is too low due to the reduced surface tension. Therefore, only a small amount of dissolved ions and cement particles can infiltrate the transition zone. For the combination of a polycondensate with CEM I 42.5 R-HS enough ettringite needles were formed and sufficient interlocking was achieved. This is owed to the higher surface tension and the higher capillary suction force in this system. For the  $C_3A$  rich cement, both superplasticizers exhibited massive crystallization of ettringite and C-S-H phases and therefore effective interlocking of the concrete layers.

## 6 Anhang

### 6.1 Berechnung der Formfaktoren aus SAXS-Messungen

Die Größe einer Domäne wird aus der vollen Halbwertsbreite des Reflexes bestimmt.

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L_D \cdot \cos(\theta_0)}$$

$$L_D = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos(\theta_0)}$$

Dabei ist  $\Delta(2\theta)$  die volle Halbwertsbreite des Reflexes (im Bogenmaß),  $K$  der Scherrer-Formfaktor (= 0,9),  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (= 1,549 Å) und  $L$  die Größe der Domäne.

Der Gyrationradius  $R_G$  ergibt sich aus der Wurzel der mittleren quadratischen Abstände aller Elektronen zum Schwerpunkt des Partikels. Dabei wird die Intensität der Streuung  $I(q)$  gemäß der *Guinier*-Näherung als Funktion des Streuwinkels  $q$  aufgetragen. Durch Auftragung von  $\ln[I(q)]$  gegen  $q^2$  (*Guinier*-Auftragung) kann der Gyrationradius  $R_G$  aus der Steigung  $m$  ( $-\frac{R_G^2}{3}$ ) berechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Auswertung im Bereich  $q \cdot R_G < 1,3$  durchgeführt wird.

$$\ln[I(q)] = \ln[I(0)] - \frac{q^2 \cdot R_G^2}{3}$$

$$R_G = \sqrt{-m \cdot 3}$$

Der Trägheitsradius des Querschnitts  $R_{XC}$  für Makromoleküle kann anhand der Auftragung von  $\ln[q \cdot I(q)]$  gegen  $q^2$  aus der Steigung  $m$  ( $-\frac{R_{XC}^2}{3}$ ) erhalten werden.

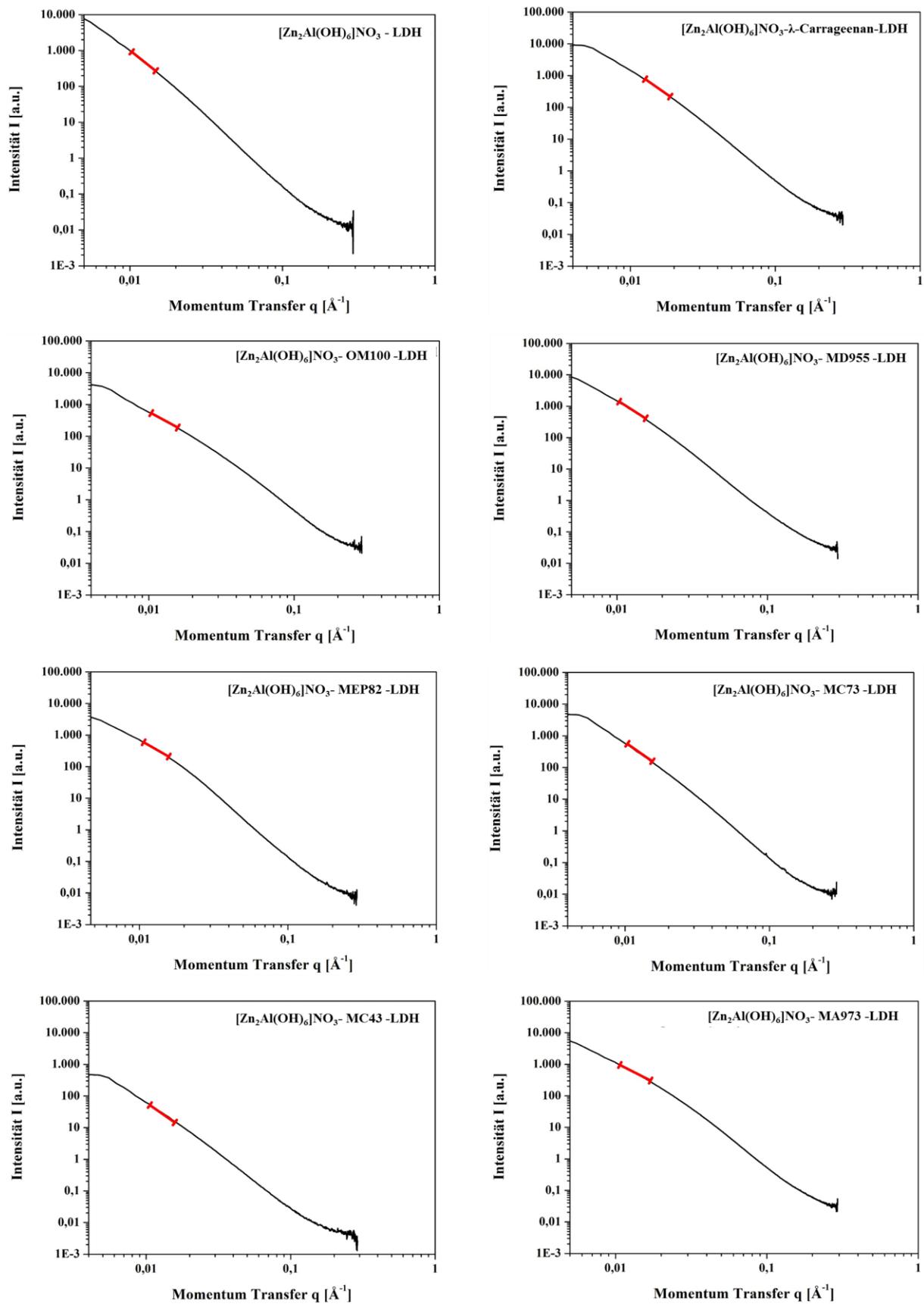
$$\ln[q \cdot I(q)] = \ln[I(0)] - \frac{q^2 \cdot R_{XC}^2}{2}$$

$$R_{XC} = \sqrt{-m \cdot 2}$$

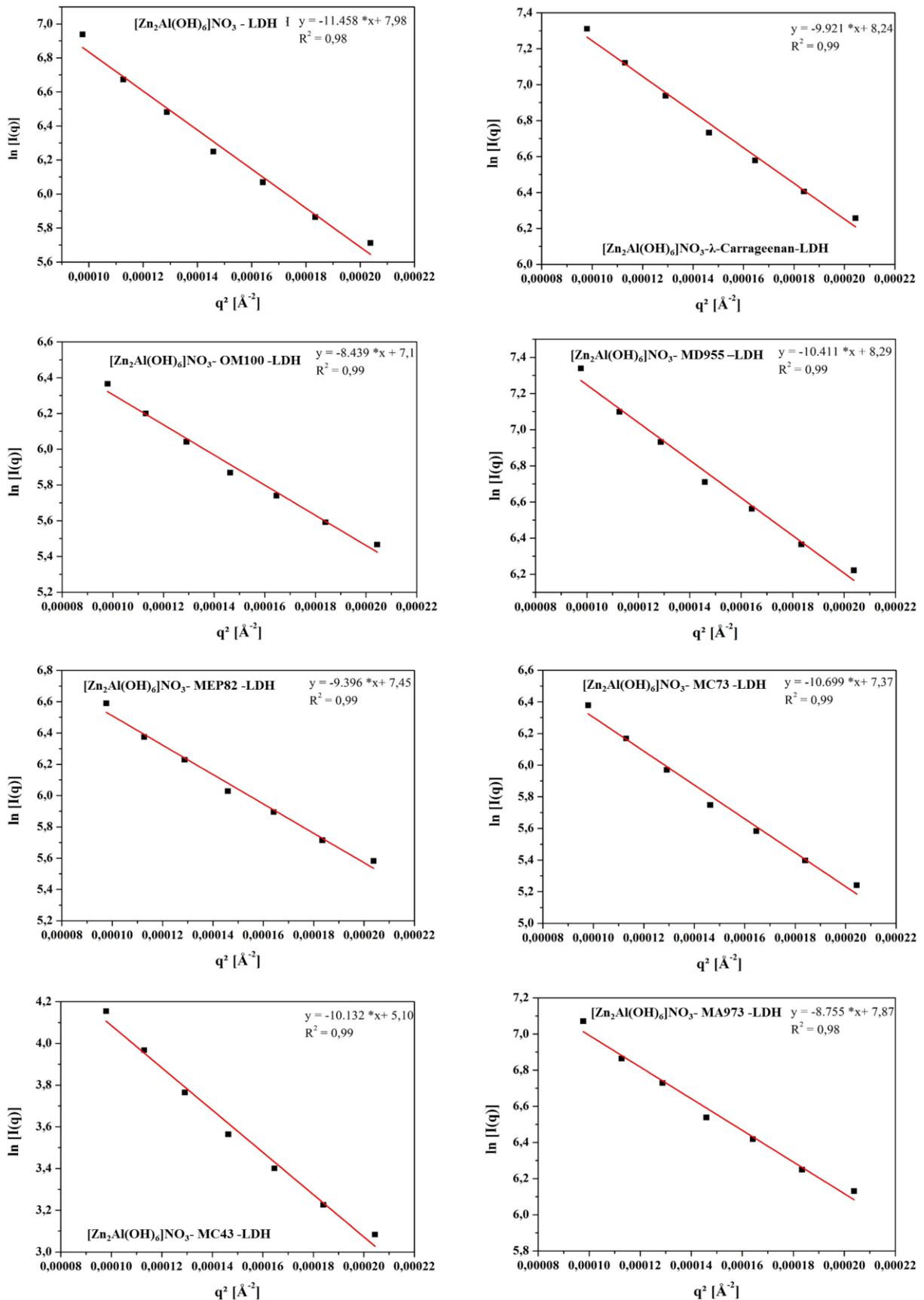
Aus diesen beiden berechneten Radien kann die Korrelationslänge  $L$  erhalten werden.

$$L = \sqrt{[12 \cdot (R_G^2 - R_{XC}^2)]}$$

In **Abbildung 6-1** sind die Streukurven des reinen  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDHs und der Copräzipitate der Exo-Polysaccharide mit Zn/Al-Nitrat dargestellt. Der für die Auswertung verwendete Bereich ist markiert.



**Abbildung 6-1:** SAXS-Streukurve des reinen  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDHs und der Copräzipitate der EPS mit Zn/Al-Nitrat



**Abbildung 6-2:** Guinier-Auftragung zur Berechnung des Gyrationradius  $R_G$  und Fitgerade (rot) des  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH und der Copräzipitate der EPS mit Zn/Al-Nitrat

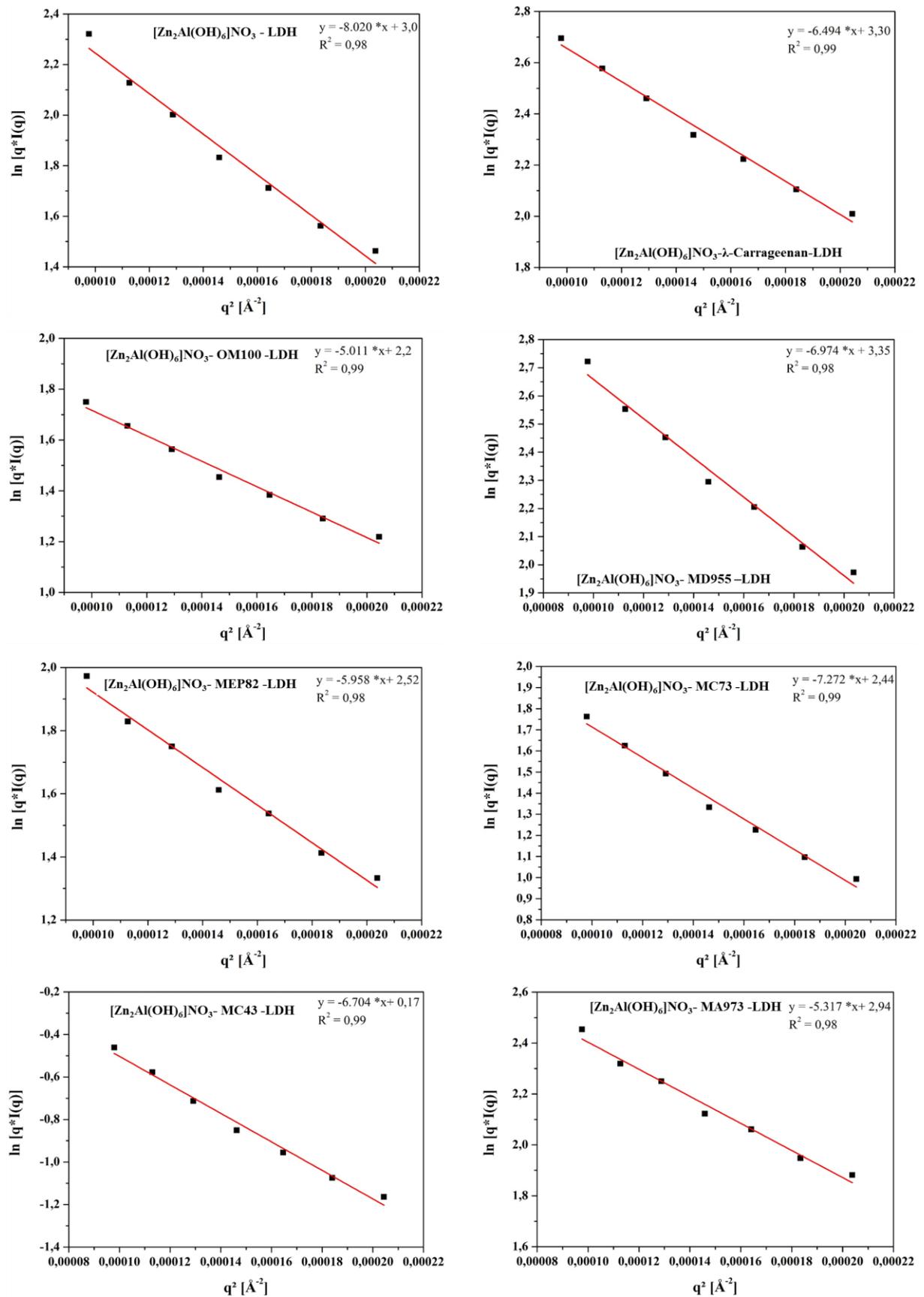


Abbildung 6-3: Guinier-Auftragung zur Berechnung des Trägheitsradius  $R_{XC}$  und Fitgerade (rot) des  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$  – LDH und der Copräzipitate der EPS mit Zn/Al-Nitrat

**Tabelle 6-1** zeigt die Steigungen der Fitgeraden (**Abbildung 6-2** und **6-3**) und die daraus berechneten Radien sowie die Korrelationslängen L.

**Tabelle 6-1:** Steigungen der Fitgeraden und die daraus berechneten Radien  $R_G$  und  $R_{XC}$  sowie die Korrelationslängen L für das  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH und die Copräzipitate der EPS mit Zn/Al-Nitrat

<b>Probe</b>	<b>m (<math>R_G</math>)</b>	<b><math>R_G</math> [nm]</b>	<b>m (<math>R_{XC}</math>)</b>	<b><math>R_{XC}</math> [nm]</b>	<b>L [nm]</b>
$[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -LDH	- 11.458	18,5	- 8.020	12,7	46,9
$Zn_2Al$ - $\lambda$ -Carrageenan-LDH	- 9.921	17,3	- 6.494	11,4	44,9
$Zn_2Al$ -OM100-LDH	- 8.439	15,9	- 5.011	10,0	42,8
$Zn_2Al$ -MD955-LDH	- 10.411	17,7	- 6.974	11,8	45,5
$Zn_2Al$ -MEP82-LDH	- 9.396	16,8	- 5.958	10,9	44,2
$Zn_2Al$ -MC73-LDH	- 10.699	17,9	- 7.272	12,1	45,9
$Zn_2Al$ -MC43-LDH	- 10.132	17,4	- 6.704	11,6	45,2
$Zn_2Al$ -MA973-LDH	- 8.755	16,2	- 5.317	10,3	43,3

## 6.2 IR-Spektren

Im Folgenden werden die IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH, den Copräzipitaten  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -EPS-LDH und den reinen EPS verglichen.

