

Lehrbereich Anorganische Chemie der Technischen Universität München

**Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren
Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen
Zementhydratation**

Christian Manfred Hirsch

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Frank H. Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann Plank
2. Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauf

Die Dissertation wurde am 22.03.2005 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 25.04.2005 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2001 bis Oktober 2004 unter der
Anleitung von

Prof. Dr. Johann Plank

am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Besonderer Dank gilt meinem geschätzten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

für die hervorragende Betreuung im Rahmen der gesamten Arbeit, für das von Anfang an
entgegengebrachte Vertrauen sowie sein großes Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Panagiotis Chatziagorastou für die grundlegenden ESEM-Untersuchungen, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, die Durchsicht dieses Manuskripts und seine langjährige Freundschaft.

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

Meinen Kollegen Dr. Dietmar Stephan, Dipl.-Chem. Christian Winter, Dipl.-Chem. Dorina Vlad, Dipl.-Chem. Andreas Brandl, Dipl.-Chem. Patrick Wilhelm, Dipl.-Chem. Sebastian Wistuba, Herrn Thomas Tafelmaier und Herrn Richard Beiderbeck.

Ebenfalls herzlich möchte ich mich bei Frau Jasmin Dollinger für die tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Synthesen sowie Analysen bedanken.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern Elisabeth und Manfred Hirsch, die mir mein Studium ermöglichten und mich immer bei der Erreichung meiner Ziele in jeglicher Hinsicht unterstützten. Ich werde das niemals vergessen.

Meiner Großmutter Theresia Weber danke ich besonders für die kulinarische Unterstützung.

Ebenfalls möchte ich mich an dieser Stelle bei meiner Lebensgefährtin Franziska Isele bedanken, die mich mit viel Verständnis, Ermunterung und zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen bei der Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt hat.

Abkürzungen

API	American Petroleum Institute
C	Coulomb
Da	Dalton
Eq.	Equivalent
EA	Elementaranalyse
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
REM	Rasterelektronenmikroskop
F	Faraday
FM	Fliessmittel
FT	<i>Fourier</i> – Transformation
g	Gramm
IR	Infrarot-Spektroskopie
LS	Lignosulfonat
M	Molar (Mol pro Liter)
MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit
mg	Milligramm
M-%	Massenprozent
N	normal (1 M äquivalent)
n	Nano
μ	Mikro
NSF	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd
PC	Polycarboxylat
RI-Detektor	Brechungsindex-Detektor
TBZ	Tiefbohrzement
TC	Total Carbon
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
w/z-Wert	Wasserzementwert

In der Bauchemie wichtige Kurzformeln und Schreibweisen

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 Elementsymbolen. Da diese Schreibweise seit Jahrzehnten in der relevanten Fachliteratur verwendet wird, ist sie im Folgenden erläutert und – soweit sinnvoll – im Text der Arbeit angegeben.

A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
K	K_2O
M	MgO
N	Na_2O
S	SiO_2
$\bar{\text{S}}$	SO_3

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnung
AFt bzw. $\text{C}_3\text{A} \cdot 3 \bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{32}$	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Trisulfo-Aluminat-Hydrat, Ettringit
AFm bzw. $\text{C}_3\text{A} \cdot \bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$	$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Monosulfo-Aluminat-Hydrat, Monosulfat
C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Tricalciumaluminat, Aluminat-Phase
C-A-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminathydrat, C-A-H-Phase
C_4AF	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Tetracalciumaluminatferrit, Ferrit-Phase
C-A-F-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminatferrithydrat, C-A-F-H-Phase
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid, Portlandit
C_2S	Ca_2SiO_4	Dicalciumsilikat, Belit
C_3S	Ca_3SiO_5	Tricalciumsilikat, Alit
C-S-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumsilikathydrat
$\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfatdihydrat, Gips
$\text{K}\bar{\text{S}} \cdot \text{C}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Syngenit

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Allgemeines	1
1.2.	Aufgabenstellung	2
2.	Zementchemie	4
2.1.	Zementherstellung und Bestandteile	4
2.1.1.	Auswahl der Rohstoffe und Brennprozess	5
2.1.2.	Portlandzementklinker	6
2.1.2.1.	Alit (C_3S)	7
2.1.2.2.	Belit (C_2S)	11
2.1.2.3.	Aluminatphase (C_3A)	14
2.1.2.4.	Ferritphase (C_4AF)	17
2.1.2.5.	Weitere Klinkerphasen	18
2.1.2.6.	Zusammenfassung	19
2.1.3.	Tiefbohrzemente nach API-Klassifizierung	20
2.2.	Zementrydratation	21
2.2.1.	Hydratation der Silikate (Ca_3SiO_5 ; Ca_2SiO_4)	23
2.2.2.	Hydratation der Aluminatphase ($Ca_3Al_2O_6$)	27
2.2.3.	Hydratation der Ferritphase ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$)	32
2.2.4.	Hydratation des Zementkorns	33
2.2.5.	Regelung des Abbindeverhaltens	38
2.3.	Mineralphasen der frühen Zementrydratation	40
2.3.1.	Ettringit	40
2.3.2.	Syngenit	46
2.3.3.	Monosulfat	48
2.3.4.	Portlandit	49
2.3.5.	Gips	50
3.	Fliessmittel als bauchemische Zusatzmittel	55
3.1.	Fliessmittel	55
3.1.1.	Polykondensate	56
3.1.1.1.	β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF)	57
3.1.1.2.	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS)	59
3.1.1.3.	Weitere Polykondensat-Fliessmittel	62
3.1.2.	Polycarboxylate	63

3.1.3.	Small Molecules	69
3.2.	Adsorption von anionischen Fließmitteln.....	70
3.2.1.	Oberflächenladung und Zetapotential (ζ -Potential)	70
3.2.1.1.	Die elektrische Doppelschicht.....	71
3.2.1.2.	Das Zetapotential von Kolloidsuspensionen	76
3.2.1.3.	Abhängigkeit des Zetapotentials von der Elektrolytart und -konzentration 77	
3.2.2.	Stabilität von Dispersionen.....	78
3.2.2.1.	Definitionen.....	78
3.2.2.2.	DLVO-Theorie	79
3.2.2.3.	Stabilisierungsmechanismen für Dispersionen	82
3.2.2.4.	Einfluss der Elektrolytkonzentration.....	83
3.2.3.	Adsorptionsisotherme.....	85
3.2.3.1.	LANGMUIR-Adsorptionsisotherme.....	87
3.2.3.2.	FREUNDLICH-Adsorptionsisotherme.....	88
3.2.3.3.	BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Adsorptionsisotherme	89
3.3.	Wirkmechanismus von Polykondensaten als Zementdispergiermittel	90
3.4.	Wirkmechanismus von Polycarboxylaten als Zementdispergiermittel.....	93
4.	Analytische Methoden	98
4.1.	Gelpermeationschromatographie (GPC)	98
4.1.1.	Definition der Molmassen in der Polymerchemie.....	98
4.1.2.	Trennprinzip	100
4.1.3.	Grundlagen der Detektion	101
4.1.3.1.	Grundlagen der Lichtstreuung.....	102
4.1.3.2.	Bestimmung von Molekülkonformationen mittels Lichtstreuung	110
4.2.	Total Organic Carbon (TOC).....	113
4.3.	Zetapotentialmessungen.....	114
4.4.	Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)	117
4.5.	Thermoanalyse.....	118
4.6.	Röntgendiffraktometrie	119
4.7.	Ladungsmengenbestimmung von Polymeren	122
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	125
5.1.	Charakterisierung der Zemente.....	125
5.1.1.	Phasenzusammensetzung der Zemente nach BOGUE- und BLAINE-Werte.....	126
5.1.2.	Phasenzusammensetzung der Zemente nach RIETVELD.....	126
5.1.3.	Korngrößenverteilung und Zetapotentiale der Zemente.....	128
5.1.4.	ESEM-Untersuchungen zur Zementhydratation	128

5.2.	Herstellung und Charakterisierung reiner Zementhydratphasen.....	134
5.2.1.	Ettringit.....	134
5.2.1.1.	ESEM-Untersuchungen.....	135
5.2.1.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	137
5.2.1.3.	BET- und Zetapotential-Messungen.....	139
5.2.1.4.	Thermogravimetrie.....	140
5.2.1.5.	IR-Spektroskopie.....	142
5.2.2.	Syngenit.....	142
5.2.2.1.	ESEM-Aufnahmen.....	143
5.2.2.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	144
5.2.2.3.	BET- und Zeta-Potential-Messungen.....	145
5.2.2.4.	Thermogravimetrie.....	146
5.2.2.5.	IR-Spektroskopie.....	147
5.2.3.	Calciumaluminatmonosulfat-Hydrat (AF _m).....	147
5.2.3.1.	ESEM-Aufnahmen.....	148
5.2.3.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie.....	149
5.2.3.3.	BET- und Zeta-Potential-Messungen.....	151
5.2.3.4.	Thermogravimetrie.....	152
5.2.3.5.	IR-Spektroskopie.....	153
5.3.	Synthese und Charakterisierung der Fließmittel.....	154
5.3.1.	Polykondensate.....	154
5.3.1.1.	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS).....	154
5.3.1.2.	β-Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF).....	162
5.3.2.	Polycarboxylate.....	165
5.3.2.1.	Bestimmung der Restmonomergehalte der Polycarboxylate.....	166
5.3.2.2.	GPC-Untersuchungen.....	168
5.3.2.3.	Konformation der Polycarboxylate.....	172
5.3.2.4.	IR-Spektren der Polycarboxylate.....	174
5.3.3.	Molekülstruktur der verwendeten Polycarboxylate.....	176
5.3.4.	Bestimmung der spezifischen Ladungsmengen der Fließmittel.....	179
5.3.5.	Zusammenfassung.....	181
5.4.	Wirksamkeit der Fließmittel im Zement.....	182
5.5.	Adsorption von Fließmitteln.....	184
5.5.1.	Adsorption an Zement.....	184
5.5.2.	Adsorption an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Lösung.....	186
5.5.3.	Adsorption an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Suspension.....	189
5.5.4.	Adsorption an Syngenit.....	190
5.5.5.	Adsorption an Monosulfat.....	192
5.5.6.	Adsorption an Portlandit und Gips.....	193
5.5.7.	Zusammenfassung.....	194

5.6.	Adsorptionsisothermen der Fließmittel.....	195
5.6.1.	Adsorptionsisotherme an Zement.....	195
5.6.1.1.	Adsorptionsisothermen der Polykondensate an Zement.....	195
5.6.1.2.	Adsorptionsisotherme der Polycarboxylate an Zement.....	197
5.6.2.	Adsorptionsisothermen an synthetisiertem Ettringit.....	200
5.6.2.1.	Adsorptionsisothermen von Polykondensaten an Ettringit.....	200
5.6.2.2.	Adsorptionsisothermen von Polycarboxylaten an Ettringit.....	201
5.6.3.	Zusammenfassung.....	201
5.7.	Untersuchungen zur Intercalation von Fließmitteln in Ettringit.....	202
5.7.1.	XRD-Untersuchungen am System Ettringit – Fließmittel.....	202
5.7.2.	XRD-Untersuchungen am System Syngenit – Fließmittel.....	207
5.7.3.	XRD-Untersuchungen am System Monosulfat – Fließmittel.....	208
5.8.	Einfluss der Fließmittel auf Kristallwachstum und –morphologie der frühen Hydratphasen.....	210
5.8.1.	ESEM-Untersuchungen an synthetisiertem Ettringit.....	210
5.8.1.1.	Einfluss der Polykondensate.....	210
5.8.1.2.	Einfluss der Polycarboxylate.....	214
5.8.2.	ESEM-Untersuchungen an Syngenit.....	218
5.8.3.	ESEM-Untersuchungen an Monosulfat.....	218
5.8.4.	ESEM-Untersuchungen an Zement.....	219
5.8.4.1.	Einfluss der Polykondensate.....	219
5.8.4.2.	Einfluss der Polycarboxylate.....	222
5.8.5.	Zusammenfassung.....	227
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	228
6.1.	Zusammenfassung.....	228
6.2.	Ausblick.....	231
7.	Experimenteller Teil.....	232
7.1.	Durchführung der Synthesen.....	232
7.1.1.	Polycarboxylat-Fließmittel.....	232
7.1.2.	Ettringit durch Kristallisation aus Lösung.....	233
7.1.3.	Ettringit durch Kristallisation aus Suspension.....	234
7.1.4.	Synthese von Syngenit.....	235
7.1.5.	Synthese von Monosulfat (AF _m).....	235
7.2.	Analytik und Prüfmethoden.....	237
7.2.1.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	237
7.2.1.1.	Bestimmung der Restmonomergehalte.....	237

7.2.1.2.	Charakterisierung der Polycarboxylate und von MFS-Harz	238
7.2.1.3.	Charakterisierung von NSF mittels batch-Messung.....	238
7.2.2.	Bestimmung des Ausbreitmaßes von Zementleimen	239
7.2.3.	TOC-Bestimmung	240
7.2.3.1.	Bestimmung der Adsorption von Fließmitteln an Zement.....	240
7.2.3.2.	Bestimmung der Adsorption von Fließmitteln an den Mineralphasen Ettringit, Syngenit und Monosulfat.....	242
7.2.3.3.	Bestimmung der Adsorption von Fließmitteln an den Mineralphasen Portlandit und Gips.....	243
7.2.4.	ESEM-Untersuchungen	244
7.2.5.	Thermoanalyse	245
7.2.6.	Röntgendiffraktometrie (XRD)	245
7.2.7.	Salicylsäure-Aufschluss und RIETVELD-Analyse.....	245
7.2.8.	Zetapotentialuntersuchungen.....	246
7.2.9.	IR-Untersuchungen.....	246
7.2.10.	Spezifische Ladungsmenge	246
8.	Anhang	248
8.1.	Reagenzien und Chemikalien	248
8.2.	Geräte	250
8.3.	Software.....	251
9.	Literaturverzeichnis.....	252

1. Einleitung

1.1. Allgemeines

Seit der Sesshaftwerdung der Menschen vor über 10000 Jahren besteht ein großer Bedarf an Baumaterialien. Zuerst stand der Bau von Unterkünften für Mensch und Tier im Vordergrund. Jedoch schon zur Zeit der Römer wurden Baumaterialien entwickelt, die die gestiegenen Ansprüche an Bauwerke abdecken konnten. Der Bau von Brücken, Strassen und Häfen wurde aus militärischen, strategischen und wirtschaftlichen Gründen vorangetrieben. Unter dem Begriff „Zement“ verstanden die Römer ein betonartiges Mauerwerk aus Bruchsteinen mit gebranntem und teilweise hydraulischem Kalk als Bindemittel, dem sie den Namen „opus caementitium“ gaben. Mit dem Untergang des Römischen Reiches ging auch das Wissen zur Herstellung dieses Baustoffs verloren. Im Mittelalter wurde kein Zement mehr, sondern weniger dauerhafte Baumaterialien wie z.B. Kalk und Gips verwendet [1].

In der jüngeren Geschichte entdeckte der Engländer *John Smeaton* (1724-1792) auf der Suche nach einem wasserbeständigen Mörtel die Bedeutung des Tongehalts für die hydraulischen Eigenschaften des Wasserkalks, der aus mergeligem, also mit Ton vermischem Kalkstein durch Brennen unterhalb der Sintergrenze hergestellt wurde. *James Parker* stellte 1796 den „Romancement“ her, den er aus Romankalk brannte. Unter Romankalk versteht man einen tonhaltigen hydraulischen Kalk, der aus Kalksteinmergel bei ca. 1100 °C gebrannt wird. Im frühen 19. Jahrhundert entdeckten der Franzose *Joseph Vicat* (1786-1855) und der Deutsche *Johann Friedrich John* (1782-1847) unabhängig voneinander, dass Gemische aus Kalkstein und 25 bis 30 M.-% Ton sich am besten zur Herstellung von hydraulischem Kalk eignen. Auch das Bindemittel, welches *Joseph Aspdin* (1778-1855) durch Brennen einer Mischung aus Kalk und Ton herstellte und für welches er 1824 ein Patent unter der Bezeichnung „Portlandzement“ erhielt, entsprach in Zusammensetzung und Eigenschaften einem Romankalk, da er nicht bis zur Sinterung gebrannt war. Der Name Portlandzement wurde aufgrund seiner Ähnlichkeit mit einem natürlichen Kalkstein, der auf der Halbinsel Portland abgebaut wurde, gewählt. Erst im Jahre 1843 gelang es seinem Sohn *William Aspdin*, durch Brennen bei höheren Temperaturen ein Bindemittel herzustellen, welches aufgrund der erheblich höheren gesinterten Anteile dem Romancement weit überlegen war und unter anderem bei der Errichtung des Parlamentsgebäudes in London eingesetzt wurde. Dies ist nach heutiger Nomenklatur als der erste wirkliche Portlandzement anzusehen [1]. Einen entscheidenden Einfluss auf die weitere Zemententwicklung hatte *Wilhelm Michaëlis*. In seinem 1868 erschienenen Buch „Die hydraulischen Mörtel“ machte er als erster genaue

Angaben über die günstigste Zusammensetzung des Rohstoffgemisches für Zement. Die moderne Beton- und Trockenmörteltechnologie beruht in weiten Teilen auf Portlandzement als Bindemittel.

Die Ansprüche an die Betoneigenschaften sind in den letzten 50 Jahren bezüglich Verarbeitbarkeit und Festigkeitsentwicklung immer mehr gestiegen. Einige Beispiele sind moderne Brückenbauten wie die Akashi-Brücke in Japan oder die Brücke über den großen Belt zwischen Dänemark und Schweden. Für diese Bauwerke werden neben qualitativ hochwertigen Zementen Hochleistungsadditive wie z.B. Fließmittel benötigt. Sie gewährleisten hohe Festigkeiten sowie sehr gute Fließ- und Verarbeitungseigenschaften bei niedrigen Wasser/Zement-Werten. Die Entwicklung der Fließmitteltechnologie begann Anfang der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts, und zwar gleichzeitig in Deutschland und Japan. Dr. Alois Aignesberger war auf deutscher Seite der Pionier, der die Bedeutung von Polykondensat-Fließmitteln auf Melaminbasis für die Betontechnologie erkannte. Auf japanischer Seite entwickelte Dr. Kenichi Hattori zeitgleich und unabhängig von seinem deutschen Kollegen Polykondensate auf β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Basis. Für diese außerordentliche Leistung wurde beiden Wissenschaftlern 2003 die Hans-Kühl-Medaille der Fachgruppe Bauchemie der GDCh verliehen [2]. Die weitere Entwicklung führte ab 1980 zu neuartigen Fließmitteln, den Polycarboxylaten. Diese durch radikalische Polymerisation hergestellten Fließmittel zeichnen sich durch strukturelle Vielfalt und durch ihre – im Vergleich zu Polykondensatharzen – z.T. weit überlegenen Dispergiereigenschaften aus.

1.2. Aufgabenstellung

Die Wechselwirkung von Fließmitteln mit Zement ist aufgrund einer Fülle von wissenschaftlichen Arbeiten im Allgemeinen recht gut bekannt [3] [4] [5] [6]. Weniger verstanden werden jedoch die topochemischen und physikalischen Vorgänge bei der Adsorption von Fließmitteln auf der Zementkornoberfläche. Ein wichtiger Grund liegt darin, dass die Zementhydratation einen dynamischen Prozess darstellt, der von verschiedenen, gleichzeitig ablaufenden chemischen Vorgängen gekennzeichnet ist. Somit ist die eindeutige Zuordnung bestimmter Effekte auf konkrete Prozesse häufig unmöglich. Als ebenso schwierig erweist sich die Analytik auf der Oberfläche des sich ständig verändernden Zementkorns bzw. der dort gebildeten Hydratphasen.

Ziel dieser Arbeit war, die Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. den Mineralphasen der frühen Zementhydratation zu studieren und dabei Erkenntnisse

zum grundlegenden Wirkmechanismus von Fließmitteln zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden zunächst Fließmittel auf Polykondensat- und Polycarboxylat-Basis mit maßgeschneiderten chemischen Strukturen synthetisiert und charakterisiert. Die Fließmittel-Charakterisierung erfolgte mittels GPC (Molmassen- und Radienbestimmung), Ladungstitration und IR-Spektroskopie.

Im Anschluss daran sollte die Wechselwirkung der synthetisierten Fließmittel mit Zementen unterschiedlicher Zusammensetzung (Variation des C_3A/C_4AF -Gehalts) sowie mit synthetisch hergestellten Mineralphasen der frühen Zementhydratation (Ettringit, Syngenit, Portlandit, Gips und Monosulfat) studiert werden.

Zu diesem Zweck war zunächst eine Zuordnung und Charakterisierung der auf der Zementkornoberfläche während der Zementhydratation gebildeten Phasen, die als mögliche Adsorptionsplätze für anionische Fließmittel in Frage kommen, vorzunehmen. Desweiteren war die Frage zu klären, ob Fließmittelmoleküle lediglich auf der geladenen Oberfläche der Zementhydratphasen physi- bzw. chemisorbieren, oder ob sie gar in die Kristallstruktur der gebildeten Phasen der frühen Zementhydratation unter Bildung von Intercalation eingebaut werden können.

Zur Aufklärung des Wirkmechanismus der eingesetzten Fließmittel wurden grundlegende Adsorptions- und Oberflächenladungsuntersuchungen mittels Zeta-Potential- und TOC-Messungen herangezogen. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse waren durch weitere Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie, Thermogravimetrie und Röntgendiffraktometrie zu untermauern.

2. Zementchemie

Bindemittel binden körnige Materialien (wie Sand, Kies, Microsilica und Nanosilica) zu einem Festkörper, der dann bestimmte makroskopische Eigenschaften aufweist. Unter den anorganischen Bindemitteln, zu denen auch Baukalke und Baugipse gehören, spielen die Zemente als hydraulische Bindemittel eine wichtige Rolle. Zement wird in Deutschland und der EU nach der Norm EN 197-1 folgendermaßen definiert:

„Zement ist ein hydraulisches Bindemittel, das heißt ein fein gemahlener anorganischer Stoff, der mit Wasser gemischt Zementleim ergibt, welcher durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt“[7].

Man unterscheidet zwischen:

- Portlandzement (CEM I)
- Portlandkompositzement (CEM II)
- Hochofenzement (CEM III)
- Puzzolanzement (CEM IV)
- Kompositzement (CEM V)

2.1. Zementherstellung und Bestandteile

Die Oxid-Zusammensetzung wichtiger Zemente ist im sogenannten RANKIN-Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 1).

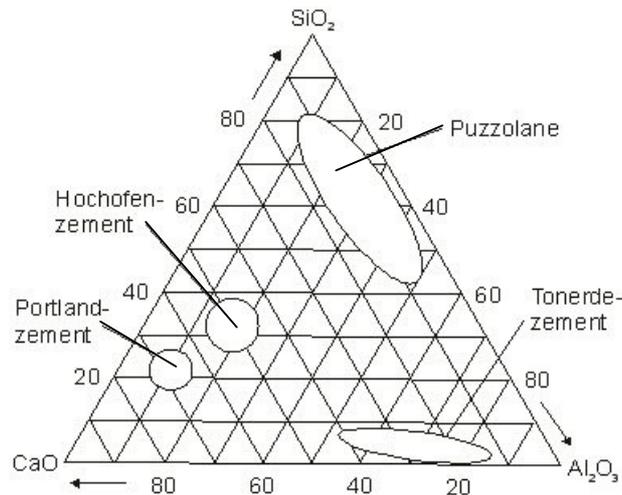


Abbildung 1: Dreistoffsystem $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit Zusammensetzung verschiedener Bindemittel nach G.A. RANKIN und F.E. WRIGHT [8]

2.1.1. Auswahl der Rohstoffe und Brennprozess

Zur Herstellung von Portlandzement werden die Rohstoffe Kalkstein, Kalkmergel und Ton im Steinbruch gewonnen, anschließend zerkleinert und gemahlen. Dieses Rohmehl genannte Gemisch wird in einem Drehrohrofen bei Temperaturen von $1400 - 1500^\circ\text{C}$ gesintert.

Der Brennprozess muss in einer oxidierenden Ofenatmosphäre erfolgen, da sonst der Klinker braun statt graugrün gefärbt ist, die Festigkeit des Zements vermindert und die Hydratation beschleunigt wird. Bereits während der Aufheizung und besonders bei der Sintertemperatur laufen chemische Prozesse ab, z.B. die Entwässerung der Tonminerale, die Entsäuerung der Carbonate (CO_2 -Abgabe), Festkörperreaktionen und Reaktionen unter Beteiligung der Schmelze. Diese Prozesse werden nicht nur von chemisch-mineralogischen, sondern auch von physikalischen Faktoren beeinflusst. Der vollständige Ablauf dieser endothermen Reaktionen ist für die Zementqualität mitentscheidend. Der gebrannte und abgekühlte Zementklinker wird erneut aufgemahlen und mit bis zu 8% fein gemahlene CaSO_4 -Phasen oder Alkalisulfaten als Abbinderegler für die spätere Hydratation (Reaktion von Zementklinker mit Wasser zum festen Zementstein) versetzt (siehe 2.2).

Abbildung 2 zeigt schematisch Bestandteile, Herstellung und Hydratationsprodukte von Zement.

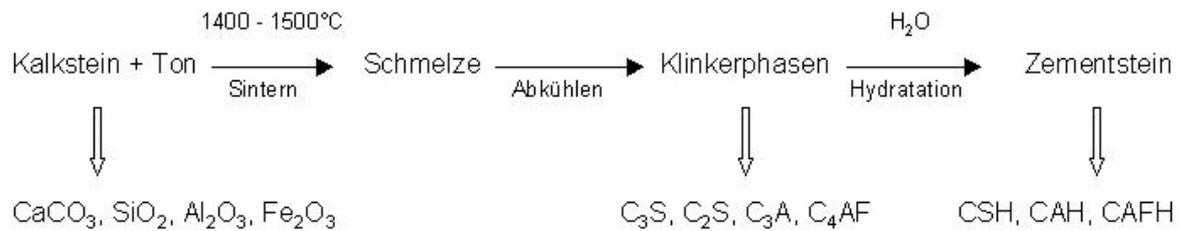


Abbildung 2: Ausgangsstoffe, Herstellung und Hydratationsprodukte von Portlandzement[9]

2.1.2. Portlandzementklinker

Portlandzementklinker besteht im Wesentlichen aus den vier kristallinen Klinkerphasen Alit, Belit, Calciumaluminat (Aluminatphase) und Calciumaluminiumferrit (Ferritphase) in enger Verwachsung. Diese Phasenbezeichnungen werden verwendet, um sie von den reinen Phasen (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF), die keine Fremdionen enthalten und stöchiometrisch zusammengesetzt sind, zu unterscheiden. Außerdem enthält Portlandzementklinker meistens freies Calciumoxid und seltener Periklas (MgO). Abbildung 3 zeigt typische Erscheinungsformen der wichtigsten Klinkerphasen im Anschliff eines Klinkerkorns, wie sie unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet werden können. Die Farben der Klinkerphasen verändern sich mit dem Ätzmittel. Bei dem in Abbildung 3 gezeigten Anschliff wurde 1,2-Cyclohexandiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure-di-Natriumsalz (CDTA) als Ätzmittel verwendet. Es liefert klare und gut zu unterscheidende Farben für die einzelnen Klinkerphasen. Je nach Gehalt an Alkalien und Schwefel in den Roh- und Brennstoffen können im Zementklinker auch die Verbindungen Arcanit (K₂SO₄), Aphthialit ((Na,K)SO₄) und Ca-Langbeinit (K₂Ca₂[SO₄]₃) auftreten.

Portlandzementklinker wird durch Sinterung einer genau festgelegten Rohstoffmischung (Rohmehl, feuchte Rohmasse oder Rohschlamm) hergestellt. Er enthält Elemente, die gewöhnlich als Oxide ausgedrückt werden, nämlich CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, sowie geringe Mengen anderer Stoffe. Rohmehl, feuchte Rohmasse oder Rohschlamm sind fein verteilt, innig gemischt und dadurch homogen. Portlandzementklinker ist ein hydraulisches Material, es erhärtet sowohl an Luft als auch unter Wasser und ist wasserbeständig. Nach Massenanteilen muss Zement mindestens zu zwei Dritteln aus Calciumsilikaten (C₃S und C₂S) bestehen. Der Rest besteht aus Aluminium und Eisen enthaltenden Klinkerphasen und anderen Verbindungen. Das Massenverhältnis CaO/SiO₂ muss mindestens 2,0 betragen.

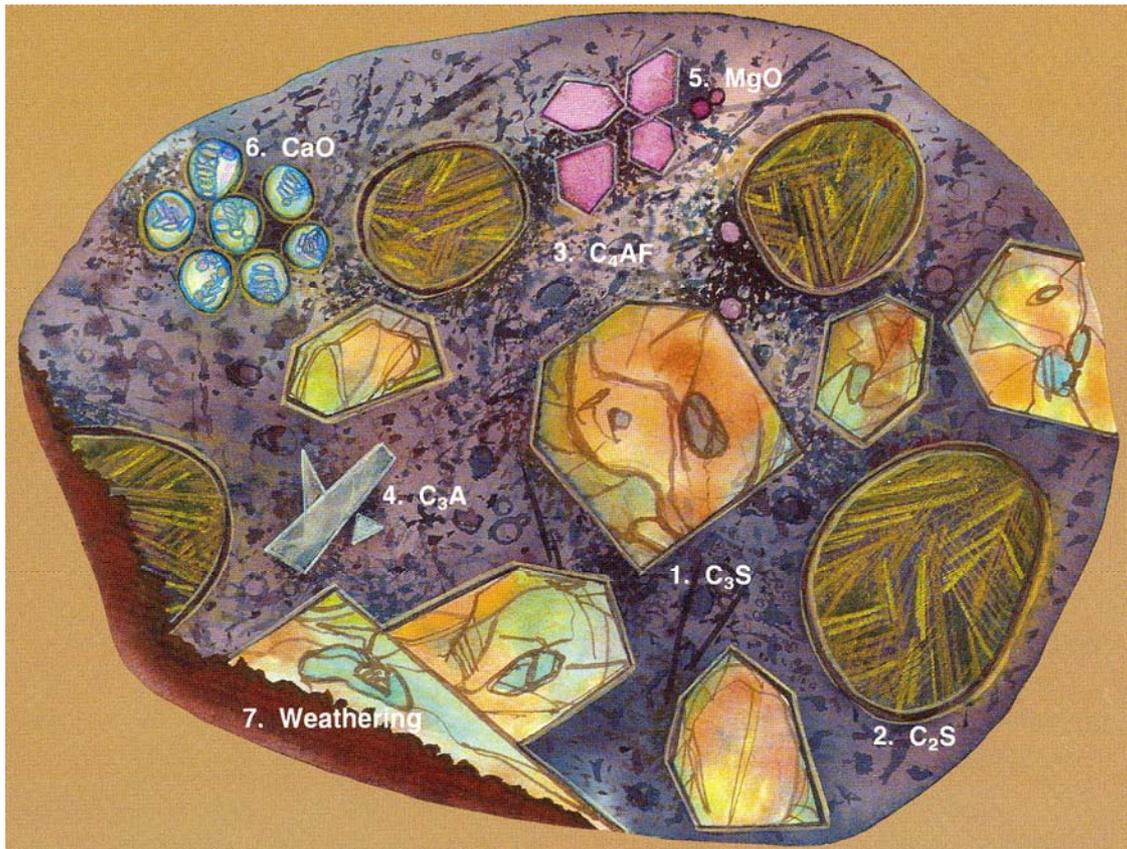


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Bestandteile eines Portlandzementklinkers (Kantenlänge 30 μm); Anschliff mit 1,2-Cyclohexandiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure-di-Natriumsalz (CDTA) geätzt

2.1.2.1. Alit (C_3S)

Alit ist der Hauptbestandteil von Portlandzementklinker und besteht aus Tricalciumsilikat ($\text{C}_3\text{S} = \text{Ca}_3\text{SiO}_5$), das eine Reihe von Fremdoxiden, z. B. bis ca. 2 % MgO , daneben Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 u. a. enthält. Die Einbaumengen hängen insbesondere von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, der Brenntemperatur und der Kühlung ab. Die Fremdoxide beeinflussen die Eigenschaften des Klinkers, z. B. erhöht ein zunehmender Gehalt an Fremdoxiden in der Regel die Zementfestigkeit. C_3S bildet sich beim Brennprozess erst während der Sinterung bei Temperaturen über 1250°C . Unter 1250°C kann C_3S bei sehr langsamer Kühlung in CaO und C_2S ($= \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) zerfallen, besonders wenn durch reduzierendes Brennen Fe^{2+} eingebaut ist. Alit ist als Hauptbestandteil maßgebend für die Zementeigenschaften, besonders für die Festigkeitsentwicklung bei der Hydratation. Alit bildet große, hexagonale Kristalle mit einem Durchmesser von 1-10 μm . Häufig sind die Alit-Kristalle verwachsen, weisen Einschlüsse von Belit auf und sind in die Schmelzphase

eingebettet. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen sie (bei Ätzung mit CDTA) in charakteristischer hellgelber Farbe (siehe Abbildung 3). Bei Feuchtezutritt entstehen an den Alit-Kristallen typische Verwitterungsränder (siehe Abbildung 3, links unten). Abbildung 4 zeigt einen teilweise von der Schmelzphase befreiten Alit-Kristall unter dem Rasterelektronenmikroskop [1].

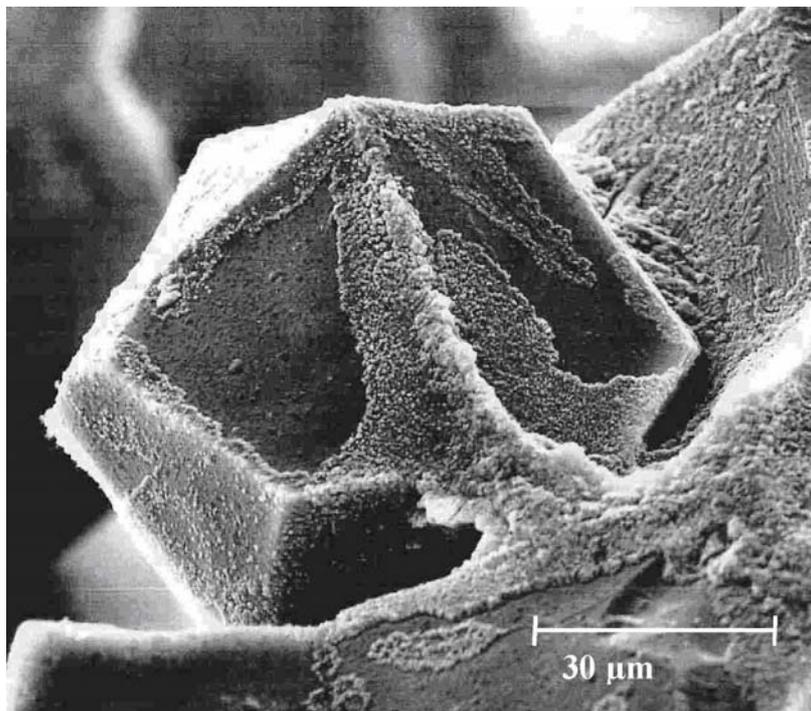


Abbildung 4: REM-Aufnahme eines Alit-Kristalls, der weitgehend von der Schmelzphase befreit ist [1]

Im metastabilen Bereich unter 1264°C sind vom C_3S sieben Modifikationen bekannt (Abbildung 5), es wird daher als polymorph bezeichnet. Dabei bedeuten „T“ trikline, „M“ monokline und „R“ rhomboedrische Symmetrie des Kristallgitters. Jede dieser Phasen ist nur in einem bestimmten Temperaturbereich stabil, bei Temperaturänderung können sie deshalb in Form von Phasenumwandlungen ineinander übergehen. Die einzelnen Modifikationen lassen sich durch Röntgenbeugung und/oder anhand ihrer kristallographischen Eigenschaften unterscheiden, wobei die Unterschiede im Gitter nur gering sind [10]. Das monokline Kristallgitter des C_3S ist aus SiO_4 -Tetraedern aufgebaut, die über Calcium-Ionen miteinander verknüpft sind (Abbildung 6). Jedes Calcium-Ion ist wiederum von acht Sauerstoffen koordiniert und besetzt einen Oktaederplatz. Die monokline Modifikation ist die in industriellen Klinkern vorherrschende Form.

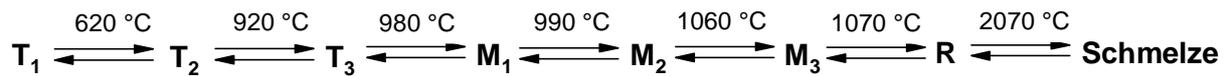


Abbildung 5: Modifikationen des C_3S (T = triklin, M = monoklin, R = rhomboedrisch) [8]

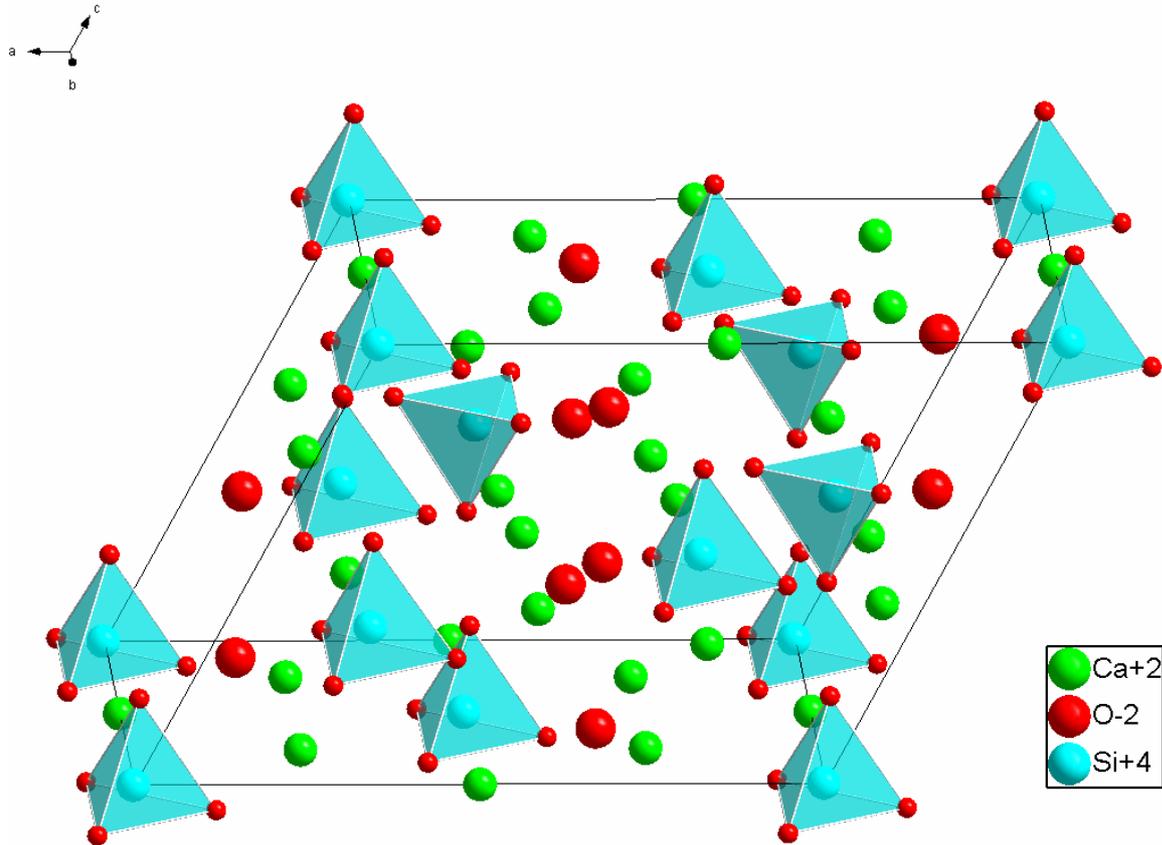


Abbildung 6: Elementarzelle der Kristallstruktur von monoklinem Tricalciumsilikat (Alit; Ca_3SiO_5) [11]

Alit ist keine definierte Verbindung mit konstanter Zusammensetzung und festgelegter Zahl an durch eingebaute Fremdionen besetzten Gitterplätzen [12]. Es handelt sich vielmehr um echte Mischkristalle, in denen der Einbau fremder Ionen und der erforderliche Ladungsausgleich kontinuierlich und statistisch bis zu einer bestimmten Einbaugrenze erfolgen. Der Einbau der Fremdionen in das Kristallgitter des C_3S erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 1250°C bzw. seiner Bildungstemperatur im Stabilitätsbereich der rhomboedrischen Modifikation. Durch Art und Gehalt an Fremdoxiden können die bei höheren Temperaturen metastabilen Modifikationen ihr Kristallgitter stabilisieren, so dass sie sich beim Abkühlen nicht mehr in die bei niedrigeren Temperaturen metastabilen Modifikationen umwandeln [13].

Für die Praxis der Zementherstellung sind vor allem die Fremdionen Mg^{2+} , Al^{3+} und Fe^{3+} von Bedeutung, da ihre Oxide mengenmäßig im Vergleich zu anderen, wie z.B. ZnO und TiO_2 , in der Rohstoffmischung am meisten vertreten sind. Wie anhand von Tabelle 1 zu erkennen ist, werden beim Einbau von Fe_2O_3 , Al_2O_3 und MgO monokline und trikline Modifikationen stabilisiert, die durch geringfügige Deformationen des Kristallgitters aus der rhomboedrischen Hochtemperaturform hervorgehen.

Stabilisierte Modifikation	Eingebaute Ionen als Oxide (in M.-% bei 1550° C)		
	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
T1	0...0,9	0...0,45	0...0,55
T2	0,9...1,1	0,45...1,0	0,55...1,45
T3	-	-	-
M1	-	-	1,45...2,0
M2	-	-	-
M3	-	-	> 1,2
R	-	-	-
Einbaugrenze bei 1550° C	1,1	1,0	2,0
Einbautyp	2 Fe^{3+} ersetzen 1 Ca^{2+} und 1 Si^{4+}	Al^{3+} für Ca^{2+} , Si^{4+} und freie Oktaederlücken	1 Mg^{2+} für 1 Ca^{2+}

Tabelle 1: Durch Fremdioneneinbau in das Kristallgitter stabilisierte Modifikationen des C_3S (T = triklin, M = monoklin, R = rhomboedrisch); nach LOCHER und WOERMANN et al. [12][13]

Im technischen Klinker kommen hauptsächlich die Modifikationen M1 und M3 vor, die durch MgO in Kombination mit anderen Fremdoxiden stabilisiert werden. Klinker mit weniger als etwa 0,8 M.-% MgO enthalten ausschließlich die Modifikation M1, während M3 in Klinkern mit mindestens 1,2 M.-% MgO vorliegt [14]. Diese für die Stabilisierung der M3-Modifikation erforderliche MgO-Konzentration erhöht sich mit steigendem Sulfatgehalt des Klinkers. Die geringere Aufnahme von Al_2O_3 und Fe_2O_3 ist darauf zurückzuführen, dass sich Mg^{2+} in seinem Ionenradius weniger vom Ca^{2+} unterscheidet als Al^{3+} und Fe^{3+} . Das Magnesium fügt sich deshalb besser in das Kristallgitter des Tricalciumsilikats ein, als Aluminium und Eisen.

Der Einbau der Fremdionen Mg^{2+} , Fe^{3+} und Al^{3+} erfolgt in unterschiedlichen Einbautypen bzw. -mechanismen. Entscheidend sind einerseits die Ähnlichkeit der ausgetauschten Ionen in Bezug auf Größe und Ladung der Teilchen und andererseits die möglichen Stellen im C_3S -Gitter, die durch Fremdionen besetzt werden können. Mg, Fe und Al werden durch Substitution von Si und Ca in Tetraeder- bzw. Oktaederplätzen eingebaut (Abbildung 7). Al besetzt zusätzlich noch freie Oktaederplätze. Beim Einbau eines Fremdions in die undotierte, reine C_3S -Struktur entstehen Baufehler im Kristallgitter. Diese Gitterstörungen bzw. -fehlordnungen, die in geringem Maße auch in undotierten, also reinen Kristallen auftreten, haben einen wesentlichen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Alits, z.B. seine Reaktivität mit Wasser und die erzielbare Festigkeit nach dem Abbinden.

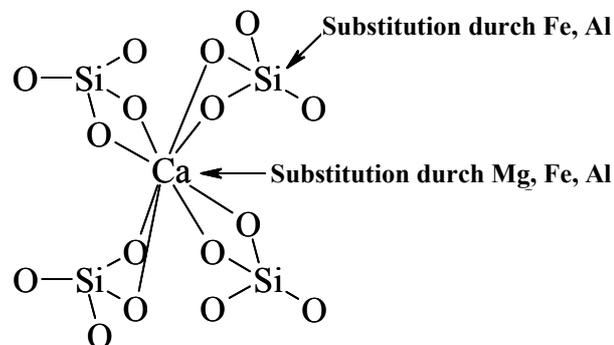


Abbildung 7: Einbau der Fremdionen Mg, Al und Fe in das C_3S -Gitter

2.1.2.2. *Belit* (C_2S)

Belit besteht aus Dicalciumsilikat (C_2S), das wie Alit Fremdoxide enthält. Belit, der bei Sinter temperatur überwiegend fest vorliegt, ist im Klinker mit hohem Kalkgehalt (CaO) nur in geringen Anteilen enthalten, da bei diesen Bedingungen hauptsächlich Alit (C_3S) gebildet wird. Seine Festigkeitsentwicklung ist langsam, er erreicht aber langfristig zumindest ähnliche Festigkeiten wie Alit. Die unterschiedlichen Modifikationen des C_2S sind in Abbildung 8 dargestellt [15].

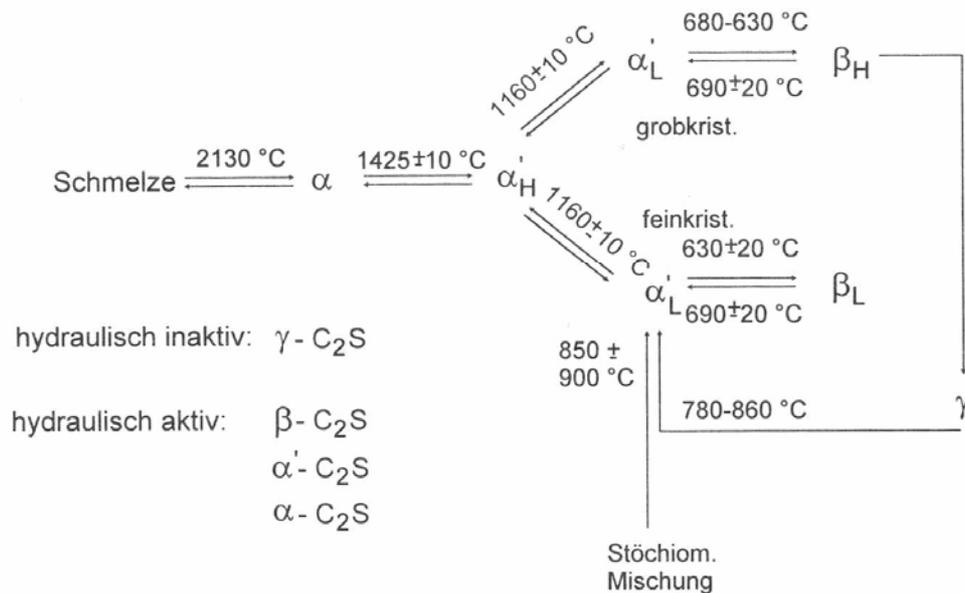


Abbildung 8: Stabilitätsbereiche der unterschiedlichen C₂S-Modifikationen [15]

Die im Klinker überwiegend vorliegende β -Modifikation wäre ohne den ausreichenden Einbau von Fremdionen bei Raumtemperatur nicht stabil. Sie würde unter 500°C in die thermodynamisch stabilere, hydraulisch jedoch nahezu inaktive γ -Modifikation übergehen. Diese Umwandlung ist mit einer 8 %-igen Volumenvergrößerung verbunden, die zum „Zerrieseln“ des Zementklinkers führt. Dies kann durch ausreichenden Einbau von Fremdionen, insbesondere Alkalien, sowie durch einen schnelleren Abkühlungsprozess vermieden werden. Im Anschliff (Abbildung 3) ist Belit in Form runder, bei Ätzung mit CDTA braun gefärbter Partikel mit Kreuzlamellierung zu erkennen. Belit tritt meist in Nestern auf, was auf einen lokalen Mangel an CaO und somit auf Inhomogenitäten des Rohmehls zurückzuführen ist. Bei einem Kalkstandard <100 findet sich Belit häufig im Alit eingeschlossen. Bei langsamer Kühlung des Klinkers kommt es zu Belitmänteln um die Alitkristalle. Dies kommt dadurch zustande, dass die relativ kalkarme Schmelzphase dem Alit CaO entzieht und somit Belit zurückbleibt, der den Alit umgibt. Abbildung 9 zeigt teilweise von der Schmelzphase befreite Belit-Kristalle unter dem Rasterelektronenmikroskop [1][13].

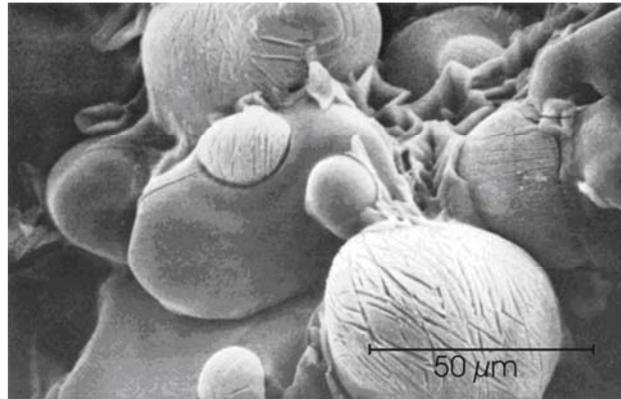


Abbildung 9: REM-Aufnahme von Belit-Kristallen, die weitgehend von der Schmelzphase befreit sind [16]

Die Belit – Bildung kann zum einen durch die Reaktion von Kalk- und Siliziumquellen herrühren. Eine weitere Bildungsmöglichkeit stellt der Zerfall aus Alit ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}$) dar.

Die in Klinkern überwiegend vorhandene monokline Form von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ist in Abbildung 10 dargestellt. Die SiO_4 -Tetraeder sind polyedrisch von Calcium-Atomen umgeben [17].

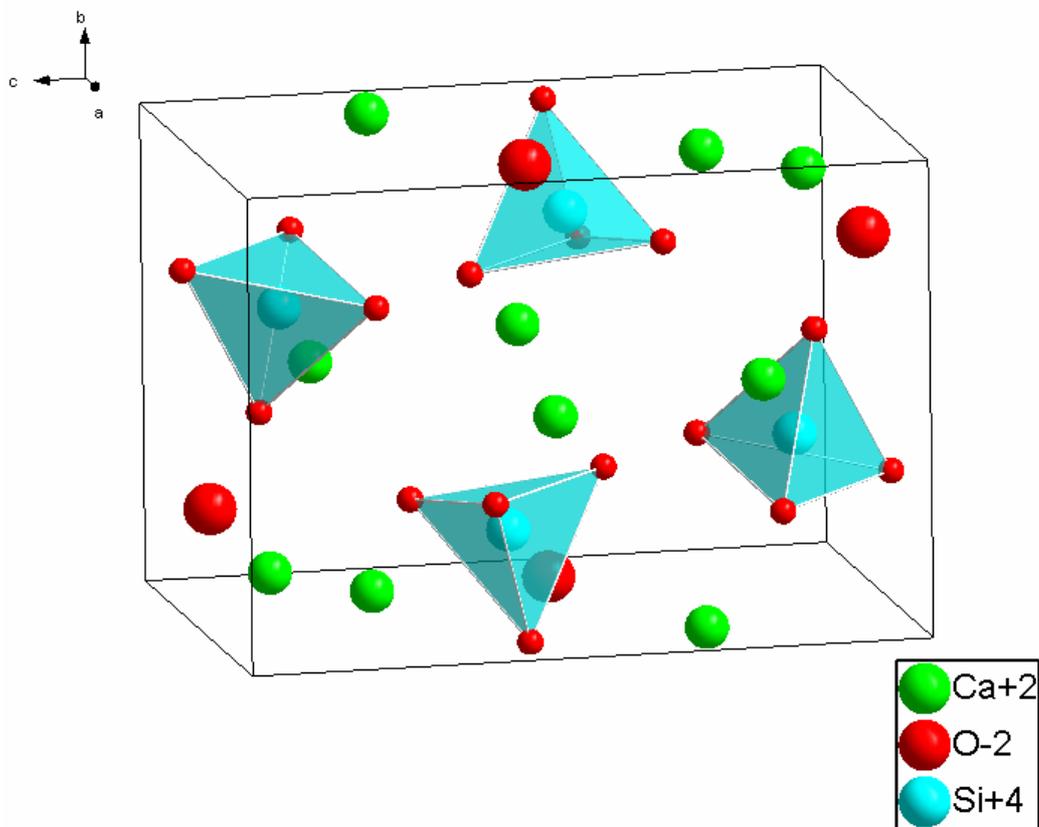


Abbildung 10: Elementarzelle der Kristallstruktur von monoklinem β -Belit ($\text{C}_2\text{S} = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$) [18]

2.1.2.3. *Aluminatphase (C₃A)*

Theoretisch besteht Tricalciumaluminat ($C_3A = Ca_3Al_2O_6$) aus 62,27 % CaO und 37,73 % Al_2O_3 . Es bildet sich bei Temperaturen über 800° C aus dem kalkärmeren Monocalciumaluminat ($CA = CaAl_2O_4$) durch weitere Aufnahme von CaO (Kalk). Beim Abkühlen des Klinkers aus seiner Schmelze erhält man es als kristalline, bei Raumtemperatur stabile Phase. Die feinkörnigen Aluminat- und Ferritphasen werden häufig als „Zwischen-“ oder „Grundmasse“ des Zementklinkers zusammengefasst. Bei 1542° C schmilzt C_3A inkongruent unter Abscheidung von CaO und Bildung einer kalkärmeren Schmelze, die CA ($CaAl_2O_4$) enthält, das bei weiterer Temperaturerhöhung zuerst in CA_2 ($CaAl_4O_7$), dann CA_6 ($CaAl_{12}O_{19}$) und schließlich in Korund übergeht, dessen Schmelzpunkt bei 2045° C liegt. Reines C_3A kommt nur in einer kubischen Modifikation vor. Es sind daher keine polymorphen Umwandlungen wie beim C_3S bekannt [17].

Auch die Aluminatphase (C_3A) enthält Fremdionen, besonders Alkalien (Na_2O , K_2O), die mit über 5 M.-% eingebaut werden können. Phasen der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ und $K_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ sind bekannt. Im Klinkeranschliff sind die Aluminat- und Ferritphase nur bei normaler und langsamer Klinkerkühlung zu unterscheiden, da sie sonst sehr fein auskristallisieren. Bei langsam gekühltem Klinker liegt idiomorphes Aluminat in langen, grau gefärbten Prismen oder Nadeln vor (siehe Anschliff in Abbildung 3). Die Aluminatphase besitzt eine hohe Reaktivität. Durch den Einbau von Alkalien kann diese in der Frühphase der Hydratation (0-15 min) noch wesentlich erhöht werden. Die weitere Reaktion, die nach 2-4 Stunden beginnt, wird jedoch durch Alkalien wesentlich verzögert [1].

Die Elementarzelle von kubischem C_3A (Abbildung 11) ist aus AlO_4 - Tetraedern aufgebaut, die Al_6O_{18} -Ringe bilden. Diese wiederum sind durch Ca^{2+} -Ionen miteinander verknüpft, die in der Einheitszelle 72 der 80 Lücken bzw. Löcher besetzen [17].

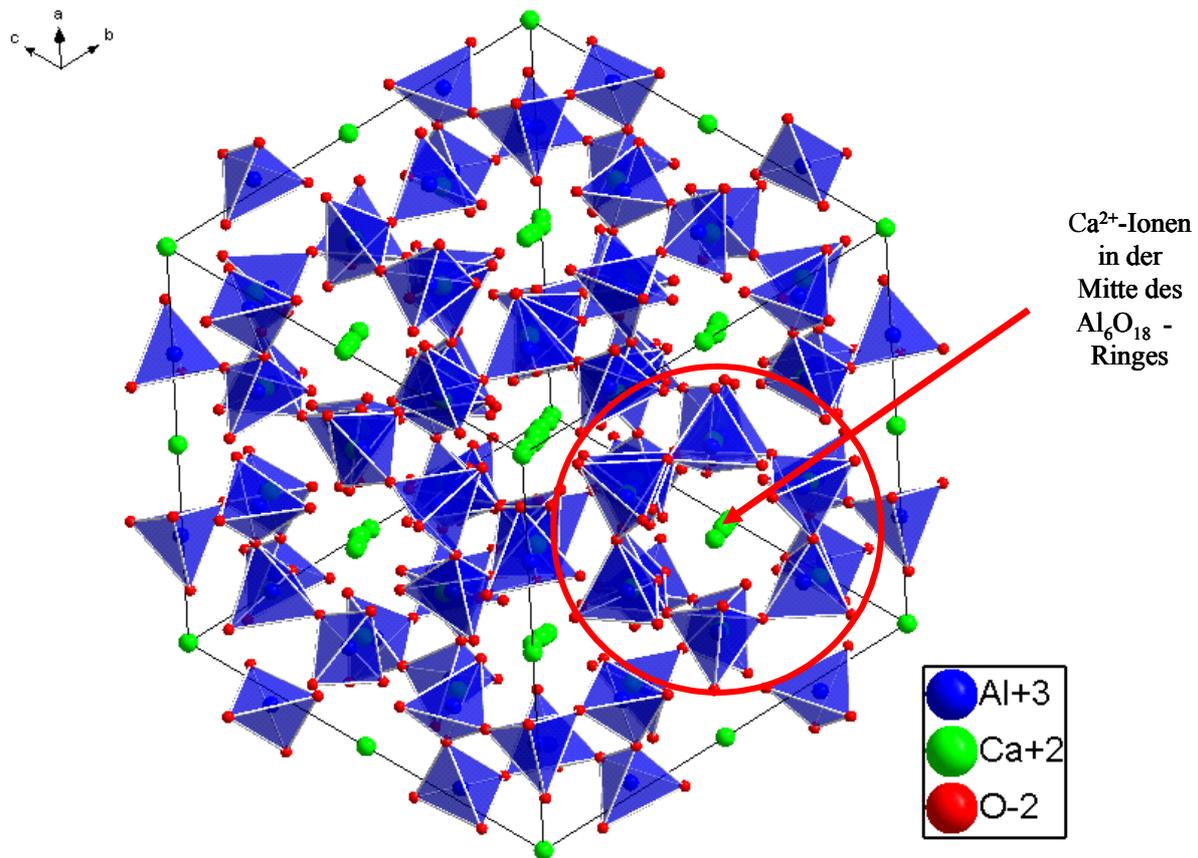


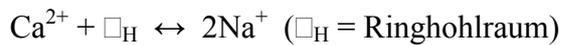
Abbildung 11: Kristallstruktur von kubischem Tricalciumaluminat [19]

Das Kristallgitter von C₃A kann Oxide in fester Lösung aufnehmen, insbesondere diejenigen von Fe, Mg, Si, Ti, Na und K, außerdem von Cr, Ni und Zn. Aber nur beim Einbau von Alkalien wird die Symmetrie des Gitters von kubisch über orthorhombisch nach monoklin verändert. Tabelle 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Na₂O-Einbaumenge und Modifikation des C₃A sowie der bei der jeweiligen Na₂O-Einbaumenge vorliegenden stöchiometrischen Zusammensetzung (aus Ca_{9-x/2}Na_x[Al₆O₁₈]):

Eingebautes Na ₂ O (M.-%)	C ₃ A -Modifikation	Ca _{9-x/2} Na _x [Al ₆ O ₁₈]
0...1,9	kubisch	0...0,5
1,9...3,7	kubisch + orthorhombisch	0,5...0,96
3,7...4,6	orthorhombisch	0,96...1,20
4,6...5,9	monoklin	1,20...1,48

Tabelle 2: Na₂O-Einbaumenge, Modifikationen des C₃A und stöchiometrische Zusammensetzung der dotierten Phase Ca_{9-x/2}Na_x[Al₆O₁₈] [20]:

Dem Einbau von Na_2O in das Kristallgitter des C_3A liegt das Dreistoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ zugrunde. Zwei Na^+ -Ionen können ein Ca^{2+} ersetzen. Ein Na^+ -Ion besetzt dabei die Stelle des Ca^{2+} , das andere Na^+ ist in der Mitte des Al_6O_{18} -Ringes lokalisiert, um Ladungsausgleich zu erzielen. Der daraus resultierende Einbautyp lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben [17][21]:



In der Einheitszelle gibt es 80 solcher Ringhohlräume, von denen 72 durch Ca^{2+} -Ionen besetzt sind. Die restlichen 8 stehen den Na^+ -Ionen zur Verfügung. Dies hat zur Folge, dass durch den Einbau von Na_2O die Zahl der unbesetzten Hohlräume im Kristallgitter abnimmt oder, anders gesagt, die Teilchendichte im Gitter zunimmt[22]. Durch die Dotierung mit Na^+ ändert sich die Kristallstruktur von der kubischen Modifikation in die orthorhombische. Das bei der orthorhombischen Modifikation in der Mitte der Al_6O_{18} -Einheit sitzende Na^+ behindert die Wasseraufnahme über die Al_6O_{18} -Kanäle (vgl. Abbildung 11 mit Abbildung 12). Daraus resultiert eine geringere Hydratationsgeschwindigkeit der dotierten, orthorhombischen Modifikation im Vergleich zur undotierten kubischen Modifikation.

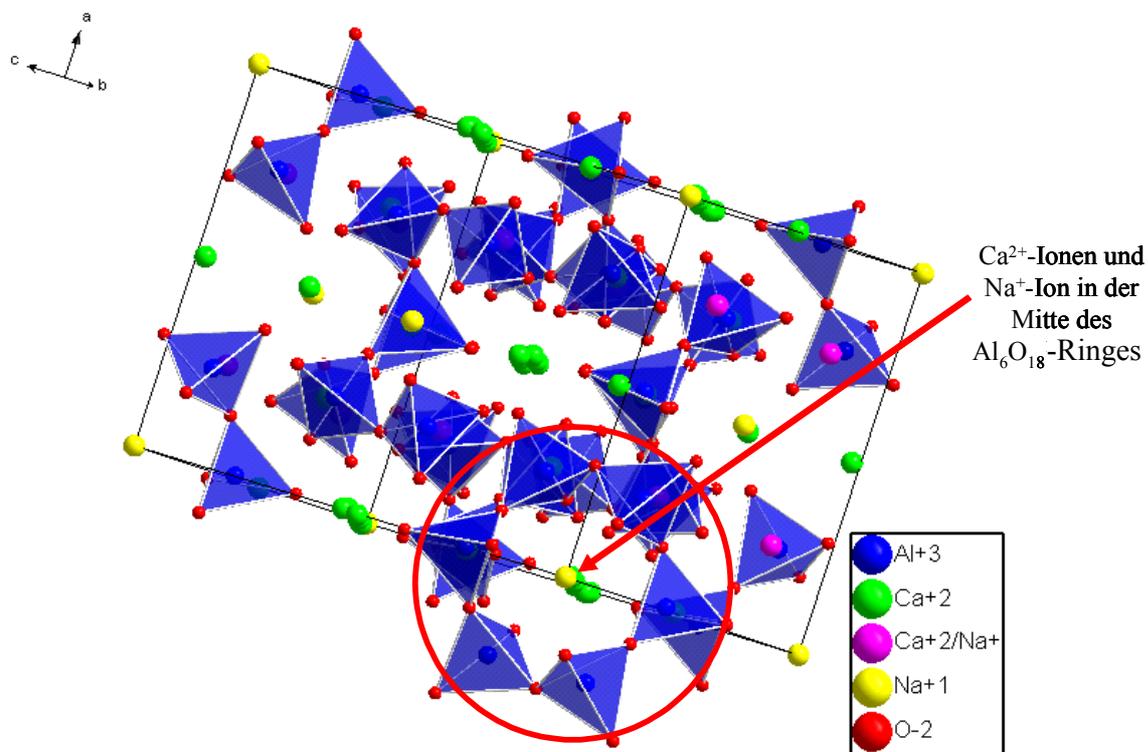


Abbildung 12: Elementarzelle der Kristallstruktur von Na-dotiertem, orthorhombischem C_3A [23]

Neben dem eben besprochenen $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Einbau ist auch eine Fremdionensubstitution mit Fe_2O_3 oder MgO möglich.

2.1.2.4. *Ferritphase (C_4AF)*

Die Tetracalciumaluminatferrit-Phase ($\text{C}_4\text{AF} = \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) besitzt keine definierte stöchiometrische Zusammensetzung, sondern ist in eine Mischkristallreihe einzuordnen, deren Endglieder C_2A (nur unter extremen Bedingungen existent) und C_2F sind: $\text{C}_2\text{A} \cdots \text{C}_6\text{A}_2\text{F} \cdots \text{C}_4\text{AF} \cdots \text{C}_6\text{AF}_2 \cdots \text{C}_2\text{F}$. Die allgemeine Formel der Mischkristallreihe lautet $\text{C}_2(\text{A}_p, \text{F}_{1-p})$. Die Zusammensetzung der Ferritphase richtet sich nach dem Eisen- bzw. Aluminiumgehalt des Rohmehls, häufig entspricht sie ungefähr der Zusammensetzung C_4AF , die auch im natürlich vorkommenden Mineral Brownmillerit vorliegt. Auch in die Ferritphase können Fremdionen eingebaut werden. Eingebautes Magnesium bedingt die graue Farbe des Zementes; reines C_4AF ist braun, MgO -haltiges C_4AF ist dagegen graugrün. Die Ferritphase ist wesentlich reaktionsträger als die Aluminatphase. Ihre Reaktionsfähigkeit ist umso geringer, je höher der Gehalt an Fe_2O_3 ist. Im Klinkeranschliff erscheint die Ferritphase bei Ätzung mit CDTA als violette Matrix, in welche die anderen Phasen eingebettet sind (siehe Abbildung 3).

Die Kristallstruktur des orthorhombischen C_4AF weist unter allen Klinkerphasen die höchste Symmetrie auf (Abbildung 13). Die Elementarzelle besteht aus $(\text{Al,Fe})\text{O}_6$ -Oktaedern, die mit $(\text{Al,Fe})\text{O}_4$ -Tetraedern eckenverknüpft sind. In den Zwischenräumen zwischend den Oktaedern und Tetraedern befinden sich die Ca-Atome.

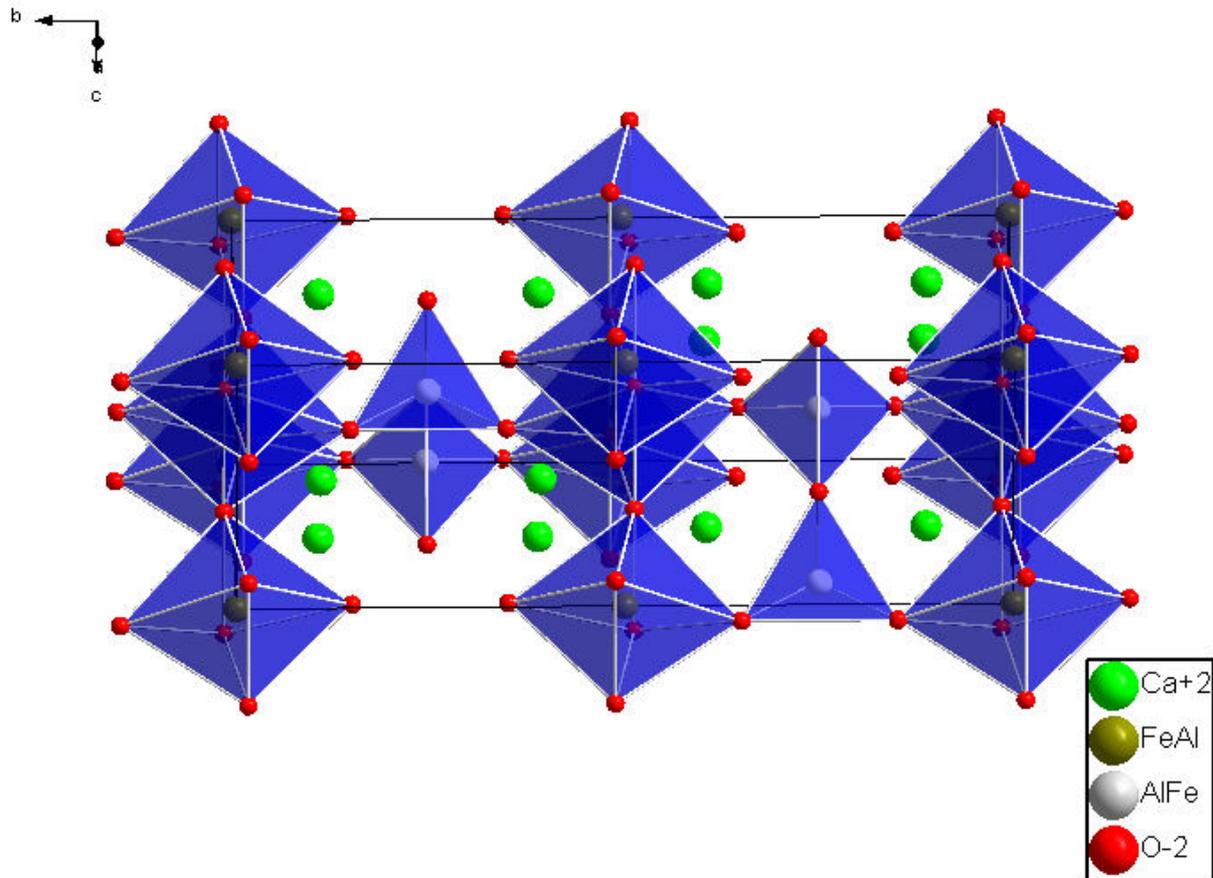


Abbildung 13: Elementarzelle der Kristallstruktur des orthorhombischen Ferrits [24]

2.1.2.5. Weitere Klinkerphasen

Häufig ist im Portlandzementklinker 1-2 M.-% freies CaO (Freikalk) enthalten, in manchen Fällen sogar mehr. Ursachen dafür können sein: Unzulängliche Aufbereitung (zu grobes oder inhomogenes Rohmehl), ungenügendes Brennen, wodurch CaO von anderen Oxiden nicht gebunden werden konnte, zu langsame Kühlung (teilweise Zersetzung von C_3S und C_3A) oder ein zu hoher Kalkgehalt im Rohmehl. Im Klinkeranschliff erscheint Freikalk in Form rundlicher, bei Ätzung mit CDTA türkis bis blau gefärbter Partikel mit Reptilienschwanzzeichnung. Häufig ist zu beobachten, dass Freikalk in Nestern auftritt (siehe Abbildung 3), was meist auf eine schlechte Homogenität des Rohmehls zurückzuführen ist. Freikalk ist unerwünscht, da er in höheren Konzentrationen (etwa $> 2,5$ M.-%) Treiberscheinungen hervorrufen kann. Dieses sog. Kalktreiben entsteht durch die Volumenvergrößerung bei der Hydratation von CaO zu $Ca(OH)_2$.

MgO-reiche Klinker können freies MgO (Periklas) enthalten. Da etwa 2,0-2,5 M.-% MgO als Fremdionen in die Klinkerphasen eingebaut werden, kann ein normgerechter Zement (nach

DIN EN 197 sind maximal 5,0 M.-% Gesamt-MgO erlaubt) maximal 2,5-3,0 M.-% freien Periklas enthalten. Der MgO-Anteil, der in anderen Phasen gebunden wird, hängt von der chemischen Zusammensetzung des Klinkers und seinen Herstellungsbedingungen ab. Im Klinkeranschliff ist der meist in sechseckiger Form auftretende, bei CDTA-Ätzung rosa gefärbte Periklas vom Alit neben der unterschiedlichen Farbe dadurch zu unterscheiden, dass er kleinere Kristalle, häufig in Nestern, ausbildet. Sie sind leicht erhaben und ragen aus der polierten Klinkerfläche heraus, da MgO eine höhere Härte aufweist als die anderen Klinkerphasen. Periklas ist unerwünscht, da bei höheren Gehalten Magnesiatreiben (analog dem Kalktreiben) auftreten kann. Das Magnesiatreiben ist tückischer, da die Schäden z.T. erst nach Jahren zu beobachten sind.

Feinkristalliner und gleichmäßig verteilter Periklas bewirkt geringeres Quellen (Treiberscheinungen) als grobkristalliner oder in „Nestern“ angehäufter Periklas. Dies gilt ebenso für den Freikalk und das Kalktreiben [1].

2.1.2.6. Zusammenfassung

Tabelle 3 gibt eine Übersicht über Zusammensetzung und Eigenschaften aller Klinkerphasen. Diese unterliegen allerdings starken Schwankungen, abhängig vom Abbauort der Rohstoffe [8].

Bezeichnung der Klinkerphase	Alit Tricalciumsilikat	Belit Dicalciumsilikat	Aluminatphase Tricalciumaluminat	Ferritphase Calciumaluminatferrit
Zusammensetzung der reinen Phase	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	$4\text{CaO}\cdot p(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot(1-p)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$
Kurzschreibweise	C_3S	C_2S	C_3A	$\text{C}_4\text{A}_p\text{Fe}_{1-p}$
bevorzugt eingebaute Fremdionen	Mg, Al, Fe	Alkalien, Al, Fe, Fluorid, Phosphat	Na, Ka, Fe, Mg, Silikat	Silikat, Mg, Ti
Anzahl der Modifikationen	7	5	3	1
im technischen Klinker vorkommende Modifikationen	monoklin (M II), rhombisch (R)	β -Belit, monoklin (γ - und γ' -Belit)	kubisch, orthorhombisch, tetragonal	orthorhombisch
Farbe der reinen Phasen	weiß	weiß	weiß	dunkelbraun, durch MgO-Einbau graugrün
Anteile im PZ-Klinker [M.-%]				
Höchst-	85	27	16	18
Mittel-	65	13	11	8
Mindestwert	52	0,2	7	4

Tabelle 3: Zusammensetzung und Eigenschaften der wichtigsten Klinkerphasen [13] [25]

2.1.3. Tiefbohrzemente nach API-Klassifizierung

Neben den normalen Bauzementen gibt es auch Zemente, die ihr Einsatzgebiet in Spezialanwendungen wie der Tiefbohrzementierung von Öl- und Gasbohrungen haben. In dieser Arbeit wurden Tiefbohrzemente wegen ihrer Reinheit und engen Spezifikationen verwendet. Sie dürfen keine Mahlhilfsmittel und keine Sekundärroh- und -brennstoffe enthalten. Dadurch eignen sich Tiefbohrzemente sehr gut für Grundlagenuntersuchungen wie z.B. Zetapotentialmessungen und Fließmitteladsorption. Da sie - im Gegensatz zu konventionellen Bauzementen - primär nach dem Massenanteil der einzelnen Klinkerphasen spezifiziert sind, weisen verschiedene Chargen sehr ähnliche Eigenschaften auf. Dadurch ist eine gute Reproduzierbarkeit von Untersuchungsergebnissen gewährleistet.

In vielen Ländern gibt es Normen und Regeln für die Zusammensetzung, Prüfung und Verwendung von Tiefbohrzementen. Weltweit am bedeutendsten sind die Vorschriften des „American Petroleum Institute“ (API)[26] [27]. Sie werden in praktisch allen Ländern anerkannt oder sind Bestandteil der nationalen Normen. Die API-Vorschrift 10A sieht acht von A bis H gekennzeichnete Klassen von Tiefbohrzementen vor, die sich im Wesentlichen durch ihre Klinkerzusammensetzung und damit durch ihr Ansteifungs- und Erhärtungsverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur unterscheiden. Tabelle 4 gibt die typische Klinkerzusammensetzung der 8 Klassen an Tiefbohrzementen sowie die von der API-Norm als Einsatzbereich empfohlenen Bohrlochteufen und Temperaturbereiche an. Charakteristisch für alle Tiefbohrzemente (mit Ausnahme der beiden Typen Class A und C) ist der im Vergleich zu Bauzementen sehr niedrige C_3A -Gehalt. Er bedingt ein langsames Ansteifen und Erstarren des Zementes und ermöglicht so längere Verpumpungszeiten. Ein weiterer Grund für den niedrigen C_3A -Gehalt im Tiefbohrzement ist, dass in den Lagerstättenwässern neben $NaCl$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ gelegentlich auch größere Mengen an Sulfaten enthalten sein können. Deshalb werden bevorzugt sulfatbeständige Tiefbohrzemente verwendet. Daneben zeichnen sich Tiefbohrzemente durch einen besonders niedrigen Freikalkgehalt ($< 1\%$) aus.

API Class	Durchschnittlicher Gehalt an Klinkerphasen [M-%]				Wasseranspruch (w/z)	Bohrlochteufe [m]	Temperaturbereich [°C]
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			
A	53	24	8	8	0,46	0 – 1800	27 – 77
B	47	32	5	12	0,46	0 – 1800	27 – 77
C	58	16	8	8	0,55	0 – 1800	27 – 77
D	26	54	2	12	0,38	1800 – 3600	77 – 127
E	26	54	2	12	0,38	1800 – 4200	77 – 143
F	26	54	2	12	0,38	3000 – 4800	115 – 160
G	50	30	5	12	0,44	0 – 2400	27 – 93
H	50	30	5	12	0,38	0 – 2400	27 – 93

Tabelle 4: Zusammensetzung und Einsatzbereiche von Tiefbohrzementen nach API Spec. 10A

Die bei der Tiefbohrzementierung verwendeten Zemente müssen besondere Anforderungen erfüllen. Von ihnen wird erwartet, dass sie bei hohen Temperaturen und Drücken und bei w/z-Werten von 0,3-0,5 über Strecken von bis zu 20 km verpumpbar sind und danach schnell erstarren und erhärten. Besondere Bedeutung kommt dabei einem exakt eingestellten Ansteifungs- und Erhärungsverhalten des Zementes unter Temperatureinwirkung zu. Aufgrund der erhöhten Temperatur im Bohrloch würde konventioneller Zement zu rasch (d. h. bereits während des Verpumpens) im Ringraum erstarren, die Zementierung wäre unvollständig. Man verzögert die Zementschlämme deshalb durch Zusatz von Lignosulfonaten, von carboxylathaltigen synthetischen Polymeren (z. B. AMPS[®] /Acrylsäure-Copolymeren) oder von Weinsäure. Verzögerer auf Basis von Lignosulfonat sind bis Temperaturen von 150 °C einsetzbar und am weitesten verbreitet.

2.2. Zementhydratation

Die Zementhydratation umfasst vor allem Reaktionen, in denen Wasser gebunden wird. Die Reaktionsprodukte werden deshalb als Hydrate oder Hydratphasen bezeichnet. Die Hydratation von Zement bewirkt auch eine Verfestigung des flüssigen oder plastischen Zementleims, der in den festen Zementstein übergeht. Die Verfestigung wird in der Praxis in die zwei Abschnitte „Erstarren“ und „Erhärten“ unterteilt. Direkt nach der Zugabe von Wasser zu Zement („Anmachen“) beginnt die Ausbildung von Hydratphasen, die anfangs zu einem geringen Ansteifen des Zementleims führt und sich im Laufe der Zeit verstärkt. Erreicht das Ansteifen des Zementleims ein bestimmtes Maß, so spricht man vom Erstarren. Dabei liegen noch keine Festigkeit und damit kein belastbares Produkt vor. Erst die weiter fortschreitende Hydratation, die mit einer zunehmenden Gefügebildung verbunden ist, führt letztendlich zum Erhärten und damit zu einem belastbaren Produkt. Für das Erstarren ist

hauptsächlich die Aluminatphase in Kombination mit einem Sulfatträger (z.B. einer Calciumsulfat-Phase) verantwortlich, für das Erhärten hingegen die Silikatphasen. Da Zement ein hydraulisches Bindemittel ist, findet die Hydratation sowohl an Luft als auch unter Wasser statt. Zementstein ist – im Gegensatz zum Gips – wasserbeständig und die Hydratationsprodukte sind in Wasser nahezu unlöslich. Die Summe dieser Eigenschaften verleiht dem Zement seine besonderen Eigenschaften als Baustoff[1].

Die Zementerhärtung wurde zunächst mit zwei verschiedenen Theorien erklärt, die den Prozess in zwei Perioden gliedern [8]. Sowohl die Kristalltheorie nach LE CHATELIER als auch die Kolloidtheorie nach MICHAELIS beschreiben die Zementerhärtung in Teilen richtig, aber nicht vollständig. Tabelle 5 fasst die Aussagen der beiden klassischen Theorien zusammen:

	Kristalltheorie (LE CHATELIER)	Kolloidtheorie (MICHAELIS)
1. Periode	Lösungsvorgang von Klinkerbestandteilen → Hydrolyse und Hydratation, Entstehung einer an Hydraten übersättigten Lösung	Bildung einer kolloidalen Grundmasse aus Ca-Silicathydraten, Ca-Aluminathydraten und Ca-Ferrithydraten → Gelbildung
2. Periode	Auskristallisation verfilzender, nadelförmiger Kristalle aus der übersättigten Lösung	Schrumpfung dieser kolloidalen Grundmasse (Hydrogel) infolge innerer Absaugung des Wassers durch noch nicht hydratisierten Zement

Tabelle 5: Klassische Theorien der Zementerhärtung

Der Verlauf der Zementhydratation wird nach der dabei stattfindenden Wärmeentwicklung in fünf Stadien eingeteilt:

- Stadium I: Induktionsperiode 0 – 15 Minuten nach dem Anmischen mit Wasser
- Stadium II: Dormante Periode 1,5 – 2 Stunden (plastischer Zustand)
- Stadium III: Akzelerationsperiode 2 – 5 Stunden
- Stadium IV: Retardationsperiode 5 – 18 Stunden (Erhärtung)
- Stadium V: Finalperiode 1 Tag – 6 Monate

Die Wärmeentwicklung kann mit dem Hydratationsverlauf der einzelnen Klinkerphasen in Verbindung gebracht werden. Abbildung 14 zeigt die Wärmeentwicklung von reinem C_3S sowie eines Portlandzementes während der Hydratation.

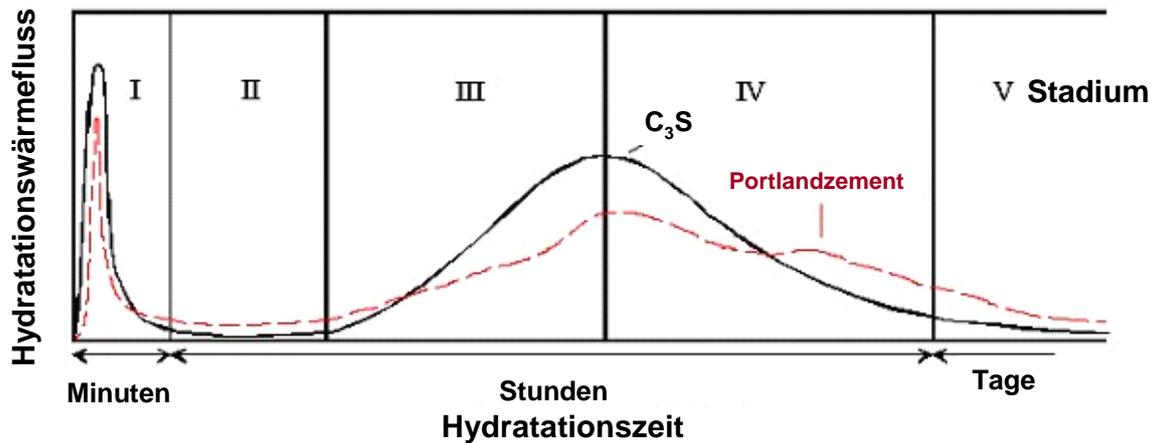


Abbildung 14: Reaktionsablauf und Hydratationsstadien der reinen Klinkerphase C_3S und von Portlandzement [28]

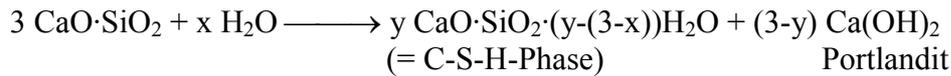
In den folgenden Kapiteln sind die Hydratationsreaktionen der vier Hauptklinkerphasen (Alit, Belit, Aluminat und Ferrit) näher beschrieben. Besonders wichtig sind die Hydratationsreaktionen von Alit (C_3S) und Aluminat (C_3A). Belit (C_2S) reagiert langsamer, aber gleichartig wie Alit. Ferrit (C_4AF) ist ohne erhebliche Bedeutung.

2.2.1. Hydratation der Silikate (Ca_3SiO_5 ; Ca_2SiO_4)

Calciumsilikate bilden verschiedene Hydratationsprodukte der allgemeinen Zusammensetzung C_xSH_y . Die Zusammensetzung ist vom Wasser/Zement-(w/z)-Wert abhängig. Allgemein wird deshalb für die Hydratationsprodukte der Calciumsilikate die Bezeichnung C-S-H-Phasen benutzt. Diese Schreibweise soll verdeutlichen, dass die Stöchiometrie der Hydratphasen variieren kann.

Bei der Reaktion von Alit (C_3S) mit Wasser entstehen kalkärmere Calciumsilikathydrate (C-S-H-Phasen) bei gleichzeitiger Freisetzung von Calciumhydroxid. Generell gilt, je höher der w/z-Wert, umso kalkärmer ist das gebildete Calciumsilikathydrat. Mögliche Reaktionsprodukte sind $C_6S_2H_3$, $C_2S_3H_2$, C_2SH oder $C_3S_2H_3$. Letzteres entsteht bei einem w/z-Wert von 0,45. Die Calciumsilikathydrate sind meist sehr feinkristallin und röntgenamorph. Die C-S-H-Phasenbildung lässt sich deshalb röntgenographisch nicht direkt verfolgen. Indirekt lässt sich die Hydratation über den Verbrauch an C_3S , der eine Abnahme der C_3S -Signale im Röntgendiffraktogramm bedingt, verfolgen.

Die Hydratation von C_3S lässt sich allgemein mit **Gleichung 1** beschreiben:



Gleichung 1: Reaktion von C_3S mit Wasser [1]

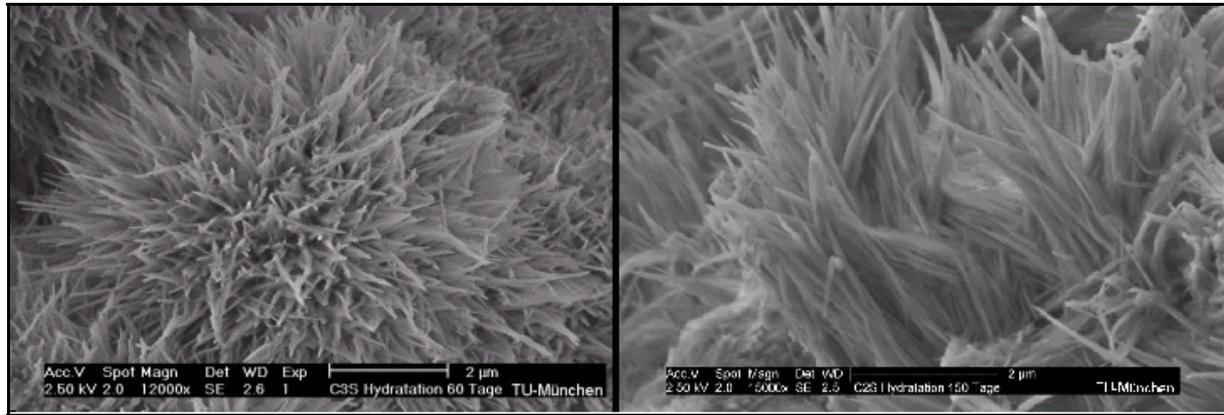


Abbildung 15: ESEM-Aufnahmen zur Hydratation der silikatischen Phasen; links: C_3S , 60 d hydratisiert; rechts: C_2S , 150 d hydratisiert [1].

Stadium	Reaktionskinetik	Chemische Prozesse	Einfluss auf die Betoneigenschaften
I. Anfangshydrolyse	Chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Hydrolyse, Inlösengehen von Ionen	Anstieg des pH-Wertes der wässrigen Lösung auf > 12
II. Dormante Periode	Keimbildungskontrollierte, langsame Reaktion	Kontinuierliche Lösung von Ionen	Bestimmt das erste Ansteifen
III. Akzelerationsperiode	Chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Bildung von Hydratationsprodukten	Bestimmt das späte Ansteifen und die Erstarrungsentwicklung
IV. Retardationsperiode	Chemisch und diffusionskontrollierte Reaktion	Kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten	Bestimmt die Frühfestigkeitsentwicklung
V. Finalperiode	Diffusionskontrollierte Reaktion	Langsame Bildung von Hydratationsprodukten	Bestimmt die Endfestigkeitsentwicklung

Tabelle 6: Die 5 Stadien der Hydratation von C_3S [8]

Bei den Hydratationsprodukten aus C_3S handelt es sich demnach nicht um klar definierte chemische Verbindungen, sondern um Phasen mit schwankender chemischer Zusammensetzung.

Als Grenzfälle können die Minerale 1,4 nm Tobermorit ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_9$, benannt nach der schottischen Ortschaft Tobermory) und Jennit ($\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$) angesehen werden. Tobermorit ist ein natürliches Mineral, welches im Gegensatz zum Jennit im Zementstein nicht vorkommt. Es kann synthetisch hergestellt werden und entsteht bei der hydrothermalen Erhärtung von Kalksandstein. Je nach gebundener Wassermenge beträgt der Schichtabstand des Tobermorits

1,4; 1,1 oder 0,9 nm. Der Aufbau von 1,4 nm Tobermorit und Jennit ist in Abbildung 16 dargestellt. Beim calciumärmeren Tobermorit sind zwei Schichten aus SiO_4 -Tetraedern durch Calciumbrücken miteinander verbunden, beim calciumreicheren Jennit sind dagegen die Schichten aus SiO_4 -Tetraedern durch die Endgruppen Ca-OH voneinander getrennt [28].

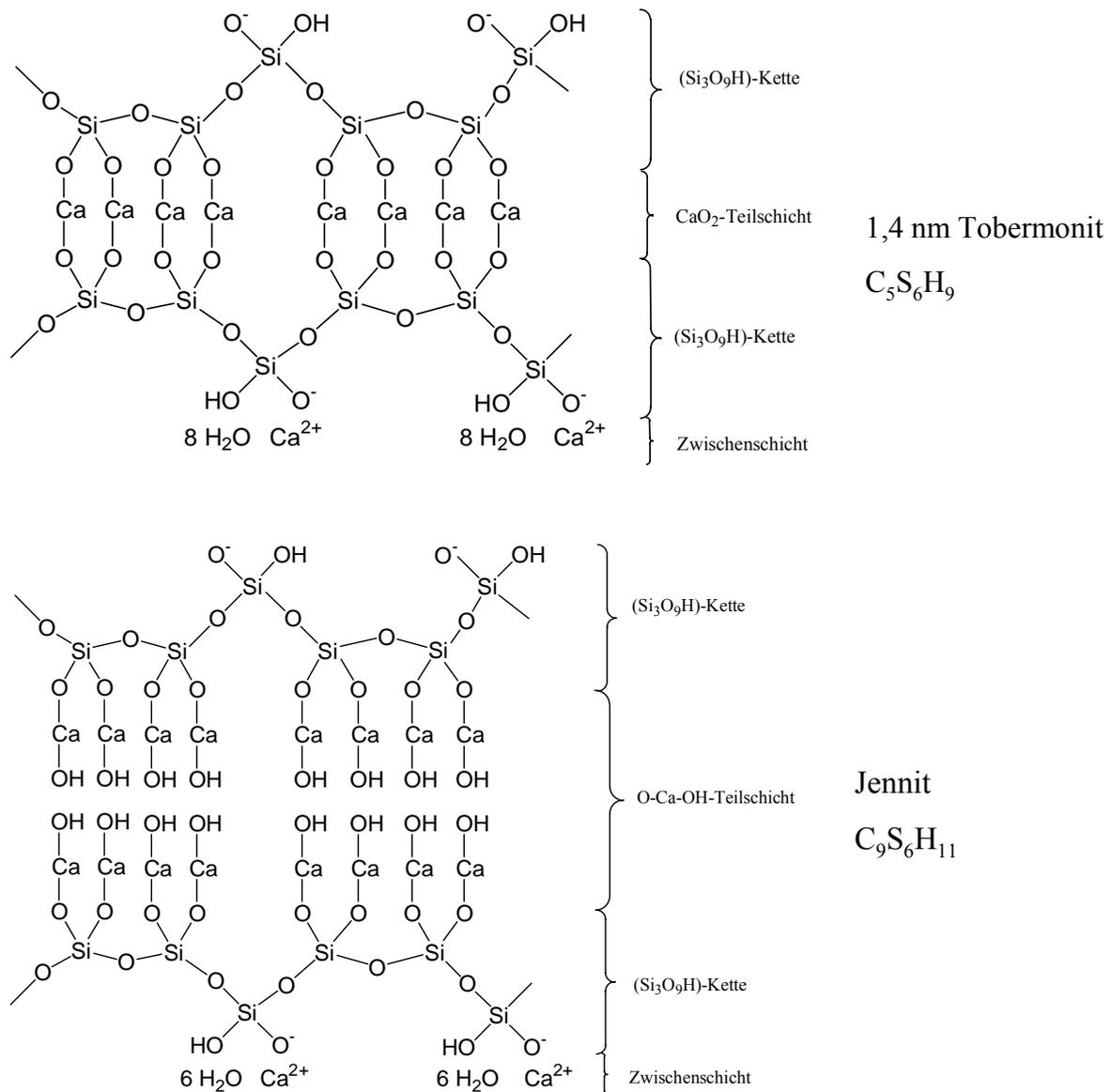


Abbildung 16: Aufbau von 1,4 nm-Tobermorit (oben) und Jennit (unten) [29]

Im Zementstein bilden sich auch andere C-S-H-Phasen, die in der Zusammensetzung zwischen Tobermorit und Jennit liegen. Zu diesen C-S-H-Phasen zählen:

- C_2SH Hillebrandit
- $C_2S_3H_2$ Gyrolith
- $C_3S_3H_2$ Afwillit
- C_4S_3H Foshagit
- C_6S_6H Xonolith

Triebkraft für die Hydratation der silikatischen Phasen C_3S und C_2S ist die Umwandlung in energetisch stabilere Phasen. Dabei können die Gitterstörungen hervorruhenden Fremdionen ausgeschieden werden. Die Umwandlung erfolgt unter fortschreitender Polymerisation der Silikatanionen. Aus den monomeren SiO_4^{4-} -Ionen bilden sich gemäß Abbildung 17 zunächst Dimere und im weiteren Verlauf polymere Silikatstrukturen [29].

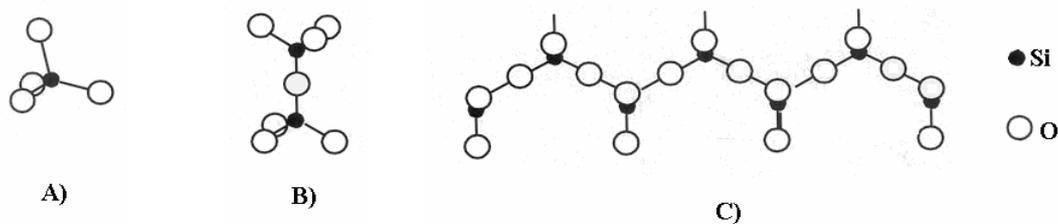


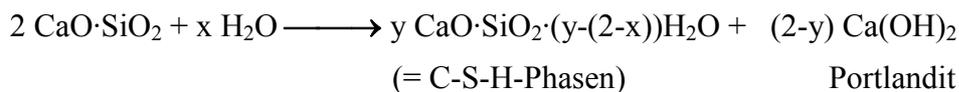
Abbildung 17: a) monomeres Silikat-Anion mit charakteristischer Tetraeder-Struktur; b) Dimeres; c) polymere Silikatketten [8]

In der Literatur werden zwei verschiedene C-S-H-Phasen, die sich im CaO/SiO_2 -Verhältnis sowie in der Form unterscheiden, beschrieben. C-S-H-Phase (I) bzw. C-S-H-Phase (II) entstehen bei CaO/SiO_2 -Verhältnissen von 0,8 – 1,5 bzw. 1,0 – 2,0. Die Phasen sind angeblich plättchenförmig (C-S-H (I)) bzw. faserförmig (C-S-H (II)). Dabei ist eine Abnahme der Kristallinität mit steigendem CaO/SiO_2 -Verhältnis zu verzeichnen [13].

Neueste Untersuchungen mittels ESEM konnten diese früheren Befunde jedoch nicht bestätigen [1]. Stattdessen wurden zuerst kurzfasrige, stumpfnadelige C-S-H-Bündel mit einer Länge von bis zu 300 nm und einem Durchmesser von 50 nm beobachtet. Nach 7 Tagen Hydratation gehen sie in lange, spitznadelige Fasern über (Endlänge bis zu 1,5 μm), deren Spitzen sich ineinander verzahnen (vgl. Abbildung 15). Der „Reißverschlussmechanismus“ der miteinander verfilzten C-S-H-Phasen bedingt die hohe Festigkeit des erhärteten Zementsteins. Der Reaktionsverlauf der C_3S -Hydratation wird wie der von Portlandzement in 5 Stadien mit jeweils unterschiedlichen Wärmeentwicklungen eingeteilt (Tabelle 6).

Die Hydratation von C_2S ist der von C_3S sehr ähnlich. Als Hydratationsprodukte treten ebenfalls C-S-H-Phasen und $Ca(OH)_2$ auf. Da C_2S jedoch weniger CaO enthält als C_3S , entsteht bei der Anfangshydrolyse weniger Calciumhydroxid. Die Reaktion des Dicalciumsilikats ist ebenfalls exotherm, sie ist jedoch deutlich langsamer als die Umsetzung von C_3S mit Wasser.

Die Hydratation von C_2S lässt sich allgemein mit Gleichung 2 beschreiben:



Gleichung 2: Reaktion von C_2S mit Wasser [1]

Die Morphologie der aus β - C_2S gebildeten C-S-H-Phasen ist weitgehend identisch mit derjenigen von C-S-H-Phasen aus C_3S (siehe Abbildung 15, rechts).

2.2.2. Hydratation der Aluminatphase ($Ca_3Al_2O_6$)

Die Hydratation der Aluminatphase ist stark exotherm und die Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch. Das C_3A weist die höchste Hydratationsenthalpie aller Klinkermineralien auf (Tabelle 7).

Bestandteil	Hydratationsenthalpie [kJ/mol]
C_3S	-130
C_2S	-45
C_3A	-242
C_4AF	-208

Tabelle 7: Hydratationsenthalpien der Klinkerphasen [8]

Hydratation ohne Sulfatbeteiligung:

Die Reaktion von C_3A mit Wasser führt in einer spontanen Reaktion zu Calciumaluminat-Hydraten (C-A-H). Die Hydrate C_2AH_8 und C_4AH_{13} entstehen bei dieser Reaktion als Zwischenstufen. Sie bilden dünntafelige Kristalle, die sehr schnell den wassergefüllten

Porenraum durch ein kartenhausähnliches Gefüge verbrücken (Abbildung 18a). Die Reaktion ist so schnell, dass sie bei Zementen ohne Erstarrungsregler zum sofortigen Erstarren führt. Ein derartiger Zement ist kaum verarbeitbar („Löffelbinder“) und für übliche Bauanwendungen nicht geeignet.

Das calciumreichere Aluminathydrat C_4AH_{13} bildet sich in Gegenwart von Calciumhydroxid. Aus den dünntafeligen C-A-H-Phasen entstehen nach Tagen bis Wochen kompaktere, kubische C_3AH_6 -Kristalle, der sog. Katoit. Trotz gleicher Kristallstruktur tritt Katoit in unterschiedlichen Kristallformen auf (siehe Abbildung 18b bis Abbildung 18d).

C_3A existiert in einer kubischen und einer orthorhombischen Modifikation. Die Reaktion von kubischem C_3A mit Wasser verläuft deutlich schneller als die von orthorhombischem C_3A . Kubisches C_3A reagiert mit Wasser ohne Sulfat über C_4AH_{13} zu schichtenförmig aufgebautem C_3AH_6 ($Ca_3Al_2(OH)_{12}$). Orthorhombisches C_3A hingegen reagiert ohne Sulfat über C_2AH_8 zu C_3AH_6 [13] [30]. Der langsamere Hydratationsverlauf von orthorhombischem C_3A kann mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie verfolgt werden [31]. Die unterschiedliche Reaktivität von kubischem und orthorhombischen C_3A beruht auf einer unterschiedlichen Dotierung des C_3A mit Alkalioxiden wie Na_2O und K_2O . Mit steigender Na_2O -Dotierung findet eine Änderung der Modifikation von kubisch zu orthorhombisch statt. Die Alkalien belegen Zwischengitterplätze, wodurch das Wasser viel langsamer in das dichtere Kristallgitter eindringen kann. Somit verläuft die Hydratation von orthorhombischem C_3A langsamer.

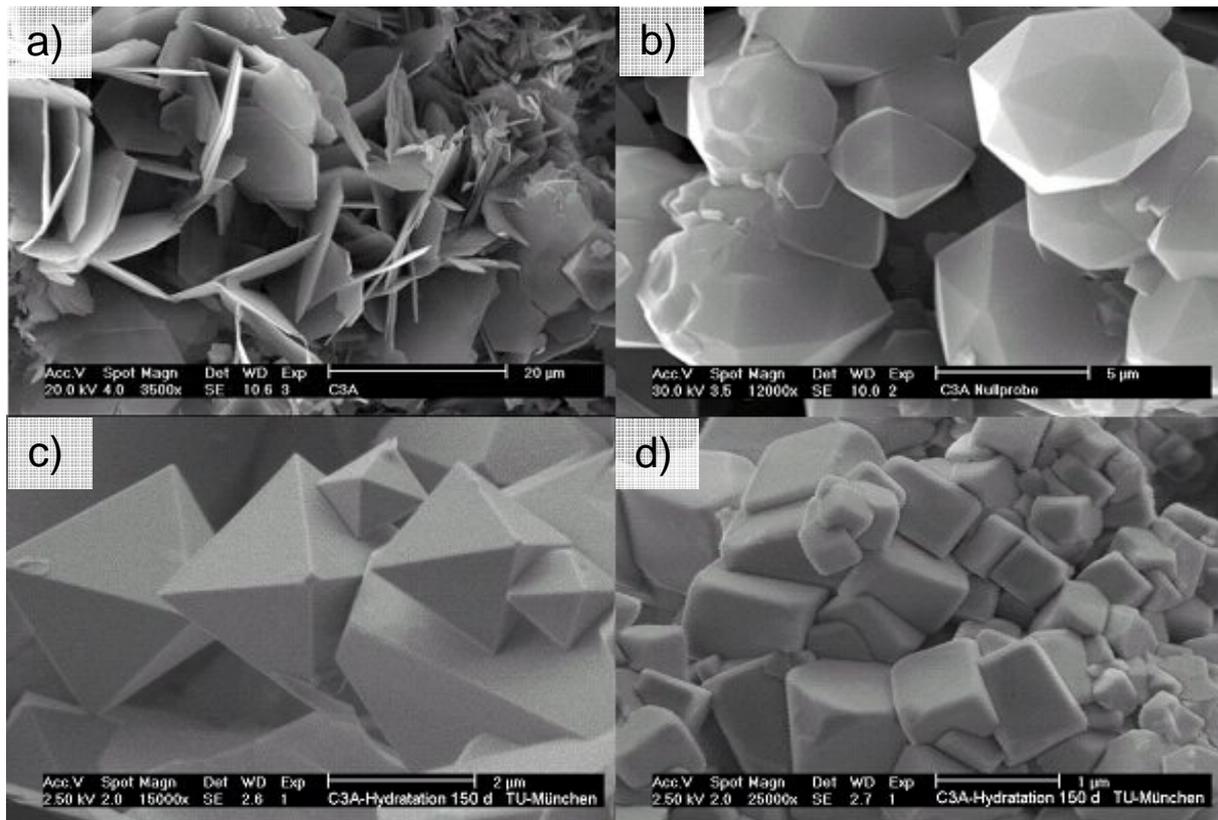
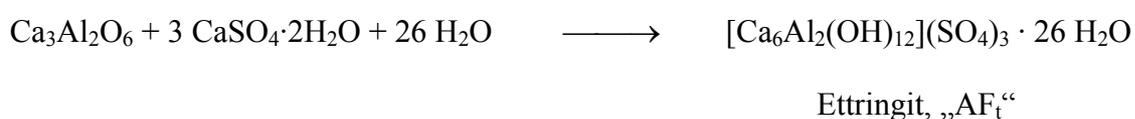


Abbildung 18: ESEM-Aufnahmen der C_3A -Hydratation ohne Sulfat: a) dünntafelige C-A-H-Zwischenprodukte nach 28 d, Durchmesser ca. 50 nm (oben links); b) C_3AH_6 -Kristalle nach 28 d (oben rechts) c) oktaedrische C_3AH_6 -Kristalle (unten links) und d) kubische C_3AH_6 -Kristalle (unten rechts), jeweils nach 150 d Hydratation [1]

Hydratation mit Sulfatbeteiligung:

Um die spontane Erstarrung von C_3A mit Wasser zu verhindern, wird dem Zement ein sog. Erstarrungs- bzw. Abbinderegler zugesetzt. Als Erstarrungsregler wird meist Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) oder Calciumsulfat-Halbhydrat eingesetzt. Die Einsatzmenge des Erstarrungsreglers ist abhängig von der Klinkerreaktivität. In Abhängigkeit von der Sulfatmenge finden unterschiedliche Reaktionen von C_3A ($Ca_3Al_2O_6$) mit Wasser statt. Bei einem hohen $CaSO_4$ -Gehalt reagiert C_3A mit Wasser und $CaSO_4$ unter Bildung von Ettringit (siehe Gleichung 3).

Hohe Sulfat-Konzentration:



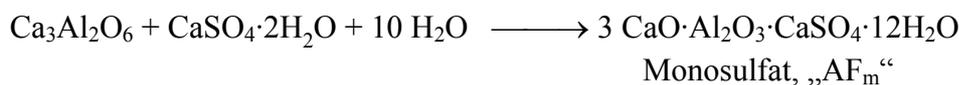
Gleichung 3: Hydratation von C_3A bei hoher Sulfat-Konzentration [1]

Ein Mol Ettringit enthält 3 Mole CaSO_4 , weshalb es auch als Trisulfat bezeichnet wird. Kristallstruktur und einige Eigenschaften von Ettringit sind in Kapitel 2.3.1 näher beschrieben.

C_3A existiert in einer hydraulisch aktiveren, kubischen Modifikation und einer weniger reaktiven, orthorhombischen Modifikation. Für die Ettringit-Bildung aus dem C_3A eines Zements bedeutet dies, dass kubisches C_3A schnell und viel Ettringit bereits zu Beginn der Hydratation bildet. Dieses Verhalten bedingt, dass sich anfänglich ein sehr hoher Fließmittelverbrauch ergibt. Bei orthorhombischen C_3A bildet sich Ettringit zunächst langsamer, jedoch über einen längeren Zeitraum. Zur Verflüssigung von Zementen mit orthorhombischem C_3A ist deshalb ein Fließmittel notwendig, das über einen längeren Zeitraum adsorbiert.

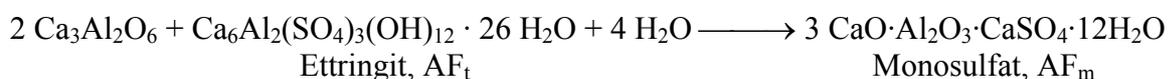
Niedrige Sulfat-Konzentration:

Ist in der Reaktionsmischung nur wenig Sulfat vorhanden, bzw. kann dieses durch eine geringe Lösungsgeschwindigkeit nur langsam zur Verfügung gestellt werden, führt die Reaktion von C_3A mit Sulfat zum „Monosulfat“, das auch als „ AF_m -Phase“ bezeichnet wird (Gleichung 4). Die Bildung von Monosulfat kann ebenso bei einem lokalen Mangel an Sulfat erfolgen.



Gleichung 4: Hydratation von C_3A bei niedriger Sulfat-Konzentration [1]

Im weiteren Verlauf der Zementhydratation sinkt der Sulfat-Gehalt durch zunehmenden Einbau in Ettringit immer weiter ab. Ettringit ist jedoch nur bei Sulfat-Konzentrationen $> 2,35$ mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ stabil. Bei Unterschreiten dieser Konzentration im Porenwasser wird Ettringit instabil und wandelt sich gemäß Gleichung 5 mit restlichem C_3A und Wasser in Monosulfat um. Dies bedeutet, dass die Konzentration des Ettringits im Laufe der Hydratation ein Maximum durchläuft und später wieder abnimmt; mit dieser Verminderung der Ettringitkonzentration geht eine steigende Konzentration an Monosulfat einher.



Gleichung 5: Reaktion von C_3A mit Ettringit zu Monosulfat [1]

Die Reaktion von C_3A mit Wasser in Gegenwart von Sulfat tritt innerhalb weniger Minuten ein. Der gebildete primäre Ettringit verbrückt im Gegensatz zu den Calcium-Aluminat-Hydraten (C-A-H-Phasen) den Porenraum nicht. Es entstehen vielmehr gedrungene, sehr kurzstängelige Ettringitkristalle (bis 500 nm), welche die Oberfläche des C_3A bzw. des Zementkorns bedecken. Durch diese „Passivierung“ kommt es zu einer Verlängerung des Zeitraums, innerhalb dessen die Verarbeitbarkeit gewährleistet werden kann. Die Passivierung ist nicht dauerhaft und die Oberfläche ist teilweise durchlässig für Wasser und Sulfat-Ionen. Der weitere Hydratationsfortschritt ist somit diffusionsgesteuert. An der Grenzfläche C_3A /Ettringit kommt es deshalb langsam zu einer weiteren Ettringitbildung, die durch den Kristallisationsdruck zum Absprennen der äußeren Ettringithülle führt. Durch diesen Vorgang und einer parallel dazu stattfindenden Rekristallisation von kurz- zu langstieligem Ettringit (Länge bis 2,5 μm) mit gut ausgebildeten Kristallen kommt es zu einer verstärkten Umsetzung von C_3A . Es stellt sich häufig ein Gleichgewicht zwischen Ettringit, Monosulfat und Calciumsulfat· $n\text{H}_2\text{O}$ ein. Je nach dem Verhältnis $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} / C_3A$ können dabei die in Tabelle 8 aufgeführten Hydratationsprodukte erwartet werden [1].

Verhältnis $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} / C_3A$	Hydratationsprodukt
> 3	Ettringit und freier Gips
3,0	Ettringit
1,0-3,0	Ettringit und Monosulfat
1,0	Monosulfat
< 1,0	Monosulfat und C_4AH_{13} , C_2AH_8
0	C_3AH_6

Tabelle 8: Zu erwartende C_3A -Hydratationsprodukte bei unterschiedlichen $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} / C_3A$ -Verhältnissen

Der zeitliche Verlauf der Ettringitbildung sowie Größe und Habitus der Kristalle kann durch bauchemische Zusatzmittel wie Fließmittel stark beeinflusst werden. Dies ist von erheblicher Bedeutung für die Verarbeitbarkeit eines Mörtels oder Betons. Hochaufgelöste Aufnahmen zeigen zudem, dass Ettringitkristalle häufig polysynthetisch verzwilligt oder hohl sind (Abbildung 19).

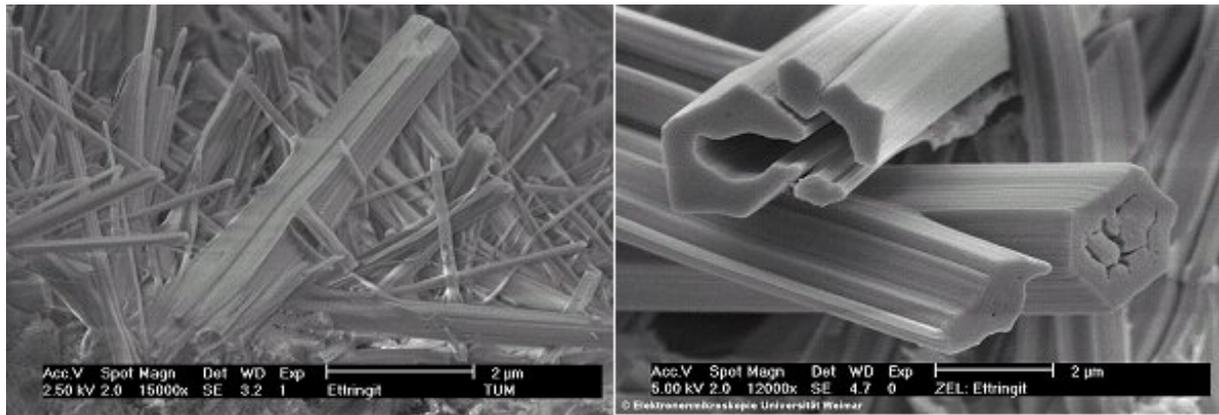


Abbildung 19: Ettringit, polysynthetisch verzwilligt (links)[32] und hohl (rechts)[8]

2.2.3. Hydratation der Ferritphase ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$)

Die Hydratation von C_4AF ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$) ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Reines C_4AF reagiert schnell mit Wasser, C_4AF im Zement ist jedoch relativ träge. In der Literatur werden zwei Modelle zur C_4AF -Hydratation beschrieben, die im Folgenden kurz erläutert werden.

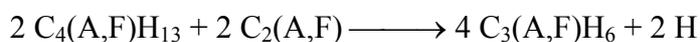
Modell nach TAYLOR [25] [28] [29]:

Bei Abwesenheit eines Sulfatträgers laufen folgende Reaktionen ab:



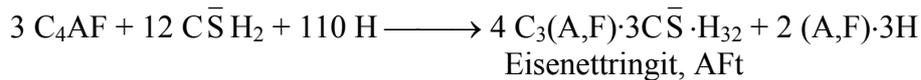
Gleichung 6: Anfängliche Hydratation von C_4AF ohne Sulfatträger

Die instabilen Zwischenprodukte wandeln sich gemäß Gleichung 7 in eine lamellare Phase um:

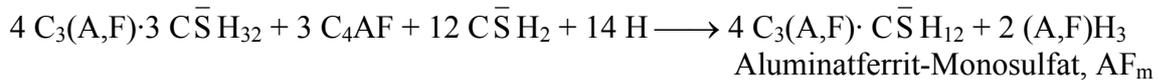


Gleichung 7: Hydratation der Zwischenprodukte von C_4AF ohne Sulfatträger

In Gegenwart eines Sulfatträgers bilden sich während der Hydratation gemäß Gleichung 8 zunächst Eisenettringit (Aluminatferrit-Trisulfat, AF_t) und ggf. später (je nach Sulfat-Angebot) Aluminatferrit-Monosulfat (AF_m) (vgl. Gleichung 9):



Gleichung 8: Hydratation von C₄AF mit Sulfatträger zu Eisenettringit



Gleichung 9: Hydratation von Eisenettringit zu Eisenmonosulfat

Modell nach STARK [8]:

Nach diesem Modell wird die relativ langsame Reaktion des C₄AF durch eine Auslaugung des Aluminiums aus den C₄AF-Körnern erklärt. Das auf diese Weise in Lösung gelangte Aluminat reagiert wie reines C₃A mit Sulfat zu Ettringit. Es entstehen Al-verarmte und dadurch Fe-reiche C₄AF-Körner, die im Gefüge auch nach längerer Zeit noch sichtbar sind. Da die Auslaugung relativ langsam erfolgt, der Sulfat-Träger jedoch meist schnell in Lösung geht, kann es zur vorübergehenden Bildung von sekundärem Gips im Gefüge des Zementsteins kommen. Dieser Gips verschwindet wieder, sobald weiteres Sulfat für die Ettringitbildung des ausgelaugten Aluminats benötigt wird. Im Ergebnis führt die Hydratation des C₄AF zunächst zur Bildung von Fe-freiem Ettringit, der sich später in Monosulfat und sekundären Gips umwandelt. Gestützt wird dieses Modell u.a. dadurch, dass – entgegen der Vorstellung von TAYLOR – kein Eisenhydroxid als Hydratationsprodukt zu finden ist. Zur vollständigen Klärung der C₄AF-Hydratation sind zweifellos weitere Untersuchungen nötig.

2.2.4. *Hydratation des Zementkorns*

Bei der Hydratation von Zement laufen alle zuvor für die einzelnen Klinkerphasen beschriebenen Vorgänge in unterschiedlichem Umfang teils zeitgleich und teils zeitversetzt ab. Während der Hydratation nimmt der Gehalt an Klinkerphasen im Reaktionsgemisch unabhängig voneinander ab und es bilden sich Hydratphasen, die teilweise metastabil sind und sich im weiteren Verlauf der Hydratation in die thermodynamisch stabilste Hydratphase umwandeln. Während des Hydratationsverlaufes kommt es weiterhin zu Umkristallisationen, bei denen sich die Morphologie der Hydratationsprodukte ohne weitere Reaktion verändert.

Für die Zementhydratation existieren zwei verschiedene Modelle:

Modell nach LOCHER, RICHARTZ und SPRUNG[33]:

Nach dieser Vorstellung (siehe Abbildung 20) reagiert gleich nach dem Zutritt von Wasser ein kleiner Teil (ca. 10 %) des im Zement enthaltenen Aluminats (C_3A). Auch die Hydratation des Alits (C_3S) beginnt mit einer Anfangsreaktion, bei der etwa 1 bis 2 M.-% des Alits umgesetzt wird. Als Produkte der primären Reaktion der Calciumsilikate (C_3S , C_2S) und der Aluminatphase (C_3A) bilden sich somit Calciumhydroxid und Ettringit in geringem Umfang. Nach der ersten Reaktion (=Induktionsperiode) findet während der nachfolgenden dormanten Periode, für die eine niedrige Wärmeentwicklung charakteristisch ist, nur ein sehr geringer Umsatz der Klinkerphasen Alit und Aluminat statt. Dennoch sind nach etwa ein bis zwei Stunden auch Calcium-Silikat-Hydrate (C-S-H-Phasen) nachweisbar. Aus Aluminat und dem Sulfatträger entsteht Ettringit, der zunächst gelförmig und damit röntgenamorph ist, und später durch Rekristallisation im Verlauf mehrerer Stunden besser kristallisierte Nadeln ausbildet, die mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden können und unter dem ESEM-Gerät gut zu erkennen sind. Die Konzentration der C-S-H-Phasen steigt dann im weiteren Verlauf kontinuierlich an, womit ein Anstieg der Konzentration von Calciumhydroxid sowie eine Verminderung des Porenraums verbunden sind. Die Ettringitkonzentration erreicht nach mehreren Stunden ihr Maximum. Der fallende Sulfatgehalt bewirkt indes eine Konzentrationsabnahme des Ettringits; gleichzeitig steigt die Menge des gebildeten Monosulfats an. Die Hydratation der Ferritphase setzt erst sehr spät ein [13][33][34].

Der untere Abschnitt von Abbildung 20 zeigt die Gefügeentwicklung. Die Zementkörner sind zu Beginn der Hydratation frei gegeneinander beweglich. Nimmt die Größe der kristallinen Reaktionsprodukte auf der Zementkornoberfläche zu und wird das Wasser bei der Hydratation zunehmend verbraucht, erstarrt der Zement. Das zunächst labile Gefüge wandelt sich in ein stabiles Gefüge um.

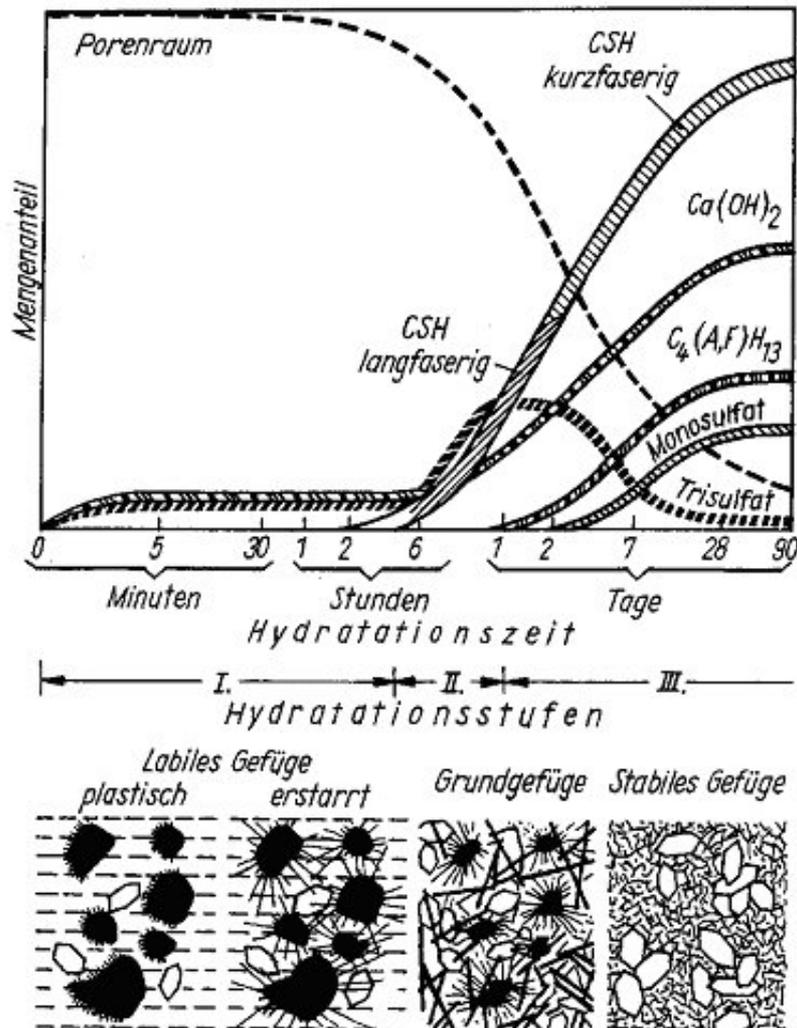


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Zementhydratation in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer nach LOCHER, RICHARTZ und SPRUNG[33]

Modell nach STARK [35][36][37][38]:

Das Modell der Zementhydratation nach STARK (siehe Abbildung 21) erweitert und relativiert das Modell nach LOCHER, RICHARTZ und SPRUNG um folgende Punkte:

- Vorübergehende Bildung der metastabilen Mineralphase Syngenit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) aus dem Sulfatträger und Kalium, welches insbesondere als K_2O in das Aluminat (C_3A) eingebaut ist oder als leicht lösliches K_2SO_4 vorliegt. Erste Syngenitkristalle sind bereits wenige Minuten nach der Wasserzugabe sichtbar. Nach 4-6 h verschwindet Syngenit wieder, es entsteht sekundärer Gips, der zu einer verstärkten Ettringitbildung führt. Das Kalium aus dem Syngenit geht als Kaliumsulfat in die Porenlösung. Die Syngenitbildung beruht indes auf der Verwendung stark Kalium-haltiger Tone im Rohmehl mitteleuropäischer und vor allem süddeutscher

Zemente. In japanischen oder amerikanischen Zementen ist deshalb praktisch keine Syngenitbildung zu beobachten.

- C-S-H-Phasen sind zunächst stumpfnadelig (Länge bis 300 nm) und wandeln sich nach einigen Tagen in spitznadelige Phasen (Länge bis 1,5 μm) um. Die bisherige Vorstellung, nach der sich anfänglich gebildetes, langfaseriges C-S-H in kurzfasriges umwandelt (s. 2.2.1), konnte anhand der ESEM-Bilder nicht bestätigt werden.

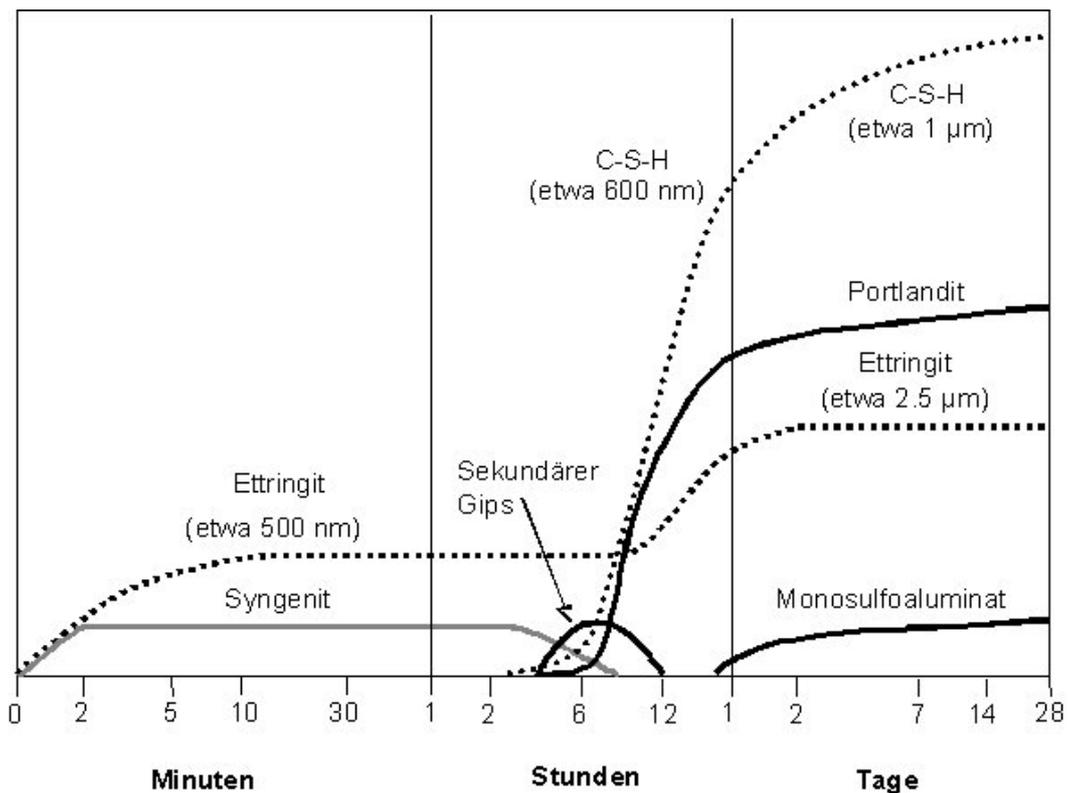


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Zementhydratation in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer nach STARK[8]

SCRIVENER entwickelte ein Schema (Abbildung 22), das die Hydratationsvorgänge auf der Oberfläche und im Inneren des Zementkorns zeigt [39].

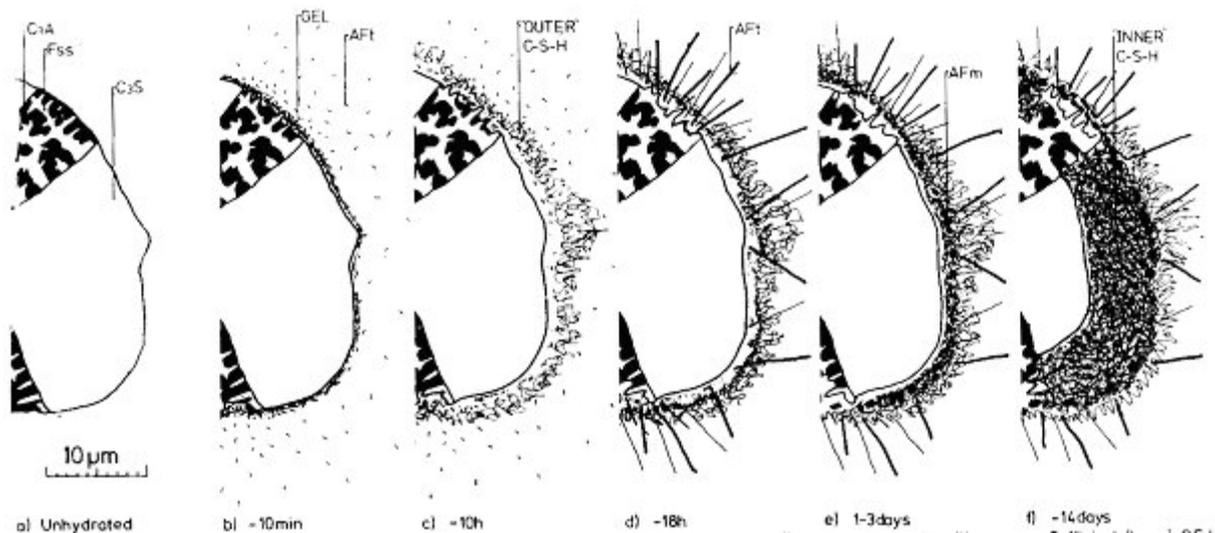


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Hydratation eines Zementkorns nach SCRIVENER[39]

- Zu Beginn ist ein Zementkorn mit den verschiedenen Klinkerphasen zu sehen.
- Nach 10 Minuten hat ein Teil des C_3A mit Wasser reagiert; auf der Kornoberfläche entstehen erste Hydrate in Form amorpher, aluminatreicher Kolloidteilchen (früher „Zementgel“ genannt); nach dem Auflösen von $CaSO_4 \cdot nH_2O$ bilden sich Keime von Ettringit („primärer“ Ettringit) in der Porenlösung und auf der Kornoberfläche
- Nach etwa 10 Stunden hat die Reaktion des C_3S zu einem äußeren Überzug mit C-S-H-Phasen geführt.
- Nach ca. 18 Stunden haben sich lange Ettringitnadeln aufgrund von Rekristallisationsprozessen und aus Neubildungen formiert; die C_3S -Hydratation beginnt, diffusionsgesteuert in die inneren Zonen des Korns fortzuschreiten.
- Nach 1 – 3 Tagen reagiert Ettringit mit C_3A unter Bildung von Monosulfat.
- Nach ca. 2 Wochen ist die Hydratation der silikatischen Phasen auch im Inneren des Korns deutlich fortgeschritten. Da die Bildung der C-S-H-Phasen im Inneren diffusionsgesteuert ist, ist sie erst nach Monaten und bei gröberen Zementen nach Jahren abgeschlossen. Anhand von Dünnschliffen lässt sich gut erkennen, wie weit die Hydratation im Inneren eines Zementkorns fortgeschritten ist.

Neben den Hydratationsreaktionen in den Hauptklinkerphasen ist der Gehalt an ungebundenem CaO und MgO für die Erstarrungsvorgänge von großer Bedeutung. Beide Verbindungen reagieren mit Wasser zu den jeweiligen Hydroxiden. Ungebundenes CaO und MgO reagieren äußerst träge mit Wasser. Diese Reaktion findet erst nach dem Erstarren statt

und ist mit einer Volumenzunahme verbunden. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden diese Vorgänge als Kalk- bzw. Magnesiatreiben bezeichnet, die zu erheblichen Bauschäden führen können.

2.2.5. *Regelung des Abbindeverhaltens*

Als Regler für das Abbindeverhalten des Zements werden insbesondere $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen verwendet, die exakt auf den jeweiligen Zement bzw. C_3A -Gehalt abgestimmt sein müssen.

Abbildung 23 zeigt schematisch die Gefügeentwicklung beim Erstarren von Portlandzement in Abhängigkeit von der Reaktionsfähigkeit des C_3A und des Sulfatangebots [33].

In Abbildung 24 sind ESEM-Aufnahmen von hydratisierendem Portlandzement mit unterschiedlich auf die Klinkerphasenreaktivität abgestimmter Calciumsulfat-Dosierung dargestellt. Ist während der Hydratation zu wenig lösliches Sulfat vorhanden, bilden sich dünntafelige C-A-H-Phasen, die eine Kartenhausstruktur aufweisen (Abbildung 24a); dieser Zement ist ein „Löffelbinder“ und erstarrt sofort nach Wasserzugabe. In Abbildung 24b ist der Einfluss einer optimalen Sulfatdosierung zu sehen. Die Bildung von Ettringit verzögert das Erstarren, der Zement weist eine längere „offene“ Zeit auf und ist gut verarbeitbar (siehe 2.2.2). Bei einer zu hohen Sulfatdosierung wird ebenfalls rasches Ansteifen durch die Bildung von primärem Gips beobachtet (Abbildung 24c).

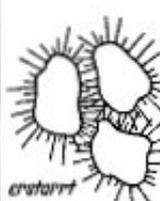
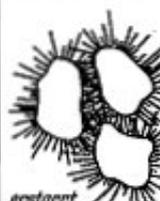
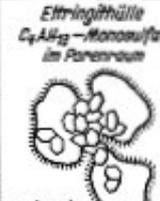
Reaktions- fähigkeit des C_3A	Sulfatangebot in der Lösung	Hydratationszeit		
		10 Minuten	1 Stunde	3 Stunden
		Rekristallisation des Ettringits →		
gering	gering	Ettringithülle  plastisch	 plastisch	 erstarrt
hoch	hoch	Ettringithülle  plastisch	 steif- plastisch	 erstarrt
hoch	gering	Ettringithülle $C_4A_3S_3$ -Monosulfat im Porenraum  erstarrt	 erstarrt	 erstarrt
gering	hoch	Ettringithülle sek. Gips im Porenraum  erstarrt	 erstarrt	 erstarrt

Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der Gefügeentwicklung beim Erstarren von Portlandzement in Abhängigkeit von der Reaktionsfähigkeit des C_3A und dem Sulfatangebot [33]



Abbildung 24: Hydratation von Zementen mit auf die Klinkerreaktivität abgestimmter Calciumsulfat-Dosierung (ESEM-Aufnahmen)
 a) Monosulfat-Bildung durch zu geringe Sulfatdosierung;
 b) Ettringit-Bildung bei ausreichendem Sulfatangebot;
 c) Auskristallisation von primärem Gips durch zu hohes Sulfatangebot

2.3. Mineralphasen der frühen Zementhydratation

In den ersten Stunden der Zementhydratation bilden sich Ettringit, Syngenit, Monosulfat, Portlandit und ggf. Gips als kristalline neue Mineralphasen. Sie werden in folgenden näher beschrieben.

2.3.1. Ettringit

Ettringit besitzt die Bruttozusammensetzung $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O}$. Er bildet hexagonal prismatische Kristalle mit meist nadeligem Habitus. Ettringit ist in einem pH-Bereich von 9,0 bis 14,0 und bei einer Sulfatkonzentration von $> 2,35 \text{ mg/l}$ stabil [40]. Abbildung 26 zeigt die Kristallstruktur von Ettringit nach TAYLOR [25]. Ettringit weist einen säulenförmigen Aufbau aus $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern und CaO_8 -Polyedern auf [25]. Die Säulen sind parallel zur c-Achse der hexagonalen Prismen ausgerichtet (Abbildung 25).

Im Ettringit lassen sich drei unterschiedlich koordinierte Wassermoleküle unterscheiden. Jedes Calciumpolyeder bildet ein trigonales Prisma, von dem 4 Ecken mit Wassermolekülen (Symbol „W“ in Abbildung 26) besetzt sind. An 6 Calciumpolyedern sind somit 24 Wassermoleküle gebunden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind allerdings in Abbildung 26 nur 16 der 24 Wassermoleküle dargestellt [41]. Die restlichen 4 Koordinationsstellen besetzen 12 OH-Gruppen, die Calcium und Aluminium verbrücken (Symbol „H“ in Abbildung 26). Die verbleibenden beiden Wassermoleküle befinden sich im Zwischenraum der Säulen. Um den Unterschied im Einbau des Wassers zum Ausdruck zu bringen, wird häufig die Ettringitformel $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ benutzt, die diesen Sachverhalt besser als die Formel mit der Bruttozusammensetzung $([\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O})$ darstellt.

Zwischen den Säulen sind auch die Sulfatanionen eingebaut. Dabei umgeben jeweils 6 SO_4^{2-} -Anionen einen Säulenabschnitt aus 2 $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern und 12 Calciumpolyedern. Zwischen den Sulfatanionen und den Säulen sind zahlreiche Wassermoleküle eingelagert (Abbildung 27).

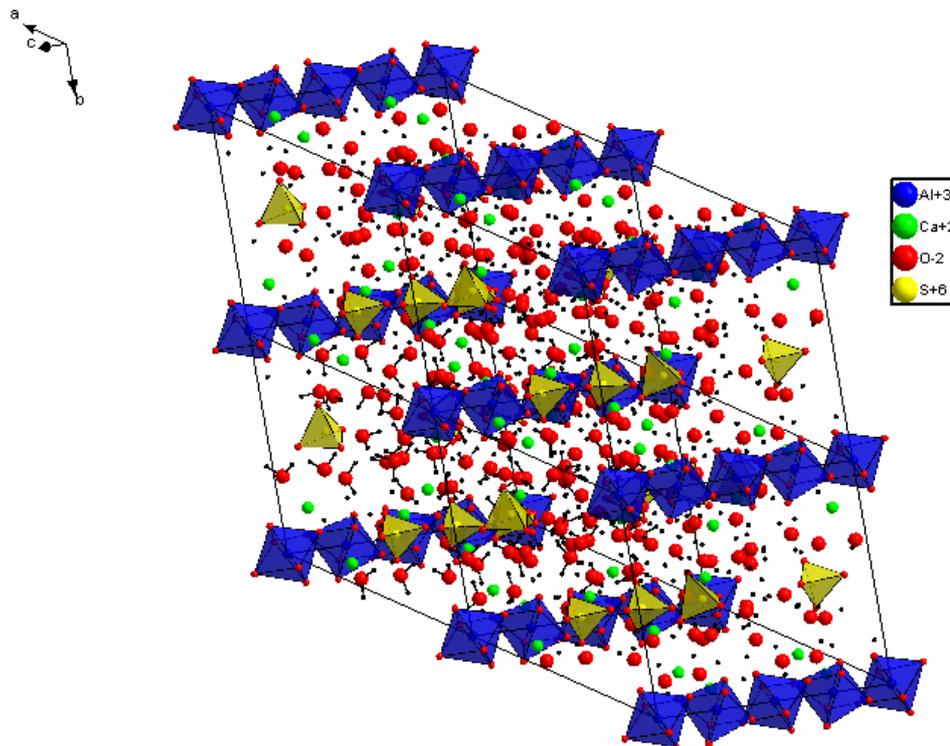


Abbildung 25: Kristallstruktur von Ettringit [42]

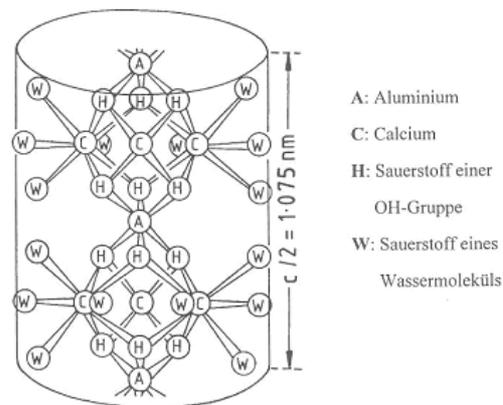


Abbildung 26: Schema der Kristallstruktur von Ettringit [25]

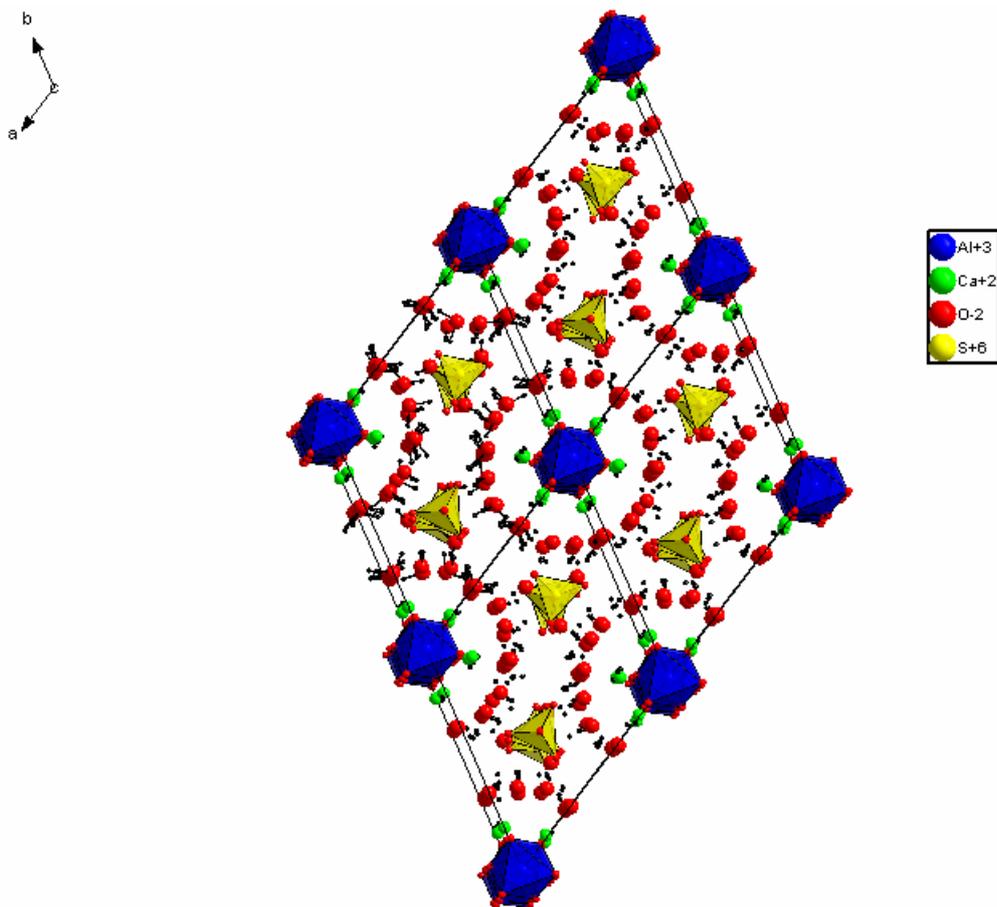


Abbildung 27: Kristallstruktur von Ettringit (Ansicht in Richtung c-Achse) [42]

Ettringit kann synthetisch leicht durch Zusammenfügen stöchiometrischer Mengen von Aluminiumsulfat, Calciumsulfat-Dihydrat und Calciumhydroxid hergestellt werden [40]. Dabei fällt kristalliner Ettringit aus der Lösung aus. Eine alternative Syntheseroute geht von einer Suspension aus Calciumhydroxid und Aluminiumsulfat aus [40]. Variation der Synthesetemperatur und Reaktionszeit haben keinen Einfluss auf die Morphologie des Ettringits [43], wohingegen der pH-Wert einen sehr starken Einfluss ausübt. Bei einem pH-Wert von 9,5 bilden sich zwei unterschiedliche Arten von Ettringitkristallen. Zum einen entstehen sehr dünne, nadelförmige Kristalle, die entlang der c-Achse wachsen. Die hexagonalen Säulen sind bis zu 110 μm lang und das Verhältnis Länge zu Durchmesser (L/D-Wert) liegt bei etwa 20. Mehrere dieser Kristalle bilden faserartige, strahlenförmige Kristallaggregate (Abbildung 28). Daneben kann Ettringit bei diesem pH-Wert relativ dicke nadelige Aggregate nicht idiomorpher Kristalle bilden [43].

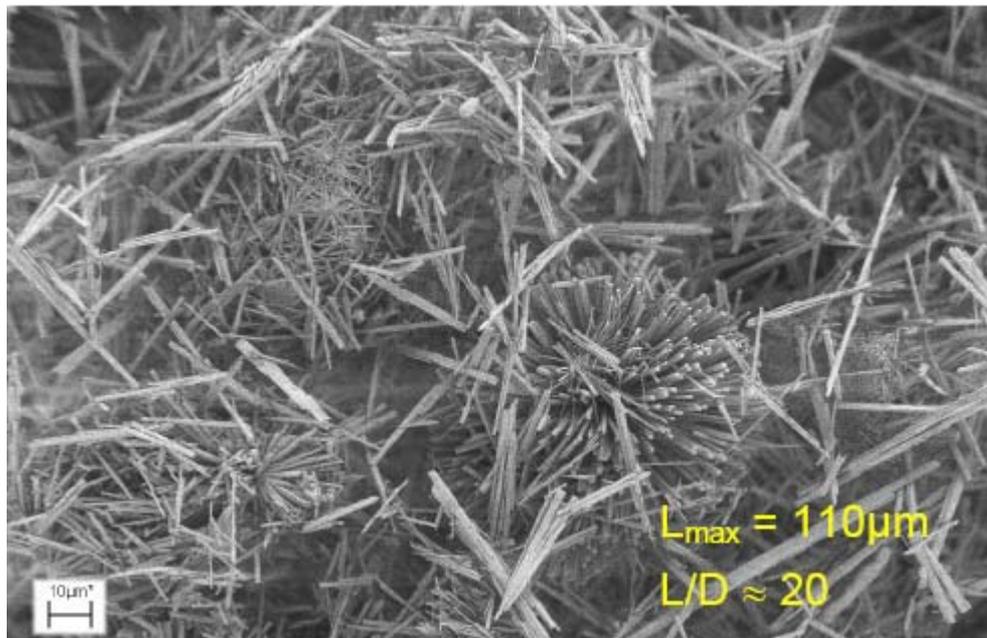


Abbildung 28: REM-Bild von Ettringit, kristallisiert aus wässriger Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei $\text{pH} = 9,5$; $[\text{CaO}] = 14 \text{ mmol/l}$; $[\text{Saccharose}] = 10 \text{ g/l}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 2.3 \text{ mmol/l}$ [43]

Eine Erhöhung des pH-Werts auf 12,5 durch NaOH-Zugabe führt zu prismatisch hexagonalen Kristallen. Diese Kristalle erreichen Längen bis zu 20 μm in Richtung der c-Achse (Abbildung 29, links). Besser erkennbar sind jedoch Aggregate kleinerer Kristalle mit Längen bis 12 μm ($L/D = 4,5$) (Abbildung 29, rechts). Bei den Kristallen sind die $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ -Flächen gut zu erkennen. In einigen Fällen ist auch eine Längsschichtung sichtbar, die einen

Hinweis auf das Zusammenwachsen kleinerer Kristalle in Richtung der c-Achse gibt (Abbildung 29, rechts).

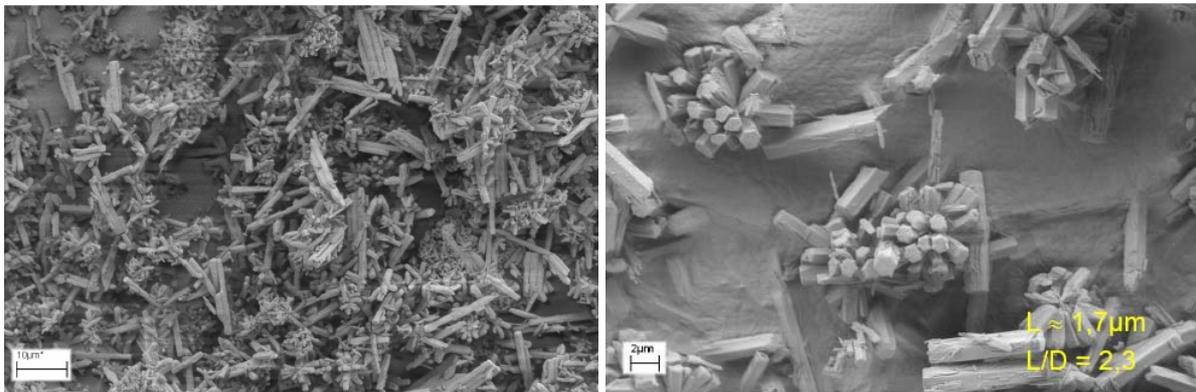


Abbildung 29: REM-Bild von Ettringit, kristallisiert aus wässriger Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bei $\text{pH} = 12,5$; $[\text{CaO}] = 14 \text{ mmol/l}$; $[\text{Saccharose}] = 10 \text{ g/l}$; $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = 2.3 \text{ mmol/l}$ [43]

Neben dem pH-Wert kann auch die Zugabe von anionischen Polymeren einen Einfluss auf die Morphologie der Ettringitkristalle haben. Dieser Zusammenhang wird im Abschnitt 5.8 näher behandelt.

Der Einbau und Austausch von Kationen und Anionen in der Ettringitstruktur ist grundsätzlich möglich und in der Literatur bereits zahlreich beschrieben[44]. Calcium kann durch Blei und Strontium, das Aluminium durch Chrom, Silicium, Titan, Cobalt, Mangan, Eisen, Gallium und Germanium ersetzt werden. Die Sulfatanionen können teilweise, bis vollständig durch CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^- , BO_3^{3-} , CH_3COO^- und $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ersetzt werden. Ein Einbau größerer organischer Anionen wie z.B. von Polymeren wie Polyacrylaten ist in der Literatur nicht beschrieben.

Der Austausch von Kationen und Anionen kann die Morphologie und die Stabilität der Ettringitstruktur verändern. Untersuchungen zum Anionenaustausch von Ettringiten führten zu folgenden Erkenntnissen [45]:

- Der Sulfat-Ettringit ist die stabilste Ettringitform
- Der Wassergehalt in den Kanälen zwischen den Säulen kann je nach Anion schwanken
- Größe und sterischer Anspruch der Anionen bestimmen die Stabilität des Kristalls
- Unter den einwertigen Anionen besitzen nur OH^- und NO_3^- die Fähigkeit, SO_4^{2-} zu ersetzen

Ein SO_4^{2-} -Austausch bzw. Einbau von anionischen Fließmittelmolekülen in die Kristallstruktur von Ettringit wäre zwar grundsätzlich denkbar, ist aufgrund des geringen Platzangebots zwischen den Säulen jedoch nicht ohne weiteres möglich. Die anionischen Polymere müssten die in den Säulenzwischenräumen sitzenden Sulfatanionen und Wassermoleküle ersetzen. Somit dürften Größe und sterische Anordnung der Fließmittelmoleküle einen entscheidenden Einfluss auf den Austausch der Sulfationen haben. Bei den strukturell anders aufgebauten, lamellaren Calciumaluminathydrat-Phasen wurde die Intercalation von NSF-Polykondensat in die Kristallstruktur bereits nachgewiesen [4].

CODY et al. untersuchten den Einfluss einer Vielzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungen auf die Keimbildung und das Kristallwachstum von Ettringit [46]. Dabei wurden anorganische Salze, Carbonsäuren, Borate, Aminosäuren, Zucker, Phosphate und grenzflächenaktive Substanzen wie z.B. Lignosulfonate zu Beginn der Ettringitkristallisation zugegeben. Die untersuchten Verbindungen beeinflussen die Ettringitbildung, indem z.T. weniger Kristalle gebildet werden, weil die Keimbildung ganz oder zum Teil verhindert wird. Außerdem können sich Mineralien wie z.B. Calciumaluminatmonosulfat leichter ausbilden. Einige Verbindungen führen auch zu einer verstärkten Keimbildung wobei eine größere Anzahl an sehr kleinen Ettringitkristallen gebildet wird. Der Einfluss der Verbindungen auf das Kristallwachstum kann durch selektive Adsorption auf bestimmten Kristallflächen erklärt werden, die dadurch in ihrem Wachstum beeinflusst werden. Ettringitkristalle, die in Lösungen ohne Additive gewachsen sind, bestehen aus langen, mäßig breiten, hexagonalen Nadeln (Abbildung 30, links). Carbonsäuren, die über Ca^{2+} -Ionen an der Ettringitkristalloberfläche gebunden bzw. komplexiert werden können (z.B. Zitronen- und Weinsäure), hemmen das Kristallwachstum an diesen Oberflächen. Es werden weniger und kleinere Kristalle gebildet. Andere Carbonsäuren haben keinen Einfluss auf die Ettringitmorphologie, da negativ geladene Hydroxidionen sowie Wassermoleküle die Oberflächenladung zum Teil abschirmen. Von Phosphonaten wurde eine starke Inhibierung der Ettringitkristallbildung beobachtet. Die drastische Verkleinerung der Ettringitkristalle durch Zucker ist aus Abbildung 30 ersichtlich [46].

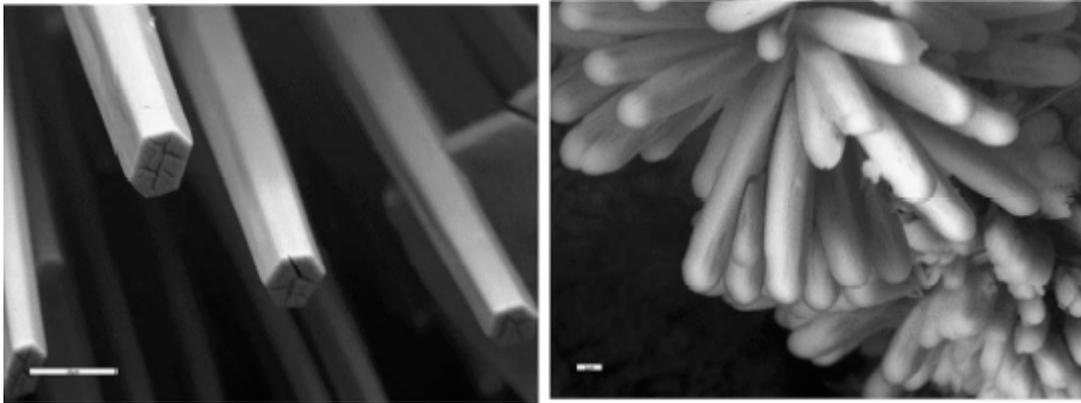


Abbildung 30: Einfluss von Zusatzstoffen auf die Morphologie von Ettringit; links: Ettringit, gewachsen in Lösung ohne Additiv; rechts: kurzstielige Ettringitkristalle, kristallisiert in Anwesenheit von Arabinsäure [46]

2.3.2. Syngenit

Syngenit ist ein Mischkristall mit der Bruttozusammensetzung $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$. Die Kristallstruktur von Syngenit ist dem monoklinen prismatischen Kristallsystem zuzuordnen. Syngenit bildet typische, leistenförmige, sehr dünne Kristalle (vgl. Abbildung 99). Im Kristallgitter von Syngenit sind die Calcium- und Kalium-Atome über die Sauerstoff-Atome der SO_4 -Tetraeder verbrückt (vgl. Abbildung 31). Ein Einbau von anderen Anionen als Sulfat ist nicht bekannt. Kalium kann, bei Erhaltung der Kristallstruktur, durch Ammonium ersetzt werden. Das dadurch entstandene Mineral wird als Koktait $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ bezeichnet [47]. Kalium kann neben dem Ammonium auch durch Natrium ersetzt werden. Dieses Doppelsalz wird als Glauberit $(Na_2SO_4 \cdot CaSO_4)$ bezeichnet. Andere Mischkristallreihen sind durch den Austausch von Calcium möglich. Hierzu zählen: Vanthoffit $(Na_6Mg[SO_4]_3)$, Langbeinit $(K_2Mg_2[SO_4]_3)$, Calciumlangbeinit $(K_2Ca_2[SO_4]_3)$, Leonit $(K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O)$ und Astrakanit $(Na_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O)$.

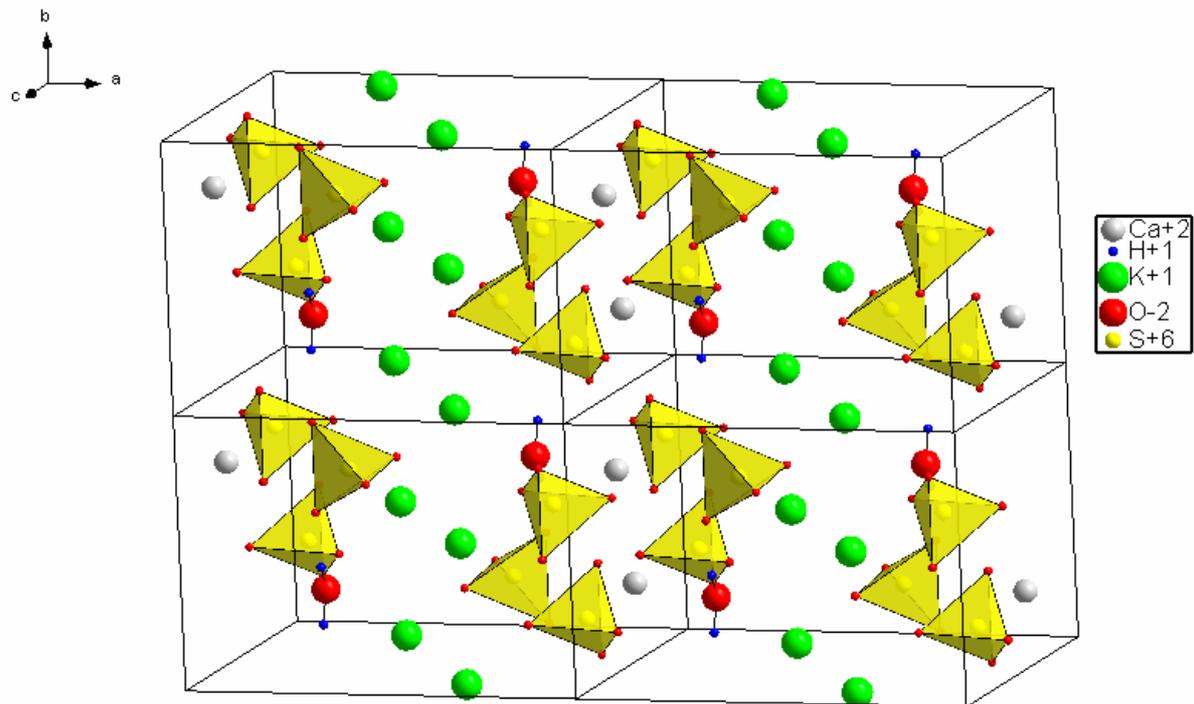


Abbildung 31: vier Elementarzellen von monoklin-prismatischem Syngenit [48]

Ein SO_4^{2-} -Austausch bzw. Einbau anderer Anionen kann strukturbedingt ausgeschlossen werden, da der Syngenit keine schichtförmige Struktur aufweist wie beispielsweise Gips oder Monosulfat. Der Einbau größerer Anionen wäre nur unter grundlegender Änderung der Kristallstruktur von Syngenit möglich. Somit scheidet der Einbau von größeren anionischen Polymeren in die Syngenitstruktur aus. In der Literatur ist ein Einbau von anderen Anionen als Sulfat in die Syngenitstruktur nicht beschrieben.

Syngenit befindet sich mit Gips und dem Pentacalciumkaliumsulfat $[(\text{CaSO}_4)_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ im Gleichgewicht. Abbildung 32 zeigt die jeweiligen Massenverhältnisse von K_2SO_4 zu CaSO_4 und die daraus resultierenden stabilen Bereiche von Gips, Pentacalciumkaliumsulfat und Syngenit. Das Gleichgewicht der jeweiligen stabilen Zonen ist temperaturabhängig.

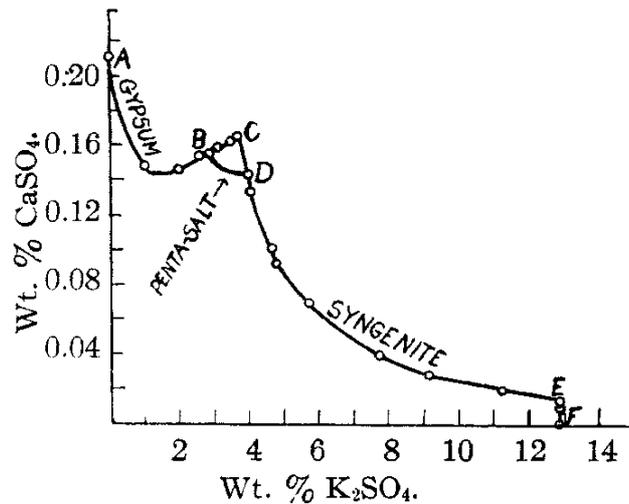


Abbildung 32: Gleichgewichtsisothermen von K_2SO_4 und $CaSO_4$ bei 40 °C [49]

2.3.3. Monosulfat

Monosulfat mit der Bruttozusammensetzung $[Ca_4Al_2(OH)_{12}] \cdot 6 H_2O$ kristallisiert in Form dünner, hexagonaler Plättchen. Neben der Verbindung mit 12 Kristallwassern sind auch Formen mit 14 und 16 Kristallwassern bekannt, die sich durch einen erhöhten Wassereinbau in die Zwischenschicht auszeichnen [50].

Das Kristallgitter besteht zunächst aus Schichten von Kantenverknüpften $Al(OH)_6^-$ (rot) und $Ca(OH)_6$ -Oktaedern (blau) (Abbildung 33 a). In den Zwischenschichten befinden sich Wassermoleküle und SO_4^{2-} -Anionen (Abbildung 33 b).

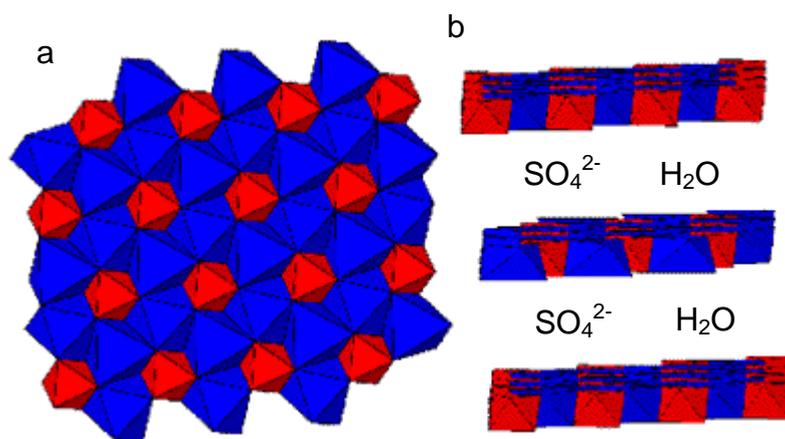


Abbildung 33: Kristallstruktur von Monosulfat [51]

Im Kristallgitter kann das Aluminium sehr leicht gegen Eisen ausgetauscht werden, daher auch der englische Name AF_m (Aluminate-Ferrite-monosubstituted). Strukturell bestehen

keine Unterschiede zwischen der reinen Aluminat-Monophase und der mit teilweise Eisen-Einbau. In der Literatur sind zahlreiche Austauschreaktionen des Sulfats in den Zwischenschichten gegen Carbonat, Chlorid, Hydroxid u.a. beschrieben [52]. Große Anionen bewirken eine Aufweitung des Zwischenschichtabstands.

2.3.4. Portlandit

Die Kristallstruktur von Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ist dem trigonalen Kristallsystem zuzuordnen (Abbildung 34). Portlandit kristallisiert in Form dünner hexagonaler Plättchen. 8 Ca^{2+} -Ionen tragen jeweils zu $1/8$ pro Elementarzelle bei. Somit ergibt sich ein Verhältnis von einem Ca^{2+} -Ion und 2 OH^- -Ionen pro Elementarzelle. Die Struktur von Portlandit ist isostrukturell zu Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

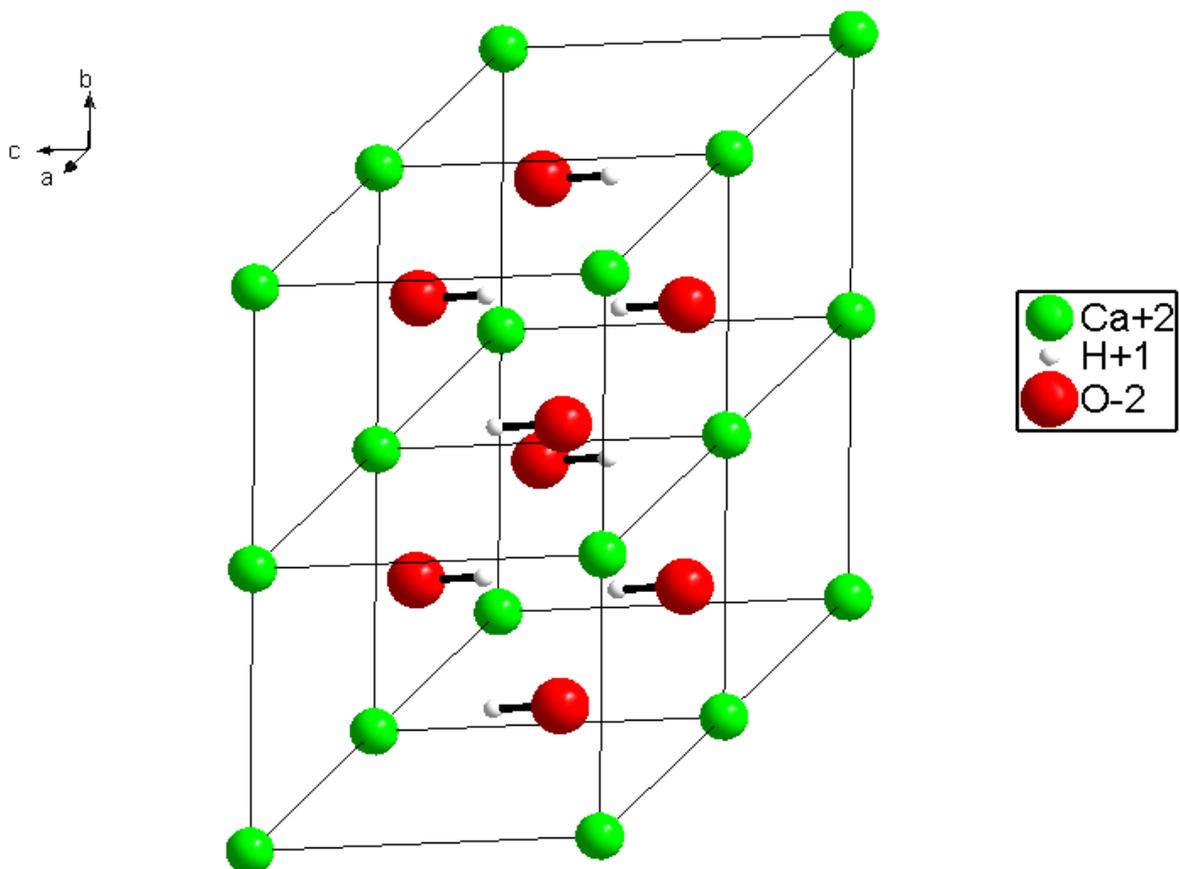


Abbildung 34: vier Elementarzellen von trigonalem Portlandit

2.3.5. Gips

Im System $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ existieren fünf verschiedene Phasen, nämlich Calciumsulfat-Dihydrat (im Folgenden kurz Dihydrat genannt), Calciumsulfat-Halbhydrat (im folgenden Halbhydrat genannt), sowie die wasserfreien Phasen Anhydrit I, II und III. In Tabelle 9 sind die Phasen des Systems $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit den dazugehörigen physikalischen und chemischen Daten aufgeführt [1].

Chemische Formel der Phase	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaSO_4
Bezeichnung	Calciumsulfat-Dihydrat	Calciumsulfat-Halbhydrat	Anhydrit II	Anhydrit III
Weitere Bezeichnungen	Natur-Gips, Rohgips, Gipsstein, techn. Gips, abgebundener Gips	β -Halbhydrat, β -Gips, Stuckgips; α -Halbhydrat, α -Gips, Hartformengips, Autoklavengips	Natur-Anhydrit; Rohanhydrit; Anhydritstein, synthetischer Anhydrit, erbrannter Anhydrit	löslicher Anhydrit
Dichte [g/cm^3]	2,31	α : 2,757 β : 2,619	2,93-2,97	2,580
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch pseudohexagonal
Gitterabstände [nm] und –winkel				
a	0,5679	1,2032	0,6992	1,2077
b	1,5202	0,6927	0,6999	0,6972
c	0,6522	1,2671	0,6240	0,6304
β	118,43 °	90,27 °		
Löslichkeit in H_2O bei 20 °C [g CaSO_4/l]	2,05	α : 6,7 β : 8,8	2,7	α : 6,7 β : 8,8
Stabilität	< 42 °C	metastabil	42-1180 °C	metastabil

Tabelle 9: Phasen im System $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und deren physikalisch-chemische Eigenschaften [53]

Dihydrat und Anhydrit II kommen in der Natur vor oder fallen bei chemischen Prozessen an; die metastabilen Phasen Halbhydrat und Anhydrit III sowie der "erbrannte" Anhydrit II werden künstlich durch Dehydratation aus dem Dihydrat erhalten. Diese Phasen haben große technische Bedeutung. Anhydrit I ist nur bei Temperaturen über 1180 °C beständig und hat keine technische Bedeutung. Die Gleichgewichtstemperatur zwischen Dihydrat und Anhydrit

II liegt bei 42 °C, darunter ist das Dihydrat stabil, darüber Anhydrit II. Das Halbhhydrat kommt in einer α -Form und in einer β -Form vor, die sich in Teilchenform und -größe sowie im energetischen und anwendungstechnischen Verhalten deutlich unterscheiden. Anhydrit III gibt es in den Formen α -Anhydrit III, β -Anhydrit III und β -Anhydrit III', die ähnliche Unterscheidungsmerkmale und Herstellungsbedingungen wie α - und β -Halbhhydrat haben.

Kristallstrukturen, Doppelsalze und Mischkristalle

Die Kristallstrukturen aller Verbindungen im System $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bestehen aus CaSO_4 -Schichten, zwischen denen je nach Phase unterschiedliche Mengen an Wasser eingebaut sind. Die Schichtstruktur bewirkt die relativ leichte Spaltbarkeit des Gipssteins parallel zur (010)-Fläche. Bei Phasenumwandlungen bleiben die CaSO_4 -Schichten weitgehend intakt.

Die Kristallstruktur von Dihydrat ist in Abbildung 35 dargestellt. CaSO_4 -Schichten wechseln sich mit Zwischenschichten aus Wassermolekülen ab. Die CaSO_4 -Schichten bestehen aus $\frac{1}{\infty} \{\text{SO}_4\text{-Ca-SO}_4\text{-Ca}\}$ -Ketten, wobei die Tetraeder der Sulfationen über die Sauerstoffatome an je zwei Ca-Kationen koordiniert sind. Die Schichten sind über Wasserstoffbrückenbindungen (Längen 2,816 bzw. 2,896 Å) zwischen den H-Atomen des Wassers und den O-Atomen der Sulfat-Anionen miteinander verbunden. Dabei koordiniert das Wassermolekül mit einem Ca^{2+} -Ion und einem Sulfat-O-Atom der einen, sowie einem Sulfat-O-Atom einer benachbarten Schicht. Diese Anordnung erklärt die relativ leichte Wasserabgabe von Dihydrat, die bereits ab 42 °C beginnt. Bei der Entwässerung entsteht zunächst irreversibel $\text{CaSO}_4 \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ (sog. „Subhydrat“), welches sich bei weiterer Wasserabgabe reversibel in Halbhhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Aus diesem entsteht durch weitere Energiezufuhr Anhydrit III ($\gamma\text{-CaSO}_4$), der eine ähnliche Gitterstruktur wie das Halbhhydrat hat. Anhydrit II bildet sich aus Anhydrit III unter Energieabgabe. Anhydrit II hat die dichteste Ionenpackung und eine relativ geringe Reaktionsfähigkeit mit Wasser [54]. In allen Phasen durchziehen die Ca-SO₄-Ca-Ketten die Struktur in der kristallographischen [001]-Richtung. Die Ketten sind hexagonal angeordnet und bilden in den Zentren der Sechsecke durchgängige Kanäle, die mit Wasser besetzt werden können. Die Kristallstruktur von α -Halbhhydrat (Bassanit) ist in Abbildung 36 dargestellt. Im Vergleich zum Dihydrat fallen die relativ großen, zeolithischen Kanäle auf. Beim $\gamma\text{-CaSO}_4$, das 0-0,03 Mol Wasser enthält, sind die Kanäle nahezu unbesetzt. Bei der Entwässerung von Gipskristallen bleibt nicht nur der grundsätzliche Gitteraufbau erhalten; auch die Kristallform selbst bleibt weitgehend unverändert. Das Kristallwasser entweicht über Risse auf der Oberfläche des Kristalls (siehe Abbildung 37).

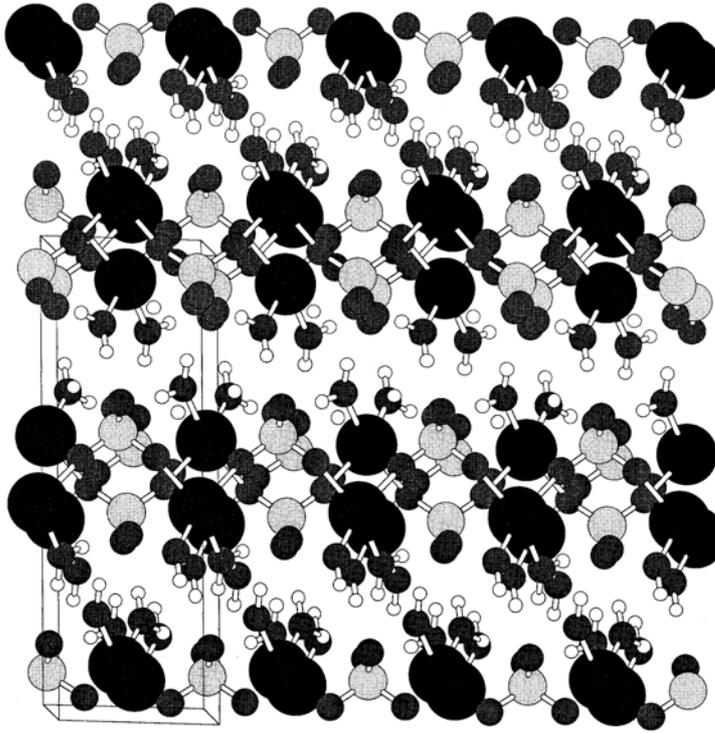


Abbildung 35: Kristallstruktur von Calciumsulfat-Dihydrat [55]

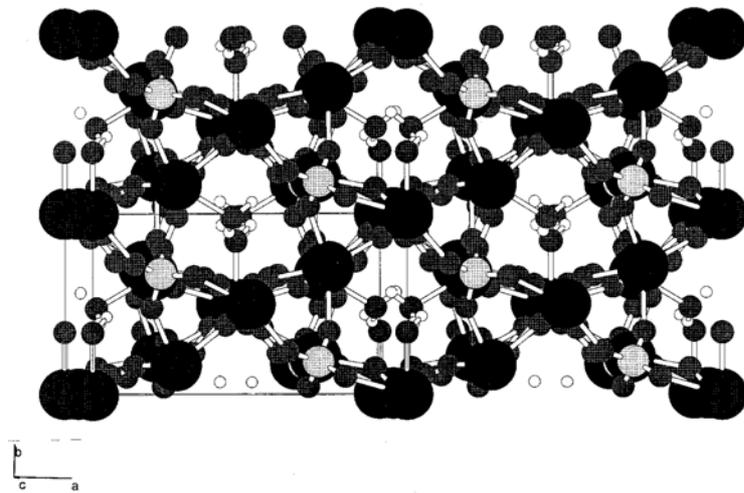


Abbildung 36: Kristallstruktur von α -Halbhydrat (Bassanit) [55]

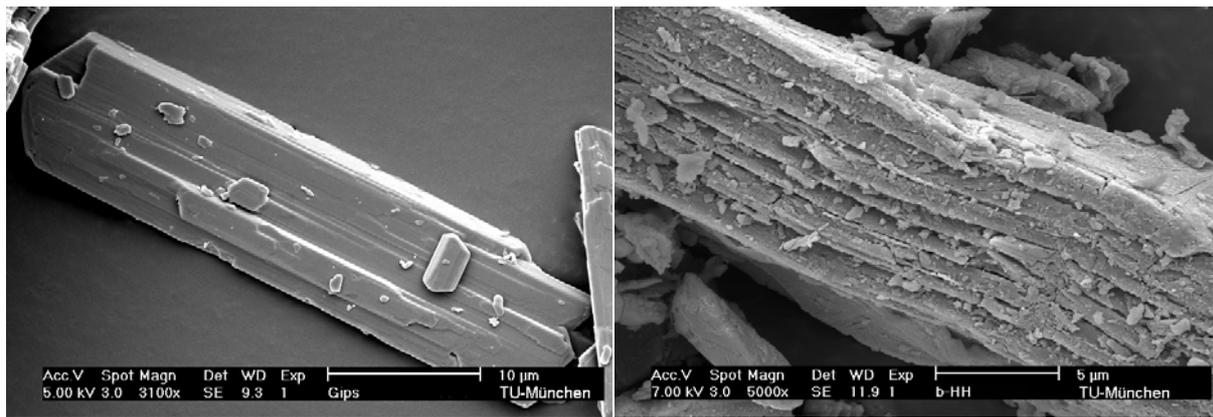


Abbildung 37: Entwässerung von Gips: Ausgangsmaterial CaSO₄-Dihydrat (links); durch Dehydratation gebildetes β-Halbhhydrat (rechts) [1]

Gips kristallisiert häufig tafelig-flächig, wobei die (010)-Fläche oft dominiert. Abbildung 38 zeigt typische Morphologien von Dihydratkristallen, die sämtlich in der Natur vorkommen. In Baustoffprodukten werden Morphologie und Größe der Gipskristalle vom Ausgangsmaterial, den Hydratationsbedingungen (Wasser/Gips-Wert und Trocknungsverlauf) sowie möglichen Begleitstoffen (Salze bzw. bauchemische Zusatzmittel wie z.B. Verzögerer oder Fließmittel) beeinflusst. Unter dem Mikroskop erkennt man häufig nadelige oder gedrungene Kristalle mit charakteristischem „Gipswinkel“ (siehe Abbildung 39). Ein Gipsbaustoff mit hoher Festigkeit sollte unter dem Mikroskop ein Gefüge mit starken Verwachsungen und Verfilzungen der Dihydratkristalle zeigen.