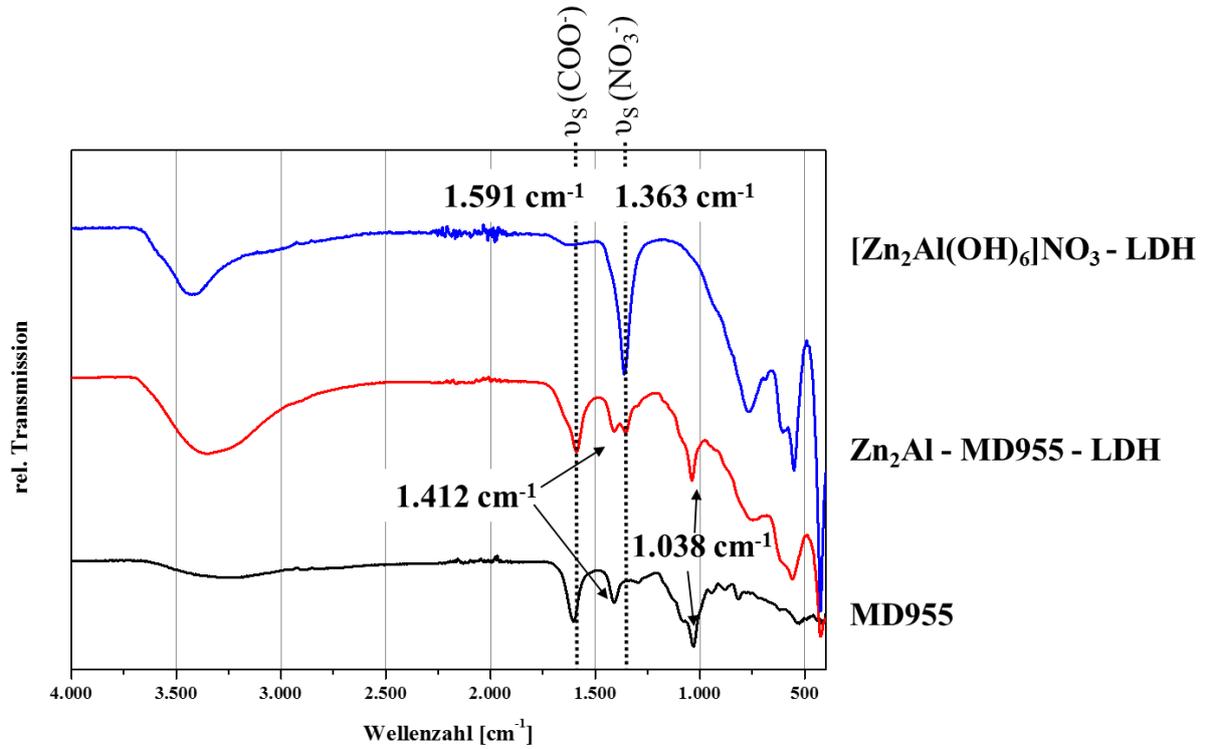


Abbildung 6-4: IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -MD955-LDH und reinem MD955

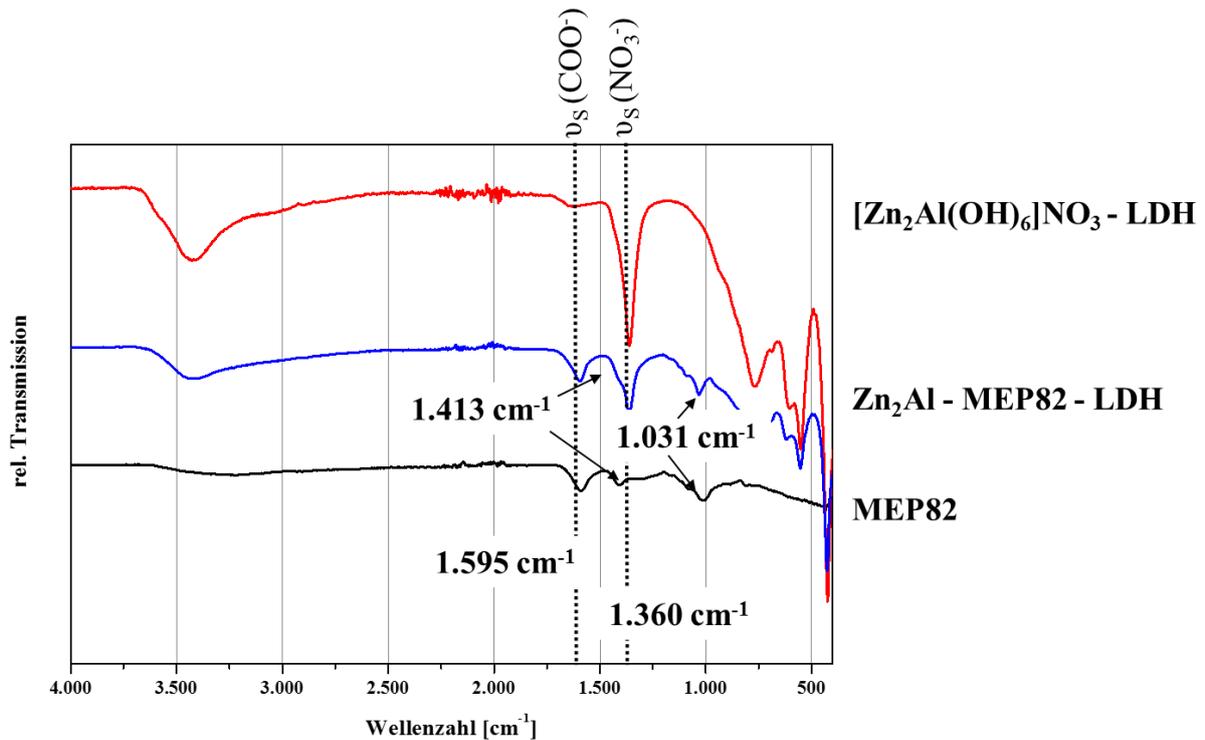


Abbildung 6-5: IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -MEP82-LDH und reinem MEP82

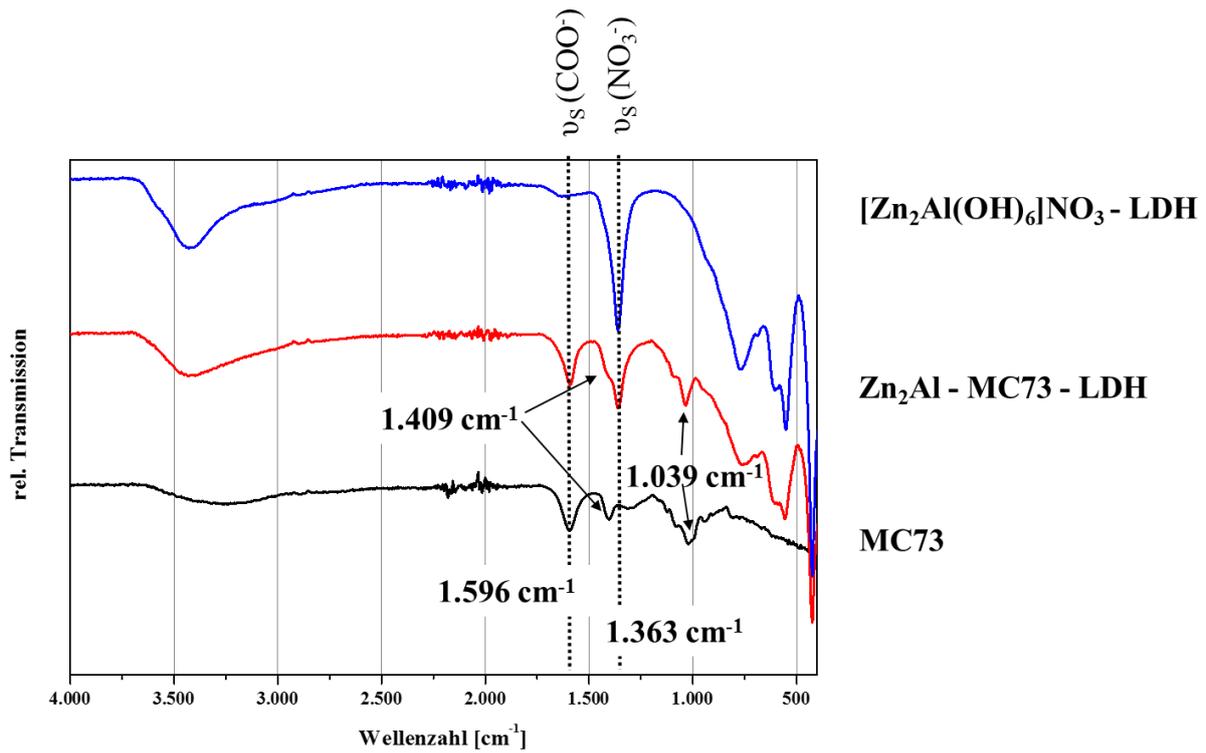


Abbildung 6-6: IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -MC73-LDH und reinem MC73

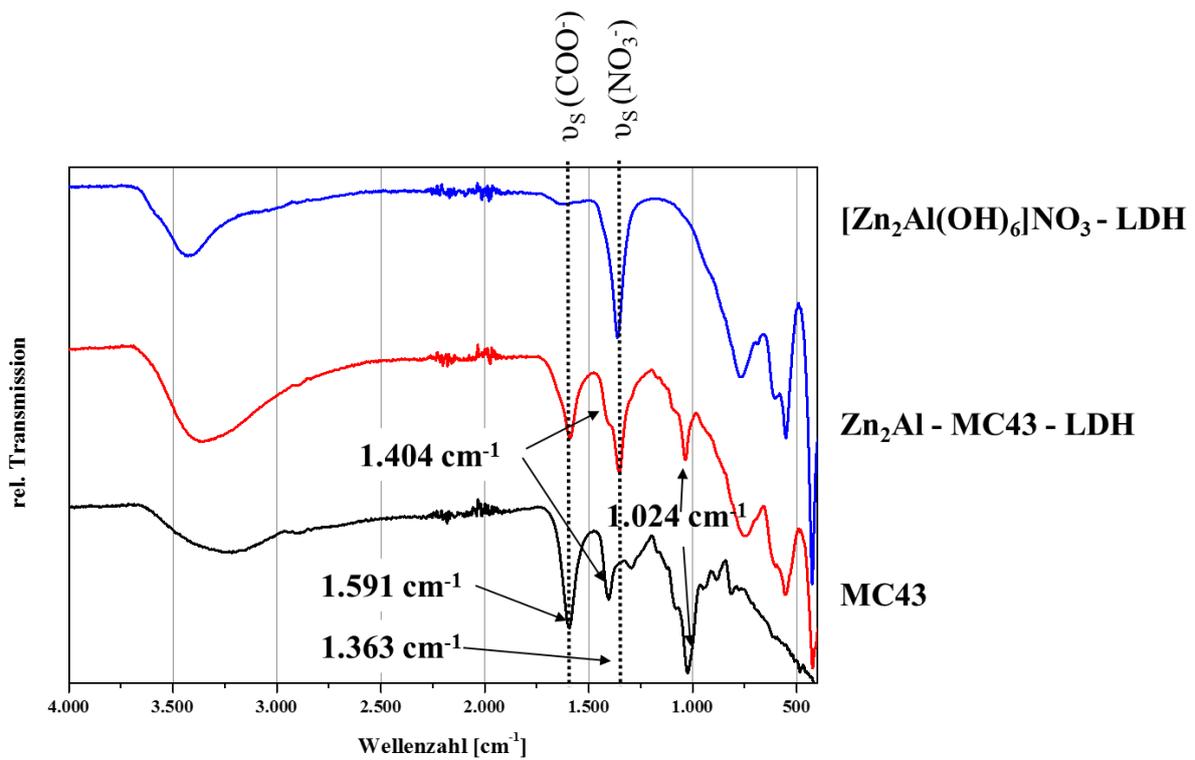
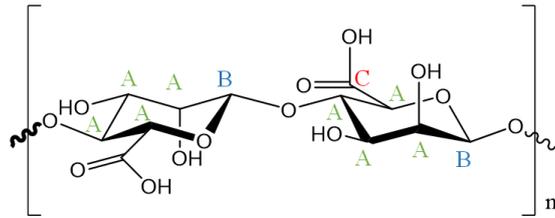


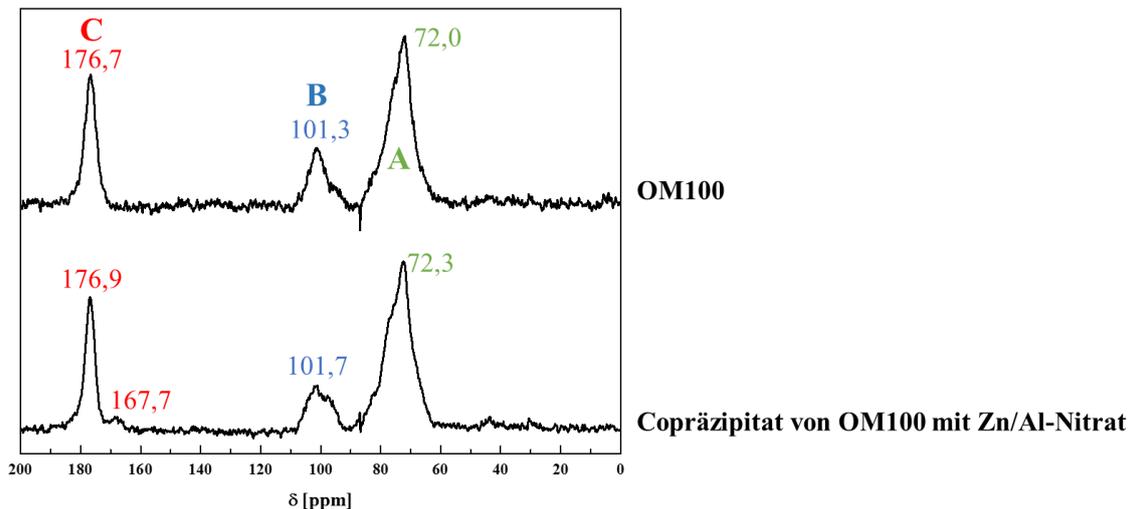
Abbildung 6-7: IR-Spektren von  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -LDH,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ -MC43-LDH und reinem MC43

### 6.3 $^{13}\text{C}$ CP-MAS-NMR-Spektren der Alginate und ihrer LDH-Verbindungen

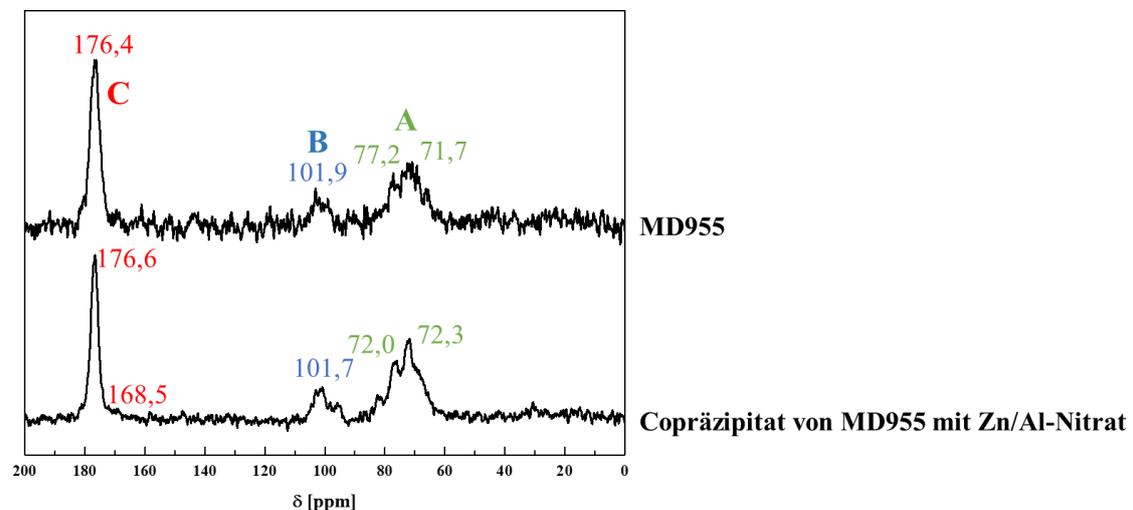
Im folgenden Kapitel werden die  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren der Alginate OM100 (Abbildung 6-9), MD955 (Abbildung 6-10), MEP82 (Abbildung 6-11), MC73 (Abbildung 6-12) und MA973 (Abbildung 6-13) dargestellt. In **Abbildung 6-8** ist zudem die allgemeine chemische Struktur von Alginat für eine bessere Zuordnung der Signale dargestellt.



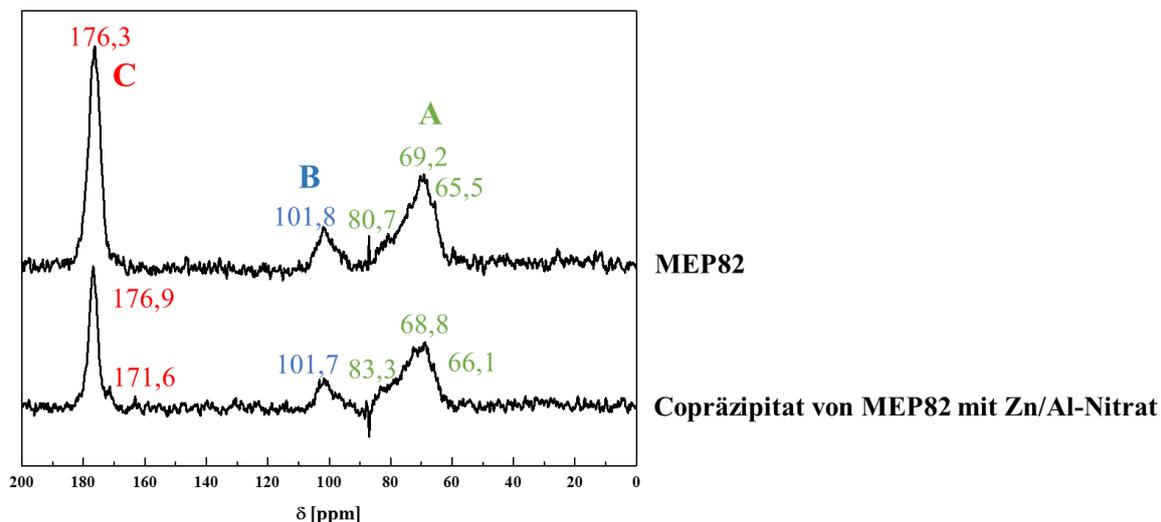
**Abbildung 6-8:** Allgemeine chemische Struktur eines Alginats



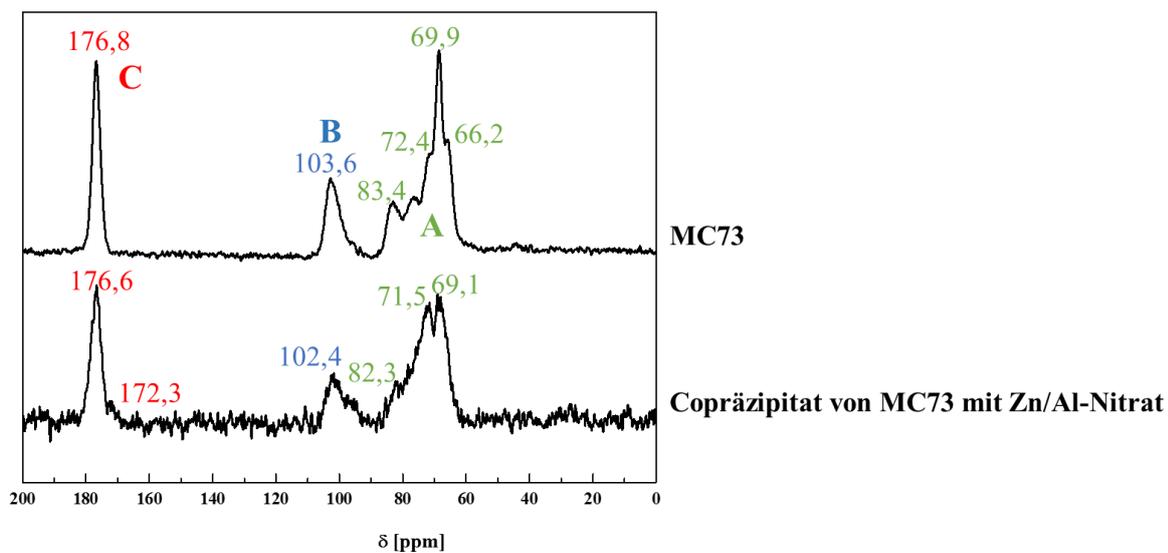
**Abbildung 6-9:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von reinem OM100 und dem Copräzipitat aus OM100 und Zn/Al-Nitrat



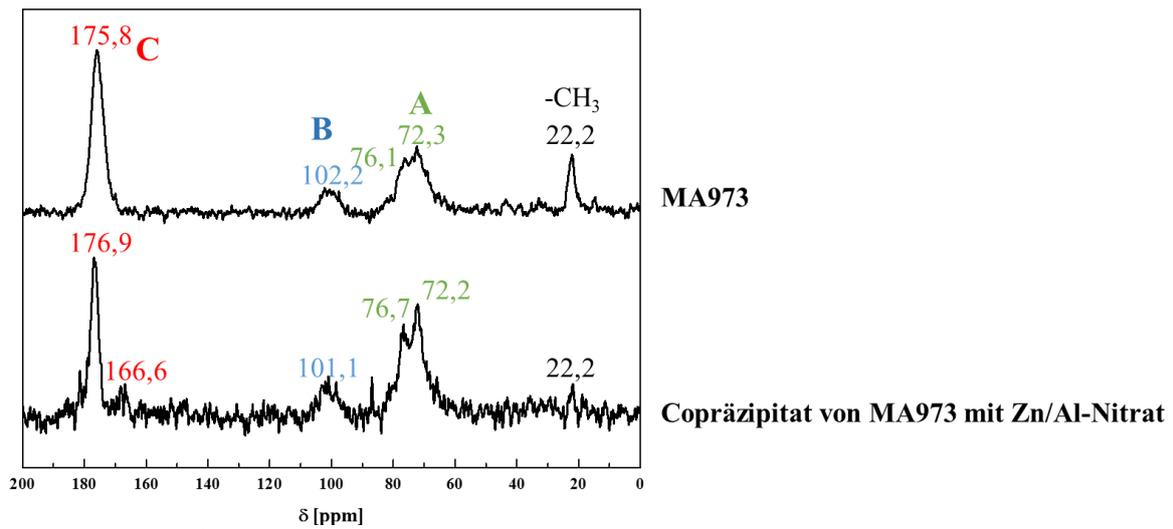
**Abbildung 6-10:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von reinem MD955 und dem Copräzipitat aus MD955 und Zn/Al-Nitrat



**Abbildung 6-11:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von reinem MEP82 und dem Copräzipitat aus MEP82 und Zn/Al-Nitrat



**Abbildung 6-12:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von reinem MC73 und dem Copräzipitat aus MC73 und Zn/Al-Nitrat



**Abbildung 6-13:**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS-NMR-Spektren von reinem MA973 und dem Copräzipitat aus MA973 und Zn/Al-Nitrat

## 6.4 Rohdichten der Mörtelprismen

In **Tabelle 6-2** und **Tabelle 6-3** sind die Frischmörtelrohndichten und die Rohdichten nach dem Ausschalen der Mörtelprismen dargestellt.

**Tabelle 6-2:** Frischmörtelrohndichten und Rohdichten nach dem Ausschalen der Mörtelprismen aus "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,62$ ) ohne und mit  $Zn_2Al$ -Welan Gum-LDH (5 M.-% bwoc), nach 3 bzw. 7 Tagen

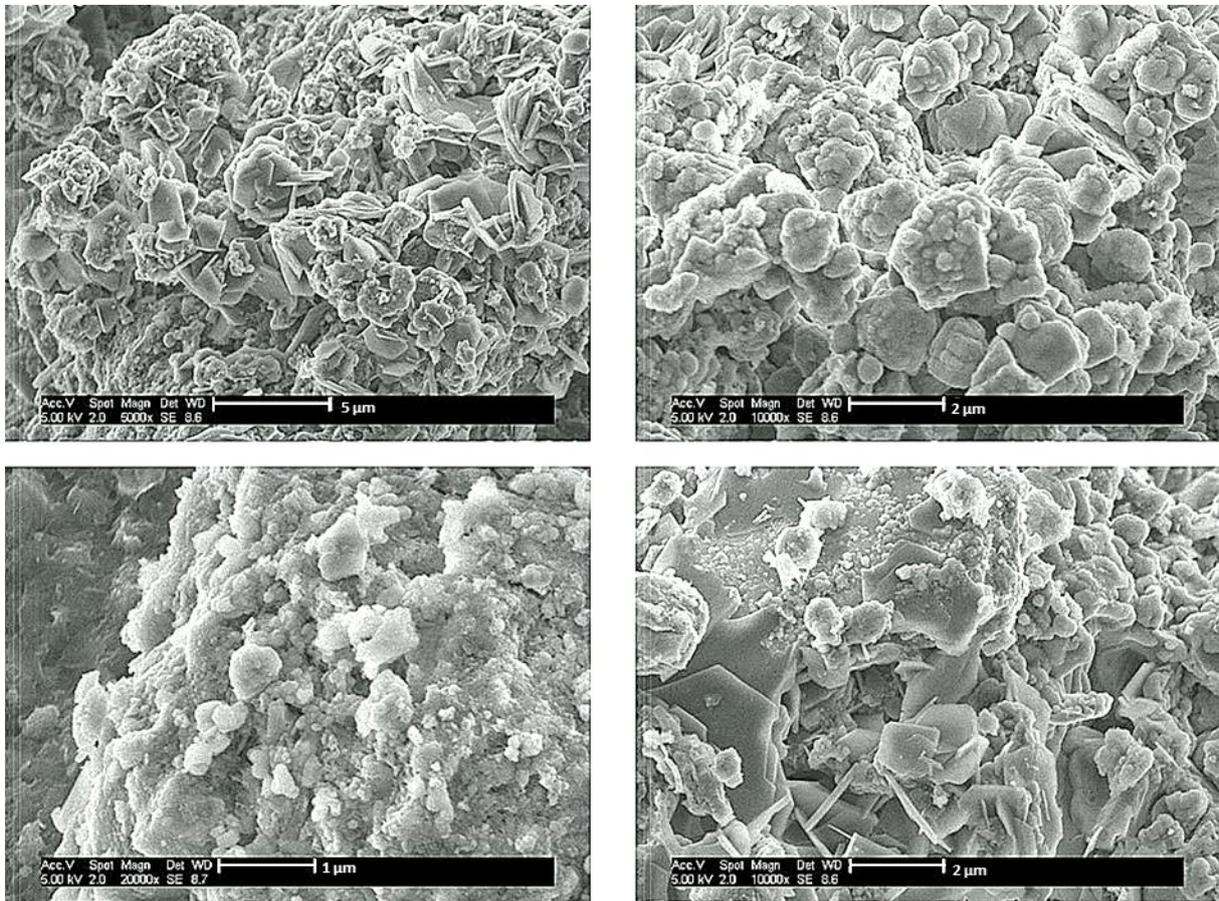
Alterung	Probe	Frischmörtelrohndichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Rohdichte nach Ausschalen [kg/m <sup>3</sup> ]
3 Tage	Referenz	2.273	2.267
	+ 5 % bwoc Welan Gum-LDH	2.146	2.143
7 Tage	Referenz	2.290	2.281
	+ 5 % bwoc Welan Gum-LDH	2.149	2.153

**Tabelle 6-3:** Frischmörtelrohndichten und Rohdichten nach dem Ausschalen der Mörtelprismen aus "Ciment Fondu" ( $w/z = 0,51$  und  $0,53$ ) ohne und mit  $Zn_2Al$ -Welan Gum-LDH (1 M.-% bwoc), nach 3 bzw. 7 Tagen

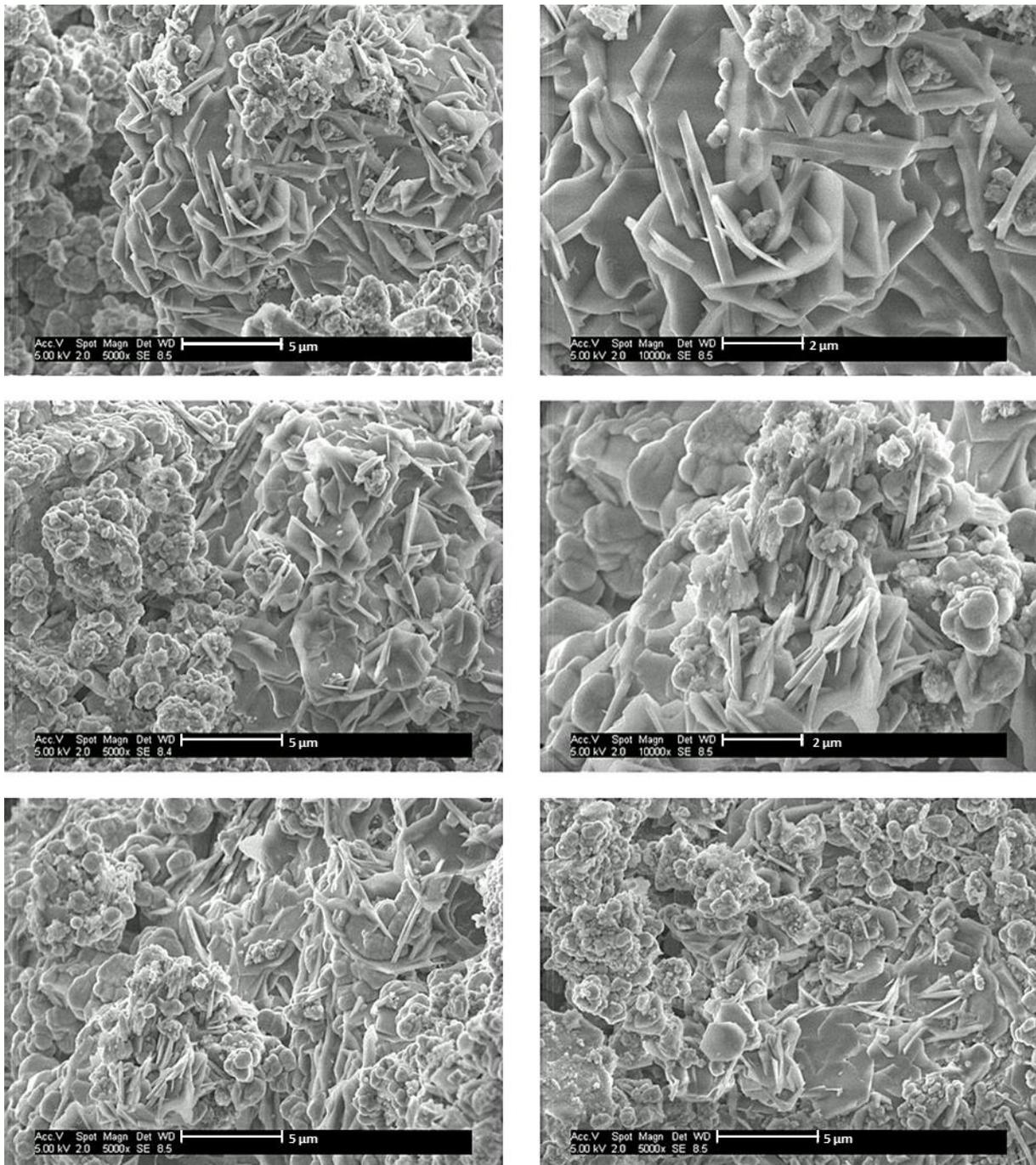
Alterung	Probe	Frischmörtelrohndichte [kg/m <sup>3</sup> ]	Rohdichte nach Ausschalen [kg/m <sup>3</sup> ]
3 Tage	Referenz	2.288	2.287
	+ 1 % bwoc Welan Gum-LDH	2.249	2.242
7 Tage	Referenz	2.287	2.295
	+ 1 % bwoc Welan Gum-LDH	2.266	2.263