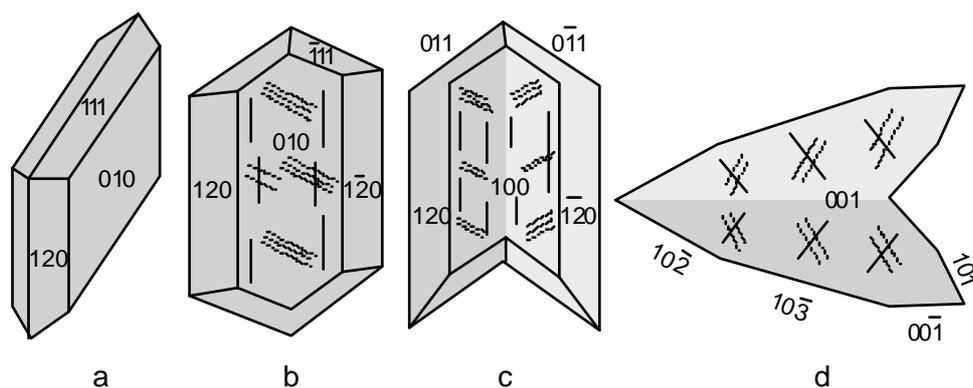


Abbildung 38: Morphologie von Gips: a) tafeliger Einkristall; b) nach der c-Achse gestreckter Kristall; c) sog. Schwalbenschanz-Zwilling; d) sog. Montmartre-Zwilling [56]

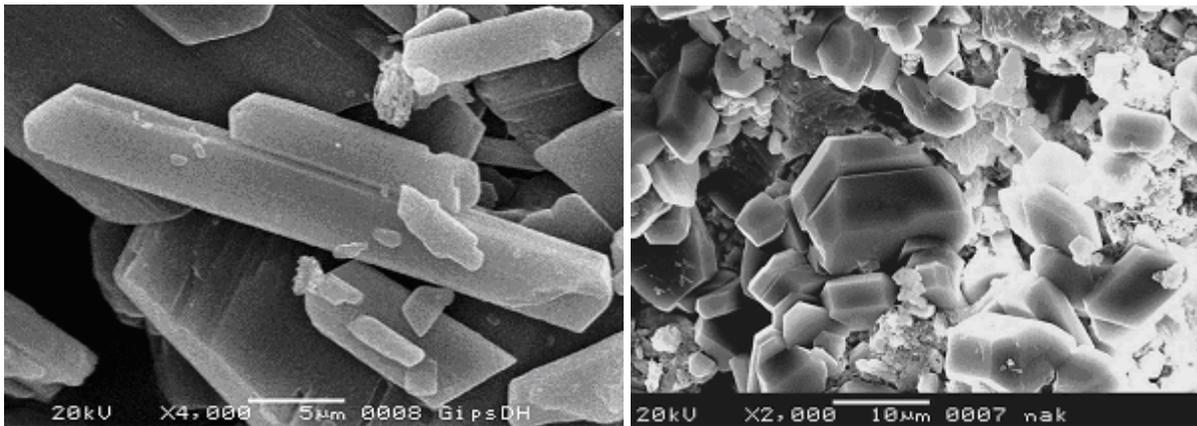


Abbildung 39: Typische Erscheinungsformen von Gipskristallen in Baustoffen: nadelig gestreckter (links) bzw. gedrungener Habitus (rechts) [1]

Gips bildet Doppel- und Tripelsalze. Von Bedeutung sind das Doppelsalz Syngenit $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hydratationsprodukt beim Abbinden von mit K_2SO_4 angeregtem Anhydrit), sowie das Tripelsalz Polyhalit $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches in Salzlagerstätten vorkommt. Ein Fremdioneneinbau in die Kristallstruktur von Gips wurde jedoch noch nie beobachtet.

3. Fließmittel als bauchemische Zusatzmittel

Bauchemische Zusatzmittel dienen vielfältigsten Anwendungen in zementären und gipsbasierten Baustoffsystemen. Zu den wichtigsten Zusatzmitteln zählen:

- Verflüssiger (Lignosulfonate)
- Fließmittel (Polykondensate, Polycarboxylate)
- Verzögerer (α -Hydroxycarbonsäuren, Phosphonate)
- Beschleuniger (CaCl_2 , Calciumformiat, Phosphate)
- Wasserretentionsmittel (Celluloseether, Bentonite, Biopolymere)
- Luftporenbildner (Tenside)
- Hydrophobierungsmittel (Silane, Siloxane)
- Entschäumer (Tributylphosphat, Glykole)

In dieser Arbeit wurden nur Zusatzmittel aus der Gruppe der Fließmittel untersucht.

3.1. Fließmittel

Fließmittel bewirken ähnlich wie Verflüssiger eine Konsistenzverbesserung von Mörteln und Betonen [57]. Zur Unterscheidung von den weniger wirksamen Verflüssigern bezeichnet man sie auch als Superverflüssiger (engl. „superplasticizer“). Ihre Leistungsfähigkeit in Bezug auf Wassereinsparung (Reduzierung des w/z-Werts) bei der Betonherstellung ist generell höher als diejenige von Ligninsulfonat-Verflüssigern (siehe Tabelle 10).

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
Zwitterionische Polycarboxylate	Fließmittel	30 – 45	60

Tabelle 10: Wassereinsparung für verschiedene Dispergiermittel [1]

Fließmittel teilt man in folgende vier wichtigen Gruppen ein: Polykondensate, Polycarboxylate, Small Molecules und Biopolymere (Casein). Ihre Herstellung und Struktur wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

3.1.1. Polykondensate

Polykondensate sind Polymere, meist Oligomere, die unter Wasseraustritt (=Kondensation) eine Molekülkette mit sich wiederholenden Einheiten (Strukturbausteinen) bilden. Da die meisten Polykondensate bei hohem Kondensationsgrad bzw. hoher Vernetzung als wasserunlösliche, harzartige Verbindungen anfallen, werden sie auch als Kondensatharze bezeichnet. In der Bauchemie werden folgende Polykondensate als Fließmittel eingesetzt:

- β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (NSF, engl. PNS = „polynaphthaline sulfonate“)
- Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate (MFS, engl. PMS = „polymelamine sulfonate“)
- Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate (KFS = Keton-Formaldehyd-Sulfit-Harz)
- Sulfanilsäure-Phenol- bzw. Sulfanilsäure-Melamin-Formaldehyd-Cokondensate
- Harnstoff-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate

Polykondensate zeichnen sich durch eine kurze (meist oligomere) Hauptkette mit Molmassen zwischen 500 und 20000 Dalton und eine hohe anionische Ladungsdichte aus (vgl. Abbildung 40). Neuere Untersuchungen zeigen, dass die Molmassen auch deutlich höher sein können. Die Polymerbildung erfolgt durch Kondensationsreaktion. Die anionische Ladungsdichte wird durch den Einbau von Sulfonsäuregruppen bedingt und kann variiert werden (siehe 3.1.1.1 und 3.1.1.2).



Abbildung 40: Schematischer Aufbau eines Polykondensat-Fließmittels

3.1.1.1. β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF)

NSF-Harze als Betonfließmittel wurden 1962 von der Firma Kao Soap in Japan entwickelt. Abbildung 41 zeigt die chemische Struktur eines NSF-Fließmittels.

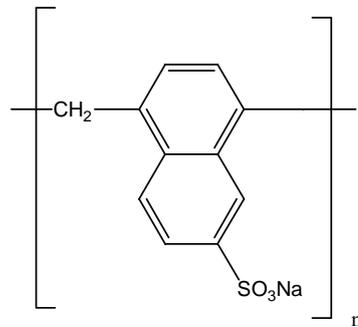
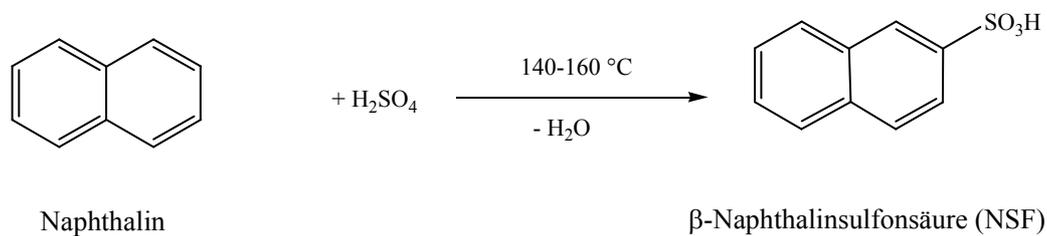


Abbildung 41: Struktur von β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF)

Die Herstellung eines NSF-Harzes umfasst vier Stufen:

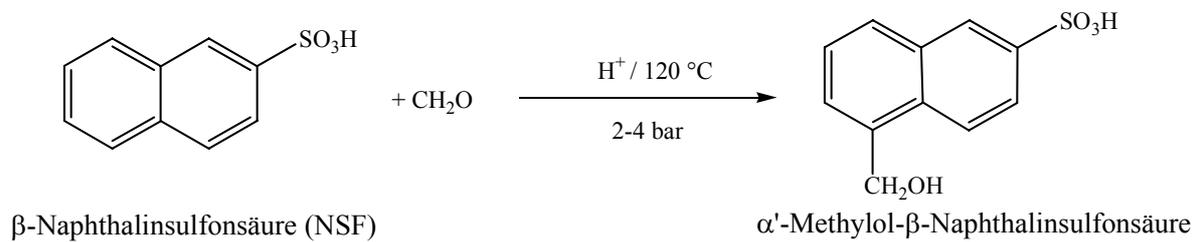
- a) Sulfonierung von Naphthalin mit Oleum oder konz. H_2SO_4 zu β -Naphthalinsulfonsäure (NSF)



Gleichung 10: Sulfonierung von Naphthalin zu β -Naphthalinsulfonsäure

Das anfallende Reaktionswasser wird azeotrop (z.B. mit Benzin als Wasserschepper) abdestilliert. Die Sulfonierung erfolgt überwiegend in β -Stellung, da β -Naphthalinsulfonsäure thermodynamisch stabiler ist als α -Naphthalinsulfonsäure. Die Sulfonierung in β -Position ist entscheidend für die Fließwirkung, da Kondensate von α -Naphthalinsulfonsäure Zement kaum verflüssigen.

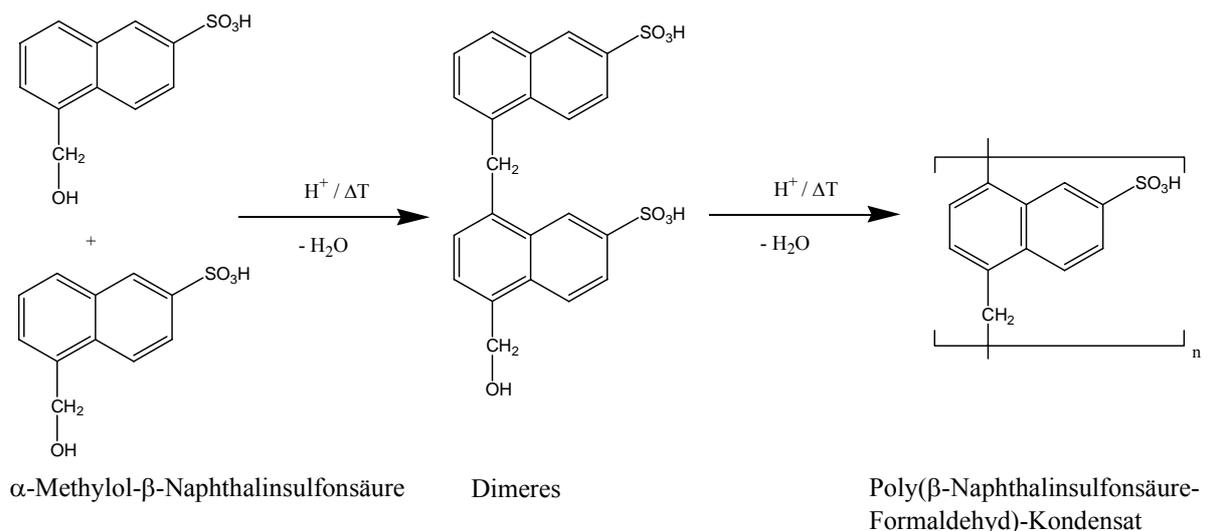
b) Methylierung von NSF mit Formaldehyd am nicht substituierten Ring in α -Stellung



Gleichung 11: Methylierung von β -Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd

c) Kondensation

Durch weiteres Erhitzen auf 140 – 150 °C kondensiert α' -Methylol-NSF im sauren Bereich gemäß Gleichung 12 zunächst zum Dimeren, welches durch weitere Wasserabgabe (Kondensation) in ein oligomeres NSF-Harz übergeht. In der Literatur werden von Herstellern meist Werte für „n“ von 3-7 angegeben, was einer Molmasse (M_n) von 660 – 1550 Da entspricht. Ein Hersteller gibt an, dass sein NSF-Fließmittel auch hochmolekulare Anteile mit $n = 20$ bis 50 enthält, was Molmassen (M_n) von 4400 bis 11000 Da entspricht. Als Polydispersität wird ein Bereich um 5 genannt, was rechnerisch zu gewichtsmittleren Molmassen (M_w) von 3300 – 7700 Da für $n = 3-7$ und 55000 Da für $n = 50$ führt.



Gleichung 12: Polykondensation von α' -Methylol-NSF zum NSF-Fließmittel

d) Neutralisation

Das in der Säureform erhaltene Kondensatharz wird schließlich mit Natronlauge oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Kalkmilch) neutralisiert. Im ersten Fall entsteht das Natriumsalz, im zweiten das Calciumsalz. Bei der Neutralisation mit NaOH entsteht aus der im Harz noch enthaltenen Schwefelsäure als Nebenprodukt Natriumsulfat, welches das Abbindeverhalten von Zement beeinflussen und in hoher Konzentration falsches Erstarren hervorrufen kann. Bei kühler Lagerung der NSF-Harzlösung wurde gelegentlich Na_2SO_4 -Abscheidung in Form großer Kristalle beobachtet. Beim Na-NSF schwankt der Na_2SO_4 -Gehalt zwischen 0,5 und 3 M.-%. Durch Neutralisation mit Kalkmilch hingegen wird das Sulfat der Schwefelsäure als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ausgefällt und kann abfiltriert werden. Ca-NSF ist weitgehend sulfatfrei und somit für bestimmte Anwendungen besser geeignet.

3.1.1.2. Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS)

Die MFS-Polykondensate (Struktur siehe Abbildung 42) wurden wie die NSF-Harze ebenfalls 1962, jedoch in Deutschland bei der SKW Trostberg entwickelt und auch hier zur Zementverflüssigung eingesetzt.

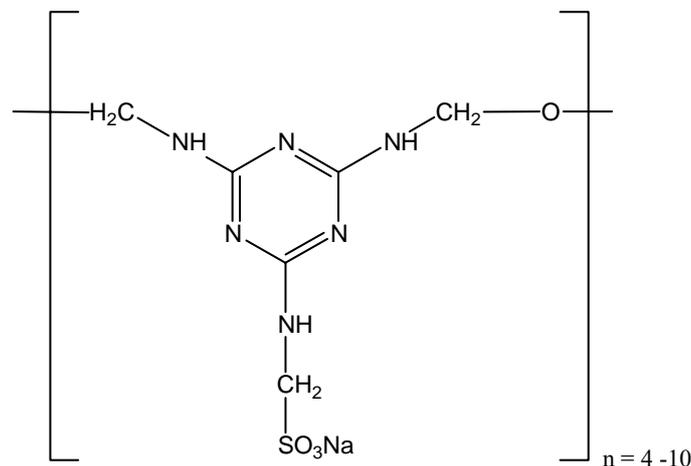


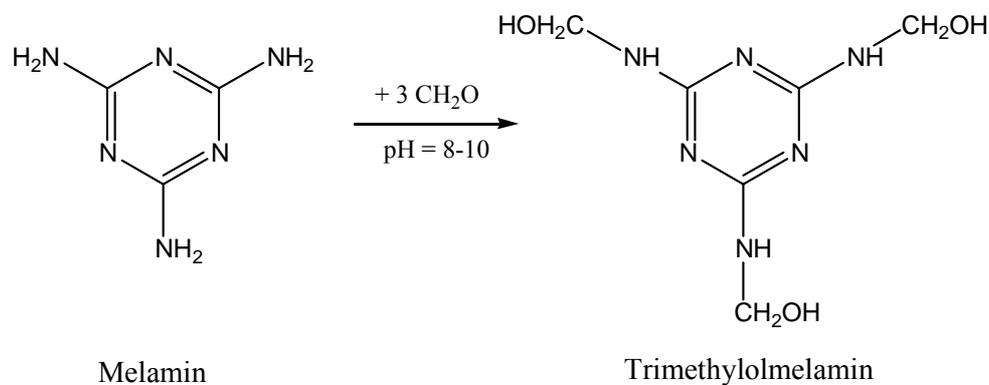
Abbildung 42: Struktur eines Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Fließmittels

Bei industriell hergestellten Produkten liegt n nach Angabe des Herstellers zwischen 4 und 10, die Polydispersität bei 2 – 2,5 und die mittleren Molekulargewichte (M_w) zwischen 2.000 und 10.000 Da. Auch im Falle der MFS-Fließmittel sind höher molekulare Produkte bekannt, mit Molmassen (M_w) bis zu 120000 Da und Polydispersitäten von 4-5.

Die Synthese von MFS-Polykondensaten erfolgt in vier Schritten:

a) Methylierung von Melamin

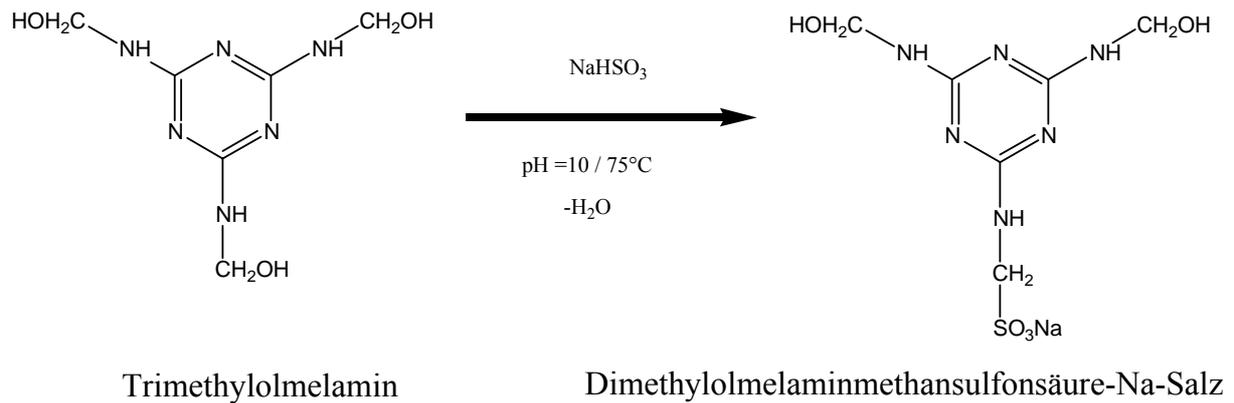
In Gleichung 13 ist die Reaktion von Melamin zu Trimethylolmelamin dargestellt. Melamin wird im Vorlagewasser bei ca. 60 °C suspendiert bzw. gelöst und unter Rühren bei pH 8 – 10 mit 3 Mol Formaldehyd versetzt. Für die nachfolgenden Reaktionen (Sulfitierung und Kondensation), die zur Fließwirkung führen, ist eine vollständige Methylierung der drei NH₂-Gruppen entscheidend.



Gleichung 13: Methylierung von Melamin

b) Sulfitierung

Gemäß Gleichung 14 bildet sich bei Zusatz von 1 Mol Sulfit pro Mol Melamin das Dimethylolmelaminmethansulfonsäure-Natriumsalz. Dieser Reaktionsschritt wird als „Sulfiteinbau“ bei der Melaminharzsynthese bezeichnet.



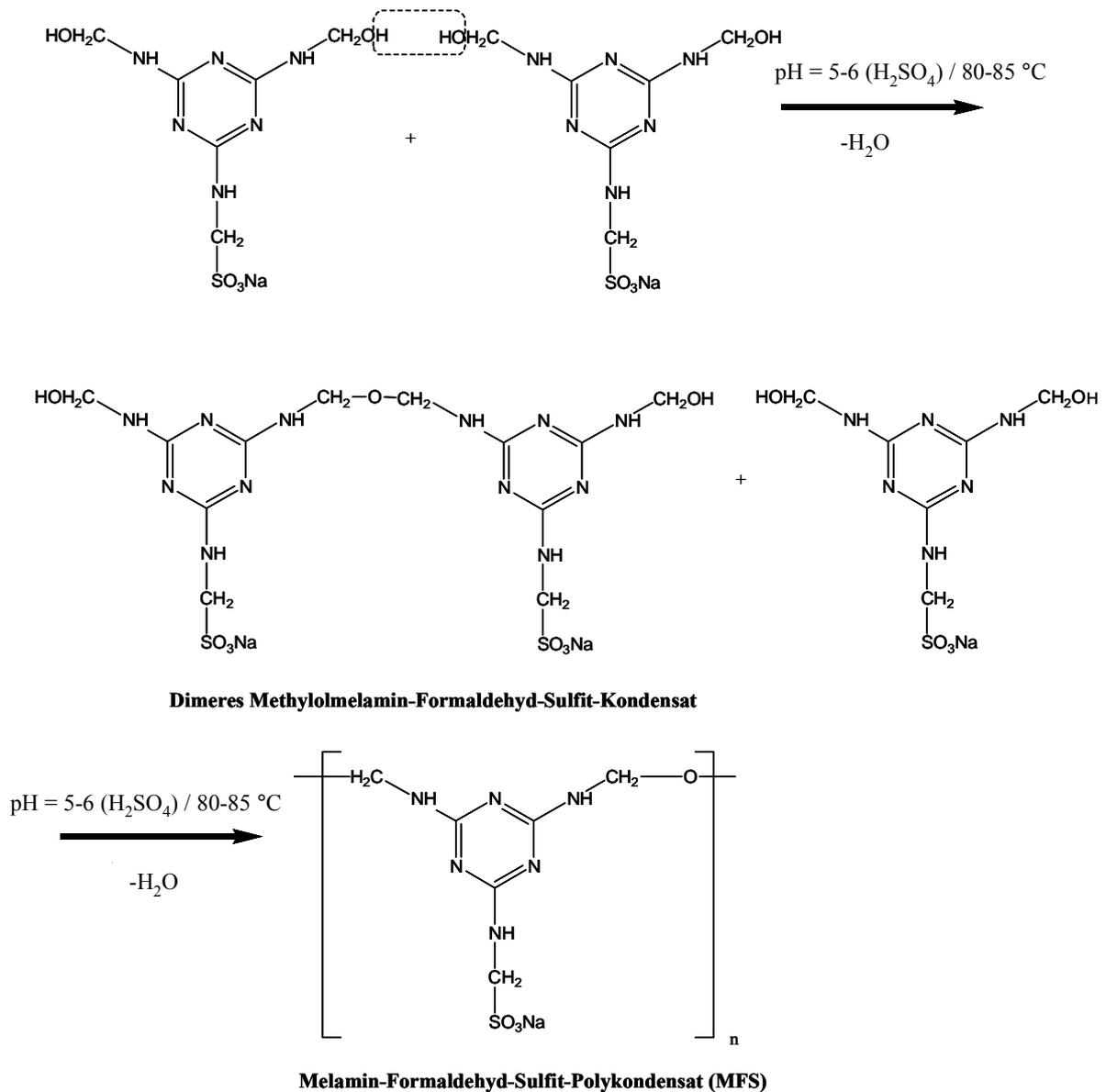
Gleichung 14: Sulfittierung von Trimethylolmelamin („Sulfiteinbau“)

c) Kondensation

Die Kondensation zum MFS-Harz verläuft nur im schwefelsauren Bereich mit befriedigender Geschwindigkeit (siehe Gleichung 15). Zu Beginn der Kondensation bildet sich zunächst das Dimere, welches zum Trimeren und schließlich zum Oligomeren weiter kondensiert. Die Kondensation wird abgebrochen, wenn die Kettenlänge n zwischen 4 und 10, und die Molmasse somit bei ca. 10000 Da liegt.

d) Neutralisation

Zur Einstellung auf den für Betonzusatzmittel üblichen, leicht alkalischen pH-Wert wird ausschließlich NaOH verwendet. Die MFS-Harze enthalten deshalb 0,5 – 2 M.-% Na_2SO_4 (bezogen auf eine 40 M.-%ige MFS-Lösung). Bei Zugabe von Kalkmilch fällt neben Gips auch das relativ schwerlösliche Calcium-MFS-Harz aus. Aufgrund der Schwerlöslichkeit der Calcium-MFS-Harze kann das während der Reaktion entstandene Natriumsulfat im Gegensatz zu NSF-Harzen nicht durch Kalkmilchzugabe entfernt werden. Sulfatarme oder -freie Melaminharze sind jedoch durch Verwendung von Ameisensäure anstelle von Schwefelsäure bei der sauren Kondensation erzielbar [1].



Gleichung 15: Kondensation von Dimethylolmelaminmethansulfonsäure-Salz zu MFS-Harz

3.1.1.3. Weitere Polykondensat-Fließmittel

Neben den in dieser Arbeit eingesetzten Polykondensaten NSF und MFS gibt es eine Vielzahl von weiteren, in der Bauchemie als Fließmittel eingesetzten Polykondensaten. Ein wichtiger Vertreter dieser Gruppe sind die Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate (siehe Abbildung 43) [58].

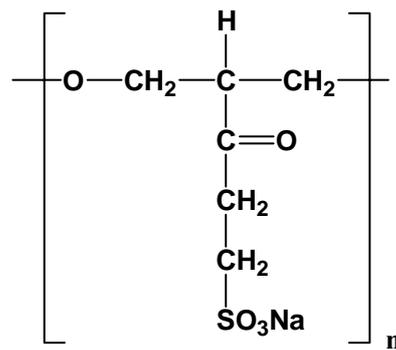


Abbildung 43: Struktur eines Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Kondensats [58]

Eine weitere Variationsmöglichkeit bei den Polykondensat-Fließmitteln bietet die Cokondensation von Melamin mit Sulfanilsäure (siehe Abbildung 44).

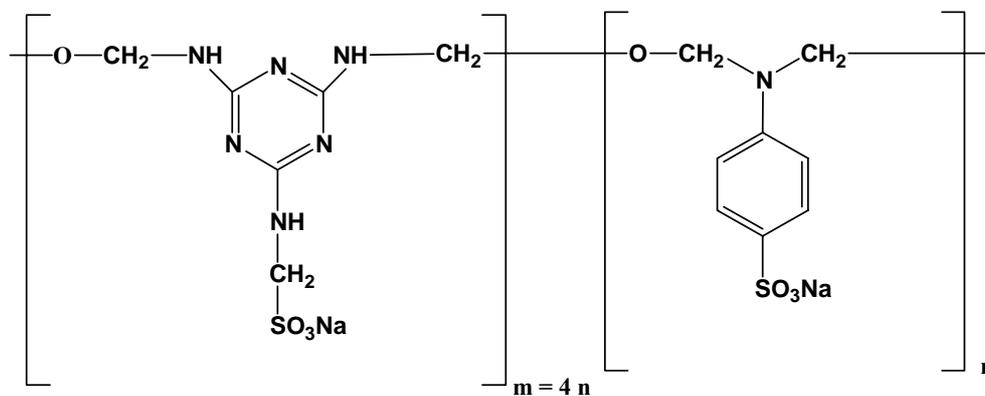


Abbildung 44: Struktur eines Melamin-Sulfanilsäure-Cokondensats [58]

3.1.2. Polycarboxylate

Polycarboxylate sind radikalisch polymerisierte Copolymere mit Carboxylgruppen in der Hauptkette und Seitenketten unterschiedlicher Länge (siehe Abbildung 45). Es gibt eine Vielzahl von Monomeren, die verwendet werden können. Die häufigsten sind Methacrylsäure und Methoxypolyethylenglykolphmethacrylat (MPEG-Methacrylat). Als Starter für die radikalische Polymerisation eignen sich Peroxoverbindungen wie z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Azoverbindungen wie AIBN oder Redoxsysteme wie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton's Reagens). Zur Einstellung definierter Längen der Hauptkette werden Regler wie Mercaptane oder Methallylsulfonsäure verwendet. Die Ester (MPEG-Methacrylat), welche die Seitengruppen tragen, werden meist vorher in einer getrennten Synthese hergestellt und anschließend als Makromonomer eingesetzt. Methacrylsäureester und Methacrylsäure können leicht mit sich selbst polymerisieren. Deshalb ist bei Verwendung dieser Monomere in Betracht zu ziehen,

dass das Polymer u.U. erhebliche Homopolymerblöcke enthält. Im Vergleich zu Polykondensaten zeichnen sich Polycarboxylate durch eine geringere anionische Ladungsdichte und die Einführung einer Seitenkette aus (siehe Abbildung 40). Wegen ihres Aussehens werden solche Polymere auch als „Kammpolymere“ oder „Bürstenpolymere“ bezeichnet (Abbildung 45).

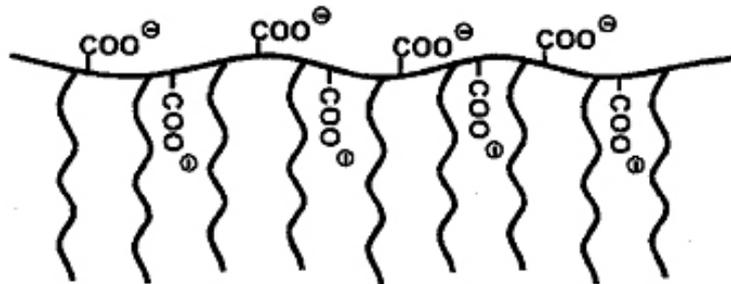


Abbildung 45: Schematischer Aufbau eines Polycarboxylat – „Kammpolymers“

Bei den Polycarboxylaten wurden im Laufe der Jahre verschiedene Produktgenerationen entwickelt:

- 1. Generation (1986): Diese Polycarboxylat-Generation wurde von der japanischen Firma Nippon Shokubai gemeinsam mit Nisso Master Builders (NMB) entwickelt. Die Hauptkette besteht aus Acryl – bzw. Methacrylsäure bzw. ihren Salzen. Die Seitenketten bestehen aus Methoxypolyethylenglykolen und sind über Esterbindungen mit der Hauptkette verknüpft (Abbildung 46). Durch den Einsatz von Methacrylsäure anstelle der Acrylsäure erhält man ein auch im alkalischen relativ verseifungsstabiles Polymer. Die verwendeten MPEG-Methacrylate (Methoxypolyethylenglykol-methacrylate) werden vor der radikalischen Polymerisation in einer getrennten Reaktion aus Methoxypolyethylenglykol und Methacrylsäure hergestellt. Die in dieser Arbeit synthetisierten Polycarboxylate sind der 1.Generation zuzuordnen [1].

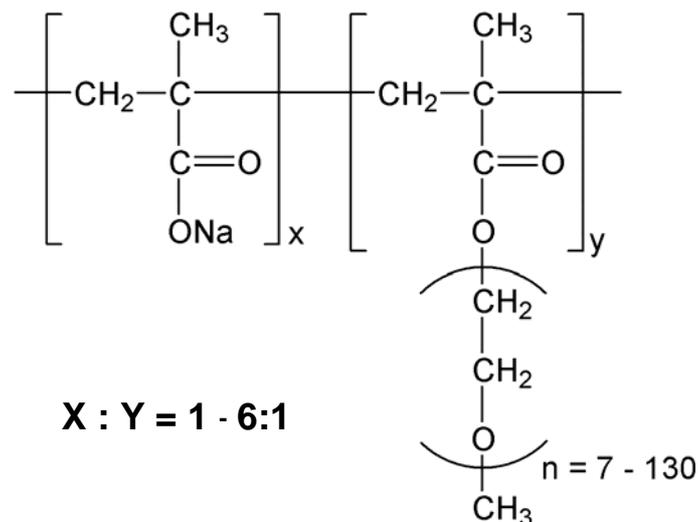


Abbildung 46: Chemische Struktur von Polycarboxylaten der 1. Generation [1]

Über die Bedingungen während der Polymerisation (Temperatur, Monomer- und Starterkonzentration, Art und Konzentration des Reglers) kann die Länge der Hauptkette gesteuert werden. Normalerweise werden zwischen 50 und 300 Monomere miteinander verknüpft. Das Molverhältnis von Methacrylsäure zu MPEG – Methacrylat (Parameter m und p) beeinflusst die anionische Ladungs – und Seitenkettendichte. Eine Abschätzung der Länge der Hauptkette ist durch Berechnung möglich. Der Bindungsabstand einer C–C–Einfachbindung beträgt 0,154 nm. Unter Berücksichtigung des Tetraederwinkels von $109^\circ 28'$ eines sp^3 –hybridisierten Kohlenstoffatoms ergibt sich für zwei benachbarte Kohlenstoffatome ein Abstand von 0,126 nm. Für Polymerketten aus 50 bis 300 verknüpften Monomeren ergeben sich demnach Kettenlängen von 13 bis 76 nm, sofern das Polymer vollständig gestreckt vorliegt.

Die Länge der Seitenketten in den Polycarboxylatestern ist vom Polymerisationsgrad des Ethylenoxids abhängig. In Handelsprodukten üblich sind 5 bis 130 Ethylenoxid – Einheiten. Rechnerisch erhält man somit Kettenlängen von 2 bis 48 nm [59]. In der Literatur werden für Polycarboxylate mittlere Molmassen zwischen 10000 und 200000 g/mol angegeben [60].

- 2. Generation (1989): Takemoto Oil & Fats entwickelte Ende der 80er Jahre die 2. Generation von Polycarboxylaten. Charakteristisch für diesen Polycarboxylat-Typ ist, dass die Seitenketten über Hydrolyse – unempfindliche Etherbrücken an die Hauptkette gebunden sind (Abbildung 47). Die Hauptkette kann aus relativ einfachen Monomeren, wie z.B. Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure, Styrol usw. bestehen. Die Ether-Verknüpfung von Haupt- und Seitenkette ergibt im Vergleich zu Ester-verknüpften Polycarboxylaten ein außerordentlich temperaturstabilen Produkt.

Darüber hinaus gewährleistet der Einsatz von Allyl- oder Vinylethern ein alternierendes Polymer, da diese ungesättigten Ether nicht mit sich selbst polymerisieren [1].

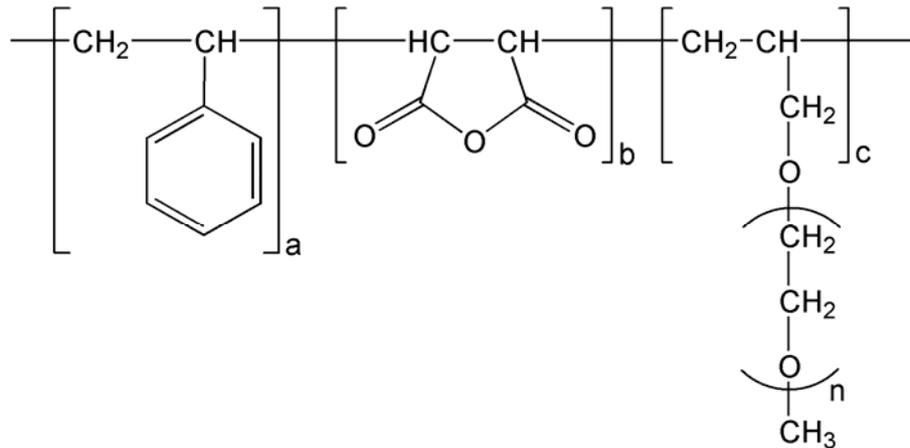


Abbildung 47: Chemische Struktur eines Allylether-Polycarboxylats der 2. Generation [1]

- 3. Generation (1989): Die amerikanische Firma W.R. Grace entwickelte die 3. Generation der Polycarboxylate. Die Verknüpfung der Seitenketten mit der Hauptkette erfolgt über Amid – oder Imidbindungen. In Abbildung 48 ist ein Polycarboxylat auf Methoxy-poly(propylenglykol-ethylenglykol)-acrylamid-Basis dargestellt [1]. Anders als bei den Polycarboxylaten der 1. und 2. Generation werden hier bei der Synthese keine Makromonomere verwendet. Das in Abbildung 48 schematisch dargestellte Polymer wird erzeugt, indem zunächst Acrylsäure und Methacrylsäuremethylester auf die gewünschte Kettenlänge copolymerisiert werden. Die Einführung der Seitenkette erfolgt anschließend durch Umsetzen des Prepolymers mit Jeffaminen[®] geeigneter Zusammensetzung an Ethylen-/ Propylenoxid und Kettenlänge.

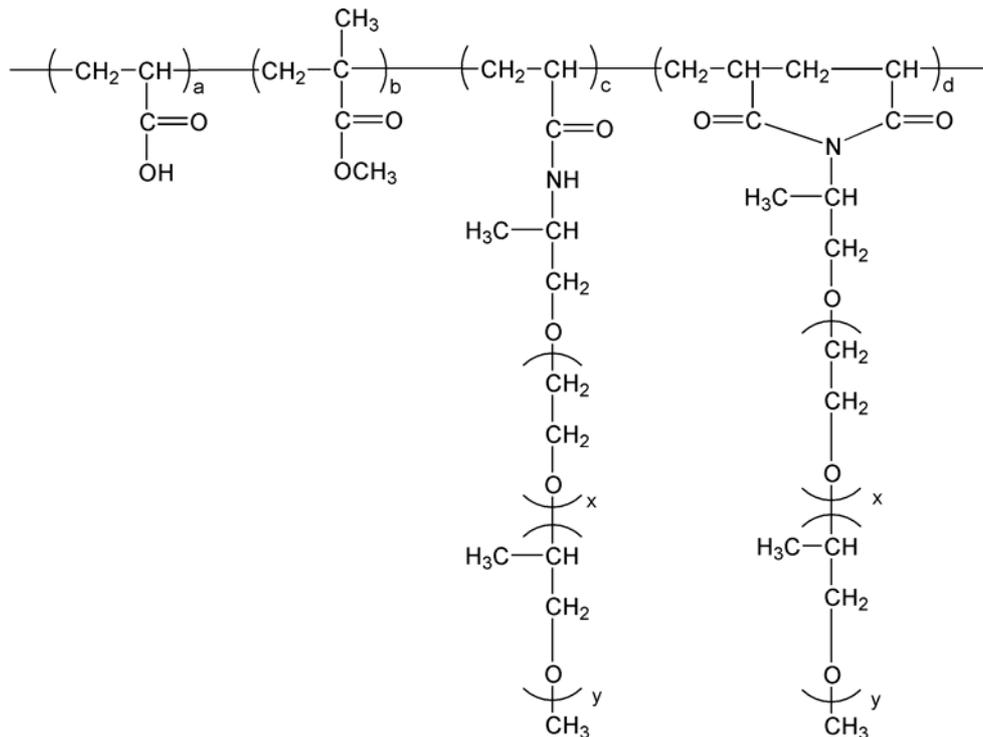


Abbildung 48: Chemische Struktur eines Polycarboxylats der 3. Generation [1]

- 4. Generation (2000):** Diese neueste Generation von Fließmitteln wurde erstmals von der schweizer Firma Sika gemeinsam mit der japanischen Firma Toho entwickelt. Es handelt sich hierbei um zwitterionische Polymere mit Carboxylgruppen in der Hauptkette und Amidoaminen in den Seitenketten. Derartige Polycarboxylate zeichnen sich durch Verflüssigungswirkung bei extrem niedrigen w/z-Werten von bis zu 0,12 sowie durch niedrige Viskosität ihrer wässrigen Lösungen aus. Primäres Anwendungsgebiet für diese relativ teuren Fließmittel ist ultrahochfester Beton, da bei einem w/z – Wert von z.B. 0,15 extrem hohe Druckfestigkeiten erreicht werden können. Ein Strukturbeispiel dieser Fließmittelklasse mit Seitenketten aus Polyamidoamin-Polyethylenglykol ist in Abbildung 49 dargestellt [61].

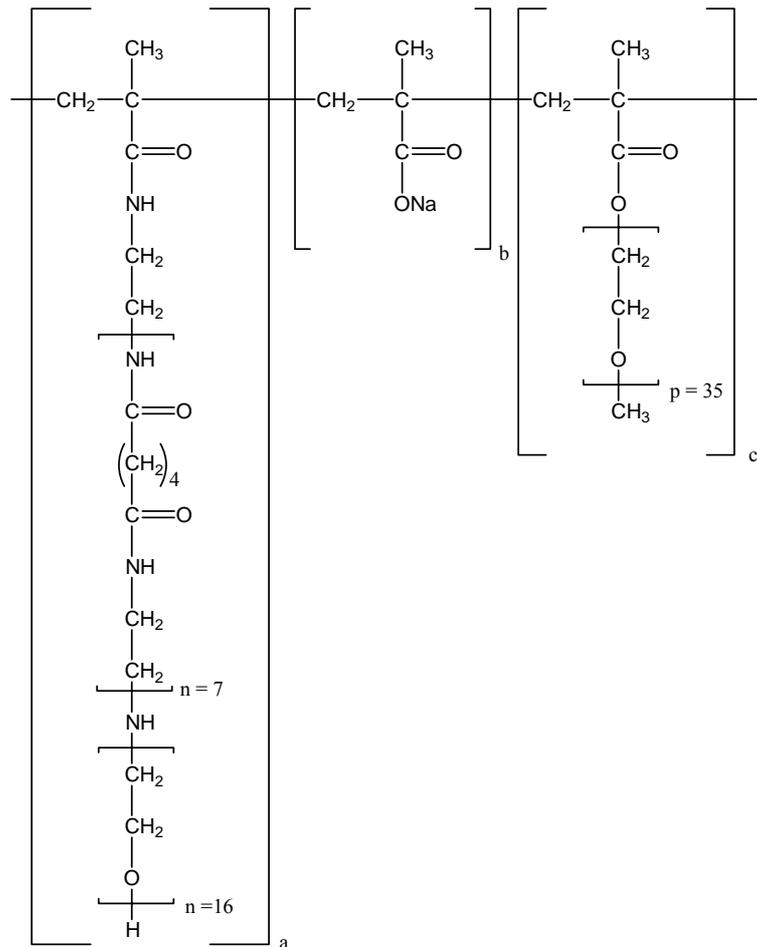


Abbildung 49: Chemische Struktur eines Polycarboxylats der 4. Generation [61]

Generell müssen Polycarboxylate aller Generationen immer in Kombination mit Entschäumern angewandt werden, da die langen Seitenketten Makrotenside darstellen und in den Beton Luftporen einführen.

Anfang der 90er Jahre erkannte man zudem, dass die im Anwendungssegment Transportbeton sehr wichtige, lang anhaltende Verflüssigungswirkung durch eine bestimmte Molekülstruktur gezielt eingestellt werden kann. Abbildung 50 verdeutlicht den allgemeinen Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und dem zeitlichen Verlauf der Wirkung bei Polycarboxylaten. Demnach ergeben Polycarboxylate mit hoher Seitenkettendichte eine lange Verarbeitbarkeit des Betons, sie erfordern aber eine relativ hohe Dosierung (z. B. 0,2 – 0,5 M.-%, bezogen auf den Zementgehalt). Derartige Produkte sind ideal für Transportbeton-Anwendungen. Bei geringer Seitenkettendichte und somit höherer anionischer Ladungsdichte des Polymers ist die Anfangsverflüssigung bei erstaunlich geringer Konzentration (0,05 – 0,2 M.-%, bezogen auf Zement) sehr hoch; sie fällt mit der Zeit allerdings rasch ab. Polycarboxylate mit geringer Seitenkettendichte entsprechen deshalb in ihrem Verhalten den Polykondensatharzen. Im

Unterschied zu diesen benötigen sie aber deutlich geringere Dosierungen. Obige Verhältnisse gelten für zementäre Baustoffe mit w/z -Werten $> 0,5$. Bis heute ist ungeklärt, weshalb der Effekt der langen Verarbeitbarkeit bei niedrigen w/z -Werten kaum oder überhaupt nicht auftritt [1].

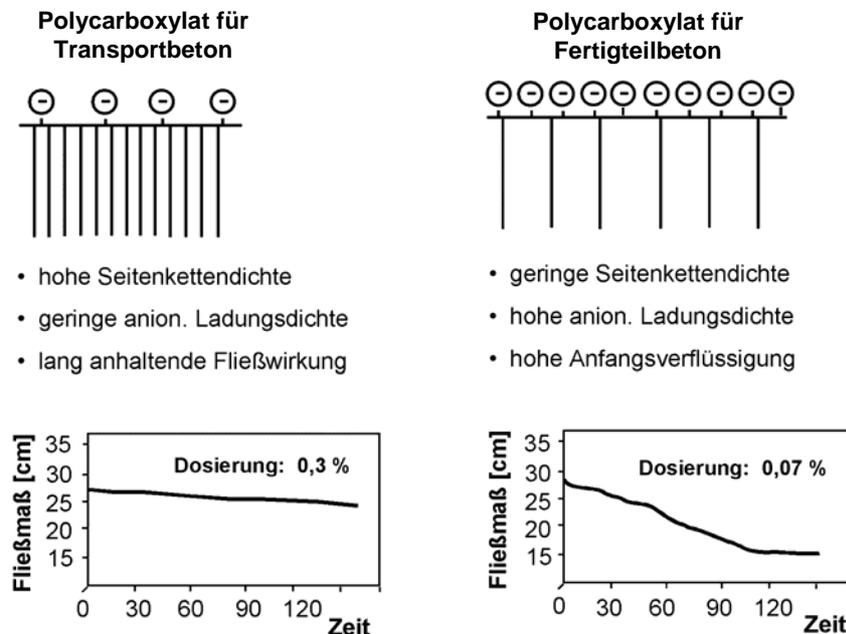


Abbildung 50: Molekülstruktur und zeitlicher Verlauf der Verflüssigungswirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln [1]

3.1.3. Small Molecules

Das Konzept der „Small Molecules“ wurde Ende der 90er Jahre von den Firmen Lafarge und Chryso in Frankreich entwickelt. Hierbei handelt es sich um sehr kleine Moleküle mit einer nicht am Zement adsorbierenden Seitenkette und einer nicht polymeren, adsorptionsfähigen anionischen Ankergruppe (siehe Abbildung 51). Ein typisches Beispiel ist das in Abbildung 52 wiedergegebene Diphosphonat [62]. Dieses Fließmittel ist aufgrund seiner sehr hohen anionischen Ladungsdichte in der Ankergruppe hoch wirksam bei niedrigster Dosierung ($< 0,1$ M-% bezogen auf Zement). Es eignet sich daher besonders für Anwendungen im Bereich Betonfertigteile [58] [61].

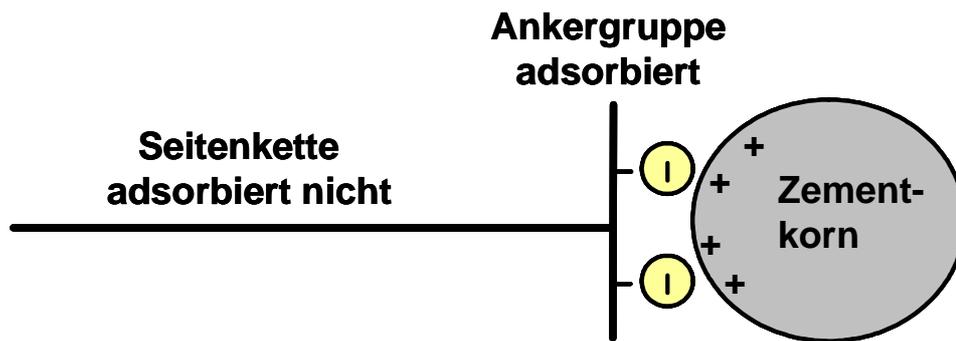


Abbildung 51: Schema eines Small Molecule-Fließmittels

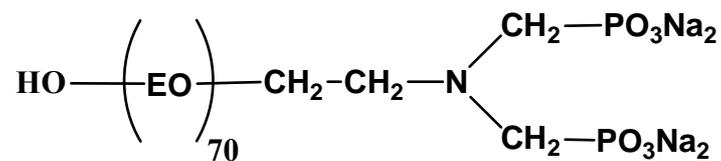


Abbildung 52: Chemische Struktur eines Diphosphonat-basierten Small Molecule-Fließmittels [62]

3.2. Adsorption von anionischen Fließmitteln

Anionische Fließmittel verflüssigen Zement und Beton nur dann, wenn sie an den Oberflächen der Zementteilchen bzw. deren Hydratphasen adsorbieren. Im folgendem werden deshalb die Grundlagen zur Adsorption von Fließmitteln geschildert.

3.2.1. Oberflächenladung und Zetapotential (ζ -Potential)

Voraussetzung für die Adsorption anionischer Fließmittel ist die Entstehung einer positiven Oberflächenladung am Zementkorn bzw. den sich bildenden Hydratphasen. Diese kann indirekt und näherungsweise über das Zetapotential gemessen werden. Nachfolgend werden die aus der physikalischen Chemie stammenden Modelle zum Aufbau elektrochemischer Doppelschichten sowie Messprinzipien zur Bestimmung des Zetapotentials beschrieben.

3.2.1.1. Die elektrische Doppelschicht

Partikel in elektrolytfreiem Wasser:

Partikel in wässrigen Systemen tragen fast immer eine elektrische Ladung. Diese Ladung kommt dadurch zustande, dass Verbindungen an der Partikeloberfläche dissoziieren oder bestimmte Ionen an der Partikeloberfläche adsorbieren. Die elektrische Ladung ist aus diesen Gründen fast immer an der Oberfläche des Partikels zu finden und nicht im Teilcheninneren. Die so entstandene Oberflächenladung wird durch eine entsprechende Anzahl an Gegenionen im umgebenden Fluid ausgeglichen. Bei dieser Modellvorstellung bilden die Gegenionen eine diffuse Wolke um das Partikel. Das NERNST-Potential (Oberflächenpotential) fällt in der diffusen Schicht gegen Null ab (siehe Abbildung 53) [63].

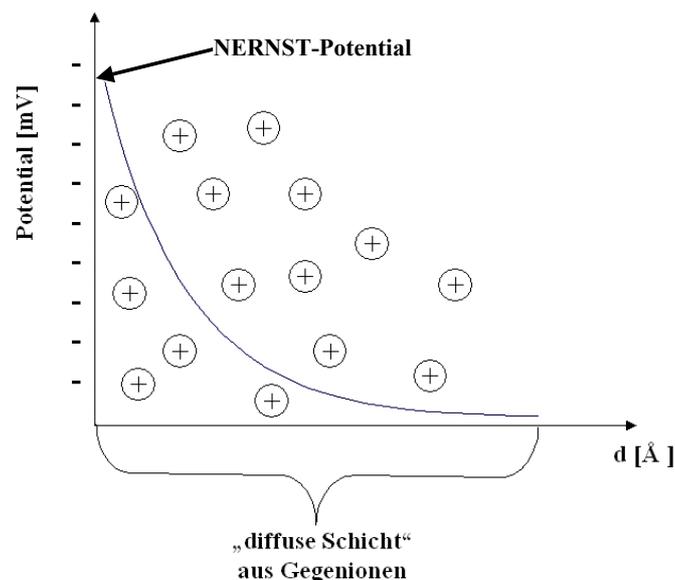


Abbildung 53: Potentialabfall in der diffusen Ionenschicht um ein Partikel [63]

Partikel in elektrolythaltigem Wasser:

Zur Beschreibung von Phasengrenzen in elektrolythaltigen Flüssigkeiten gibt es verschiedene Modelle. Eines davon ist das Modell der starren Doppelschicht nach HELMHOLTZ.

Modell nach HELMHOLTZ:

Eine geladene Partikeloberfläche ist hier mit einer Schicht entgegengesetzt geladener Ionen aus der Lösung belegt [64]. An der Berührungsfläche bildet sich eine spezifische

Ladungsstruktur aus (Elektrosorption= potentialabhängige Adsorption). Jede positive Ladung wird von einer gleichen Zahl negativer Ladungen kompensiert und umgekehrt. Die spezifische Ionenbelegung erfolgt aus der Elektrolytphase. Dieses Modell stieß jedoch schnell an seine Grenzen, da beträchtliche Unterschiede in den berechneten und experimentell ermittelten Differentialkapazitäten auftraten. Die starre HELMHOLTZ-Doppelschicht ist nur am absoluten Nullpunkt oder bei extrem hohen Elektrolytkonzentrationen eine gute Modellbeschreibung, da die BROWN'sche Molekularbewegung an der Grenzfläche eine starre Bindung der Ionen nicht zulässt. Die thermische Bewegung der Ladungsträger von der Grenzphase zur Volumenphase (Adsorption / Desorption) wird nicht berücksichtigt.

Modell nach GOUY und CHAPMAN:

GOUY und CHAPMAN entwickelten das Modell einer diffusen Doppelschicht (siehe Abbildung 55). Der Ladungsüberschuss in der diffusen Schicht nimmt exponentiell mit dem Oberflächenabstand ab (Abbildung 53)[65] [66]. Die Grenzen dieses Modells liegen darin, dass Ionen als Punktladungen betrachtet werden und damit die Ionengröße nicht berücksichtigt wird.

Modell nach STERN:

STERN kombinierte die Modelle der starren (HELMHOLTZ) mit denen der diffusen Doppelschicht (GOUY-CHAPMAN). Zusätzlich zu den spezifischen Wechselwirkungen wird auch der Volumenbedarf der Ionen berücksichtigt. Abbildung 54 zeigt schematisch das Modell nach STERN für ein Partikel mit negativer Ausgangsladung an der Oberfläche. An der negativen Partikeloberfläche adsorbieren Anionen und bilden eine innere HELMHOLTZ-Schicht. Die auf den ersten Blick unsinnige Adsorption von Anionen auf einer negativen Oberfläche erfolgt durch Van der Waals-Kräfte und ist möglich, weil Anionen über keine oder nur eine geringe Hydrathülle verfügen. Sie können sich dadurch der Oberfläche ausreichend nähern, um Van der Waals-Bindungen auszubilden. Bei Kationen ist eine ausreichende Annäherung an die Partikeloberfläche aufgrund ihrer ausgeprägten Hydrathülle in der Regel nicht möglich. Die Dicke der inneren HELMHOLTZ-Schicht beträgt nur wenige Angström. In diesem Bereich an der Oberfläche sind die Van der Waals-Kräfte stärker als die elektrostatische Anziehung [63]. Die äußere HELMHOLTZ-Schicht besteht im Allgemeinen aus einer fixierten Monoschicht hydratisierter Kationen. Aufgrund des größeren Abstands der Kationen von der negativen Oberfläche sind die elektrostatischen Kräfte deutlich stärker ausgeprägt als die Van der Waals-Wechselwirkungen [63]. Die innere und äußere

HELMHOLTZ-Schicht wird auch als STERN-Schicht bezeichnet. Die innere HELMHOLTZ-Schicht ist nicht immer ausgeprägt vorhanden. Aufgrund des größeren Raumbedarfs der hydratisierten Kationen im Gegensatz zu den wenig hydratisierten Anionen können die Kationen die negative Ladung nicht vollständig neutralisieren. Die Ladungskompensation erfolgt deshalb durch Ausbildung einer diffusen Ionenschicht um das Partikel. Die Konzentration der Kationen in der diffusen Schicht nimmt mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche exponentiell ab, da die elektrostatische Anziehung schwächer wird. Im Gegenzug wird mit zunehmender Entfernung die Konzentration negativer Ionen höher, so dass der Ladungsausgleich gegenüber der Teilchenoberfläche ab einem gewissen Punkt abgeschlossen ist. Dieser Punkt kennzeichnet das Ende der diffusen Schicht. STERN – Schicht und diffuse Schicht werden unter dem Begriff „elektrische bzw. elektrochemische Doppelschicht“ zusammengefasst [63].

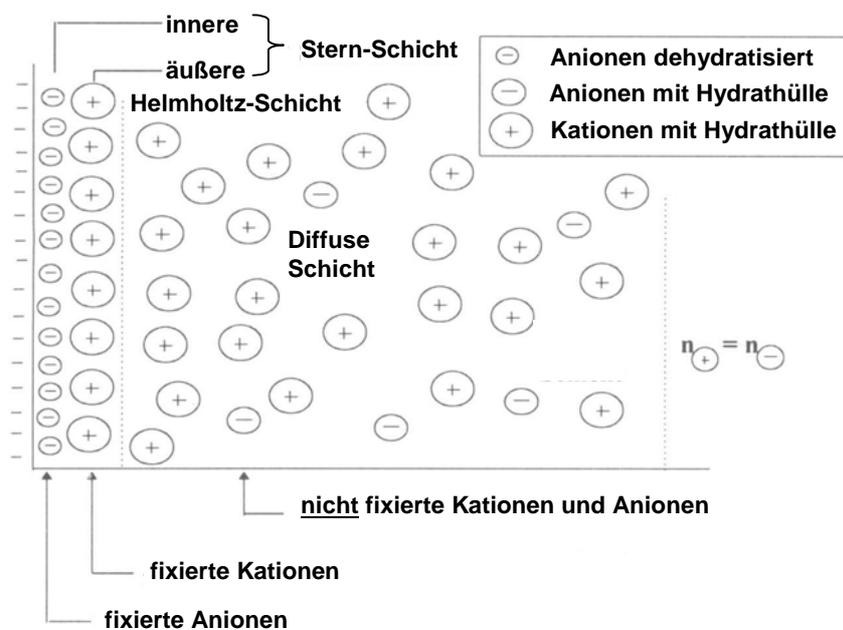


Abbildung 54: Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht um ein Partikel nach dem STERN-Modell [67]

Das Potential verläuft in der starren Schicht (HELMHOLTZ-Schicht) zunächst linear und fällt in der diffusen Schicht exponentiell ab.

Als Beispiel sei der Potentialverlauf um ein Partikel mit negativer Ausgangsladung (NERNST-Potential) an der Oberfläche betrachtet (Abbildung 55). Das Ausgangspotential (Ψ_0) ist aufgrund von dissoziierten Gruppen negativ. In der inneren HELMHOLTZ – Schicht, die aus adsorbierten Anionen besteht, wird das Potential Ψ_i noch negativer. Die Adsorption von

positiven Gegenionen in der äußeren HELMHOLTZ – Schicht bewirkt einen linearen Potentialabfall auf das STERN-Potential Ψ_s (aufgrund der starken Wechselwirkungen sind die Ionen in innerer und äußerer HELMHOLTZ – Schicht regelmäßig angeordnet und verursachen so einen linearen Potentialabfall). Im weiteren Verlauf ist ein exponentieller Abfall des Potentials zu beobachten, da in der anschließenden diffusen Schicht eine inhomogene Ionenverteilung vorliegt. Die Annäherung an Null erfolgt asymptotisch (vereinfacht dargestellt in Abbildung 55). Definitionsgemäß bezeichnet man die diffuse Schichtdicke als den Bereich, in dem das Potential auf $1/e$ ($e = \text{Elementarladung}$) seines Ausgangswertes (STERN-Potential) abfällt [63].

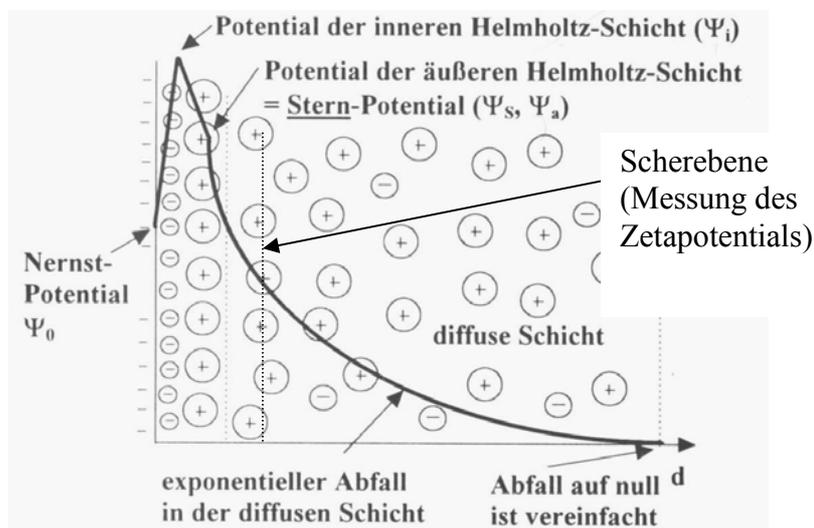


Abbildung 55: Potentialverlauf in der elektrischen Doppelschicht eines Kolloidteilchens [63]

Die Van der Waals-Wechselwirkung ergibt sich aus den vorher beschriebenen Wechselwirkungen mit einer Abstandsabhängigkeit von $1/r^6$.

Geladene Kolloidpartikel in Lösung verursachen durch ihr Oberflächenpotential eine Erhöhung der Konzentration der entgegengesetzt geladenen Ionen in der Nähe ihrer Oberfläche. Die diffuse Doppelschicht um ein Teilchen schirmt das elektrostatische Potential ab (siehe Abbildung 56)[68] [69] [70].

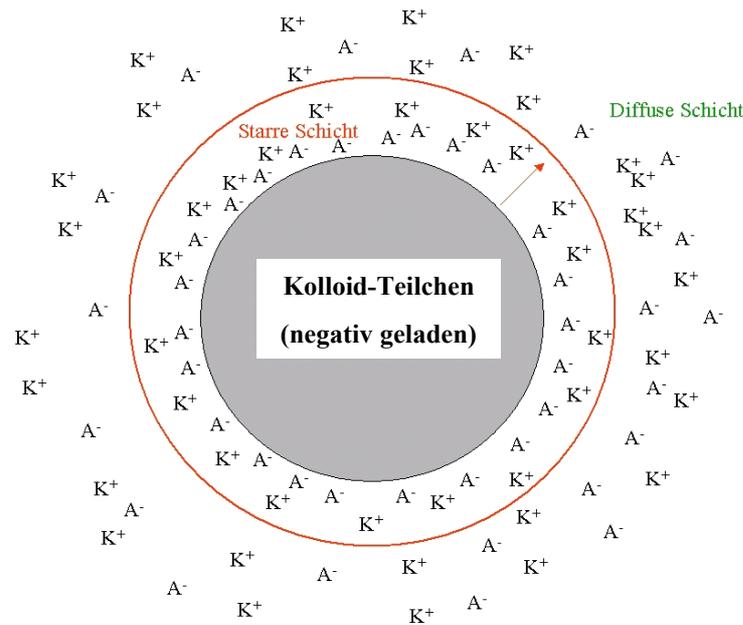


Abbildung 56: Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht um ein Kolloidteilchen

Im Abstand $x = \frac{1}{\kappa}$ fällt das Potenzial auf den e-ten Teil ab. Die Größe $\frac{1}{\kappa}$ wird als die Dicke der diffusen Doppelschicht oder als DEBYE-HÜCKEL Parameter oder DEBYE-Länge bezeichnet:

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum n_i(\infty) z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT}}$$

e = Elementarladung

$n_i(\infty)$ = Anzahl der Ionen /cm³ außerhalb der Doppelschicht

z_i = Ladungszahl

ε = Dielektrizitätskonstante des Mediums

Gleichung 16: DEBYE-HÜCKEL Parameter der diffusen Ionenschicht um ein Kolloidteilchen [71]

Modell nach BOCKRIS:

Das Modell nach BOCKRIS stellt eine weitere Verfeinerung des Modells einer elektrischen Doppelschicht dar. Wesentliche Neuerung im Vergleich zu bisherigen Modellen ist die Berücksichtigung von Wassermolekülen in der Doppelschicht. Auf der negativen Oberfläche adsorbieren wie beim Modell nach STERN Anionen, die über Van-der-Waals-Kräfte und nicht elektrostatisch gebunden sind. Diese Art der Bindung ist durch die sehr kleinen Abstände der Anionen von der Partikeloberfläche möglich. Im Unterschied zu den bisherigen Modellen

enthält diese erste Schicht (innere HELMHOLTZ-Schicht) zusätzlich ladungsmäßig orientierte Wasserdipole zwischen den Anionen. Die äußere HELMHOLTZ-Schicht (2. Schicht) enthält solvatisierte Kationen und etwas weniger stark orientierte Wasserdipole. Der Aufbau der diffusen Schicht ist wie im Modell nach STERN. Der Schichtenaufbau nach dem Modell von BOCKRIS ist in Abbildung 57 dargestellt[71].

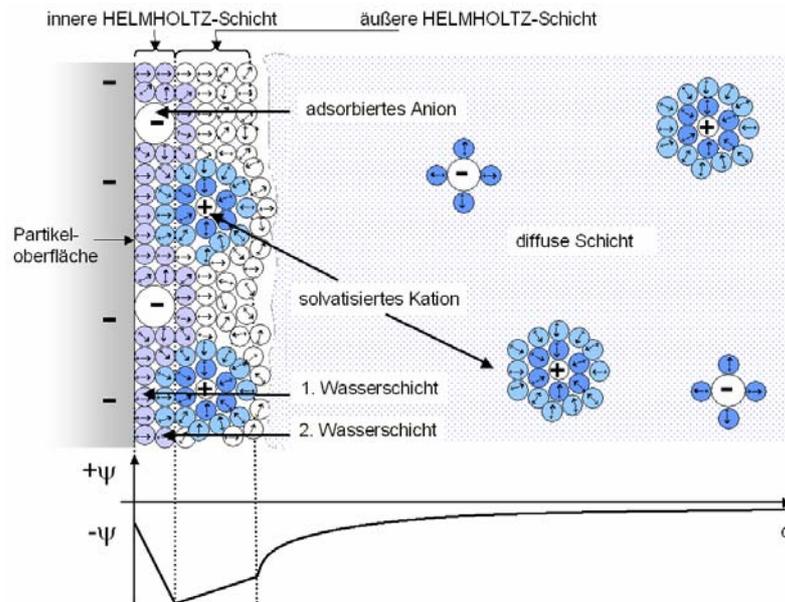


Abbildung 57: Aufbau der elektrischen Doppelschicht nach Bockris [71]

3.2.1.2. Das Zetapotential von Kolloidsuspensionen

Der diffuse Teil der elektrischen Doppelschicht besteht aus beweglichen Ionen. Bei Bewegungen des Kolloidteilchens sorgen Reibungskräfte für ein teilweises Abstreifen der Ionen an einer Scherebene zur diffusen Schicht. Dem Partikel fehlen die entsprechenden Gegenionen zum Ladungsausgleich. Es entsteht eine Potentialdifferenz zwischen der Scherebene und dem Ende der diffusen Schicht, die als Zetapotential bezeichnet wird. Die Scherebene und die STERN-Schicht sind nicht identisch. Die Scherebene befindet sich in der diffusen Schicht (siehe Abbildung 55). Das Zetapotential ist demnach nicht identisch mit der Oberflächenladung eines Kolloidteilchens. Die Oberflächenladung selbst ist nicht direkt messbar.

Das Zetapotential kann mit unterschiedlichen Methoden bestimmt werden, die alle auf verschiedenen elektrokinetischen Effekten basieren. Nach HUNTER bezeichnet man als elektrokinetische Effekte „Phänomene, die zu einer asymmetrischen Ladungsverteilung an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen führen“. Dazu gehören z.B. Elektroakustik,

Elektrophorese, Elektroosmose, Strömungspotential und Sedimentationspotential [72]. Die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung des Zetapotentials, die Elektroakustik, ist in 4.3 näher beschrieben.

3.2.1.3. *Abhängigkeit des Zetapotentials von der Elektrolytart und -konzentration*

Das Zetapotential ist von der Oberflächenladung und der Dicke der elektrischen Doppelschicht abhängig. Die diffuse Schichtdicke ist sowohl von der Elektrolytkonzentration als auch von der Wertigkeit der Gegenionen abhängig. Mit steigender Konzentration eines Elektrolyten nimmt die Dicke der diffusen Schicht ab, da sich mehr Gegenionen in der Nähe der Oberfläche ansammeln können als bei niedriger Elektrolytkonzentration. Infolgedessen fällt das Potential steiler ab, da bereits in kürzerer Distanz zur Oberfläche Ladungsneutralität erreicht wird. Ein ähnlicher Effekt tritt bei höherwertigen Gegenionen auf, da hier vergleichsweise wenige Ionen zur Ladungskompensation ausreichen, wodurch die Dicke der diffusen Schicht relativ gering gehalten wird [63].

In gleichem Maße, wie die diffuse Schichtdicke eine Funktion der Elektrolytkonzentration und der Ionenwertigkeit ist, hängt das Zetapotential bei identischen STERN-Potentialen von der Dicke der diffusen Schicht ab. So besteht zum Beispiel in Fluiden mit niedriger Elektrolytkonzentration wie destilliertem Wasser kaum ein Unterschied zwischen STERN- und Zetapotential, da der Potentialabfall nur extrem langsam vonstatten geht. Bei hoher Elektrolytkonzentration oder höherwertigen Gegenionen fällt das Potential viel rascher ab, wodurch sich gemessenes Zetapotential und STERN – Potential deutlicher unterscheiden [63].

Je höher nun das Zetapotential ist, desto besser ist auch die thermodynamische Stabilität einer Dispersion. Ursache hierfür ist die elektrostatische Abstoßung gleichartig geladener Teilchen. Nähern sich zwei Partikel aneinander an, so gelingt dies zunächst nur so weit, bis sich elektrostatische Abstoßung und kinetische Energie die Waage halten. Für den Teilchenabstand bei Annäherung ist die Dicke der diffusen Schicht von entscheidender Bedeutung. Bei großen diffusen Schichtdicken erfolgt der Potentialabfall sehr langsam, d. h. zu großen Entfernungen vom Partikel. Eine Überlappung der diffusen Schichten zweier Partikel führt also bereits bei großen Abständen zu ausreichender elektrostatischer Abstoßung, die Teilchen können sich nicht weiter nähern. Bei sehr dünnen diffusen Schichten können sich die Partikel deutlich näher kommen. Bei so geringer Entfernung dominieren dann aber wieder die Van der Waals – Kräfte über die repulsiven Effekte. Es kann zur Aggregation der Teilchen kommen. Sowohl das Zetapotential als auch die Ausdehnung der diffusen Schicht sind somit wichtige Kenngrößen für die Stabilität einer Dispersion [63]. Abbildung 58

beschreibt die Stabilität einer Dispersion für die beiden Fälle hoher und geringer Elektrolytkonzentration.

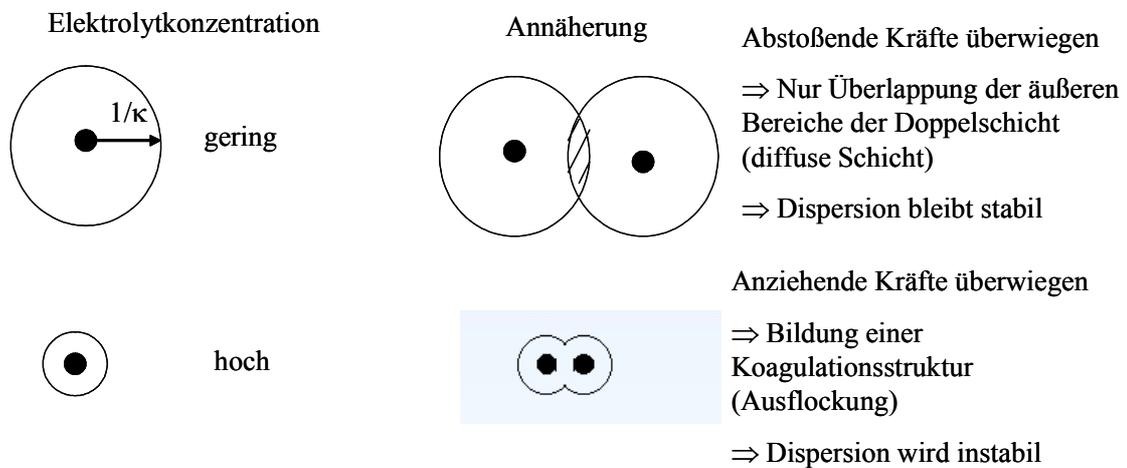


Abbildung 58: Annäherung zweier Kolloidpartikel bei verschiedenen DEBYE-Längen ($1/\kappa$) ihrer Doppelschicht [67] [71]

3.2.2. Stabilität von Dispersionen

Zementleime sind Dispersionen von Zementteilchen in Wasser. Im Folgenden werden die Grundlagen für die Stabilität von Dispersionen und Stabilisierungsmechanismen geschildert.

3.2.2.1. Definitionen

Gemische aus mindestens zwei Phasen, von denen die eine Phase (disperse) in der anderen (Dispersionsmittel) fein verteilt ist, werden als disperses System bezeichnet. Der Dispersitätsgrad gibt an, ob es sich um grobdisperse, kolloiddisperse oder molekulardisperse Systeme handelt. Tabelle 11 zeigt die Einteilung der verschiedenen dispersen Systeme je nach Dispersitätsgrad:

Bezeichnung	Teilchendurchmesser der dispersen Phase
Grobdisperses System	$> 1\ \mu\text{m}$
Kolloiddisperses System	$10 - 100\ \text{nm}$
Molekulardisperses System	$< 1\ \text{nm}$

Tabelle 11: Einteilung der dispersen Systeme [67]

Bei lyophilen (lösemittelfreundlichen) Kolloiden ist die homogene, kolloidale Lösung der thermodynamisch stabilste Zustand. Die Dispergierung erfolgt einfach durch Zugabe eines

geeigneten Dispersionsmittels zum nicht dispergierten Kolloid. Im Gegensatz dazu stehen die lyophoben Kolloide: eine Dispergierung erfolgt hier nur durch Einsatz mechanischer Hilfsmittel wie Rührer oder anderer äußerer Energiequellen, da zwischen den Partikeln immer Anziehungskräfte existieren, welche die Partikel aneinander binden, sobald sie sich annähern. Ein solches System ist instabil[72].

3.2.2.2. DLVO-Theorie

Eine theoretische Beschreibung der Kräfte zwischen Kolloidpartikeln liefert die nach ihren Erfindern (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, OVERBEEK) benannte DLVO-Theorie [73][74]. Die Theorie betrachtet die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei Partikeln als Summe der elektrostatischen Abstoßungskräfte und der anziehenden Dispersionswechselwirkung. Sie geht von der Annahme gemittelter kugelsymmetrischer Potentiale um die Partikel aus.

Zwischen zwei kolloidalen Partikeln wirken Kräfte, die als Summe der Wechselwirkung vieler Atome und Moleküle in den Partikeln zustande kommen. Sie setzen sich aus folgenden intermolekularen Kräften zusammen:

- Abstoßungskräfte bei Überlappung von zwei Elektronenhüllen. Die Elektronen besetzen angeregte Zustände, was eine Erhöhung der Gesamtenergie des Systems zur Folge hat. Die Abstoßung steigt an, wenn der Abstand r zwischen zwei Molekülen mit dem Durchmesser σ kleiner wird. Für $n=12$ kann das sogenannte LENNARD-JONES Potenzial ($n = \text{LENNARD-JONES-Exponent}$) mit folgendem Potenzialverlauf $V(r)$ beschrieben werden:

$$V(r) = \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n$$

Gleichung 17: Potential bei der Abstoßung von überlappenden Elektronenhüllen [75]

- Wechselwirkungskraft zwischen elektrischen Multipolen, die zwischen Molekülen mit einer von Null verschiedenen Effektivladung oder einer asymmetrischen Verteilung der Elektronen oder Kerne auftreten. Diese Wechselwirkung wird als die COULOMB-

Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 im Abstand r ($\epsilon_0 =$ Dielektrizitätskonstante des Vakuums) bezeichnet (Gleichung 18).

$$F(r) = \frac{q_1 \cdot q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Gleichung 18: COULOMB-Wechselwirkungskraft zwischen elektrischen Multipolen [75]

- Die COULOMB-Wechselwirkung zwischen Ionen im Vakuum ist sehr stark und über große Distanzen wirksam. Die über alle Orientierungen gemittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist bei Raumtemperatur geringer und wird bei höherer Temperatur T noch kleiner:
- Dispersionswechselwirkung (Wechselwirkung induzierter Dipol - induzierter Dipol): Diese Wechselwirkung tritt zwischen momentan gebildeten Dipolen auch bei Molekülen ohne ein permanentes Dipolmoment auf.

Das Lösungsmittel wird als kontinuierliches Medium behandelt. Sein Einfluss auf die Wechselwirkung der Teilchen geht in den Gleichungen nur über die relative Dielektrizitätskonstante ein.

Für kugelförmige Teilchen, deren Radius a viel größer als ihr Abstand d ist, ergibt sich als Näherung für die Van der Waals-Wechselwirkung die Anziehungsenergie V_A gemäß Gleichung 19. Metalle und Kohlenstoff besitzen die höchsten HAMAKER-Konstanten (A), Wasser und Polymere die niedrigsten. Die HAMAKER-Konstante z.B. von Zement (Dichte: $3,15 \text{ g/cm}^3$) beträgt $1,6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [76].

$$V_A = -\frac{Aa}{12d}$$

V_A = Anziehungsenergie

A = HAMAKER-Konstante

$A = \pi^2 q^2 \beta$, mit β = LONDON'SCHE Konstante; q = Teilchenladung

Gleichung 19: Van der Waals - Wechselwirkungsenergie für kugelförmige Teilchen mit Radius $a \gg$ Abstand d [75]

Die Wechselwirkung zwischen zwei kolloiden Partikeln berechnet sich nach HAMAKER aus der Summe der anziehenden und abstoßenden Kräfte zwischen beiden Teilchen:

$$V_D(d) = V_A(d) + V_R(d)$$

$V_D(d)$ = Gesamtenergie

$V_A(d)$ = Anziehungsenergie

$V_R(d)$ = Abstoßungsenergie

Gleichung 20: Wechselwirkung zwischen zwei kolloiden Partikeln nach HAMAKER

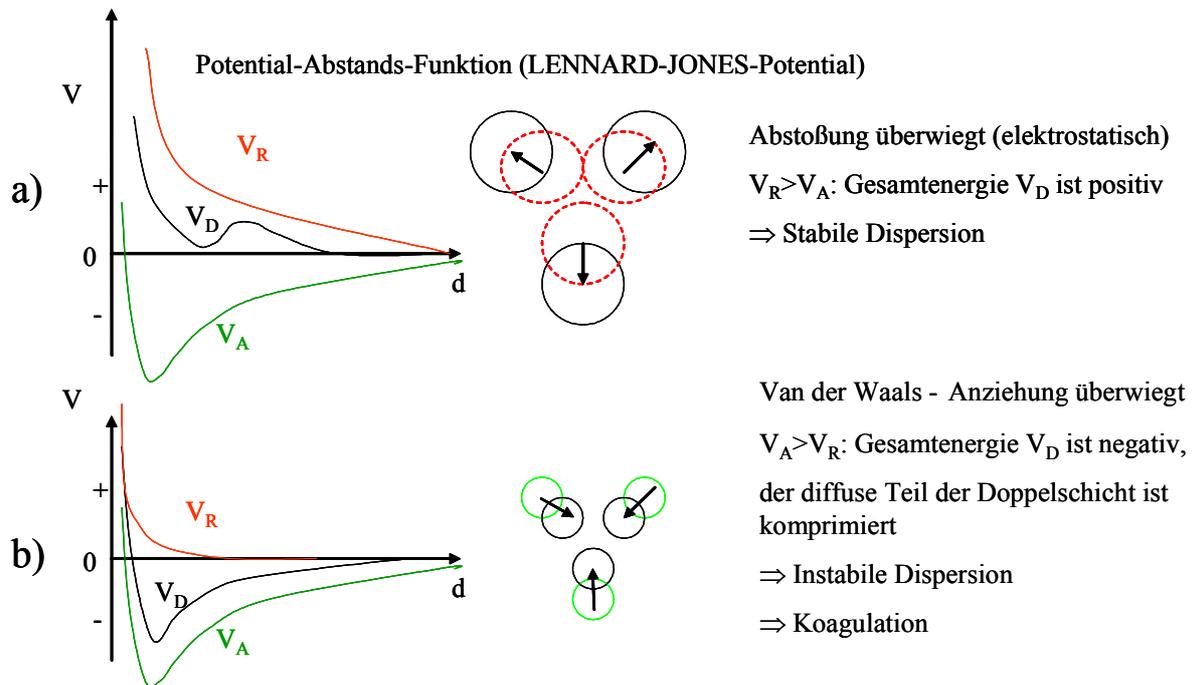


Abbildung 59: Dispersionswechselwirkung zwischen Kolloidpartikeln im Fall geringer (a) und hoher Elektrolytkonzentration (b) [77] [67] [71]

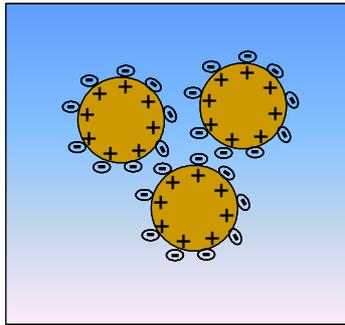
Abbildung 59 zeigt das LENNARD-JONES-Potential der Dispersionswechselwirkung für die beiden Fälle der stabilen und instabilen Dispersion. Eine stabile Dispersion wird erhalten, wenn die elektrostatische Abstoßung (V_R) überwiegt ($V_R > V_A$). Überwiegt die Anziehung (Van der Waals-Kraft V_A), tritt Koagulation ein. Die Dispersion wird instabil.

Für die Wechselwirkung zwischen gleich geladenen Kolloidpartikeln ergibt sich anhand der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie folgender Sachverhalt: Bei sehr großen und sehr kleinen Teilchenabständen überwiegen die Anziehungskräfte, während in einem mittleren Abstandsbereich eine Energiebarriere die Annäherung der Teilchen und deren Aggregation verhindert.

3.2.2.3. *Stabilisierungsmechanismen für Dispersionen*

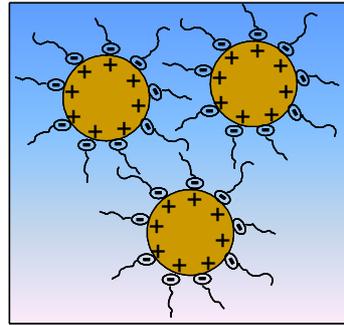
Um eine stabile Dispersion lyophober Kolloide wie z.B. von Zement zu erhalten, muss man also die Koagulation der Teilchen verhindern. Dies kann durch elektrostatische Abstoßung, sterische Hinderung oder durch Verarmungsstabilisierung erreicht werden.

Elektrostatische Stabilisierung (a)



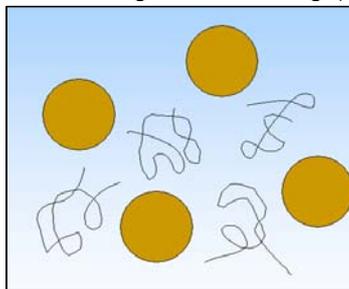
Adsorption von anionischen
Makromolekülen mit hoher
Ladungsdichte

Sterische Stabilisierung (b)



Adsorption von
Makromolekülen mit
Seitenketten

Verarmungsstabilisierung (c)



Bei hohen Polymerkonzentrationen
kann eine Restabilisierung der Dispersion erfolgen

Kein adsorptiver Mechanismus

Abbildung 60: Stabilisierungsmechanismen für Dispersionen lyophober Teilchen

Bei der elektrostatischen Stabilisierung erfolgt die Dispergierung durch Abstoßung gleichnamig geladener Partikel. An der Partikeloberfläche werden aufgrund von COULOMB – und Dipol – Dipol – Wechselwirkungen, Van der Waals – Kräften oder Wasserstoffbrückenbindungen Ionen oder geladene Moleküle wie z.B. anionische Fließmittel adsorbiert. Dieser Fall liegt bei der Verwendung von Polykondensaten zur Verflüssigung von Zementleimen vor (vgl. Abbildung 60 a).

Auch bei der sterischen Stabilisierung werden Substanzen (z.B. Polymere oder „small molecules“) an der Partikeloberfläche adsorbiert. Die Abstoßung der Partikel wird aber durch

einen sterischen Effekt hervorgerufen. Das adsorbierte Polymer ragt vom Partikel weg in die Umgebung und beansprucht so mehr Platz. Diese „Polymerhülle“ ist in ihrer räumlichen Ausdehnung nicht scharf gegen die Umgebung abgegrenzt. Die Annäherung von Teilchen bedingt einen Anstieg der freien Enthalpie und äußert sich somit als abstoßende Kraft (vgl. Abbildung 60 b). Unter der Verzahnung wird die Verdrängung von Lösemittel zwischen den Polymersegmenten verstanden. Durch die Verzahnung der Polymerketten wird die Dichte der Segmente erhöht und Lösungsmittelmoleküle werden in die Lösung gedrängt. Die Erhöhung der Segmentdichte zwischen den Teilchen führt zu einer Vergrößerung des chemischen Potentials der Lösungsmittelmoleküle im Überlappungsbereich verglichen mit dem Potential in Lösung. Diese Potentialdifferenz ist die Ursache eines osmotischen Druckes, der die Teilchen auseinander hält. Gute Lösungsmittel erschweren ihre Verdrängung und damit die Verzahnung. Sie erhöhen die Stabilität der Dispersion. Neben dem osmotischen Effekt ist auch noch die freie elastische Energie zu berücksichtigen, die auf einen Verlust der Konformationsentropie zurück zu führen ist. Dieser entropische Effekt bewirkt ebenfalls eine Abstoßung, die durch die Kompression der makromolekularen Hülle bedingt ist. Die Kompression setzt ein, wenn der Abstand der Teilchen kleiner ist als die Konturlänge der makromolekularen Hülle. Der sterische Effekt von Polycarboxylat-Fließmitteln wurde erst kürzlich anhand von Zeta-Potentialmessungen nachgewiesen [78].

Bei der Verarmungsstabilisierung wird bei der Annäherung zweier Teilchen Polymer aus dem Raum zwischen den Partikeln in die Volumenphase hinausgedrängt. Die freie GIBB'sche Enthalpie steigt an. Die Verarmungsstabilisierung tritt bei hohen frei in Lösung verfügbaren Polymerkonzentrationen auf. Der Verarmungsstabilisierung liegt im Gegensatz zur elektrostatischen und sterischen Stabilisierung ein nicht adsorptiver Mechanismus zugrunde (vgl. Abbildung 60 c).

3.2.2.4. Einfluss der Elektrolytkonzentration

Die Elektrolytkonzentration beeinflusst die DEBYE-Länge κ der elektrischen Doppelschicht erheblich (vgl. Gleichung 16). Bei sehr geringer Salzkonzentration ist nur eine geringe Abstoßung vorhanden. (Abbildung 61, Kurve A). Unter diesen Bedingungen ist die Kolloiddispersion nicht sehr stabil. Sekundäreffekte wie z.B. Anisometrie der Teilchen, ungleichmäßige Ladungsverteilung, Verunreinigungen und Alterungsprozesse können zur vollständigen Destabilisierung der Dispersion führen. Eine stabile Dispersion wird erreicht, wenn ein ausgeprägtes Maximum ($V_{T,max}$) (Abbildung 61, Kurven C, D) vorliegt. Bei weiterer

Erhöhung der Salzkonzentration erniedrigt sich $V_{T,max}$. Die Dispersion koagulierte für den Fall $V_{T,max} \approx 0$ (Abbildung 61, Kurven E, F). In diesem Fall spricht man von der kritischen Salzkonzentration der Dispersion. Für die Koagulation muss $V_{T,max}$ nicht exakt null sein, da infolge der thermischen Energie die Teilchen noch Barrieren in der Größenordnung von 10-15 kT überwinden können [67] [71].

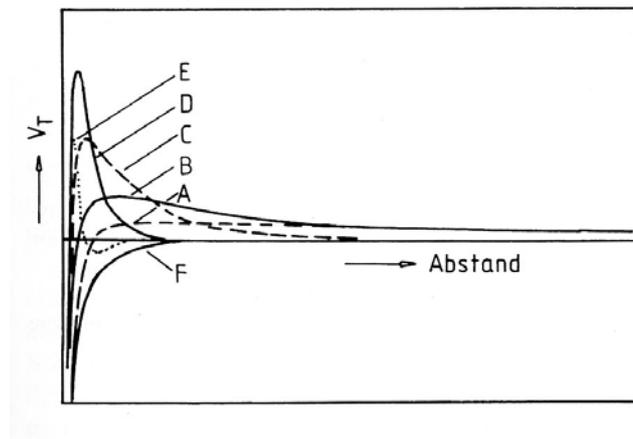


Abbildung 61: Einfluss der Salzkonzentration auf die Gesamtwechselwirkungsenergie V_T [67] [71]

In Gleichung 21 ist der Einfluss der Ionenstärke auf die Ausdehnung der diffusen Schicht $1/\kappa$ (DEBYE-Länge) dargestellt. Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass mit steigender Ionenstärke I die diffuse Schicht, also die DEBYE-Länge $1/\kappa$, kleiner wird. Die Dispersion koagulierte.

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 RT}; I = \sum v_i^2 c_i$$

F: FARADAY-Konstante

I: Ionenstärke

V: Wertigkeit der Ionen

C: Konzentration

ϵ : Relative Dielektrizitätskonstante des Dispergiermittels [Wasser= 78,5 As/(Vm)]

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

RT: Thermische Energie

Gleichung 21: Einfluss der Ionenstärke auf die Ausdehnung (DEBYE-Länge) der diffusen Schicht

Die DLVO-Theorie hat ihre Grenzen in Polyelektrolytlösungen. In diesen Systemen können viele Phänomene nicht erklärt werden [79][80]. Dazu gehört die anziehende Wechselwirkung

zwischen gleich geladenen Kolloiden in Anwesenheit von mehrfach geladenen Gegenionen [81], oder Effekte, die aufgrund der Inhomogenität von Ladungen auf der Teilchenoberfläche (sog. Mosaikstruktur) von ladungsstabilisierten Partikeln auftreten [82]. Weiter zählt dazu eine nur schwache Abhängigkeit der Dispersionsstabilität von der Ionenstärke. Ursache für die inhomogene Ladungsverteilung kann z.B. die Lokalisierung der Ladungen in bestimmten funktionellen Gruppen eines Polyelektrolyten sein. Wenn der Abstand der geladenen funktionellen Gruppen voneinander in der Größenordnung der DEBYE-Länge liegt, spielt dieser Effekt eine Rolle. Bei niedrigen Ionenstärken ist die DEBYE-Länge groß und die Oberfläche erscheint homogen. Bei hohen Ionenstärken sind die durch die DLVO-Theorie eingeführten Näherungen ungültig.

Zementleime sind Dispersionen von Kolloidteilchen mit ladungsmäßiger Mosaikstruktur in einem Porenwasser mit relativ hoher Elektrolytkonzentration, insbesondere zweiwertiger Ionen (Ca^{2+} und SO_4^{2-} -Ionen). Bei Zugabe von Fließmitteln werden zudem Polyelektrolyte eingeführt. Hieraus ergibt sich, dass wässrige Zementsuspensionen mit den Modellen der DLVO-Theorie nur sehr grob beschrieben werden können.

3.2.3. Adsorptionsisotherme

Der allgemeine Begriff Sorption beschreibt sowohl Adsorptions- und Absorptionsprozesse [83]. Adsorption bezeichnet einen Prozess, bei dem die Anreicherung von Substanzen auf der Oberfläche oder in Zwischenräumen (z.B. fest/flüssig, fest/gas, flüssig/gas) begrenzt ist. Absorption hingegen deutet einen Prozess, bei dem die Substanz auch in den Feststoff eindringt.