## 6.5 REM-Aufnahmen des hydratisierten CAC in Anwesenheit der Alginat

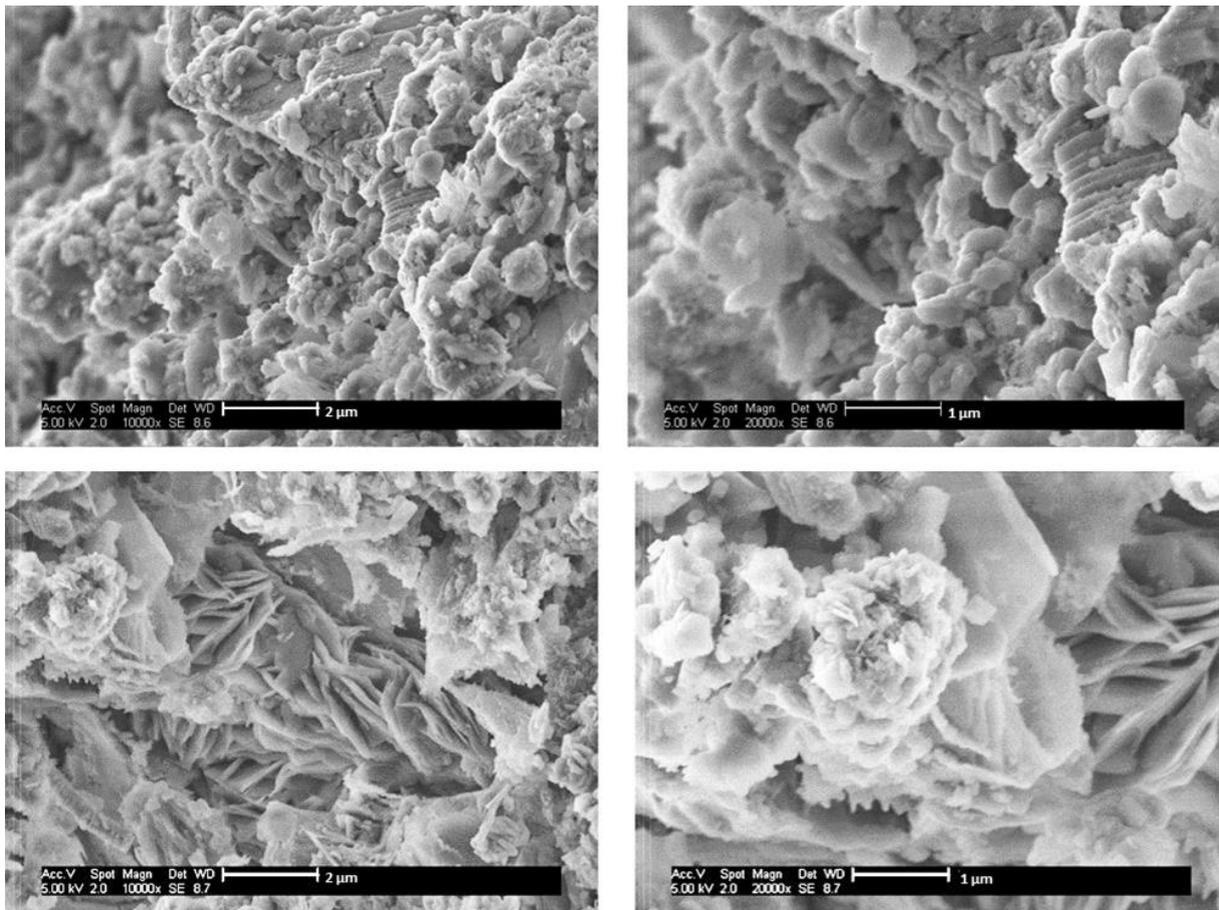
In diesem Kapitel werden weitere REM-Aufnahmen des reinen, hydratisierten Aluminat-Zements und der Zementproben unter Zusatz der Alginat dargestellt.



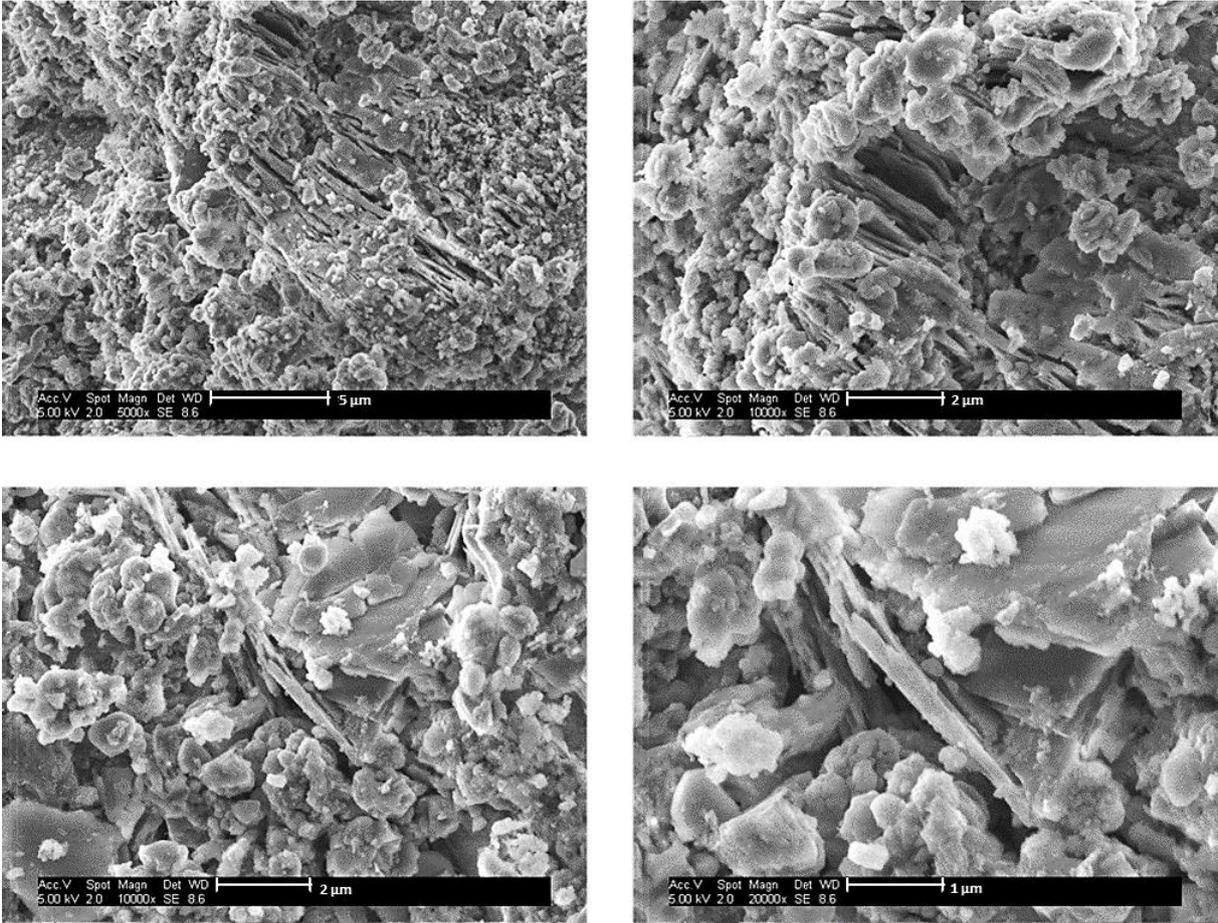
**Abbildung 6-14:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", 12 Stunden hydratisiert ( $w/z = 0,51$ )



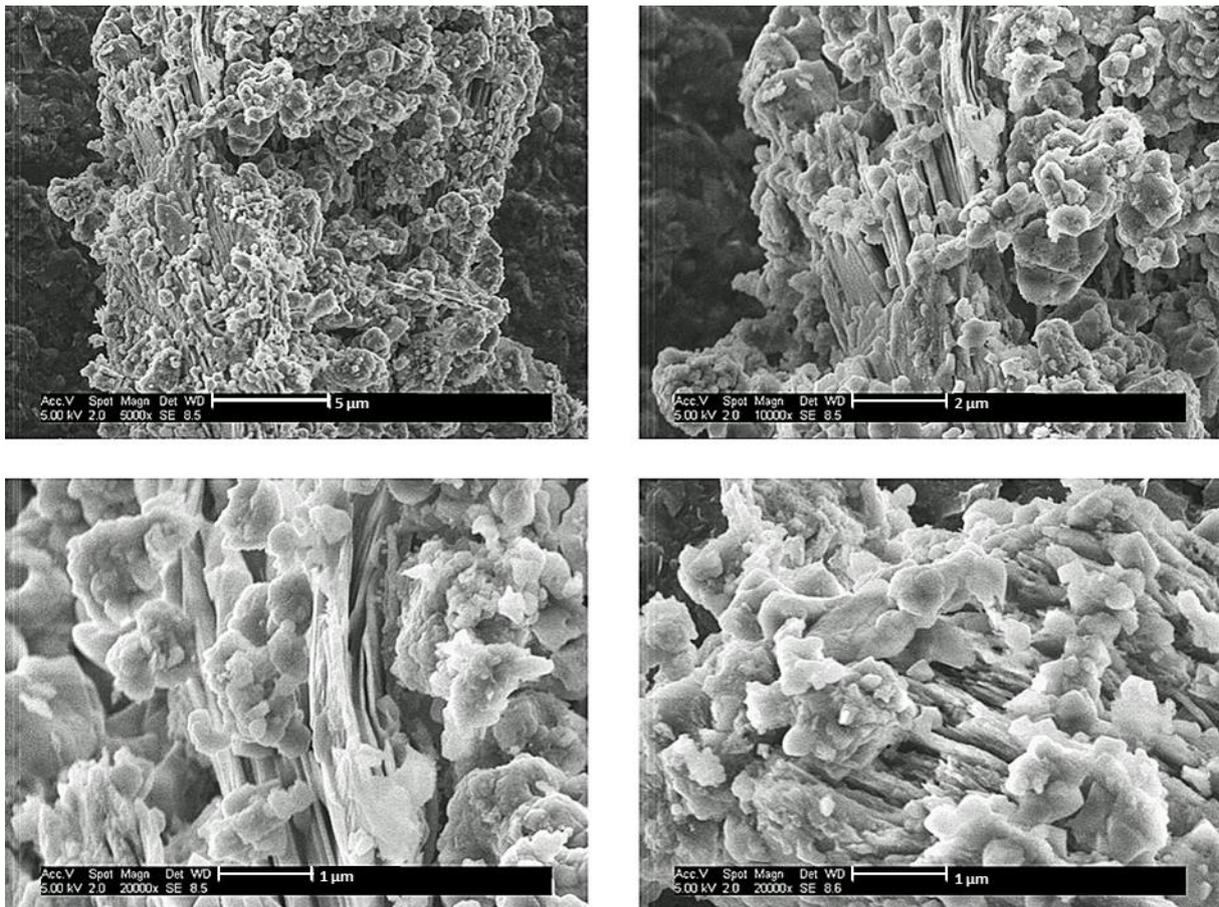
**Abbildung 6-15:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von OM100 (0,25 % bwoc; w/z = 0,51) für 12 Stunden



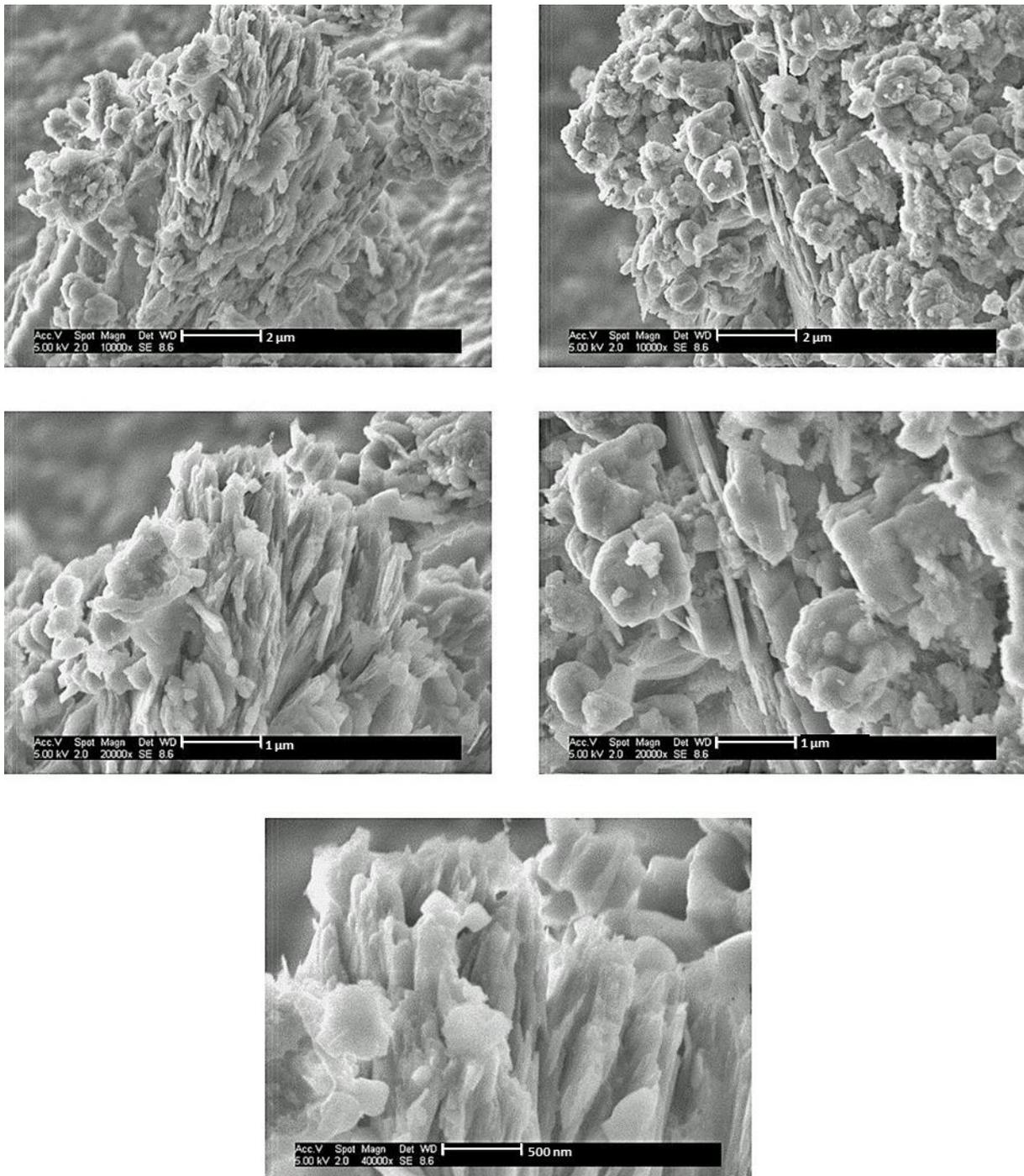
**Abbildung 6-16:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von MD955 (0,25 % bwoc; w/z = 0,51) für 12 Stunden



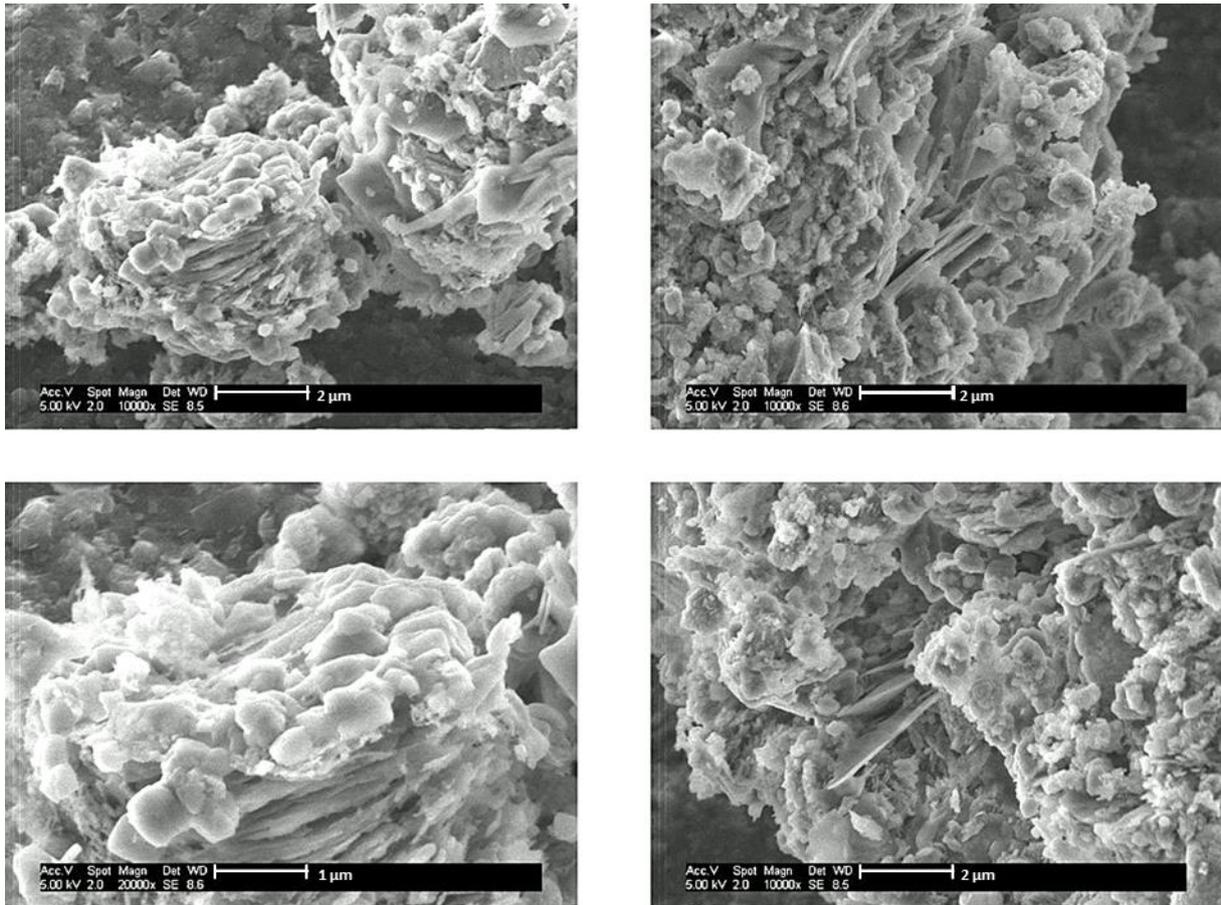
**Abbildung 6-17:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von MEP82 (0,25 % bwoc; w/z = 0,51) für 12 Stunden



**Abbildung 6-18:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von MC73 (0,25 % bwoc; w/z = 0,51) für 12 Stunden



**Abbildung 6-19:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von MC43 (0,25 % bwoc; w/z = 0,51) für 12 Stunden



**Abbildung 6-20:** REM-Aufnahmen von "Ciment Fondu", hydratisiert in Anwesenheit von MA973 (0,25 % bwoc; w/z = 0,51) für 12 Stunden

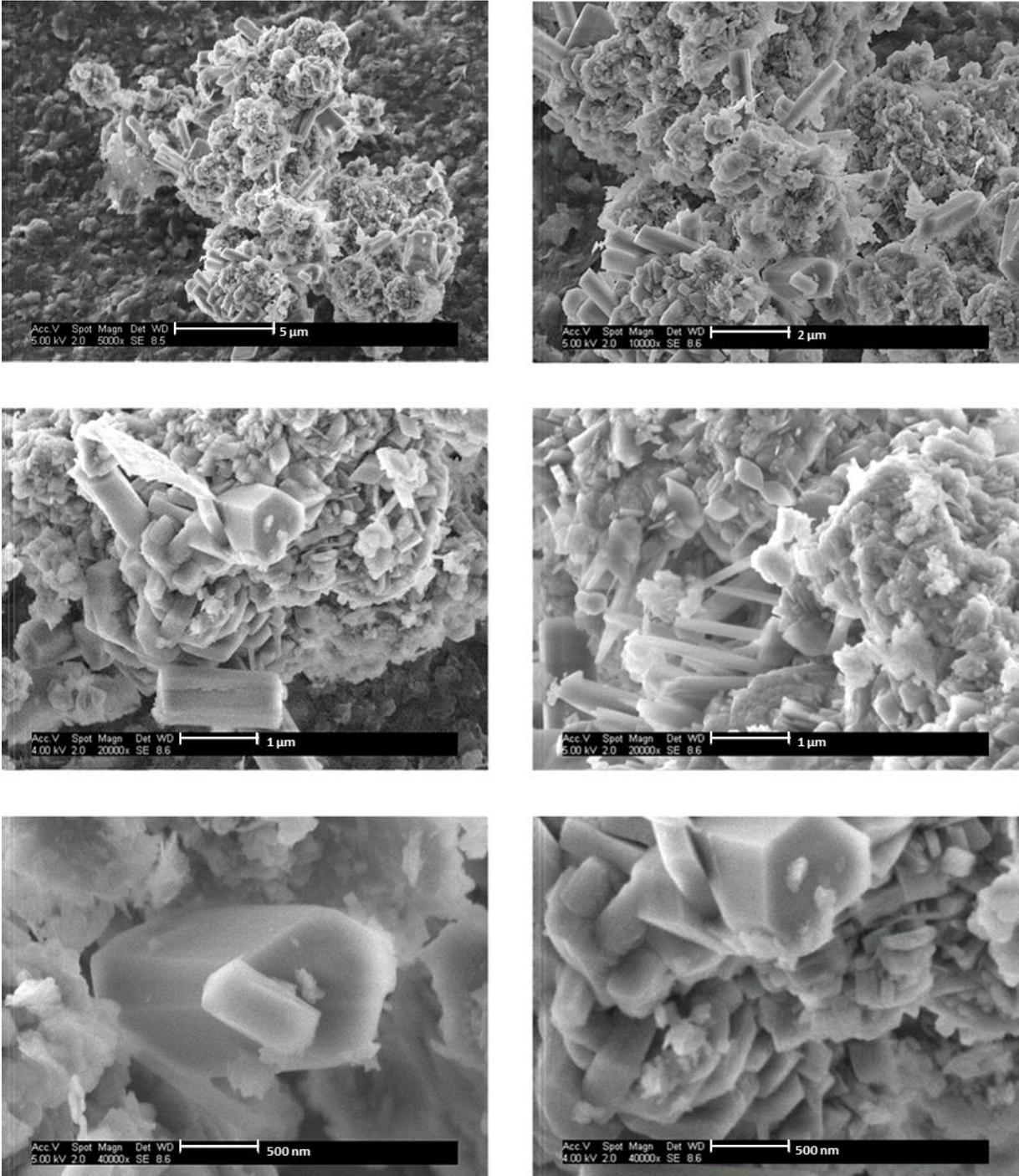
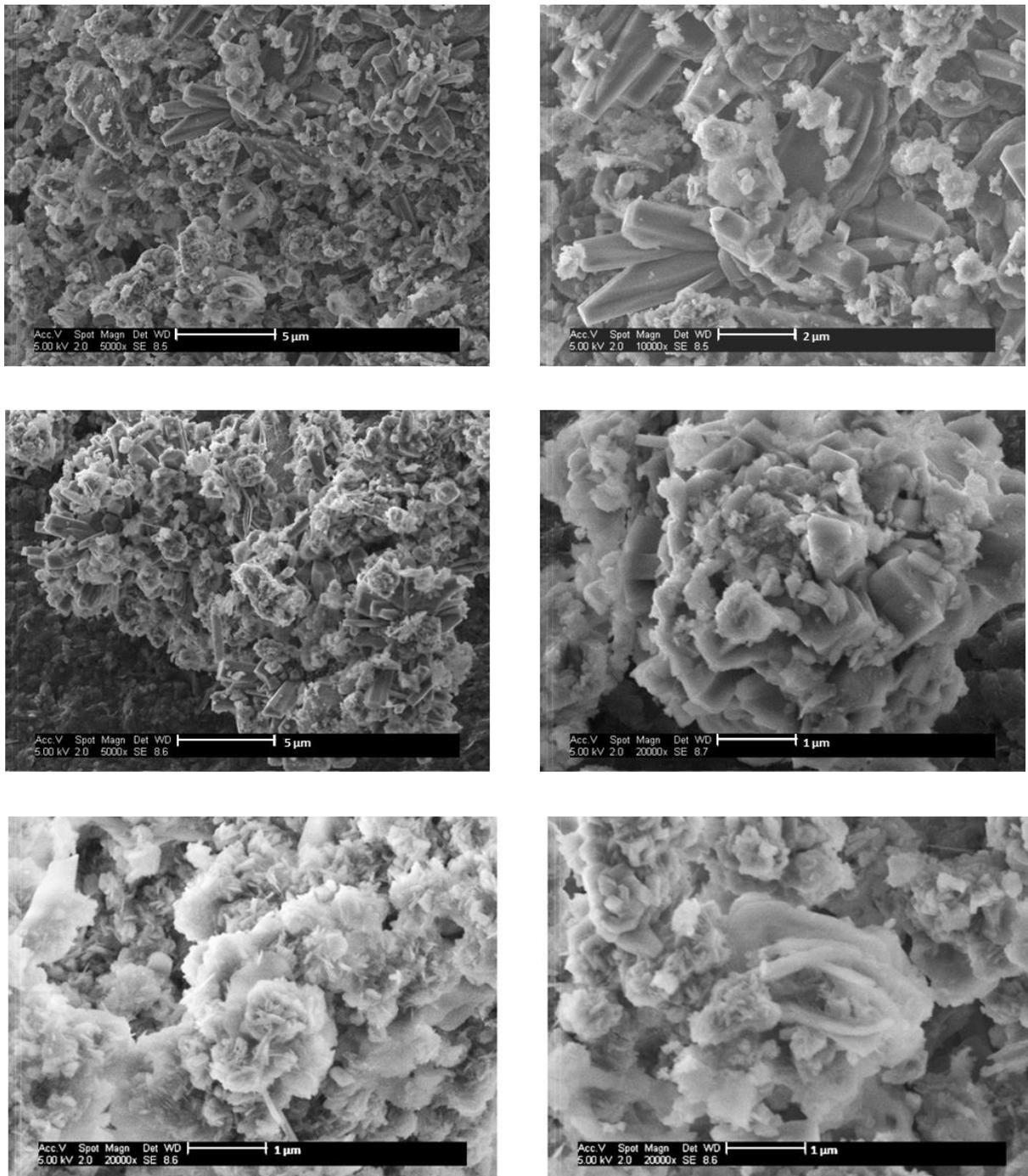
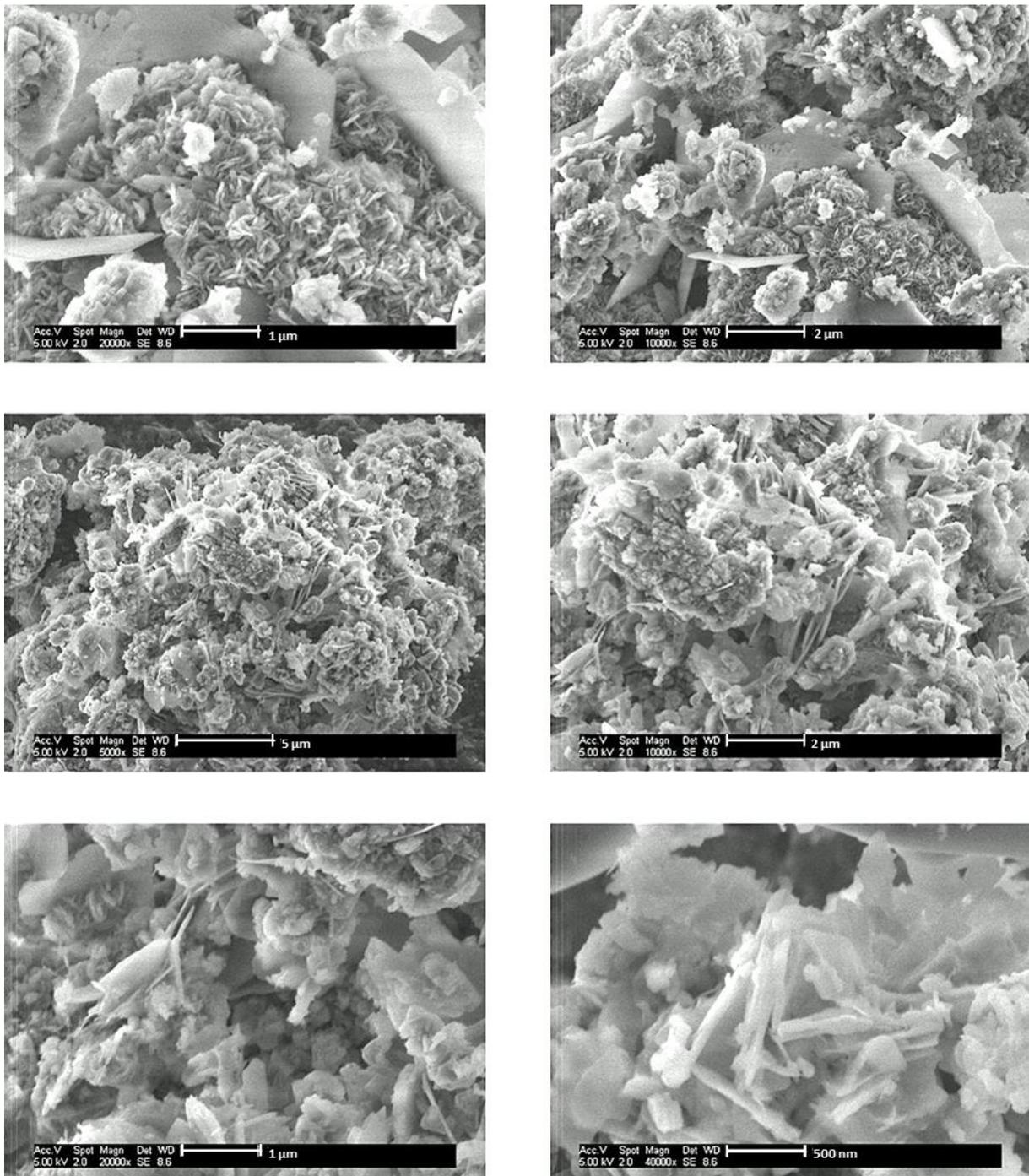


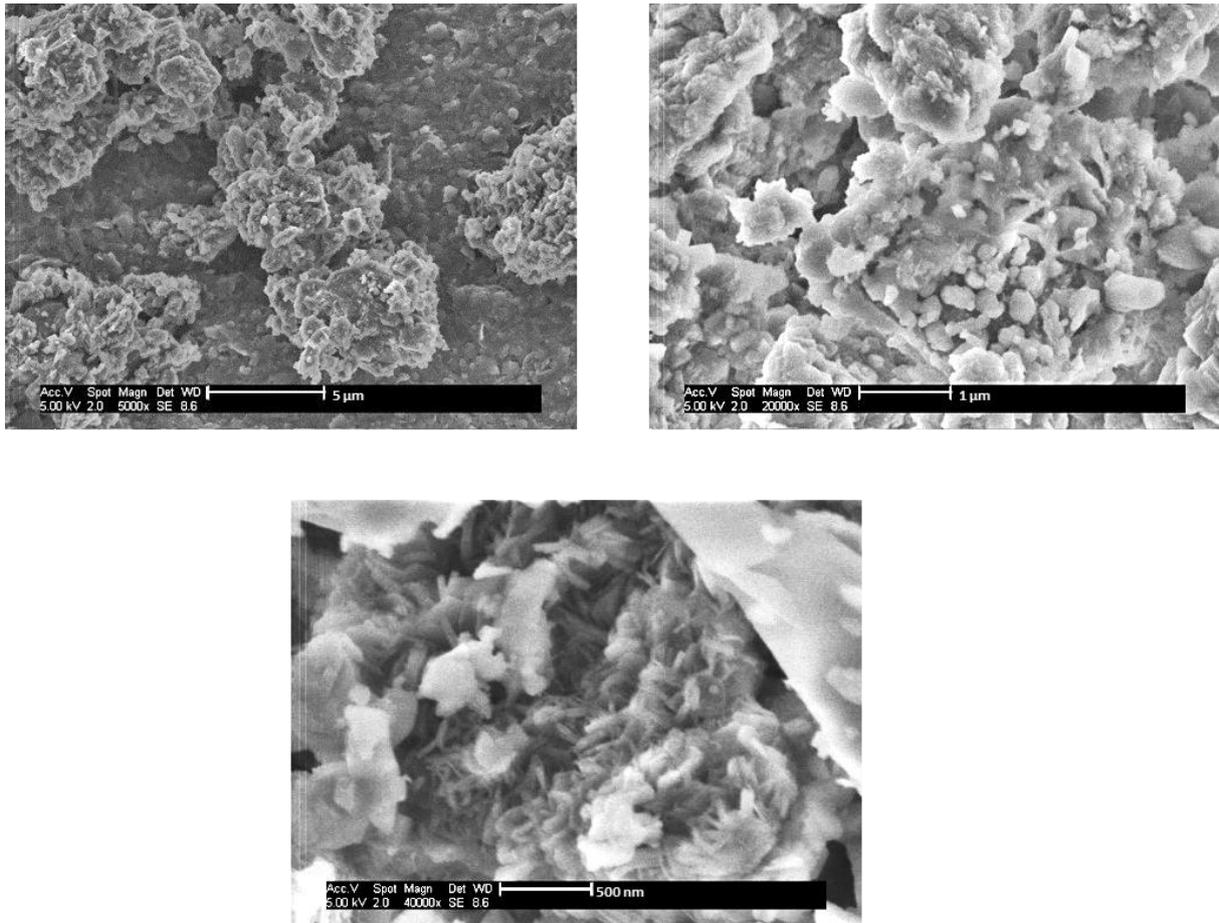
Abbildung 6-21: REM-Aufnahmen von "Ternal White", 12 Stunden hydratisiert (w/z = 0,52)