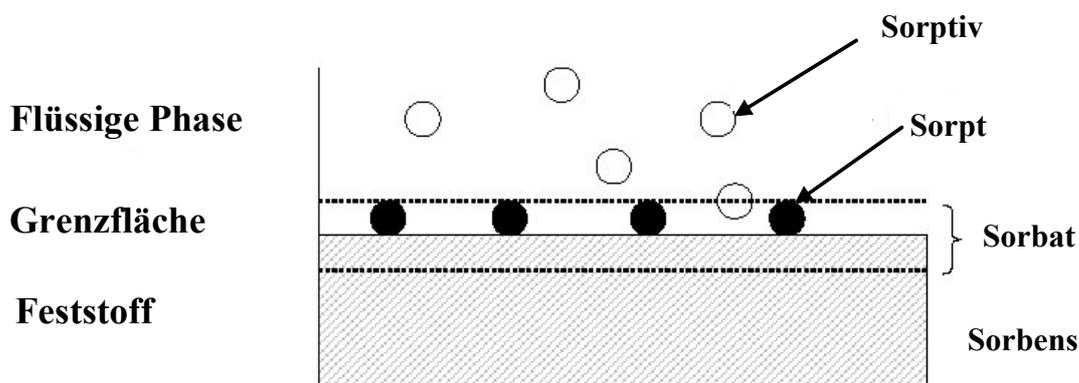


Abbildung 62: Grundbegriffe der Sorption

Abbildung 62 erläutert die wichtigsten Grundbegriffe für die Adsorption. Als Sorbens wird der sorptionsaktive Feststoff bezeichnet. Der zu sorbierende Stoff wird, solange er noch nicht

sorbiert ist, als Sorptiv, bei erfolgter Sorption als Sorpt bezeichnet. Sorbens und Sorpt bilden den Sorptionskomplex (Sorbat). Prinzipiell kann zwischen einer Physisorption und einer Chemisorption unterschieden werden. Die Physisorption beruht auf Van der Waals-, Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Sorbens und Sorptiv. Bei der Chemisorption werden die Teilchen ionisch oder kovalent, meist irreversibel, gebunden. Die frei werdende Reaktionsenthalpie ist deutlich höher als bei der Physisorption [75].

Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration des adsorbierenden Stoffes in der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur wird Adsorptionsisotherme genannt. Abbildung 63 zeigt die möglichen Adsorptionsisothermen für die Adsorption organischer Verbindungen aus Lösung. Abhängig von der Steigung der Kurve zu Beginn der Adsorption erfolgt die Einteilung der Isothermen in 4 Hauptgruppen und 5 Untergruppen. Bei der Adsorption aus wässriger Lösung wird meist nur der Isothermen-Typ „L“, seltener der S- oder C-Typ gefunden [84].

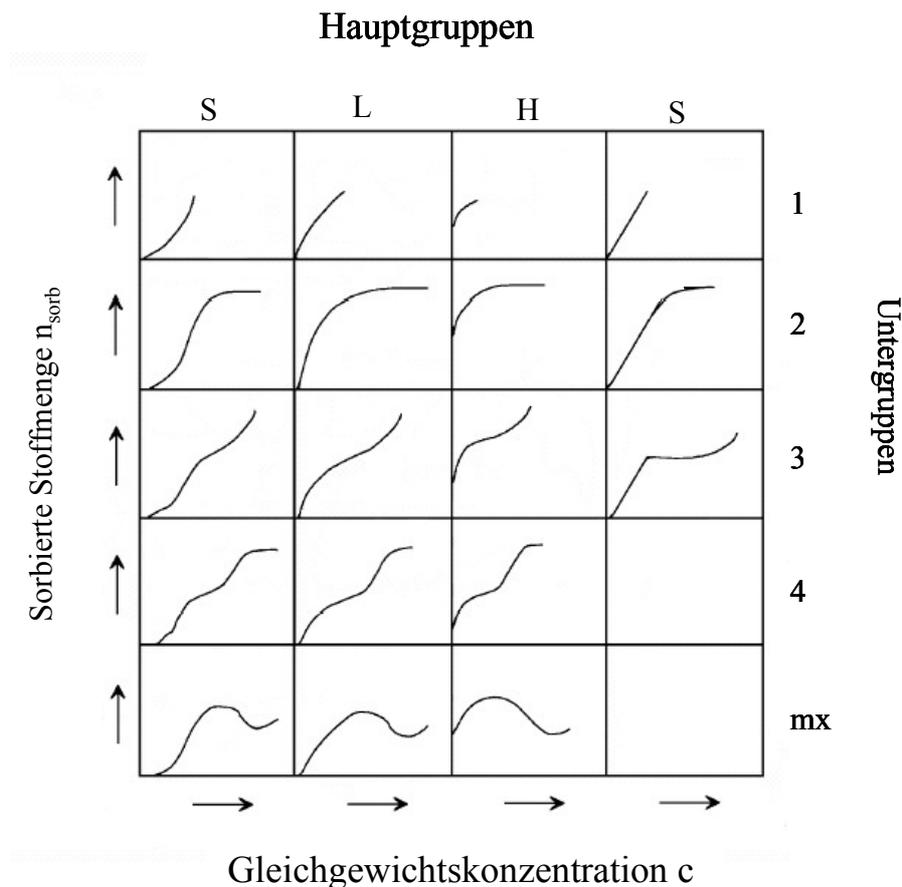


Abbildung 63: Einteilung möglicher Adsorptionsisotherme in Hauptgruppen (S,L,H,C) sowie Untergruppen (1,2,3,4,mx)[84]

3.2.3.1. *LANGMUIR-Adsorptionsisotherme*

Bei allen Adsorptionsisothermen herrschen isotherme Gleichgewichtsbedingungen. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs (LE CHATELIER) sinkt die Adsorption bei steigender Temperatur.

Hierbei werden folgende Bedingungen vorausgesetzt:

- Annahme einer maximal monomolekularen Belegung. Mehrschichtadsorptionen werden ausgeschlossen.
- Eine einheitliche Oberfläche mit gleichwertigen Bindungsstellen
- Die Fähigkeit eines Moleküls, an eine bestimmte Bindungsstelle zu adsorbieren, hängt nicht von der Besetzung benachbarter Bindungsstellen ab.

Die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme nähert sich für geringe Konzentrationen einer Ursprungsgerade an, für hohe Konzentrationen einer horizontalen Asymptote. Bei geringen Konzentrationen ist die adsorbierte Menge proportional zur Konzentration, bei hohen Konzentrationen nähert sich die Kurve einem Grenzwert an, der bei vollständiger monomolekularer Belegung der Oberfläche erreicht ist (Abbildung 64)[75]. Die adsorbierte Menge berechnet sich nach Gleichung 22.

$$a = \frac{A \cdot c}{\frac{K_{Ad}}{K_{De}} + c}$$

a = adsorbierte Menge; c = Konzentration; A = Maximalbelegung; K_{Ad} = Geschwindigkeitskonstante der Adsorption; K_{De} = Geschwindigkeitskonstante der Desorption

Gleichung 22: Berechnung der adsorbierten Menge eines Stoffes nach LANGMUIR

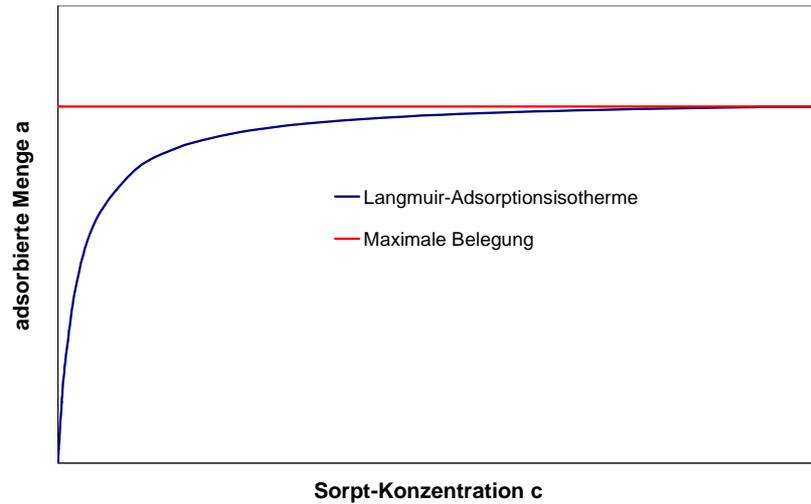


Abbildung 64: Adsorptionsisotherme eines Sorptivs nach LANGMUIR

3.2.3.2. *FREUNDLICH-Adsorptionsisotherme*

Für Fälle, bei denen mit zunehmender Konzentration des Adsorbens kontinuierlich neue Adsorptionsschichten aufgebaut werden, gilt die Adsorptionsisotherme von FREUNDLICH. Generell ist die Adsorptionsisotherme zu verwenden, durch die das zu untersuchende System am besten beschrieben wird (siehe Gleichung 23; Abbildung 65) [75].

$$a = \alpha \cdot c^\beta$$

a = adsorbierte Menge; α , β = stoffspezifische Konstanten; c = Konzentration des adsorbierten Stoffes

Gleichung 23: Berechnung der adsorbierten Menge eines Stoffes nach FREUNDLICH

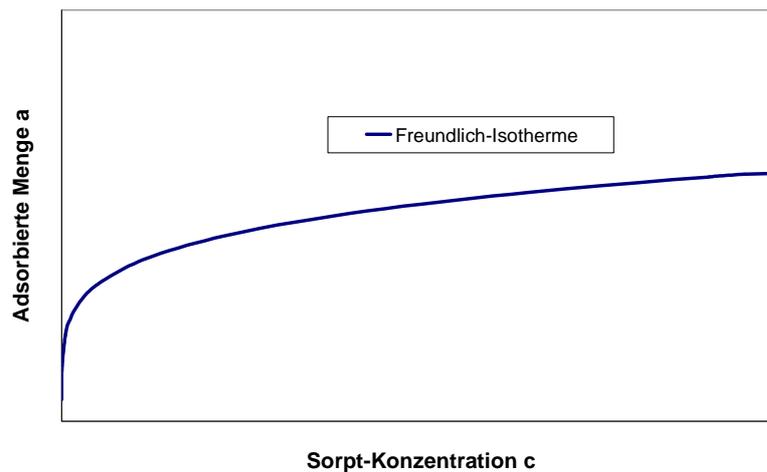


Abbildung 65: Adsorptionsisotherme eines Sorptivs nach FREUNDLICH

3.2.3.3. *BRUNAUER-EMMETT-TELLER-Adsorptionsisotherme*

Im Gegensatz zur Chemisorption, bei der auf der Oberfläche des Sorbens eine Monoschichtbelegung stattfindet, können bei der Physisorption Multiadsorptionsschichten ausgebildet werden (vgl. Abbildung 63, 4 S). Das von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entwickelte Modell einer Adsorptionsisotherme wird BET-Adsorptionsisotherme genannt. Das BET-Modell erweitert damit den LANGMUIR'schen Ansatz um die Annahme, dass Mehrfachbelegungen möglich sind, die allerdings nicht über die gesamte Oberfläche gleichmäßig verteilt sein müssen. Die Adsorptionswärme der ersten Monoschicht ist größer als die der nachfolgenden Schichten. Die folgenden Schichten sind in ihrer Adsorptionswärme gleich. Die Einteilung der Adsorptionsschichten erfolgt nicht primär nach der Nähe zum Sorbens, sondern nach den Unterschieden in den Bindungsenergien [75] [85]. In Gleichung 24 ist die Gleichung für BET-Adsorption dargestellt.

$$\frac{n_{\text{sorb}}}{N_{\text{max}}} = \frac{k \cdot p}{p_0 \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0} + k \cdot \frac{p}{p_0}\right)}$$

n_{sorb} = sorbierte Stoffmenge pro Gramm Sorbens

p = relativer Druck (Gleichgewichtsdruck)

p_0 = Sättigungsdampfdruck

N_{max} = Monolagenkapazität

k = Sorptionskonstante

Gleichung 24: Adsorption nach BRUNAUER-EMMETT-TELLER

Durch Linearisierung der Gleichung erhält man eine Geradengleichung der allgemeinen Form $f(x) = ax + b$ (vgl. Gleichung 25).

$$\frac{p}{n_{\text{sorb}} \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{N_{\text{max}} \cdot k} + \frac{k-1}{N_{\text{max}} \cdot k} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Gleichung 25: Linearisierte BET-Gleichung im System gasförmig-fest

Durch Ersetzen der Drücke durch Konzentrationen wird die linearisierte BET-Gleichung für flüssig-feste Systeme erhalten (vgl. Gleichung 26).

$$\frac{c}{n_{\text{sorb}} \cdot (c_s - c)} = \frac{1}{N_{\text{max}} \cdot k} + \frac{k-1}{N_{\text{max}} \cdot k} \cdot \frac{c}{c_s}$$

Gleichung 26: Linearisierte BET-Gleichung im System flüssig-fest

Durch Auftragung von $\frac{c}{n_{\text{sorb}} \cdot (c_s - c)}$ gegen $\frac{c}{c_s}$ und anschließende lineare Regression kann aus der Steigung $\frac{1}{N_{\text{max}} \cdot k}$ und dem Achsenabschnitt $\frac{k-1}{N_{\text{max}} \cdot k}$ der erhaltenen Geradengleichung die Monolagenkapazität und die Sorptionskonstante ermittelt werden.

3.3. Wirkmechanismus von Polykondensaten als Zementdispersiermittel

Die Interaktion von Polykondensat-Fließmitteln mit hydratisierendem Zement ist in der Literatur ausführlich beschrieben [6][86][87]. Experimentelle Ergebnisse belegen einen adsorptiven Mechanismus, demzufolge Polykondensatmoleküle auf der Oberfläche des

hydratisierenden Zementpartikels adsorbieren. Die Menge an adsorbiertem Polymer hängt von der Art des Polymers und der Zusammensetzung des verwendeten Zements ab. Abbildung 66 zeigt eine vereinfachte Darstellung des elektrostatischen Adsorptionsmodells, das für Polykondensate gilt. Die Adsorption der Polymere auf der Oberfläche des Zements beruht demnach auf einer elektrostatischen Anziehung (Physisorption) zwischen den anionischen Gruppen (Sulfonat- oder Carboxylatgruppen) und den positiv geladenen Bereichen der elektrochemischen Doppelschicht auf der Zementkornoberfläche. Zeta-Potentialuntersuchungen an Zementleimsuspensionen zeigten, dass bei Titration von Polykondensaten zu Zementleimsuspensionen das negative Ausgangs-Zeta-Potential weiter zunimmt. Dies wird als Beleg für einen elektrostatischen Wirkmechanismus angesehen[61] [88] [89]. Zwischen den einzelnen, mit Polykondensaten besetzten Zementkörnern bilden sich abstoßende Kräfte aus, die eine starke Dispergierung der Zementpartikel bewirken und die Koagulation der Teilchen verhindern. Die Menge an adsorbiertem Polykondensat hängt von der Ladungsdichte des Moleküls, der Art der anionischen Ankergruppe und der Länge der Hauptkette ab. Hohe Ladungsdichten führen zu hohen Adsorptionswerten. Bezüglich den anionischen Ankergruppen gilt: Phosphonsäuregruppen adsorbieren stärker als Carboxylgruppen und diese wiederum stärker als Sulfonsäuregruppen.

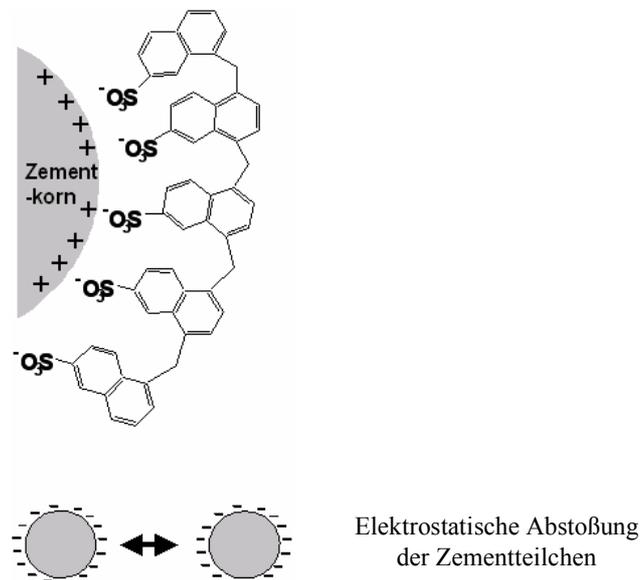


Abbildung 66: Vereinfachtes Modell zur Adsorption von Polykondensaten (hier NSF) auf der Zementkornoberfläche

Diese Beschreibung ist allerdings stark vereinfacht. Zur genauen Untersuchung bedarf es einer näheren Betrachtung der Oberflächenladung hydratisierender Zementpartikel.

YOSHIOKA et. al. bestimmten das Zeta-Potential der einzelnen Klinkerphasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF . Dabei stellten Sie fest, dass die silikatischen Phasen (C_3S , C_2S) negative Zeta-Potentiale im Bereich von -5 bis -10 mV aufweisen. Die Aluminatphasen (C_3A , C_4AF) besitzen hingegen ein positives Zeta-Potential von $+5$ bis $+10$ mV [90]. Demnach existieren auf der Zementkornoberfläche Bereiche mit positiven und negativen Ladungszonen nebeneinander. Das Zementkorn weist somit ladungsmäßig eine Mosaikstruktur auf.

Die negative Oberflächenladung der silikatischen Phasen wird durch Silanolat-Gruppen erklärt. Durch die während der Hydratation des Zements freigesetzten Ca^{2+} - und OH^- -Ionen (siehe 2.2) und das damit verbundene stark alkalische Milieu entstehen aus den Silanolen Silanolatgruppen (SiO_x^{n-}). Die Partikeloberfläche der silikatischen Phasen ist demnach negativ geladen.

Das BOCKRIS-Modell beschreibt den Schichtenaufbau der negativ geladenen Silikatphasen näher (Abbildung 57). Aufgrund der negativen Partikeloberfläche startet das Potential mit Beginn der inneren HELMHOLTZ-Schicht negativ und fällt aufgrund der Adsorption von nicht solvatisierten Anionen weiter ab. Der teilweise Ladungsausgleich wird durch Anlagerung von solvatisierten Kationen (meist Ca^{2+}) in der äußeren HELMHOLTZ-Schicht erreicht, das Potential steigt leicht. Ein weiterer Potentialanstieg ist in der diffusen Schicht zu verzeichnen. Das Zeta-Potential, das an der Scherebene in der diffusen Schicht gemessen wird, ist je nach Ladungskompensation, also nach Kationenkonzentration positiv oder negativ. Bei den Messungen muss die effektive Ca^{2+} -Konzentration in Lösung berücksichtigt werden. Ergebnisse mit negativen Zetapotentialen vor allem für C_3S wurden meist bei sehr niedrigen Ca^{2+} -Konzentrationen [90] erhalten, der Ladungsausgleich war hier nicht vollständig [91].

Die Aluminatphasen (C_3A , C_4AF) besitzen durch Al^{3+} - und Fe^{3+} -Ionen an der Oberfläche, die bindungsmäßig nicht abgesättigt sind, eine positive Oberflächenladung. Daraus resultiert ein positives Zeta-Potential in der diffusen Schicht (Abbildung 67).

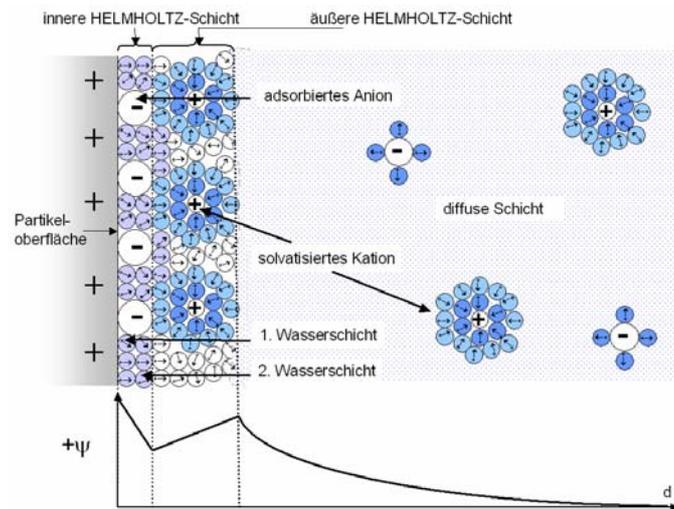


Abbildung 67: Elektrische Doppelschicht und Potentialverlauf eines Kolloidteilchens mit positiver Ausgangsladung an der Grenzphase fest/ flüssig

3.4. Wirkmechanismus von Polycarboxylaten als Zementdispersiermittel

Bei Untersuchungen von Polycarboxylaten wurde ein im Vergleich zu den Polykondensaten unterschiedlicher Wirkmechanismus festgestellt[92]. Voraussetzung für eine Dispergierung durch Polycarboxylate ist auch hier eine Adsorption der Polymere auf der Zementkornoberfläche. Bei den im Zementleim vorliegenden hohen pH – Werten sind in den Polycarboxylaten negativ geladene Carboxyl – und Sulfonatgruppen (letztere aus dem Regler) vorhanden, die auf der Partikeloberfläche adsorbieren können. Das charakteristische Adsorptionsverhalten lässt sich mit LANGMUIR–Isothermen beschreiben (Abbildung 64). Während bei den Polykondensaten elektrostatische Abstoßungskräfte für die Dispergierung verantwortlich gemacht werden, beruht die hohe Dispergierwirkung der Polycarboxylate auf sterischen Effekten zwischen den adsorbierten Polymeren. Für den sterischen Effekt sind die langen Ethylenoxid-Seitenketten der Fließmittelmoleküle verantwortlich [93]. Der sterische Effekt und die durch elektrostatische Kräfte bedingte Adsorption auf der Zementkornoberfläche sind in Abbildung 68 vereinfacht dargestellt.

Erste experimentelle Hinweise auf den sterischen Effekt von Polycarboxylaten lieferten vergleichende Zeta-Potentialuntersuchungen mit Polykondensaten und Polycarboxylaten in Zementleim[60]. Die Ergebnisse zeigten stark negative Zetapotentiale bei Zugabe von Polykondensaten, jedoch nur schwach negative und in vielen Fällen sogar positive Zetapotentiale für Polycarboxylate. Eine detaillierte Untersuchung zum Einfluss von Seitenkettendichte und -länge zeigten systematische Einflüsse auf das Zetapotential [61][78]. Sehr kurze Seitenketten zeigten bezüglich Zetapotential ein den Polykondensaten ähnliches Verhalten. Je länger die Seitenkette, umso positiver das Zetapotential. Das Potential zwischen

beiden Schichten wird im Scherebenenabstand d von der Partikeloberfläche als Zeta-Potential gemessen werden. Bei Zementleimen mit Polycarboxylat hängt das Zeta-Potential von der Seitenkettenlänge n_{EO} und der anionischen Ladungsdichte in der Hauptkette ab. Bei längeren Seitenketten ($n_{EO} \geq 20$) werden positivere Zeta-Potentiale als beim reinen Zementleim gemessen. Ursache ist eine durch die Seitenketten des adsorbierten Polymers bedingte Verschiebung der Scherebene zu größerem Abstand von der Partikeloberfläche (Abbildung 69). Die Zeta-Potentialmessung erlaubt somit eine grobe Abschätzung des elektrostatischen und sterischen Anteils an der Verflüssigungswirkung eines Polycarboxylats [78].

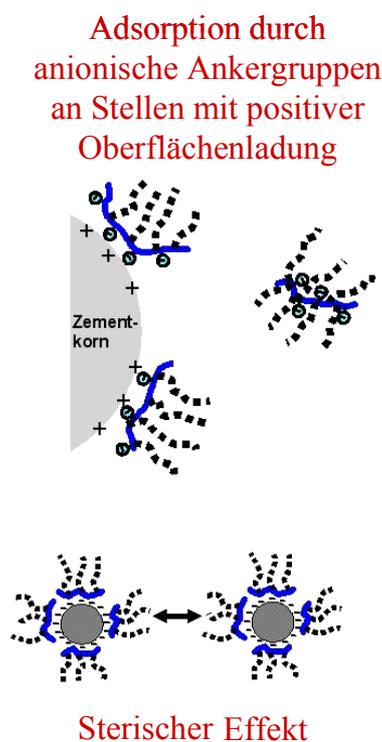


Abbildung 68: Vereinfachtes Modell zur Adsorption und zum sterischen Effekt von Polycarboxylaten auf der Zementkornoberfläche

Die Adsorption von Polycarboxylaten auf Stellen mit positiver Oberflächenladung des Zementkorns stellt sich nach dem BOCKRIS-Modell wie folgt dar (Abbildung 69):

Im Zement liegen positive Oberflächenteilladungen vor, die aus den aluminatischen Phasen und dem Ettringit stammen. Nicht-solvatisierte Sulfationen und orientierte Wasserdipole lagern sich an der positiven Partikeloberfläche an und bilden die innere HELMHOLTZ-Schicht. In der äußeren HELMHOLTZ-Schicht befinden sich, neben weniger stark orientierten Wasserdipolen, solvatisierte Kationen (insbesondere Ca^{2+}). Auf dieser Schicht adsorbieren die

anionischen Polycarboxylate, die aufgrund ihres sterischen Anspruchs eine Verschiebung der diffusen Schicht bzw. der Scherebene des Zeta-Potentials bedingen. Das gemessene Zetapotential sinkt dadurch ab und wird positiver [61] [71] [78] [94].

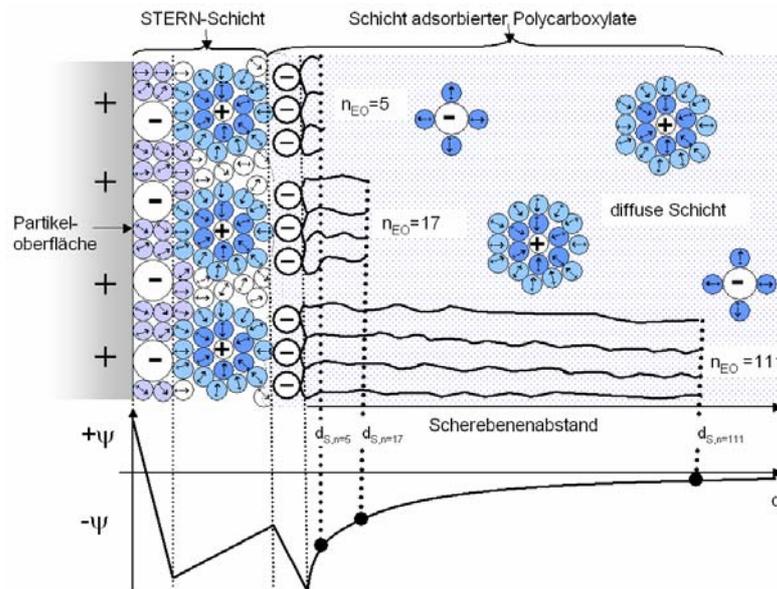


Abbildung 69: Elektrische Doppelschicht nach dem BOCKRIS-Modell für eine Zementkornoberfläche mit adsorbierten Polycarboxylaten: Verschiebung des Scherebenenabstandes d_S durch unterschiedliche Seitenkettendichte n_{EO} der Polycarboxylate

Polycarboxylate können – wie alle Polyelektrolyte – grundsätzlich auf mehrere unterschiedliche Arten adsorbieren (Abbildung 70). Ein „Train“-Modus liegt vor, wenn weitgehend alle negativ geladenen Gruppen (Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen) der Hauptkette an den positiven Stellen der Zementkornoberfläche adsorbieren. Bei dieser Art von Adsorption besetzt das Fließmittelmolekül die größte Fläche auf der Zementkornoberfläche. In „Loop“- oder „Tail“-Adsorption kann nur ein kleiner Teil der positiven Oberflächenladung der Zementkörner durch die Fließmittelladung neutralisiert werden. Struktur und Konformation der als Fließmittel eingesetzten Polycarboxylate bestimmen maßgeblich, welcher Adsorptionsmodus bevorzugt wird [95]. Moleküle mit hohen Seitenkettendichte werden mit ihren negativen Ladungen hauptsächlich im „Loop“- und „Tail“-Modus adsorbieren, da eine „Train“-Anordnung aus sterischen Gründen schwierig ist [96].

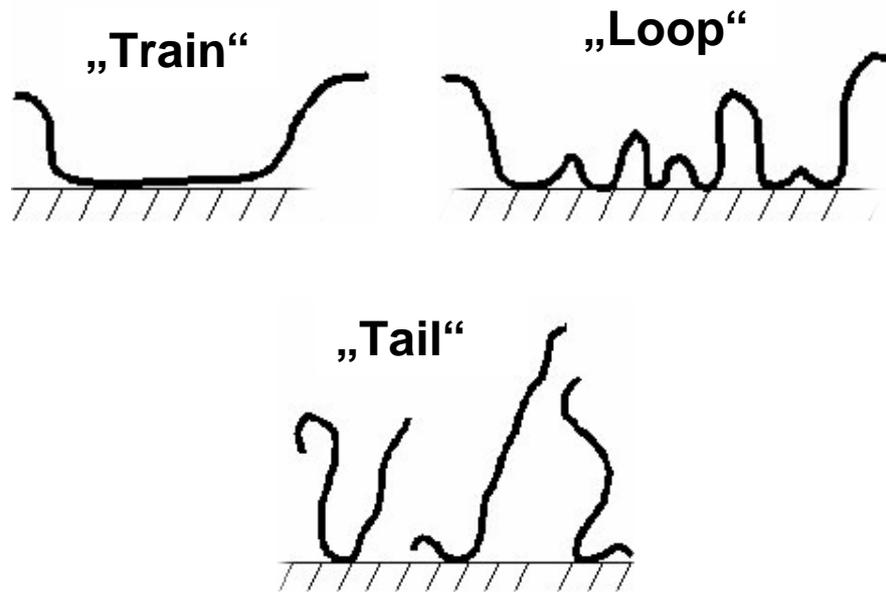
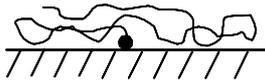


Abbildung 70: Adsorptionsmodi von Polyelektrolyten

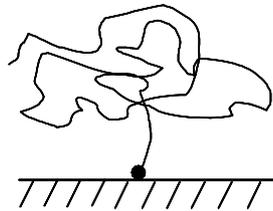
Für den Fall einer „Tail“-Adsorption eines Polycarboxylates müssen drei unterschiedliche Fälle unterschieden werden [97]:

- a) Stark adsorbierende Polymere mit hoher anionischer Ladung oder starken Ankergruppen und mit geringer Seitenkettendichte:
Bei dieser Konstellation erfolgt die Oberflächenadsorption in der „Pancake“- (Pfannkuchen)-Anordnung (Abbildung 71, a).
- b) Schwach adsorbierende Polymere mit geringer anionischer Ladung oder schwachen Ankergruppen und mit geringer Seitenkettendichte:
Die Polymere adsorbieren in der „Mushroom“- (Pilz)-Konformation (Abbildung 71, b).
- c) Polymere mit einer hohen Seitenkettendichte:
Diese Polymere adsorbieren hauptsächlich in der „Brush“- (Bürsten)-Konformation, da eine Ansammlung von Polymerketten an der Oberfläche aus sterischen Gründen zum energetisch ungünstigen Strecken der Polymermoleküle führt (Abbildung 71, c).

a) „Pancake“



b) „Mushroom“



c) „Brush“

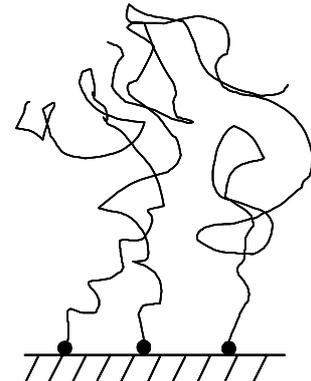


Abbildung 71: Konformation von verschiedenen, im „Tail“-Modus adsorbierten Polymeren[97]

Die Entknäuelung und Freilegung der anionischen Ankergruppen eines Polycarboxylats ist eine wichtige Voraussetzung für die Fähigkeit, an Oberflächen zu adsorbieren. Hierbei besteht eine Abhängigkeit von Ionenstärke und pH-Wertes des Porenwassers. In wässrigen Lösungen mit pH – Werten > 7 dissoziieren die Carboxylgruppen. Die Hauptkette eines Polycarboxylats streckt sich durch die Abstoßung der benachbarten Carboxylgruppen. Mit zunehmender Ionenstärke nimmt die elektrostatische Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Carboxylgruppen ab und andere Effekte, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, beginnen das Molekül zu verknäueln.

Es existieren Hinweise, dass bei Zement besonders Lösungsgleichgewichte von im Zement enthaltenen Salzen eine große Rolle spielen. Wichtig ist hierbei der Sulfat-Gehalt. Mit steigendem Sulfatgehalt steigt auch die Ionenstärke der Lösung an. In salzreichen Lösungen verknäueln die Polycarboxylatmoleküle zunehmend. Auch Carbonat – Ionen und noch stärker Phosphat – Ionen bewirken eine Abnahme des Polymerradius[60] [98].

Die Schrumpfung wird nicht ausschließlich durch die Sulfatkonzentration hervorgerufen. Auch eine Erhöhung der Ionenstärke durch Chloride oder andere Salze bewirkt diesen Effekt, jedoch in geringerem Umfang als höher geladene Anionen [60].

Die Sulfatkonzentration beeinflusst jedoch nicht nur die räumliche Ausdehnung der Fließmittelmoleküle. Zusätzlich erfolgt noch eine konkurrierende Adsorption von SO_4^{2-} - Ionen an der Zementkornoberfläche, wodurch die Adsorption von Polymer und somit die Verflüssigungswirkung herabgesetzt wird[95].

4. Analytische Methoden

4.1. Gelpermeationschromatographie (GPC)

4.1.1. Definition der Molmassen in der Polymerchemie

Formal ist die Molmasse eines Polymeren ebenso wie die einer niedermolekularen Verbindung durch die Summe der relativen Atommassen aller Atome im Molekül gegeben. In Polymeren weisen jedoch die einzelnen Makromoleküle unterschiedliche Kettenlängen auf. Daraus ergibt sich, dass sich in einem Polymer gleichzeitig mehr Moleküle mit unterschiedlicher Molmasse befinden. Eine einheitliche Molmasse kann somit für Polymere nicht angegeben werden, vielmehr handelt es sich um eine statistisch verteilte mittlere Molmasse [99].

Bei der zahlenmittleren Molmasse M_n wird die Anzahl der vorhandenen Moleküle gezählt.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

N_i = Zahl der Moleküle einer Spezies i mit der Molmasse M_i

M_i = Molmasse aller i -Moleküle

Gleichung 27: Berechnung des Zahlenmittels M_n der Molmasse eines Polymeren

Bei der gewichtsmittleren Molmasse M_w wird die Masse der vorhandenen Moleküle und nicht ihre Anzahl berücksichtigt.

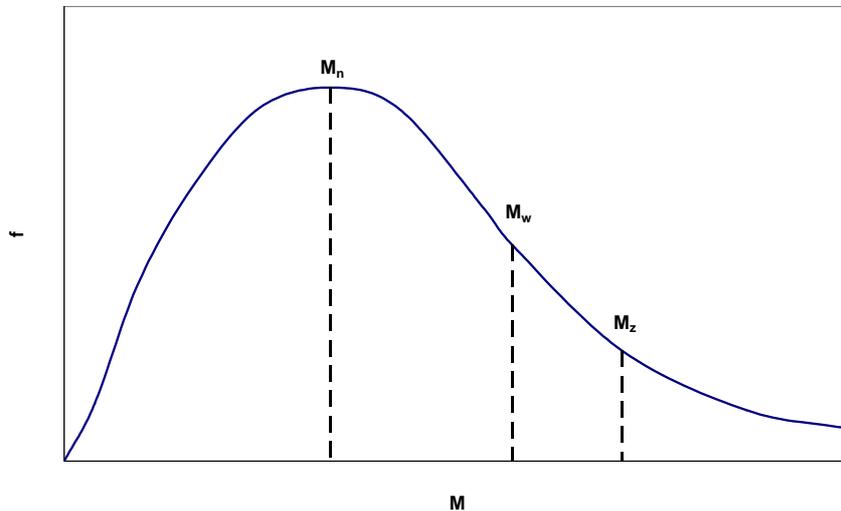
$$M_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}; \quad m_i = \frac{N_i M_i}{N_A}$$

m_i = Masse der Moleküle einer Spezies i mit der Molmasse M_i

N_A = AVOGADRO-Zahl

Gleichung 28: Berechnung des Gewichtsmittels M_w der Molmasse eines Polymeren

Statistisch gesehen ist M_n die erste Ableitung und M_w das Verhältnis der zweiten zur ersten Ableitung der in Abbildung 72 dargestellten Häufigkeitsverteilung.



M = Molmasse

f = Bruchteil der Probe im jeweils betrachteten Intervall von M

Abbildung 72: Häufigkeitsverteilung der polymeren Molmassen [99]

Einen höheren Durchschnittswert bei den Molmassen ergibt das z- oder Zentrifugemittel M_z .

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i m_i M_i^2}{\sum_i m_i M_i}$$

Gleichung 29: Berechnung des Zentrifugemittels M_z der Molmasse eines Polymeren

Die Breite der Verteilungskurve in Abbildung 72 wird durch die Polydispersität P angegeben.

$$P = \frac{M_w}{M_n}$$

Gleichung 30: Polydispersität eines Polymeren

4.1.2. Trennprinzip

Die Bestimmung der Molmassenverteilung mittels Gelpermeations – Chromatographie (GPC, auch Size Exclusion Chromatography SEC genannt) ist für die Charakterisierung von Polymeren von großer Bedeutung. Die Molmassenverteilung kann zusammen mit der Kenntnis der Zusammensetzung der Moleküle Hinweise auf die Eigenschaften und das Verhalten in zementären Systemen liefern.

Die GPC ist eine spezielle Form der Flüssigkeitschromatographie. Mit ihr kann eine Auftrennung von Polymergemischen nach der Molekülgröße und nicht nach der Affinität des Polymeren zum Säulenmaterial erreicht werden. Das Trennprinzip beruht also auf einem entropischen Effekt, der Molekülgröße und der Form der Moleküle[100]. Zur Trennung werden Polymerlösungen auf die Säule gegeben und von einem Lösungsmittelstrom eluiert.

Unter der Gelpermeation versteht man die Wanderung von Molekülen durch ein Gel. Aufgrund eines Siebeffektes erfolgt die Auftrennung nach der Molekülgröße. Das Säulentrennmateriale (stationäre Phase) besteht aus einem porösen Stoff (Kieselgel oder polymere Materialien wie z.B. Cellulosederivate oder Sephadex) mit Porengrößen zwischen 5 und 500 nm. Je kleiner die zu trennenden Moleküle sind, desto später werden sie von der Trennsäule eluiert, da kleine Moleküle in alle Poren eindringen können. Ihnen steht das gesamte Volumen der mobilen Phase zur Verfügung, weshalb ihre Verweilzeit in der Säule besonders lange ist. Sind die Polymermoleküle größer, steht ihnen nur noch ein Teil des Gesamtporenvolumens zur Verfügung.

Das Trennprinzip der Gelpermeationschromatographie ist in Abbildung 73a am Beispiel von Styrol-Oligomeren dargestellt. Kleine Polymerknäuel mit dem mittleren statistischen Radius r_1 können sich in einem größeren Porenvolumen aufhalten als diejenigen mit einem Radius r_2 . Der erste Punkt (V_z) des Gel-Chromatogramms (Abbildung 73b) stellt den Stoff dar, dem aufgrund seiner Molekülgröße die Poren des Geles, der stationären Phase, nicht zugänglich sind. Dieses Elutionsvolumen wird als Zwischenkornvolumen bzw. Ausschlussvolumen V_z bezeichnet. Das kleinste Molekül entspricht dem Retentionsvolumen (Totvolumen) V_0 . Diese Moleküle haben sich nur durch Diffusion fortbewegt und werden im Gegensatz zu den ausgeschlossenen Molekülen im Trennsystem zurückgehalten. Das Porenvolumen (Elutionsvolumen) berechnet sich nach Gleichung 31[100].

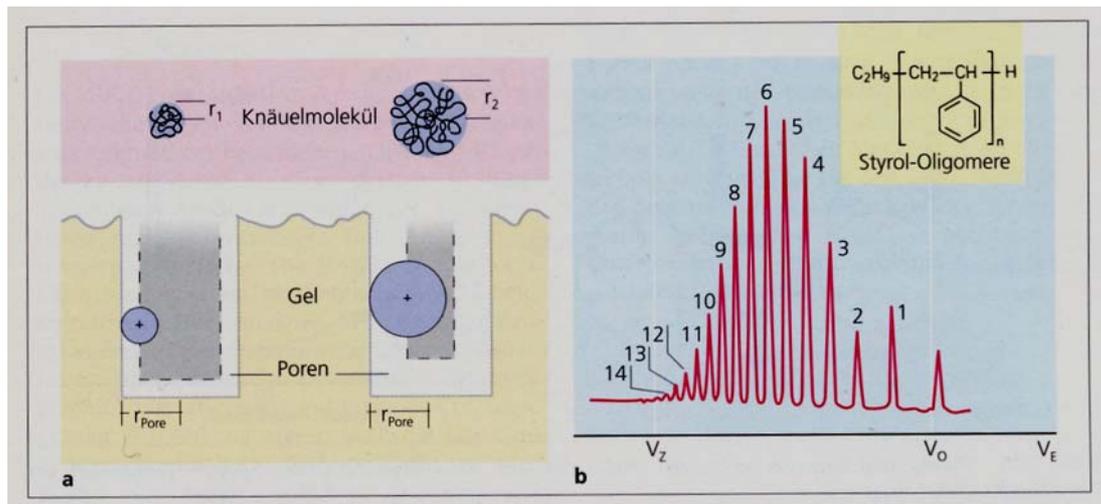


Abbildung 73: Trennprinzip der Gelpermeationschromatographie am Beispiel von Styrol-Oligomeren [100]

$$V_E = V_z - V_0$$

Gleichung 31: Berechnung des Porenvolumens einer GPC-Säule

4.1.3. Grundlagen der Detektion

Eine GPC-Anlage besteht aus einem Injektions- und Pumpsystem, um die Polymerproben zu injizieren und das Elutionsmittel mit konstantem Fluss durch die Säulen zu pumpen, sowie aus einem Degasungssystem, um Luftblasen zu vermeiden. Die Trennung der Polymere in den Trennsäulen erfolgt wie unter 4.1.2 beschrieben. Nach der Trennung müssen die einzelnen Polymerfragmente detektiert werden. Als Detektoren kommen Brechungsindexdetektor, UV-Detektor oder statisch bzw. dynamisch arbeitende Lichtstreuendetektoren zum Einsatz. Für die Bestimmung der relativen Molmasse reicht ein Brechungsindexdetektor aus. Das gesamte GPC-System muss jedoch bei Verwendung eines Brechungsindex- und / oder eines UV-Detektors mit Polymerstandardproben kalibriert werden. Dies ist erforderlich, da diese beiden Detektoren die einzelnen Polymerfragmente, die von der Säule eluieren, nur aufgrund ihrer zeitlichen Trennung erfassen. Bei der Kalibrierung werden standardisierte Polymere mit genau definierten Molmassen und Polydispersitäten eingesetzt, die zu bestimmten Zeiten eluieren. Da die Molmassen und Polydispersitäten bekannt sind, kann bei der Messung der unbekannt Probe eine Zuordnung zwischen Zeit und Molmasse erfolgen. Für diese Kalibriermethode müssen jedoch Struktur und chemische Eigenschaften zwischen dem Kalibrierstandard und der Polymerprobe sehr ähnlich sein.

Ansonsten ist der direkte Zusammenhang zwischen Elutionszeit und Molmasse nicht mehr gegeben.

Das Detektionsverfahren mittels Lichtstreuung liefert einen absoluten Zusammenhang zwischen Molmasse und Elutionszeit bzw. Konzentration. Auch die Messung der Gyration- und hydrodynamischen Radien der Polymere wird durch Lichtstreuung möglich. In dieser Arbeit wurde eine GPC-Anlage mit Brechungsindex-, UV-Detektion sowie statischer und dynamischer Lichtstreuung eingesetzt.

Wiederfindung:

Die Wiederfindung, die sich aus dem Verhältnis der eingesetzten zur detektierten Menge errechnet, ist ein Maß für den Polymeranteil im Produkt. Die Detektion mittels RI-Detektor gibt die Konzentrationen der einzelnen Polymer- sowie Monomerfragmente an, die über die Zeit- bzw. Volumenangabe, also über die Flussgeschwindigkeit in Massen, umgerechnet werden. Daraus folgt, dass die Flächen der einzelnen Peaks direkt proportional zum Anteil in der Gesamtprobe sind. Somit kann über die Wiederfindung eine Angabe zum Polymerumsatz gemacht werden.

4.1.3.1. Grundlagen der Lichtstreuung

Es wird zwischen der statischen und der dynamischen (quasi elastischen) Lichtstreuung unterschieden.

Statische Lichtstreuung

Treffen elektromagnetische Wellen (Licht) auf Elektronen in der äußeren Elektronenhülle von Molekülen und Atomen, so werden diese zu Schwingungen angeregt. Durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte entsteht ein induziertes Dipolmoment \vec{p} , das sich mit der Frequenz des eingestrahlt Lichts ändert und Ausgangspunkt für die Streustrahlung ist. Dieser Zusammenhang ist in der RAYLEIGH'schen Streuformel angegeben (siehe Gleichung 32).

$$I_s = \frac{8}{3} \cdot \pi \cdot I_0 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \cdot \alpha^2 \quad ; \quad I_0 = \frac{c}{8\pi} \vec{E}_0^2$$

I_s = Intensität der Streustrahlung

I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichts (Primärintensität)

α = Polarisierbarkeit

c = Lichtgeschwindigkeit

λ_0 = Wellenlänge des Lichts in Vakuum

E_0 = elektrische Feldstärke

Gleichung 32: RAYLEIGH'sche Formel zur Berechnung der Streustrahlung [101]

Unter der statischen Lichtstreuung versteht man einen Streuprozess an einem ruhenden System, ohne Änderung der inneren Energie. Die Streuung ist kohärent elastisch. Bleibt die innere Energie konstant, aber das streuende System bewegt sich (Frequenzverschiebung aufgrund des Dopplereffekts), bezeichnet man die Streuung als inkohärent elastisch. Andere Bezeichnungen sind quasielastische oder dynamische Lichtstreuung. Der Begriff inelastische Streuung ist inkorrekt, weil eine inelastische Streuung zu einer Änderung der inneren Energie des streuenden Moleküls führen würde[101].

Die Streustrahlung kann bei Teilchen, deren Dimension größer als ein Zwanzigstel der Lichtwellenlänge der Erregerstrahlung ist ($D > \lambda/20$), eine Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Beobachtungswinkel aufweisen, die durch destruktive Interferenzen des kohärenten Streulichtes erzeugt wird. Diese Art des Streulichtes wird als DEBYE'sche Streustrahlung bezeichnet. Durch die $\lambda/20$ -Abschätzung des Durchmessers D wird der RAYLEIGH-Bereich ($D < \lambda/20$) vom Mie-Bereich ($D > \lambda/20$) getrennt. Der RAYLEIGH-Bereich stellt die isotrope Streuung an einer Kugel dar, der Mie-Bereich (DEBYE'sche Streustrahlung) eine anisotrope Streuung an einer verzerrten Kugel (siehe Abbildung 74). Die Lambda/20-Regel sagt aus, dass bei Teilchen mit einem Durchmesser $D < \lambda/20$ der Gyrationradius nicht mehr gemessen werden kann, da dann die Interferenz zu schwach ausgeprägt ist. Aus dieser Abschätzung ergibt sich die untere Messgrenze des Gyrationradius eines Polymers (vgl. Gleichung 33).

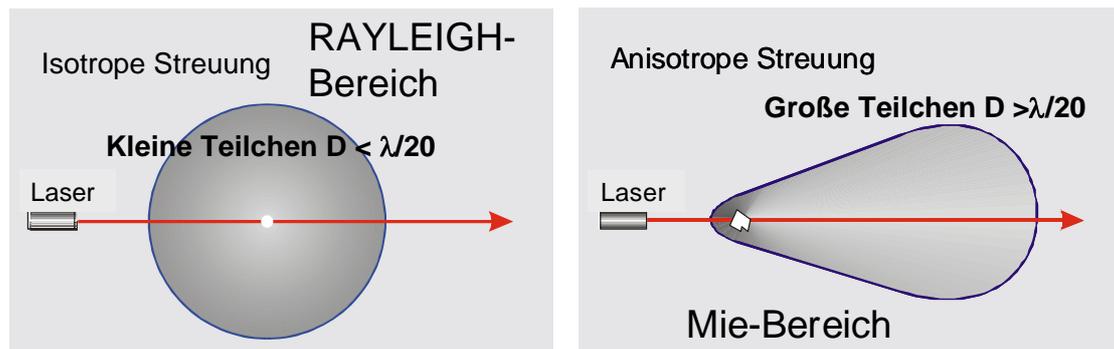


Abbildung 74: Isotrope und anisotrope Streuung

Die untere Grenze der mittels statischer Lichtstreuung noch messbaren Trägheitsradien ist somit durch die Wellenlänge des Lasers aus dem statischen Lichtstredetektor vorgegeben. Der hier verwendete Laser hatte eine Wellenlänge λ von 690 nm. Die sich dadurch ergebende Messuntergrenze von R_{gz} beträgt demnach 10 – 13 nm [101]. Die Berechnung der Gyrationradiusuntergrenze ist in Gleichung 34 dargestellt.

$$D = \frac{\lambda}{20} \cdot \frac{1}{n}$$

D = Teilchendurchmesser = $2 \cdot r_{gz}$

λ = Wellenlänge des Lasers (in dieser Arbeit 690 nm)

n = Brechungsindex des Lösungsmittels ($H_2O = 1,333$)

Gleichung 33: Berechnung der Messuntergrenze des Gyrationradius von Polymeren bei gegebener Wellenlänge des Lasers

In Abbildung 75 ist die Entstehung der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität schematisch dargestellt. Abbildung 76 zeigt die schematische Darstellung des Messprinzips eines „Multi-Angle Laser Light Scattering“ Gerätes. Hier trifft das von einem Laser ausgehende Primärlicht in der Flusszelle auf die Probenmoleküle. Die Intensität der entstehenden Streustrahlung wird mittels Photodioden und durch Photomultiplier verstärkt [101].

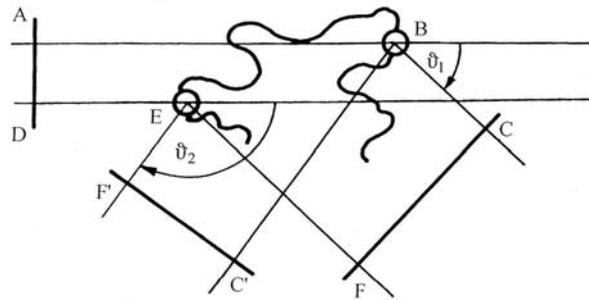


Abbildung 75: Entstehung der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität (Polymer mit 2 Streuzentren) [101]

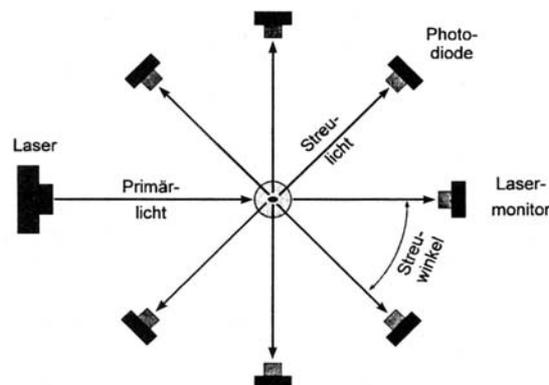


Abbildung 76: Schematische Darstellung des Mehrwinkelmessprinzips der statischen Lichtstreuung [102]

In einer Polymerlösung wird der überwiegende Anteil der von den Makromolekülen herrührenden Streustrahlung von den Konzentrationsschwankungen verursacht. Die Differenz der Intensitäten der Streustrahlung der Lösung und des reinen Lösungsmittels ist somit den Polymeren zuzuordnen. Die Intensität nimmt mit dem Quadrat des Abstandes Streuvolumen – Detektor ab. Wegen dieses Zusammenhangs wird eine neue Größe eingeführt, die reduzierte Streuintensität oder das RAYLEIGH-Verhältnis R_g (Gleichung 34):

$$R_g = \frac{I(\vartheta)r^2}{I_0V_0}$$

R_g = RAYLEIGH-Verhältnis

$I(\vartheta)$ = Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit vom Streuwinkel ϑ

r = Abstand Streuvolumen - Detektor

I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichts

V_0 = Streuvolumen

Gleichung 34: RAYLEIGH-Verhältnis [101]

Die Abhängigkeit der Streulichtintensität von der gewichtsmittleren Molmasse M_w ist in Gleichung 35 dargestellt.

$$\frac{Kc_B}{R_g} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c_B + 3A_3c_B^2 + \dots \qquad K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc_B} \right)^2$$

K = optische Konstante

c_B = Konzentration der Polymerlösung [g/ml]

R_g = RAYLEIGH-Verhältnis

M_w = gewichtsmittlere Molmasse

A_2 = 2. Viralkoeffizient

A_3 = 3. Viralkoeffizient

N_A = Avogadrozahl

λ_0 = Wellenlänge des Lichts in Vakuum

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels

dn/dc_B = Brechungsindexinkrement

Gleichung 35: Abhängigkeit der Streulichtintensität vom M_w eines Polymeren [101]

Der Term des 3. Viralkoeffizienten $A_3c_B^2$ ist meist viel kleiner als der Term des 2. Viralkoeffizienten A_2c_B . ZIMM stellte deshalb eine vereinfachte Gleichung auf, in der nur der 2. Viralkoeffizient zur Anwendung kommt [101][103].

$$\frac{K \cdot c_B}{R_g} = \frac{1}{M_w \cdot P(\vartheta)} + 2A_2 \cdot c_B$$

Gleichung 36: ZIMM-Gleichung zur Berechnung der Molmasse M_w eines Polymeren aus Lichtstreudaten [103]

Der 2. Viralkoeffizient A_2 ist ein Maß für die Lösungsmittel-Substanz-Wechselwirkung. Ein Wert von Null bedeutet, dass das Polymer unlöslich ist. Typische A_2 -Werte von gut gelösten Polymeren liegen im Bereich von 10^{-4} .

Die in Abbildung 75 dargestellte Winkelabhängigkeit des Streulichtes ermöglicht neben der Molmasse auch die Bestimmung der Gestalt der streuenden Moleküle (Gyrationsradien). Bei den Berechnungen geht man von der DEBYE-Streuung aus. Die Abschwächung der Streuintensität durch Interferenz wird durch den Formfaktor $P(\vartheta)$ (Streuungsfunktion) beschrieben (siehe Gleichung 37). Sie definiert, wie die Intensität des gestreuten Lichtes mit dem

Streuwinkel variiert. Die Änderung wird vom Teilchenradius $\langle R_g^2 \rangle$ bestimmt. Mit steigendem Radius $\langle R_g^2 \rangle$ nimmt die Winkelabhängigkeit zu. Es gilt immer $P(0^\circ) = 1$.

$$P_\vartheta = 1 - \frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot R_G^2 z \qquad q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$$

q = Betrag des Streuvektors

$R_G^2 z$ = z-mittleres Gyrationradienquadrat

ϑ = Streuwinkel

n_0 = Brechungsindex des Lösungsmittels

λ_0 = Wellenlänge des Lichts im Vakuum

Gleichung 37: Streufunktion der statischen Lichtstreuung [101]

Gleichung 37 gilt für $q \cdot r \ll 1$. Das bedeutet, dass die Winkelabhängigkeit der Streuintensität von kleineren streuenden Molekülen proportional dem Term $\left(\sin \frac{\vartheta}{2}\right)^2$ ist. Damit kann der

Radius unabhängig von der Größe des Streuwinkels berechnet werden. Für große Moleküle muss die Winkelabhängigkeit der Streuintensität auf kleine Winkel bzw. auf den Streuwinkel 0° extrapoliert werden. Diese Tatsache hat für die Streuwinkelanordnung der Photodioden im Detektor eine entscheidende Auswirkung. Für große Makromoleküle sind Winkelordnungen von $1 - 90^\circ$ am günstigsten, da dabei die Extrapolation auf den Streuwinkel 0° besser angenähert werden kann. Für kleine Makromoleküle sind Streuwinkel bis 135° besser. In der Praxis kommen meist 3- und 18-Winkel-Lichtstredetektoren, je nach Einsatzgebiet, zur Anwendung.

Die Auswertung mittels Extrapolation auf den Streuwinkel 0° ist nach ZIMM benannt. Hierbei

wird der Term $\left(\sin \frac{\vartheta}{2}\right)^2$ als x-Achse und $\frac{K_C B}{R_\vartheta}$ als y-Achse aufgetragen. Der Achsenabschnitt

entspricht $1/M_w$ und die Steigung $R_G^2 z$. Somit können aus dieser nach ZIMM benannten Auswertemethode die gewichtsmittlere Molmasse M_w und der z-mittlere Trägheitsradius bestimmt werden. Ein Beispiel hierzu ist im Ergebnisteil in Abbildung 114 zu finden.

Der Gyration-, auch Trägheits- oder Schwerpunktradius (= mean root square radius) genannt, ist definiert als die durchschnittliche Entfernung R_i einer jeden Stelle „i“ in einem Molekül vom Partikelschwerpunkt S (Abbildung 77).

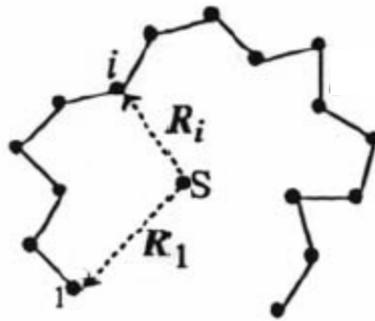


Abbildung 77: Gyrationradius eines Polymeren

In den folgenden drei Gleichungen ist die Berechnung der verschiedenen Gyrationradien dargestellt:

$$R_{Gn} = \sqrt{\frac{\sum R_G^2 i \cdot \frac{c_i}{M_i}}{\sum \frac{c_i}{M_i}}}$$

Gleichung 38: Zahlenmittlerer Trägheitsradius R_{Gn}

$$R_{Gw} = \sqrt{\frac{\sum R_G^2 i \cdot c_i}{\sum c_i}}$$

Gleichung 39: Gewichtsmittlerer Trägheitsradius R_{Gw}

$$R_{Gz} = \sqrt{\frac{\sum R_G^2 i \cdot c_i \cdot M_i}{\sum c_i \cdot M_i}}$$

Gleichung 40: z-mittlerer Trägheitsradius R_{Gz}

Dynamische Lichtstreuung

Unter Doppler-Effekt versteht man die Beobachtung, dass eine von einer sich bewegenden Quelle ausgesandte Welle mit der Frequenz ω_0 für einen ruhenden Beobachter um $\Delta\omega$ verschoben ist. Die Frequenzverschiebung des gestreuten Lichts hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeit der Streuzentren und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lichtwelle ab. Bei der Einstrahlung von kohärentem Licht in eine Polymerlösung tritt keine diskrete

Frequenzverschiebung auf, da die streuenden Anteile Bewegungen in alle Raumrichtungen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ausführen können. Man erhält ein Streulicht mit gegenüber dem eingestrahlt Licht verschobenen Frequenzen. Für die Messungen werden aufgrund des immensen Rechenaufwands leistungsstarke Computer und eine Strahlungsquelle mit sehr geringer Linienbreite (Laser) benötigt.

Die dynamische Lichtstreuung (korrekt: inkohärent elastische Streuung) nutzt die zeitliche Veränderung der Streustrahlung analytisch. Wie bei der statischen Lichtstreuung wird die Intensität des Streulichts in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung und des Streuwinkels detektiert. Allerdings wird die Gesamtmeßzeit in kleine Zeitintervalle unterteilt und die Streulichtintensität in diesen Intervallen registriert. Damit wird es möglich, die Bewegung der Polymermoleküle in der Lösung zu verfolgen und somit die Diffusion der Teilchen zu messen. Mittels dynamischer Lichtstreuung können sowohl verdünnte als auch konzentrierte Lösungen, sowie Gele und Netzwerke untersucht werden. Unterschiedliche Molekülgrößen erzeugen unterschiedlich schnelle Schwankungen, die sich überlagern. Diese können in einer mathematischen Analyse (Autokorrelation) separiert werden [101].

Die Größe der Teilchen wird in der dynamischen Lichtstreuung nicht direkt, sondern indirekt über den Diffusionskoeffizienten, den man aus der Zeitkorrelationsfunktion erhält, bestimmt. Für kugelförmige Teilchen in verdünnten Lösungen gilt folgender Zusammenhang:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{f} = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta_A \cdot R_h}$$

D = Diffusionskoeffizient

k_B = BOLTZMANN-Konstante

T = Temperatur [K]

f = Reibungskoeffizient

η_A = Viskosität des umgebenden Mediums

R_h = Hydrodynamischer Radius

Gleichung 41: Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus dynamischer Lichtstreuung zur Ermittlung der Teilchengröße (R_h) [101]

Der hydrodynamische Radius ist definiert als der Radius eines sphärischen Partikels mit dem gleichen Diffusionskoeffizienten oder gleicher Viskosität wie das zu untersuchende Polymer. Durch die Anpassung an die experimentelle Korrelationsfunktion ergeben sich Möglichkeiten zur Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels, der Konzentration der Lösung und der Temperatur, sowie der Verteilung der Teilchengrößen. Werden nun die statische und dynamische Lichtstreuung kombiniert, lassen sich zwei Molekülgrößen (R_G und R_h)

bestimmen (s. Abbildung 78), die vom Molekülaufbau unterschiedlich beeinflusst werden. Der hydrodynamische Radius zeigt an, inwieweit das Lösungsmittel bei der Bewegung des Makromoleküls ungehindert in sein Inneres eindringen kann. Aus diesem Grund wird der hydrodynamische Radius auch Durchströmungsradius genannt. Kompaktere Polymere weisen eine höhere Segmentdichte auf, die ein tiefes Eindringen des Lösungsmittels in das Polymerinnere erschwert. Der hydrodynamische Radius ist somit bei kompakteren Teilchen größer.

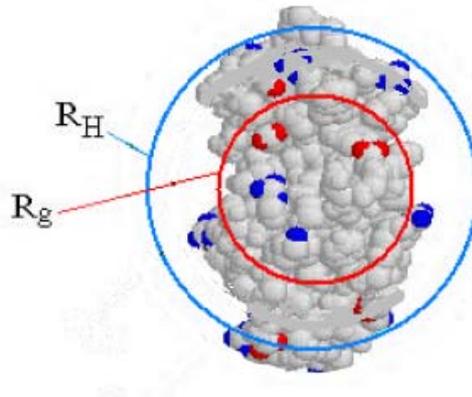


Abbildung 78: Gyrationradius und hydrodynamischer Radius eines Polymeren

4.1.3.2. *Bestimmung von Molekülkonformationen mittels Lichtstreuung*

Statische Lichtstreuung

Aus der Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität können Informationen über die molekulare Größe und die Konformation eines Polymers erhalten werden. Durch die Auswertung der ZIMM-Gleichung (vgl. Gleichung 36) resultieren aus jeder Molmassenverteilung eine analoge Verteilung der Gyrationradien. Die Korrelation von Molmassen mit Gyrationradien erlaubt Rückschlüsse auf die Molekülstruktur. Die Berechnungsgrundlage ist in Gleichung 42 wiedergegeben.

$$R_{g,z} = K_R \cdot M^b \text{ [nm]}$$

$R_{g,z}$ = z-mittlerer Gyrationradius

K_R = Konstante (= Achsenabschnitt)

M = Molmasse (M_w)

b = Exponent, der die Konformationsinformationen liefert (= Steigung)

Gleichung 42: Zusammenhang zwischen Molmasse (M_w) und Gyrationradius ($R_{g,z}$) eines Polymeren

Der STAUDINGER-Index $[\eta]$ beschreibt das Volumen eines gelösten Polymermoleküls bezogen auf seine Masse. Der STAUDINGER-Index steht über die KUHN-MARK-HOUWINK-SAKURADA-Beziehung in quantitativem Zusammenhang mit der Molmasse des gelösten Polymers (vgl. Gleichung 43).

$$\eta = K_{\eta} \cdot M^a$$

η = STAUDINGER-Index

K_{η} = lösungsmittelabhängige Konstante für ein bestimmtes Polymer

M = Molmasse (M_w)

a = Exponent, der die Gestalt des Polymers in Lösung beschreibt

Gleichung 43: KUHN-MARK-HOUWINK-SAKURADA-Gleichung

Tabelle 12 beschreibt die zu den aus Gleichung 42 und Gleichung 43 erhaltenen Exponenten a und b gehörigen Polymer-Konformationen.

Konformation	a	$b = (a+1)/3$
Kugel	0	0,33
verzweigte Knäuel	0,2 – 0,35	0,4 – 0,45
undurchspülte, ideale Knäuel	0,5	0,5
durchspülte Knäuel	0,5 – 1,0	0,5 – 0,67
semiflexible Stäbchen	1,1 – 1,5	0,7 – 0,83
starre Stäbchen	2	1

Tabelle 12: Zusammenhang zwischen den Exponenten a und b und der Molekülkonformation eines Polymers

Der Zusammenhang zwischen Gyrationradius und STAUDINGER-Index wird durch die FLORY-FOX-Gleichung (Beziehung von intrinsischer Viskosität zu Kettenlänge und Molmasse einer Polymerlösung) beschrieben (vgl. Gleichung 44).

$$\eta = \Phi \cdot \frac{(r_G)^3}{M} = \Phi \cdot K_R^3 \cdot M^{3b-1} \quad ; \quad \Phi = \Phi_0 \cdot (1 - 2,63 \cdot \varepsilon + 2,86 \cdot \varepsilon^2)$$

$$\varepsilon = 2 \cdot b - 1$$

η = STAUDINGER-Index

r_G = Gyrationradius

M = Molmasse (M_w)

Φ = Durchspülungskonstante

Φ_0 = Durchspülungskonstante im Theta-Zustand = $2,86 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ für Grenzfall einer unendlich großen Molmasse; experimentelle Werte bei $2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

ε = Aufweitungsparameter eines Polymerknäuels

b = Exponent, der Konformationsinformationen liefert

Gleichung 44: FLORY-FOX-Gleichung [101]

Aus der Gleichung 42, Gleichung 43, Gleichung 44 sowie aus Tabelle 12 wird der direkt proportionale Zusammenhang zwischen dem Gyrationradius und der Molmasse M_w ersichtlich. Um die Konformationsinformation gemäß Tabelle 12 zu erhalten, muss die Molmasse M_w als x-Wert gegen den Gyrationradius (y-Wert) aufgetragen werden. Mit Hilfe einer linearen Regression erhält man den Exponenten a als Steigung der Geraden.

Die Konformation eines Polymers kann auch mit Hilfe des sogenannten BURCHARD-Parameters (siehe Gleichung 45) bestimmt werden. Dazu bildet man den Quotienten der aus der statischen und dynamischen Lichtstreuung erhaltenen Gyration- und hydrodynamischen Radien eines Polymers. Die Zuordnung der Polymerkonformationen zu den jeweiligen BURCHARD-Parametern ist in Tabelle 13 aufgeführt. Für statistische Knäuel nimmt der BURCHARD-Parameter einen Wert von 1,73 und für Kugelgeometrie einen Wert von 0,775 an [101] [104]. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus dem Kontraktionsfaktor g_M (siehe Gleichung 46) [101].

$$\rho = \frac{rg_z}{R_h}$$

ρ = BURCHARD-Parameter

rg_z = z-mittlerer Gyrationradius

R_h = hydrodynamischer Radius

Gleichung 45: BURCHARD-Parameter

Konformation	BURCHARD-Parameter
Steife Ketten	2,2
Lineare statistische Knäuel	1,5 – 2,05
Sternförmig verzweigte Moleküle	1,0
Kompakte Kugeln	0,775
Mikrogele, globulare Strukturen	0,3 – 0,5

Tabelle 13: Zuordnung der Polymerkonformationen zu den jeweiligen BURCHARD-Parametern

Informationen über die Verzweigung eines Polymers werden aus dem Kontraktionsfaktor g_M erhalten. Er vergleicht die Gyrationradien der verzweigten und der unverzweigten Polymerprobe (siehe Gleichung 46). Ist der Kontraktionsfaktor $g_M = 1$, so liegt ein unverzweigtes Polymer vor. Umgekehrt deutet ein sehr kleiner Kontraktionsfaktor auf einen hohen Verzweigungsgrad hin. Der Nachteil dieser Methode liegt in der Notwendigkeit, ein unverzweigtes, lineares Vergleichspolymer einsetzen zu müssen.

$$g_M = \frac{rg_Z(\text{verzweigt})}{rg_Z(\text{linear})}$$

Gleichung 46: Ermittlung des Verzweigungsgrades eines Polymers aus dem Kontraktionsfaktor g_M

Es versteht sich von selbst, dass Informationen zu Konformation und Verzweigungsgrad eines polymeren Fließmittels von höchster Bedeutung für das Verständnis des Adsorptionsverhaltens sind.

4.2. Total Organic Carbon (TOC)

Der organische Kohlenstoffgehalt einer flüssigen Polymerprobe kann indirekt über die Total Organic Carbon (TOC)-Methode bestimmt werden. Mit Hilfe der TOC-Methode können polymere Fließmittelmoleküle im Zementleimfiltrat quantitativ erfasst werden. Dieser Wert stellt die nicht-adsorbierte Fließmittelmenge dar. Der auf der Zementkornoberfläche adsorbierte Anteil an Fließmittel kann somit mittels der TOC-Methode indirekt ermittelt werden.

Die Methode beruht auf der Oxidation des in der Probe enthaltenen Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid in einem katalysierten Hochtemperaturprozess bei 1065°C. Für die

Verbrennung der wässrigen Polymerproben wird synthetische Luft (N_2/O_2 -Gemisch ohne CO_2) als Trägergas eingesetzt. Das gebildete Kohlenstoffdioxid wird getrocknet, in einer NDIR (Non-Dispersive-Infrared)-Zelle detektiert und nach einer Kalibrierung über die Gerätesoftware in den entsprechenden Gehalt an Kohlenstoff in der Probe umgerechnet. Zuerst wird durch Einleiten von 0,8 %-iger Salzsäure der anorganische Kohlenstoff (TIC) als CO_2 ausgetrieben und im NDIR-Detektor gemessen. Anschließend wird erneut eine unangesäuerte Probe in den Verbrennungsraum injiziert, um den Gesamtkohlenstoff (TC) aus dem detektierten CO_2 zu erhalten. Aus der Differenz zwischen TC und TIC wird der TOC-Gehalt berechnet. Die Adsorptionsmessungen in dieser Arbeit erfolgten nach dieser Methode (siehe 7.2).

4.3. Zetapotentialmessungen

Die Zetapotentialmessung stellt eine wichtige Methode dar, um die Ladung in der diffusen Schicht um ein Zementkorn bzw. die frühen Hydratphasen zu bestimmen. Dadurch können Rückschlüsse auf die Oberflächenladungen dieser Phasen gezogen und Aussagen über das Adsorptionsverhalten anionischer Fließmittelmoleküle an anorganischen Bindemitteln gemacht werden. Der theoretische Hintergrund zum Zetapotential wurde bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Demnach gibt es verschiedene Methoden, um das Zetapotential an der Scherebene zu messen. In dieser Arbeit wurde das elektroakustische Verfahren verwendet. Hierbei bewegt sich eine Schallwelle mit hoher Frequenz durch die Kolloidsuspension. Die suspendierten Partikel schwingen mit der gleichen Frequenz wie die Schallwelle hin und her. Zusätzlich zu der sehr kleinen Partikelbewegung findet eine größere Bewegung der Ionen der elektrischen Doppelschicht statt, da die Ionen aufgrund ihrer geringen Masse deutlich schneller auf die Druckwelle reagieren als träge Partikel. Es entsteht ein kleiner Dipol (Abbildung 79). Durch die Summierung aller in der Suspension vorhandenen Dipole, die gleichgerichtet sind, entsteht ein makroskopisch detektierbares elektrisches Feld. Zur quantitativen Erfassung werden zwei Elektroden in der Suspension am Maximum und Minimum der Schallwelle positioniert. Das so erhaltene Potential bezeichnet man als „colloid vibration potential“ (CVI) [72] [105].

Der große Vorteil des elektroakustischen Verfahrens liegt für die Bauchemie darin, dass es mit dieser Methode erstmals möglich war, das Zetapotential von Zementleimen mit realistischen w/z-Werten (0,3 – 0,6) zu messen. Damit sind praxismgerechte Werte für das Zetapotential verfügbar. Frühere Messungen beruhten i. w. auf dem elektrophoretischen Verfahren und erforderten w/z-Werte von 1-1000, also weit jenseits des praktischen Bereichs.

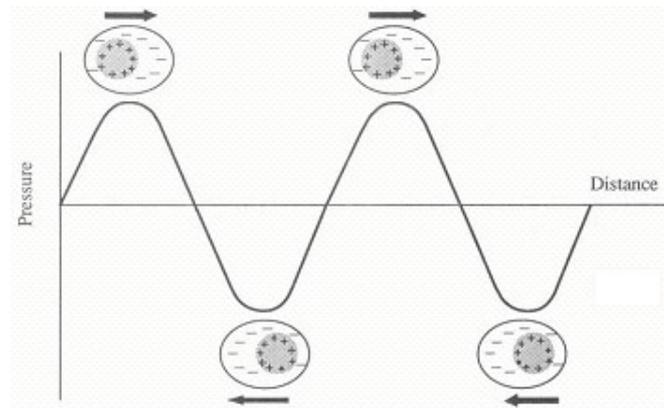


Abbildung 79: Dipolbildung an Kolloidpartikeln bei Einwirkung einer Schallwelle

Das gemessene elektroakustische Signal („total vibration current“, TVI) setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen: dem oben bereits erwähnten „colloid vibration current“ (CVI), der aus der Bewegung der Partikel resultiert, und dem von den in der Dispersion enthaltenen Ionen hervorgerufenen „ion vibration current“ (IVI). In den meisten Systemen ist dieser IVI vernachlässigbar. Für die folgenden Sonderfälle gilt dies nicht mehr:

- Geringer Dichteunterschied zwischen Partikel und fluider Phase
- Geringe Partikelkonzentration
- Große Partikel
- Hohe Ionenstärke in der Dispersion

Die ersten drei Faktoren senken den CVI, während der letzte, und im Zement ausschlaggebende Punkt, den IVI erhöht.

Um den korrekten Wert des CVI zu erhalten, muss der IVI vom gemessenen elektroakustischen Signal subtrahiert werden. Dies ist insofern kompliziert, da es sich nicht um Skalare, sondern um Vektoren handelt [105]. In Abbildung 80 wird der Zusammenhang von CVI und IVI dargestellt.

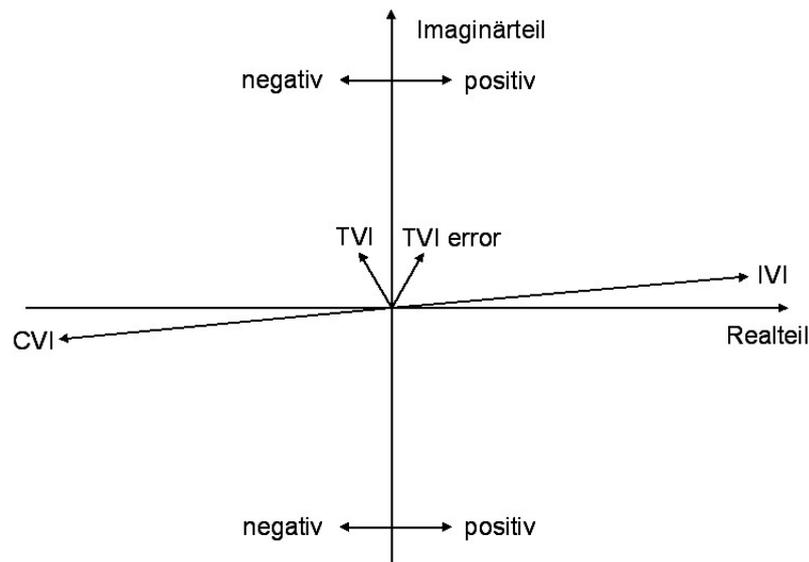


Abbildung 80: Zusammenhang zwischen CVI und IVI bei der elektroakustischen Zetapotentialmessung [105]

Der IVI wirkt sich sowohl auf den Betrag als auch auf die Phase des CVI aus, was zu einer Beeinflussung des Vorzeichens des ζ - Potentials führt. Definitionsgemäß wird das Vorzeichen durch die Phase des TVI festgelegt. Demnach erfolgt eine Umkehrung des Vorzeichens, wenn die Phase des gemessenen elektroakustischen Signals sich bei 90° oder 270° befindet. Für die Praxis ergeben sich bereits bei Phasenwerten nahe an diesen Grenzen Probleme in der Festlegung des Vorzeichens, was sich in sprunghaften Vorzeichenänderungen innerhalb einer Messung äußert. Besonders in der Nähe des isoelektrischen Punktes ist der Einfluss des IVI besonders stark, da der CVI hier wegen des sinkenden ζ - Potentials nur noch kleine Werte annimmt [105].

Durch getrennte Messung des IVI und Berücksichtigung des Ergebnisses bei den weiteren Messungen kann hier Abhilfe geschaffen werden. Der IVI kann durch Messung des Hintergrunds bestimmt werden. Hierzu wird eine der späteren Messung analoge Suspension hergestellt. Um lediglich den ionischen Einfluss zu analysieren, wird durch Filtration oder Zentrifugation der suspendierte Feststoff (=Zement) von der wässrigen Phase getrennt und das Zetapotential der feststofffreien Lösung vermessen. Das so erhaltene Signal entspricht dem IVI. Um während der nachfolgenden Vermessung der Suspension den korrekten CVI und somit das korrekte Zetapotential zu erhalten, wird der IVI im Gerät gespeichert und in die Berechnung der Werte während der folgenden Messung mit einbezogen [105].

4.4. Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Das Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) ist ein Rasterelektronenmikroskop, welches sowohl im Ultrahochvakuumbereich als auch in moderaten Druckbereichen von 1- 20 Torr arbeiten kann. Im letzteren Bereich können feuchte Proben im Originalzustand untersucht werden. Die ESEM-Mikroskopie bietet vor allem in der Bauchemie bei feuchten Gips- und Zementproben bzw. Bindemittelleimen eine sehr nützliche Erweiterung der bestehenden herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopie (REM), da sich mit Hilfe des ESEM-Mikroskops z.B. die Zementhydratation gut verfolgen lässt.

Bei einem REM befinden sich die gesamte Probenkammer, die optische Säule und der Kathodenbereich im Ultrahochvakuum (UHV), beim ESEM-Mikroskop ist der UHV-Bereich auf die Elektronenquelle (Kathode) beschränkt. Zwischen dem Kathodenbereich und der Probenoberfläche kann das UHV mit Hilfe eines Differenzialpumpensystems durch das Einleiten von Wasserdampf stufenweise auf bis zu 20 Torr angehoben werden. Auch andere Gase, wie Stickstoff, Helium oder Neon, können eingesetzt werden. Zwei Pressure Limiting Apertures (PLA) ermöglichen eine Aufnahme der Probe bei annähernd normalen Druckbedingungen (vgl. Abbildung 81).

Der von der Elektronenkanone produzierte primäre Elektronenstrahl trifft die Probenoberfläche und emittiert sekundäre Elektronen. Diese Sekundärelektronen wandern zur positiv geladenen Detektorelektrode. Auf dem Weg dorthin treten Kollisionen zwischen den Sekundärelektronen und Gasmolekülen auf. Die Folge ist eine Ionisierung der Gasmoleküle und eine Verstärkung des Elektronensignals. Die positiv geladenen Gasmoleküle werden wiederum von der negativ geladenen Probenoberfläche angezogen und neutralisiert. Aufgrund der unterschiedlichen Emittierung von Sekundärelektronen in Abhängigkeit von der Probenoberflächenposition erhält man unterschiedliche Signalintensitäten, die letztendlich das Bild der Probe im ESEM erzeugen. Eine Bedampfung mit Kohlenstoff oder Gold zur Herstellung einer leitenden Oberfläche ist nicht mehr erforderlich, da die Gasionisierung das Sekundärelektronensignal ausreichend verstärkt und Ladungsartefakte eliminiert [106].

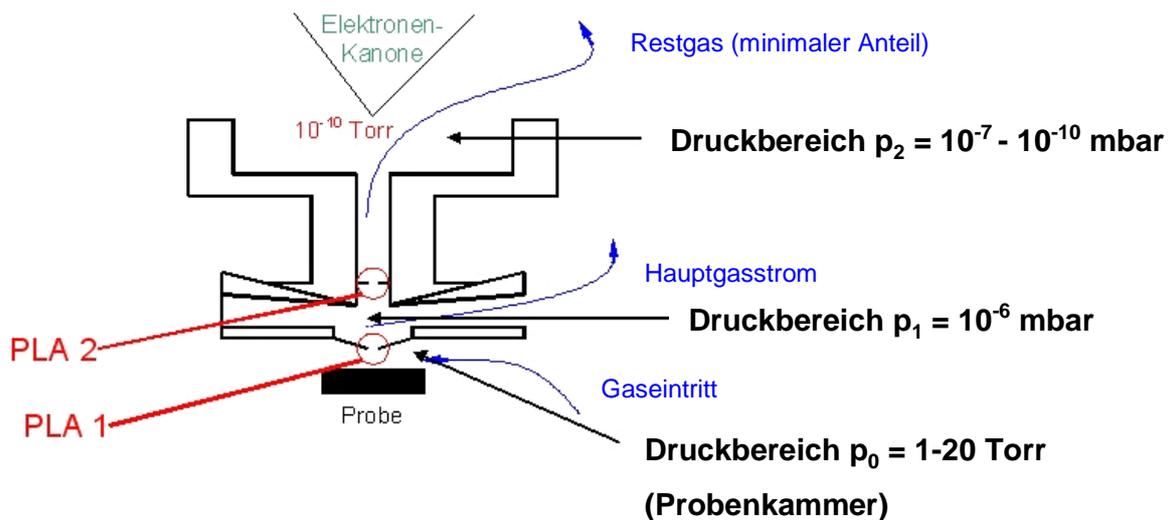


Abbildung 81: Schematische Darstellung des Vakuumverlaufs in der ESEM-Messkammer

4.5. Thermoanalyse

Zu den thermoanalytischen Methoden zählen die Thermogravimetrie (TG), die Differenz-Thermoanalyse (DTA) und die Differential Scanning Calorimetry (DSC). Die Thermogravimetrie beruht auf der Messung von Massenänderungen einer Analysenprobe in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese wird nach einem vorgegebenen Programm erhöht. Die Massenänderungen können aufgrund physikalischer oder chemischer Vorgänge (wie Dehydratation, Trocknung oder Zersetzung) erfolgen, wobei die umgebende Atmosphäre berücksichtigt werden muss. Meist kann man die Massenänderungen erst mit Hilfe der ersten mathematischen Ableitung, in Form der Derivativ-Thermogravimetrie (DTG), deutlich erkennen. Die theoretischen Grundlagen der Thermogravimetrie bilden die thermodynamischen Zustandsbeschreibungen (GIBBS'sche Fundamentalgleichung, CLAUDIUS-CLAPEYRON'sche Gleichung etc.).

Wichtig für die analytische Vorgehensweise sind einige wesentliche Faktoren, die sich auf die Qualität der Thermogramme auswirken: Heizrate und Atmosphäre des Ofens, sowie Geometrie und Zusammensetzung des Probenhalters. Daneben spielt die Beschaffenheit der zu vermessenden Probe selbst eine Rolle.

Anhand einer TG-Kurve lassen sich die mit steigender Temperatur erfolgten physikalischen und chemischen Vorgänge verfolgen. Beispielsweise kann eine Trocknung nach vollständiger Abgabe des Wassers zu einem stabilen Produkt führen. Treppenstufen im Kurvenverlauf zeigen das Vorhandensein mehrerer stabiler Formen, ein ungleichmäßiger Verlauf deutet auf eine thermisch instabile Verbindung hin (siehe Abbildung 82).

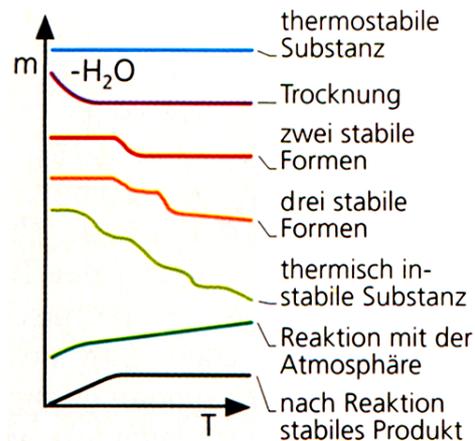


Abbildung 82: Beispiele für thermogravimetrische Verhaltensweisen von Substanzen [100]

In dieser Arbeit wurde die Thermogravimetrie als analytische Methode zur exakten Ermittlung des Kristallwasseranteils der synthetisierten frühen Hydratphasen (z.B. Ettringit) eingesetzt. Mit Hilfe dieser Methode können in der Kristallstruktur verschieden stark gebundene Wassermoleküle unterschieden werden.

4.6. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie stellt eine wichtige analytische Methode zur Charakterisierung von Zementhydratphasen dar. Ein eventueller Einbau von anionischen Fließmitteln in die Kristallstrukturen jener Phasen kann unter Umständen anhand der Verschiebung der 2-Theta-Werte im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen werden.

Die Röntgendiffraktometrie basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Festkörpern. Aufgrund der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit den Elektronen der Materie wird der eindringende Strahl von den Elektronen in alle Richtungen gestreut. Besitzen die Streuzentren Abstände in der Größenordnung der Wellenlänge der Strahlung, kann es zu Interferenzen zwischen den an ihnen gestreuten Strahlen kommen. Bei einer regelmäßigen Anordnung von Streuzentren entstehen auf diese Weise Interferenzminima und -maxima. Die Abstände zwischen Ionen oder Atomen betragen in Festkörpern einige Angström und liegen damit im Bereich der Wellenlänge von Röntgenstrahlen [100].

Ein Elektronenstrahl mit ausreichend hoher Energie schlägt beim Auftreffen auf ein Metall aus dessen inneren Elektronenschalen ein Elektron heraus. Das Auffüllen der entstandenen Lücke mit einem Elektron aus einem energetisch höher liegenden Orbital ist mit der Emission

von Strahlung verbunden, der Fluoreszenzstrahlung. Bei Kupfer beispielsweise werden die Lücken so aufgefüllt, dass das emittierte Röntgenspektrum eine Anzahl von Intensitätsmaxima enthält, die den einzelnen Elektronenübergängen entsprechen. Zusätzlich entsteht Röntgenstrahlung durch das Abbremsen der Elektronen, die auf das Metall auftreffen (Bremsstrahlung). In Abbildung 83 ist das Röntgenspektrum von Kupfer dargestellt.

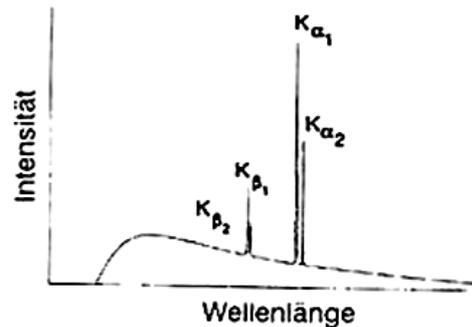


Abbildung 83: Röntgenspektrum von Kupfer [107]

Über dem Untergrund der Bremsstrahlung erheben sich charakteristische, intensive und scharfe Maxima, die den quantisierten Elektronenübergängen entsprechen. Mit K wird das Auffüllen eines leeren Elektronenplatzes im 1s-Orbital bezeichnet. Im Kupferatom kann dies durch den Übergang eines Elektrons aus dem 2p- oder 3p-Orbital bewerkstelligt werden, die Röntgenlinien werden dann als K_α und K_β bezeichnet. Bei beiden Linien handelt es sich um nahe beieinander liegende Dubletts aufgrund der Spin-Multiplizitäten in den p-Orbitalen. Die K_α -Linie ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) im Kupferspektrum besteht aus der $K_{\alpha 1}$ -($1,5406 \text{ \AA}$) und der $K_{\alpha 2}$ -($1,5444 \text{ \AA}$) Linie.

Zur Durchführung eines Beugungsexperiments ist eine einzige Wellenlänge erwünscht. Ein Filter, der aus einer dünnen Folie eines Metalls mit einer um eins oder zwei niedrigeren Ordnungszahlen als das zur Erzeugung der Röntgenstrahlen verwendete Metall besteht, filtert die unerwünschten Linien aus dem Spektrum heraus. In den Atomen der Filterfolie sind Elektronenübergänge, die denen im Metall der Röntgenröhre entsprechen, bei niedrigerer Energie möglich. Dies führt zu einem hohen Absorptionskoeffizienten für die entsprechenden Strahlen. Bei einem Nickelfilter werden beispielsweise vom Spektrum einer Kupferrohre die Wellenlängen, die kleiner als 1,5 Angström sind, stark absorbiert. So werden der Hauptteil der Bremsstrahlung und die K_β - Linien fast vollständig entfernt. Der resultierende Röntgenstrahl ist fast monochromatisch, er besteht hauptsächlich aus K_α - Strahlung. Da die Strahlung aus

zwei sehr nahe beieinander liegenden Linien besteht, tauchen im Beugungsdiagramm dicht benachbarte Dubletts auf [107].

Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen kann man als Streuung an Punkten von Netzebenen auffassen, wie in Abbildung 84 dargestellt.