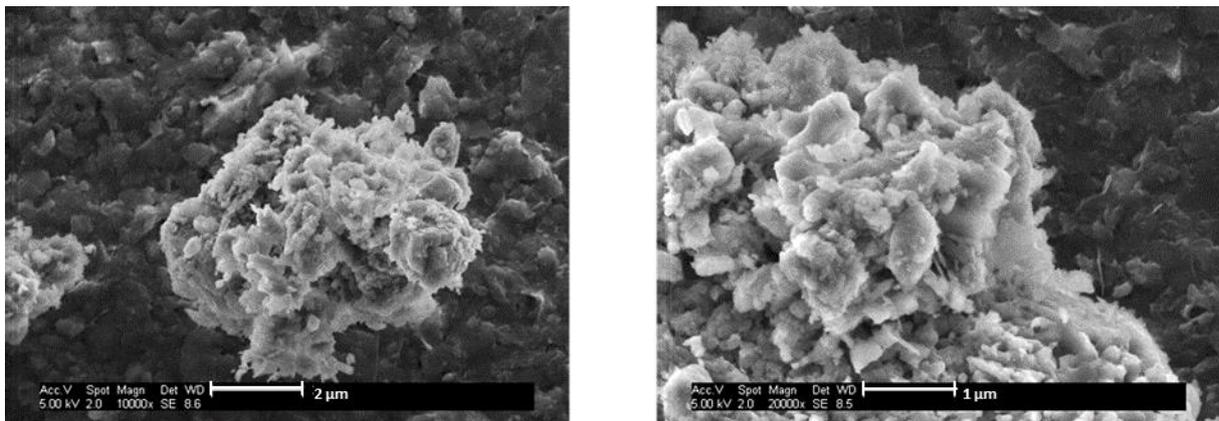
**Abbildung 6-22:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von OM100 für 12 Stunden hydratisiert wurde (Dosierung 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)



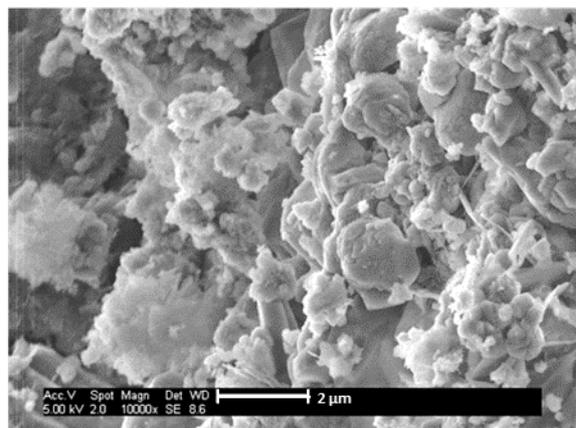
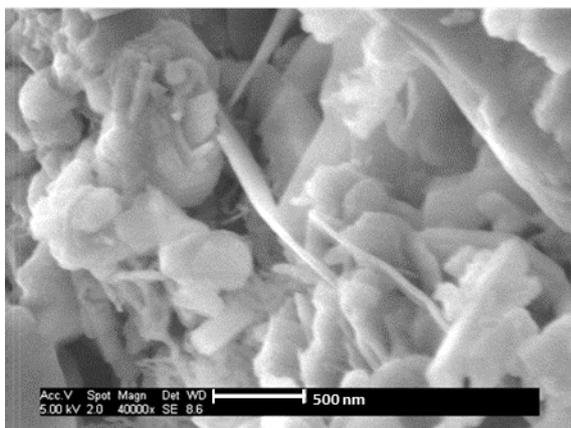
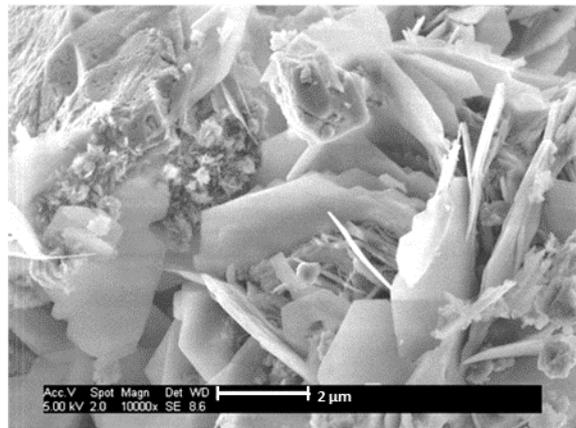
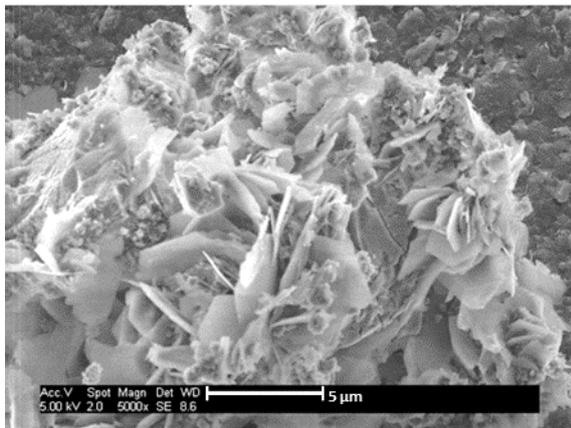
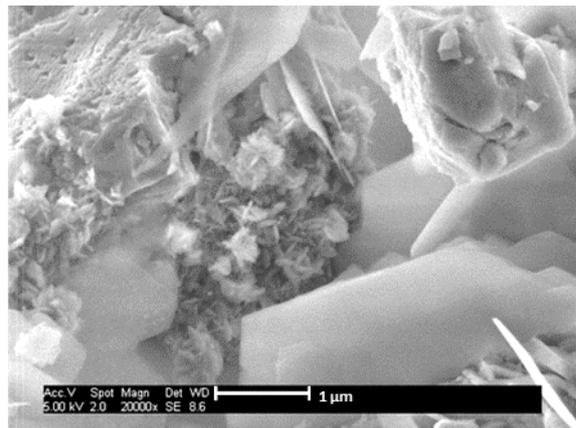
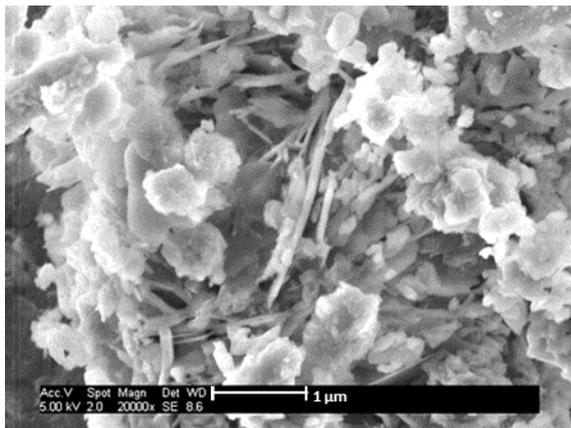
**Abbildung 6-23:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MD955 für 12 Stunden hydratisiert wurde (Dosierung 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)



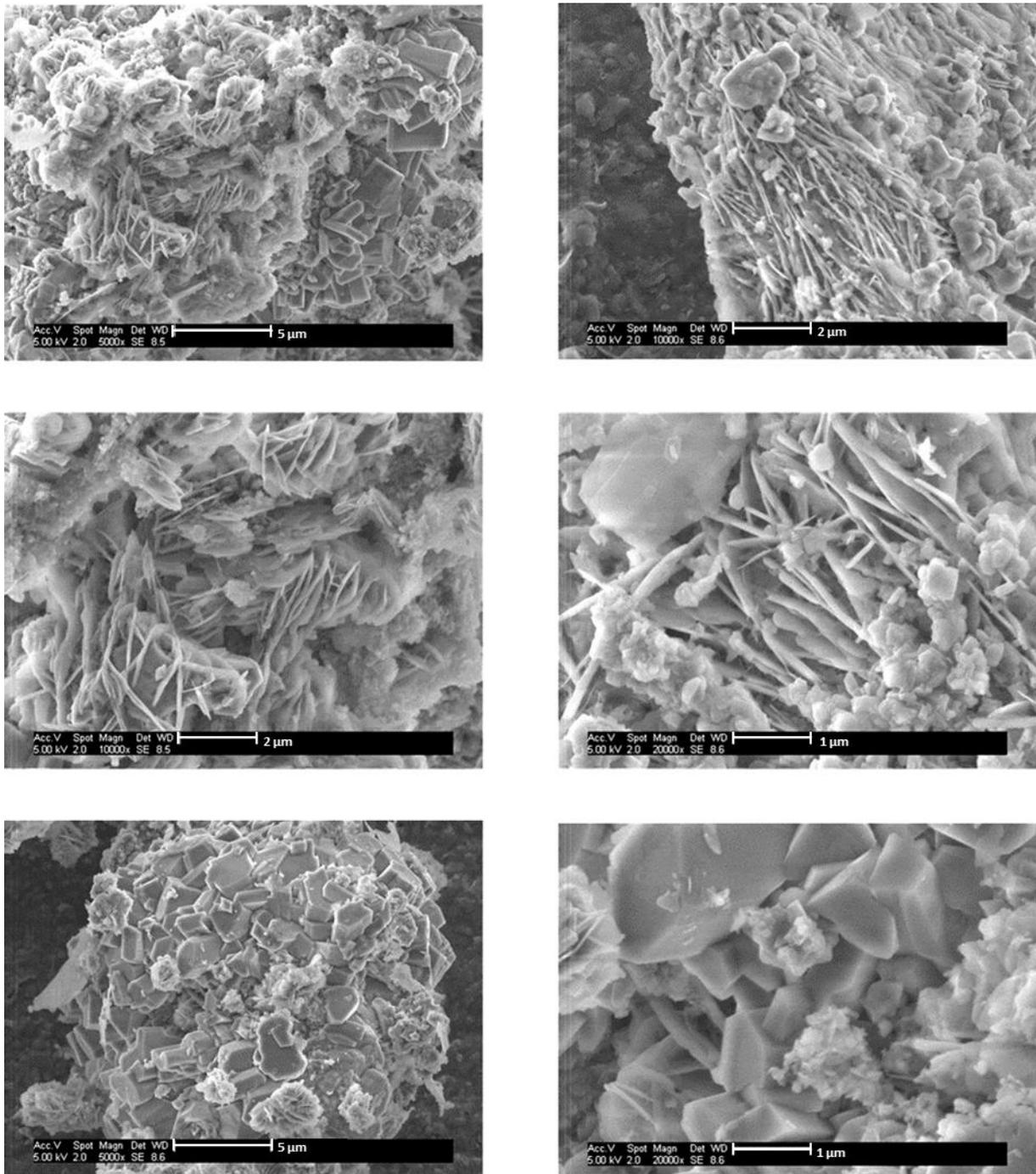
**Abbildung 6-24:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MEP82 für 12 Stunden hydratisiert wurde (Dosierung 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)



**Abbildung 6-25:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MC73 für 12 Stunden hydratisiert wurde (Dosierung 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)



**Abbildung 6-26:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MC43 für 12 Stunden hydratisiert wurde (Dosierung 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)



**Abbildung 6-27:** REM-Aufnahmen von "Ternal White", welcher in Anwesenheit von MA973 für 12 Stunden hydratisiert wurde (Dosierung 0,25 % bwoc; w/z = 0,52)

## 7 Literaturverzeichnis

1. Nachtigall, W.; Pohl, G.: *Bau-Bionik: Natur - Analogien - Technik*, 2. Auflage, **2013**, Springer-Vieweg, Berlin.
2. Tour Eiffel Paris: <http://www.toureiffel.paris/fr/photos.html>, **2015**, [15.02.2015].
3. Soma Architecture: [http://www.soma-architecture.com/index.php?page=theme\\_pavilion&parent=2#](http://www.soma-architecture.com/index.php?page=theme_pavilion&parent=2#), *Expo-Pavillion Korea 2012*, **2015**,
4. Barthelat, F.: *Biomimetics for next generation materials*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 365(1861), **2007**, 2907-2919.
5. Luz, G.M.; Mano, J.F.: *Biomimetic design of materials and biomaterials inspired by the structure of nacre*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 367(1893), **2009**, 1587-1605.
6. Darder, M.; López-Blanco, M.; Aranda, P.; Leroux, F.; Ruiz-Hitzky, E.: *Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides*, Chemistry of Materials, 17(8), **2005**, 1969-1977.
7. Lippmann, H.G.; Kaiser, S.; Abdel-Haq, A.; Baumann, M.; Konecny, E.; Petermann, H.; Glasmacher, B.; Urban, G.A.; Uhlemann, F.; Winkler, T.: *Biomedizinische Technik – Faszination, Einführung, Überblick (Band 1)*, U. Morgenstern und M. Kraft, **2014**, Walter de Gruyter, Berlin/Boston.
8. Das, P.; Malho, J.-M.; Rahimi, K.; Schacher, F.H.; Wang, B.; Demco, D.E.; Walther, A.: *Nacre-mimetics with synthetic nanoclays up to ultrahigh aspect ratios*, Nature Communications, 6, **2015**.
9. Shu, Y.; Yin, P.; Liang, B.; Wang, H.; Guo, L.: *Bioinspired Design and Assembly of Layered Double Hydroxide/Poly(vinyl alcohol) Film with High Mechanical Performance*, Applied Materials & Interfaces, 6(17), **2014**, 15154-15161.

10. Leroux, F.; Gachon, J.; Besse, J.-P.: *Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide*, Journal of Solid State Chemistry, 177(1), **2004**, 245-250.
11. Evans, D.G.; Duan, X.: *Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine*, Chemical Communications, (5), **2006**, 485-496.
12. Alcantara, A.C.S.; Aranda, P.; Darder, M.; Ruiz-Hitzky, E.: *Bionanocomposites based on alginate-zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems*, Journal of Materials Chemistry, 20(42), **2010**, 9495-9504.
13. Rezvani, Z.; Shahbaei, M.: *Bionanocomposites based on alginate and chitosan/layered double hydroxide with ciprofloxacin drug: Investigation of structure and controlled release properties*, Polymer Composites, **2014**.
14. Chang-Gu Lee, J.-a.P., In Lee, Jin-Kyu Kang, Seo-Young Yoon, Song-Bae Kim: *Preparation of magnetic alginate-layered double hydroxide composite adsorbents and removal of Cr(VI) from aqueous solution*, Water Science & Technology: Water Supply 13(3), **2013**, 846-853.
15. Zhang, M.; Yao, Q.; Lu, C.; Li, Z.; Wang, W.: *Layered Double Hydroxide-Carbon Dot Composite: High-Performance Adsorbent for Removal of Anionic Organic Dye*, Applied Materials & Interfaces, 6(22), **2014**, 20225-20233.
16. Raki, L.; Beaudoin, J.J.; Mitchell, L.: *Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete*, Cement and Concrete Research, 34(9), **2004**, 1717-1724.
17. Duan, P.; Chen, W.; Ma, J.; Shui, Z.: *Influence of layered double hydroxides on microstructure and carbonation resistance of sulphoaluminate cement concrete*, Construction and Building Materials, 48(0), **2013**, 601-609.
18. Kunshan Grand Bridge: <http://www.presscontents.com/top-10-longest-bridges-of-the-world/>, **2013**, [26.07.2013].