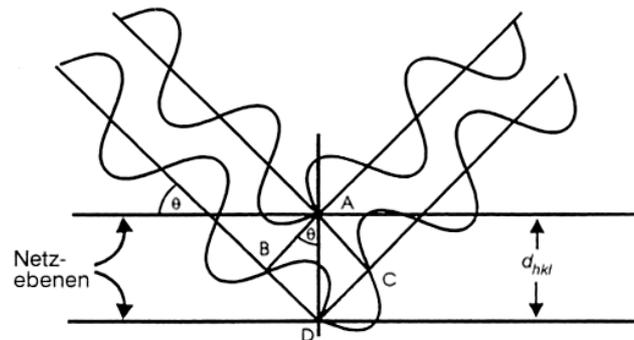


Abbildung 84: Ableitung der *BRAGG*'schen Gleichung [107]

Die Streuung des einfallenden Röntgenstrahls an den Punkten A und D benachbarter Netzebenen führt zu phasengleicher gestreuter Strahlung (konstruktive Interferenz), wenn der zusätzliche Weg des an D gestreuten Strahles ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Die Wegdifferenz $BD + DC$ ist abhängig vom Netzebenenabstand d_{hkl} (h, k, l sind die sog. MILLER-Indices) und vom Glanzwinkel θ der einfallenden Röntgenstrahlung. Für eine Wegdifferenz, die ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht, gilt die *BRAGG*'sche Gleichung:

$$2d \sin \Theta = n\lambda = BD + DC = \text{Wegdifferenz}$$

Gleichung 47: *BRAGG*'sche Gleichung [100]

Nach der *BRAGG*'schen Gleichung kann jede Netzebenenschar bei einem bestimmten Winkel θ zu einem Beugungsmaxima führen. Die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristall führt also zu einer großen Anzahl an Beugungsmaxima, deren Positionen bezüglich θ von den Gitterparametern, den MILLER-Indices und der Wellenlänge der Strahlung abhängen.

Polykristalline Pulverproben enthalten eine große Anzahl sehr kleiner Kristallite mit statistisch verteilten Orientierungen. Ein einfallender Röntgenstrahl wird daher in alle nach der *BRAGG*'schen Gleichung möglichen Winkel reflektiert. Jede Netzebenenschar erzeugt einen Beugungskegel, wobei jeder Kegelmantel aus äußerst eng benachbarten reflektierten Strahlen von einzelnen Kristalliten des Pulvers besteht.

Um ein Pulverspektrum aufzunehmen, verwendet man ein Pulverdiffraktometer. Dieses besteht aus einem Detektor (GEIGER-MÜLLER-Zählrohr oder Szintillationszähler), der die Positionen der gebeugten Strahlen registriert. Beim Bewegen des Detektors um die Probe auf einer Kreisbahn trifft dieser auf die Beugungskegel (Abbildung 85).

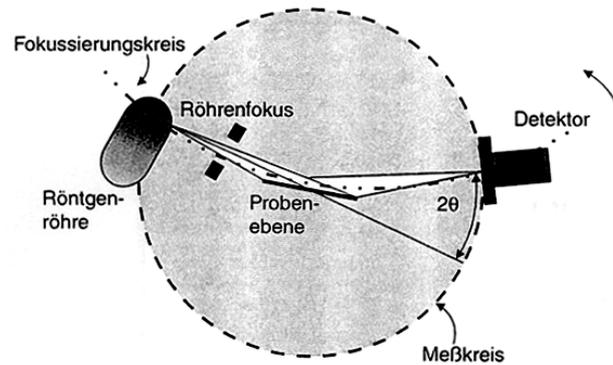


Abbildung 85: Schematischer Aufbau eines Pulver-Diffraktometers [107]

Als Messergebnis erhält man ein Pulverdiagramm, welches die Positionen und Intensitäten der Reflexe als Funktion des Detektorwinkels 2θ wiedergibt. Die einzelnen Reflexe im Pulverdiffraktogramm können unterschiedlichen Abständen von Gitterebenen zugeordnet werden, deren Gesamtheit für verschiedene Minerale spezifisch ist [107].

4.7. Ladungsmengenbestimmung von Polymeren

Für die Adsorption von Fließmitteln am Zement ist die anionische Ladungsmenge in der Hauptkette des Polymers von entscheidender Bedeutung. Es ist deshalb notwendig, die Ladungsmenge eines Polymers zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit erfolgte dies durch Ladungstitration. Das Messprinzip wird im Folgenden erläutert.

Kolloidal gelöste Substanzen und Feststoffteilchen in Wasser tragen elektrische Ladungen. An der Kolloidoberfläche findet eine Aufkonzentrierung von entgegengesetzt geladenen Ionen (Gegenionen) statt. Bei einer Scherung der Gegenionen um das dissoziierte Makromolekül bzw. Partikel wird ein Strömungspotential in mV messbar. Die Ladungsneutralität der Suspension ist bei einem Strömungspotential von 0 mV gegeben. Das Vorzeichen des Strömungspotentials gibt Auskunft über die Art der Ladung. Ein positives Vorzeichen entspricht einer kationischen und ein negatives Vorzeichen einer anionischen Ladung. Das Schema der Messzelle ist in Abbildung 86 dargestellt [108].

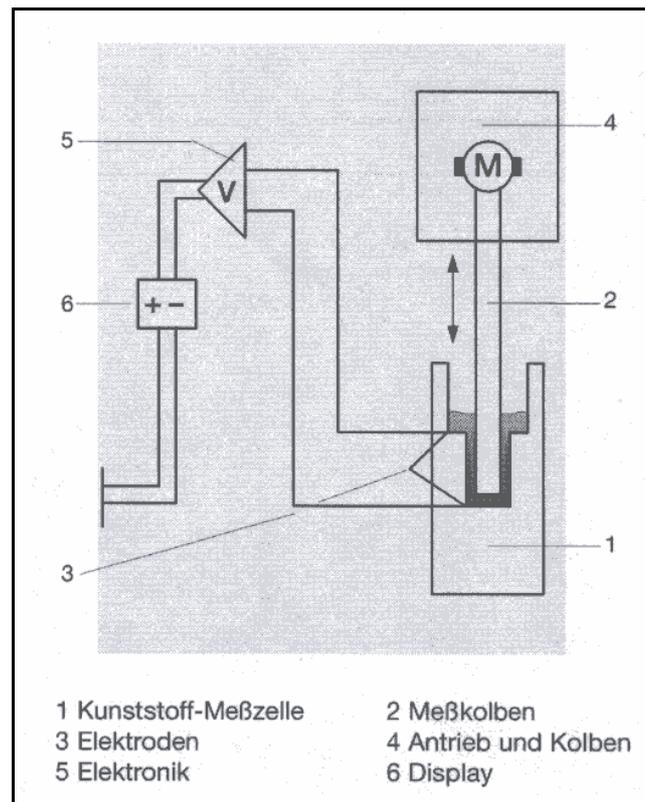


Abbildung 86: Aufbau des Partikelladungsmengendetektors [108]

In die Kunststoff-Messzelle (1) ist ein Messkolben (2) eingepasst. Durch die Van der Waals-Kräfte adsorbieren kolloidal gelöste Moleküle an der Kunststoffoberfläche des Kolbens und der Gefäßwand. Die kleinen Gegenionen bleiben dabei relativ frei beweglich. Zwischen der Gefäßwand und dem Kolben besteht ein schmaler Spalt. Ein Motor (4) treibt nun den Kolben (2) an. Die oszillierende Bewegung verursacht in der Messzelle (1) eine starke Strömung. Dadurch kommt es zu einer Scherung, freie Gegenionen werden mitgerissen und von der adsorbierten Probensubstanz getrennt. Die Gegenionen induzieren an den eingebauten Elektroden (3) einen Strom. Dieser wird elektronisch gleichgerichtet und verstärkt (5). Am Display (6) wird das Strömungspotential mit Vorzeichen angezeigt.

Für eine Quantifizierung der Ladungsmenge ist eine Polyelektrolyttitration notwendig, bei der das Strömungspotential zur Erkennung des Endpunktes (= 0 mV) genutzt wird. An diesem Punkt herrscht Ladungsneutralität. Zur Titration wird ein entgegengesetzt geladener Polyelektrolyt mit bekannter Ladungsmenge eingesetzt. Für anionische Fließmittel wird Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) als Titrationsmittel eingesetzt (siehe Abbildung 176 und 7.2.10). Für die Berechnung wird der Verbrauch des Titrationsmittels in Milliliter herangezogen.

Die spezifische Ladungsmenge [Eq/g] lässt sich nach Gleichung 48 berechnen. Die Gesamtladungsmenge [C/g] wird nach Multiplikation mit der FARADAY-Konstante F (=

96485 C/Eq) erhalten. Für den Vergleich der Ladungsmengen verschiedener Fließmittel reicht jedoch die Kenntnis ihrer spezifischen Ladungsmengen q aus [108].

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

q = spezifische Ladungsmenge [Eq/g]

V = Volumen des verbrauchten Titrationsmittels [ml]

c = Konzentration des Titrationsmittels [Eq/ml]

m = Feststoffgehalt des eingesetzten polymeren Fließmittels [g]

Gleichung 48: Berechnung der spezifischen Ladungsmenge aus den Messwerten des Ladungsdetektors

5. Ergebnisse und Diskussion

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den grundlegenden Wechselwirkungen zwischen polymeren Fließmitteln und Zement bzw. seinen frühen Hydratphasen Ettringit, Syngenit, Monosulfat, Gips und Portlandit.

Die in der Studie verwendeten Zemente wurden bezüglich ihrer Zusammensetzung nach BOGUE mittels Pulverdiffraktometrie / RIETVELD-Messung charakterisiert, ihre Kornfeinheit nach BLAINE und mittels Lasergranulometrie bestimmt, ihr Zeta-Potential gemessen und die Hydratation mittels ESEM-Mikroskops untersucht.

Die Hydratphasen Ettringit, Syngenit und Monosulfat wurden synthetisiert und mittels ESEM-, Zeta-Potential-, Pulverdiffraktometrie-, IR- und Thermogravimetrie-Messungen untersucht. Von Gips und Portlandit wurden im Laborhandel erhältliche Produkte eingesetzt. Als Fließmittel wurden bei Polykondensaten industriell verfügbare Produkte der Firma Degussa AG (Melment[®] F10 bzw. Melcret[®] 500 F) eingesetzt. Sämtliche Polycarboxylate wurden selbst synthetisiert, wobei Moleküle mit unterschiedlichen Seitenkettendichten erzeugt wurden.

Alle Fließmittel wurden mittels GPC, Ladungstitration und Infrarotspektroskopie charakterisiert und ihr Adsorptionsverhalten an Zement bzw. den reinen Hydratphasen untersucht.

Außerdem wurde der Einfluss der Fließmittel auf Kristallwachstum und –morphologie der frühen Hydratphasen mit Hilfe der ESEM-Mikroskopie studiert.

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde versucht herauszufinden, ob eines der Fließmittel ggf. in die Kristallstruktur von Ettringit intercaliert.

5.1. Charakterisierung der Zemente

Folgende drei handelsübliche Portlandzemente wurden für die Untersuchungen eingesetzt (Tabelle 14).

Zement	Hersteller	Hauptanwendung
CEM I 32,5 R	Heidelberger Zement (Werk Rohrdorf)	Beton
CEM I 42,5 R	Anneliese Zementwerke	Bauchemie/Trockenmörtel
API CLASS G	Dyckerhoff Zement	Ölbohrungen

Tabelle 14: Auswahl der Zemente

5.1.1. Phasenzusammensetzung der Zemente nach BOGUE- und BLAINE-Werte

Zement	Klinkerphase	Massenanteil nach BOGUE	BLAINE-Wert [cm ² /g]
CEM I 32,5 R Rohrdorf	C ₃ S	65,94 %	3019
	C ₂ S	7,62 %	
	C ₃ A	12,68 %	
	C ₄ AF	9,13 %	
	CaO	0,8 %	
CEM I 42,5 R Anneliese	C ₃ S	51,30 %	3366
	C ₂ S	29,50 %	
	C ₃ A	7,70 %	
	C ₄ AF	8,68 %	
	CaO	0,4 %	
API CLASS G Dyckerhoff	C ₃ S	58,10 %	3058
	C ₂ S	20,50 %	
	C ₃ A	1,86 %	
	C ₄ AF	14,48 %	
	CaO	0,3 %	

Tabelle 15: Phasenzusammensetzung der verwendeten Zemente nach BOGUE und spezifische Oberfläche nach BLAINE

Für die Untersuchungen wurden gezielt Zemente mit unterschiedlichem C₃A- und C₄AF-Gehalt (Tabelle 15) eingesetzt, um ein unterschiedliches Ausmaß an Ettringitbildung während der Zementhydratation zu erreichen (vgl. 2.2.2 und 5.5.1). Der Tiefbohrzement (API CLASS G) weist den niedrigsten C₃A-Gehalt und damit die geringste Hydratationswärme auf. Der jeweilige Anteil an kubischem und orthorhombischem C₃A am Gesamt-C₃A-Gehalt in den Zementen wurde in Abschnitt 5.1.2 bestimmt.

5.1.2. Phasenzusammensetzung der Zemente nach RIETVELD

Mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und RIETVELD-Analyse kann der Anteil an kubischem und orthorhombischem C₃A in den Zementen ermittelt werden. Mittels eines Salicylsäureaufschlusses trennt man die silikatischen Phasen (C₃S, C₂S) und den Freikalk (CaO) von den Aluminatphasen, den Alkalisulfaten sowie dem Periklas. Die Silikatphasen müssen entfernt werden, da ihre Signale im Röntgendiffraktogramm mit einem Teil der C₃A-Beugungswinkel überlagern und die quantitative Auswertung verhindern würden.

Vom Rückstand des Salicylsäureaufschlusses werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Zuordnung und Quantifizierung des kubischen und orthorhombischen C_3A -Anteils erfolgen mittels RIETVELD-Analyse. Die Phasenzusammensetzung der Rückstände aus den Salicylsäureauszügen ist in Tabelle 16 dargestellt.

Phase	CEM I 32,5 R Rohrdorf	CEM I 42,5 R Anneliese	API CLASS G Dyckerhoff
C_3A kubisch	12,8%	14,2%	4,1%
C_3A orthorhombisch	13,3%	25,9%	3,8%
C_4AF	36,9%	16,0%	71,7%
MgO (Periklas)	15,1%	20,0%	0%
Anhydrit ($CaSO_4$)	8,0%	16,9%	0%
Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$)	13,9%	5,8%	0%
Dihydrat ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$)	0%	1,2%	20,4%

Tabelle 16: Phasenzusammensetzung der Rückstände aus den Salicylsäureauszügen, ermittelt mit RIETVELD-Methode

Aus den in Tabelle 16 ermittelten Phasengehalten im Rückstand wurden durch Multiplikationen mit dem Rückstandsanteil am gesamten Zement die Phasenanteile im Zement erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 dargestellt.

Phase	CEM I 32,5 R Rohrdorf	CEM I 42,5 R Anneliese	API CLASS G Dyckerhoff
C_3A kubisch	3,22%	2,44%	0,70%
C_3A orthorhombisch	3,35%	4,46%	0,65%
Gesamt- C_3A	6,57 %	6,90 %	1,35 %
C_4AF	9,29%	2,75%	12,17%
MgO (Periklas)	3,80%	3,44%	0%
Anhydrit ($CaSO_4$)	2,01%	2,91%	0%
Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$)	3,50%	1,00%	0%
Dihydrat ($CaSO_4 \cdot 2 H_2O$)	0%	0,21%	3,46%

Tabelle 17: Phasenzusammensetzung der Zemente nach der Salicylsäureauszug-Methode und berechnet nach RIETVELD

CEM I 32,5 R Rohrdorf besitzt den höchsten Anteil an kubischem C_3A und sollte demnach sehr rasch größere Ettringitmengen bilden (siehe 2.1.2.3). Ihm folgt CEM I 42,5 R Anneliese. ESEM-Untersuchungen zeigten jedoch, dass der CEM I 42,5 R Anneliese der stärkste Ettringitbildner ist. Dies erklärt sich aus der höheren Mahlfineinheit und der für die Reaktivität (Hydratationsgeschwindigkeit) entscheidenden größeren Oberfläche (siehe 5.1.4). Der API

Class G Dyckerhoff- Zement besitzt einen außergewöhnlich niedrigen Gesamt-C₃A-Gehalt und bildet die geringste Ettringit-Menge. Ettringit nimmt eine Schlüsselrolle für die Adsorption der Fließmittel ein. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5.5 noch näher erläutert.

5.1.3. Korngrößenverteilung und Zetapotentiale der Zemente

Von den drei verwendeten Zementen wurden Korngröße (D₅₀-Wert) sowie Zetapotentiale bestimmt (siehe Tabelle 18). Die Untersuchungen wurden mit Reinstwasser bei einem w/z-Wert von 0,5 durchgeführt.

Die mittleren Korngrößen des Anneliese- und des Dyckerhoff-Zementes sind sehr ähnlich. Der Zement CEM I 32,5 R Rohrdorf ist erwartungsgemäß deutlich größer. Zemente mit niedriger Normfestigkeit (beim Rohrdorfer Zement 32,5 N/mm² nach 28 Tagen) sind üblicherweise weniger stark aufgemahlen. Dadurch sind sie gröber, ihre Oberfläche, Reaktivität und Festigkeit ist geringer.

Das Zetapotential ist im Falle des CEM I 32,5 R (Rohrdorf) am höchsten und im Falle des Tiefbohrzementes API CLASS G am geringsten. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen C₃A-Gehalt der Zemente. Zemente mit einem höheren C₃A-Gehalt entwickeln während der Hydratation eine größere Menge an Ettringit, der maßgeblich zu einem stärker positiven Zetapotential beiträgt (Zetapotential Ettringit: + 4,15 mV). Diese Beobachtung gab Anlaß zur Untersuchung der Fließmitteladsorption an reinem Ettringit und reinen frühen Hydratphasen (vgl. 5.5).

Zement	Korngröße D ₅₀ [µm]	Zetapotential [mV]	C ₃ A/C ₄ AF-Gehalt nach BOGUE [M-%]
CEM I 32,5 R Rohrdorf	11,44	+ 0,780	21,81
CEM I 42,5 R Anneliese	7,40	+ 0,453	16,38
API CLASS G Dyckerhoff	8,25	+ 0,305	16,34

Tabelle 18: Korngrößen und Zetapotentiale der verwendeten Zemente

5.1.4. ESEM-Untersuchungen zur Zementhydratation

In der vorliegenden Arbeit wurde die Hydratation der drei Zemente CEM I 32,5 R (Rohrdorf), CEM I 42,5 R (Anneliese) und API CLASS G (Dyckerhoff) zu verschiedenen Zeiten (5 und 120 Minuten) mittels ESEM-Mikroskopie untersucht. Alle Zementleime wurden bei einem w/z-Wert von 0,5 untersucht. Wie bereits in 5.1.2 beschrieben, ist der Gehalt an kubischem

und orthorhombischem C_3A (Tabelle 17) in den drei Zementen verschieden. Dabei ist festzuhalten, dass kubisches C_3A in Anwesenheit eines Sulfatträgers (z.B. Gips) schneller zu Ettringit reagiert als die orthorhombische Modifikation.

Abbildung 87 zeigt eine ESEM-Aufnahme während der Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) nach 5 Minuten. Bereits nach dieser kurzen Zeit sind die ersten Mineralphasen der frühen Zementhydratation, Ettringit und Syngenit gut erkennbar.

Die Ettringitbildung ist nach dieser Hydratationszeit nur schwach ausgeprägt. Die Ausbildung der Ettringitkristalle erfolgt in Nestern auf der Zementkornoberfläche und zwar an jenen Stellen, an denen sich die aluminatische Phase C_3A befindet und genügend Sulfationen verfügbar sind. Dieser Ettringit ist somit topochemisch in heterogener Keimbildung entstanden. Er bildet sehr kurze, hexagonale Kristalle mit einer Länge von bis zu 250 nm.

Syngenit bildet sich verstärkt in kaliumreichen Zementen in Form von plättchenförmigen Aggregaten mit Kartenhausstruktur. Im Anneliese-Zement wird als Sulfatträger Kaliumsulfat zugesetzt. Dies erklärt die in diesem Zement besonders hohe Syngenitbildung.

Zwei Stunden nach Beginn der Zementhydratation (Abbildung 88) hat sich die Menge an Ettringitkristallen deutlich vermehrt. Auch die Größe der Kristalle hat erheblich zugenommen. Zu diesem Zeitpunkt weisen die Ettringitkristalle einen Durchmesser von etwa 500 nm und eine Länge von bis zu 1,5 μm auf. Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 88 fällt auf, dass dort zwei Arten von Kristallen auftreten. Zahlreiche Kristalle mit ausgeprägter hexagonaler Stirnfläche wachsen direkt aus der Zementkornoberfläche heraus. Andere Kristalle, in der Menge deutlich weniger, liegen flach auf der Zementkornoberfläche. Im ersten Fall ist von einer topochemischen und heterogenen Keimbildung an der Grenzfläche (fest/flüssig) auszugehen. Im zweiten Fall bildet sich Ettringit in der Porenlösung, die aus dem C_4AF ausgelaugtes Aluminat sowie Sulfat aus dem Sulfatträger und Calciumhydroxid aus dem silikatischen Wasser enthält. Wird das Löslichkeitsprodukt des Ettringits in Porenwasser überschritten, so fällt dieser in homogener Keimbildung entstandene Ettringit in Form von bis zu 2 μm langen Kristallen aus. Ihre Entstehungsweise erklärt, weshalb diese Kristalle über die gesamte Zementkornoberfläche relativ gleichmäßig verstreut sind. Heterogen entstandener Ettringit tritt hingegen nur an bestimmten Stellen der Oberfläche in Form von Nestern auf. Die unterschiedlichen Entstehungsarten der Ettringitkristalle werden später bei der synthetischen Herstellung durch zwei verschiedene Synthesewege (Ettringitkristallisation aus Lösung und aus Suspension) simuliert. Dadurch sollen eventuelle Unterschiede im Adsorptionsverhalten dieser beiden Ettringitarten ermittelt werden.

Im CEM I 32,5 R (Rohrdorf) müsste aufgrund des höheren Anteils an kubischem C_3A die Ettringitbildung im frühen Stadium der Hydratation (5 Minuten, Abbildung 89) stark begünstigt sein. Dies lässt sich jedoch in den ESEM-Aufnahmen nicht erkennen. Nach 5 Minuten (Abbildung 89) ist nur eine sehr schwache Bildung von Ettringitknospen erkennbar. Primäre Ursache ist die Verwendung von relativ schwerlöslichem $CaSO_4$ -Anhydrit und $CaSO_4$ -Dihydrat als Sulfaträger in diesem Zement. Dieser Sulfaträger stellt im Gegensatz zum K_2SO_4 im Annelise-Zement nur sehr langsam Sulfat für die Ettringitbildung zur Verfügung. Nach zwei Stunden Hydratationszeit (Abbildung 90) ist die Ettringitbildung etwas weiter vorgeschritten, wenngleich auch noch immer schwach ausgeprägt.

Der besonders geringe C_3A -Gehalt im Tiefbohrzement API CLASS G (Dyckerhoff) bedingt eine noch geringere Ettringitbildung im frühen Stadium der Zementhydratation (Abbildung 91). Auch zwei Stunden nach Beginn der Zementhydratation sind lediglich vereinzelte Ettringitkristalle zu erkennen (Abbildung 91). Beim CEM I 32,5 R (Rohrdorf) ist eine sehr geringe und beim API CLASS G-Zement (Dyckerhoff) praktisch keine Syngenit-Bildung zu beobachten. Dies ist auf den sehr geringen Kaliumgehalt (insbesondere bei Tiefbohrzement) zurückzuführen.

Die ESEM-Untersuchungen zeigen, dass Ettringit bei der Zementhydratation sowohl in homogener als auch in heterogener Keimbildung entsteht. Bildungsgeschwindigkeit und Menge an Ettringit hängen einerseits vom C_3A/C_4AF -Gesamtgehalt und der Reaktivität (Art) des C_3A sowie andererseits von der Verfügbarkeit des Sulfats aus dem Sulfaträger (Art und Löslichkeit) ab.

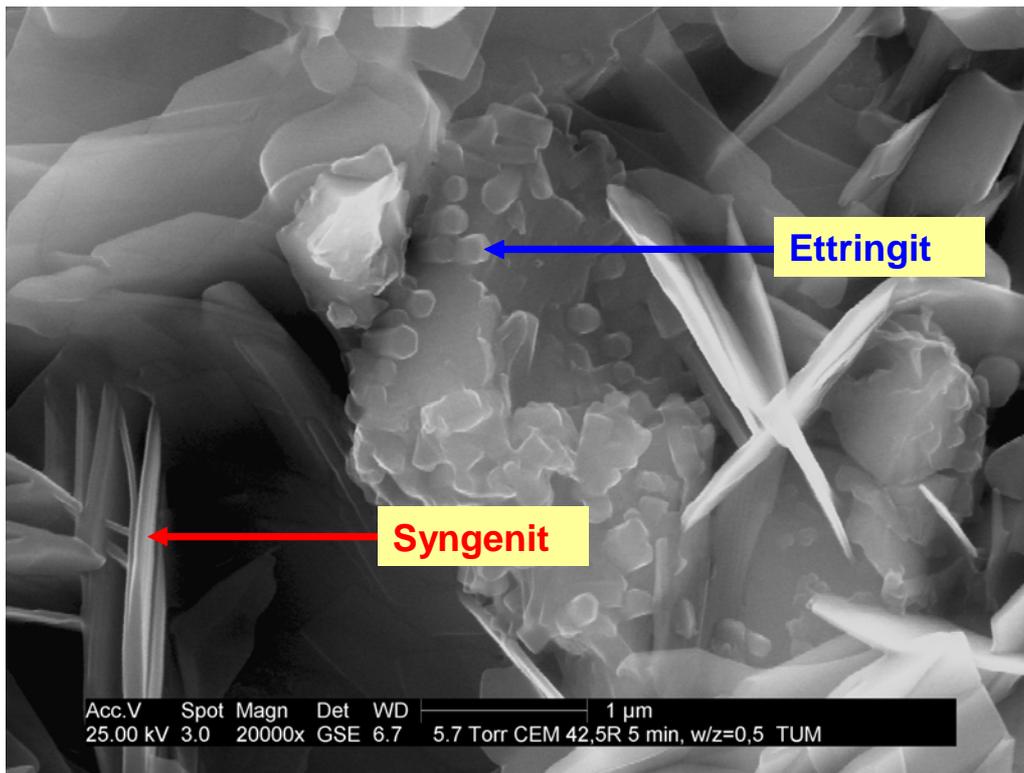


Abbildung 87: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese); ESEM-Aufnahme 5 Minuten nach Wasserzugabe

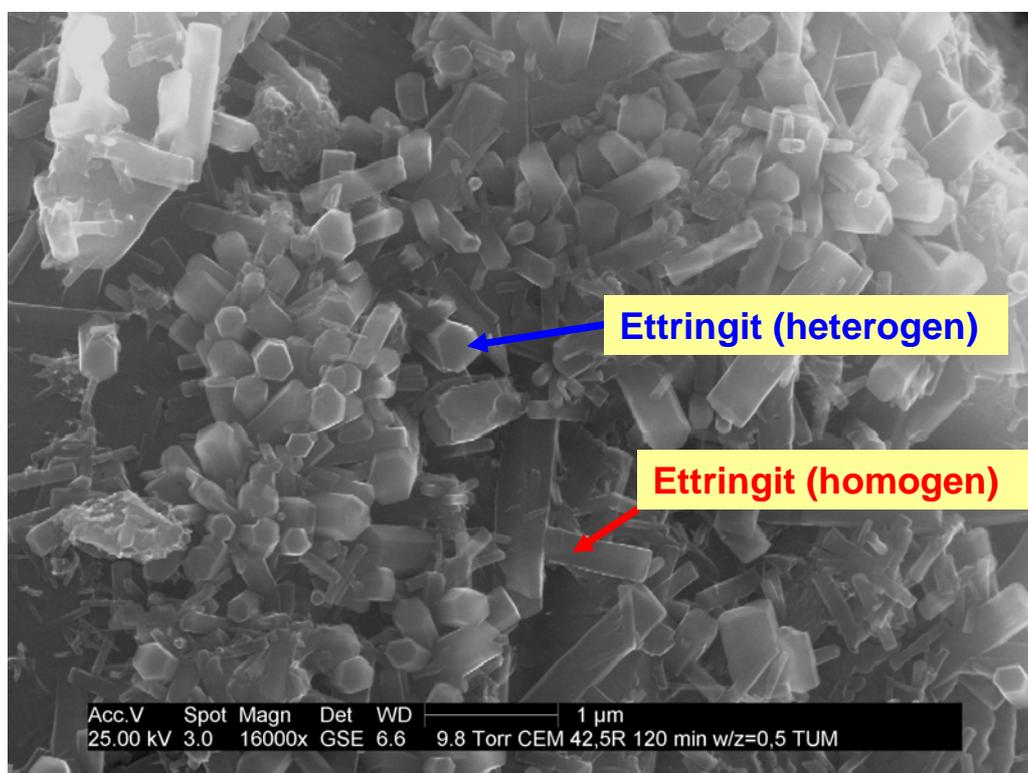


Abbildung 88: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese); ESEM-Aufnahme 120 Minuten nach Wasserzugabe

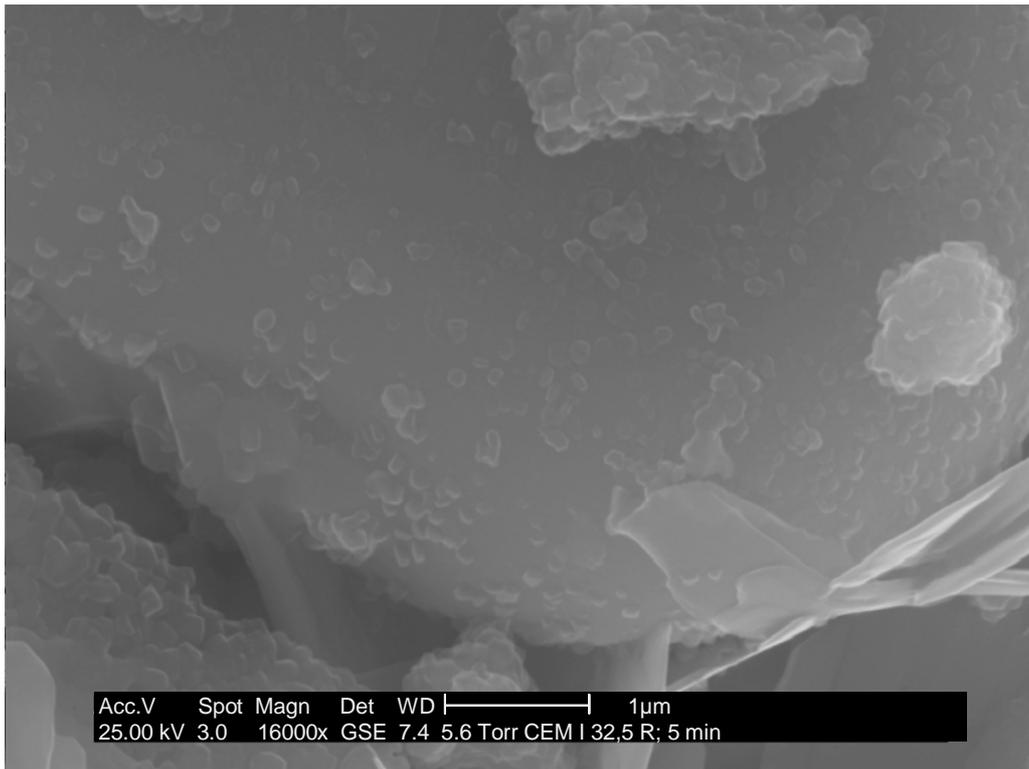


Abbildung 89: Hydratation von CEM I 32,5 R (Rohrdorf); ESEM-Aufnahme 5 Minuten nach Wasserzugabe

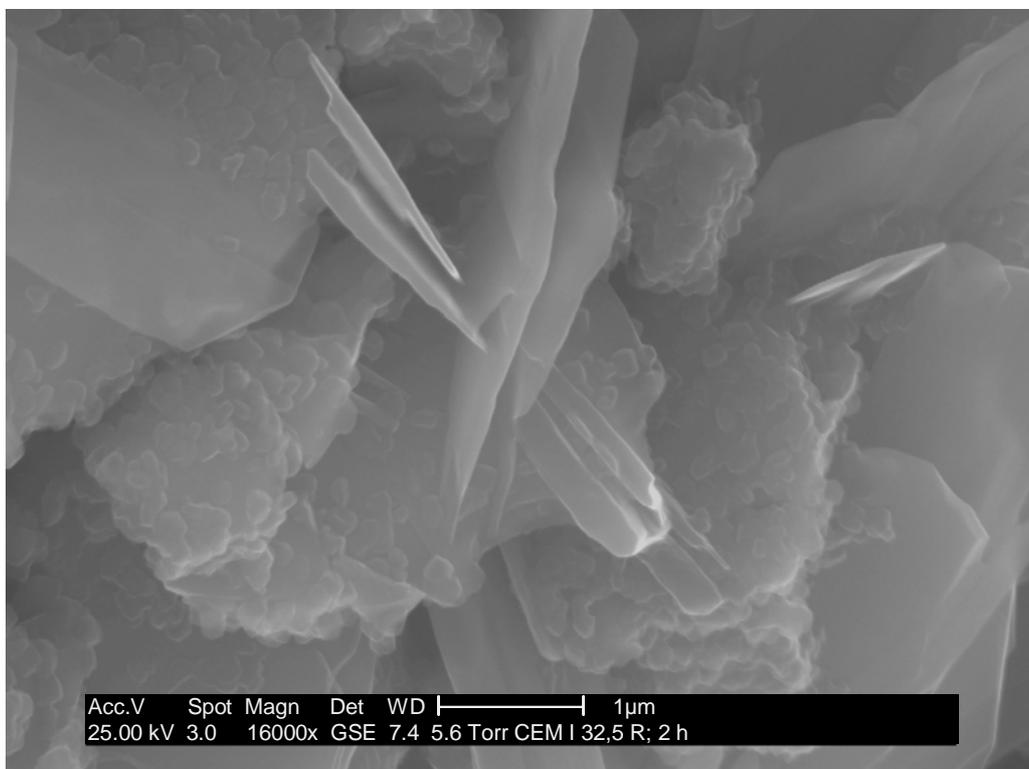


Abbildung 90: Hydratation von CEM I 32,5 R (Rohrdorf); ESEM-Aufnahme 120 Minuten nach Wasserzugabe

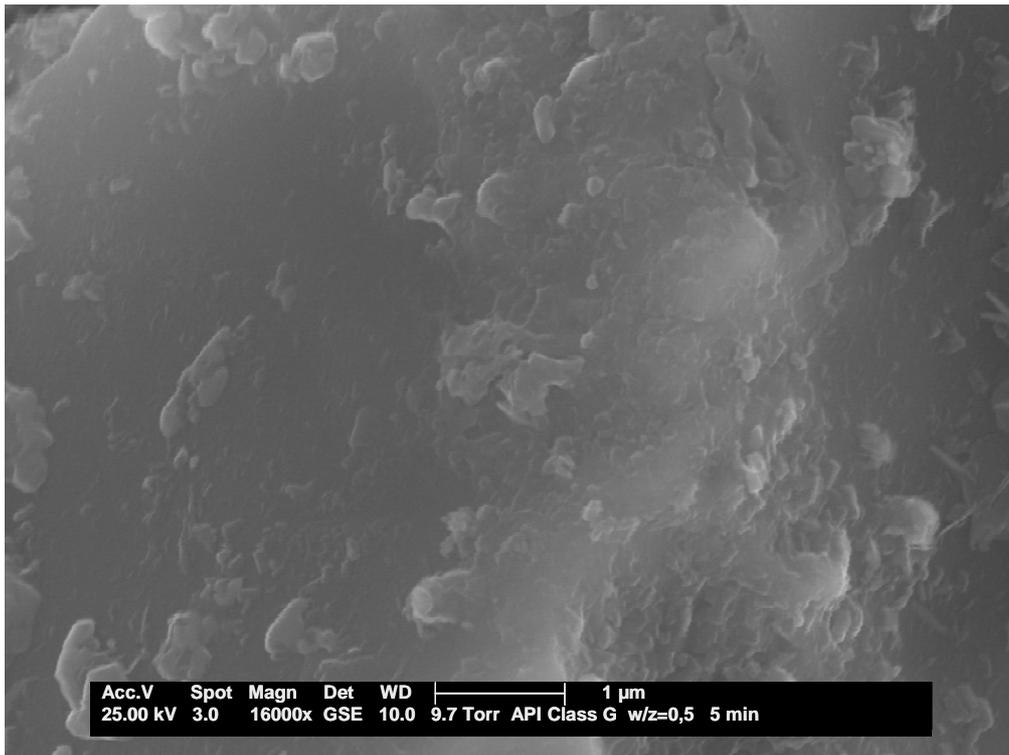


Abbildung 91: Hydratation von API CLASS G (Dyckerhoff); ESEM-Aufnahme 5 Minuten nach Wasserzugabe

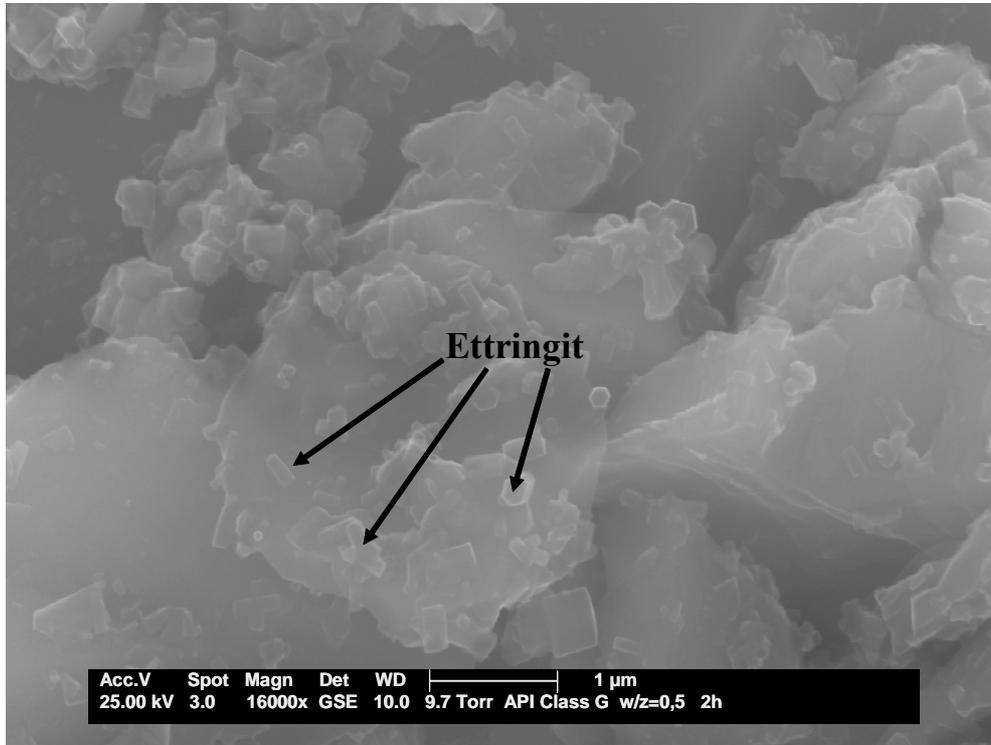


Abbildung 92: Hydratation von API CLASS G (Dyckerhoff); ESEM-Aufnahme 120 Minuten nach Wasserzugabe

5.2. Herstellung und Charakterisierung reiner Zementhydratphasen

Mehrere Autoren haben bereits einzelne Aspekte der adsorptiven Wechselwirkung von Fließmitteln mit Ettringit untersucht und beschrieben. Unter ihnen befinden sich auch Studien, die sich mit der Ettringitbildung in Gegenwart von Fließmitteln befassen [3], den Einfluss von NSF-Harzen und Lignosulfonaten auf die Ettringitkristallisation untersuchen [87] [109] und die Adsorption von NSF-Fließmitteln an Ettringit näher behandeln [5]. Bisher ist jedoch noch keine Arbeit über das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylaten an synthetischen Ettringitkristallen bekannt.

Im Mittelpunkt unserer Untersuchungen stand daher die Wechselwirkung zwischen Ettringit und Polycarboxylat-Fließmitteln. Zum Zwecke dieser Studie wurden Ettringit, wohl wichtigsten Mineralphase der frühen Zementhydratation, Syngenit, Monosulfat, Portlandit und Gips hergestellt und charakterisiert. Die Charakterisierung erfolgte mittels ESEM, Pulverdiffraktometrie, BET-, Zeta-Potential- und Thermogravimetrie-Messungen.

5.2.1. Ettringit

Reiner, kristalliner Ettringit kann gemäß Gleichung 49 synthetisiert werden. Der so erhaltene Ettringit wurde anhand verschiedener Methoden charakterisiert. Diese sind nachfolgend näher beschrieben.



Gleichung 49: Synthese von Ettringit

Ettringit wurde unter N_2 -Atmosphäre sowohl aus Lösung als auch aus Suspension kristallisiert. Die Synthese in Lösung wurde durch Zugabe stöchiometrischer Mengen an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und Aluminiumsulfat in Wasser durchgeführt. Die Konzentrationen von Aluminiumsulfat und Kalkmilch wurden so gewählt, dass sie der Ionenkonzentration eines Zements mit 10 % C_3A entsprechen. Dabei wurde angenommen, dass vom C_3A im Zement in den ersten zwei Stunden der Hydratation lediglich 1/10 in Ettringit umgewandelt wird. Um genügend Sulfationen, die für die Stabilität des Ettringits notwendig sind, zur Verfügung zu stellen, wurde Gips (0,59 g/l) zugegeben.

Die Ettringitsynthese in Suspension wurde durch Zugabe einer wässrigen Aluminiumsulfat-Lösung zu einer Suspension von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durchgeführt.

Die beiden unterschiedlichen Synthesemethoden dienen der Simulierung von homogener und heterogener Keimbildung der Ettringitkristalle. Diese beiden Entstehungsarten können während der Zementhydratation auftreten (siehe 5.1.4).

5.2.1.1. *ESEM-Untersuchungen*

ESEM-Untersuchungen während Zementhydratation zeigen zwei unterschiedliche Arten von Ettringitkristallen, nämlich in homogener und in heterogener Keimbildung entstandenen Ettringit. Diese während der Zementhydratation beobachtete Bildung unterschiedlich kristallisierter Ettringitkristalle wurde daher auch bei der Synthese reinen Ettringits berücksichtigt. Bei der homogenen Keimbildung erfolgt die Kristallisation aus einer klaren wässrigen Lösung heraus. Im Gegensatz dazu entspricht die Synthese aus einer wässrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension der heterogenen Keimbildung. Dabei war von besonderem Interesse, ob Fließmittel unterschiedliches Adsorptionsverhalten auf verschieden hergestelltem Ettringit zeigen.

Abbildung 93 zeigt eine ESEM-Aufnahme von Ettringitnadeln, hergestellt aus Lösung (vgl. 5.2.1). Die Darstellungsweise entspricht der homogenen Keimbildung aus dem Aluminat im Porenwasser des Zementleims. Es sind die für Ettringit typischen hexagonalen Nadeln sichtbar. Die Kristallgrößen variieren zwischen 1 -10 μm in der Länge und 200 – 800 nm in der Durchmesser. Einige Ettringitnadeln sind hohl. Besonders bemerkenswert und typisch für Ettringit ist, dass die Kristalle durch polysynthetische Verzwilligung aus vielen einzelnen, winzigen Kristalliten mit Durchmessern von maximal 50 nm aufgebaut sind. Die Ettringitkristalle besitzen dadurch einen faserigen Aufbau. Sie zeigen Aufwachsungen an den Oberflächen und Klüfte bzw. Porenräume im Inneren. Deren Durchmesser beträgt häufig weniger als 10 nm (siehe Abbildung 94) [32] [110]. Die Ettringitkristalle bieten polymeren Fließmitteln somit sowohl eine innere als auch eine äußere Oberfläche zur Adsorption [4].

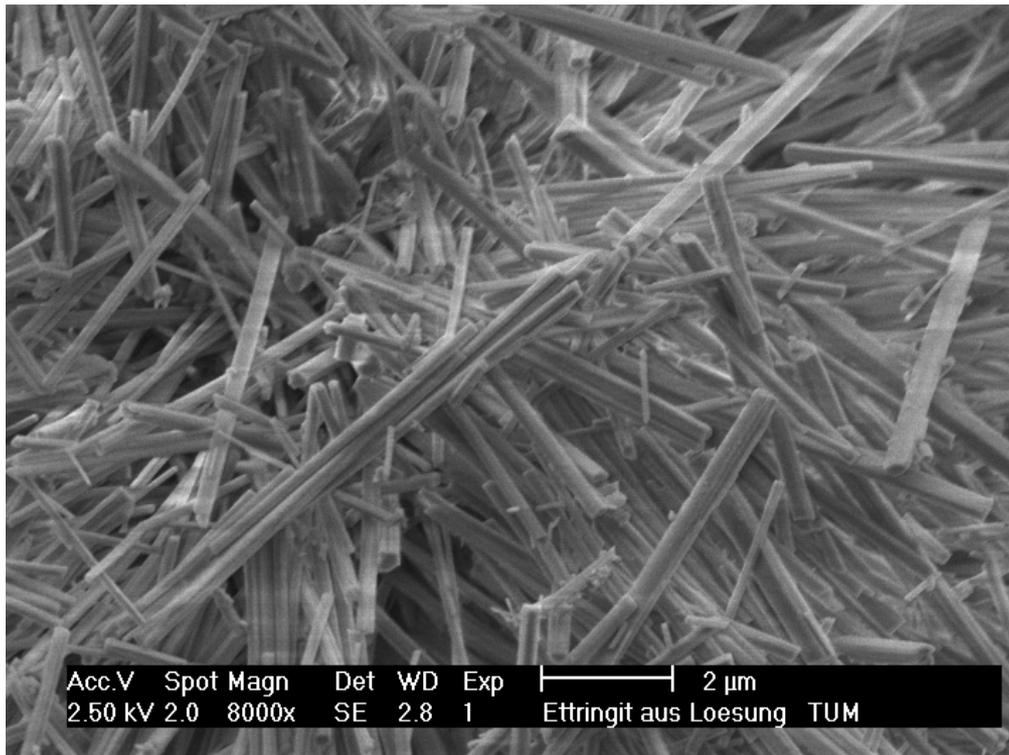


Abbildung 93: Ettringit, kristallisiert aus Lösung (ESEM – Aufnahme, 8000x)

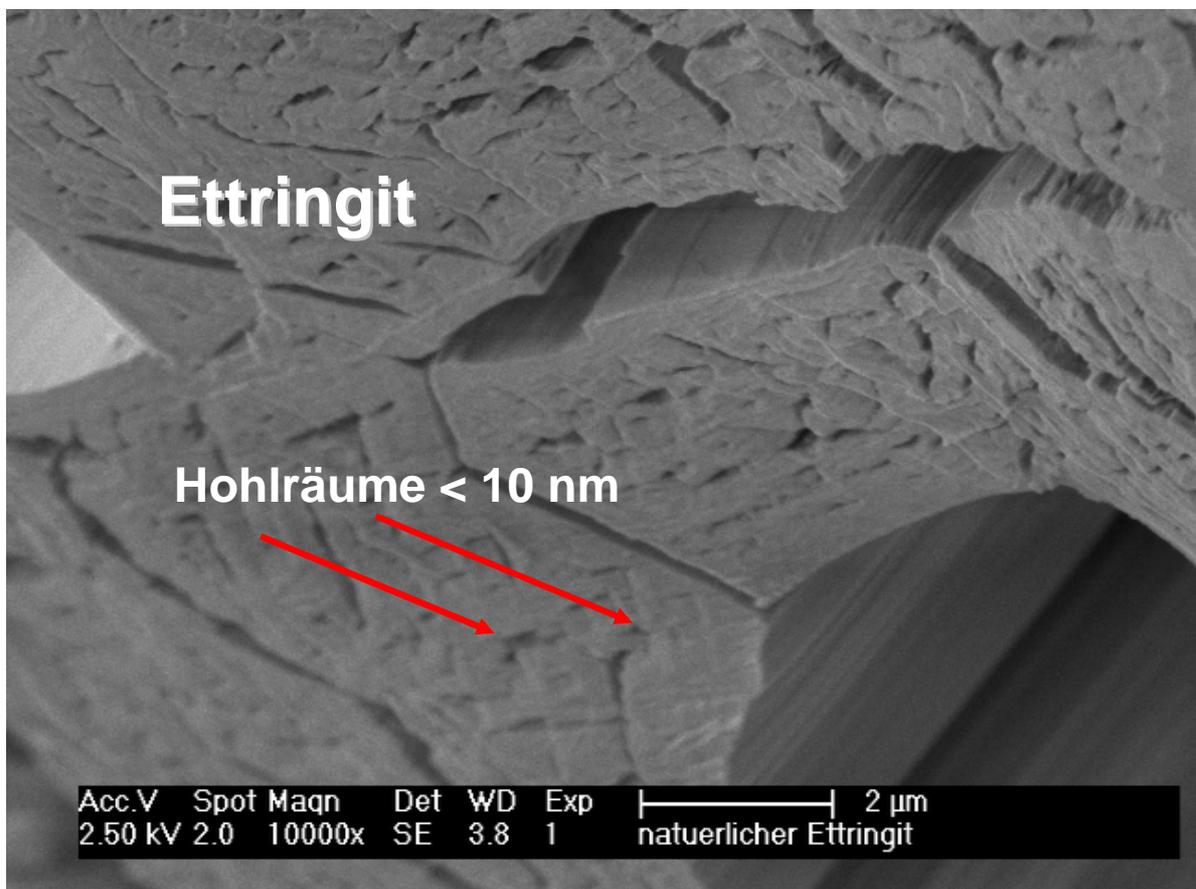


Abbildung 94: Detailaufnahme eines natürlichen Ettringitkristalls (REM-Aufnahme)

Bei der Ettringitsynthese aus einer wässrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension sind die Kristalle deutlich kleiner als bei der Synthese aus Lösung. Ursache ist, dass bei der Synthese aus Suspension mehr Keimbildner vorhanden sind als bei der Synthese aus Lösung. Es entstehen wesentlich mehr Kristalle mit einer um den Faktor 5 geringeren Größe (vgl. Abbildung 93 mit Abbildung 95). Die Länge der Ettringitkristalle liegt zwischen 0,3 und 3,0 μm , der Durchmesser variiert zwischen 60 und 300 nm. Im Vergleich mit Ettringitkristallen aus Lösung weisen die aus Suspension erhaltenen Kristalle gleiche Tracht (hexagonal prismatisch), jedoch einen etwas gedrungenen Habitus auf.

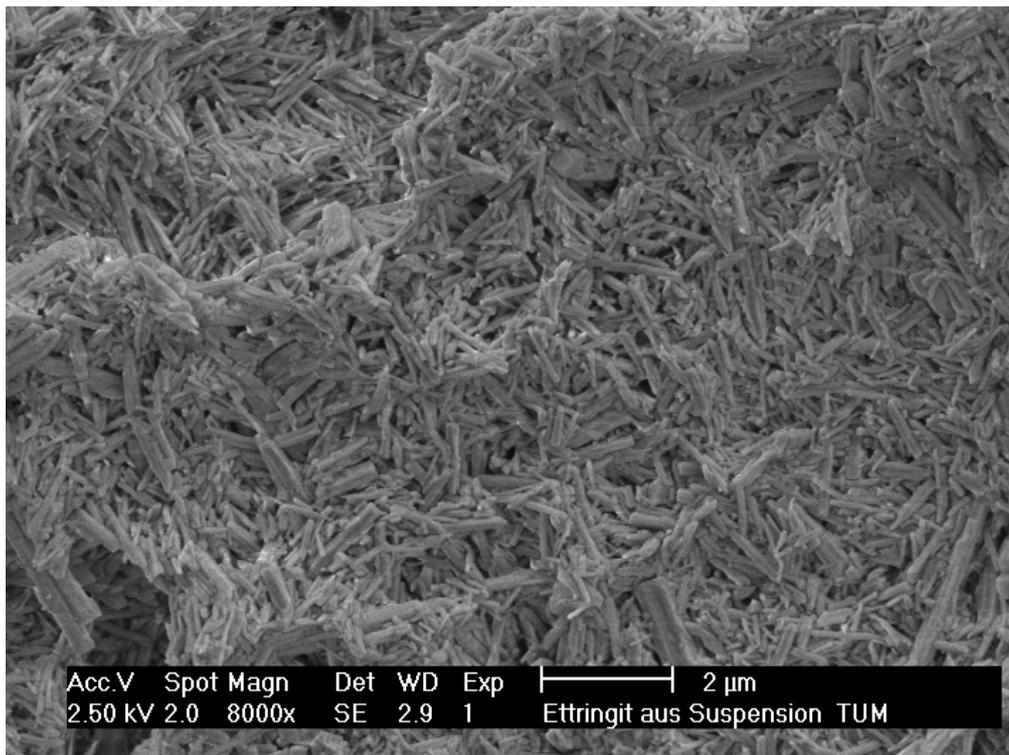


Abbildung 95: Ettringit, kristallisiert aus Suspension (ESEM – Aufnahme, 8000x)

5.2.1.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

Abbildung 96 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm des aus Suspension hergestellten Ettringits. Alle Reflexe stimmen mit denen in der Literatur und in der JCPDS-Datei 9-414 überein [111] [112]. Das Diffraktogramm enthält keine zusätzlichen Reflexe von Verunreinigungen. Bei der kristallinen Substanz handelt es sich somit um reinen Ettringit.

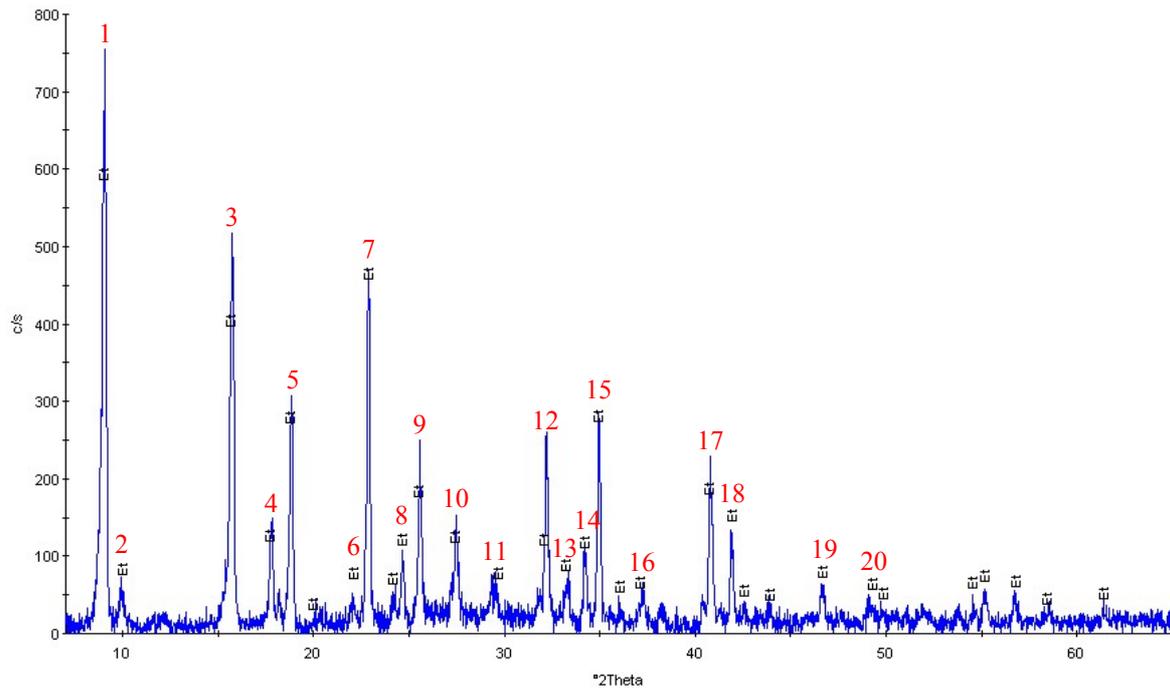


Abbildung 96: Pulverdiffraktogramm von aus Suspension synthetisiertem Ettringit

In Tabelle 19 sind die gemessenen 2-Theta-Winkel und die d-Werte aufgelistet. Die gemessenen und die in der JCPDS Datei 9-414 verzeichneten d-Werte mit den höchsten Intensitäten stimmen sehr gut überein.

Von aus Lösung kristallisiertem Ettringit konnte aufgrund der schwierigen, meist unvollständigen Trocknung kein auswertbares Röntgendiffraktogramm erhalten werden.

Peak	2 Θ - Winkel _{gemessen}	d-Wert [\AA] _{gemessen}	d-Wert [\AA] _{JCPDS-Datei}
1	9,05150	9,77	9,73
2	9,94960	8,89	8,86
3	15,7405	5,63	5,61
4	17,8110	4,98	4,98
5	18,9217	4,69	4,69
6	22,0570	4,03	4,02
7	22,9208	3,88	3,88
8	24,7306	3,60	3,60
9	25,5976	3,48	3,48
10	27,5297	3,24	3,24
11	29,5793	3,02	3,016
12	32,1993	2,78	2,773
13	33,3075	2,69	2,697
14	34,2244	2,62	2,616
15	35,0522	2,56	2,564
16	37,2476	2,414	2,401
17	40,8511	2,209	2,209
18	41,9019	2,156	2,154
19	46,6508	1,947	1,979
20	49,1412	1,854	-----

Tabelle 19: Vergleich der experimentell bestimmten und aus der JCPDS-Datei entnommenen d-Werte für synthetisierten Ettringit

5.2.1.3. *BET- und Zetapotential-Messungen*

Das Zetapotential des synthetisierten Ettringits wurde für das aus Suspension gewonnene Kristallinat bestimmt. Der Versuch, das Zetapotential auch für aus Lösung gewonnene Ettringitkristalle zu bestimmen, scheiterte aufgrund der zu geringen Ettringitkonzentration bei der Darstellung in Lösung. Ein Aufkonzentrieren ist nicht möglich, da Ettringit bereits bei schonender Erwärmung erste Zersetzungserscheinungen im XRD zeigt.

Das Zetapotential des aus der Suspension synthetisierten Ettringits ist stark positiv (s. Tabelle 20). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass anionische Fließmittel bevorzugt darauf adsorbieren könnten und der Ettringit eine wichtige Rolle im Adsorptionsverhalten der anionischen Fließmittel spielt. In den folgenden Kapiteln wird auf diesen Sachverhalt noch näher eingegangen.

Synthesemethode	Zetapotential [mV]	BET-Oberfläche [m ² /g]
für Ettringit, aus Lösung kristallisiert	nicht messbar; Ettringit-Konzentration unterhalb des Gerätemessbereichs	5,4
für Ettringit, aus Suspension kristallisiert	+ 4,15	15,1

Tabelle 20: Zetapotential und BET-Oberflächen der synthetisierten Ettringite

Die BET-Oberflächen waren für beide Ettringitkristallisate messbar. Die Ettringitkristallisate wurden im N₂-Strom vorgetrocknet und dann ihre BET-Oberfläche im Vakuum bestimmt. Auf eine Trocknung durch Wärmebehandlung wurde aufgrund der Instabilität des Ettringits (thermische Zersetzung ab 60 °C) verzichtet. In Tabelle 20 sind die Messwerte der BET-Oberflächen angegeben.

Die BET-Oberfläche des aus der Lösung kristallisierten Ettringits ist mit 5,4 m²/g wesentlich geringer als diejenige von Ettringit aus Suspension (15,1 m²/g). Dieses Ergebnis stimmt mit ESEM-Aufnahmen überein. Zum Vergleich: Die BET-Oberfläche von Zementpulver beträgt ca. 0,3 m²/g und diejenige von C-S-H-Phasen ca. 300 m²/g. Die Ettringitkristalle sind somit wesentlich größer als C-S-H-Phasen, aber deutlich kleiner als ein Zementkorn.

5.2.1.4. Thermogravimetrie

Literaturergebnisse zur Thermogravimetrie zeigen, dass die Entwässerung von Ettringit in drei Stufen erfolgt [41]. Dies konnte gut nachvollzogen werden (siehe Abbildung 97 und Tabelle 21). Ettringit enthält demnach verschieden gebundenes Wasser. Der Raum zwischen den Säulen aus CaO₈-Polyedern und Al(OH₆)-Oktaedern im Ettringit enthält sehr lose gebundenes Wasser (gelb dargestellt in Abbildung 26, Abschnitt 2.3.1). Pro Formeleinheit sind rechnerisch bis zu zwei Wassermoleküle in diesem Zwischenraum enthalten. Sie werden bereits bei sehr schonenden Trocknungsbedingungen (ab ca. 40 °C) im ersten Entwässerungsschritt abgegeben. Im zweiten Entwässerungsschritt wird das über Wasserstoffbrückenbindungen an die Calciumatome auf äußeren Oberflächen der Ettringitsäulen gebundene Wasser abgegeben. Bis zu 24 Wassermoleküle können davon im Temperaturbereich von 70-100 °C abgespalten werden [41]. Im dritten Entwässerungsschritt werden die restlichen Hydroxidionen, die sich zwischen den Calcium- und Aluminiumatome befinden und sehr stark gebunden sind, bei 100 – 130 °C abgespalten. Diese Abspaltung führt zur irreversiblen Zerstörung der Struktur, da diese Entwässerung die oktaedrische

Koordination von Aluminium zerstört. Die Koordinationszahl des Aluminiums würde dabei von 6 auf 4 absinken.

Die Thermogravimetrie des synthetisierten Ettringits zeigt die theoretischen Entwässerungs- und Umwandlungstufen. Allerdings ist der experimentell bestimmte Wasserverlust stets erheblich höher als berechnet. In den beiden ersten Entwässerungsstufen dürfte die Ursache im Restwasser des nicht vollständig getrockneten Ettringits liegen. Dieser enthält noch restliches Porenwasser. Die höheren Werte in der dritten Entwässerungsstufe könnten auf einen Morphologiewechsel des Ettringits während der Dehydratation zurückzuführen sein[113][114].

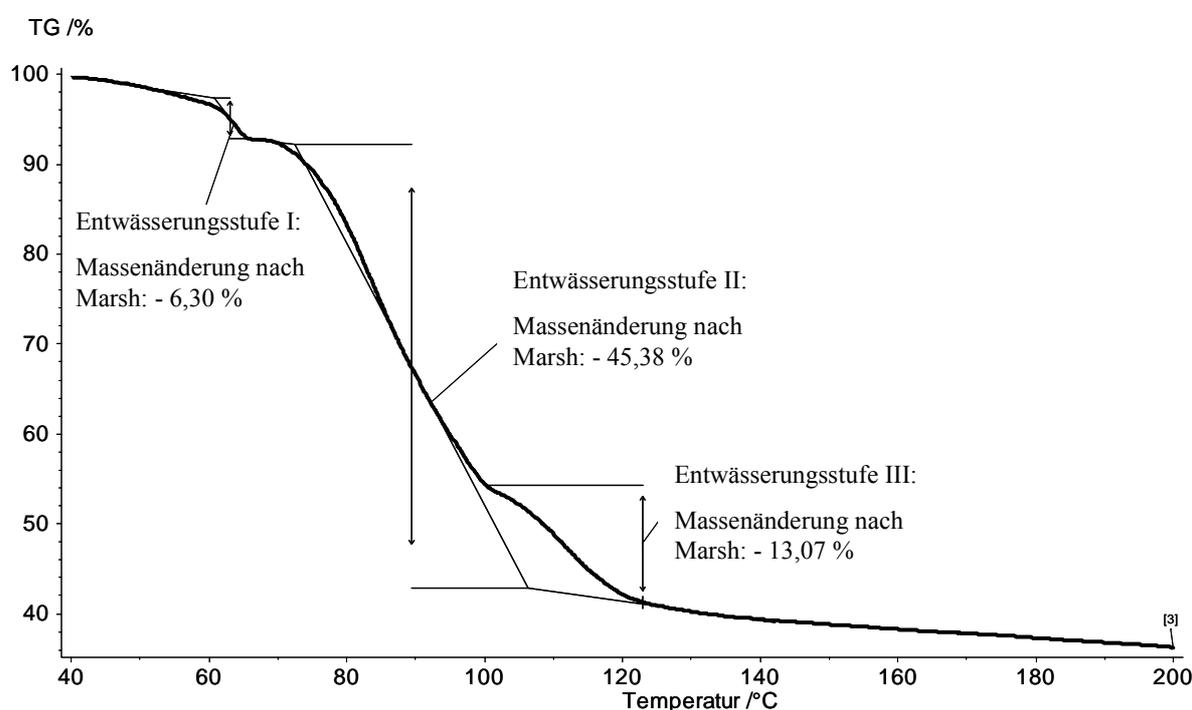


Abbildung 97: Thermogravimetrie des synthetisierten Ettringits

Entwässerungsstufe	Wasserverlust experimentell [%]	Wasserverlust rechnerisch [%]	Wassermoleküle bzw. OH-Ionen pro Formeleinheit (rechnerisch)
I	6,30	2,87	2 H ₂ O
II	45,38	34,44	24 H ₂ O
III	13,07	8,61	12 OH ⁻
Gesamt	64,75	45,92	26 H ₂ O + 12 OH ⁻

Tabelle 21: Vergleich des thermogravimetrisch bestimmten und des berechneten Wasserverlusts von Ettringit

5.2.1.5. IR-Spektroskopie

Abbildung 98 zeigt das Infrarot-Spektrum von synthetischem Ettringit, hergestellt aus Suspension. Bei ca. 3636 cm^{-1} tritt eine Absorptionsbande auf, die den [O-H]-Streckschwingungen der OH⁻-Anionen in den Al(OH)₆-Oktaedern zugeschrieben werden kann [115]. Die breite Schwingung mit unterschiedlicher Feinstruktur bei 3423 cm^{-1} ist der H-O-H-Valenzschwingung des Zwischenschichtwassers zuzuordnen (siehe Abbildung 26). Die [OH]-Deformationsschwingungen sind im Spektrum bei 1671 cm^{-1} zu finden. Das kleinere Signal bei 1454 cm^{-1} ist einer [C-O]-Streckschwingung der CO₃²⁻-Ionen zuzuordnen, die durch geringe Carbonatisierung während der Ettringitsynthese zustande gekommen ist. Das stark ausgeprägte Signal bei 1112 cm^{-1} ist der S-O-Streckschwingung der Sulfationen zuzuordnen. Die [Al-O]-Gitterschwingungen sind bei 855 , 603 und 525 cm^{-1} zu finden. Der Peak bei 739 cm^{-1} ist den [Ca-OH]-Deformationsschwingungen zuzuordnen. Die [Ca-O]-Gitterschwingungen treten bei 424 cm^{-1} auf [111].

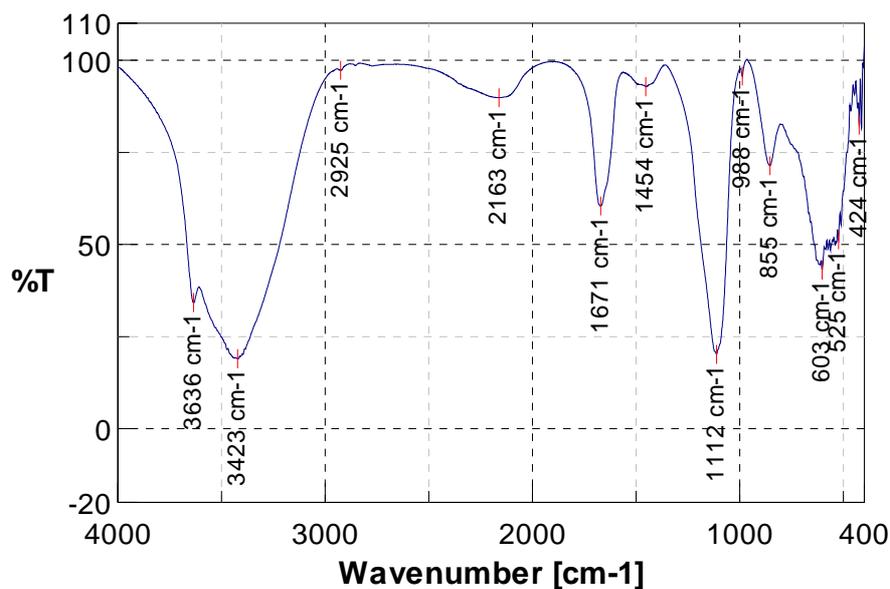


Abbildung 98: FT-IR-Spektrum (KBr) von aus Suspension synthetisiertem Ettringit

5.2.2. Syngenit

Mit Hilfe der ESEM-Technik konnten STARK und seine Mitarbeiter in jüngster Zeit zeigen, dass vorübergehende Bildung von Syngenit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) während des Hydratationsverlaufs von kalium- und sulfathaltigen Zementen eintritt (vgl. Abschnitt 2.2).

Bei Syngenit handelt sich um eine metastabile Mineralphase, die etwa 6 Stunden nach Beginn der Hydratation nicht mehr zu beobachten ist. Da für die Adsorption von Fliessmitteln die Bildung der Hydratphasen vor allem in der ersten zwei Stunden der Zementhydratation entscheidend ist, war es angezeigt, auch Syngenit synthetisch herzustellen, zu charakterisieren und für Adsorptionsuntersuchungen mit Fliessmitteln zu verwenden.

Syngenit wurde gemäß Gleichung 50 durch 3 stündiges Erhitzen einer CaCl_2 - und K_2SO_4 -Lösung auf 40°C erhalten. Syngenit fällt quantitativ in Form leistenförmiger, sehr dünner Kristalle aus, die durch Abfiltration gewonnen werden.



Gleichung 50: Reaktionsgleichung zur Herstellung von synthetischem Syngenit

5.2.2.1. *ESEM-Aufnahmen*

Abbildung 99 zeigt eine Aufnahme der synthetisierten Syngenitkristalle. Syngenit weist eine monoklin prismatische Kristallstruktur auf [47]. Er bildet typische leistenförmige Kristalle, deren Durchmesser nur 100 – 300 nm beträgt, bei einer Breite von ca. 1 – 3 μm und einer Länge von 10 – 30 μm . Im Gegensatz zu Ettringit zeigen die Syngenitkristalle keine polysynthetische Verzwilligung oder Faserstruktur. Auf der Kristalloberfläche sind lediglich geringe Aufwachsungen erkennbar.

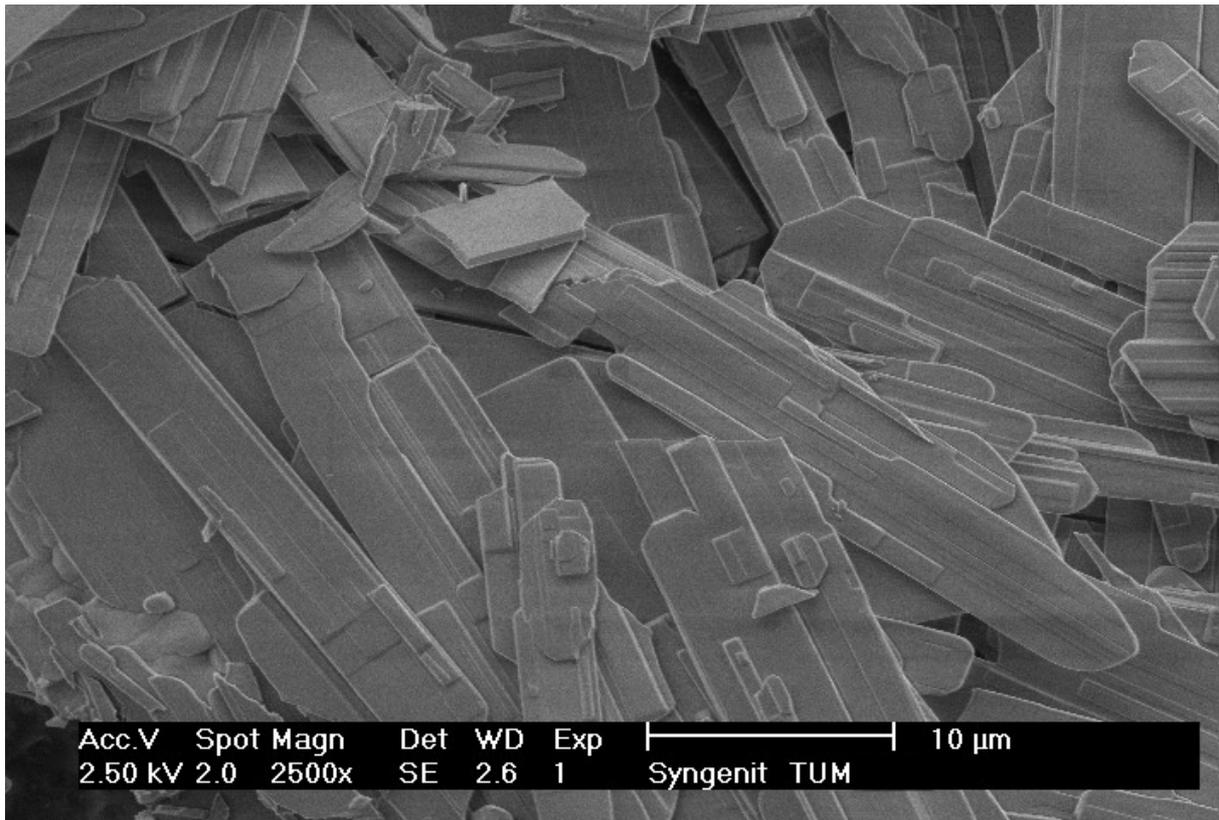


Abbildung 99: Syngenit-Kristalle (ESEM – Aufnahme, 2500x)

5.2.2.2. *Röntgenpulverdiffraktometrie*

Abbildung 100 zeigt das Röntgendiffraktogramm des synthetisierten Syngenits. Die gemessenen 2-Theta-Winkel und d-Werte sind in Tabelle 22 enthalten. Das Diffraktogramm stimmt sehr gut mit Literaturwerten überein, bei denen die Reflexe mit der größten Intensität bei folgenden 2-Theta-Winkeln (bzw. d-Werten) auftreten: 9,289 (9,52 Å); 28,241 (3,16 Å); 31,275 (2,86 Å)[47]. Die Präparation der Syngenitproben muss gleichmäßig verteilt und dünn auf den Träger erfolgen, da sonst aufgrund der plättchenförmigen Struktur kein ausreichend scharfes Diffraktogramm erhalten wird.

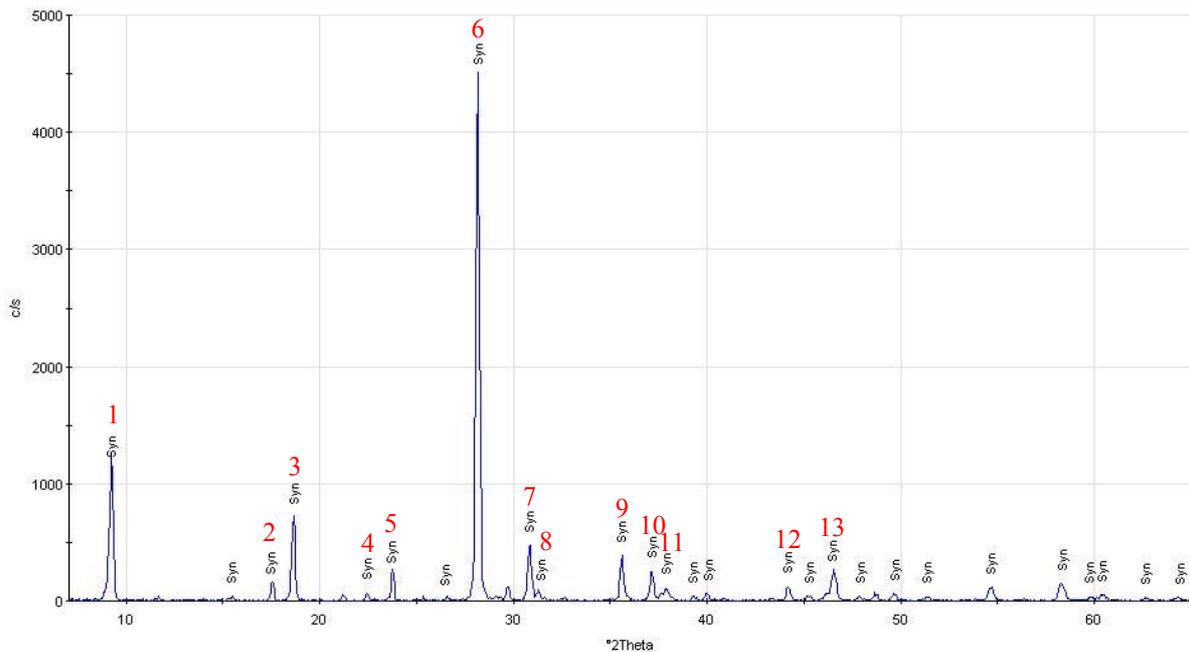


Abbildung 100: Röntgenpulverdiffraktogramm des synthetisierten Synigenits

Peaknummer	2 Θ - Winkel	d-Wert [\AA]
1	9,438	9,371
2	18,210	4,872
3	18,907	4,694
4	22,624	3,930
5	24,021	3,705
6	28,387	3,144
7	31,052	2,880
8	31,571	2,834
9	35,869	2,504
10	37,384	2,406
11	38,195	2,356
12	44,408	2,040
13	46,615	1,948

Tabelle 22: Wichtige Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm des synthetisierten Synigenits

5.2.2.3. *BET- und Zeta-Potential-Messungen*

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse für BET-Oberfläche und Zeta-Potential des synthetisierten Synigenits dargestellt. Die BET-Oberfläche von Synigenit ($4,65 \text{ m}^2/\text{g}$) ist kleiner als diejenige von Ettringit (vgl. Tabelle 20), was aufgrund der deutlich größeren Kristalle zu erwarten ist (Abbildung 99). Das Zetapotential von synthetisiertem Synigenit ist deutlich weniger positiv

als dasjenige von Ettringit. Demnach sollten anionische Fließmittel an Syngenit weniger stark adsorbieren als an Ettringit (siehe 5.5.4).

BET-Oberfläche [m ² /g]	Zetapotential [mV]
4,65	+ 0,49

Tabelle 23: BET-Oberfläche und Zeta-Potential von synthetisiertem Syngenit

5.2.2.4. Thermogravimetrie

Die thermogravimetrische Untersuchung von Syngenit (Abbildung 101) zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell und rechnerisch ermitteltem Wasserverlust (Tabelle 24). Pro Mol Syngenit ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$) wird 1 Mol Wasser abgegeben.

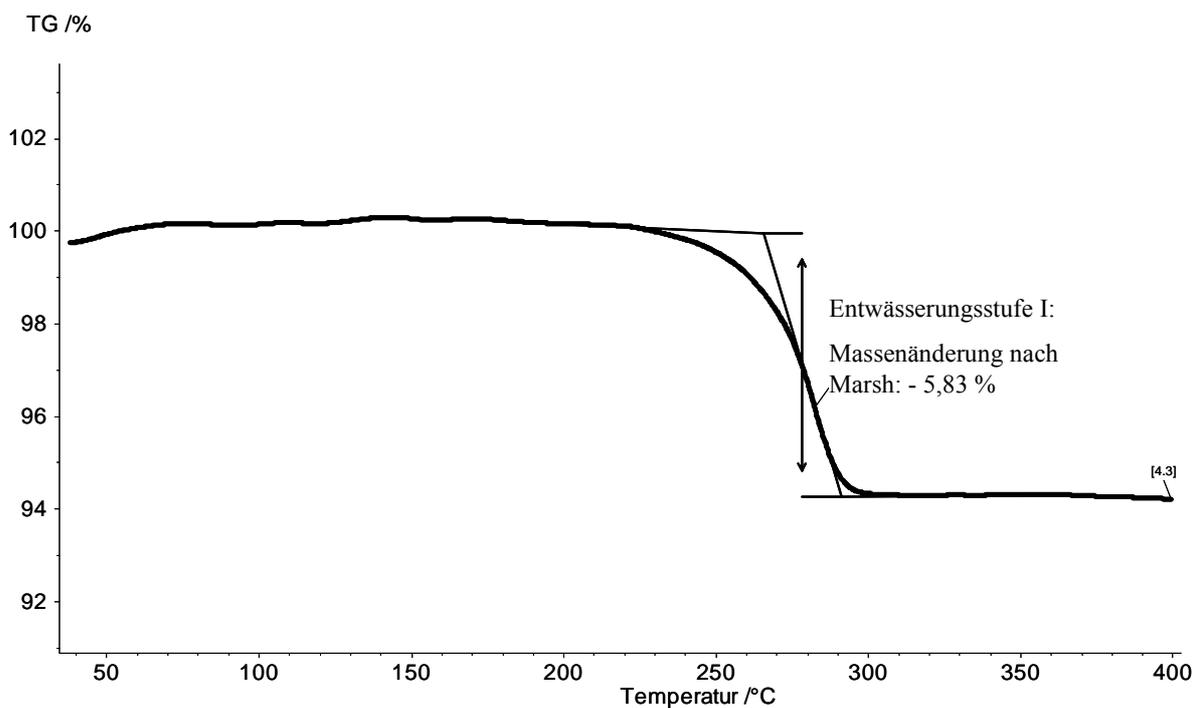


Abbildung 101: Thermogravimetrische Untersuchung des synthetisierten Syngenits

Entwässerungsstufe	Wasserverlust experimentell [%]	Wasserverlust rechnerisch [%]	Wassermoleküle pro Formeleinheit (rechnerisch)
I	5,83	5,48	1 H ₂ O

Tabelle 24: Vergleich des thermogravimetrisch ermittelten und des berechneten Wasserverlusts von Syngenits

5.2.2.5. IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des synthetisierten Syngenits zeigt bei 3316 cm^{-1} [H-O-H]-Valenzschwingungen des Kristallwassers. Die OH-Deformations- oder Beugeschwingungen treten bei 1684 cm^{-1} auf.

Die intensiven Schwingungsbanden bei 1194 cm^{-1} und 1136 cm^{-1} sind den [S-O]-Streckschwingungen der SO_4^{2-} -Anionen zuzuordnen. Weitere Banden sind noch im Fingerprintbereich bei 658 , 645 und 602 cm^{-1} vorhanden.

Die zu erwartenden [Metall-OH]-Deformationsschwingungen treten bei 755 cm^{-1} auf. Die [Metall-O]-Gitterschwingung erscheint schwach ausgeprägt bei 439 cm^{-1} .

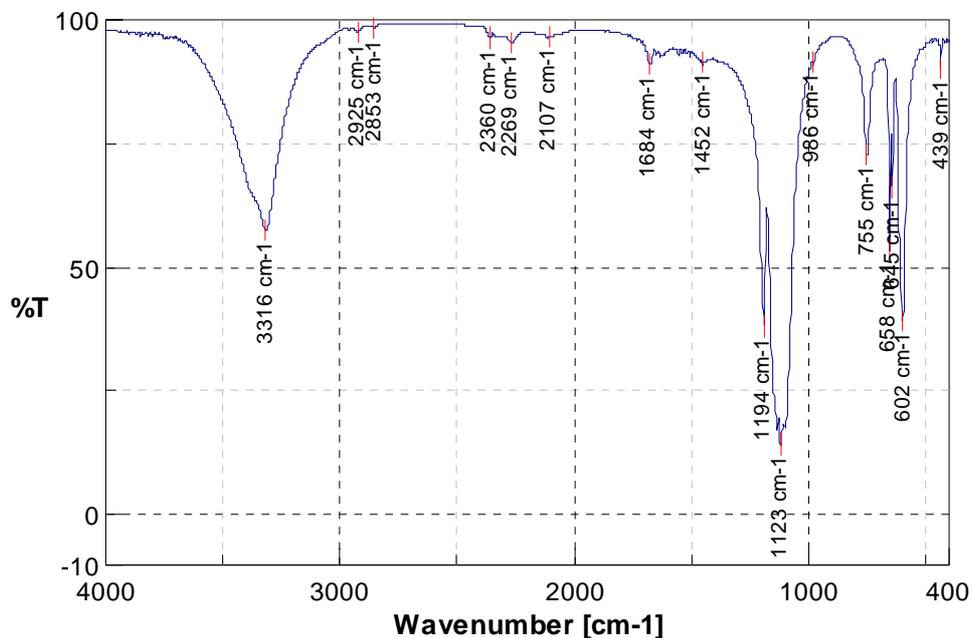


Abbildung 102: FT-IR-Spektrum (KBr) des synthetisierten Syngenits

5.2.3. Calciumaluminatmonosulfat-Hydrat (AF_m)

Eine weitere wichtige Mineralphase der Zementhydratation stellt das Calciumaluminatmonosulfat-Hydrat (AF_m) dar. Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Desweiteren wurden Adsorptionsuntersuchungen an Monosulfat mit verschiedenen Fließmitteln durchgeführt.

Die Synthese von Monosulfat ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) erfolgte aus Monocalciumaluminat (CA) gemäß Gleichung 51.

Die Edukte (Calciummonoaluminat, CaO und CaSO₄) werden mit 200 ml Reinstwasser versetzt und kontinuierlich mit Stickstoff begast. Als Reaktionsdauer wurden zunächst 3 Wochen verwendet, wobei jedoch nach dieser Zeit eine unvollständige Umsetzung und Mengen an parallel zum Monosulfat gebildeten Ettringit festzustellen waren. Bei der Optimierung der Synthese stellte sich eine Eisbad-Kühlung in den ersten 2 Tagen als hilfreich für den Monosulfat-Umsatz heraus. Sie erbrachte eine Reduzierung des Nebenprodukts Ettringit. Nach 3 Monaten Reaktionsdauer war ein weitgehend quantitativer Umsatz zu verzeichnen. Die Schwierigkeiten dieser Synthese lagen zum einen in der Herstellung von Calciummonoaluminat, das über den Sol-Gel Prozess aus Aluminiumoxid-Sol und Calciumnitrat (s. 7.1.5) hergestellt wurde sowie in der Unterdrückung der Ettringitbildung in den ersten 2-5 Wochen der Synthese [50].



Gleichung 51: Reaktionsgleichung zur Herstellung von Monosulfat

5.2.3.1. *ESEM-Aufnahmen*

Abbildung 103 zeigt eine ESEM-Aufnahme des nach drei Monaten Reaktionszeit erhaltenen Monosulfats. Monosulfat bildet charakteristische hexagonale, sehr dünne Plättchen mit Durchmessern von 10 – 50 µm. Auf den Monosulfatkristallen sind trotz der stöchiometrisch eingesetzten Sulfatmenge sehr kleine, prismatische Ettringitkristalle erkennbar [116].

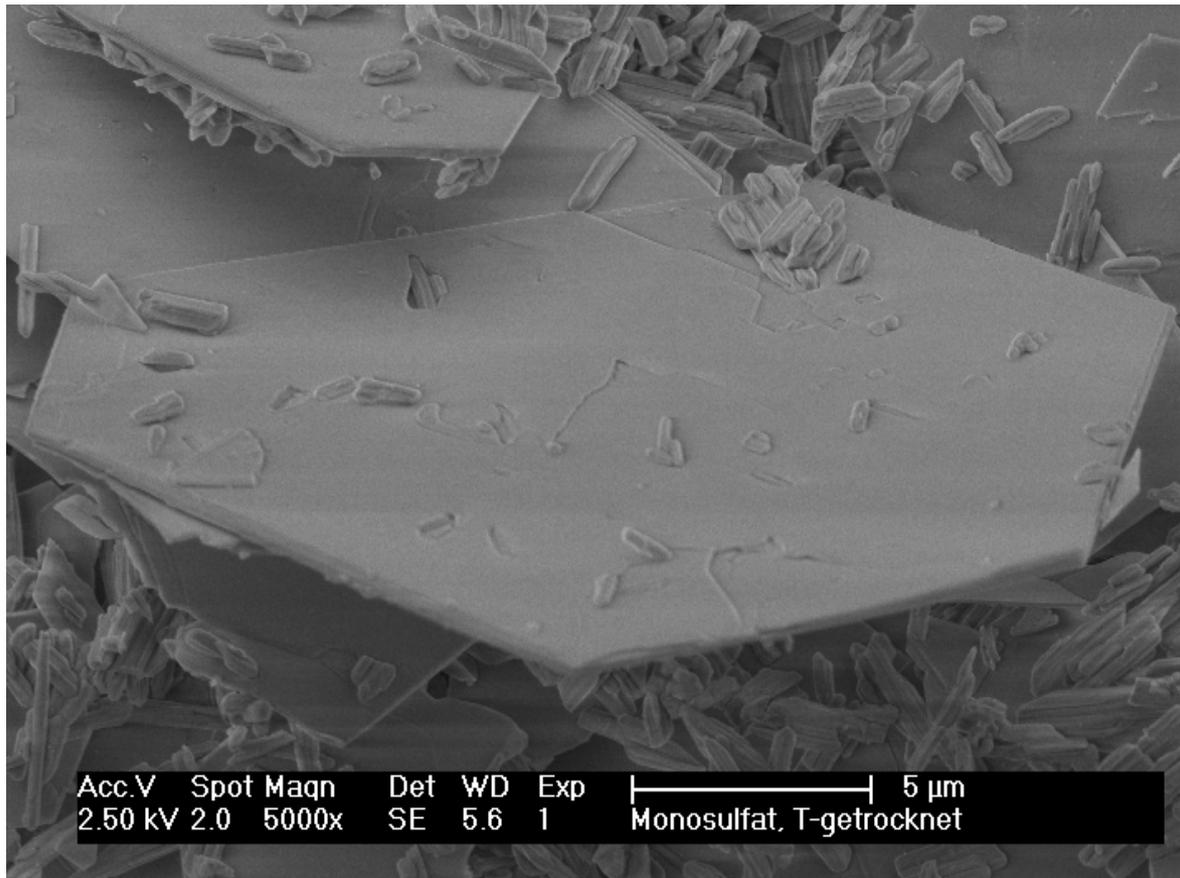


Abbildung 103: Calciumaluminatmonosulfat-Kristalle (ESEM-Aufnahme, 5000x)

5.2.3.2. Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abbildung 104 und Tabelle 25 sind die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen des nach dreiwöchiger Reaktionszeit erhaltenen Monosulfats dargestellt. Es zeigte sich, dass kein vollständiger Umsatz zu Monosulfat erfolgt war. Neben restlichem Edukt (Gips) ist auch Ettringit zu finden, der in der Anfangsphase der Monosulfat-Synthese auch bei stöchiometrischer Sulfatkonzentration gebildet wird [116].