19. Kim, B.; Boyd, A.J.; Kim, H.S.; Lee, S.H.: *Steel and synthetic types of fibre reinforced concrete exposed to chemical erosion*, Construction and Building Materials, 93, **2015**, 720-728.
20. Arndt, W.-H.; Beckmann, K.J.; Eberlein, M.; Grabow, B.; Döge, N.; Fathejalali, A.; Kämpfer, R.: *Kommunale Straßenbrücken – Zustand und Erneuerungsbedarf*, Difu-Impulse 6, Berlin, **2013**.
21. Doll, N.: *Mehr als 30.000 deutsche Brücken sind marode*, in *Die Welt (online; <http://www.welt.de/wirtschaft/article120480390/Mehr-als-30-000-deutsche-Bruecken-sind-marode.html>)* **2013**, WeltN24 GmbH: Berlin
22. Naumann, J.: *Brückenertüchtigung jetzt - Ein wichtiger Beitrag zur Sicherung der Mobilität auf Bundesfernstraßen*, DBV-Heft 22, Berlin, **2011**.
23. Leroux, F.; Taviot-Gueho, C.: *Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies*, Journal of Materials Chemistry, 15(35-36), **2005**, 3628-3642.
24. Plank, J.; Ng, S.; Foraita, S.: *Intercalation of the Microbial Biopolymers Welan Gum and EPS I into Layered Double Hydroxides*, Zeitschrift für Naturforschung B, 67b, **2012**, 479-487.
25. Peschard, A.; Govin, A.; Pourchez, J.; Fredon, E.; Bertrand, L.; Maximilien, S.; Guilhot, B.: *Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension*, Journal of the European Ceramic Society, 26(8), **2006**, 1439-1445.
26. Peschard, A.; Govin, A.; Grosseau, P.; Guilhot, B.; Guyonnet, R.: *Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages*, Cement and Concrete Research, 34(11), **2004**, 2153-2158.
27. Peschard, A.; Govin, A.; Fredon, E.; Grosseau, P.; Fantozzi, G.: *Influence of polysaccharides on cement hydration*, Key Engineering Materials, 264-268, **2004**, 2141-2144.
28. Müller, A.: *Zum Zug- und Schubtragverhalten von Betonfugen*, Dissertation, Lehrstuhl für Massivbau, Technische Universität München, München, **2008**.

- 
29. Aspdin, J.: *An Improvement in the Mode of Producing an Artificial Stone*, in BP 5022, **1824**, United Kingdom.
  30. Benedix, R.: *Bauchemie*, **2011**, Westdeutscher Verlag GmbH, Wiesbaden.
  31. Verein Deutscher Zementwerke: *Zement-Taschenbuch*, 51. Ausgabe, **2008**, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf.
  32. Plank, J.; Stephan, D.; Hirsch, C.: *Bauchemie*, **2004**, Winnacker/Küchler
  33. Verein Deutscher Zementwerke: <https://www.vdz-online.de/themen/zement/anwendung/>, **2015**, [03.01.2015].
  34. Luccon: <http://www.luccon.com/de/material.php#>, **2015**, [02.01.2015].
  35. Ramme, B.W.; Noegel, J.J.; Setchell, R.H.; Bischke, R.F.: *Elektrisch leitender Beton und kontrolliert gering belastete Materialien*, in EP 1260492 B1, Wisconsin Electric Power Company, **2012**.
  36. Stark, J.; Wicht, B.: *Zement und Kalk - der Baustoff als Werkstoff*, **1999**, Birkhäuser, Basel.
  37. Stark, J.; Wicht, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*, 2. Aufl., **2013**, Springer, Berlin.
  38. Stephan, D.; Wistuba, S.: *Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate*, Cement and Concrete Research, 36(11), **2006**, 2011-2020.
  39. Boikova, A.I.; Domansky, A.I.; Paramonova, V.A.; Stavitskaja, G.P.; Nikushchenko, V.M.: *The influence of Na<sub>2</sub>O on the structure and properties of 3CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Cement and Concrete Research, 7(5), **1977**, 483-492.
  40. Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry*, 2nd Edition, **1997**, Thomas Telford Publishing, London.
  41. Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: *New approaches to cement hydration. Part 1*, ZKG Int., 54(1), **2001**, 52-60.
  42. Locher, F.W.: *Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf.

43. Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.: *Setting of cement. Part I. Reaction and development of structure*, Zement Kalk Gips, 29(10), **1976**, 435-442.
44. Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.: *Setting of cement. Part II. Effect of adding calcium sulfate*, Zement Kalk Gips Ed. B, 33(6), **1980**, 271-277.
45. Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: *New approaches to cement hydration, part 2*, ZKG International, 54(2), **2001**, 114-119.
46. Odler, I.: *Part 6 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*, in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, P.C. Hewlett, **2003**, Butterworth-Heinemann, Oxford, 241-297.
47. Scrivener, K.L.; Nemati, K.M.: *The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete*, Cement and Concrete Research, 26(1), **1996**, 35-40.
48. Barnes, B.D.; Diamond, S.; Dolch, W.L.: *Micromorphology of the Interfacial Zone Around Aggregates in Portland Cement Mortar*, Journal of the American Ceramic Society, 62(1-2), **1979**, 21-24.
49. Hadley, D.W.; Dolch, W.L.; Diamond, S.: *On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste*, Cement and Concrete Research, 30(1), **2000**, 1-6.
50. Scrivener, K.L.; Capmas, A.: *Part 13 - Calcium Aluminate Cements*, in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, P.C. Hewlett, **2003**, Butterworth-Heinemann, Oxford, 713-782.
51. Poellmann, H.: *Calcium aluminate cements - raw materials, differences, hydration and properties*, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 74, **2012**, 1-82.
52. Newman, J.; Choo, B.S.: *Advanced Concrete Technology 1: Constituent Materials*, **2003**, Butterworth-Heinemann, Oxford.
53. Barnes, P.; Bensted, J.: *Structure and Performance of Cements*, 2nd Edition, **2002**, Taylor & Francis, London.

- 
54. Götz-Neunhoeffler, F.: *Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht*, **2006**, Universitätsbund Erlangen-Nürnberg
55. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe: *Gülzower Fachgespräche Band 31: Stoffliche Nutzung von Lignin*, **2009**, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow.
56. Gruber, M.; Schroefl, C.; Plank, J.: *Polycarboxylate superplasticizer for plasticization of ultrahigh-performance concrete (UHPC) with water-cement-values below 0.25*, GDCh-Monogr., 37 (Tagung Bauchemie 2007), **2007**, 87-96.
57. Schiessl, P.; Mazanec, O.; Lowke, D.; Plank, J.; Schroefl, C.; Gruber, M.; Schmidt, M.; Stephan, D.; Glotzbach, C.: *Investigations on the workability and microstructure development of UHPC; part 1: effect of superplasticizer and silica fume on mixing and workability of UHPC*, Cement International, 8(4), **2010**, 60-71.
58. Lei, L.; De Reese, J.; Plank, J.: *Synthesis, Characterization and Dispersing Performance of a Novel Cycloaliphatic Superplasticizer*, in *10th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings)*, V.M. Malhotra, **2012**, ACI, Prague, SP-288.01, 11 - 27.
59. Lei, L.; Plank, J.: *Synthesis and Properties of a Vinyl Ether-Based Polycarboxylate Superplasticizer for Concrete Possessing Clay Tolerance*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53(3), **2014**, 1048-1055.
60. Ohta, A.; Sugiyama, T.; Tanaka, Y.: *Fluidizing mechanism and application of polycarboxylate-based superplasticizers*, in *6th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra, **1997**, American Concrete Institute, Nizza, SP-173-19, 359-378.
61. Napper, D.H.: *Steric stabilization*, Journal of Colloid & Interface Science, 58(2), **1977**, 390-407.
62. Napper, D.H.: *Steric stabilization and the Hofmeister series*, Journal of Colloid & Interface Science, 33(3), **1970**, 385-93.
63. Napper, D.H.: *Flocculation studies of non-aqueous sterically stabilized dispersions of polymer*, Transactions Faraday Society, 64(6), **1968**, 1701-11.

64. Feigin, R.I.; Napper, D.H.: *Depletion stabilization and depletion flocculation*, Journal of Colloid & Interface Science, 75(2), **1980**, 525-41.
65. Uchikawa, H.: *Advanced cementing materials for high performance and environmentally compatible concrete*, Chichibu Onoda Kenkyu Hokoku, 47(1), **1996**, 1-37.
66. Blask, O.; Honert, D.: *The electrostatic potential of highly filled cement suspensions containing various superplasticizers*, in *7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra, **2003**, American Concrete Institute, Berlin, SP-217, 87-103.
67. Yoshioka, K.; Tazawa, E.-I.; Kawai, K.; Enohata, T.: *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*, Cement and Concrete Research, 32(10), **2002**, 1507-1513.
68. Müller, R.H.: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Vol. 37, **1996**, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart
69. 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.
70. Yamada, K.; Takahashi, T.; Hanehara, S.; Matsuhisa, M.: *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*, Cement and Concrete Research, 30(2), **2000**, 197-207.
71. Yamada, K.; Ogawa, S.; Hanehara, S.: *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*, Cement and Concrete Research, 31(3), **2001**, 375-383.
72. Aignesberger, A.; Bornmann, P.; Rosenbauer, H.-G.; Theissig, H.: *Verfahren zur Herstellung anionischer Sulfonsäuregruppen enthaltender Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in wässriger Lösung mit hohem Feststoffgehalt*, in DE 2 359 291, SKW Trostberg, **1975**, Deutschland.

73. Aignesberger, A.; Plank, J.: *Säuregruppen enthaltende thermostabile, hydrophile Kondensationsprodukte von Aldehyden und Ketonen*, in DE 3 144 673, SKW Trostberg, **1983**, Deutschland.
74. Pei, M.; Wang, D.; Hu, X.; Xu, D.: *Synthesis of sodium sulfanilate-phenol-formaldehyde condensate and its application as a superplasticizer in concrete*, Cement and Concrete Research, 30(11), **2000**, 1841.
75. Hirata, T.: *Cement dispersant*, in JP 1984, 2022 (S59-018338), Nippon Shokubai, **1981**, Japan.
76. 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, 52(1), **1995**, 33-38.
77. Mamedova, S.G.; Rasulov, N.S.; Rzaev, Z.M.: *Alternating copolymerization of maleic anhydride with allyl chloroacetate*, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25(2), **1987**, 711-717.
78. Plank, J.: *Current Developments of Concrete Admixtures in Europe*, in *Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete"*, **2004**, Dalian (China), 13-27.
79. Hamada, D.; Hamai, T.; Shimoda, M.; Kono, Y.; Tanisho, Y.; Morii, Y.; Naka, Y.: *Phosphoric ester polymer*, in EP 1767504 A1, **2007**, Kao Corporation, China.
80. Plank, J.; Yang, F.; Storcheva, O.: *Study of the interaction between cement phases and polycarboxylate superplasticizers possessing silyl functionalities*, Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 3(2), **2014**, 77-87.
81. Li, Y.; Zheng, J.; Guo, H.; Lu, M.: *Preparation and Application of New Polycarboxylate Superplasticizers with Mild Retarding Performance Based on Monovinyl  $\beta$ -Cyclodextrin Monomer*, Journal of Dispersion Science and Technology, 36(3), **2014**, 369-376.
82. Lv, S.; Gao, R.; Cao, Q.; Li, D.; Duan, J.: *Preparation and characterization of polycarboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin superplasticizer*, Cement and Concrete Research, 42(10), **2012**, 1356-1361.

- 
83. Plank, J.: *An Overview of Current PCE Superplasticizer Technology*, in *4th National Conference on Polycarboxylate Superplasticizer and Application Technology*, **2013**, Beijing (China), Beijing Institute of Technology Press.
  84. Habbaba, A.; Lange, A.; Plank, J.: *Synthesis and performance of a modified polycarboxylate dispersant for concrete possessing enhanced cement compatibility*, *Journal of Applied Polymer Science*, 129(1), **2013**, 346-353.
  85. Sugiyama, T.; Ohta, A.; Uomoto, T.: *The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers*, in *Proc. 11th International Congress on the Chemistry of Cement*, **2003**, Durban, Cement and Concrete Institute of South Africa.
  86. Nawa, T.: *Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylate-based superplasticizer*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 4(2), **2006**, 225-232.
  87. 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 *7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra, **2003**, American Concrete Institute, Berlin, SP-217, 381-392.
  88. Sakai, E.; Yamada, K.; Ohta, A.: *Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(1), **2003**, 16-25.
  89. Gay, C.; Raphael, E.: *Comb-like polymers inside nanoscale pores*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1-3), **2001**, 229.
  90. Mandel, M.: *Some properties of polyelectrolyte solutions and the scaling approach*, in *Polyelectrolytes: Science and Technology*, M. Hara, **1993**, Dekker, New York, 1-75.
  91. Uchikawa, H.; Sawaki, D.; Hanehara, S.: *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*, *Cement and Concrete Research*, 25(2), **1995**, 353.
  92. Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B.: *Formation of polyelectrolyte-surfactant complexes on surfaces*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 123-126, **2006**, 105.

- 
93. Andersen, P.J.; Roy, D.M.: *The effects of adsorption of superplasticizers on the surface of cement*, Cement and Concrete Research, 17, **1987**, 805-813.
  94. Türk, O.: *Polysaccharide*, in *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, **2014**, Springer Fachmedien Wiesbaden, 169-292.
  95. Schmid, J.; Koenig, S.; Rühmann, B.; Rütering, M.; Sieber, V.: *Biosynthese und Genomik mikrobieller Polysaccharide*, BIOSpektrum, 20(3), **2014**, 288-290.
  96. Smith, B.J.; Roberts, L.R.; Funkhouser, G.P.; Gupta, V.; Chmelka, B.F.: *Reactions and surface interactions of saccharides in cement slurries*, Langmuir, 28(40), **2012**, 14202-14217.
  97. Cheung, J.; Jeknavoriana, A.; Roberts, L.; Silva, D.: *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*, Cement and Concrete Research, 41(12), **2011**, 1289.
  98. Thomas, N.L.; Birchall, J.D.: *The retarding action of sugars on cement hydration*, Cement and Concrete Research, 13, **1983**, 830-842.
  99. Luke, K.; Luke, G.: *Effect of sucrose on retardation of Portland cement*, Advances in Cement Research, 12(1), **2000**, 9-18.
  100. Zhang, L.H.; Catalan, L.J.J.; Balec, R.J.; Larsen, A.C.; Esmaili, H.H.; Kinrade, S.D.: *Effects of saccharide set retarders on the hydration of ordinary Portland cement and pure tricalcium silicate*, Journal of the American Ceramic Society, 93(1), **2010**, 279-287.
  101. Young, J.F.: *A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures*, Cement and Concrete Research, 2(4), **1972**, 415-433.
  102. Milestone, N.B.: *Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose, and sodium gluconate*, Journal of the American Ceramic Society, 62(7-8), **1979**, 321-324.
  103. Bishop, M.; Barron, A.R.: *Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: Analytical and spectroscopic study*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45(21), **2006**, 7042-7049.

104. Wang, P.; Xia, P.; Chen, Z.: *SEM observation of the influence of sucrose and KOH on formation of sulfoaluminate hydrates of a cement clinker during early hydration*, Materials Research Society Symposium Proceedings, 370, **1995**, 143-147.
105. Plank, J.: *Applications of Biopolymers in Construction Engineering*, in *Biopolymers A*. Steinbüchel, **2003**, Wiley-VCH Weinheim, 29-95.
106. Whistler, R.L.; Bemiller, J.N.: *Industrial gums: polysaccharides and their derivatives*, 3. Edition, **1993**, Academic Press, San Diego.
107. Chandrasekaran, R.; Radha, A.; Lee, E.J.: *Structural roles of calcium ions and side chains in welan: an X-ray study*, Carbohydrate Research, 252, **1994**, 183-207.
108. Lopes, L.; Andrade, C.T.; Milas, M.; Rinaudo, M.: *Influence of aggregates on the sedimentation properties of welan gum*, Polymer Bulletin, 34(5-6), **1995**, 655-662.
109. Stanford, E.C.C.: *The preparation of "alginic acid" from brown algae*, in BP 142, **1881**, United Kingdom.
110. Sabra, W.; Zeng, A.P.; Deckwer, W.D.: *Bacterial alginate: physiology, product quality and process aspects*, Applied Microbiology and Biotechnology, 56(3-4), **2001**, 315-325.
111. Linker, A.; Jones, R.S.: *A Polysaccharide resembling Alginic Acid from a Pseudomonas Micro-organism*, Nature, 204(4954), **1964**, 187-188.
112. Gorin, P.a.J.; Spencer, J.F.T.: *Exocellular alginic acid from Azotobacter vinelandii*, Canadian Journal of Chemistry, 44(9), **1966**, 993-998.
113. Cote, G.L.; Krull, L.H.: *Characterization of the exocellular polysaccharide from Azotobacter chroococcum*, Carbohydrate Research, 181, **1988**, 143-152.
114. Haug, A.; Larsen, B.: *Biosynthesis of alginate. Epimerisation of D-mannuronic to L-guluronic acid residues in the polymer chain*, Biochimica et Biophysica Acta, 192(3), **1969**, 557-559.
115. Haug, A.; Larsen, B.: *Biosynthesis of alginate. II. Polymannuronic acid C-5-epimerase from Azotobacter vinelandii (Lipman)*, Carbohydrate Research, 17(2), **1971**, 297-308.