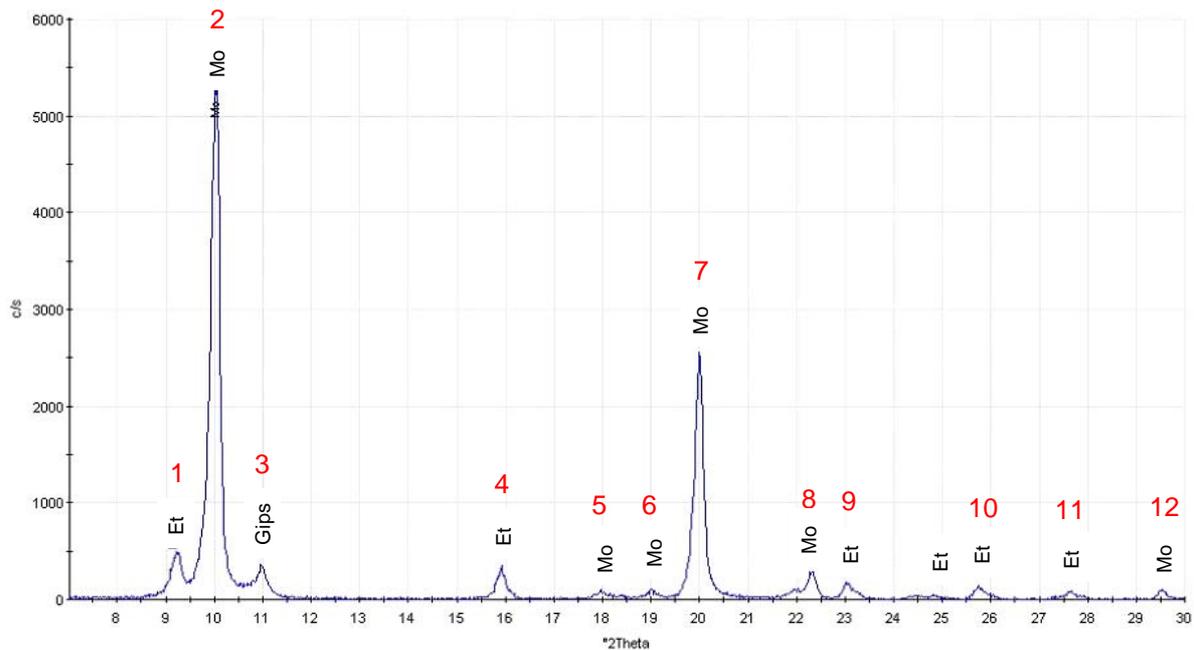


Abbildung 104: Röntgenpulverdiffraktogramm des hergestellten Monosulfats (Reaktionszeit: drei Wochen)

Peaknummer	2 Θ - Winkel	d-Wert [Å]	Peakzuordnung
1	9,150	9,665	Ettringit
2	10,000	8,845	Monosulfat
3	10,900	8,117	Gips
4	15,925	5,565	Ettringit
5	18,005	4,927	Monosulfat
6	19,050	4,659	Monosulfat
7	20,000	4,439	Monosulfat
8	22,225	3,999	Monosulfat
9	23,050	3,859	Ettringit
10	25,750	3,459	Ettringit
11	27,625	3,302	Ettringit
12	29,523	3,026	Monosulfat

Tabelle 25: Wichtige Reflexe im Pulverdiffraktogramm des hergestellten Monosulfats (Reaktionszeit: drei Wochen)

Aufgrund des unbefriedigenden Umsatzes wurde die Synthese in gleicher Weise, jedoch mit drei Monaten Reaktionszeit, wiederholt. Unter diesen Bedingungen erfolgte eine nahezu vollständige Umwandlung zu Monosulfat. Im XRD-Spektrum sind nur noch geringe Gipsreste zu erkennen sind (vgl. Abbildung 105 und Tabelle 26). Die Übereinstimmung der gemessenen Reflexe mit denjenigen aus der JCPDS Datei 831289 ist sehr gut.

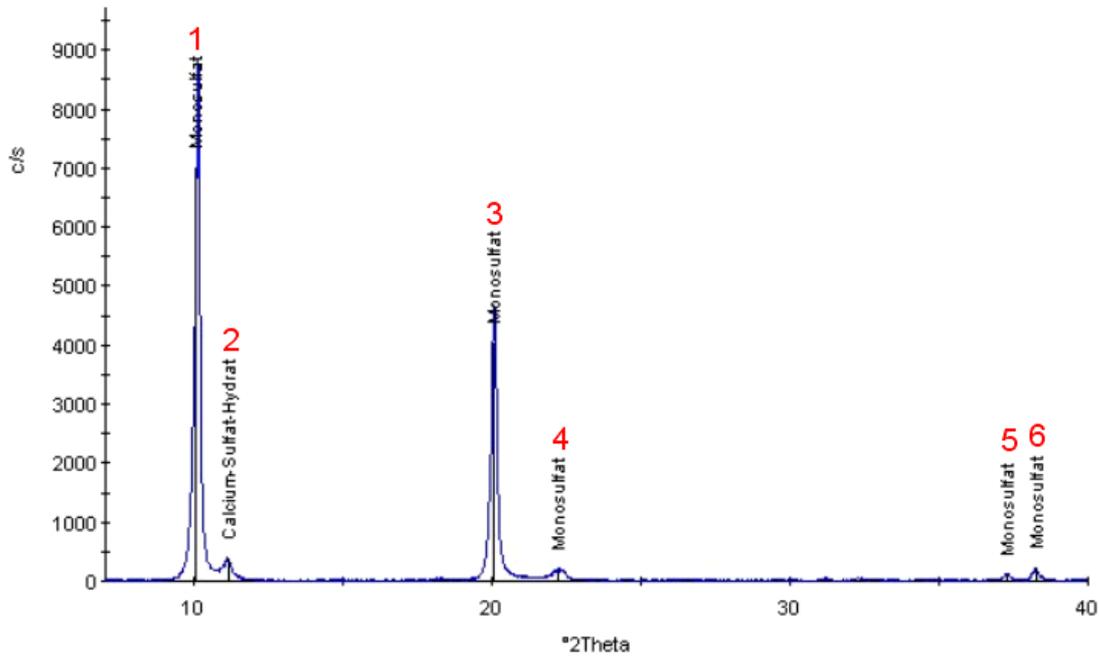


Abbildung 105: Röntgenpulverdiffraktogramm von synthetisiertem Monosulfat (Reaktionszeit: drei Monate)

Peaknummer	2 Θ - Winkel	d-Wert [Å]	Peakzuordnung
1	10,000	8,845	Monosulfat
2	10,900	8,117	Gips
3	20,000	4,439	Monosulfat
4	22,225	3,999	Monosulfat
5	37,300	2,411	Monosulfat
6	38,235	2,354	Monosulfat

Tabelle 26: Wichtige Reflexe im Pulverdiffraktogramm des hergestellten Monosulfats (Reaktionszeit: drei Monate)

5.2.3.3. BET- und Zeta-Potential-Messungen

Die BET-Oberfläche von Monosulfat, erhalten nach drei Monaten Reaktionszeit, ist mit 5,3 m²/g vergleichbar mit derjenigen von synthetisiertem Ettringit, kristallisiert aus der Lösung (5,4 m²/g).

BET-Oberfläche [m ² /g]	Zeta-Potential [mV]
5,3	+ 2,84

Tabelle 27: BET-Oberfläche und Zetapotential von synthetisiertem Monosulfat

Das Zeta-Potential des synthetisierten Monosulfats ist mit +2,84 mV deutlich weniger positiv als das von Ettringit (+4,15 mV). Dies sollte im Vergleich zu Ettringit niedrigere Adsorptionswerte der anionischen Fließmittel bedingen. Zieht man die – zwar geringe – Verunreinigung des Monosulfats mit Ettringit in Betracht, so liegt das Zeta-Potential von reinem Monosulfat noch niedriger.

5.2.3.4. Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ergab eine gute Übereinstimmung mit den rechnerisch ermittelten Entwässerungsstufen. Die 12 Wassermoleküle, die sich in den Zwischenschichten der Monosulfat-Kristallstruktur befinden, sind unterschiedlich stark gebunden (vgl. Abbildung 33). Daraus resultieren zwei Entwässerungsstufen, die unterschiedlich viele Wassermoleküle abgeben (siehe Abbildung 106). Die Anzahl der abgegebenen Wassermoleküle sowie der Vergleich von Experiment und Rechnung sind in Tabelle 28 angegeben.

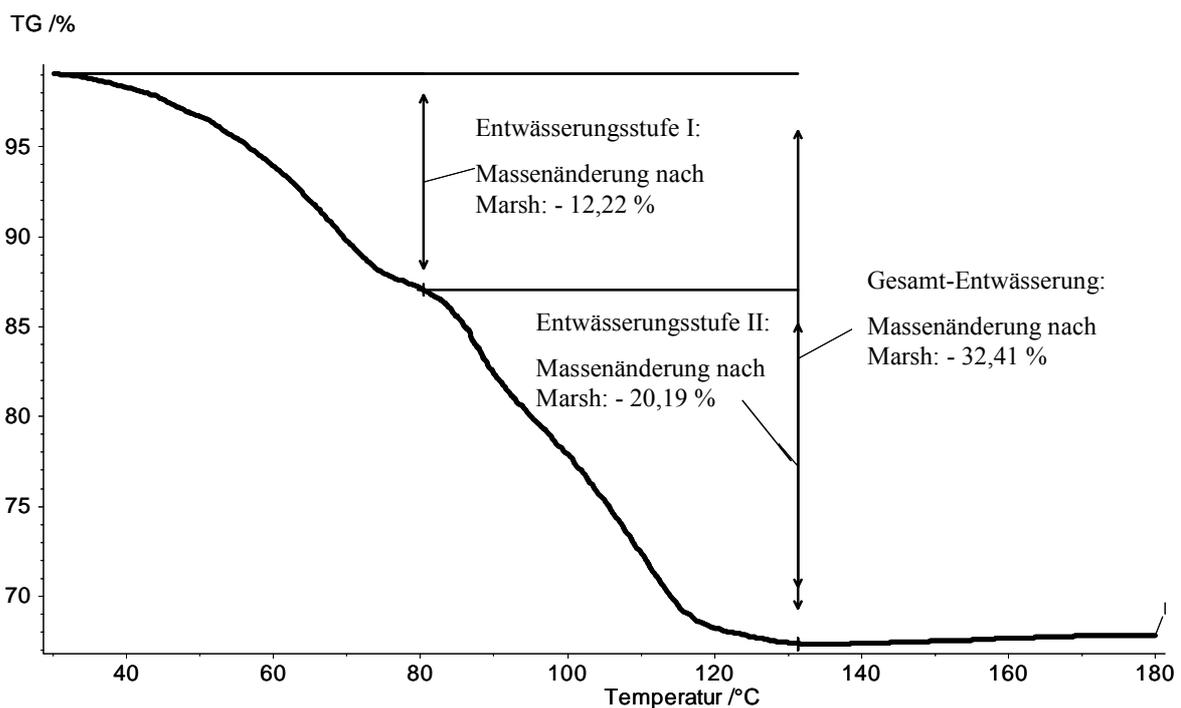


Abbildung 106: Thermogravimetrie des synthetisierten Monosulfats

Entwässerungsstufe	Wasserverlust experimentell [%]	Wasserverlust rechnerisch [%]	Wassermoleküle pro Formeleinheit (rechnerisch)
I	12,22	11,57	4 H ₂ O
II	20,19	23,14	8 H ₂ O
Gesamt	32,41	34,71	12 H ₂ O

Tabelle 28: Thermogravimetrie des synthetisierten Monosulfats

5.2.3.5. IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Monosulfat (Abbildung 107) ist dem des Ettringits (vgl. Abbildung 98) sehr ähnlich, da im Monosulfat die gleichen Gruppen enthalten sind wie im Ettringit. Die Unterschiede in der Anzahl der Wassermoleküle und des CaSO₄-Gehalts sind im IR-Spektrum nicht signifikant.

Bei 3636 cm⁻¹ sind wieder die [OH]-Streckschwingungen der OH⁻-Ionen aus den Al(OH)₆-Oktaedern zu erkennen. Bei 3435 cm⁻¹ treten die [H-O-H]-Valenzschwingungen des Zwischenschichtwassers auf. Bei 1669 cm⁻¹ ist die [OH]-Deformations- oder Beugeschwingung zu finden. Das Signal bei 1417 cm⁻¹ weist auf eine leichte Carbonatisierung während der Synthese des Monosulfats hin, es ist der [C-O]-Streckschwingung des CO₃²⁻-Anions zuzuweisen. Bei 1197 und 1109 cm⁻¹ ist die [S-O]-Streckschwingung des SO₄²⁻-Anions zu finden. Die Signale bei 851, 594 und 535 cm⁻¹ sind den [Al^{VI}-O]-Gitterschwingungen zuzuordnen. Bei 786 cm⁻¹ erscheint die [Metall-OH]-Deformationsschwingung. Die [Ca-O]-Gitterschwingung liegt bei 422 cm⁻¹.

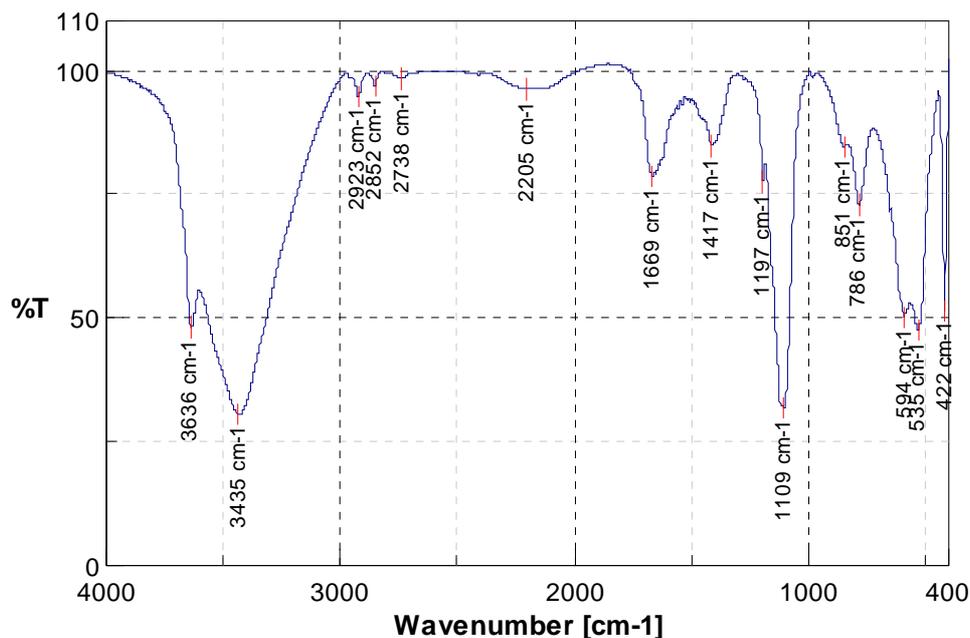


Abbildung 107: FT-IR-Spektrum (KBr) des synthetisierten Monosulfats

5.3. Synthese und Charakterisierung der Fließmittel

Im Folgenden werden die in den Versuchen verwendeten Fließmittel auf Polykondensat- und Polycarboxylat-Basis näher beschrieben.

Als Fließmittel kamen entweder kommerzielle oder selbst synthetisierte Produkte zum Einsatz. Alle Fließmittel wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Molmassen, Polydispersitäten, Polymerradien, Molekülkonformation und der anionischen Ladungsmenge im Molekül charakterisiert.

5.3.1. Polykondensate

Als Vertreter der Polykondensat-basierten Fließmittel wurden Melamin-Formaldehyd-Sulfit- und β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harze verwendet. Sie sind technisch die weitaus bedeutendsten Polykondensatharze. Ein besseres Verständnis ihres Verhaltens ist deshalb von hoher Praxisrelevanz.

5.3.1.1. Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS)

Als Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensat wurde das kommerziell erhältliche Produkt MELMENT[®] F10 der Fa. Degussa verwendet. Es wird technisch aus Melamin, Formaldehyd

und Sulfit im Molverhältnis 1 : 3 : 1 hergestellt. Die Herstellung eines MFS-Harzes ist in Abschnitt 3.1.1.2 allgemein beschrieben. Das weiße Pulver MELMENT[®] F10 enthält herstellungsbedingt einen Beisatz von Natriumsulfat (0,5 - 2 %).

Molmassen (M_w , M_n , M_z), Polydispersität und Polymerradien (R_g , R_h) wurden mittels GPC mit angeschlossenen Lichtstreuendetektor (statisch / dynamisch) bestimmt. Als Säulen wurden verschiedene „OH-Aquagel-Säulen“ der Firma Waters (siehe 8.2), und als Laufmittel 0,1 M NaNO_3 -Lösung verwendet.

Abbildung 108 zeigt das Brechungsindexchromatogramm (RI-Detektor) des MFS-Harzes. Demnach besteht das Fließmittel aus einem Polymeranteil (ca. 86 M-%) und zwei Oligomeren (ca. 14 M-%). Die Peaks bei 29,0 Minuten (positiv) und 31,0 Minuten (negativ) sind dem Elutionsmittel zuzuordnen. Diese als totale Permeation bekannten Peaks (Salzpeaks) bzw. der Vorzeichenwechsel im Brechungsindex treten bei sehr kleinen Teilchen (Ionen, Wasser) auf. Für Teilchen, die kleiner sind als die kleinsten Poren in den GPC-Trennsäulen, erfolgt die Elution bei der totalen Permeationszeit.

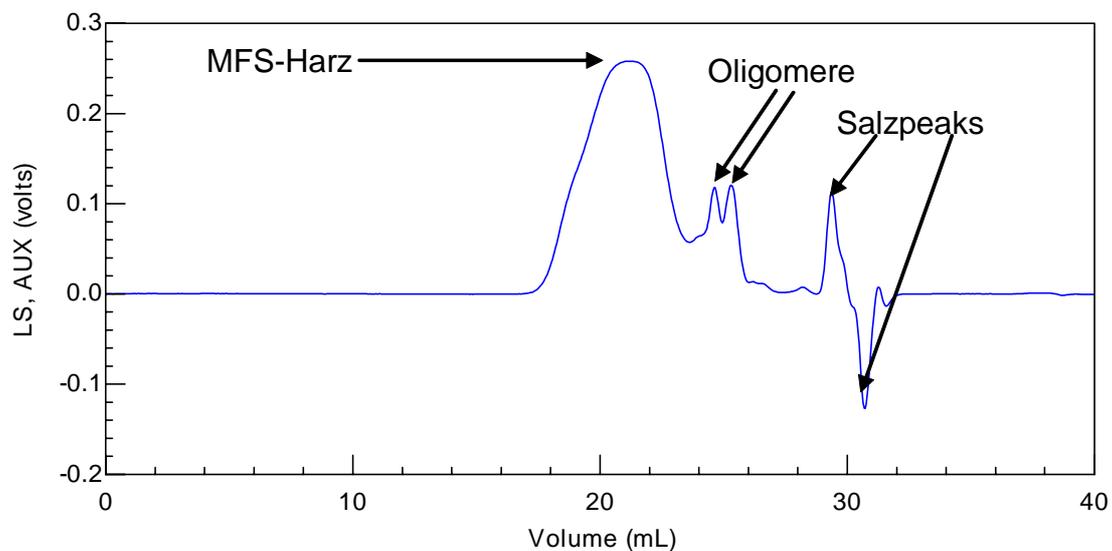


Abbildung 108: Elutionschromatogramm des MFS-Polykondensates, gemessen mit dem RI-Detektor

In Abbildung 109 ist das Volumen (= Zeit) gegen die mit dem Lichtstreuendetektor bestimmte Molmasse des Melaminharzes aufgetragen. Die Punkte und die Regressionsgerade zeigen die Molmassenverteilung über die Elutionszeit. Die weitgehende Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und der Regressionsgeraden zeigt, dass es nur wenige Wechselwirkungen zwischen den GPC-Säulen und dem Kondensatharz gibt. Die Meßpunkte im Bereich der

Oligomeren streuen bei der eingesetzten Konzentration so stark, dass eine sinnvolle Molmassenauswertung in diesem Bereich nicht mehr möglich ist. Die Molmassen M_w und M_n der Oligomeren liegen bei ca. 2400 bzw. 2000 Da, allerdings beträgt der Fehler der Molmassenmessung bis zu 17 %. Das Chromatogramm liefert somit nur verlässliche Molmassen für den hochmolekularen Anteil im MFS-Harz.

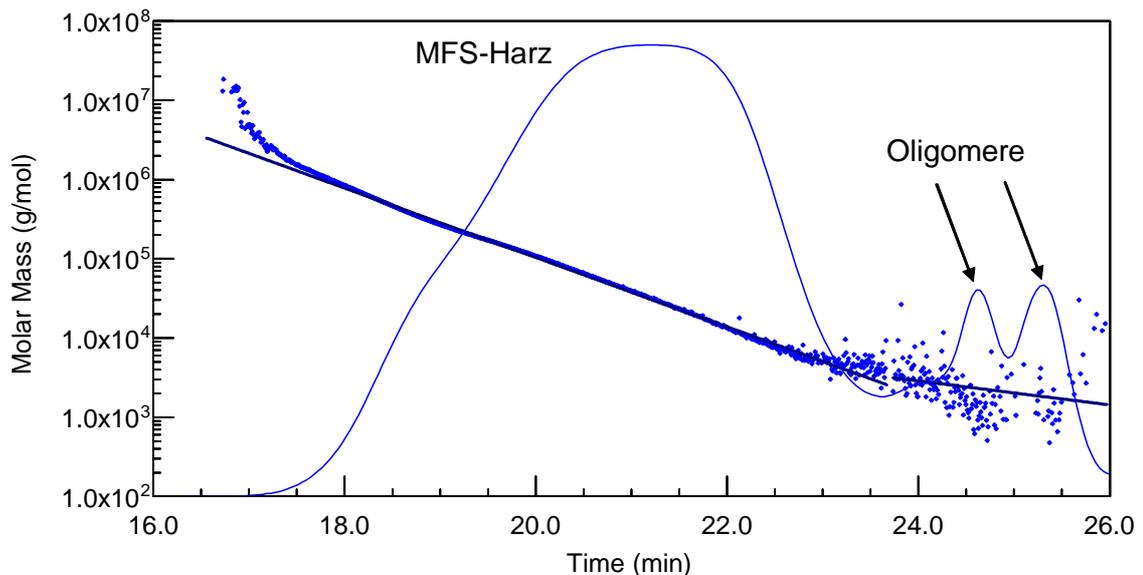


Abbildung 109: Molmassenverteilung des MFS-Polykondensates

Tabelle 29 zeigt Wiederfindungsrate, Molmassen (M_n , M_w , M_z) sowie Polydispersität des MFS-Harzes bei zwei verschiedenen Messungen. Die Werte in Klammern geben den Messfehler an. Demnach ist die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut.

Die Wiederfindung, die sich aus dem Verhältnis der eingesetzten zur detektierten Menge errechnet, ist ein Maß für den Polymeranteil im Produkt, sofern keine Bestandteile auf den Trennsäulen adsorbieren und damit für die Detektion verloren gehen. Für die Berechnung der Molmassen wurde ein Brechungsinkrement (dn/dc) von 0,135 angesetzt. Dieser Wert wurde als Annahme gewählt, da die Gesamtwiederfindung (inklusive Oligomere; ohne Salzpeaks) mit diesem dn/dc bei annähernd 100% liegt und eine Adsorption von Polymer auf der Säule aufgrund des Verlaufs des Chromatogramms ausgeschlossen werden kann. Der angenommene dn/dc -Wert von 0,135 sollte demnach eine gute Näherung darstellen. Die hier gemessenen Molmassen von 102950 Da (M_w), 20390 Da (M_n) sowie von 352500 Da (M_z) für das MFS-Harz liegen in etwa um den Faktor 10 höher als die in der Literatur angegebenen Molmassen[90]. Dies könnte daran liegen, dass bei der absoluten Molmassenbestimmung

mittels Lichtstreuung genauere Molmassen als bei Kalibrier-Verfahren unter Einsatz von Polymer-Standards (z.B. Polyethylenoxide verschiedener Molmassen) erhalten werden. Die häufig eingesetzten PEO-Standards haben eine deutlich unterschiedliche Retentionszeit und damit Molmasse als Melaminharze. Daraus resultieren die großen Unterschiede im Vergleich zur absoluten Methode der Lichtstreuendetektion.

Die Molmassenbestimmung der Oligomeren-Banden gestaltete sich sehr schwierig, da die M_w - und M_n -Molmassen bei ca. 2400 bzw. 2000 Da liegen und aufgrund der kleinen Moleküle nur noch eine geringere Lichtstreuintensität mit dem statischen Lichtstreuendetektor erfasst wird. Dies führte zu einem Anstieg des Fehlers der Molmassenmessung auf bis zu 17 %.

Messung	Wiederfindungsrate [%]	M_w [Da]	M_n [Da]	M_z [Da]	Polydispersität [M_w/M_n]
1	86,57	102600 (0,25 %)	20040 (0,7 %)	351500 (0,5 %)	5,123 ($\pm 0,036$)
2	86,14	103300 (0,24 %)	20740 (0,6 %)	353500 (0,5 %)	4,981 ($\pm 0,033$)
Mittelwert	86,355	102950 (0,245 %)	20390 (0,65 %)	352500 (0,5 %)	5,052 ($\pm 0,0345$)

Tabelle 29: Wiederfindungsraten, Molmassen und Polydispersitäten des MFS-Harzes

Abbildung 110 zeigt die Gyrationradienverteilung des MFS-Harzes und die Kurve des RI-Detektorsignals. Für den besonders hochmolekularen Anteil des MFS-Harzes besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Gyrationradien und Elutionszeit. Die Auswertung der Gyrationradienverteilung ist nur sinnvoll in diesem Bereich. In Anbetracht der starken Streuung der Messpunkte im übrigen Meßbereich (2/3 des MFS-Harzes) ist eine Auswertung dort nicht mehr möglich (siehe 4.1.3.1).

Die Auswertung des linearen Bandenbereiches (16,558-19,000 min) gemäß Tabelle 30 ergibt Gyrationradien im Bereich von 9,9 – 10,4 nm (R_{gz}) für den hochmolekularen Kondensatharzanteil (1/3 des Polymerpeaks aus der Lichtstreuung).

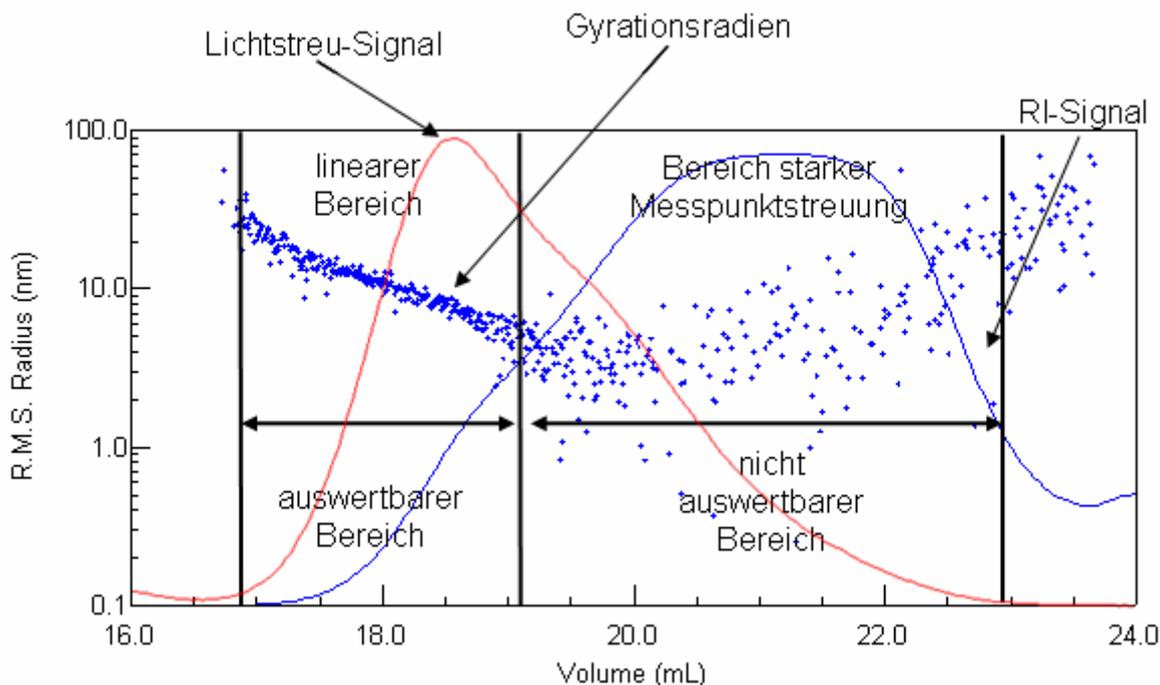


Abbildung 110: Gyrationradienverteilung von MFS

Messung	R_{g_w} [nm]	R_{g_n} [nm]	R_{g_z} [nm]	Anteil des linearen auswertbaren Bereichs [%]
1	8,4 (1,5 %)	7,4 (1,6 %)	9,9 (1,4 %)	34,35
2	8,6 (1,2 %)	7,5 (1,3 %)	10,4 (1,2 %)	34,59
Mittelwert	8,5 (1,35 %)	7,45 (1,45 %)	10,15 (1,3 %)	34,47

Tabelle 30: Gyrationradien des MFS-Harzes im linearen Peakbereich (16,558 – 19,000 min)

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung ist es möglich, hydrodynamische Radien bis zu einer Untergrenze von 3 nm zu vermessen (vgl. 4.1.3.1). Abbildung 111 zeigt die Messkurve für das MFS-Harz. In Tabelle 31 sind die Gewichts-, Zahlen- und Zentrifugen-Mittel der hydrodynamischen Radien des MFS-Harzes angegeben. Sie sind kleiner als die Gyrationradien, da hier das ca. 2/3 des Polykondensat-Peaks erfasst werden kann. Der durchschnittliche hydrodynamische Radius $R_h(\text{avg})$ wird unter Berücksichtigung der Standardabweichungen jedes einzelnen Messpunktes berechnet. Er beträgt für das MFS-Harz 6,3 nm. Dabei ist zu beachten, dass die Messung den besonders niedermolekularen Harzanteil sowie die Oligomeren nicht mehr erfasst. Dies hat folgende Gründe:

- Bei kleineren Molekülfragmenten wird die Streulichtintensität immer kleiner und dadurch wird kein Signal mehr erhalten
- Bei ca. 22 Minuten wird die Messuntergrenze des hydrodynamischen Radius von 3 nm erreicht. Darunter liefern die Molekülfragmente einen zu kleinen Beitrag zur Lichtstreuung, eine Messung ist nicht mehr möglich.

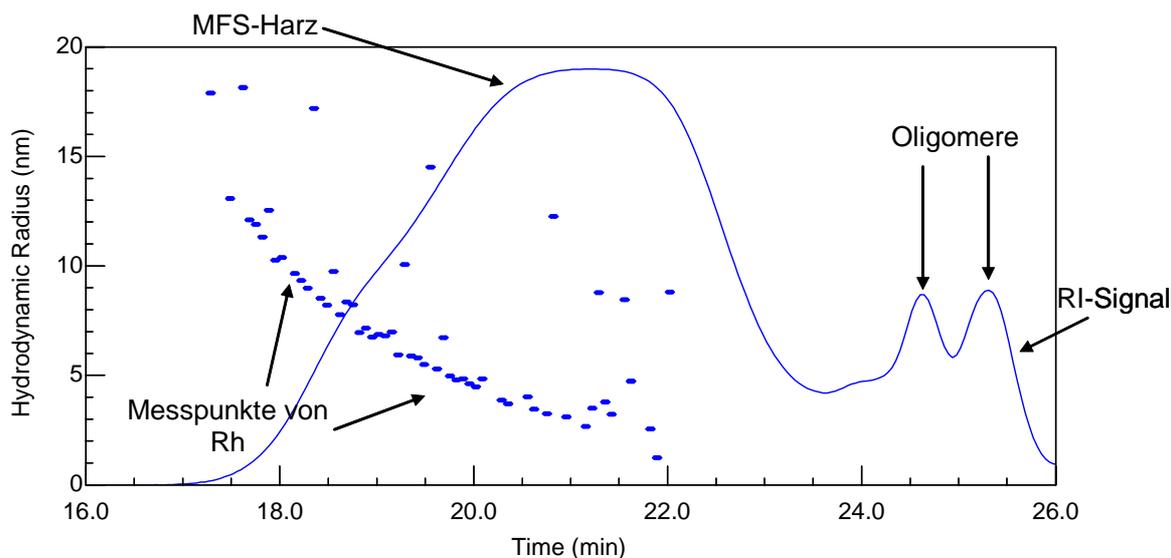


Abbildung 111: Hydrodynamische Radienverteilung des MFS-Harzes

Messung	Rh _w [nm]	Rh _n [nm]	Rh _z [nm]	Rh _(avg) [nm]
1	6,2 (1,8 %)	5,1 (6,0 %)	8,4 (0,7 %)	6,3 (0,08%)
2	5,3 (0,8 %)	4,3 (2,1 %)	7,4 (0,3 %)	6,3 (0,07 %)
Mittelwert	5,75 (1,3 %)	4,7 (4,05 %)	7,9 (0,5 %)	6,3 (0,08 %)

Tabelle 31: Hydrodynamische Radien des MFS-Harzes

Aus einer Auftragung der Molmassen (M_w) gegen die Gyrationradien (R_{GZ}) kann die Molekülkonformation näherungsweise bestimmt werden. Zu diesem Zweck legt man eine Regressionsgerade durch die Messpunkte und ermittelt mit Hilfe von Gleichung 42 (Abschnitt 4.1.3.1) den Exponenten b . Die beiden Messungen für das MFS-Polykondensat zeigen sehr gute Übereinstimmung. Wegen der bereits beschriebenen Probleme bei der

Gyrationsradienmessung kann nur der höchstmolekulare Teil des MFS-Harzes (linearer Gyrationsradienbereich) ausgewertet werden. Die erhaltenen Steigungen gemäß Abbildung 112 (Exponent b) ergeben, dass der hochmolekulare Anteil des MFS-Harzes ein durchspültes, unverzweigtes Polymerknäuel darstellt (Tabelle 32).

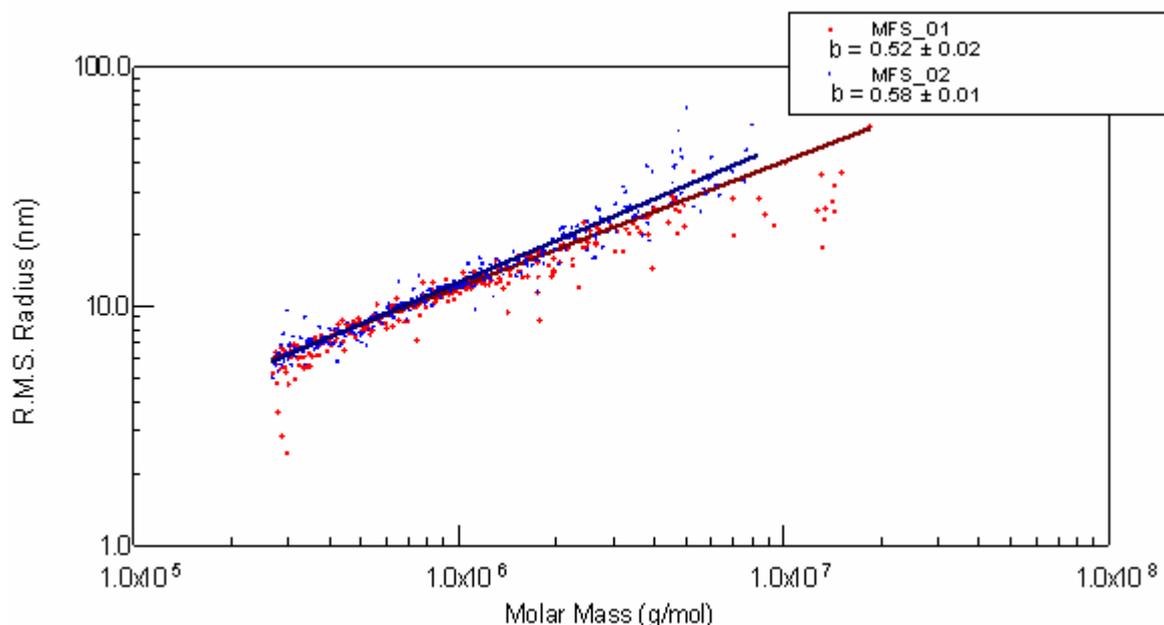


Abbildung 112: Molmassen-Gyrationsradien-Plot zur Ermittlung der MFS-Polykondensat-Konformation

Messung	Exponent b	Konformation	Verwendete Peak-Retentionszeit (linearer Bereich) [min]
1	0,52 ($\pm 0,02$)	Durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	16,558 – 19,000
2	0,58 ($\pm 0,01$)	Durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	16,558 – 19,000
Mittelwert	0,55 ($\pm 0,015$)	Durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	16,558 – 19,000

Tabelle 32: Exponent b für MFS-Polykondensat und resultierende Konformation für den hochmolekularen Anteil

Alternativ kann die Molekülgestalt des MFS-Harzes mit Hilfe des BURCHARD-Parameters ρ aus dem Quotienten von R_{gz} und $R_{h(av)}$ (vgl. Gleichung 45) ermittelt werden. Auch hier ergibt sich für das eingesetzte MFS-Polykondensat die Konformation eines durchspülten, nicht verzweigten Knäuels (siehe Tabelle 33).

Messung	R _{g,z} [nm]	R _h (avg) [nm]	Burchard- Parameter ρ	Konformation	Verwendete Peak- Retentionszeit (linearer Bereich) für R _g [min]
1	9,9	9,6	1,03	Durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	16,558 – 19,000
2	10,4	9,1	1,14	Durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	16,558 – 19,000
Mittelwert	10,15	9,4	1,09	durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	16,558 – 19,000

Tabelle 33: Burchard-Parameter und Konformation des hochmolekularen Anteils des MFS-Polykondensates

Abbildung 113 zeigt das IR-Spektrum (KBr-Pressling) des MFS-Harzes. Die Bande bei 3410 cm^{-1} ist den OH-Valenzschwingungen des Restwassers zuzuordnen. Die N-H-Valenzschwingungsbanden des Melamins liegen bei 3006 und 2953 cm^{-1} . Bei 2855 cm^{-1} ist die C-H-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen zu finden. Die Banden der Aminoberschwingung treten bei 2534 , 2402 und 2239 cm^{-1} auf. Die C=N-Valenzschwingungen aus dem aromatischen Ring zeigt sich bei 1566 cm^{-1} . Die C-H-Deformationsschwingung und die C-N-Valenzschwingungen sind bei 1488 cm^{-1} bzw. 1364 cm^{-1} zu finden. Bei 1189 cm^{-1} tritt die asymmetrische C-O-C-Valenzschwingung auf. Die symmetrische Streckschwingungsbande von $\text{R-SO}_3^-\text{M}^+$ ist bei 1044 cm^{-1} deutlich sichtbar. Im Fingerprintbereich bei 769 cm^{-1} tritt die Bande der CH_2 -Rocking-Schwingung auf.

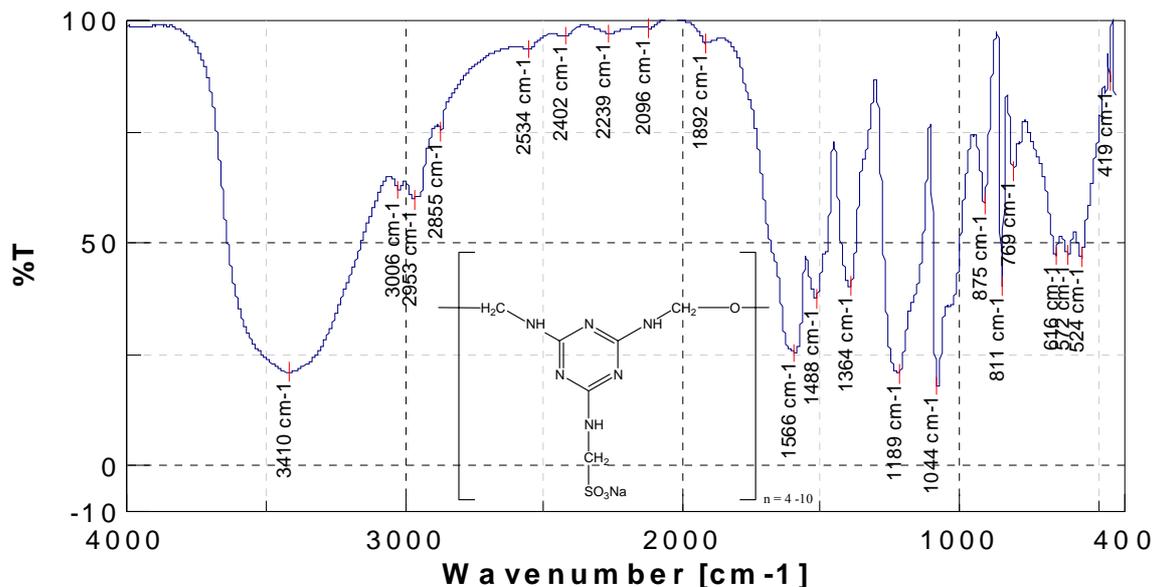


Abbildung 113: IR-Spektrum (KBr) des MFS-Harzes

5.3.1.2. β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF)

Als Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat wurde das kommerziell erhältliche Produkt MELCRET[®] 500 F der Fa. Degussa verwendet. Die Herstellung eines NSF-Harzes ist in Abschnitt 3.1.1.1 allgemein beschrieben. Das braune Pulver MELCRET[®] 500 F enthält herstellungsbedingt 0,5 – 3 % Natriumsulfat.

Um eine Vergleichbarkeit der GPC-Messungen für verschiedene Polykondensatzharze zu gewährleisten, müssen die gleichen Eluenten verwendet werden, da insbesondere der hydrodynamische Radius vom Laufmittel (Salzkonzentration bzw. Ionenstärke, pH-Wert) abhängt. Deshalb wurde beim NSF-Harz wie bei allen anderen Fließmitteln eine wässrige, 0,1 M NaNO₃-Lösung mit einem pH-Wert von 12,0 verwendet. Bei diesen Bedingungen war jedoch eine Messung mittels GPC nicht möglich, da es zu sehr starken adsorptiven Wechselwirkungen des NSF-Harzes mit den Säulen kam, was sich durch schlechte Polymerwiederfindungsraten ausdrückte. Dieses Problem könnte durch Anpassung von pH-Wert, Laufmittel und Salzkonzentration gelöst werden. In diesem Falle wären die gemessenen Radien jedoch nicht mehr mit denjenigen von anderem Polymeren vergleichbar, da die Werte lösungsmittelabhängig sind. Deshalb wurde das NSF-Harz mittels batch-Messung (ohne GPC-Auftrennung) vermessen.

Bei der batch-Messung werden die Polymerproben bei verschiedenen Konzentrationen direkt in die Durchflusszelle des Lichtstreuendetektors injiziert. Adsorptive Wechselwirkungen des

Polymers mit der Säule sind damit ausgeschlossen. Die batch-Messung liefert die gewichtsmittlere Molmasse M_w , den z-mittleren Gyrationradius R_{gz} sowie aus der QELS (quasi elastic light scattering) Korrelationsfunktion den mittleren hydrodynamischen Radius $R_{h(avg)}$. Durch das Fehlen der Konzentrationsinformationen aus dem Brechungsindexdetektor und der Größentrennung der Säulen können jedoch keine Aussagen zu M_n , M_z , R_{gw} , R_{gn} , R_{hn} , R_{hz} , R_{hn} und zur Polydispersität gemacht werden.

Die batch-Auswertung mittels ZIMM-Plot erfolgte in doppelter Extrapolation (siehe Abbildung 114). Die erste Extrapolation erfolgt auf die Konzentration Null. Sie ist erforderlich, um die intermolekularen Wechselwirkungen zu eliminieren, da die Streulichtintensität eines einzelnen Moleküls gemessen werden soll. Die zweite Extrapolation erfolgt auf den Streuwinkel Null, um die intramolekularen Einflüsse zu eliminieren. Im ZIMM-Plot werden alle Messpunkte aufgetragen (schwarze Punkte in Abbildung 114) und mittels der beschriebenen zweifachen Extrapolation über Geraden verbunden. Aus den Geradensteigungen sind die Werte des 2. Viralkoeffizienten A_2 und des z-mittleren Gyrationradius R_{gz} erhältlich. Mit diesen Informationen kann die gewichtsmittlere Molmasse M_w aus der ZIMM-Gleichung berechnet werden. Die Ergebnisse der batch-Messung für das NSF-Harz sind in Tabelle 34 angegeben.

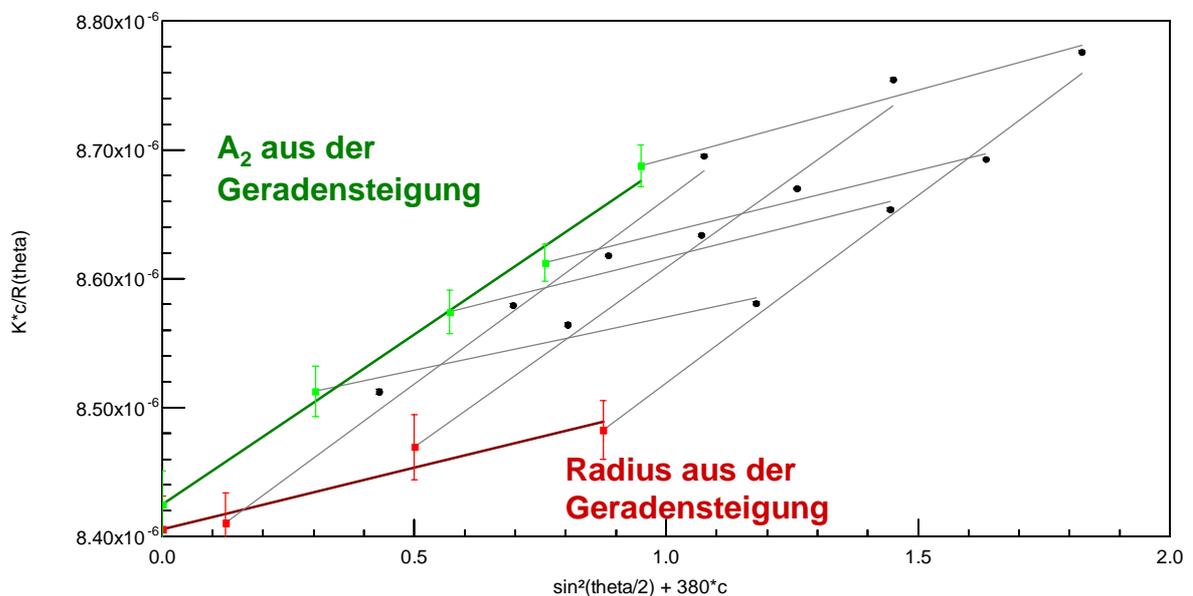


Abbildung 114: ZIMM-Plot der batch-Messung des NSF-Harzes

M_w [Da]	$R_{g,z}$ [nm]	$R_{h(avg)}$ [nm]	BURCHARD- Parameter ρ	Konformation	A_2 [mol·ml/g ²]
118800 ± 500	7,6 ± 1,7	4,9 ± 0,1	1,55 ± 0,34	Durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel	$5,023 \cdot 10^{-5}$ ± $0,707 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 34: Molmasse M_w , Polymerradien und Molekülgestalt des NSF-Harzes aus der batch-Messung

Die Ergebnisse der batch-Messung zeigen, dass die beiden eingesetzten Polykondensate MFS und NSF sowohl in der Molmasse M_w als auch in den Radien ($R_{g,z}$ und $R_{h(avg)}$) sehr ähnlich sind. Auch beim NSF-Harz ist die mittels Lichtstreuung gemessene Molmasse höher als in der Literatur angegebene, mittels Polymerstandards (PEO verschiedener Molmassen) erhaltene Molmassen [1]. Beide Polymere besitzen die gleiche Konformation eines durchspülten, nicht verzweigten Knäuels. Allerdings ist zu bedenken, dass die Ergebnisse der batch-Messung generell etwas ungenauer sind als die Werte aus einer GPC-Messung. Bei der batch-Messung erfolgt keine Auftrennung nach Polymergröße und damit keine Detektion jeder einzelnen Polymerfraktion. Dadurch wird bei der batch-Messung die gesamte Probe mittels Lichtstreuung inklusive aller oligomeren und monomeren Restbestandteile vermessen.

Bei batch-Messungen und der Auswertemethode mittels ZIMM-Plot wird der 2. Viralkoeffizient A_2 der ZIMM-Gleichung ermittelt, der ein Maß für die Löslichkeit des Polymeren darstellt. Sehr gute Löslichkeiten bedingen A_2 -Werte von $0,5 \cdot 10^{-4}$ bis $1,5 \cdot 10^{-4}$ [102]. Das NSF-Polykondensat weist demzufolge eine mittlere bis gute Löslichkeit in Wasser bzw. in 0,1 M NaNO₃-Salzlösung (pH = 12,0) auf.

In Abbildung 115 ist das IR-Spektrum des verwendeten NSF-Harzes dargestellt. Bei 3436 cm^{-1} sind die O-H-Valenzschwingungsbanden zu finden. Die C-H-Valenzschwingungen des 6-Ringaromaten zeigen sich bei 3055 cm^{-1} , die der CH₂-Gruppen bei 2922 und 2715 cm^{-1} . Die Banden bei 1917 , 1790 , 1595 , 1505 und 1444 cm^{-1} sind den C=C-Valenzschwingungen des aromatischen Naphthalinringes zuzuordnen. Die intensiven Banden bei 1186 und 1120 cm^{-1} rühren von den C-H-Deformationsschwingungen her. Bei 1034 cm^{-1} ist die symmetrische Streckschwingung R-SO₃⁻M⁺ zu finden.

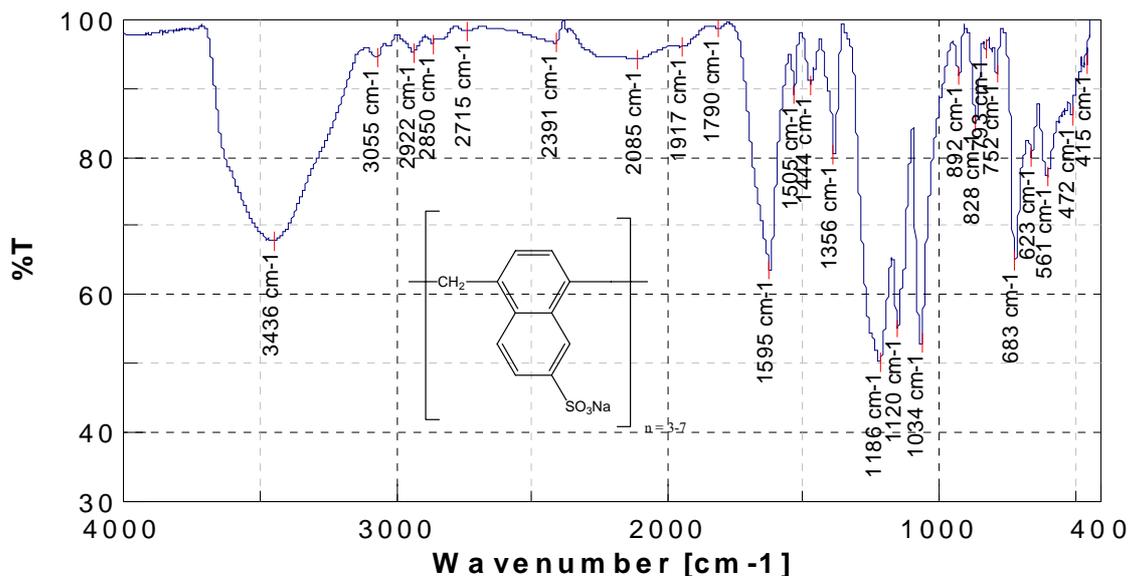


Abbildung 115: IR-Spektrum (KBr) des NSF-Harzes

5.3.2. Polycarboxylate

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an Polycarboxylaten mittels radikalischer Polymerisation synthetisiert. Davon wurden die Polycarboxylate mit der Bezeichnung PC-24, PC-4 und PC-18 für weitere Untersuchungen ausgewählt. Alle drei Polymere haben eine MPEG-Seitenkette mit einer Länge $n_{EO}=45$. Die Molverhältnisse der Ausgangsmomere Methacrylsäure und MPEG-Methacrylat sowie des Reglers Natrium-Methallylsulfonat sind in Tabelle 35 dargestellt. Für die Synthese werden die entsprechenden Monomere sowie der Regler (Natrium-Methallylsulfonat) in Wasser vorgelegt. Der Starter (Natrium-Peroxodisulfat) wird kontinuierlich in die auf 60 °C erwärmte Lösung zugetropft. Nach Abschluss der Startzugabe wird für eine weitere Stunde bei 80 °C erhitzt, um die Reaktion abzuschliessen. Die Polycarboxylatlösungen haben eine braune Farbe und Feststoffgehalte zwischen 18 und 30%.

Polymer	Molverhältnis
	Methacrylsäure : MPEG-Methacrylat ($n_{EO}=45$): Na-Methallylsulfonat
PC-24	6 : 1 : 0,4
PC-4	3 : 1 : 0,2
PC-18	1,5 : 1 : 0,2

Tabelle 35: Molverhältnisse der Ausgangsmomere der Polycarboxylate PC-24, PC-4 und PC-18

5.3.2.1. Bestimmung der Restmonomergehalte der Polycarboxylate

Die Restmonomergehalte in den synthetisierten Polycarboxylat-Proben wurden mittels GPC ermittelt. Dazu wurden Kalibriergeraden von allen verwendeten Monomeren erstellt, indem unterschiedliche Monomerkonzentrationen mit dem RI-Detektor vermessen wurden (Abbildung 117 und Tabelle 36). Die genaue Vorgehensweise ist in Abschnitt 7.2.1.1 beschrieben.

Das Elutionschromatogramm ist exemplarisch für eine Konzentration von jeweils 2,5 mg/ml Monomer in Abbildung 116 dargestellt.

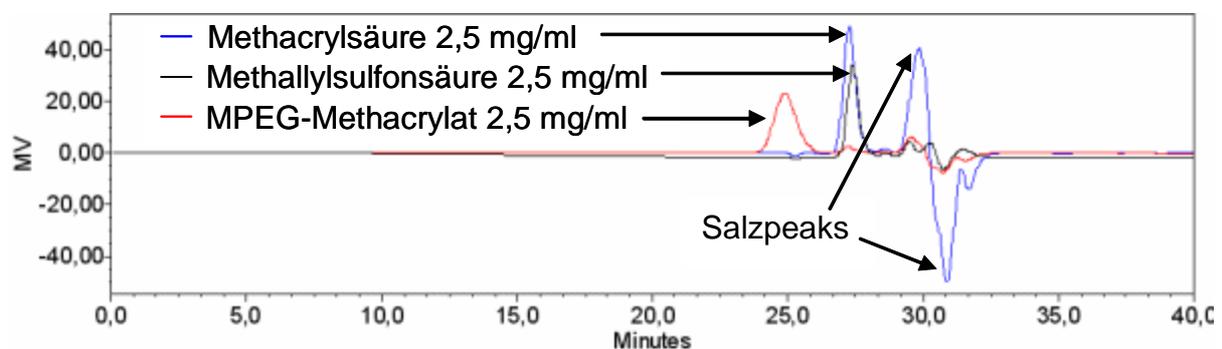


Abbildung 116: RI-Elutionschromatogramm der eingesetzten Monomere

Es zeigte sich, dass die Retentionszeiten der Methacrylsäure und des Na-Salzes der Methallylsulfonsäure (Kettenregler) aufgrund ihrer sehr ähnlichen Molmasse fast gleich sind. Eine Unterscheidung dieser beiden Monomere mittels GPC ist deshalb mit den verwendeten Säulen kaum möglich. Zur erfolgreichen Trennung wäre beispielsweise eine reversed phase HPLC geeignet. Die entsprechenden Säulen standen jedoch nicht zur Verfügung.

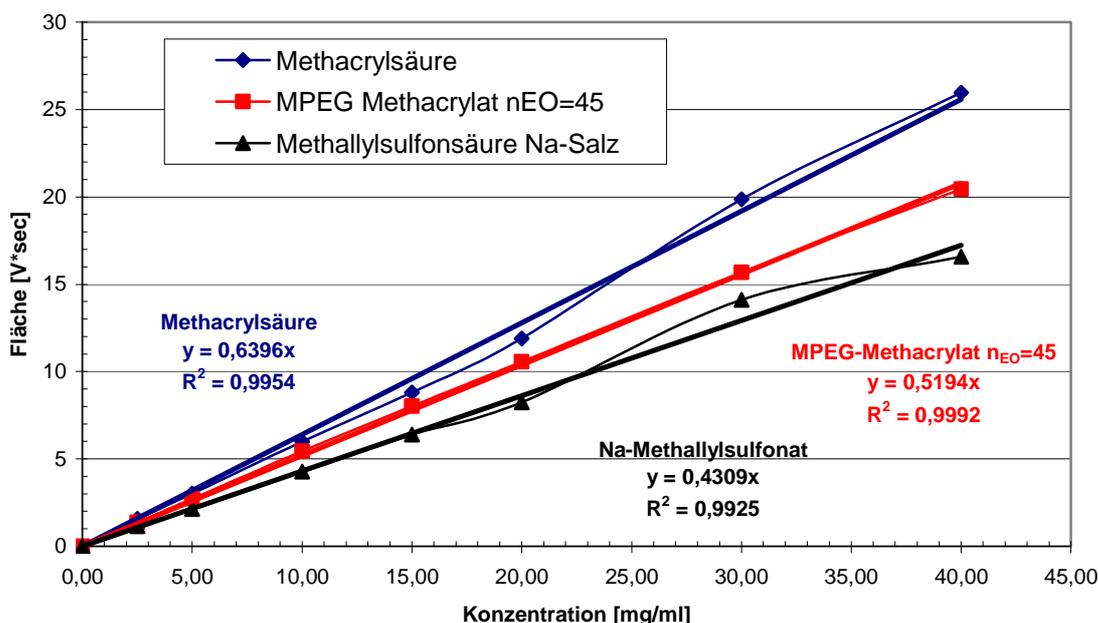


Abbildung 117: Kalibriergeraden für Restmonomere in den Polycarboxylaten (RI-Detektor)

Monomer	Geradengleichung	Bestimmtheitsmaß
Methacrylsäure	$y = 0,6396 x$	$R^2 = 0,9954$
MPEG – Methacrylat n ~ 45	$y = 0,5194 x$	$R^2 = 0,9992$
Methallylsulfonsäure Na-Salz	$y = 0,4309 x$	$R^2 = 0,9925$

Tabelle 36: Kalibriergeradengleichungen zur Restmonomerbestimmung (RI-Detektor)

In Abbildung 117 sind die eingesetzten Kalibrierkonzentrationen der Monomere gegen ihre Fläche aufgetragen. Die unterschiedlichen Steigungen der einzelnen Monomerkalibriergeraden sind auf unterschiedliche Brechungsinckremente (dn/dc) zurückzuführen, da es Unterschiede zwischen den Brechungsindizes der einzelnen Monomere gibt.

Im nächsten Schritt wurden die synthetisierten Polycarboxylate auf ihre Restmonomergehalte untersucht. Die erhaltenen Peakflächen (y-Werte) wurden in die Kalibrierregressionsgeradengleichung eingesetzt und nach der Konzentration aufgelöst. Auf diese Weise wurden die Restmonomerkonzentrationen (Tabelle 37) und hieraus wieder die Restmonomergehalte im Polycarboxylat erhalten (Tabelle 38). Wie bereits geschildert, war eine Unterscheidung zwischen Methacrylsäure und Methallylsulfonat nicht möglich. Diese beiden Monomere sind deshalb gemeinsam erfasst.

Polymer	Restmonomere	Fläche [V*sec]	Restkonz. [mg/ml]
PC-24	Methacrylsäure / Methallylsulfonsäure Na-Salz	0,446316	0,698
	MPEG-Methacrylat $n_{EO}=45$	0,407064	0,794
PC-4	Methacrylsäure / Methallylsulfonsäure Na-Salz	0,290266	0,454
	MPEG-Methacrylat $n_{EO}=45$	0,267478	0,522
PC-18	Methacrylsäure / Methallylsulfonsäure Na-Salz	0,300137	0,469
	MPEG-Methacrylat $n_{EO}=45$	0,274343	0,535

Tabelle 37: Restmonomerkonzentrationen in den synthetisierten Polycarboxylaten

Gemäß Tabelle 38 betrug der Gesamtumsatz für die synthetisierten Polycarboxylate 85 – 90 %. Die Restmonomergehalte an MPEG-Methacrylat sind stets höher als die von Methacrylsäure / Na-Methallylsulfonat. Dieser Befund lässt sich z.B. durch die geringere Polymerisationsneigung des MPEG-Methacrylats im Vergleich zu Methacrylsäure erklären.

Polymer	Einwaagenkonz. [mg/ml]	freies Methacrylsäure / Methallylsulfonat	freies MPEG- Methacrylat ($n \sim 45$)	Polymer- Umsatz [%]
PC-24	10,00	6,98%	7,94%	85,08%
PC-4	10,00	4,54%	5,22%	90,24%
PC-18	10,00	4,69%	5,35%	89,96%

Tabelle 38: Umsatz und Restmonomergehalte in den synthetisierten Polycarboxylaten

5.3.2.2. GPC-Untersuchungen

Abbildung 118 zeigt die Elutionschromatogramme der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Polycarboxylat-Fliessmittel. Alle drei Polymere (PC-24, PC-4, PC-18) eluieren zwischen 17 und 23,8 Minuten. PC-24 eluiert etwas später als PC-4 und PC-18, was auf deutlich kleinere Molmassen schließen lässt (vgl. Tabelle 39). Die beiden anderen Peaks neben den Lösungsmittelpeaks sind den Restmonomeren MPEG-Methacrylat ($n_{EO}=45$) und Methacrylsäure zuzuordnen. Die Restmonomergehalte wurden für diese Polycarboxylate mittels Monomerkalibrierung (vgl. Tabelle 37 und Tabelle 38) sowie über Wiederfindungs-Umsatz-Berechnungen ermittelt (vgl. Tabelle 40).

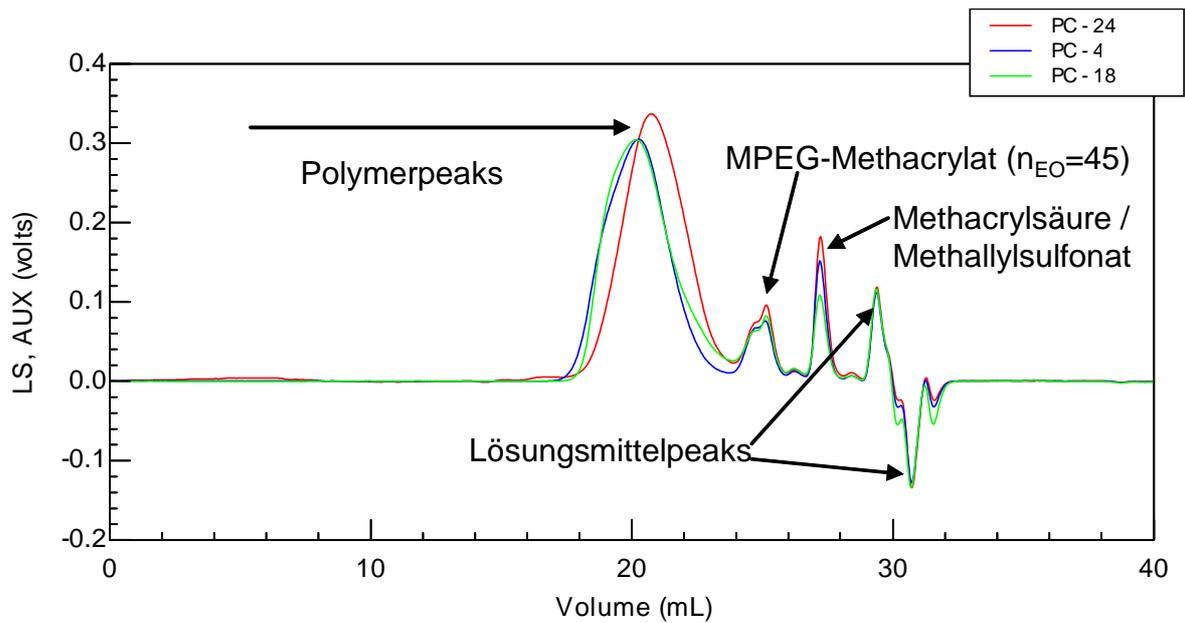


Abbildung 118: Elutionschromatogramm der eingesetzten Polycarboxylate (RI-Detektor)

Die Kurven in Abbildung 119 zeigen die Messpunkte der Brechungsindexchromatogramme für den Polymeranteil der Polycarboxylate, sowie die Regressionsgeraden.

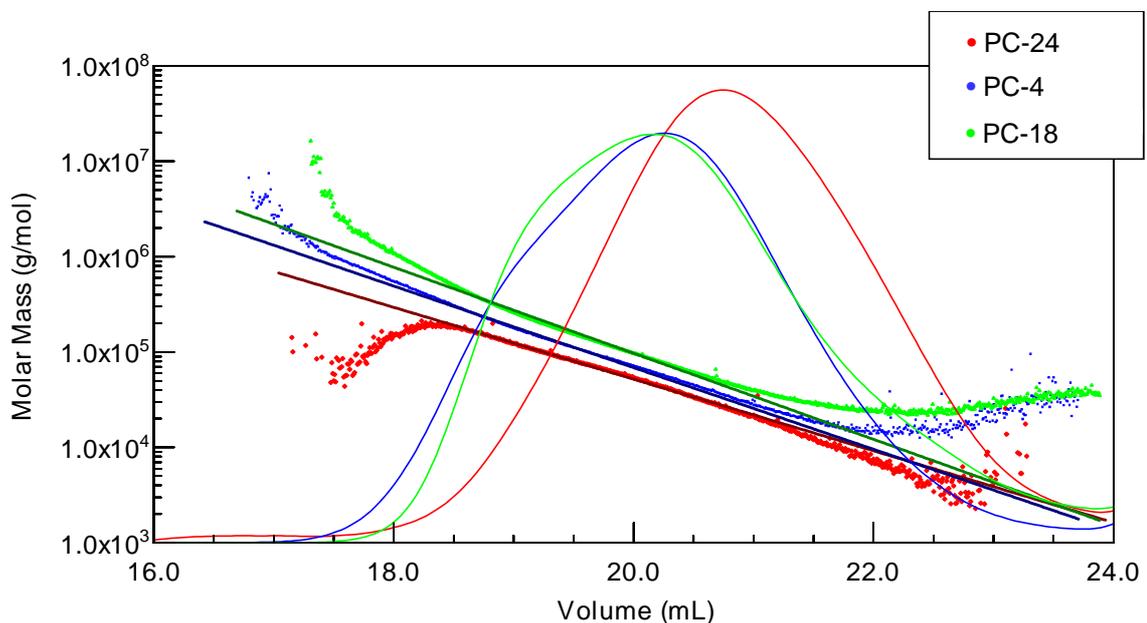


Abbildung 119: Molmassenverteilung der eingesetzten Polycarboxylate

In Tabelle 39 sind die Mittelwerte der gewichts-, zahlen- und z-mittleren Molmassen sowie die Polydispersitäten und die berechnete Polymerwiederfindung für die Polycarboxylat-Proben nach der Kalibriermethode dargestellt. Die Messungen zeigen geringe Standardabweichungen und sehr gute Reproduzierbarkeit.

Die Molmassen steigen von PC-24 über PC-4 und PC-18 an. PC-24 hat den höchsten Methacrylsäure- und den geringsten MPEG-Ester-Gehalt. Die Molmasse von PC-24 muss somit kleiner sein als die von PC-4 und PC-18, da die Seitenkettendichte deutlich niedriger ist. Dadurch wird weniger Molmasse in das Polymer eingeführt. Die Molmassen steigen folgerichtig mit dem Anteil an MPEG-Methacrylat, das eine mittlere Molmasse von 2080 Da besitzt.

Polymer	M_w [Da]	M_n [Da]	M_z [Da]	Poly- disper- sität [M_w/M_n]	Wiederfindung [%]
PC-24	38635 (0,28 %)	14715 (0,5 %)	91830 (0,7 %)	2,401 ($\pm 0,016$)	85,91
PC-4	95035 (0,28%)	28195 (0,7 %)	220950 (0,65 %)	3,3705 ($\pm 0,0255$)	78,90
PC-18	116350 (0,45 %)	25905 (1,35 %)	261250 (1,0 %)	4,4915 ($\pm 0,0655$)	82,04

Tabelle 39: Molmassen und Wiederfindungsraten der eingesetzten Polycarboxylate (Berechnungsmethode)

Tabelle 40 vergleicht die beiden Methoden zur Umsatzbestimmung mittels Restmonomerbestimmung und Gesamtwiederfindung im GPC-Chromatogramm. Die Gesamtwiederfindung (Polymer und Monomer) ergibt sich durch Integration des Elutionschromatogramms über den gesamten Elutionsbereich mit Ausnahme der Lösungsmittelpeaks. Der Umsatz berechnet sich somit aus der Differenz zwischen Gesamtwiederfindung und der Polymerwiederfindung. Die Umsätze nach beiden Methoden stimmen gut überein.

Polymer	Injektions- masse [mg]	Polymer- Wiederfindung [mg]	Gesamt- Wiederfindung (über gesamten Elutionsbereich) [mg]	Umsatz (Berechnungs- methode) [%]	Umsatz (Kalibriermethode) [%]
PC-24	1,00	0,8591	0,99523	86,32%	85,08%
PC-4	1,00	0,7890	0,92309	85,50%	90,24%
PC-18	1,00	0,8204	0,94711	86,61%	89,96%

Tabelle 40: Wiederfindungs-Umsatz-Berechnungen mittels „Astra“ Lichtstreusoftware

Abbildung 120 zeigt die Gyrationsradienverteilung der Polycarboxylate (PC-24; PC-4; PC-18). Dabei stellen die Kurven wieder das RI-Detektor-Signal dar und die Punkte die

Gyrationsradienverteilung über die Elutionszeit. Wie bei den Polykondensaten besteht auch hier ein linearer Zusammenhang nur bei den hochmolekularen Fraktionen (17,5-19,5 Minuten). Die Auswertung der linearen Peakbereiche ist in Abbildung 120 und in Tabelle 41 dargestellt. Reproduzierbarkeit und Fehlerabweichungen sind in diesem Bereich akzeptabel. Die ermittelten Gyrationsradien geben somit nur über die höher molekularen Bereiche der Polymere Auskunft. Die Gyrationsradien betragen 11,3 nm (PC-4) und 10,95 nm (PC-18). Der R_{gz} -Wert für PC-24 liegt aufgrund der kleinen Molekülgröße von PC-24 außerhalb des Vertrauensbereichs.

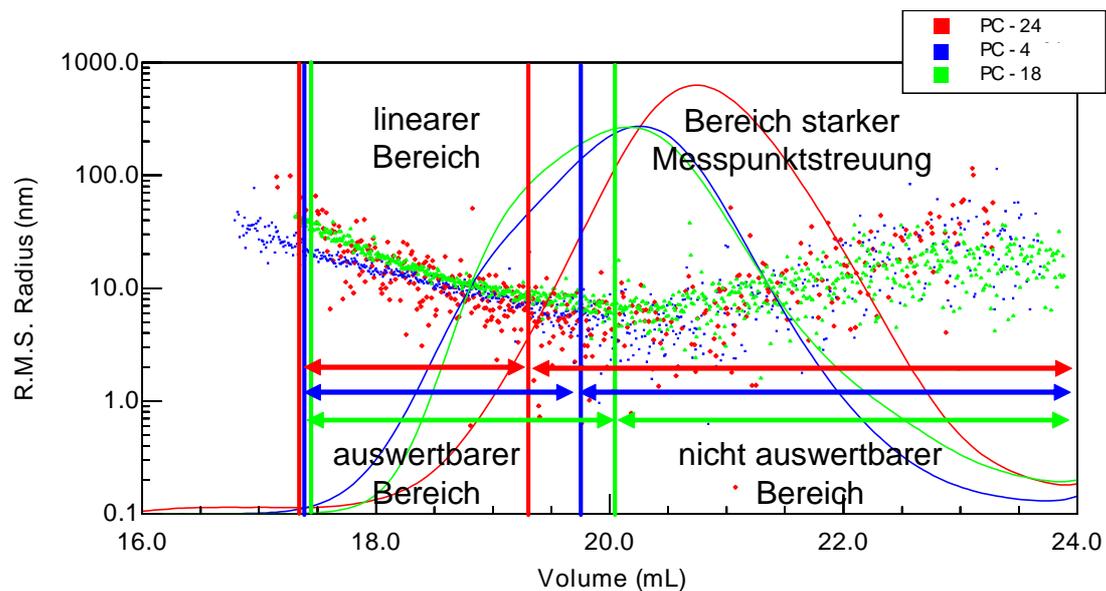


Tabelle 41: Gyrationsradien der verschiedenen Polycarboxylate im linearen Peakbereich

Die in Abbildung 121 und in Tabelle 42 dargestellten hydrodynamischen Radien steigen mit zunehmendem MPEG-Methacrylat-Anteil im Polymer (Seitenkettendichtenerhöhung) erwartungsgemäß an. Demnach weist PC-24 einen höheren hydrodynamischen Radius auf als PC-4 und PC-18. Der hydrodynamische Radius hängt davon ab, wie weit das Lösungsmittel das Makromolekül ungehindert durchspülen kann. Die lokale Segmentdichte (Seitenkettendichte) bestimmt die Stärke der hydrodynamischen Wechselwirkung. Deshalb muss R_h die Verhältnisse im Inneren eines Makromoleküls widerspiegeln. Daraus folgt, dass bei kompakteren Teilchen der hydrodynamische Radius größer sein muss. PC-18 mit der größten Seitenkettendichte sollte als kompaktestes Molekül den größten hydrodynamischen Radius aufweisen, was auch gefunden wird.

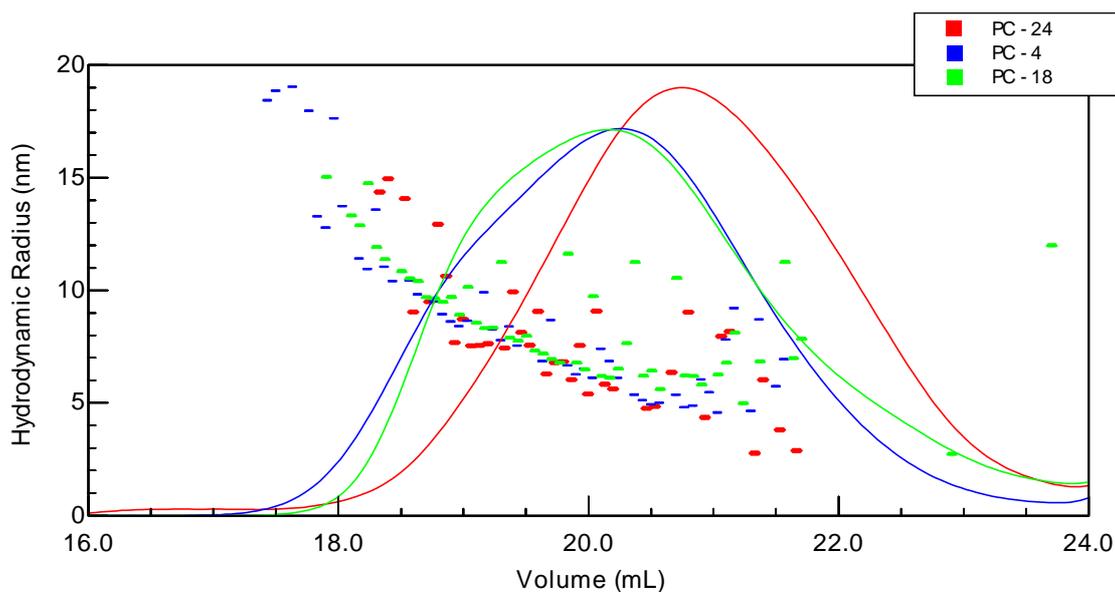


Abbildung 121: Hydrodynamische Radienverteilung der eingesetzten Polycarboxylate

Polymer	Rh_w [nm]	Rh_n [nm]	Rh_z [nm]	$Rh_{(avg)}$ [nm]
PC-24	6,6 (1,95 %)	6,15 (3,95 %)	7,4 (1,0 %)	6,35 (0,25 %)
PC-4	7,9 (0,75 %)	6,7 (2,65 %)	10,1 (0,5 %)	8,3 (0,09 %)
PC-18	8,55 (0,7 %)	7,75 (2,3 %)	9,9 (0,5 %)	8,45 (0,06 %)

Tabelle 42: Hydrodynamische Radien der eingesetzten Polycarboxylate

5.3.2.3. Konformation der Polycarboxylate

Die in Abbildung 122 dargestellte Auftragung der Molmassen gegen die Gyrationradien liefert mit den entsprechenden linearen Regressionen den in Gleichung 42 erwähnten Exponenten b . Wegen der bereits beschriebenen Probleme bei der Messung der Gyrationradien kleiner Polymere kann hier nur ein Teil der Polymer-Peaks (linearer Gyrationradienbereich, vgl. Tabelle 41) ausgewertet werden. Die erhaltenen Steigungen aus Abbildung 122 (= Exponent b) können mit den Konformationsinformationen aus Tabelle 12 verglichen werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 43 dargestellt. Die b -Exponentwerte von PC-4 und PC-18 betragen 0,49 bzw. 0,48 und deuten auf eine geringe Verzweigung der Polymerknäuel hin. Dies ergibt sich, da von PC-4 auf PC-18 die Polyethylenoxid-

Seitenkettendichte ansteigt. Für PC-24 ist eine Konformationsauswertung aufgrund der starken Messpunktstreuung nicht möglich.

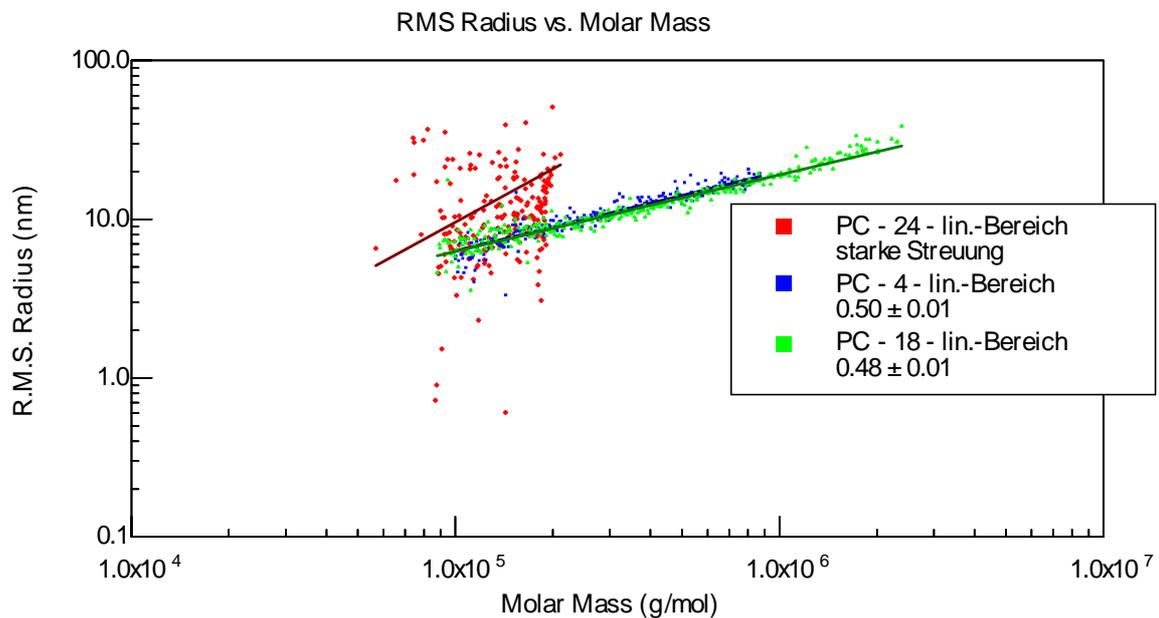


Abbildung 122: Molmassen-Gyrationsradien-Plot zur Ermittlung der Polycarboxylat-Konformationen

Polymer	Exponent b	Konformation	Verwendete Peak-Retentionszeit (linearer Bereich) [min]
PC-4	0,49 ($\pm 0,01$)	durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	17,6 – 19,6
PC-18	0,475 ($\pm 0,01$)	durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	17,6 – 20,1

Tabelle 43: Exponent b für die Polycarboxylate (PC-4 und PC-18) und resultierende Konformationen

In Tabelle 44 sind die aus den statischen und dynamischen Lichtstremessungen erhaltenen Ergebnisse zum BURCHARD-Parameter ρ angegeben. Auch nach dieser Methode ergibt sich für PC-4 und PC-18 die Konformation eines gering verzweigten, durchspülten Knäuels.

Polymer	R _g [nm]	R _h (avg) [nm]	BURCHARD -Parameter ρ	Konfor- mation	Verwendete Peak- Retentionszeit (linearer Bereich) für R _g [min]
PC-4	11,3	9,9	1,14	durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	17,6 – 19,6
PC-18	10,95	8,6	1,273	durchspültes, wenig verzweigtes Knäuel	17,6 – 20,1

Tabelle 44: BURCHARD-Parameter und resultierende Konformationen der Polycarboxylate PC-4 und PC-18

5.3.2.4. IR-Spektren der Polycarboxylate

In Abbildung 123 sind die IR-Spektren der verwendeten Polycarboxylate PC-24, PC-4 und PC-18 dargestellt. Die drei Polycarboxylate unterscheiden sich in der molaren Zusammensetzung der verwendeten Monomere, die funktionellen Gruppen der einzelnen Polymere sind jedoch gleich. Dies spiegelt sich in den sehr ähnlichen IR-Spektren wieder. Die wichtigsten Schwingungsbanden sind in Tabelle 45 dargestellt. Die breite Bande bei 3432 cm^{-1} stammt von der OH-Valenzschwingung des Restwassers. Die C-H-Valenzschwingungsbanden der CH₂- und CH₃-Gruppen sind bei 2875 , 2742 und 2728 cm^{-1} zu finden, wobei die der CH₂-Gruppen deutlich intensiver ausgeprägt sind, was aufgrund der höheren Anzahl an CH₂-Gruppen im Vergleich zu CH₃-Gruppen nicht verwundert. Die C=O-Valenzschwingung (Peak 11) tritt bei 1716 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1647 cm^{-1} ist der O-H-Deformationsschwingung zuzuordnen. Die antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen des Carboxylat-Anions sind bei 1566 cm^{-1} zu finden. Ihnen sind auch die Banden bei 1469 , 1403 , 1351 und 1299 cm^{-1} zuzuordnen. Peak 19 mit seiner großen Intensität bei 1109 cm^{-1} ist ein klarer Hinweis auf die Anwesenheit der asymmetrischen C-O-C-Valenzschwingungen der zahlreichen Ethergruppen in den Seitenketten. Aus den relativen Intensitäten der Valenzschwingungen des Carboxylat-Anions ist zu ersehen, dass PC-24 am wenigsten und PC-18 am meisten Methacrylsäure enthält. Dies entspricht der molaren Zusammensetzung.

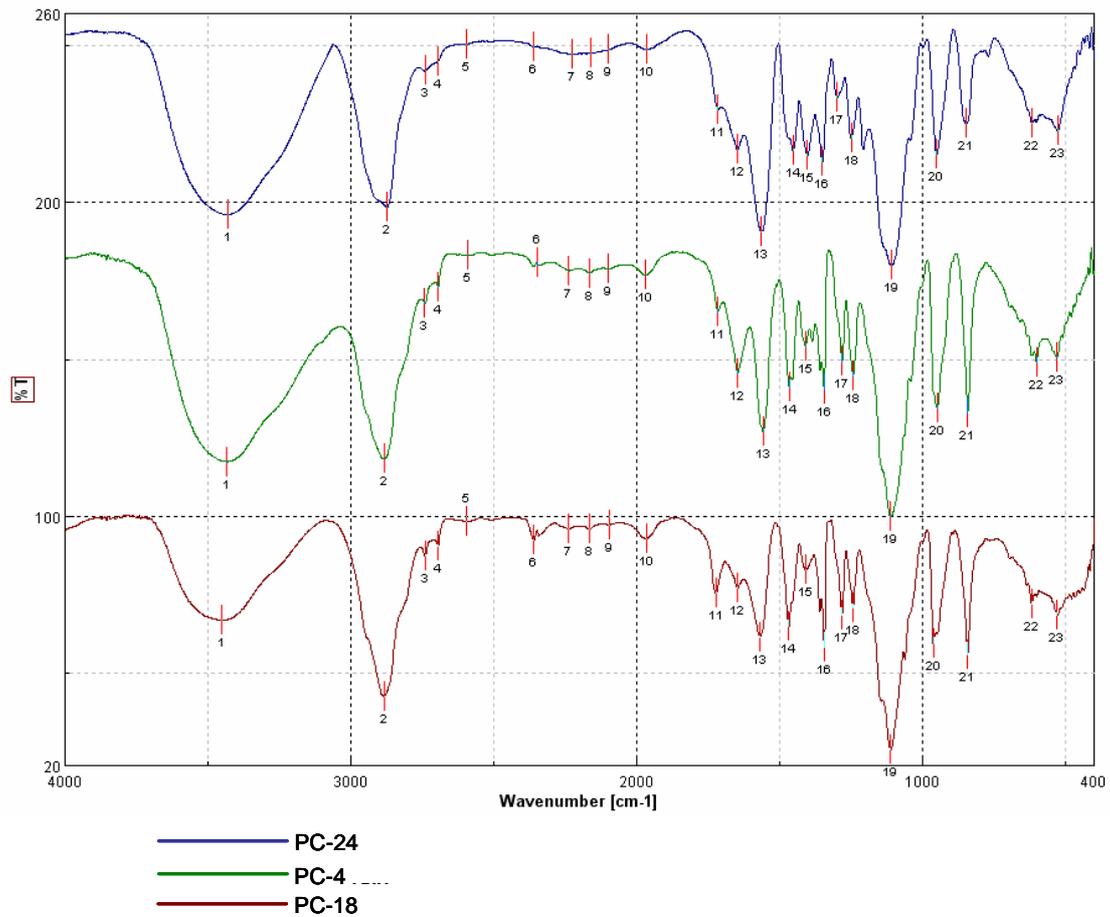


Abbildung 123: IR-Spektren (KBr) der synthetisierten Polycarboxylate

Peaknummer	Wellenzahl [cm^{-1}]
1	3432
2	2875
3	2742
4	2728
7	2226
11	1716
12	1647
13	1566
14	1469
15	1403
16	1351
17	1299
19	1109

Tabelle 45: Wichtige IR-Schwingungsbanden der synthetisierten Polycarboxylate

5.3.3. Molekülstruktur der verwendeten Polycarboxylate

Die Molverhältnisse von Methacrylsäure zu MPEG-Methacrylat (s. Tabelle 46) bestimmen auch maßgeblich die Molekülstruktur der Polycarboxylate. Das als Kettenregler eingesetzte Methallylsulfonat wurde bei den verwendeten Polycarboxylaten in gleichen molaren Verhältnissen eingesetzt (vgl. 7.1.1).

Polycarboxylat	M_w [g/mol]	Molverhältnis Methacrylsäure : MPEG- Methacrylat ($n_{EO}=45$)	Zahl der Monomere pro Hauptkette
PC-24	38635	6 : 1	90·A, 15·B
PC-4	95035	3 : 1	120·A, 40·B
PC-18	116350	1,5 : 1	78·A, 52·B

Tabelle 46: Methacrylsäure / MPEG-Methacrylatverhältnisse in den synthetisierten Polycarboxylaten

In den Abbildungen 102-104 ist die Molekülstruktur der Polycarboxylate PC-24, PC-4 und PC-18 schematisch dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die Polymerisation entsprechend den Molverhältnissen erfolgt. In der Praxis ist jedoch von einer gering unterschiedlichen Reaktivität der beiden Monomere auszugehen, so dass die Abfolge der Seitenketten weniger regelmäßig ist. Aufgrund der höheren Reaktivität der Methacrylsäure ist zu erwarten, dass in der Mitte des Polymers größere Poly(methacrylsäure)-Blöcke vorliegen und die Seitenkettendichte zu den beiden Enden der Polymerkette jeweils zunimmt.

Unter Heranziehung der gewichtsmittleren Molmassen aus den GPC-Messungen lässt sich für jedes Polycarboxylat die Hauptkettenlänge berechnen und somit darstellen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 46 wiedergegeben. PC-24 weist demnach eine relativ kurze Hauptkette und eine geringe Seitenkettendichte auf. PC-4 besitzt die längste Hauptkette aller synthetisierten Polycarboxylate. PC-18 hingegen besitzt die höchste Seitenkettendichte. Diese schematische Darstellung der Polymer-Struktur ist später zum Verständnis des Adsorptionsverhaltens wichtig. Sie zeigt, dass in PC-24 die anionischen Ankergruppen relativ frei (d.h. wenig abgeschirmt von den Seitenketten) vorliegen. Bei PC-18 ist genau das Gegenteil der Fall.