116. Ertesvag, H.; Hoidal, H.K.; Hals, I.K.; Rian, A.; Doseth, B.; Valla, S.: *A family of modular type mannuronan C-5-epimerase genes controls alginate structure in Azotobacter vinelandii*, Molecular Microbiology, 16(4), **1995**, 719-731.
117. Ertesvag, H.; Doseth, B.; Larsen, B.; Skjak-Braek, G.; Valla, S.: *Cloning and expression of an Azotobacter vinelandii mannuronan C-5-epimerase gene*, Journal of Bacteriology, 176(10), **1994**, 2846-2853.
118. Ertesvag, H.; Hoidal, H.K.; Schjerven, H.; Svanem, B.I.; Valla, S.: *Mannuronan C-5-epimerases and their application for in vitro and in vivo design of new alginates useful in biotechnology*, Metabolic Engineering, 1(3), **1999**, 262-269.
119. Svanem, B.I.; Skjak-Braek, G.; Ertesvag, H.; Valla, S.: *Cloning and expression of three new Azotobacter vinelandii genes closely related to a previously described gene family encoding mannuronan C-5-epimerases*, Journal of Bacteriology, 181(1), **1999**, 68-77.
120. Hartmann, M.; Holm, O.B.; Johansen, G.A.; Skjak-Braek, G.; Stokke, B.T.: *Mode of action of recombinant Azotobacter vinelandii mannuronan C-5 epimerases AlgE2 and AlgE4*, Biopolymers, 63(2), **2002**, 77-88.
121. Hay, I.D.; Ur Rehman, Z.; Ghafoor, A.; Rehm, B.H.A.: *Bacterial biosynthesis of alginates*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 85(6), **2010**, 752-759.
122. Donati, I.; Gamini, A.; Skjak-Braek, G.; Vetere, A.; Campa, C.; Coslovi, A.; Paoletti, S.: *Determination of the diadic composition of alginate by means of circular dichroism: a fast and accurate improved method*, Carbohydrate Research, 338(10), **2003**, 1139-1142.
123. Ertesvåg, H.; Erlien, F.; Skjåk-Braek, G.; Rehm, B.H.A.; Valla, S.: *Biochemical Properties and Substrate Specificities of a Recombinantly Produced Azotobacter vinelandii Alginate Lyase*, Journal of Bacteriology, 180(15), **1998**, 3779-3784.
124. Larsen, B.; Haug, A.: *Biosynthesis of alginate : Part I. Composition and structure of alginate produced by Azotobacter vinelandii (Lipman)*, Carbohydrate Research, 17(2), **1971**, 287-296.
125. Skjak-Braek, G.; Grasdalen, H.; Larsen, B.: *Monomer sequence and acetylation pattern in some bacterial alginates*, Carbohydrate Research, 154, **1986**, 239-250.

126. Haug, A.; Larsen, B.; Smidsrød, O.: *Uronic acid sequence in alginate from different sources*, Carbohydrate Research, 32(2), **1974**, 217–225.
127. Jain, J.P.; Domb, A.J.: *Biodegradable Polymers in Clinical Use and Clinical Development*, **2011**, Wiley, Hoboken, New Jersey.
128. Zlopasa, J.; Koenders, E.a.B.; Picken, S.J.: *A Novel Bio-Based Curing Compound For Cement-Based Materials*, in *Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction*, **2014**, Dresden, RILEM Publications.
129. Lee, G.-S.; Park, J.-H.; Won, J.-E.; Shin, U.; Kim, H.-W.: *Alginate combined calcium phosphate cements: mechanical properties and in vitro rat bone marrow stromal cell responses*, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 22(5), **2011**, 1257-1268.
130. Zheng, H.: *Interaction mechanism in sol-gel transition of alginate solutions by addition of divalent cations*, Carbohydrate Research, 302(1–2), **1997**, 97-101.
131. Duan, X.; Evans, D.G.: *Layered Double Hydroxides*, Structure and Bonding Vol. 119, D.M.P. Mingos, **2006**, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg.
132. Zou, N.; Plank, J.: *Intercalation of papain enzyme into hydrotalcite type layered double hydroxide*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 73(9), **2012**, 1127-1130.
133. Raki, L.; Beaudoin, J.J.: *Controlled release of chemical admixtures*, in US 7,879,146 B2, National Research Council of Canada, **2011**, Canada.
134. Manasse, E.: *Idrotalcite e piroaurite*, Atti della Società Toscana di Scienze Naturali residente in Pisa, Processi verbali, 24, **1915**, 92-105.
135. Palmer, S.; Spratt, H.J.; Frost, R.L.: *Thermal decomposition of hydrotalcites with variable cationic ratios*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 95(1), **2009**, 123-129.
136. Tronto, J.; Bordonal, A.C.; Naal, Z.; Valim, J.B.: *Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites*, Materials Science - Advanced Topics, Y. Mastai, **2013**

137. Rives, V.: *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, **2001**, Nova Science Publishers, New York.
138. Brindley, G.W.; Kao, C.-C.: *Structural and IR relations among brucite-like divalent metal hydroxides*, *Physics and Chemistry of Minerals*, 10(4), **1984**, 187-191.
139. Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C.: *Layered Double Hydroxides*, in *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng, und G. Lagaly, **2006**, Elsevier Science, Amsterdam, 1021-1095.
140. Khan, A.I.; O' Hare, D.: *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications*, *Journal of Materials Chemistry*, 12(11), **2002**, 3191-3198.
141. Crepaldi, E.L.; Pavan, P.C.; Valim, J.B.: *Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides*, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 11(1), **2000**, 64-70.
142. Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A.: *Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications*, *Catalysis Today*, 11(2), **1991**, 173-301.
143. Morel-Desrosiers, N.; Pisson, J.; Israeli, Y.; Taviot-Gueho, C.; Besse, J.-P.; Morel, J.-P.: *Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange*, *Journal of Materials Chemistry*, 13(10), **2003**, 2582-2585.
144. Israeli, Y.; Taviot-Gueho, C.; Besse, J.-P.; Morel, J.-P.; Morel-Desrosiers, N.: *Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc-aluminum layered double hydroxide: a microcalorimetric study*, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (5), **2000**, 791-796.
145. P. Newman, S.; Jones, W.: *Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests*, *New Journal of Chemistry*, 22(2), **1998**, 105-115.
146. Kukkadapu, R.K.; Witkowski, M.S.; Amonette, J.E.: *Synthesis of a Low-Carbonate High-Charge Hydrotalcite-like Compound at Ambient Pressure and Atmosphere*, *Chemistry of Materials*, 9(2), **1997**, 417-419.

147. Marchi, A.J.; Apesteguia, C.R.: *Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*, Applied Clay Science, 13(1), **1998**, 35-48.
148. Stanimirova, T.S.; Kirov, G.; Dinolova, E.: *Mechanism of hydrotalcite regeneration*, Journal of Materials Science Letters, 20(5), **2001**, 453-455.
149. Erickson, K.L.; Bostrom, T.E.; Frost, R.L.: *A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM*, Materials Letters, 59(2-3), **2005**, 226-229.
150. Rocha, J.; Del Arco, M.; Rives, V.; A. Ulibarri, M.: *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and <sup>27</sup>Al MAS NMR study*, Journal of Materials Chemistry, 9(10), **1999**, 2499-2503.
151. Prevot, V.; Forano, C.; Besse, J.P.; Abraham, F.: *Syntheses and Thermal and Chemical Behaviors of Tartrate and Succinate Intercalated Zn<sub>3</sub>Al and Zn<sub>2</sub>Cr Layered Double Hydroxides*, Inorganic Chemistry, 37(17), **1998**, 4293-4301.
152. Ruiz-Hitzky, E.: *Functionalizing Inorganic Solids: Towards Organic-Inorganic Nanostructured Materials for Intelligent and Bioinspired Systems*, The Chemical Record, 3(2), **2003**, 88-100.
153. Choy, J.-H.; Son, Y.-H.: *Intercalation of vitamer into LDH and their controlled release properties*, Bulletin of the Korean Chemical Society, 25(1), **2004**, 122-126.
154. Nalawade, P.; Aware, B.; Kadam, V.J.; Hirlekar, R.S.: *Layered double hydroxides: a review*, Journal of Scientific & Industrial Research, 68(4), **2009**, 267-272.
155. Zilch, K.; Lenz, P.: *Beton-Beton-Verbund - Potenziale für Neubau und Ertüchtigung*, Bauingenieur, 84(11), **2009**, 466-471.
156. Silfwerbrand, J.L.: *Bonded concrete overlays-research needs*, in *2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering PRO 51*, J. Marchand, et al., **2006**, RILEM Publications, Quebec, 193-206.
157. Beushausen, H.; Alexander, M.C.: *Shrinkage between concretes of different ages*, BFT International, 10, **2003**, 22-35.

- 
158. Hartl, H.; Feix, J.: *Bemessungs- und Ausführungshinweise für Aufbeton auf Brückenfahrbahnplatten*, Beton- und Stahlbetonbau, 106(4), **2011**, 250-259.
159. Lunk, P.: *Oberflächenfestigkeit: Untergrund (Beton)*, in *WTA-Conference Notes*, **2000**, Schweiz, Aedificatio Verlag GmbH.
160. Beushausen, H.; Alexander, M.G.: *Localised strain and stress in bonded concrete overlays subjected to differential shrinkage*, Materials and Structures, 40(2), **2007**, 189-199.
161. Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, **2001**, Wiley-VCH, Weinheim.
162. Hirsch, C.M.: *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2005**.
163. Marchand, A.; Weijjs, J.H.; Snoeijer, J.H.; Andreotti, B.: *Why is surface tension a force parallel to the interface?*, American Journal of Physics, 79(10), **2011**, 999-1008.
164. Reinecke, R.: *Haftverbund und Rissverzahnung in unbewehrten Betonschubfugen*, Dissertation, Lehrstuhl für Massivbau, Technische Universität München, München, **2002**.
165. Flick, E.W.: *Handbook of Adhesive Raw Materials*, 2nd Edition, **1989**, William Andrew Publishing/Noyes, Norwich.
166. Brockmann, W.; Geiß, P.L.; Klingen, J.; Schröder, K.B.; Mikhail, B.: *Adhesive Bonding*, **2009**, John Wiley & Sons, Weinheim.
167. Silfwerbrand, J.: *Shear bond strength in repaired concrete structures*, Materials and Structures, 36(6), **2003**, 419-424.
168. Fédération Internationale De La Précontrainte (Fip): *Guide to good practice - shear at the interface of precast and in situ concrete*, Wexham Springs, **1982**.
169. Lenz, P.: *Beton-Beton-Verbund*, Dissertation, Lehrstuhl für Massivbau, Technische Universität München, München, **2012**.

170. Beushausen, H.-D.: *Long-term performance of bonded concrete overlays subjected to differential shrinkage*, Dissertation, Department of Civil Engineering, University of Cape Town, Cape Town, **2005**.
171. Belli, H.W.; Hilsdorf, H.K.: *Einfluß der Haftbrücken auf die Haltbarkeit von Ausbesserungen mit Zementmörtel*, Heft 342: Untersuchungen über das Ablösen von Kunstharzbeschichtungen auf Betondecken (Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik), Bonn- Bad Godesberg, **1981**.
172. de Reese, J.; Sperl, N.; Schmid, J.; Sieber, V.; Plank, J.: *Effect of biotechnologically modified alginates on LDH structures*, *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials* 4(3), **2015**, 174-186.
173. [www.Roempp.Com/Prod/Index1.Html](http://www.Roempp.Com/Prod/Index1.Html): *GPC*, **2007**.
174. Elias, H.-G.: *Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, **1996**, Hüthig & Wepf Verlag, Mainz.
175. Kawaguchi, S.; Akaike, K.; Zhang, Z.-M.; Matsumoto, H.; Ito, K.: *Water Soluble Bottlebrushes*, *Polymer Journal*, 30(12), **1998**.
176. Thielking, H.; Kulicke, W.-M.: *On-Line Coupling of Flow Field-Flow Fractionation and Multiangle Laser Light Scattering for the Characterization of Macromolecules in Aqueous Solution As Illustrated by Sulfonated Polystyrene Samples*, *Analytical Chemistry*, 68(7), **1996**, 1169-1173.
177. Oelmeyer, G.: *Flockungsuntersuchungen im Labor- und technischem Maßstab beim Einsatz von Polyelektrolyten an Hafenschlick-Suspensionen*, Dissertation, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universität Hamburg, Hamburg, **2001**.
178. Plank, J.; Sachsenhauser, B.: *Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution*, *Cement and Concrete Research*, 39(1), **2009**, 1-5.
179. Bedienungsanleitung Mütek: *Bedienungsanleitung Partikelladungsdetektor PCD03pH*, **2000**, Mütek Analytik GmbH
180. Bormashenko, E.; Musin, A.; Whyman, G.; Barkay, Z.; Starostin, A.; Valtsifer, V.; Strelnikov, V.: *Revisiting the surface tension of liquid marbles: Measurement of the*

- effective surface tension of liquid marbles with the pendant marble method*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 425, **2013**, 15-23.
181. Holzwarth, U.; Gibson, N.: *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*, Nature Nanotechnology, 6(9), **2011**, 534-534.
182. Guinier, A.; Fournet, G.: *Small angle scattering of X-rays*, Structure of Matter Series, **1955**, John Wiley & Sons, New York, USA.
183. Debye, P.: *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*, Annalen der Physik, 351(6), **1915**, 809-823.
184. Thomson, J.J.: *Conduction of electricity through gases*, **1906**, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
185. Skou, S.; Gillilan, R.E.; Ando, N.: *Synchrotron-based small-angle X-ray scattering of proteins in solution*, Nature Protocols, 9(7), **2014**, 1727-1739.
186. Putnam, C.D.; Hammel, M.; Hura, G.L.; Tainer, J.A.: *X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution*, Quarterly Review of Biophysics, 40, **2007**, 191-285.
187. Conte, P.; Spaccini, R.; Piccolo, A.: *State of the art of CP-MAS <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy applied to natural organic matter*, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 44(3-4), **2004**, 215-223.
188. Slichter, C.P.: *Principles of Magnetic Resonance*, **1996**, Springer, Heidelberg.
189. Conte, P.; Piccolo, A.: *Solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy as a tool to characterize natural organic matter and soil samples. The basic principles*, Óptica Pure Y Aplicada, 40(2), **2007**, 215-226.
190. Din-Norm: *DIN EN 196-1:2005 Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*, **2005**.
191. Ng, S.; Metwalli, E.; Müller-Buschbaum, P.; Plank, J.: *Occurrence of intercalation of PCE superplasticizers in calcium aluminate cement under actual application*

- conditions, as evidenced by SAXS analysis*, Cement and Concrete Research, 54, **2013**, 191-198.
192. Iyi, N.; Fujii, K.; Okamoto, K.; Sasaki, T.: *Factors influencing the hydration of layered double hydroxides (LDHs) and the appearance of an intermediate second staging phase*, Applied Clay Science, 35(3–4), **2007**, 218-227.
193. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G.: *Anion-exchange reactions of layered double hydroxides*, Inorganic Chemistry, 29(26), **1990**, 5201-5207.
194. Vyalikh, A.; Costa, F.R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Massiot, D.; Scheler, U.: *From Layered Double Hydroxides to Layered Double Hydroxide-Based Nanocomposites—A Solid-State NMR Study*, Journal of Physical Chemistry C, 113(51), **2009**, 21308-21313.
195. Cong, X.; Kirkpatrick, R.J.: *Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State <sup>27</sup>Al NMR Study*, Journal of the American Ceramic Society, 76(2), **1993**, 409-416.
196. Sachsenhauser, B.: *Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit Calciumcarbonat und Portlandzement*, Dissertation, Lehrstuhl für Bauchemie, Technische Universität München, Garching, **2009**.
197. Katz, A.K.; Glusker, J.P.; Beebe, S.A.; Bock, C.W.: *Calcium Ion Coordination: A Comparison with That of Beryllium, Magnesium and Zinc*, Journal of the American Chemical Society, 118(24), **1996**, 5752-5763.
198. Lange, A.; Plank, J.: *Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers*, Cement and Concrete Research, 42(2), **2012**, 484-489.