Es versteht sich von selbst, dass die hier dargestellten, gestreckten Molekülstrukturen einen Idealfall darstellen, der die tatsächlichen Verhältnisse im Porenwasser des Zementleims nicht realistisch wiedergibt. Dort liegen die Polymere als mehr oder weniger verknäuelte, gelöste Makromoleküle vor. Für das Adsorptionsverhalten der Polymere selbst spielt deshalb auch der Grad der Verknäuelung eine wichtige Rolle. Dieser wurde für die hochmolekularen

Anteile bereits über den Burchard-Parameter (Tabelle 44) bestimmt. Für PC-4 und PC-18 wurde eine relativ geringe Verknäuelung gefunden.

Anhand der mittels GPC bestimmten molekularen Massen kann die Hauptketten- und Seitenkettenlänge der einzelnen Polymere berechnet werden. Die Anzahl und Abfolge der Monomer wurde gemäß Tabelle 46 gewählt. Durch Kenntnis der C-O – (1,43 Å) und C-C-Einfachbindungslängen (1,54 Å) und der Bindungswinkel kann sowohl die Länge der Hauptkette als auch der Seitenkette näherungsweise für den Idealfall eines gestreckten Moleküls berechnet werden. Die gewonnenen Daten ermöglichen eine erste Abschätzung der molekularen Größe der Polymere. Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass die Polymere in Lösung nicht gestreckt, sondern geknäuelte vorliegen, was die deutlich kleineren Radienmessungen mittels Lichtstreuung zeigen (Tabelle 47).

Polycarboxylat	Hauptkettenlänge [nm]	Seitenkettenlänge für $n_{EO}=45$ [nm]	Gyrationsradius [nm]	Hydrodynamischer Radius [nm]
PC-24	32,34	20,24	14,85	6,35
PC-4	49,28	20,24	11,3	8,3
PC-18	40,04	20,24	10,95	8,45

Tabelle 47: Berechnete Haupt- und Seitenkettenlängen sowie Polymerradien der Polycarboxylate PC-24, PC-4 und PC-18

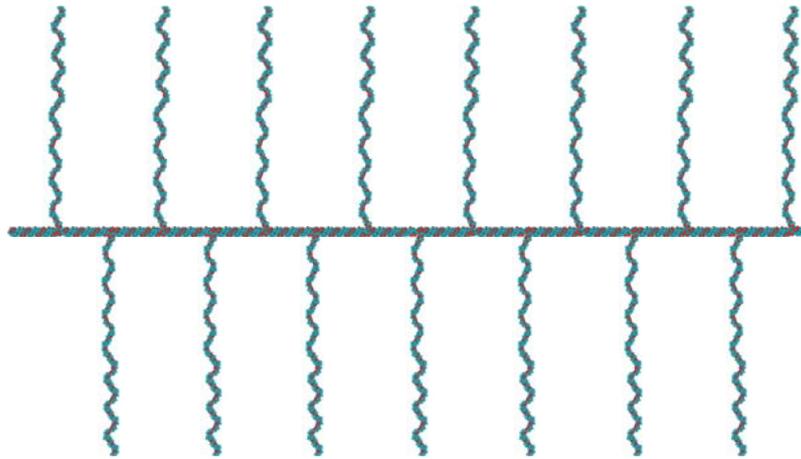


Abbildung 124: Schematische Darstellung der Molekülstruktur von PC-24

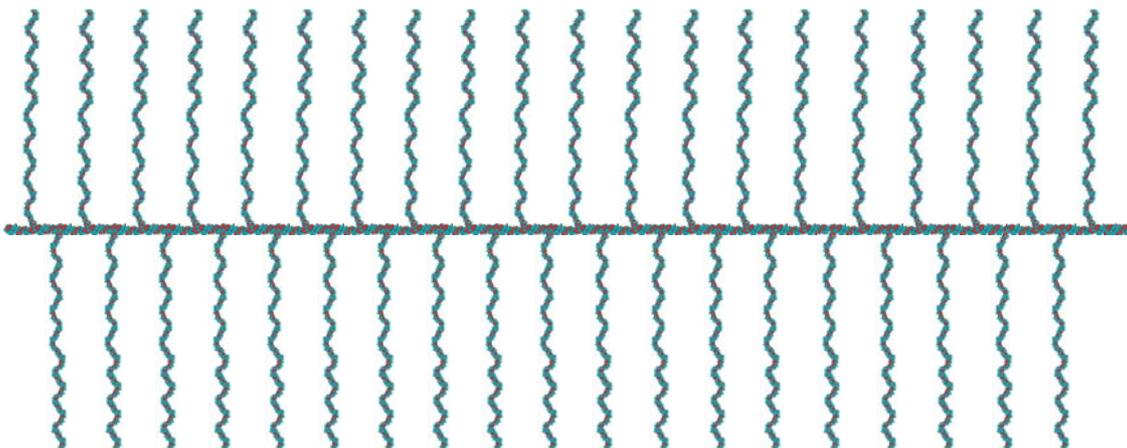


Abbildung 125: Schematische Darstellung der Molekülstruktur von PC-4

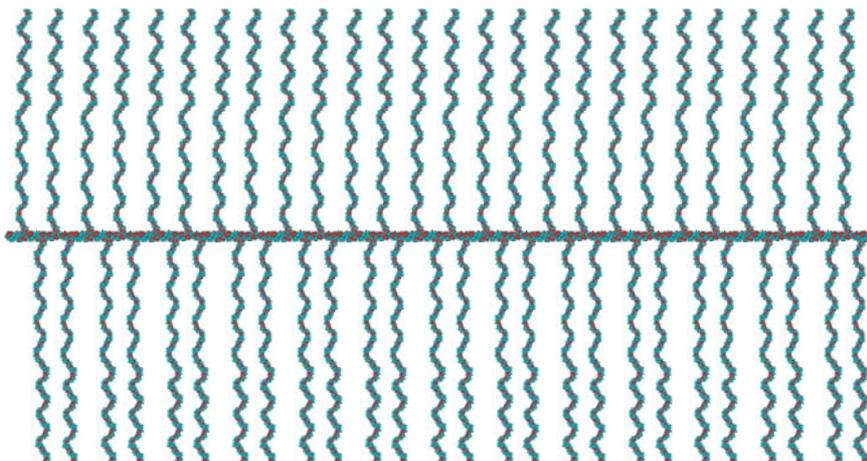


Abbildung 126: Schematische Darstellung der Molekülstruktur von PC-18

5.3.4. Bestimmung der spezifischen Ladungsmengen der Fließmittel

Für das Adsorptionsverhalten der Fließmittel spielt die anionische Ladungsmenge in der Hauptkette eine entscheidende Rolle [117]. Aufgrund des hohen pH-Wertes im Zementleim liegen die Fließmittel als anionische Polymere vor, die mit den positiv geladenen Bereichen der Bindemitteloberfläche in Wechselwirkung treten können. Fließmittel mit einer höheren anionischen Ladungsmenge sollten eine stärkere Anziehung im elektrischen Feld der positiv geladenen Stellen der Zementkornoberfläche erfahren. Demzufolge sollten Moleküle mit hoher Ladungsmenge höhere Adsorptionsraten erzielen als Moleküle mit niedriger anionischer Ladungsmenge [117].

In dieser Arbeit wurden die anionischen Ladungsmengen der eingesetzten 5 Fließmittel (MFS, NSF, PC-24, PC-4, PC-18) vermessen. Die anionische Ladungsmenge der Polymere hängt grundsätzlich vom pH-Wert, der Ionenstärke und der Art der in der Lösung enthaltenen Ionen (u.a. Ca^{2+} ; SO_4^{2-}) ab. Die anionischen Ladungsmengen wurden deshalb zunächst in entionisiertem Wasser bei $\text{pH} = 7,82$, anschließend bei $\text{pH} = 13,2$ (Einstellung mit NaOH) sowie in einem Zementleimfiltrat vermessen. Letzteres wurde aus Zement CEM I 42,5 R (Anneliese) und Wasser mit einem w/z-Wert von 0,5 gewonnen. Charakteristisch für den Zementleim ist, dass sowohl ein stark alkalischer pH-Wert als auch eine hohe Ionenstärke vorliegen. Die in den verschiedenen Lösungen gemessenen Ladungsmengen sind in Abbildung 127 und Tabelle 48 dargestellt.

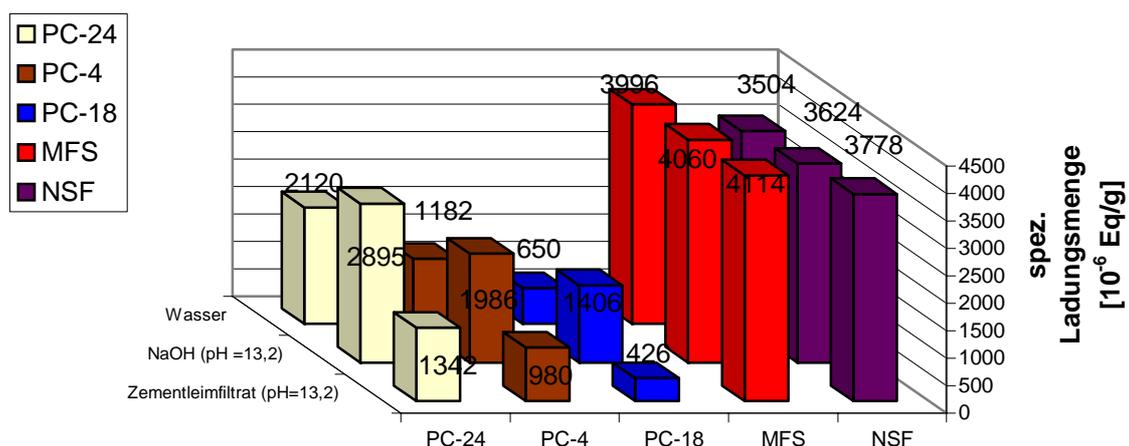


Abbildung 127: spezifische Ladungsmenge der eingesetzten Fließmittel in Wasser, Natronlauge und Zementleimfiltrat

Fließmittel	anionische Ladungsmenge [10^{-6} Eq/g]		
	Wasser (pH = 7,82)	NaOH (pH = 13,2)	Zementleimfiltrat (pH = 13,2)
PC-24	2120	2895	1342
PC-4	1182	1986	980
PC-18	650	1406	426
MFS	3996	4060	4114
NSF	3504	3624	3778

Tabelle 48: spezifische Ladungsmenge der eingesetzten Fließmittel in Wasser, Natronlauge und Zementleimfiltrat

Ladungsmengen in entionisiertem Wasser bei pH = 7,82:

In salzfreiem Wasser weisen die Polykondensate (MFS und NSF) wesentlich höhere anionische Ladungsmengen auf als die Polycarboxylate (Tabelle 48). Durch Variation des Verhältnisses Methacrylsäure zu MPEG-Methacrylat kann die Ladungsmenge der Polycarboxylate gezielt eingestellt werden. PC-24 mit dem höchsten Methacrylsäureanteil weist die höchste anionische Ladungsmenge auf.

Ladungsmengen in Natronlauge bei pH = 13,2:

Eine Erhöhung des pH-Wertes führt zur Deprotonierung der Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen, was zur Erhöhung der anionischen Ladungsmenge beiträgt. Die Erhöhung der anionischen Ladungsmenge beim Wechsel von entionisiertem Wasser zu einer alkalischen Lösung fällt bei den Polycarboxylaten ungleich stärker aus als bei den Polykondensaten. Der Grund hierfür könnte zum einen in der geringeren Säurestärke der Carbonsäuregruppen liegen. Diese erreichen - im Gegensatz zu Sulfonsäuren - erst bei höheren pH-Werten ihren vollständigen Deprotonierungsgrad. Ein weiterer Grund könnte eine partielle Esterhydrolyse bei diesem hohen pH-Wert sein. Dadurch werden zusätzliche Carboxylgruppen freigesetzt.

Ladungsmengen im Zementleimfiltrat bei pH-Wert 13,2:

Im Zementleimfiltrat liegt neben einem hohen pH-Wert auch noch eine hohe Ionenstärke und die damit verbundene hohe Anzahl an Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+}) und Anionen (SO_4^{2-}) vor. Die anionischen Ladungsmengen der Polykondensate entsprechen in diesem Medium ungefähr den Werten in der NaOH-Lösung. Bei den Polycarboxylaten kommt es jedoch zu einem sehr

starken Abfall der anionischen Ladungsmenge, die sogar noch unter der von entionisiertem Wasser liegt. Als Ursache kommt eine Komplexbildung der Carboxylgruppen der Polycarboxylate mit Ca^{2+} -Ionen in Frage [118]. Diese wurde inzwischen bei Polycarboxylaten auf Basis α -Allyl- ω -Methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer nachgewiesen [119].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die anionische Ladungsmenge der Polykondensate relativ unabhängig von pH-Wert und Ionenstärke / Ionenart ist. Die Polycarboxylate zeigen jedoch einen starken Anstieg bei hohem pH-Wert und einen dramatischen Abfall ihrer Ladungsmenge im Zementleimfiltrat.

5.3.5. Zusammenfassung

Drei im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Fließmittel auf Polycarboxylat-Basis (PC-24, PC-4, PC-18) und zwei kommerziell erhältliche NSF- und MFS-Polykondensate (Melcret[®] 500 F, Melment[®] F10) wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert.

Zuerst wurden ihre Restmonomergehalte mittels GPC bestimmt. Die Polymergehalte in den Proben betragen demnach 85 % bis 90 % bei den Polycarboxylaten und 86 % im Falle des MFS-Harzes. Für das NSF-Harz war aufgrund adsorptiver Effekte auf den GPC-Säulen keine GPC-Messung und damit keine Restmonomer- bzw. Polymergehaltsbestimmung möglich.

Mittels GPC und Lichtstreuung wurden dann die Molmassen (M_n , M_w , M_z), die Gyrationradien sowie die hydrodynamischen Radien bestimmt. Bei den Polycarboxylaten lagen die gewichtsmittleren Molmassen zwischen 37.750 und 119.400 Da, bei MFS und NSF betrug M_w 118.000 bzw. 102.950 Da. Die Gyrationradien ($R_{g,z}$) zeigten Werte zwischen 9,9 und 15,5 nm bei den Polycarboxylaten. Die Polykondensate zeigten Gyrationradien von 9,9 bzw. 7,6 nm. Die Verknüpfung der Ergebnisse der Gyrationradien mit denen der hydrodynamischen Radien (6,3 nm bis 8,45 nm) bei den Polycarboxylaten deutet auf eine leichte Verzweigung aufgrund der steigenden Ethylenoxid-Seitenkettendichte für PC-4 und PC-18 hin. PC-24, MFS und NSF zeigen diese Tendenz nicht. Die hydrodynamischen Radien betragen bei MFS und NSF jeweils 6,3 bzw. 4,9 nm.

Bei Polycarboxylaten sind die gemessenen Ladungsmengen von der Seitenkettendichte abhängig. Polycarboxylate mit der höchsten Seitenkettendichte liefern die niedrigsten Ladungsmengen, da hier der Anteil an Methacrylsäure am niedrigsten ist. Bei Polycarboxylaten wird die Ladungsmenge sehr stark durch pH-Wert, Ionenstärke und die Gegenwart komplexierender Ionen wie Ca^{2+} beeinflusst. Im Zementleimfiltrat zeigen Polycarboxylate besonders niedrige anionische Ladungsmengen. Zum Verständnis des

Adsorptionsverhaltens von Polycarboxylaten ist deshalb stets ihre anionische Ladungsmenge im Zementleimfiltrat zu betrachten. Polykondensate zeigen einen recht geringen Einfluss von pH-Wert, Ionenstärke und der Gegenwart höhergeladener Kationen/Anionen. Sie weisen erwartungsgemäß besonders hohe Ladungsmengen auf.

5.4. Wirksamkeit der Fließmittel im Zement

Von allen Fließmitteln wurden die Zementleimausbreitmaße bestimmt, um die Effektivität und Wirkung im Zement zu testen (siehe 7.2.2).

Die Dosierungen für ein Zementleimausbreitmaß von $26 \pm 0,5$ cm sind in Tabelle 49 dargestellt. Die Dosierungen in M-% beziehen sich auf die Zementeinwaage. Der w/z-Wert betrug 0,5. Das Ausbreitmaß des Zementleims ohne Fließmittelzugabe betrug $17 \pm 0,5$ cm. Als Zement wurde Tiefbohrzement der API CLASS G verwendet. Es zeigte sich, dass die Polykondensatharze generell höhere Dosierungen benötigen, um eine vergleichbare Fließwirkung wie Polycarboxylate zu erzielen. Somit sind letztere die bei weitem wirksameren Fließmittel. Dies gilt vor allem für PC-24.

Fließmittel	Dosierung [M-%]
PC-24	0,04
PC-4	0,10
PC-18	0,19
MFS	0,25
NSF	0,25

Tabelle 49: Fließmitteldosierung für ein Zementleimausbreitmaß von 26 ± 1 cm

Die Zeitabhängigkeit der Fließwirkung wurde für alle Fließmittel anhand der Zementleimausbreitmaße über einen Hydratationszeitraum von 150 Minuten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 128 dargestellt.

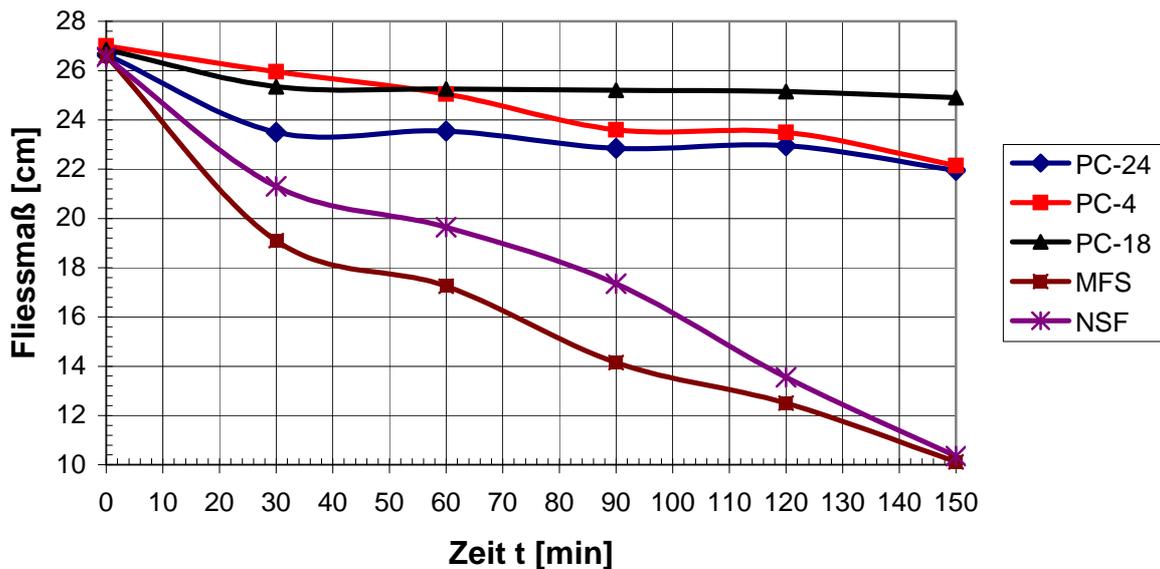


Abbildung 128: Zeitabhängigkeit der Zementleimausbreitmaße für die eingesetzten Fließmittel

Die beiden Polykondensate (MFS, NSF) zeigen in ihren Ausbreitmaßen erwartungsgemäß einen starken Abfall über die Zeit. Nach 60 – 80 Minuten ist ein totaler Verlust der Fließwirkung zu verzeichnen. Durch die anfänglich hohe Adsorptionsrate (siehe 5.5.1) stehen bereits kurz nach Beginn der Hydratation kaum mehr noch nicht adsorbierte Polykondensatmoleküle zur Verfügung. Somit geht die Fließwirkung rasch verloren.

Bei Polycarboxylaten lassen sich Dosierung, Fließmaß und Verflüssigungswirkung über die Zeit durch die Zusammensetzung steuern. Polycarboxylate mit hoher anionischer Ladungsmenge (PC-24) benötigen für das gleiche Anfangsfließmaß eine niedrigere Dosierung als Polycarboxylate mit niedriger anionischer Ladungsmenge (PC-4, PC-18) [6]. Der Grund hierfür liegt in der höheren Adsorptionsrate bei höherer anionischer Ladungsdichte. Das Zementleimausbreitmaß von PC-18 bleibt weitgehend konstant über die Zeit, wohingegen PC-24 und PC-4 einen Abfall der Verflüssigungswirkung aufweisen. Ist die anionische Ladungsdichte gering, adsorbiert anfänglich weniger Polymer an der Zementkornoberfläche. Der in Lösung verbleibende Rest adsorbiert im Verlauf der Hydratation nach und nach (Depot-Effekt) und besetzt weiterhin die frisch geschaffenen Oberflächen der kristallisierenden Hydratphasen. Durch die kontinuierliche Adsorption dieses Polycarboxylat-Typs bleibt das Fließmaß über die Zeit konstant.

5.5. Adsorption von Fließmitteln

Die Wechselwirkung von Polykondensat- und Polycarboxylat-basierten Fließmitteln mit Zement ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Eine zentrale Frage ist dabei, ob die Fließmittel gleichmäßig auf der Zementkornoberfläche adsorbieren oder ob die Adsorption bevorzugt auf bestimmten, neu gebildeten Hydratphasen stattfindet. Desweiteren ist zu prüfen, ob neben einer Adsorption auch eine Intercalation der Fließmittel in Hydratphasen stattfindet. Eine erste Studie der Fließmitteladsorption an reinen Klinkerphasen (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) zeigte höhere Adsorptionswerte an der Aluminat- und Ferritphase als an den silikatischen Phasen [46]. Ungeklärt blieb in dieser Studie die Ursache für die unterschiedliche Adsorption.

Unsere eigene Überlegung, noch vor Publikation dieser Studie war, Zemente mit unterschiedlichen C_3A -Gehalten und C_3A -Modifikationen hinsichtlich des Adsorptionsverhaltens mit Fließmitteln zu untersuchen.

5.5.1. Adsorption an Zement

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Adsorption von fünf verschiedenen Fließmitteln an drei verschiedenen Zementen durch TOC-Messung in Zementleimfiltrat bestimmt. Der w/z-Wert betrug jeweils 0,5. Die Dosierung für jedes Fließmittel wurde so gewählt, dass das Zementausbreitmaß 26 ± 1 cm betrug. Die Ergebnisse sind Abbildung 129 zu entnehmen. Die adsorbierte Fließmittelmenge (in Milligramm Fließmittel pro Gramm Zement) ist in Tabelle 50 sowie Abbildung 130 dargestellt. Zur Berechnung der absoluten Fließmittelmenge sind die Adsorptionsraten mit den jeweiligen Fließmittel-Dosierungen zu multiplizieren. Die Adsorptionsraten geben Auskunft über die Langzeitwirkung eines Fließmittels (vgl. 3.2), wohingegen die adsorbierte Menge den Grad der Oberflächenbelegung durch das Fließmittel beschreibt.

Die Polykondensate (MFS und NSF) zeigten bei allen Zementen erwartungsgemäß sehr hohe Adsorptionsraten zwischen 70-85%. Die Adsorptionsrate der Polycarboxylate (PC-24, PC-4 und PC-18) variiert je nach ihrer anionischen Ladungsdichte. Je höher die Ladungsdichte, umso stärker ist die Adsorption. Deshalb zeigt PC-24 mit hoher anionischer Ladungsdichte auch die höchsten Adsorptionsraten. PC-18 weist aufgrund der niedrigsten anionischen Ladungsdichte erwartungsgemäß die geringste Adsorptionsrate auf, während PC-4 eine Mittelstellung einnimmt.

Außerdem kann festgestellt werden, dass die Adsorption mit abnehmendem C_3A -Gehalt des jeweiligen Zements zurückgeht. Dieser Effekt ist bei Polycarboxylaten deutlich stärker ausgebildet als bei den Polykondensaten.

Die Ergebnisse zeigen, dass der C_3A -Gehalt einen starken Einfluss auf die Adsorption der Fließmittel ausübt. Aus dem C_3A entsteht während der Zementhydratation bei ausreichendem Sulfatgehalt Ettringit. Außerdem spielt der Anteil an kubischem C_3A eine entscheidende Rolle, weil dieser schneller zu Ettringit hydratisiert (vgl. 5.1.2). Aufgrund dieser Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten an verschiedenen Zementen entstand die Überlegung, dass die frühen Hydratphasen (Ettringit, Syngenit, Monosulfat, Portlandit und Gips) einen entscheidenden Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der anionischen Fließmittel ausüben können. Zur Klärung dieser Annahme wurden die einzelnen Hydratphasen synthetisiert und an ihnen die Adsorptionsraten der anionischen Fließmittel bestimmt.

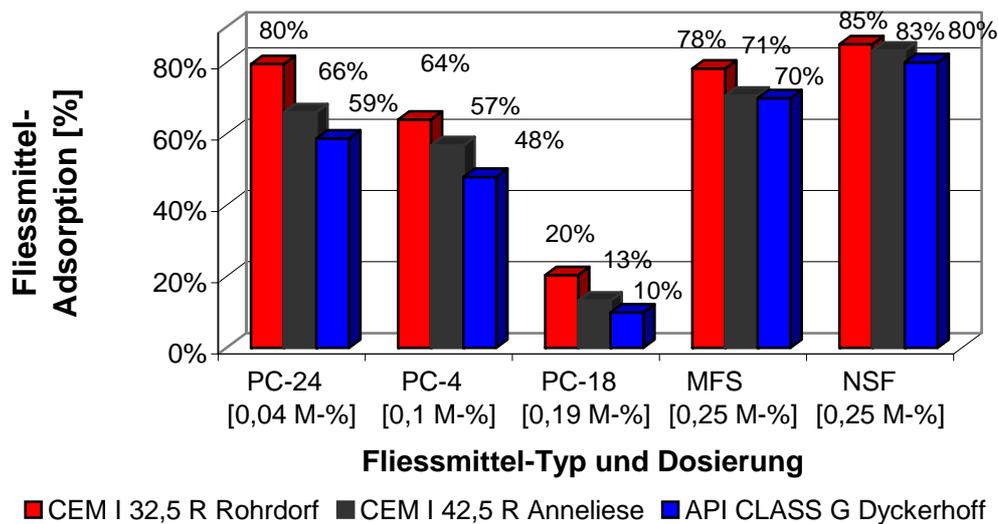


Abbildung 129: Adsorptionsrate der Fließmittel an verschiedenen Zementen

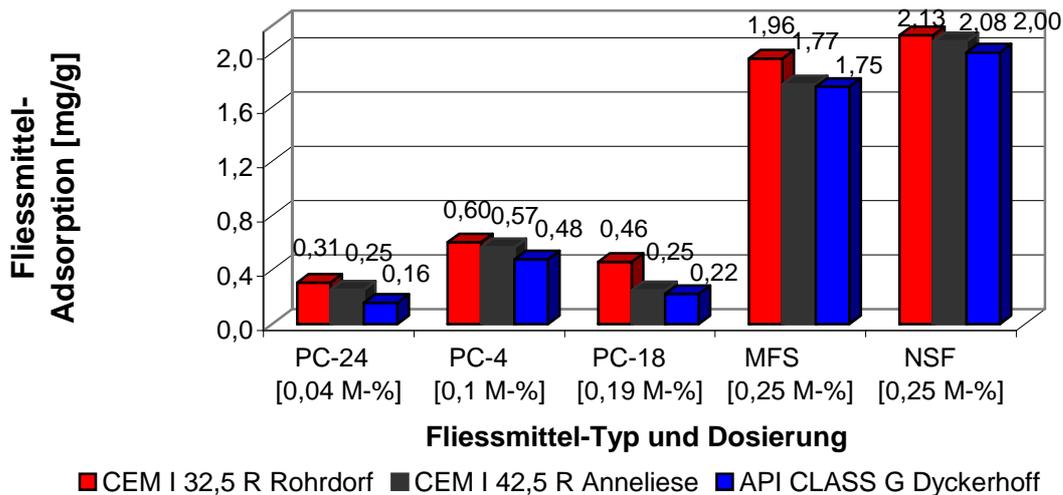


Abbildung 130: Adsorbierte Fließmittel-Menge an verschiedenen Zementen

Fließmittel [Dosierung]	Zement	adsorbierte Fließmittel-Menge [mg/g]	Adsorptionsrate [M-%]
PC-24 [0,04 M-%]	CEM I 32,5 R Rohrdorf	0,306	79,58 %
	CEM I 42,5 R Anneliese	0,254	66,02 %
	API CLASS G Dyckerhoff	0,159	58,72 %
PC-4 [0,1 M-%]	CEM I 32,5 R Rohrdorf	0,640	63,95 %
	CEM I 42,5 R Anneliese	0,568	56,77 %
	API CLASS G Dyckerhoff	0,479	47,92 %
PC-18 [0,19 M-%]	CEM I 32,5 R Rohrdorf	0,459	20,40 %
	CEM I 42,5 R Anneliese	0,251	13,20 %
	API CLASS G Dyckerhoff	0,223	9,88 %
MFS [0,25 M-%]	CEM I 32,5 R Rohrdorf	1,957	78,27 %
	CEM I 42,5 R Anneliese	1,767	70,68 %
	API CLASS G Dyckerhoff	1,749	69,97 %
NSF [0,25 M-%]	CEM I 32,5 R Rohrdorf	2,128	85,10 %
	CEM I 42,5 R Anneliese	2,083	83,32 %
	API CLASS G Dyckerhoff	2,001	80,05 %

Tabelle 50: Adsorption der 5 Fließmittel an verschiedenen Zementen

5.5.2. Adsorption an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Lösung

In Abbildung 131 und Tabelle 51 sind die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen in Milligramm Fließmittel pro Gramm synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Lösung, dargestellt. Die Adsorption wurde zunächst bei Fließmittelzugabe zu Beginn der Kristallisation durchgeführt. Dies simuliert die Ettringitkristallisation im Porenwasser eines

Zementleims, dem Fließmittel zugesetzt wurde. Mit diesem Experiment wird der gesamte Fließmittelverbrauch infolge Adsorption und Intercalation während der Ettringitkristallisation gemessen. Bei Fließmittelzugabe am Ende des Kristallisationsprozesses wird die Adsorption der Fließmittelmoleküle an bereits gebildeten Ettringitkristallen gemessen. Eine Intercalation (Einlagerung) in die Kristallstruktur ist hier nicht mehr möglich.

Ein Vergleich der Fließmitteladsorption an Zement (vgl. Tabelle 50) und an Ettringit zeigt zunächst eine gute Übereinstimmung in der Tendenz der einzelnen Fließmittel, wenngleich die absoluten Werte erwartungsgemäß differieren. Fließmittel mit hoher Adsorptionsrate an Zement (PC-24; MFS; NSF) zeigen auch hohe Adsorptionsraten an Ettringit. Dieser Zusammenhang zwischen den Adsorptionsraten an Zement und Ettringit bekräftigt, dass der C_3A - und C_4AF -Gehalt im Zement einen entscheidenden Einfluss auf die Adsorption hat. Aus diesen Klinkerphasen wird Ettringit gebildet, der Fließmittel in besonders hohem Maße adsorbiert.

Das wichtigste Ergebnis ist jedoch, dass die an Ettringit adsorbierten Fließmittelmengen um den Faktor 50 höher liegen als am Zement (vgl. Abbildung 130). Demnach wird die Hydratphase Ettringit besonders dicht mit adsorbierten Fließmittelmolekülen belegt. Ursache hierfür ist die stark positive Oberflächenladung des Ettringits, für den ein Zeta-Potential von + 4,15 mV gemessen wurde (vgl. Tabelle 20). Dieser Befund liefert die wichtige Erkenntnis, dass die Zementkornoberfläche keineswegs gleichmäßig mit Fließmittelmolekülen belegt ist, was bisher angenommen wurde.

Das Adsorptionsverhalten speziell der Polykondensate hängt außerdem entscheidend vom Zugabezeitpunkt zur Ettringitsuspension ab. Bei Zugabe von MFS und NSF zum Kristallisationsbeginn ist die Adsorptionsrate fast doppelt so hoch als bei Zugabe am Ende der Kristallisation. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Polykondensate bei Zugabe zum Kristallisationsbeginn neben einer reinen Adsorption auch eine Intercalation erfahren. Letztere ist nur bei Anwesenheit der Fließmittelmoleküle während der Kristallisation möglich. Der Gesamtverbrauch an Fließmittel durch Adsorption und Absorption ist in diesem Fall größer als bei Zugabe zu bereits gebildeten Ettringitkristallen. Neben der Intercalation könnte auch eine Adsorption an der „inneren“ Oberfläche der frisch gebildeten, faserigen Ettringitkristalle ein Grund für die erhöhten Gesamtadsorptionswerte sein (vgl. 5.2.1.1 und Abbildung 94). Polycarboxylate zeigen bemerkenswerterweise keine Abhängigkeit der Adsorptionswerte vom Zugabezeitpunkt. Dies würde darauf hindeuten, dass bei ihnen eine Intercalation nicht möglich ist.

Es ist bestens bekannt, dass die Wirksamkeit von Polykondensat-basierten Fließmitteln stark vom Zugabezeitpunkt zur Zementsuspension abhängt [120] [121]. Die Wirksamkeit nimmt bei späterer Zugabe stark zu [58]. Polycarboxylate zeigen keinen oder nur geringen Einfluss des Zugabezeitpunkts auf die Adsorption.

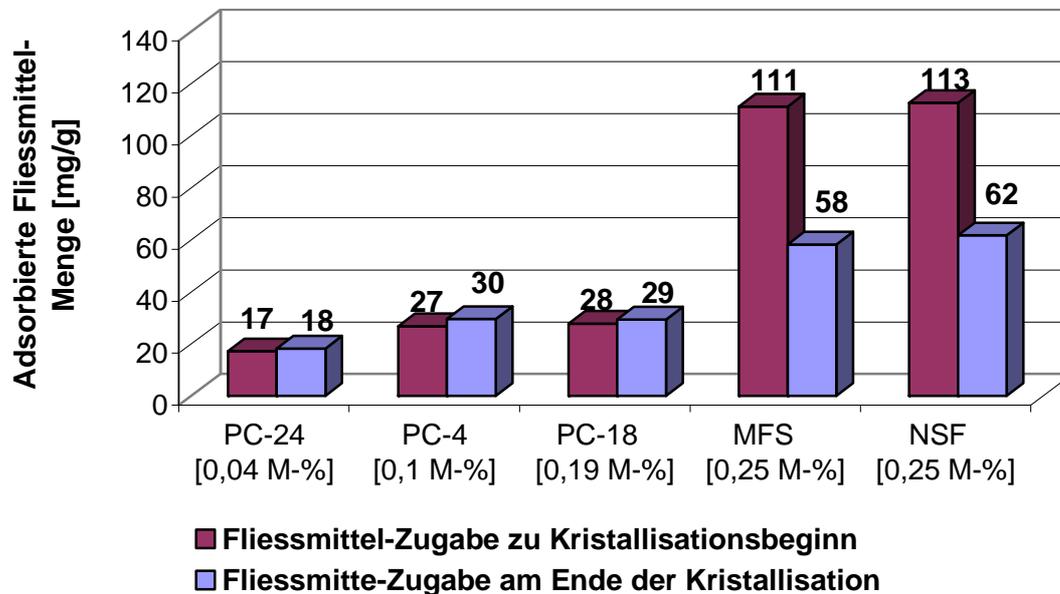


Abbildung 131: Adsorbierte Fließmittel-Menge an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Lösung

Fließmittel [Dosierung]	Zugabezeitpunkt	adsorbierte Fließmittel-Menge [mg/g]	Adsorptionsrate [M-%]
PC-24 [0,04 M-%]	Kristallisationsbeginn	17,08	44,6 %
	Kristallisationsende	18,14	47,5 %
PC-4 [0,1 M-%]	Kristallisationsbeginn	26,85	26,2 %
	Kristallisationsende	29,58	29,5 %
PC-18 [0,19 M-%]	Kristallisationsbeginn	27,82	14,6 %
	Kristallisationsende	29,42	15,2 %
MFS [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	111,20	43,7 %
	Kristallisationsende	58,24	23,6 %
NSF [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	112,59	44,7 %
	Kristallisationsende	61,69	24,2 %

Tabelle 51: Fließmitteladsorption an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Lösung

5.5.3. *Adsorption an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Suspension*

Diese Synthesevariante simuliert die Bildung von Ettringitkeimen, wie sie topochemisch auf der Oberfläche der Zementkörner abläuft.

Die Adsorptionswerte an synthetischem Ettringit, hergestellt aus Suspension, entsprechen in der Tendenz vollkommen den Ergebnissen mit Ettringit, kristallisiert aus Lösung (vgl. Abbildung 132 und Tabelle 52). Generell sind hier die Adsorptionsraten der Fließmittel etwas geringer als bei Ettringit, kristallisiert aus Lösung. Bei Zugabe zum Kristallisationsende sind die Adsorptionsraten der Polykondensate wiederum signifikant geringer als bei Zugabe zum Kristallisationsbeginn. Eine mögliche Erklärung sind die unterschiedlichen Adsorptionsraten von Polykondensaten und Polycarboxylaten. Polykondensate zeigen hohe Adsorptionsraten während des Ettringitwachstums. Somit wird die Hauptmenge am Polykondensat bereits während der frühen Hydratation, also während des Ettringitkristallwachstums, verbraucht. Für später gebildeten Ettringit steht dann kein Fließmittel mehr zur Verfügung, die elektrostatisch begründete Stabilität der Suspension geht verloren. Im Ergebnis führt dies zu einem schnell abfallenden Verflüssigungseffekt über die Zeit, weil nur noch wenig nicht-adsorbiertes Polykondensat frei in Lösung für eine spätere Adsorption und damit für Verflüssigung zur Verfügung steht. Im Falle der späteren Zugabe des Polykondensates adsorbieren die Polykondensat-Moleküle auf weitgehend ausgebildeten Ettringitkristallen und können ihre Dispergierwirkung voll entfalten. Mit diesen Überlegungen lassen sich die Effekte einer frühen und späten Fließmittelzugabe gut verstehen (vgl. 5.4).

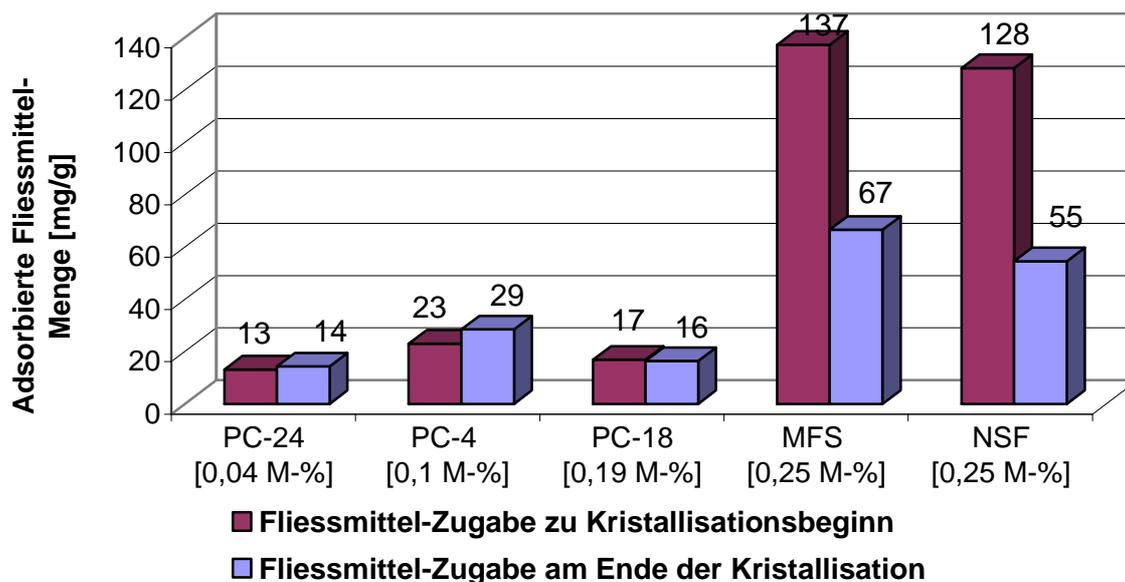


Abbildung 132: Adsorbierte Fließmittelmenge an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Suspension

Fließmittel [Dosierung]	Zugabezeitpunkt	adsorbierte Fließmittel-Menge [mg/g]	Adsorptionsrate [M-%]
PC-24 [0,04 M-%]	Kristallisationsbeginn	13	33,5 %
	Kristallisationsende	14	37,2 %
PC-4 [0,1 M-%]	Kristallisationsbeginn	23	23,0 %
	Kristallisationsende	29	28,8 %
PC-18 [0,19 M-%]	Kristallisationsbeginn	17	6,9 %
	Kristallisationsende	16	7,8 %
MFS [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	137	54,7 %
	Kristallisationsende	67	24,1 %
NSF [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	128	51,7 %
	Kristallisationsende	55	21,8 %

Tabelle 52: Fließmitteladsorption an synthetischem Ettringit, kristallisiert aus Suspension

5.5.4. Adsorption an Syngenit

In Abbildung 133 und Tabelle 53 sind die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen an synthetisiertem Syngenit dargestellt. Dabei ist die von der Ladungsdichte der einzelnen Fließmittel abhängige Tendenz der Adsorptionsraten wieder zu erkennen.

Ein Vergleich der adsorbierten Fließmittelmengen zeigt, dass die Adsorption am Syngenit generell wesentlich niedriger ist als am Ettringit. Dies steht in vollem Einklang mit den Zetapotentialmessungen. Aus ihnen geht hervor, dass die Hydratphase Ettringit mit einem

Zetapotential von + 4,15 mV eine wesentlich stärkere positive Oberflächenladung aufweist als Syngenit mit + 0,49 mV. Natürlich ist zu erwarten, dass die Phase mit der positiveren Oberflächenladung auch mehr Fließmittel adsorbieren wird.

Im Gegensatz zum Ettringit zeigt sich beim Syngenit keinerlei Unterschied in den Adsorptionswerten für Polykondensate bei früher oder später Zugabe. Somit ist dieser Unterschied der speziellen Struktur und dem Aufbau des Ettringitkristalls zuzuschreiben. Syngenit spielt somit in Bezug auf Fließmittel-Adsorption und -Verbrauch eine sehr untergeordnete Rolle.

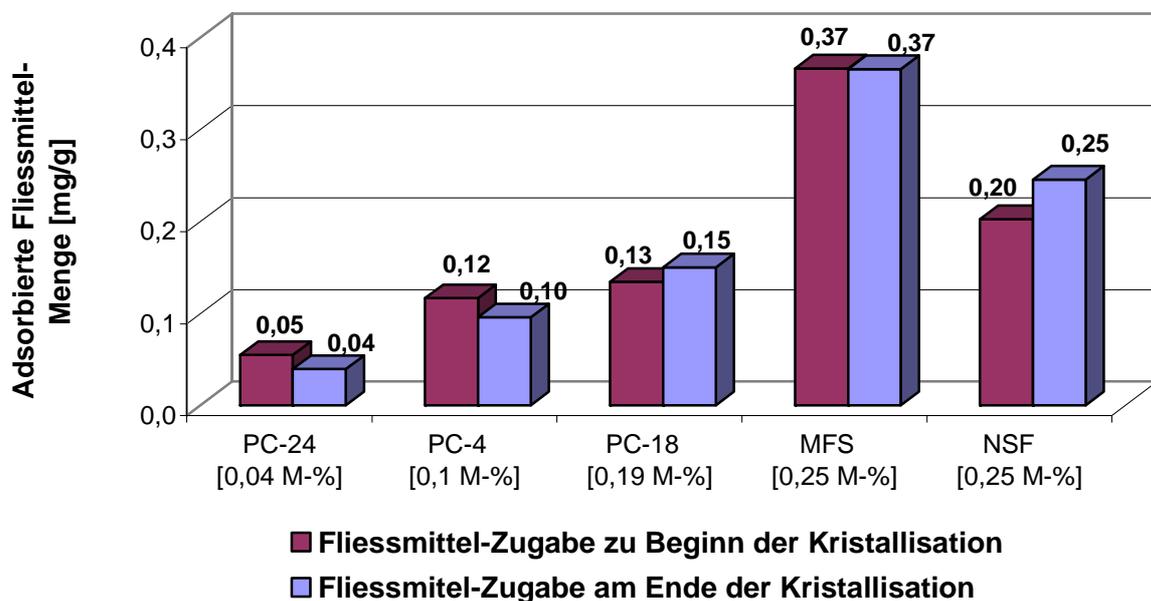


Abbildung 133: Adsorbierte Fließmittel-Menge an synthetisiertem Syngenit

Fließmittel [Dosierung]	Zugabezeitpunkt	adsorbierte Fließmittel-Menge [mg/g]	Adsorptionsrate [M-%]
PC-24 [0,04 M-%]	Kristallisationsbeginn	0,05	14 %
	Kristallisationsende	0,04	10 %
PC-4 [0,1 M-%]	Kristallisationsbeginn	0,12	12 %
	Kristallisationsende	0,10	10 %
PC-18 [0,19 M-%]	Kristallisationsbeginn	0,13	7 %
	Kristallisationsende	0,15	8 %
MFS [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	0,37	15 %
	Kristallisationsende	0,37	15 %
NSF [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	0,20	8 %
	Kristallisationsende	0,25	10 %

Tabelle 53: Fließmitteladsorption an synthetisiertem Syngenit

5.5.5. Adsorption an Monosulfat

Abbildung 134 und Tabelle 54 zeigen die Adsorptionswerte der Fließmittel an Monosulfat, hergestellt nach dreimonatiger Reaktionszeit. Die Tendenz der Adsorptionswerte ist ähnlich wie bei Zement und Ettringit. Die adsorbierten Fließmittelmengen liegen für Polycarboxylate etwas und für Polykondensate deutlicher unter den Werten für Ettringit. Der Unterschied lässt sich mit der Verunreinigung des Monosulfats durch Ettringit erklären, auf den Polykondensate wie bereits beschrieben sehr stark adsorbieren.

Ein Unterschied in der Adsorption vom Zugabezeitpunkt des Fließmittels konnte nicht festgestellt werden. Das Zetapotential von Monosulfat (+ 2,84 mV) ist weniger positiv als dasjenige von Ettringit und erklärt den insgesamt geringeren Fließmittelverbrauch.

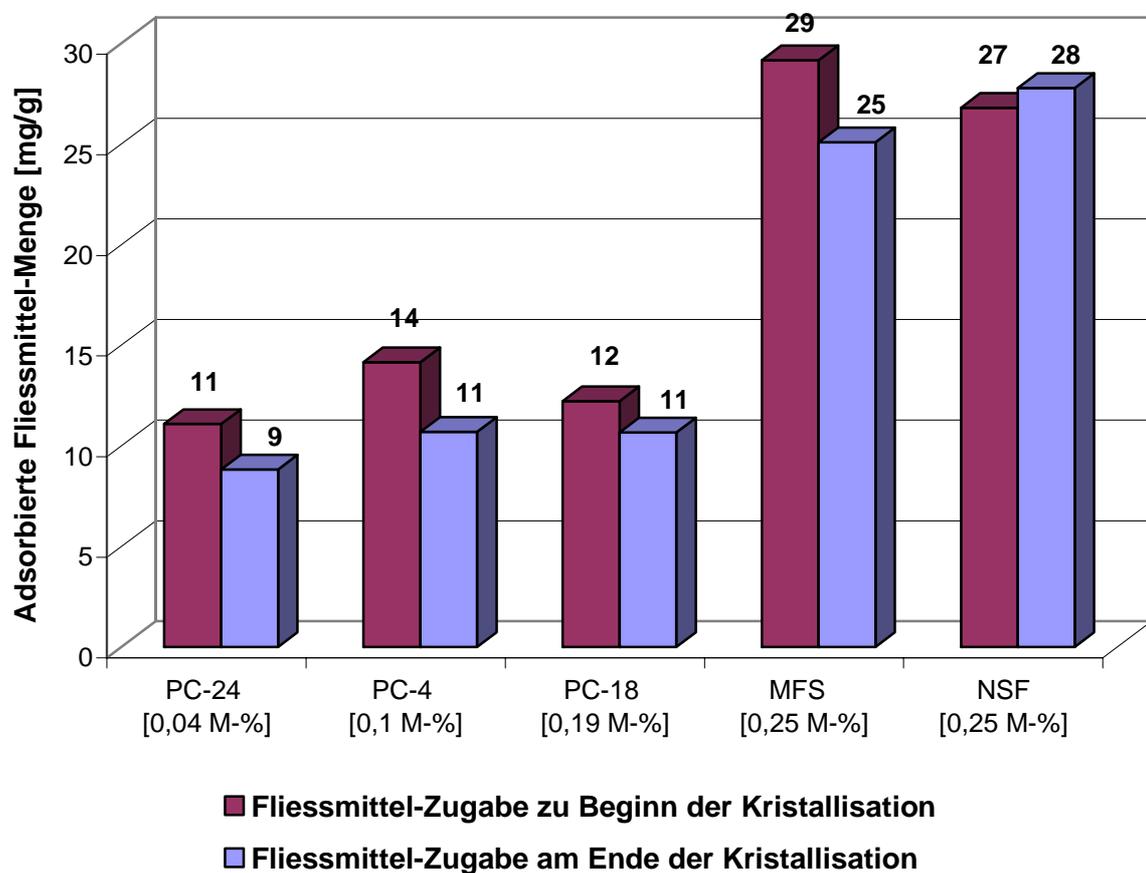


Abbildung 134: Adsorbierte Fließmittelmenge an synthetisiertem Monosulfat

Fließmittel [Dosierung]	Zugabezeitpunkt	adsorbierte Fließmittel-Menge [mg/g]	Adsorptionsrate [M-%]
PC-24 [0,04 M-%]	Kristallisationsbeginn	11	29 %
	Kristallisationsende	9	23 %
PC-4 [0,1 M-%]	Kristallisationsbeginn	14	13 %
	Kristallisationsende	11	11%
PC-18 [0,19 M-%]	Kristallisationsbeginn	12	6 %
	Kristallisationsende	11	6 %
MFS [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	29	12 %
	Kristallisationsende	25	10 %
NSF [0,25 M-%]	Kristallisationsbeginn	27	11 %
	Kristallisationsende	28	11 %

Tabelle 54: Fließmitteladsorption an synthetisiertem Monosulfat

5.5.6. Adsorption an Portlandit und Gips

Während der frühen Zementhydratation bilden sich neben Ettringit, Syngenit und Monosulfat noch Portlandit und Gips als Hydratphasen. Aus diesem Grund wurden die beiden letztgenannten Phasen in die Untersuchungen mit einbezogen.

Adsorptionsuntersuchungen an Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Fa. Merck) und Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Fa. Merck) zeigten bei allen Polymeren (PC-24, PC-4, PC-18, MFS, NSF) keine nennenswerten Adsorptionsraten [122]. Die verwendeten Wasser-Bindemittel-Werte (w/b) lagen für Portlandit bei 167 und für Gips bei 100. Sowohl Portlandit als auch Gips besitzen negative Zetapotentiale (vgl. Tabelle 55). Eine Adsorption von anionischen Fließmitteln auf diesen negativ geladenen Hydratphasen ist somit praktisch unmöglich. Dieses Ergebnis bestätigt den generellen Wert von Zeta-Potentialmessungen zur Vorhersage des Adsorptionsverhaltens von Fließmitteln auf einer Hydratphase.

Hydratphase	Zetapotential [mV]
Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	-4,40
Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-0,06

Tabelle 55: Zeta-Potentiale von Portlandit und Gips

5.5.7. Zusammenfassung

Die Adsorptionsuntersuchungen an verschiedenen Zementen zeigen eine Abhängigkeit der Adsorptionsrate der einzelnen Fließmittel von ihrer Ladungsdichte. Je höher diese ist, desto höher die adsorbierte Fließmittel-Menge.

Außerdem ist bei den Adsorptionswerten eine Abhängigkeit vom C_3A / C_4AF -Gehalt der Zemente festzustellen. Hohe C_3A / C_4AF -Gehalte bedingen höhere adsorbierte Fließmittelmengen. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf den starken Einfluss des Ettringits auf das Adsorptionsverhalten der Fließmittel. Ettringit wird aus C_3A und C_4AF im Zement gebildet. Die unterschiedlichen Zetapotentiale der verwendeten Zemente erklären sich durch den unterschiedlichen C_3A / C_4AF -Gehalt im Zement. Das Zeta-Potential eines Zements ist ein Indikator für seine Fähigkeit, Fließmittel zu adsorbieren.

Basierend auf den Ergebnissen der Adsorptionsuntersuchungen mit verschiedenen Zementen wurden Adsorptionsmessungen an den synthetisch hergestellten frühen Hydratphasen Ettringit, Syngenit, Monosulfat, Portlandit und Gips durchgeführt.

Ettringitkristalle sind polysynthetisch verzwilligt und zeigen faserartigen Aufbau mit Hohlräumen und Klüften. Bei Kristallisation aus Lösung variieren die Kristallgrößen zwischen 1 - 10 μm in der Länge und 200 – 800 nm im Durchmesser. Die Kristallgrößen von Ettringit, kristallisiert aus Suspension, betragen zwischen 0,3 μm – 3 μm in der Länge und 60 – 300 nm im Durchmesser.

Wie bei den Zementen hängt auch bei den reinen Hydratphasen die Adsorption von der Ladungsdichte der Fließmittel und vom Zetapotential ab. Ettringit ist die Hydratphase mit dem am stärksten positiven Zeta-Potential. Diese Hydratphase adsorbiert deshalb bei weitem die höchste Fließmittelmenge. Monosulfat hat ein weniger stark positives Zeta-Potential und somit niedrigere Adsorptionswerte. An Syngenit adsorbiert nur noch eine geringe Menge an Fließmittel, da sein Zeta-Potential kaum mehr positiv ist. Portlandit und Gips spielen für die Adsorption der Fließmittel praktisch keine Rolle mehr, was durch ihr negatives Zeta-Potential erklärt wird.

Die Adsorptionsuntersuchungen an Ettringit wurden auch bei unterschiedlichen Zugabezeitpunkten der Fließmittel durchgeführt (Beginn und Ende der Ettringitkristallisation). Dabei ergab sich nur bei den Polykondensaten ein erheblicher Unterschied in den Adsorptionsraten je nach Zugabezeitpunkt. Die Adsorptionsrate bei Zugabe zu Beginn der Ettringitkristallisation ist deutlich höher als bei Zugabe zum Ende der Kristallisation. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Polykondensate bei Zugabe zum Kristallisationsbeginn neben einer reinen Adsorption auch eine Intercalation erfahren.

Intercalation ist nur bei Anwesenheit der Fließmittelmoleküle während der Kristallisation möglich. Der Gesamtverbrauch an Fließmittel durch Adsorption und Intercalation muss in diesem Fall größer sein als bei Zugabe zu bereits gebildeten Ettringitkristallen. Neben der Intercalation könnte auch Adsorption an der „inneren“ Oberfläche der Ettringitkristalle ein Grund für die erhöhten Gesamtadsorptionswerte sein.

5.6. Adsorptionsisothermen der Fließmittel

5.6.1. Adsorptionsisotherme an Zement

Die Adsorptionsisothermen beschreiben das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Fließmittels im Porenwasser und der Oberfläche einer festen Phase (Zement, Hydratphasen). In dieser Arbeit wurden die Adsorptionsisothermen aller Fließmittel bestimmt, um ein besseres Verständnis ihrer Verflüssigungswirkung im Zementleim zu erhalten. Die Fließmittelkonzentrationen wurden dabei in einem Bereich von 0 bis 10 M-% variiert. Die teilweise sehr hohen Dosierungen wurden bewusst gewählt, um die Grenzen der Besetzung einer Zementkornoberfläche mit Fließmittel zu ermitteln. Fließmittel enthalten anionische COO^- - oder SO_3^- -Gruppen, die über elektrostatische Anziehungskräfte mit positiven Teilladungen der Zementkornoberfläche bzw. der frühen Hydratphasen interagieren. Die Stabilisierung des adsorbierten Zustands wird bei den Polycarboxylaten zusätzlich durch einen entropischen Effekt bewirkt [123]. Polycarboxylate mit Seitenketten sind in der Lage, molekulare Verbände wie z.B. Mizellen auszubilden. Bei Polycarboxylaten ist daher die Bildung mehrerer Adsorptionsschichten grundsätzlich in Erwägung zu ziehen.

5.6.1.1. Adsorptionsisothermen der Polykondensate an Zement

In Abbildung 135 sind die Adsorptionsisothermen von MFS- und NSF-Polykondensaten an Tiefbohrzement dargestellt. Hierbei wurden die Fließmittel über einen weiten Dosierungsbereich dem Zementleim zugegeben und die Adsorptionsraten mittels TOC bestimmt.

Die beiden Polykondensate zeigen über den gesamten Konzentrationsbereich gleiches Adsorptionsverhalten. Der Verlauf der Isothermen entspricht einer LANGMUIR-Isotherme (vgl. 3.2.3.1). Bei diesen liegt nur eine monomolekulare Belegung der Oberfläche mit

Fliessmittelmolekülen vor. Bei niedrigen Fliessmittelkonzentrationen steigt die Menge an adsorbiertem Fliessmittel linear an. Ab einer Sättigungskonzentration von 0,4 M-% Fliessmittel (dies entspricht einer adsorbierten Fliessmittelmenge von ca. 2,2 mg/g Zement) münden die Isothermen in eine horizontale Asymptote ein. Dieser Grenzwert entspricht einer vollständigen monomolekularen Belegung der besetzungsfähigen Oberfläche. Die Adsorptionsisothermen wurden für Konzentrationen bis 10 M-% Fliessmittel fortgeführt. Es kam jedoch zu keiner nennenswerten Steigerung der Adsorptionswerte mehr. Eine Erhöhung der Fliessmitteldosierung über die Sättigungsbelegung bei 0,4 M-% Dosierung würde zu keiner Verbesserung der Fliesswirkung mehr führen, da ab dieser Konzentration bereits alle Adsorptionsflächen der Zementkornoberfläche bzw. der frühen Hydratphasen besetzt sind. Die Adsorptionsisothermen vom LANGMUIR-Typ weisen daraufhin, dass der Wirkmechanismus der Polykondensate rein elektrostatisch ist.

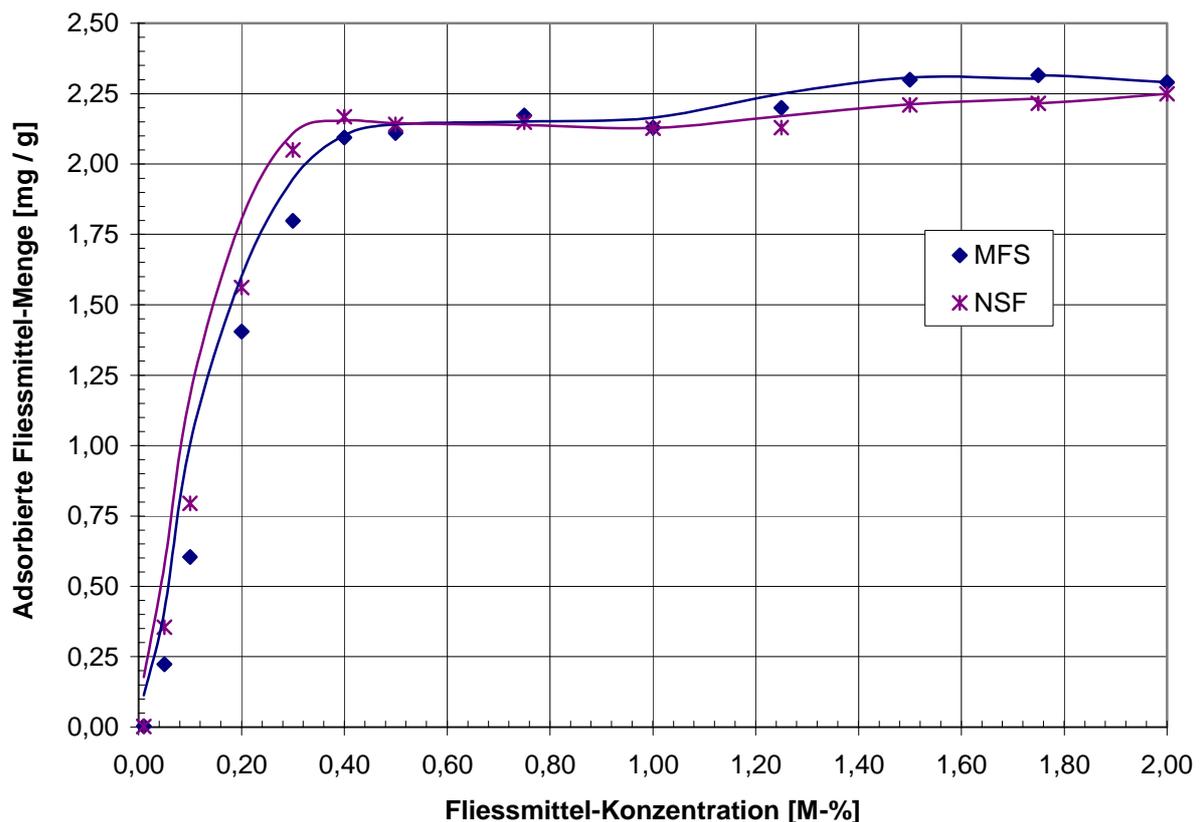


Abbildung 135: Adsorptionsisothermen von Polykondensaten an API CLASS G-Zement

5.6.1.2. *Adsorptionsisotherme der Polycarboxylate an Zement*

In Abbildung 136 sind die Adsorptionsisothermen der Polycarboxylate an API Class G-Zement für einen Konzentrationsbereich bis 2 M-% dargestellt. Die Sättigungsbelegung wird hier bereits bei niedrigen Dosierungen erreicht. Erwartungsgemäß zeigt PC-24 deutlich höhere adsorbierte Mengen als PC-4 und PC-18. Dieser Effekt ist durch die höhere anionische Ladungsdichte von PC-24 zu erklären. Die Sättigungsbelegung wird bei unterschiedlicher Dosierung der drei Polycarboxylate erreicht. PC-24 und PC-4 erreichen sie bei Dosierungen von 0,5 M-%, PC-18 schon bei 0,3 M-%. PC-24 und PC-4 haben eine niedrigere Seitenkettendichte als PC-18, in welchem die Hauptkette sterisch stärker abgeschirmt ist. Daher können von diesem Polycarboxylat weniger Moleküle auf einer bestimmten Oberfläche adsorbieren. Bei den Polycarboxylaten (PC-4 und PC-18) ist bei höheren Konzentrationen ein weiterer Anstieg der adsorbierten Menge zu verzeichnen. Dies ist ein erster Hinweis auf eine Mehrschichtadsorption nach dem BRUNAUER-EMMETT-TELLER Modell. Aus diesem Grund wurden die Adsorptionsisothermen bis zu einer Fließmitteldosierung von 10 M-% bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 137 dargestellt. Im Falle von PC-24 und PC-4 sind zwei und bei PC-18 drei Adsorptionsschichten zu finden. Ein Modell für den Aufbau der Mehrschichten auf der Zementkornoberfläche wird in Abbildung 138 vorgeschlagen. Die erste Adsorptionsschicht entsteht durch die Wechselwirkung der negativ geladenen Carboxylgruppen mit den positiven Oberflächenladungen des Zementkorns bzw. der frühen Hydratphasen. Diese Wechselwirkung ist rein elektrostatischer Natur. Die Ausbildung einer zweiten Adsorptionsschicht bei steigender Fließmitteldosierung ist durch einen elektrostatischen Adsorptionsmechanismus nicht zu erklären. Als Triebkraft der zweiten Adsorptionsschicht werden Wechselwirkungen der hydrophoben Seitenketten untereinander angenommen [124]. Diese aggregieren mizellenförmig. Mit Bildung der zweiten Adsorptionsschicht wird das Zetapotential des Zementleims weiter negativ. Dadurch besteht die Möglichkeit für freie, im Porenwasser vorhandene Kationen (meist Ca^{2+}), an der Oberfläche der zweiten Adsorptionsschicht zu adsorbieren und eine zweite elektrochemische Doppelschicht zu bilden. Sie ermöglicht die Bildung einer dritten Adsorptionsschicht. Die Ausbildung einer dritten Adsorptionsschicht wird primär von der Stabilität der zweiten Schicht und damit von der Wechselwirkung der Seitenketten bestimmt. Diese ist besonders bei Polycarboxylaten mit höherer Seitenkettendichte ausgeprägt. Die dritte Adsorptionsschicht tritt deshalb nur bei PC-18 auf, nicht jedoch bei PC-24 und PC-4.

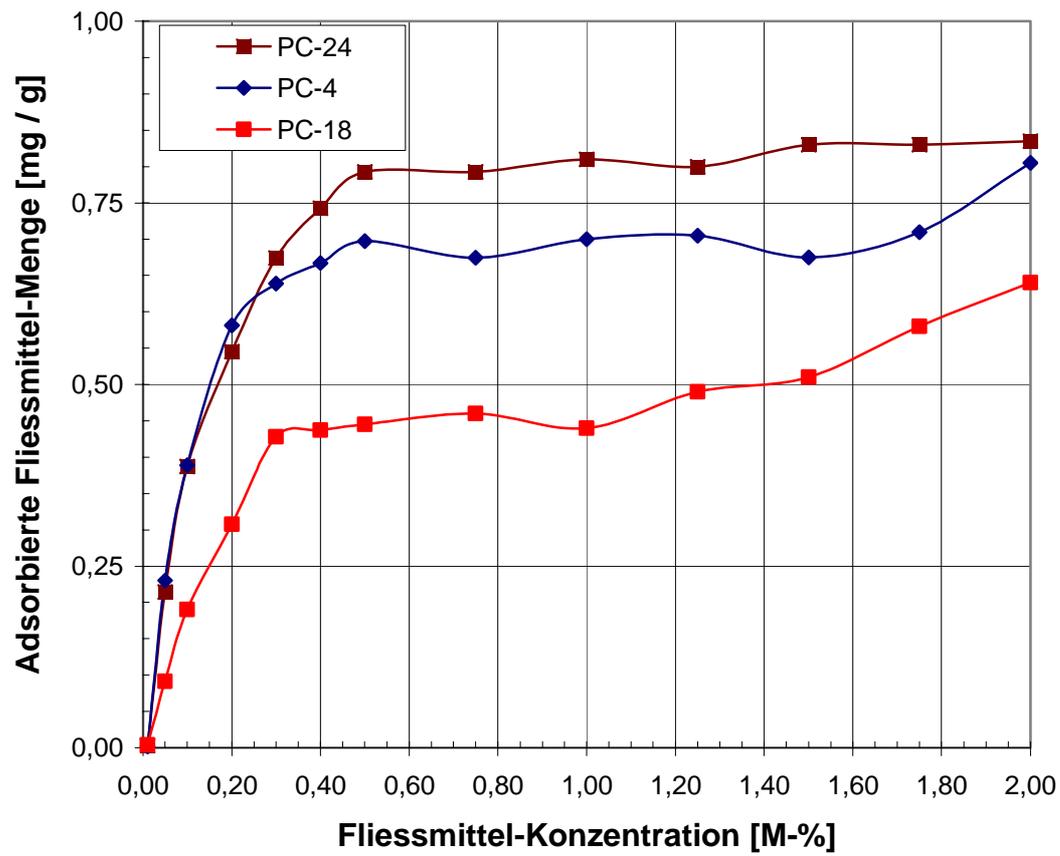


Abbildung 136: Adsorptionsisothermen von Polycarboxylaten an API CLASS G Zement (Konzentrationsbereich bis 2 M-%)

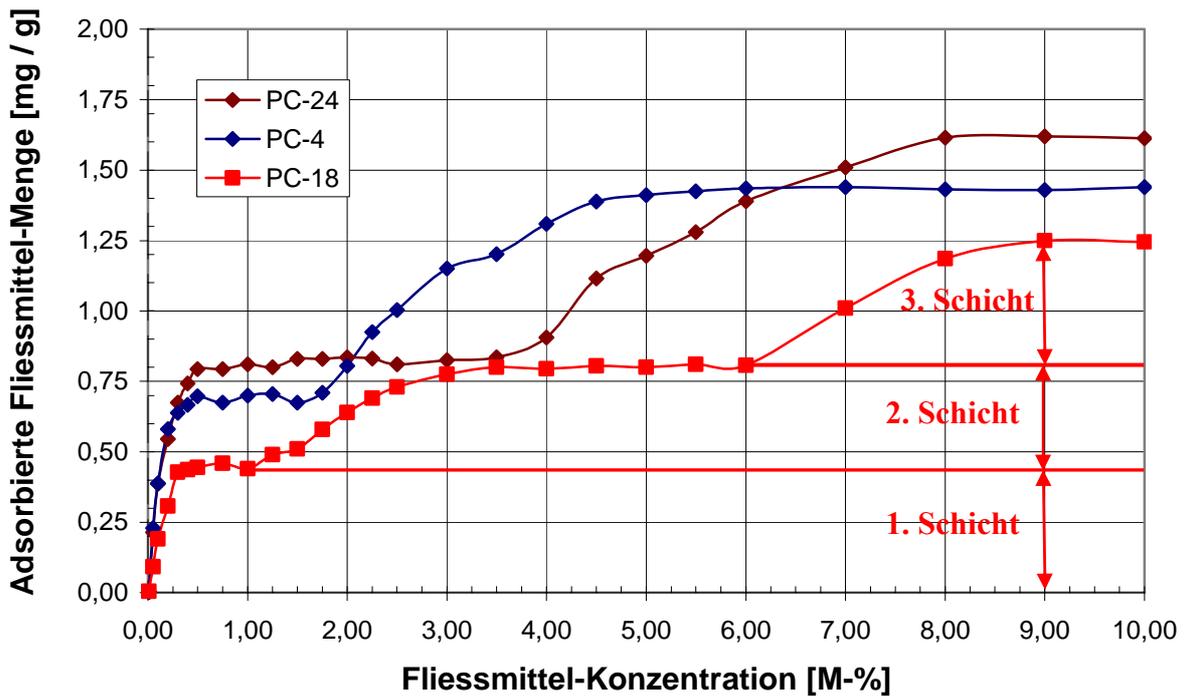


Abbildung 137: Adsorptionsisothermen von Polycarboxylaten an API CLASS G-Zement (Konzentrationsbereich 0-10 M-%)

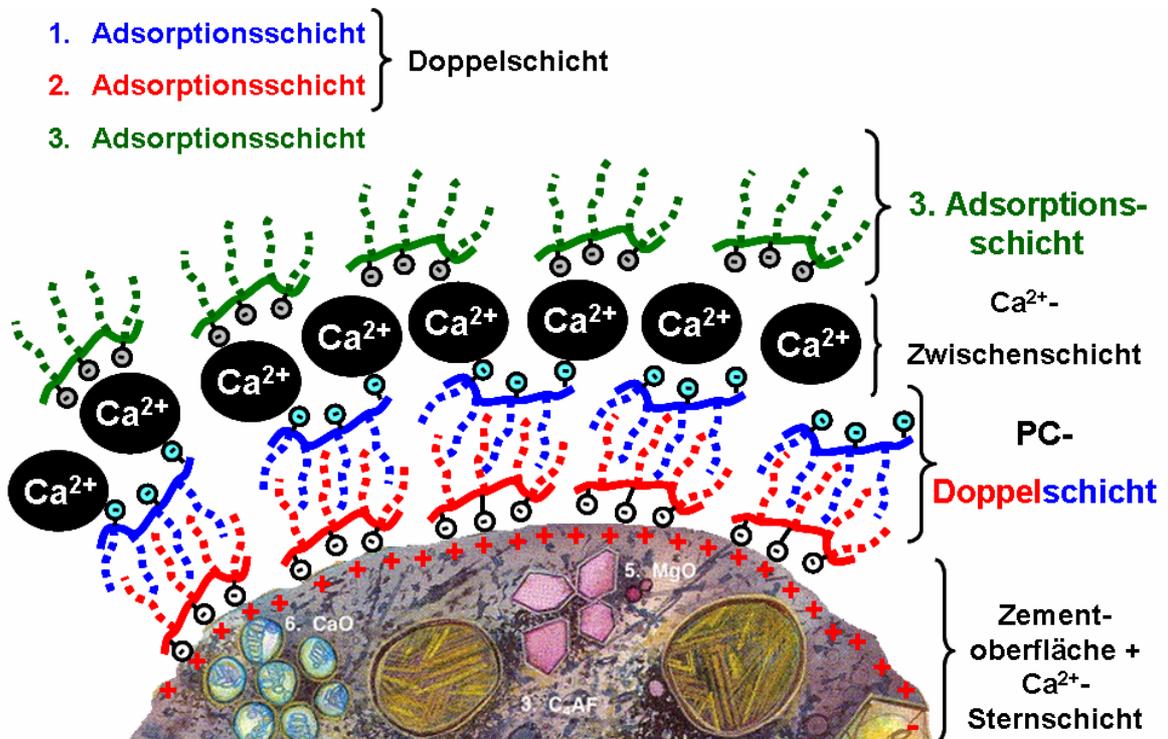


Abbildung 138: Modell zur Mehrschichtadsorption von Polycarboxylaten auf einer Zementkornoberfläche (z.B. PC-18)

5.6.2. Adsorptionsisothermen an synthetisiertem Ettringit

5.6.2.1. Adsorptionsisothermen von Polykondensaten an Ettringit

Die Adsorptionsisothermen von Polykondensaten an Ettringit (hergestellt aus Suspension) sind vom LANGMUIR-Typ (Abbildung 139). Ähnlich wie am Zement ist von einer Monoschicht-Belegung auszugehen. Allerdings liegen die Werte der Sättigungsbelegung mit 45 bis 55 mg Polykondensat / g Ettringit wesentlich höher als beim Zement mit 2,2 bis 2,3 mg Polykondensat / g Zement. Ettringit ist somit eine Hydratphase, an der Polykondensatmoleküle außerordentlich stark adsorbieren. Dies wird zum einen durch das stärker positive Zetapotential des Ettringits (+ 4,15 mV) im Vergleich zum API Class G Zement (+ 0,305 mV) erklärt, zum anderen weist der Ettringit eine deutlich höhere Gesamt-BET-Oberfläche auf. Er besitzt über Hohlräume im Kristall eine „innere“ Oberfläche, die ebenfalls mit Fließmittel belegt werden kann. Beide Eigenschaften führen zu einer im Vergleich zum Zement erhöhten Adsorption an Ettringit.

Die Adsorptionsisotherme bestätigt erneut, dass Polykondensat-Fließmittel nicht gleichmäßig auf der Zementkornoberfläche adsorbieren, sondern in sehr starkem Maß auf der Oberfläche des sich bildenden Ettringits.

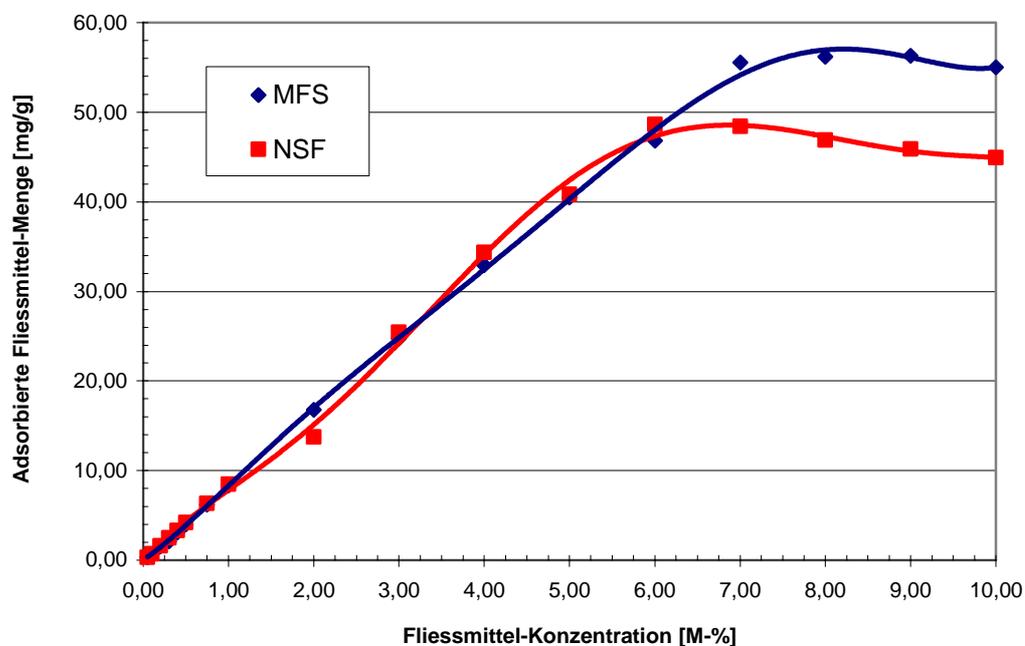


Abbildung 139: Adsorptionsisothermen der Polykondensate an Ettringit, kristallisiert aus Suspension

5.6.2.2. Adsorptionsisothermen von Polycarboxylaten an Ettringit

Die Adsorptionsisothermen von Polycarboxylaten an Ettringit zeigen ebenfalls einen ähnlichen Verlauf wie beim Zement (Abbildung 140). Die Fließmittel PC-24 und PC-4 weisen wiederum zwei Schichten an adsorbierten Fließmitteln auf, während beim Fließmittel PC-18 wie beim Zement eine dritte Schicht erkennbar ist. Die adsorbierten Mengen an Polycarboxylat sind am Ettringit jedoch mindestens um den Faktor 10 höher. Dies unterstreicht, dass Ettringit bei weitem die Hauptmenge an zugegebenem Fließmittel aufnimmt. Der übrige Teil der Zementkornoberfläche ist nur gering oder überhaupt nicht mit Fließmittelmolekülen besetzt.

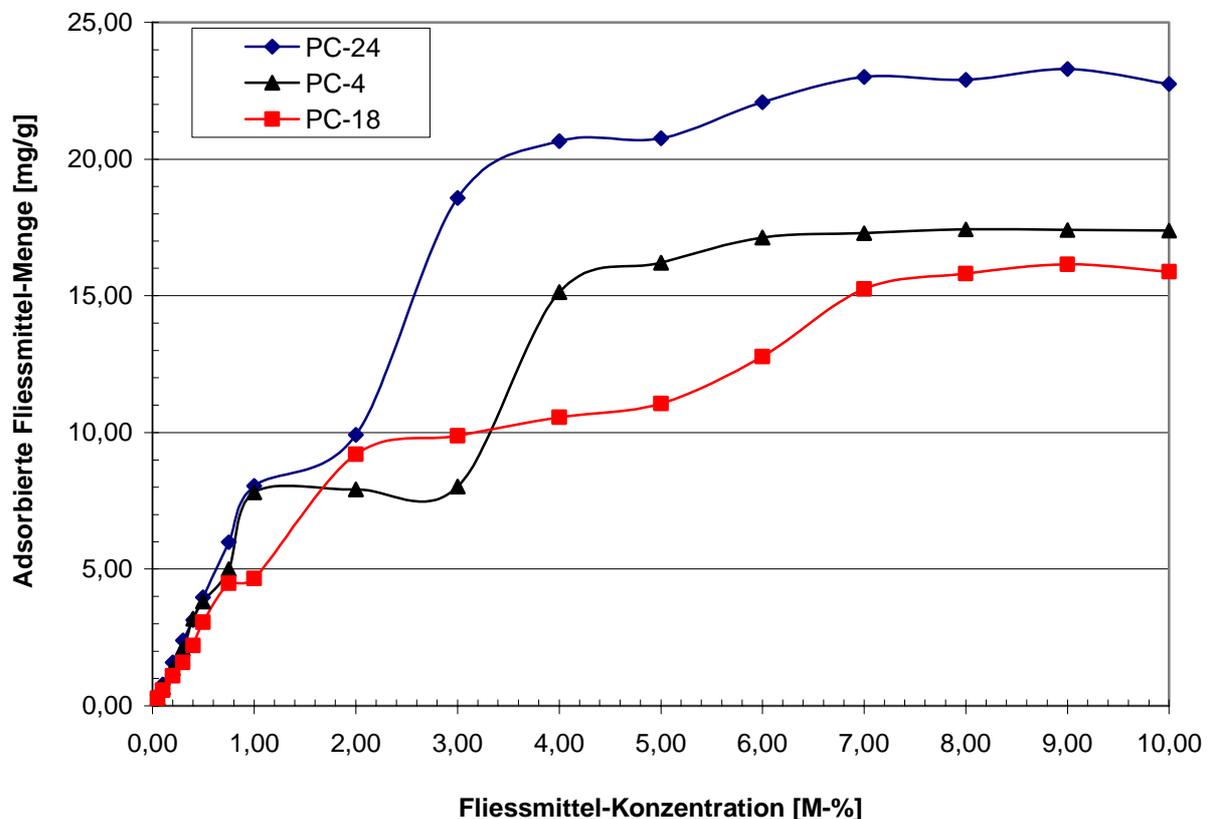


Abbildung 140: Adsorptionsisothermen der Polycarboxylate an Ettringit, kristallisiert aus Suspension

5.6.3. Zusammenfassung

Die Adsorptionsisothermen von Polykondensaten und Polycarboxylaten zeigen charakteristische Unterschiede. Bei Polykondensaten verlaufen die Adsorptionsisothermen

nach LANGMUIR. Demnach findet nur eine monomolekulare Belegung der Oberfläche statt. Polycarboxylate hingegen bilden Mehrfachsichten an adsorbierten Fließmittelmolekülen aus. Die Zahl der Schichten wächst mit zunehmender Seitenkettendichte.

Die Adsorptionsisothermen aller Fließmittel am Ettringit entsprechen in ihrem Verlauf vollkommen den Ergebnissen am Zement. Allerdings adsorbiert am Ettringit mindestens die 10-fache Menge an Fließmittelmolekülen. Fließmittel besetzen demnach die Zementkornoberfläche nicht gleichmäßig, sondern adsorbieren fast ausschließlich am Ettringit und in geringem Maße an Monosulfat.

5.7. Untersuchungen zur Intercalation von Fließmitteln in Ettringit

Aufgrund der Unterschiede in der Adsorption von Polykondensat-Fließmitteln je nach Zugabezeitpunkt (vgl. 5.5.2 und 5.5.3) galt es nun zu klären, ob dieser Unterschied aufgrund von Intercalation oder durch die „innere“ Oberfläche des Ettringitkristalls bedingt ist. Bei Vorliegen einer Intercalation sollten sich die Röntgenreflexe und Gitterparameter in den Pulverdiffraktogrammen verändern.

5.7.1. XRD-Untersuchungen am System Ettringit – Fließmittel

System Ettringit – MFS-Harz:

In Abbildung 141 und Abbildung 142 sind die Röntgendiffraktogramme von Ettringit, kristallisiert in Anwesenheit und bei nachträglicher Zugabe des MFS-Polykondensates, dargestellt. Der Vergleich der XRD-Spektren zeigt keine Unterschiede in den Reflexen. Die beiden Spektren sind mit dem Diffraktogramm von reinem Ettringit (ohne Fließmittel) bis auf die Intensitäten völlig identisch (vgl. Abbildung 96). Unterschiedliche Intensitäten sind jedoch präparationsbedingt und entstehen aufgrund verschiedener Präparatdicken. Sie sind kein Hinweis auf Änderungen in den Gitterparametern. Aufgrund dieser Ergebnisse konnte kein Beweis dafür gefunden werden, dass neben der Adsorption auch eine Intercalation der MFS-Moleküle in die Kristallstruktur des Ettringits stattfand. Scheinbar begünstigen Oberflächeneffekte höhere Adsorptionsraten bei früher MFS-Zugabe. Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 5.8.1 anhand von ESEM-Aufnahmen näher verdeutlicht.

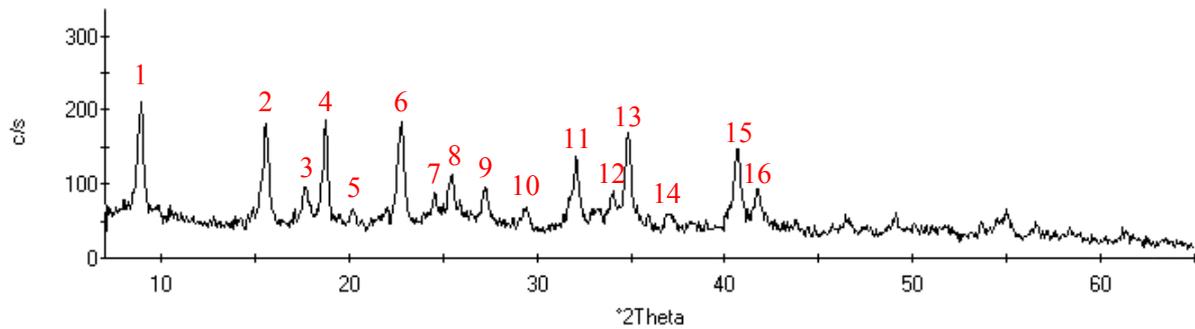


Abbildung 141: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei MFS-Zugabe zu Kristallisationsbeginn

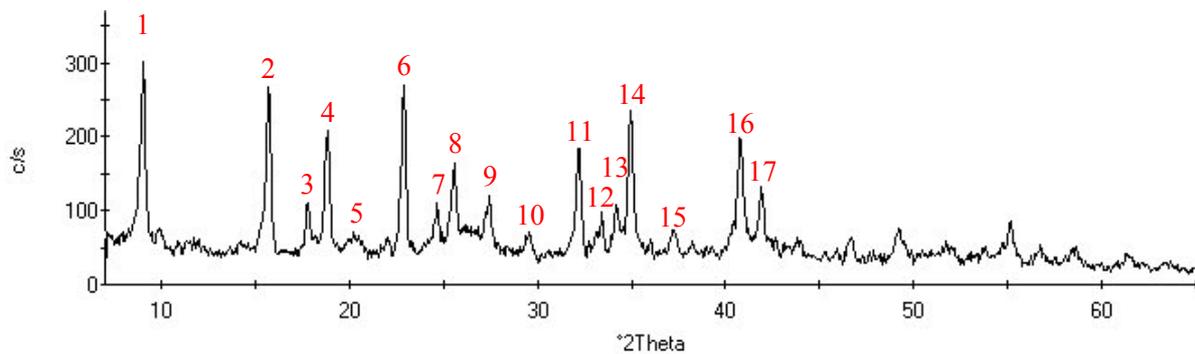


Abbildung 142: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei MFS-Zugabe nach Kristallisationsende

System Ettringit – NSF–Harz:

In der Literatur ist die Intercalation von NSF-Polykondensaten in lamellare Calciumaluminat-Hydratphasen beschrieben [4]. Dort werden für die Molmassen dieser Polymere nur wenige Tausend Daltons angegeben, was für die hier verwendeten NSF- und MFS-Fliessmittel nicht zutrifft. Unsere mittels Lichtstreuung und GPC vermessenen Polykondensate haben gewichtsmittlere Molmassen von 102950 bzw. 118800 g/mol. Die Gyrationradien betragen ca. 8 nm. Damit sind sie für eine Einlagerung zwischen den Säulen der Ettringitstruktur, deren Abstand nur 0,977 nm beträgt, bei weitem zu groß [42]. Die XRD-Spektren (Abbildung 143 und Abbildung 144) ergaben auch bei den NSF-Polykondensaten keinen Beweis für eine Intercalation in die Ettringitkristallstrukturen.

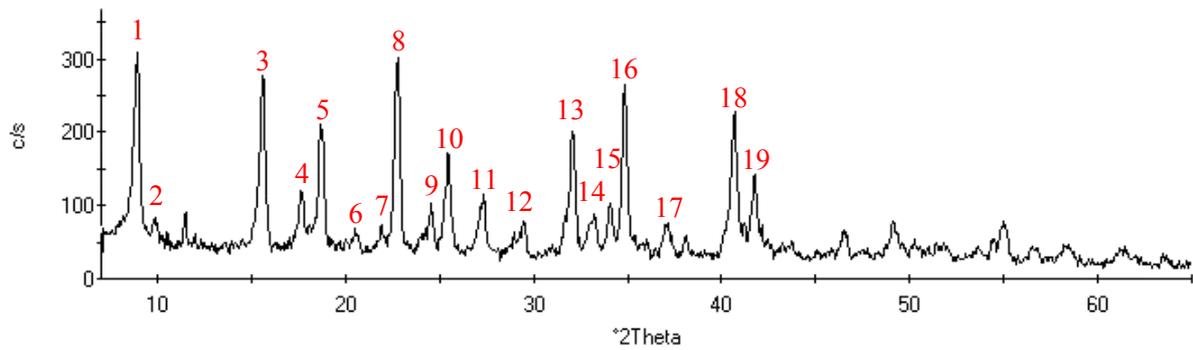


Abbildung 143: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei NSF-Zugabe zu Kristallisationsbeginn

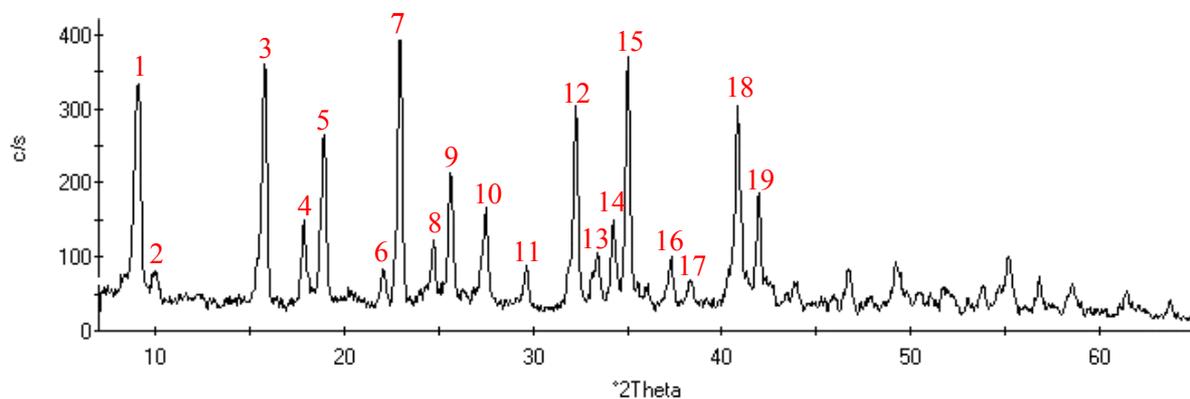


Abbildung 144: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei NSF-Zugabe nach Kristallisationsende

System Ettringit – PC-24:

Polycarboxylate zeigten bezüglich des Zugabezeitpunktes zum Ettringit keine signifikanten Unterschiede im Adsorptionsverhalten. Deshalb waren bei ihnen keine Intercalation und damit kein Unterschied in den XRD-Spektren zu erwarten. Die XRD-Spektren sind in Abbildung 145 und Abbildung 146 dargestellt. Die gemessenen Reflexe und Gitterparameter entsprechen erwartungsgemäß denen des reinen Ettringits. Die Intensitäten sind bei der Fließmittelzugabe zum Kristallisationsende etwas höher. Dies kann präparationsbedingt oder durch die etwas höhere Kristallinität der Probe erklärt werden, da der Kristall bei Abwesenheit von Fließmittel ungestörter wachsen kann. Eine Intercalation ist somit nicht erkennbar.

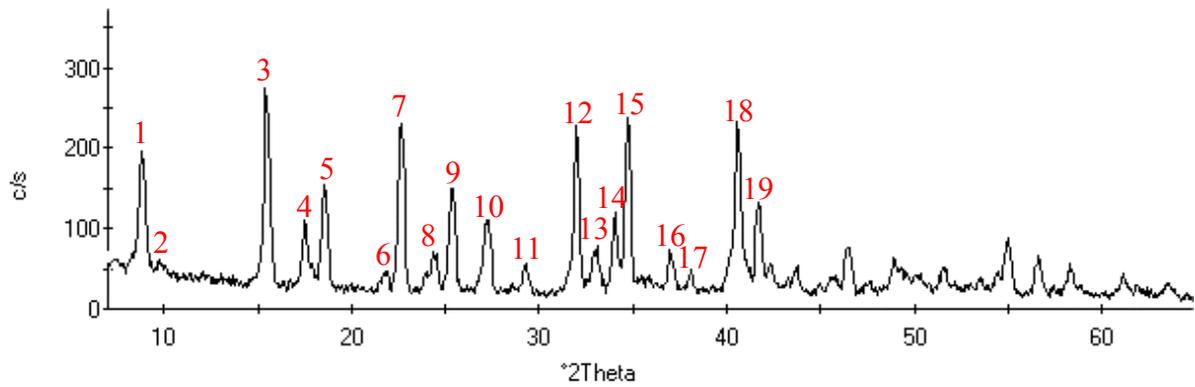


Abbildung 145: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei Zugabe von PC-24 zu Kristallisationsbeginn

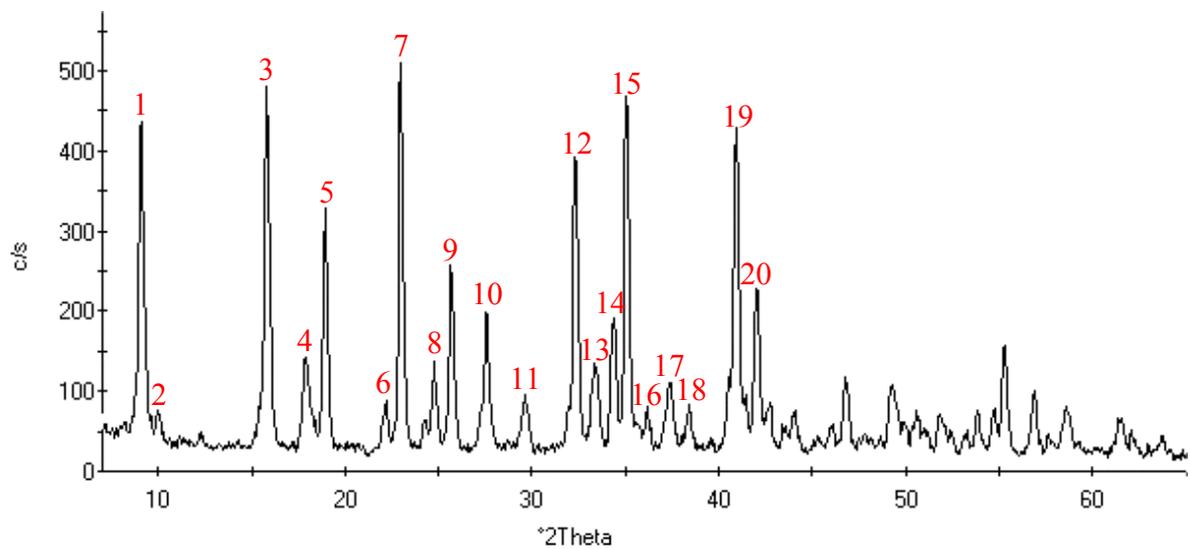


Abbildung 146: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei Zugabe von PC-24 nach Kristallisationsende

System Ettringit – PC-4:

Auch diese XRD-Spektren zeigen keine Unterschiede in den Reflexen und Gitterkonstanten im Vergleich zum reinen Ettringit. Eine Intercalation ist nicht erkennbar.

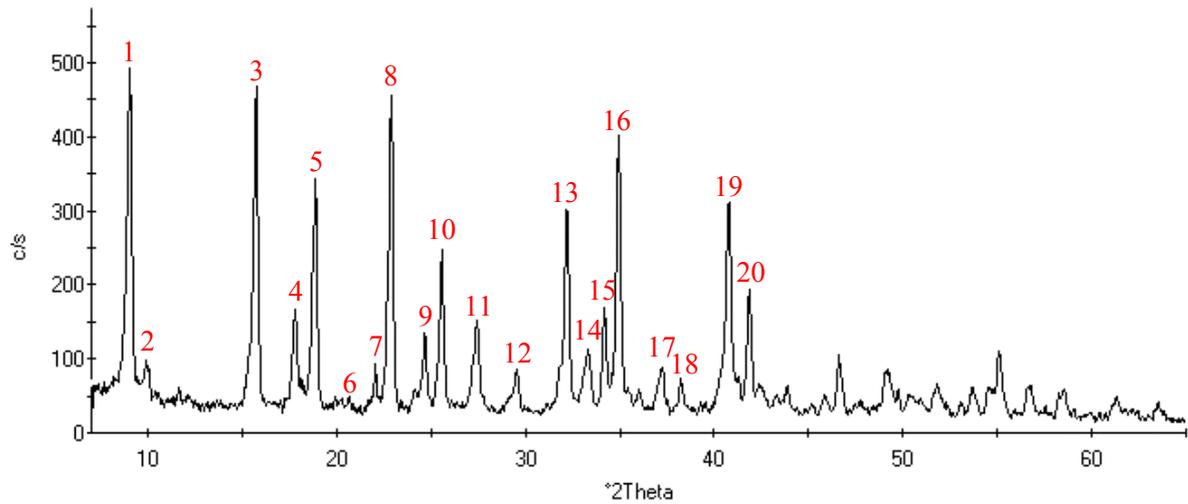


Abbildung 147: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei Zugabe von PC-4 zu Kristallisationsbeginn

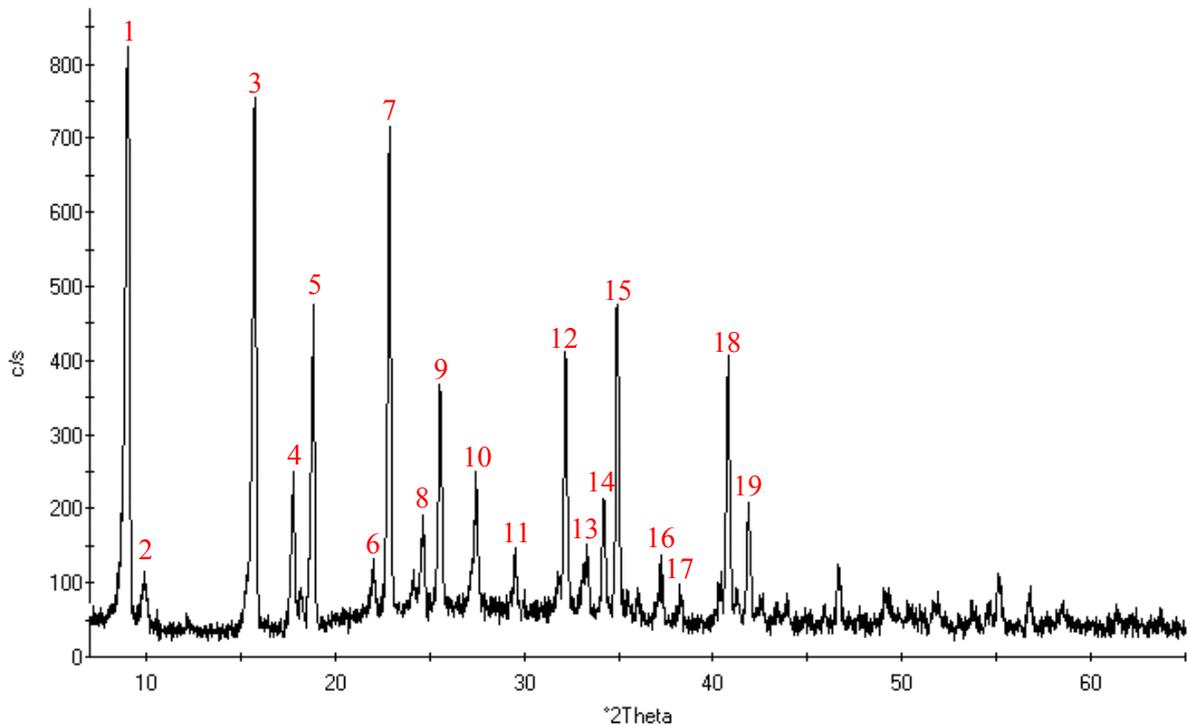


Abbildung 148: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei Zugabe von PC-4 nach Kristallisationsende

System Ettringit – PC-18:

Das System Ettringit – PC-18 verhält sich analog zu den vorher besprochenen Polycarboxylaten. Eine Intercalation ist aus den XRD-Spektren nicht ersichtlich.

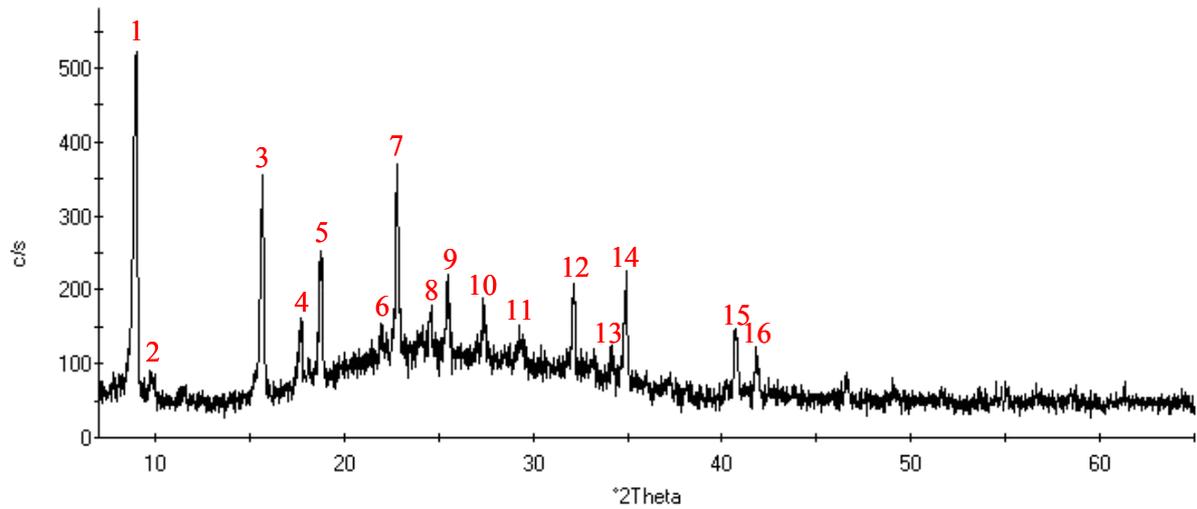


Abbildung 149: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei Zugabe von PC-18 zu Kristallisationsbeginn

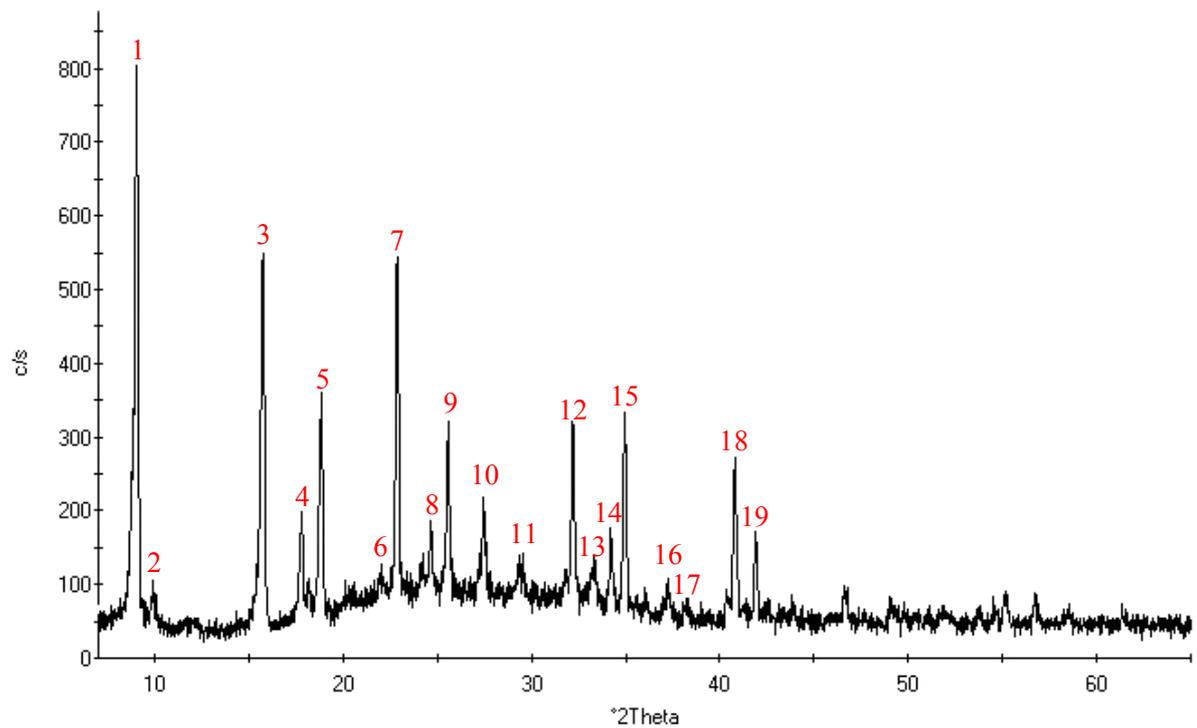


Abbildung 150: Röntgendiffraktogramm von Ettringit bei Zugabe von PC-18 nach Kristallisationsende

5.7.2. XRD-Untersuchungen am System Syngenit – Fließmittel

XRD-Untersuchungen verschiedener Syngenit-Fließmittel-Kombinationen ergaben keine Unterschiede in den Reflexen und Gitterparametern, verglichen mit dem Diffraktogramm von

reinem Syngenit (vgl. Tabelle 22). Weder die Anwesenheit von Fließmitteln noch der Zugabezeitpunkt hatten eine Auswirkung auf die Reflexe.

Diese Beobachtung ist exemplarisch am System Syngenit und PC-18 näher dargestellt (siehe Abbildung 151). Eine Einlagerung der Fließmittel in die Kristallstruktur des Syngenits liegt wegen fehlender Aufweitung der d-Werte bzw. Verschiebung der 2-Theta-Winkel nicht vor.

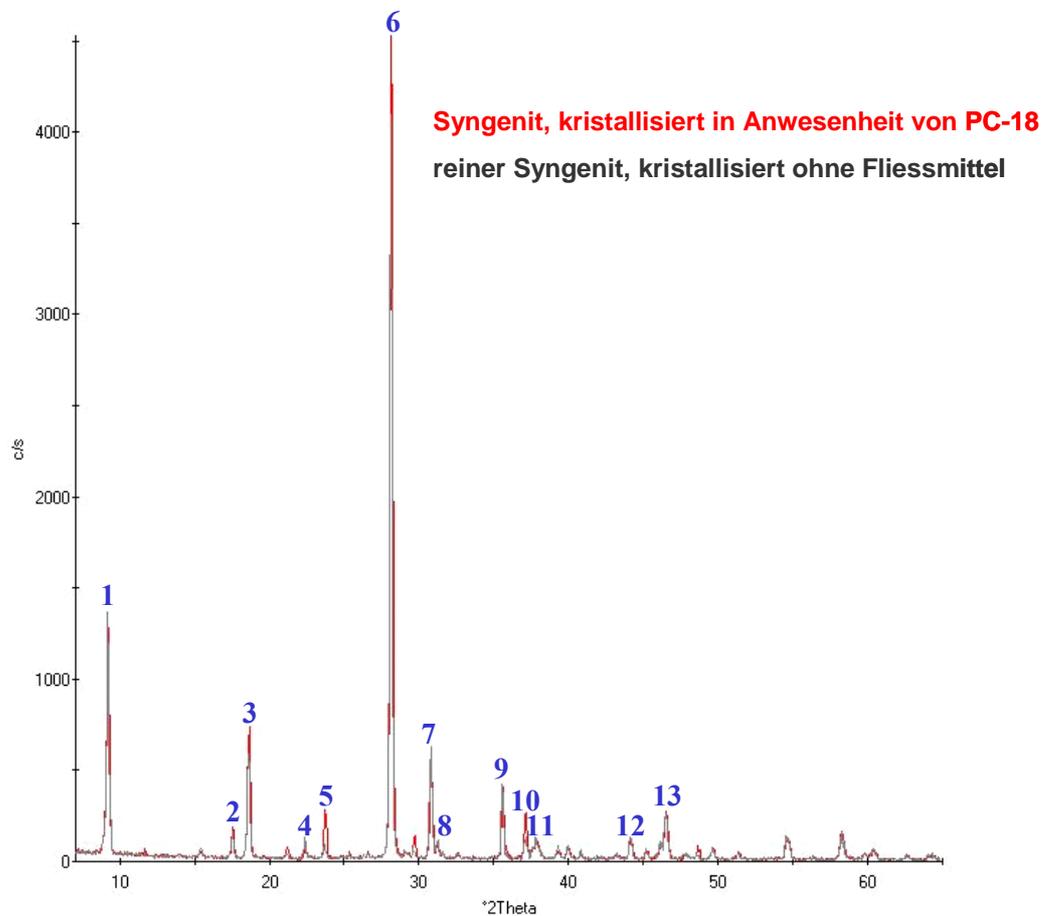


Abbildung 151: Röntgendiffraktogramm von Syngenit mit (rote Kurve) und ohne Zugabe von PC-18 (graue Kurve)

5.7.3. XRD-Untersuchungen am System Monosulfat – Fließmittel

Die Diffraktogramme des in Anwesenheit der Fließmittel kristallisierten Monosulfats (dreiwöchige Reaktionszeit) ergaben ebenfalls keine signifikanten Unterschiede in den Reflexen und Gitterparametern. Eine Intercalation ist somit nicht erkennbar. Abbildung 152 zeigt exemplarisch einen Vergleich der XRD-Spektren von reinem Monosulfat (blaue Kurve) und Monosulfat, kristallisiert in Anwesenheit von PC-18. Es ist kein Unterschied zwischen den beiden Diffraktogrammen erkennbar. Die anderen Fließmittel (PC-24, PC-4, MFS, NSF) verhalten sich analog.

Peaknummer	2 Θ - Winkel	d-Wert [\AA]	Peakzuordnung
1	9,190	9,826	Ettringit
2	10,000	8,845	Monosulfat
3	11,250	8,043	Gips
4	15,925	5,565	Ettringit
5	18,005	4,927	Monosulfat
6	19,050	4,659	Monosulfat
7	20,000	4,439	Monosulfat
8	22,225	3,999	Monosulfat
9	23,050	3,859	Ettringit
10	25,750	3,459	Ettringit
11	27,625	3,302	Ettringit
12	29,523	3,026	Monosulfat

Tabelle 56: Signale im Röntgendiffraktogramm von Monosulfat, kristallisiert in Anwesenheit von PC-18 (dreiwöchige Reaktionszeit)

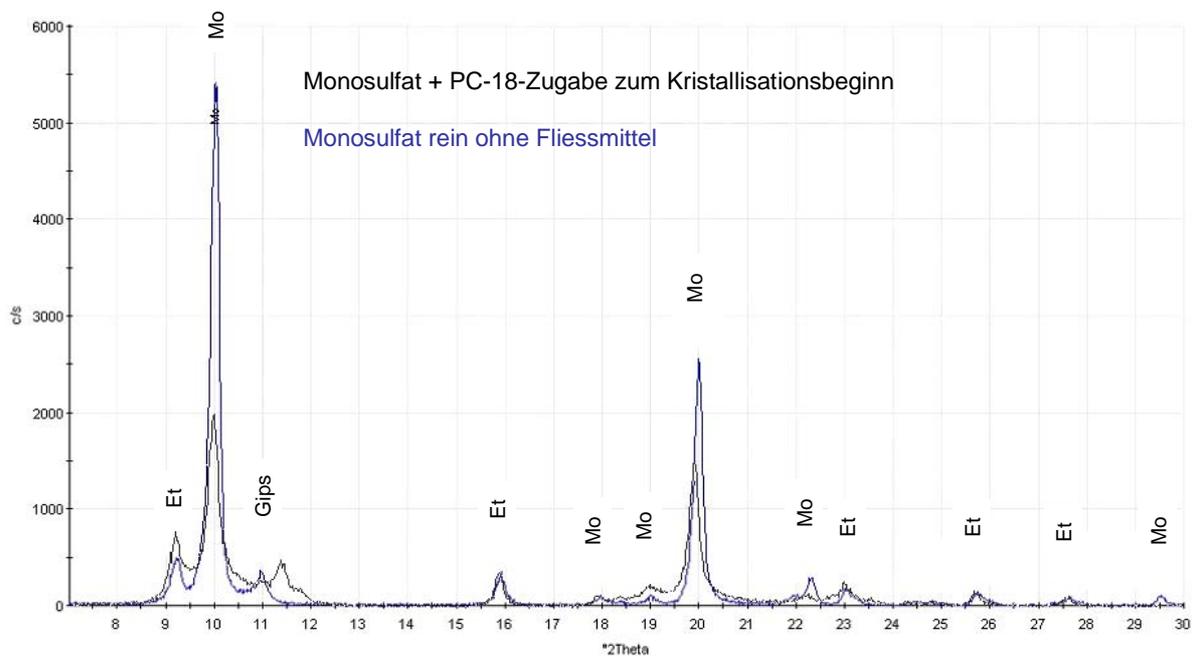


Abbildung 152: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von reinem Monosulfat und Monosulfat, kristallisiert unter Zugabe von PC-18 (jeweils dreiwöchige Reaktionszeit)

5.8. Einfluss der Fließmittel auf Kristallwachstum und –morphologie der frühen Hydratphasen

Über den Einfluss einer Vielzahl chemischer Verbindungen auf die Kristallisation von Ettringit wurde erst kürzlich ausführlich in der Literatur berichtet [46]. Unter anderem wurden Verzögerer und Lignosulfonat-basierte Verflüssiger getestet. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss Polykondensat- und Polycarboxylat-basierter Fließmittel auf Kristallkeimbildung, Wachstum, Morphologie und Stabilität von Ettringit untersucht.

5.8.1. ESEM-Untersuchungen an synthetisiertem Ettringit

Wie bereits gezeigt, adsorbieren Fließmittel in besonders hohem Maße auf Ettringit. Es ist deshalb zu prüfen, ob Kristallkeimbildung, -wachstum, -größe und die Menge an gebildetem Ettringit durch adsorbierte Fließmittel beeinflusst wird. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden die in Gegenwart verschiedener Fließmittel erhaltenen Ettringitkristallite mittels ESEM-Mikroskopie untersucht.

5.8.1.1. Einfluss der Polykondensate

Abbildung 153 zeigt Ettringit-Kristalle, gebildet in Suspension bei Anwesenheit von MFS-Polykondensat von Beginn der Kristallisation an. Abbildung 154 zeigt Ettringit-Kristalle, die ohne Fließmittel kristallisierten und zu denen nach einer zweistündigen Kristallisationszeit MFS-Harz zugegeben wurde. In diesem Fall kann das Fließmittel die Vorgänge bei der Kristallisation nicht beeinflussen. Abbildung 95 zeigt Ettringitkristalle, die zwei Stunden aus Suspension kristallisierten und denen auch nachträglich kein Fließmittel zugesetzt wurde. Der Vergleich der ESEM-Aufnahmen zeigt, dass bei anfänglicher Fließmittelzugabe das Wachstum der Ettringitkristalle stark gehemmt ist. Die Kristalle sind bei Fließmittelzugabe nach der Kristallisation deutlich größer. Eine Übersicht zum Verhältnis Länge zu Durchmesser der Ettringitkristalle, entstanden unter dem Einfluss verschiedener Fließmittel, gibt Tabelle 57.

Fließmittel	Zugabe zum Kristallisationsbeginn			Zugabe zum Kristallisationsende		
	Länge [nm]	Durchmesser [nm]	L/D-Verhältnis	Länge [nm]	Durchmesser [nm]	L/D-Verhältnis
MFS	150 – 900	50 – 100	3,0 – 9,0	1000 – 3000	100 – 200	10,0 – 15,0
NSF	100 – 700	50 – 100	2,0 – 7,0	900 – 2700	50 – 100	18,0 – 27,0
PC-24	100 – 2000	100 – 300	1,0 – 6,7	500 – 6000	100 – 400	5,0 – 15,0
PC-4	200 – 2000	50 – 200	4,0 – 10,0	400 – 4200	100 – 400	4,0 – 10,5
PC-18	300 – 2500	100 – 400	3,0 – 6,3	300 – 2500	100 – 300	3,0 – 8,3
ohne Fließmittel	1000 – 10000	200 – 800	5,0 – 12,5	-	-	-

Tabelle 57: Längen- / Durchmesser-Verhältnis der Ettringitkristalle zu verschiedenen Zugabezeitpunkten der Fließmittel an synthetisiertem Ettringit, hergestellt aus Suspension



Abbildung 153: Ettringit, kristallisiert in Anwesenheit von MFS-Harz (ESEM-Aufnahme, 8000x)



Abbildung 154: Ettringit, kristallisiert bei Abwesenheit von MFS-Harz (ESEM-Aufnahme, 8000x)

Das NSF-Harz zeigt wie das MFS-Harz einen starken Einfluss auf das Kristallwachstum, wenn es zum Beginn der Ettringitkristallisation zugegeben wird (Abbildung 155). Es entstehen wesentlich kleinere Kristalle. Die Länge der Ettringitkristalle liegt bei Anwesenheit von Polykondensaten zwischen 100 und 900 nm und die Durchmesser zwischen 50-100 nm (Tabelle 57). Bei Kristallisation in Abwesenheit von Fließmittel (Abbildung 95) und bei Fließmittelzugabe nach beendeter Kristallisation (Abbildung 156) liegen die Längen zwischen 300 und 3000 nm und die Durchmesser zwischen 50 und 300 nm.

Die ESEM-Aufnahmen zeigen, dass Polykondensate bevorzugt das Längenwachstum der Ettringitkristalle hemmen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Fließmittel auf den Stirnflächen des frisch gebildeten Ettringitkeims stärker als auf den Seitenflächen adsorbieren.

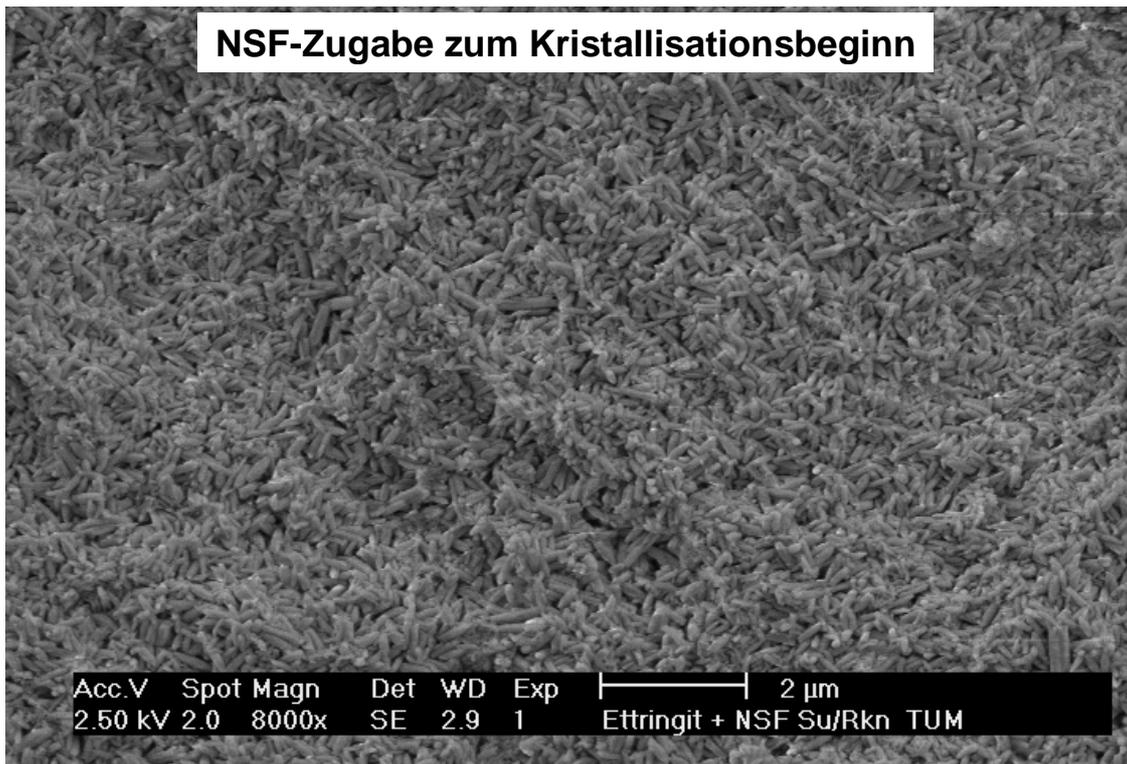


Abbildung 155: Ettringit, kristallisiert in Anwesenheit von NSF-Harz (ESEM-Aufnahme, 8000x)

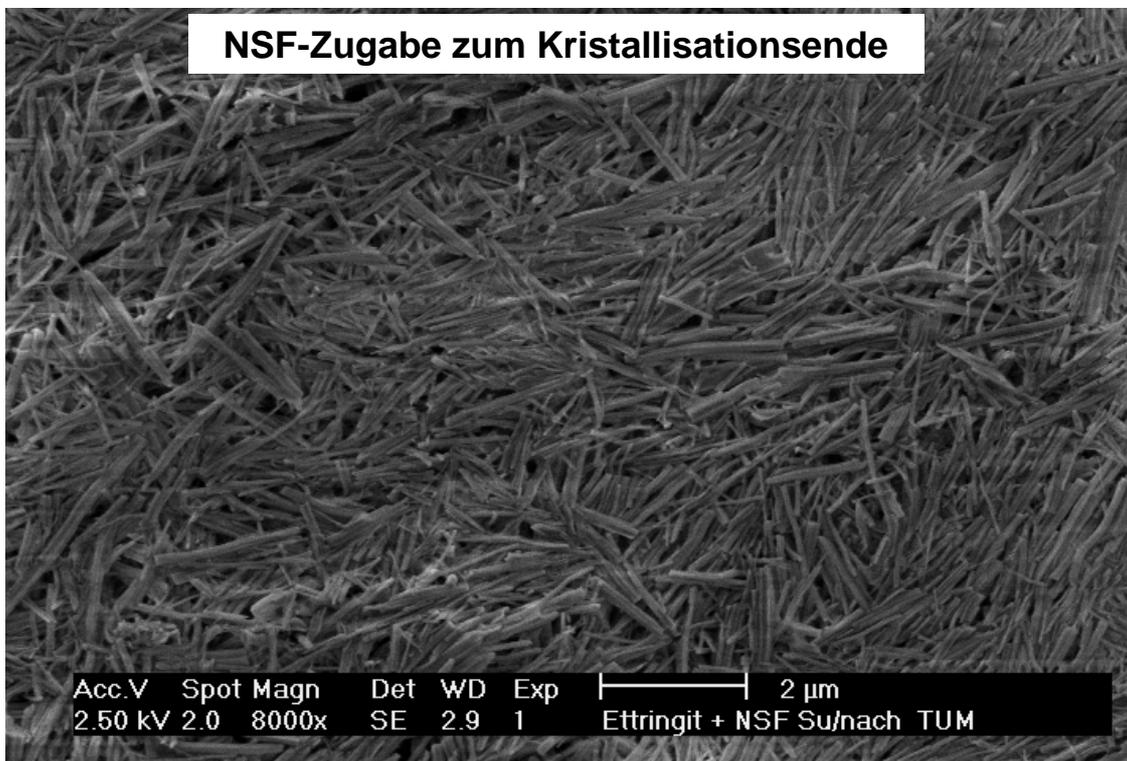


Abbildung 156: Ettringit, kristallisiert bei Abwesenheit von NSF-Harz (ESEM-Aufnahme, 8000x)

5.8.1.2. *Einfluss der Polycarboxylate*

ESEM-Aufnahmen von Ettringit, kristallisiert aus Suspension in Gegenwart von Polycarboxylaten zeigen nur zum Teil einen Einfluss auf das Kristallwachstum. Der Einfluss hängt von der anionischen Ladungsdichte des Polycarboxylats ab (Abbildung 157 ff.). Wie bei den Polykondensaten können kleinere Kristalle entstehen, allerdings sind diese bei weitem nicht so klein wie bei Anwesenheit von Polykondensaten (Tabelle 57). Demnach besetzen Polycarboxylate die verschiedenen Kristallflächen des Ettringits grundsätzlich gleichmäßiger als Polykondensate.

Ein Vergleich der Polycarboxylate (PC-24, PC-4 und PC-18) untereinander verdeutlicht den Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge und Einfluss auf das Kristallwachstum. Je höher die anionische Ladungsmenge (z.B. PC-24), desto kleiner sind die Ettringitkristalle, da mehr Polymer adsorbiert wird, welches in den Kristallisationsprozess eingreifen und das Kristallwachstum hemmen kann. Bei Zusatz der Polycarboxylate PC-4 und PC-18 bilden sich aufgrund ihrer niedrigeren anionischen Ladungsmengen größere Kristalle als mit PC-24. Das stärkere Kristallwachstum bei Zusatz von PC-4 (Abbildung 159, Abbildung 160) und PC-18 (Abbildung 161, Abbildung 162) ist auf deren höhere Seitenkettendichte zurückzuführen. Sie bedingt eine geringe Menge an adsorbiertem Fliessmittel. Dadurch sind die Flächen des Ettringitkristalls geringer besetzt. Polykondensate, die aufgrund ihrer sehr hohen anionischen Ladungsmenge die höchsten adsorbierten Fliessmittelmengen zeigen, bewirken erwartungsgemäß die stärkste Hemmung der Kristallisation. Der Einfluss der Polycarboxylate auf das Kristallwachstum des Ettringits ist somit generell geringer als der der Polykondensate.

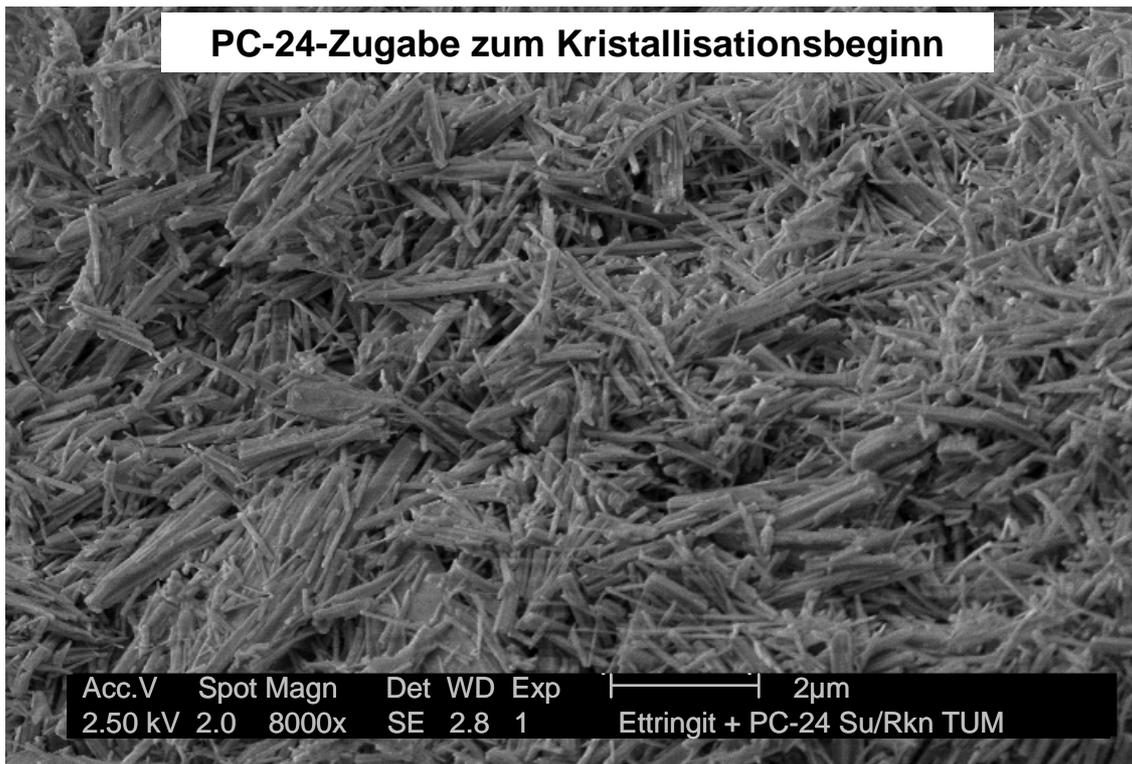


Abbildung 157: Ettringit, kristallisiert in Anwesenheit von PC-24 (ESEM-Aufnahme, 8000x)

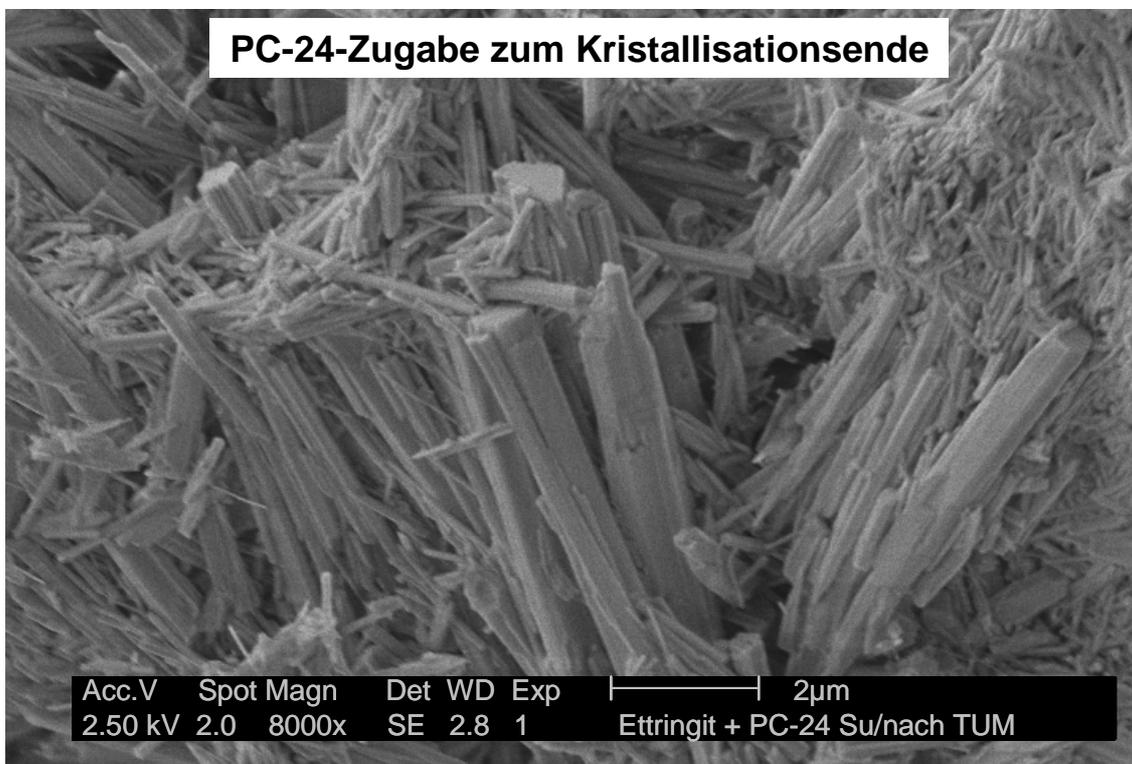


Abbildung 158: Ettringit, kristallisiert bei Abwesenheit von PC-24 (ESEM-Aufnahme, 8000x)

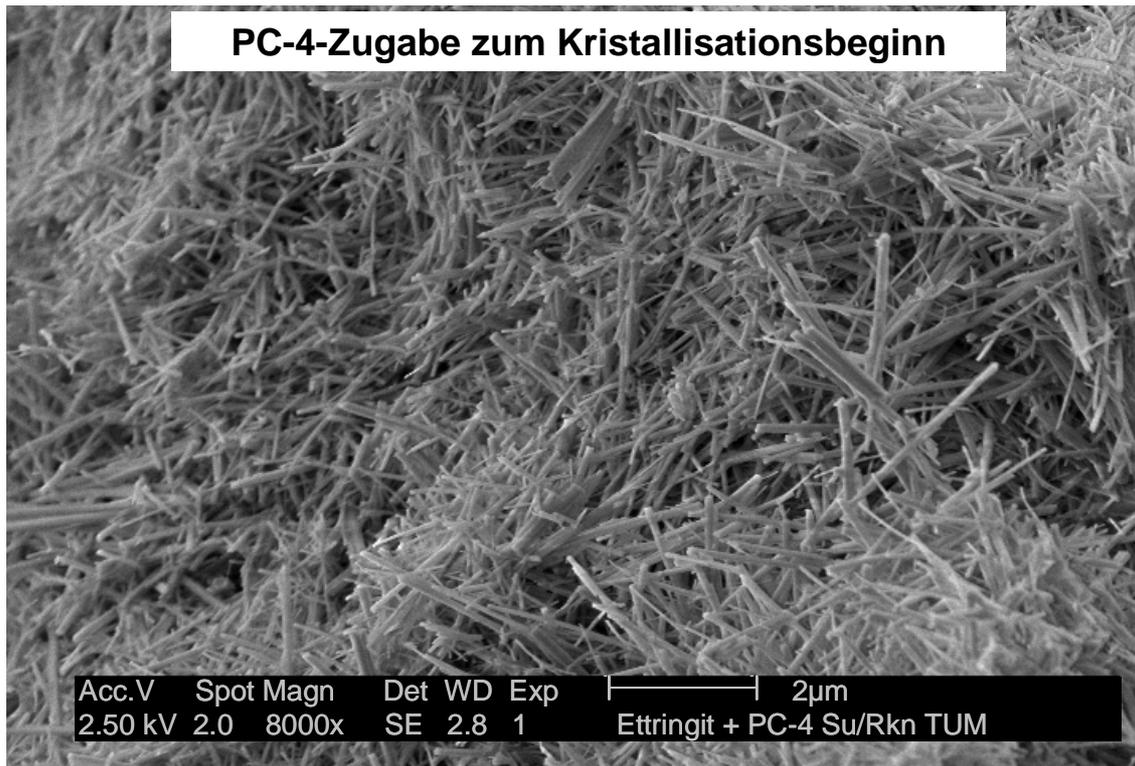


Abbildung 159: Ettringit, kristallisiert in Anwesenheit von PC-4 (ESEM-Aufnahme, 8000x)

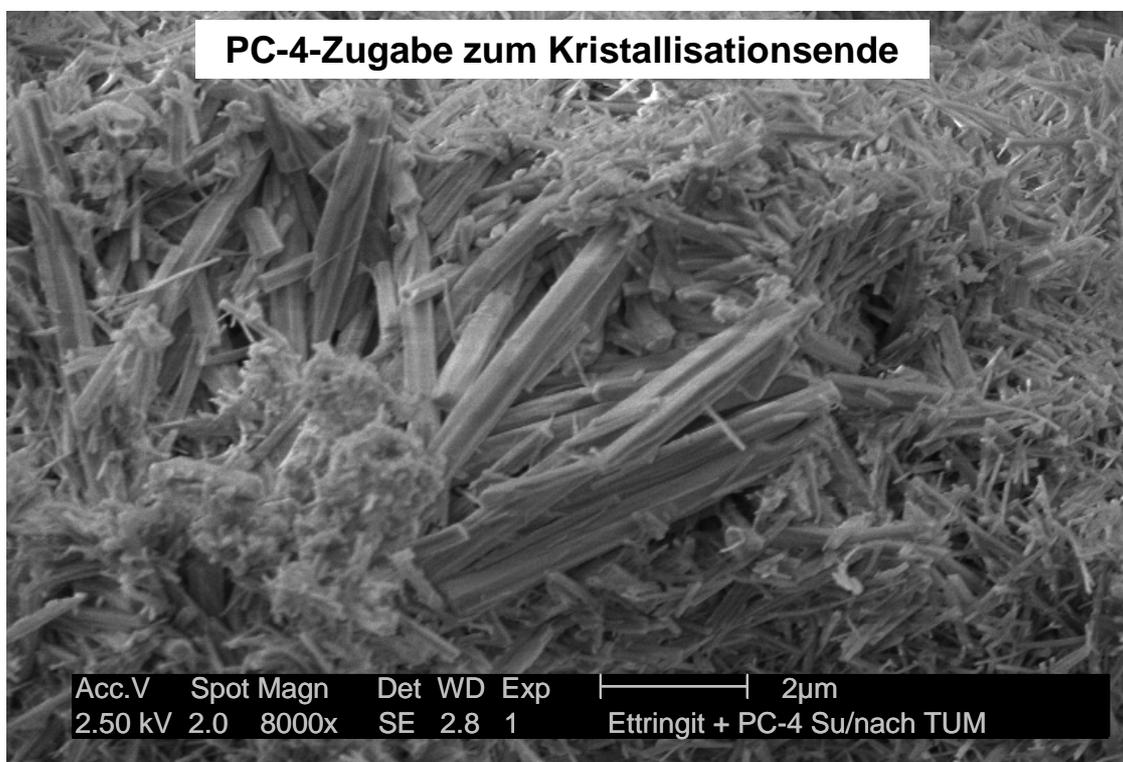


Abbildung 160: Ettringit, kristallisiert bei Abwesenheit von PC-4 (ESEM-Aufnahme, 8000x)



Abbildung 161: Ettringit, kristallisiert in Anwesenheit von PC-18 (ESEM-Aufnahme, 8000x)

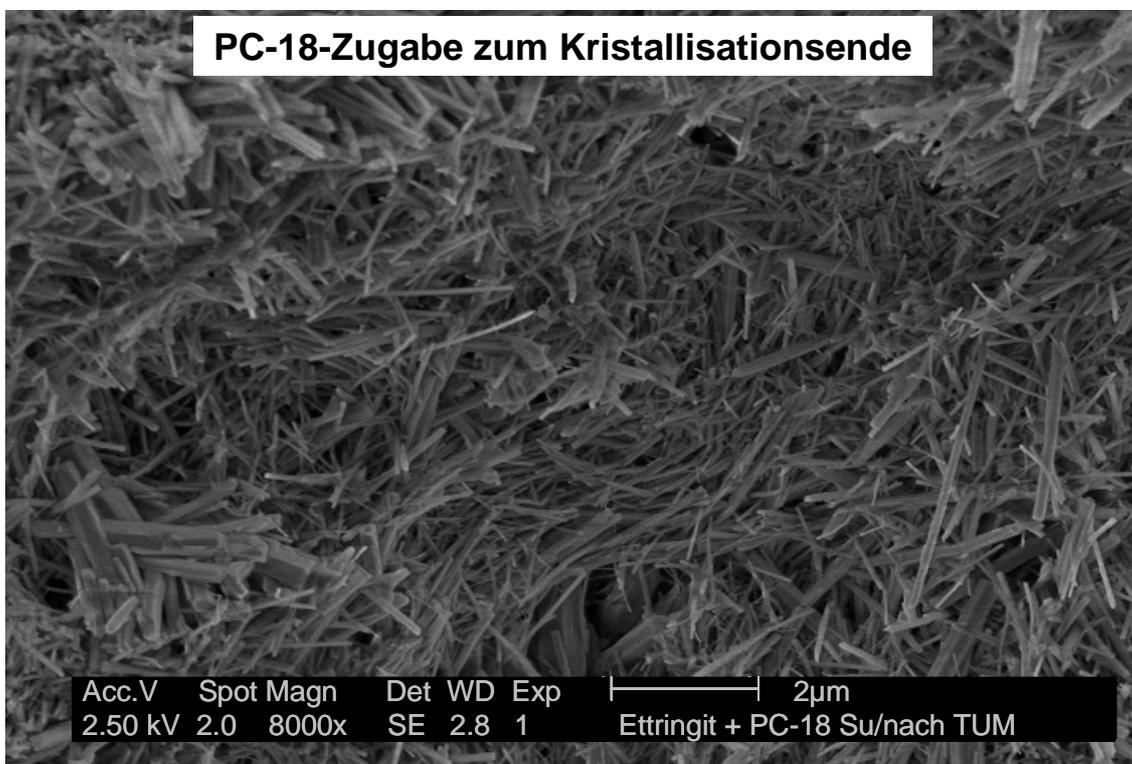


Abbildung 162: Ettringit, kristallisiert bei Abwesenheit von PC-18 (ESEM-Aufnahme, 8000x)

5.8.2. ESEM-Untersuchungen an Syngenit

ESEM-Untersuchungen an Syngenit ergaben keinen signifikanten Einfluss der Fliessmittel auf Größe, Wachstum und Morphologie von Syngenit-Kristallen (Abbildung 163). Dies kann mit den niedrigen Adsorptionsraten der Fliessmittel an Syngenit erklärt werden. Eine wachstumshemmende Wirkung der Fliessmittel wie bei Ettringit ist am Syngenit nicht zu beobachten.

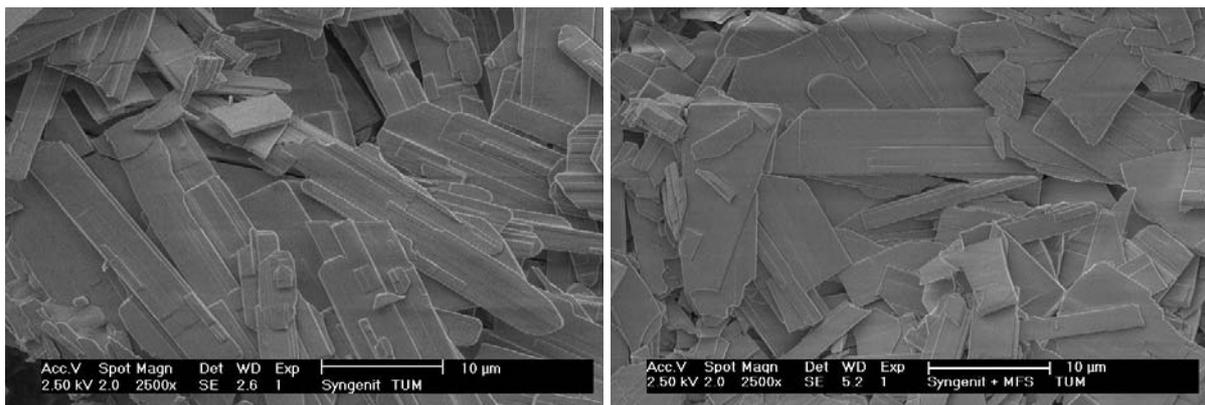


Abbildung 163: Syngenit, kristallisiert *ohne* (links) und *mit* MFS-Harz (rechts) (ESEM-Aufnahme, 2500x)

5.8.3. ESEM-Untersuchungen an Monosulfat

Frühere Untersuchungen an Monosulfat (siehe 5.5.5) ergaben, dass Fliessmittel auf dieser Phase in nennenswerter Menge adsorbieren. Ursachen sind zum einen das positive Zetapotential von Monosulfat und zum anderen der bei der Synthese als Nebenprodukt entstandene Ettringit. ESEM-Aufnahmen an Monosulfat, kristallisiert in Anwesenheit von Fliessmitteln zeigen keinen Einfluss auf Kristallgröße und Morphologie. Abbildung 164 zeigt stellvertretend für alle Fliessmittel das Ergebnis bei Anwesenheit von MFS-Harz. Zum Fliessmittel-frei kristallisierten Monosulfat ist kein Unterschied erkennbar.

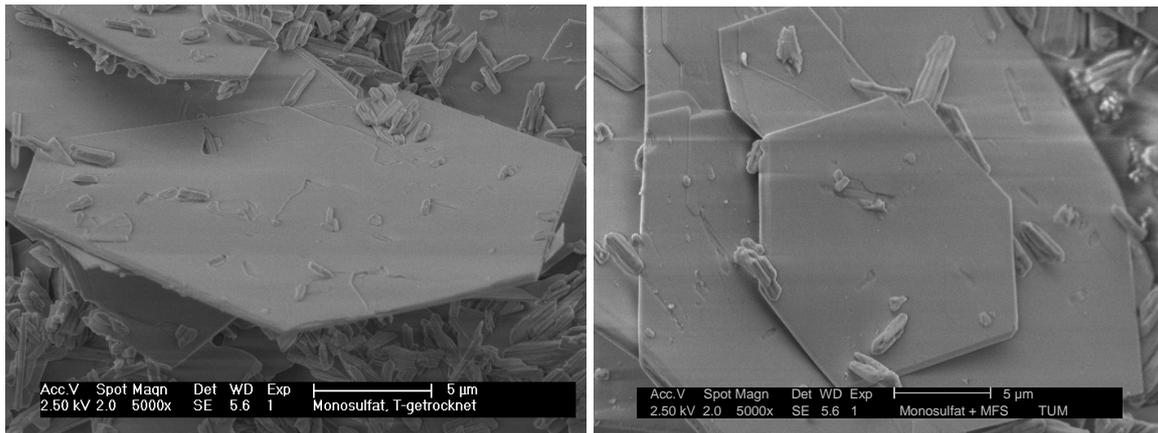


Abbildung 164: Monosulfat, kristallisiert *ohne* (links) und *mit* MFS-Harz (rechts) (ESEM-Aufnahme, 5000x)

5.8.4. ESEM-Untersuchungen an Zement

Im Folgenden wird die Phasenentwicklung während der Hydratation von Portlandzement CEM I 42,5 R (Anneliese) unter Zugabe anionischer Fließmittel wird mittels ESEM näher untersucht. Das Augenmerk richtet sich dabei auf Ettringit, da er die Phase darstellt, an der Fließmittel im frühen Stadium der Zementhydratation bevorzugt adsorbieren und bei der ein starker Einfluss der Fließmittel auf das Kristallwachstum festgestellt wurde.

5.8.4.1. Einfluss der Polykondensate

Die Abbildung 165 und Abbildung 166 zeigen ESEM-Aufnahmen der Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) unter Zugabe des MFS-Harzes nach 5 bzw. 120 Minuten. Die Bilder zeigen, wie viel Ettringit in Abhängigkeit von der Zeit gebildet wird. Je weiter die Hydratation fortgeschritten ist, desto mehr Ettringit entsteht. Bei Anwesenheit von MFS-Harz entstehen deutlich weniger Ettringitkristalle als ohne Gegenwart von MFS (vgl. Abbildung 88 mit Abbildung 166). MFS reduziert demnach die Zahl der Ettringitkeime. Ein anderes Verhalten wird für NSF-Harz beobachtet (Abbildung 167 / Abbildung 168). NSF begünstigt offenbar die Keimbildung von Ettringitkristallen, es sind deutlich mehr Kristalle zu beobachten. Dieses sehr unterschiedliche Verhalten von MFS- und NSF-Fließmitteln in Bezug auf die Kristallkeimbildung kann momentan nicht erklärt werden.

Bei Zugabe von MFS- und NSF-Harzen zum Zement sind die Ettringitkristalle deutlich kleiner als bei der Zementhydratation ohne Fließmittel (Tabelle 58). Die Polykondensate hemmen somit Bildung und Wachstum der Ettringitkristalle. Die Hemmung des

Kristallwachstums erfolgt vorzugsweise an den $\langle 100 \rangle$ -Seitenflächen (Längsrichtung) der Ettringitkristalle. Daraus lässt sich ableiten, dass die Adsorption der Polykondensate vorzugsweise an den $\langle 001 \rangle$ -Stirnflächen erfolgt, wodurch das Wachstum in der Längsrichtung behindert wird.

Auf den ESEM-Aufnahmen können auch bei Polykondensat-Zugabe homogen und heterogen gebildete Ettringitkristalle gut unterschieden werden. Die Zugabe von Polykondensaten hat eine stärkere Hemmung der heterogenen Keimbildung zur Folge, da in der Porenlösung kaum Polykondensat enthalten ist, welches auf den homogen gebildeten Ettringitkristallen adsorbieren kann. Ein heterogen an der Grenzfläche Zementkorn/Wasser gebildeter Ettringitkristall wird jedoch sofort mit großen Mengen an Fließmittelmolekülen besetzt. Weiterhin ist erkennbar, dass die Ettringitbildung auf der Zementkornoberfläche nicht flächendeckend, sondern in Nestern erfolgt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zum konventionellen Modell der Zementhydratation nach SCRIVENER [39], wonach eine vollständige Bedeckung der Zement-Kornoberfläche Ursache für die dormante Periode ist.

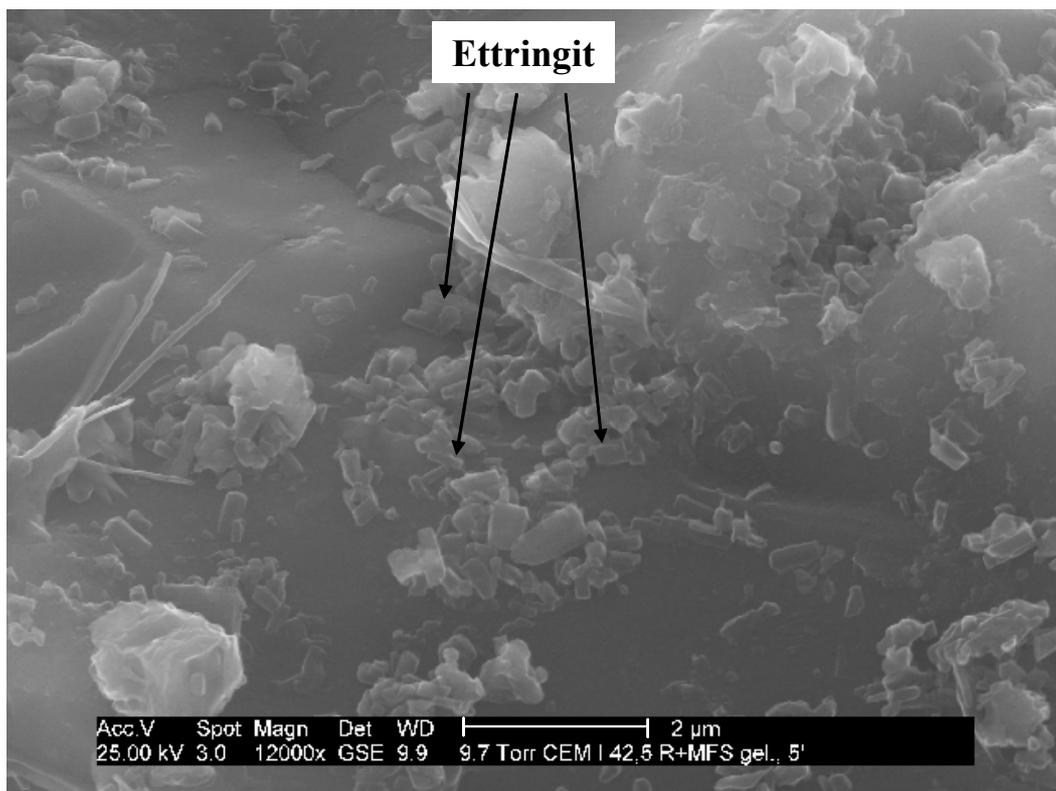


Abbildung 165: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von MFS-Harz; Hydratationszeit 5 Minuten

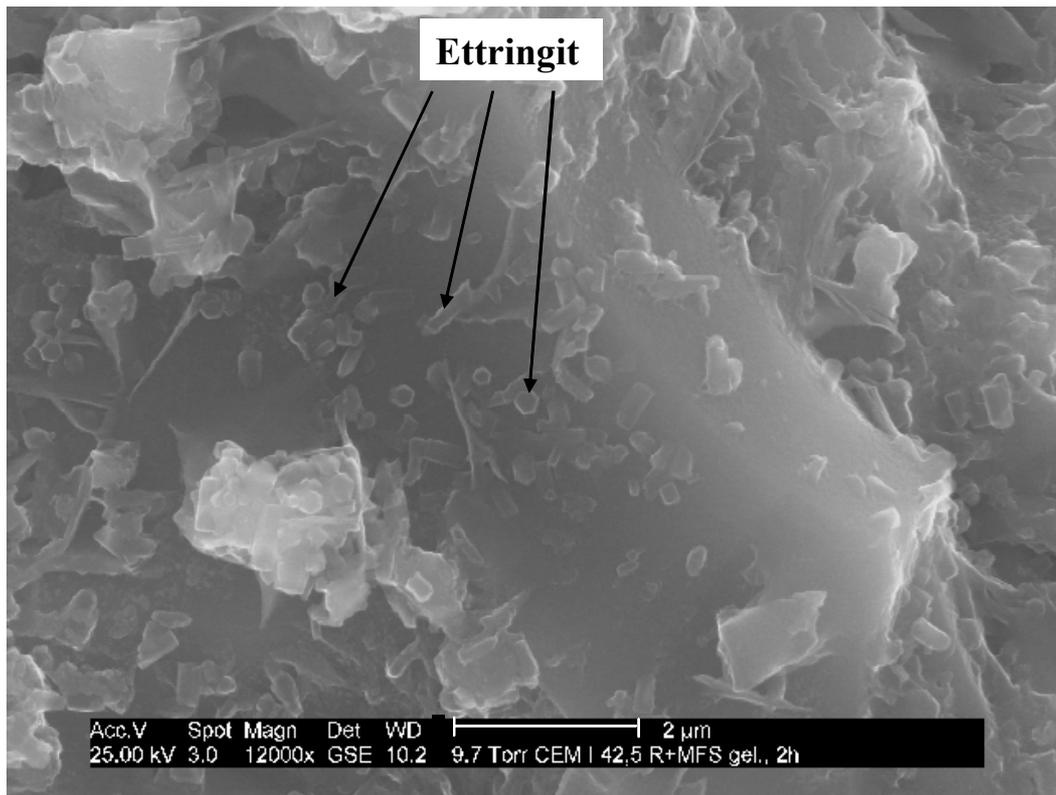


Abbildung 166: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von MFS-Harz; Hydratationszeit 120 Minuten

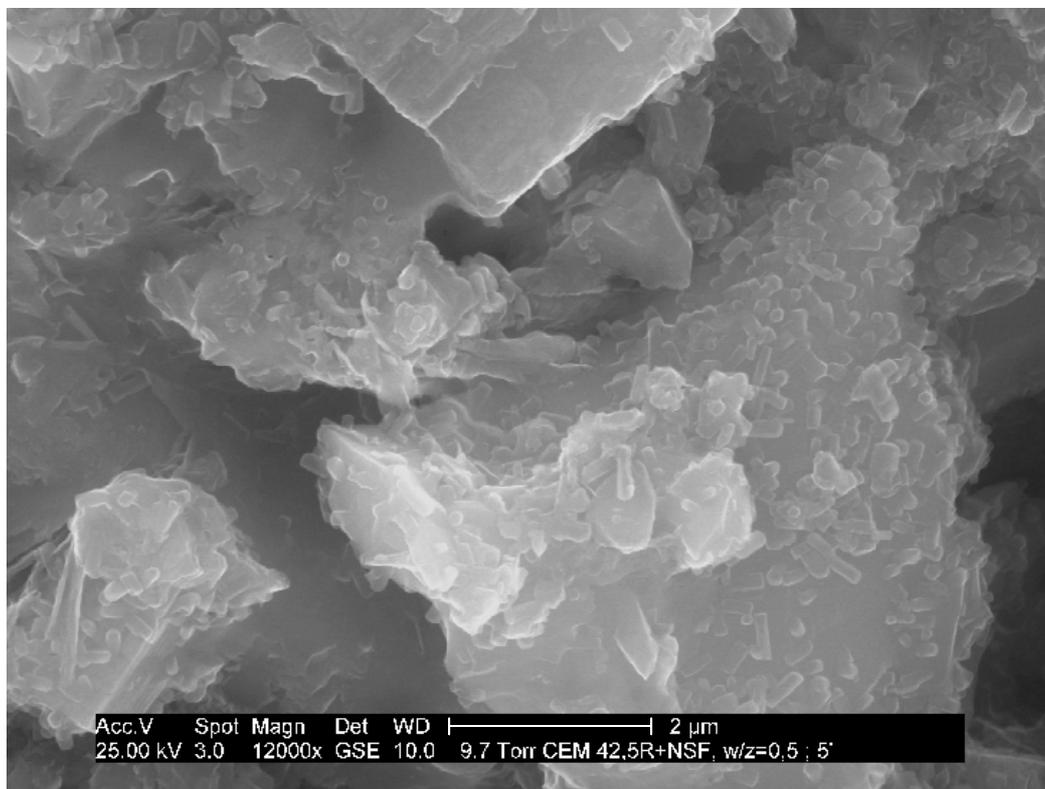


Abbildung 167: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von NFS-Harz; Hydratationszeit 5 Minuten

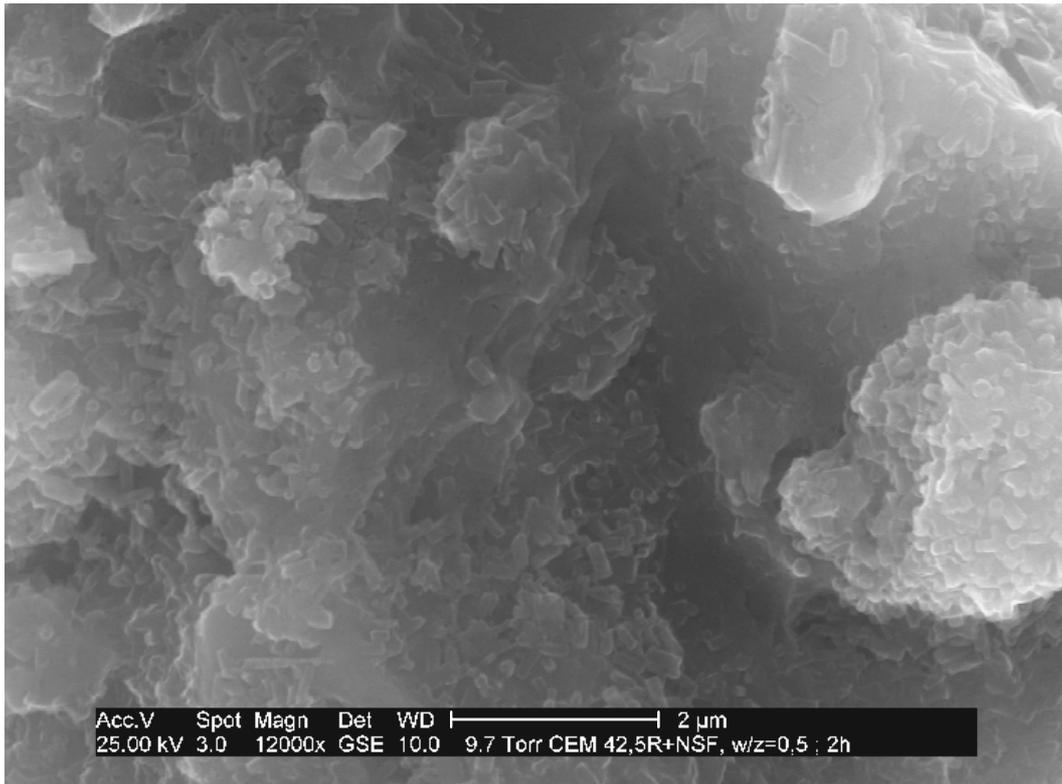


Abbildung 168: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von NFS-Harz; Hydratationszeit 120 Minuten

5.8.4.2. Einfluss der Polycarboxylate

Abbildung 169 und Abbildung 170 zeigen den Einfluss von PC-24 auf die Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese). Im Gegensatz zum Zementleim mit Polykondensaten ist hier homogene Keimbildung von Ettringitkristallen bereits in der frühen Hydratationsphase nach 5 Minuten zu beobachten (Abbildung 169). Die Bildung von heterogen entstandenen Ettringitkristallen wird offensichtlich reduziert. Erst nach zwei Stunden sind durch heterogene Keimbildung entstandene Ettringitkristalle erkennbar (Abbildung 170). Die Ettringitkristallbildung erfolgt auch hier in Nestern.

Die Bilder von PC-24 zeigen, dass in Anwesenheit von Polycarboxylaten deutlich mehr und größere Ettringitkristalle gebildet werden als mit Polykondensaten (vgl. Tabelle 58). Es bilden sich besonders langnadelige Ettringitkristalle. Die Bilder von der Zementhydratation bestätigen die bereits an reinem Ettringit gemachte Beobachtung, dass PC-24 Wachstum und Größe der Ettringitkristalle kaum beeinflusst.

Ein Vergleich der Menge an gebildeten Ettringitkristallen bei PC-24, PC-4 und PC-18 zeigt, dass nach 5 Minuten Hydratationszeit im Falle von PC-24 etwas weniger Ettringitkristalle

gebildet werden als bei PC-4 und PC-18 (vgl. Abbildung 169 mit Abbildung 171 und Abbildung 173). Dies könnte durch das gegenüber PC-4 und PC-18 stärkere Adsorptionsvermögen von PC-24 aufgrund seiner höheren Ladungsmenge erklärt werden.

Nach zwei Stunden Hydratationszeit sind zwischen den Polycarboxylaten hinsichtlich der gebildeten Ettringitmenge keine Unterschiede mehr zu erkennen. Nach dieser Zeit lässt offenbar die kristallisationsbeeinflussende Wirkung der Fließmittel nach. Die bei Anwesenheit von PC-4 und PC-18 nach 120 Minuten Hydratationszeit gebildeten Ettringitkristalle sind jedoch größer als die mit PC-24 (Tabelle 58, Abbildung 172, Abbildung 174). Dies liegt am niedrigeren Adsorptionsvermögen von PC-18 und – in geringerem Umfang – von PC-4. Sie bedecken die Ettringitoberfläche weniger. Das Kristallwachstum ist damit weniger gehemmt, die Kristalle werden größer.

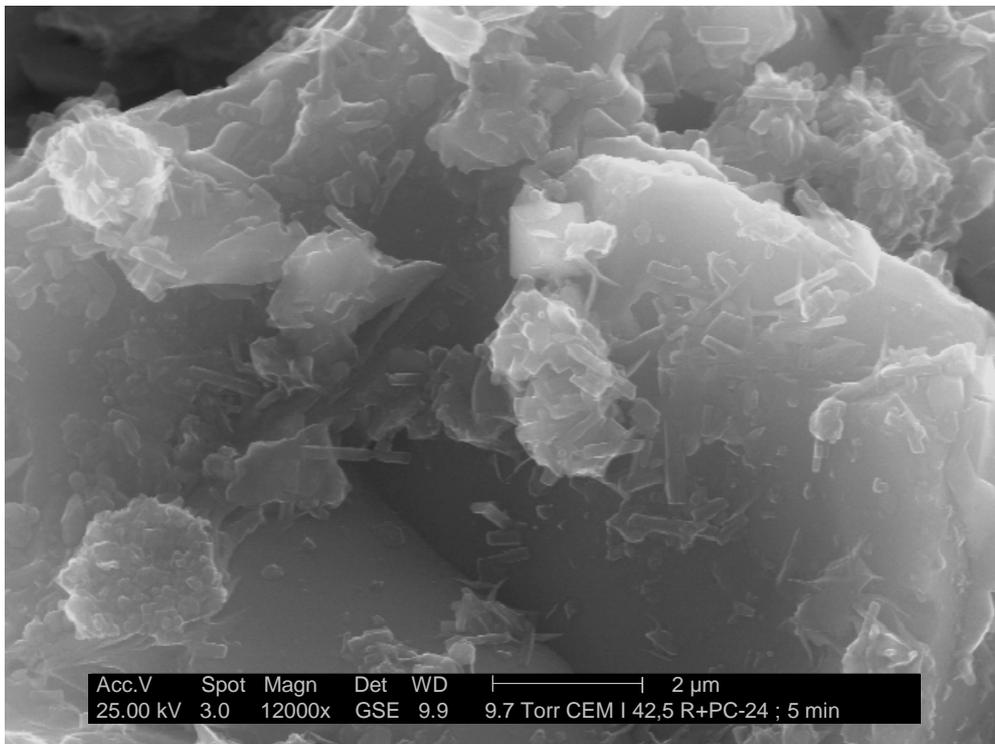


Abbildung 169: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von PC-24; Hydratationszeit 5 Minuten

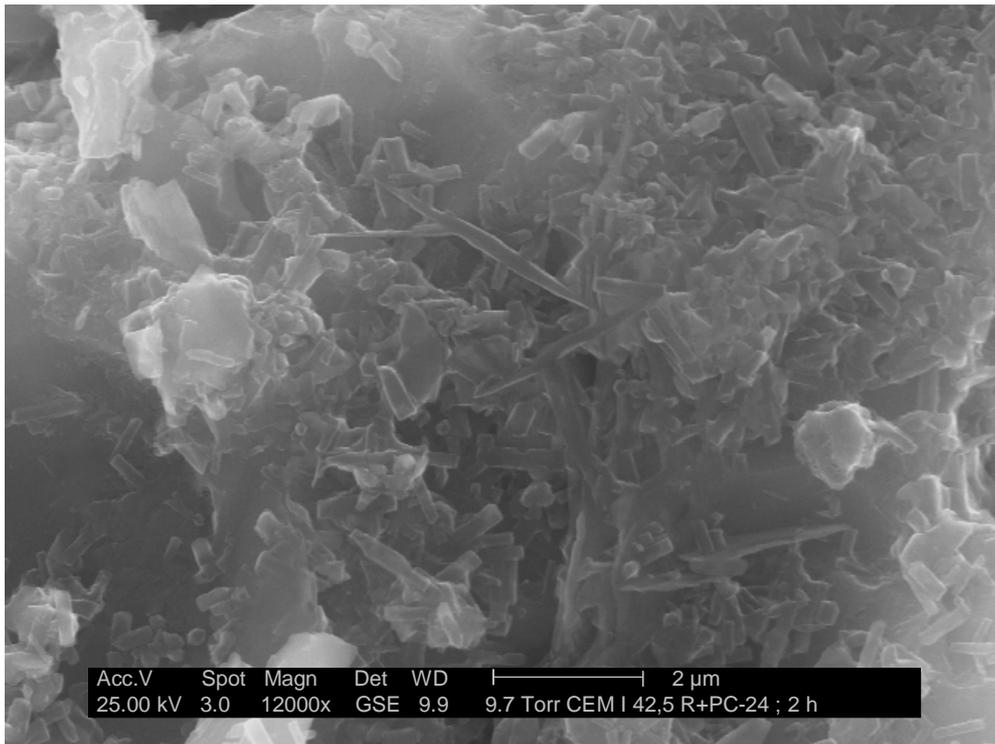


Abbildung 170: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von PC-24; Hydratationszeit 120 Minuten

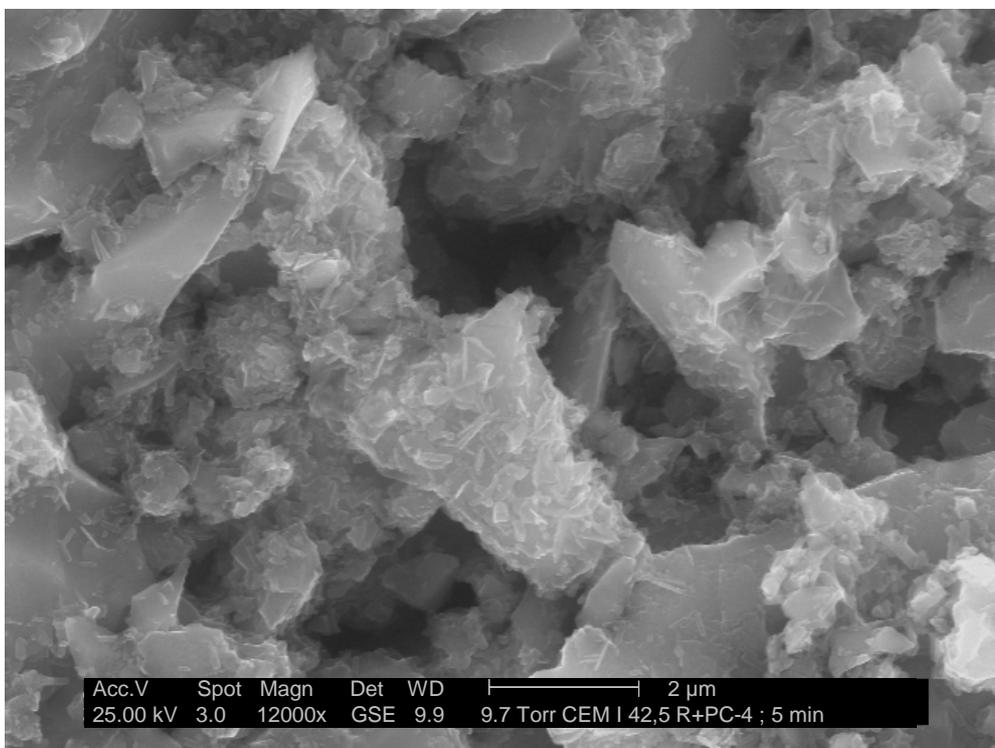


Abbildung 171: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von PC-4; Hydratationszeit 5 Minuten

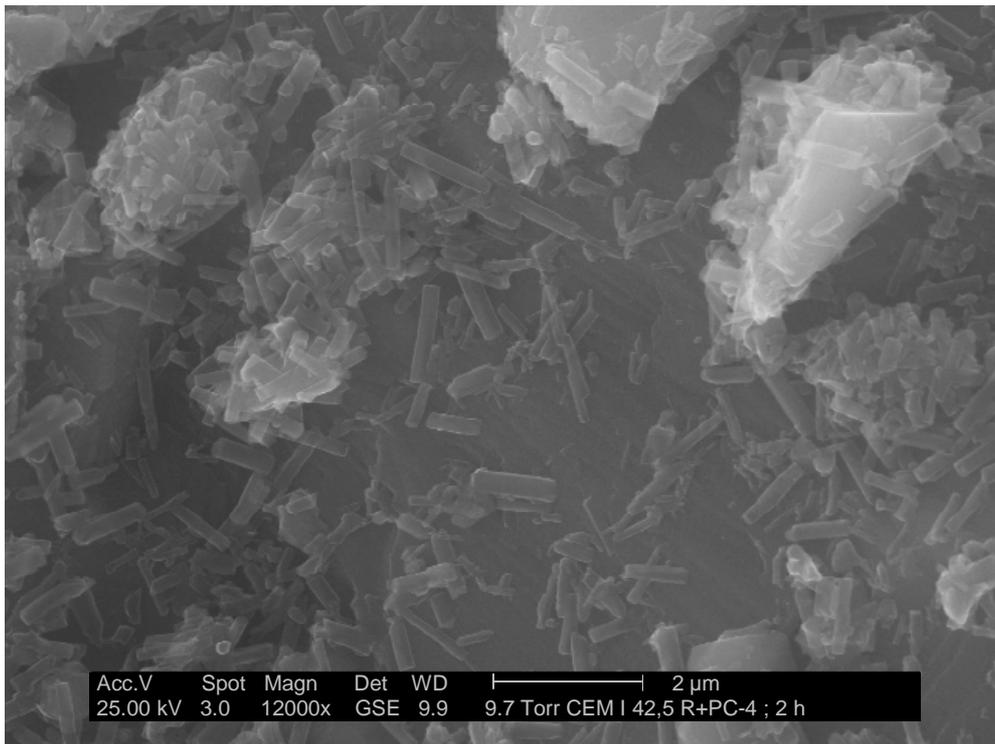


Abbildung 172: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von PC-4; Hydratationszeit 120 Minuten

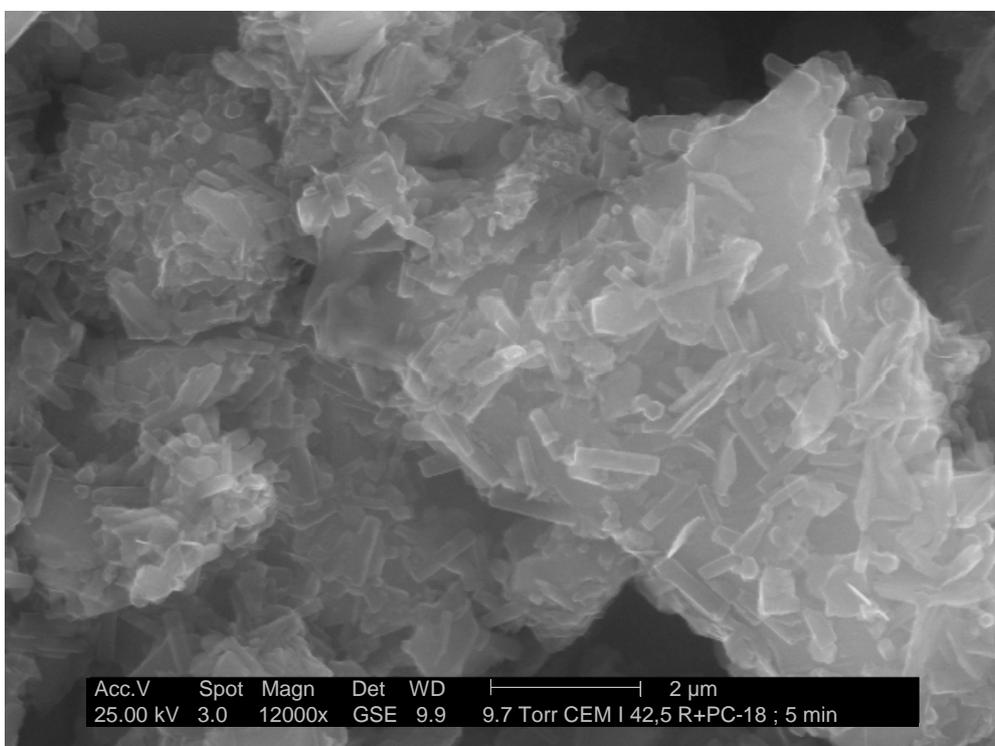


Abbildung 173: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von PC-18; Hydratationszeit 5 Minuten

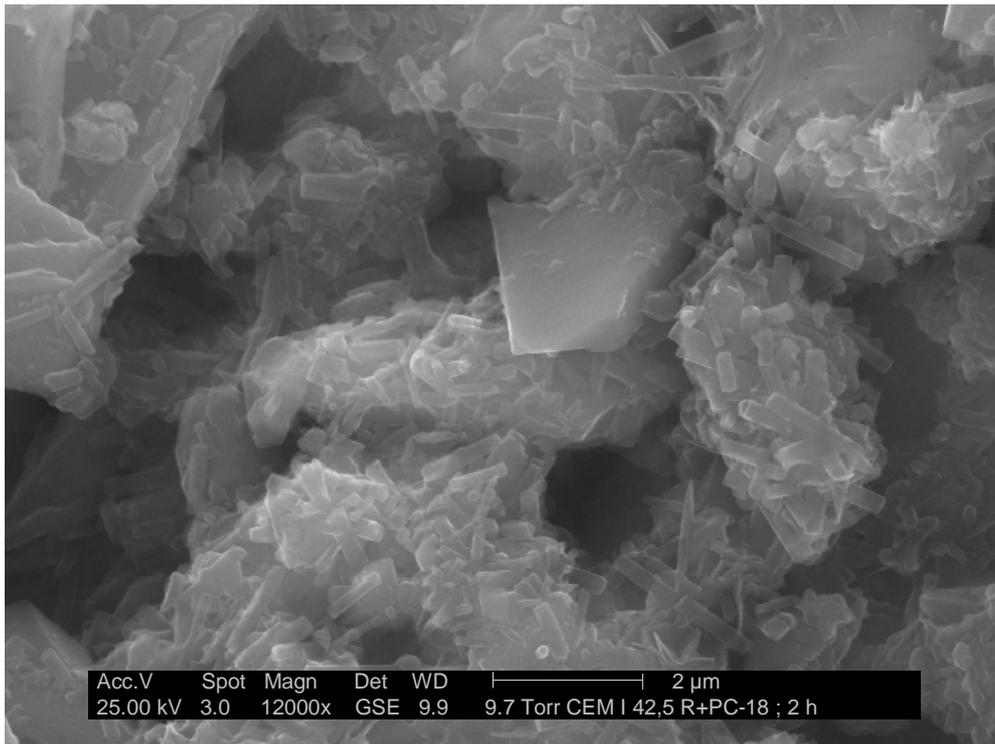


Abbildung 174: Hydratation von CEM I 42,5 R (Anneliese) bei Zugabe von PC-18; Hydratationszeit 120 Minuten

ESEM-Aufnahmen (nach 120 Minuten Hydratation)	Heterogene Keimbildung der Ettringitkristalle			Homogene Keimbildung der Ettringitkristalle		
	Länge [nm]	Durchmesser [nm]	L/D-Verhältnis	Länge [nm]	Durchmesser [nm]	L/D-Verhältnis
Keine Zugabe von FM	200 – 1000	60 – 230	3,3 – 4,3	830 – 2000	170–500	4,0 – 4,9
Zugabe von MFS	80 – 400	60 – 240	1,3 – 1,7	300 – 700	160–240	1,9 – 2,9
Zugabe von NSF	80 – 350	50 – 150	1,6 – 2,3	300 – 700	150–220	2,0 – 3,2
Zugabe von PC-24	200 – 900	100 – 300	2,0 – 3,0	600 – 1000	200–500	2,0 – 3,0
Zugabe von PC-4	200 – 900	100 – 300	2,0 – 3,0	600 – 1300	200–500	2,6 – 3,0
Zugabe von PC-18	200 – 1000	100 – 300	2,0 – 3,3	600 – 1600	200–600	2,7 – 3,0

Tabelle 58: Längen-/ Durchmesser-Verhältnisse der Ettringitkristalle in CEM I 42,5 R (Anneliese) unter und ohne Fließmittel-Zugabe nach 120 Minuten Hydratationszeit

Die ESEM-Untersuchungen zeigen, dass sowohl Polykondensate als auch Polycarboxylate einen deutlichen Einfluss auf das Wachstum und die gebildete Menge der Ettringitkristalle während der Hydratation von Portlandzement haben.

Polykondensate begünstigen die heterogene Ettringitkeimbildung auf der Zementkornoberfläche. Bei diesen Kristallen wird das Wachstum in Längsrichtung begrenzt. Polycarboxylate dagegen begünstigen die homogene Keimbildung in Lösung und hemmen die heterogene Ettringitbildung. Je höher die Seitenkettendichte der Polycarboxylate ist, desto geringer ist der Einfluss auf das Kristallwachstum und die gebildete Menge an Ettringit, da in diesem Fall weniger Polycarboxylatmoleküle aufgrund der niedrigeren Ladungsmenge an den Ettringitoberflächen adsorbieren können.

5.8.5. Zusammenfassung

ESEM-Untersuchungen zeigen, dass Polykondensate zur Bildung sehr kleiner Ettringitkristalle führen. Bei Polycarboxylaten ist dieser Effekt nur dann feststellbar, wenn das Polymermolekül eine hohe anionische Ladungsmenge in der Hauptkette aufweist (z.B. PC-24). Polycarboxylate mit geringer anionischer Ladungsmenge (PC-4, PC-18) hingegen beeinflussen die Größe der Ettringitkristalle kaum. Polycarboxylate mit geringer anionischer Ladungsdichte zeigen wesentlich niedrigere Adsorptionswerte am Ettringit. Dadurch wird offensichtlich die Hemmung im Kristallwachstum geringer.

Die Hydratphasen Syngenit und Monosulfat zeigen praktisch keine Beeinflussung ihres Kristallwachstums durch Fließmittel. Dies lässt den Schluss zu, dass Fließmittel Kristallwachstum und -morphologie von Zementhydratphasen nur dann beeinflussen können, wenn sie adsorbieren. Je höher die adsorbierte Fließmittelmenge, umso stärker der Einfluss auf das Kristallwachstum.

Im Zement ist der Einfluss Polykondensat-basierter Fließmittel (MFS und NSF) auf die Ettringit-Bildung nach fünfminütiger Hydratationszeit unterschiedlich. Während MFS die Menge an Ettringitkristallen reduziert, führt NSF zu einer verstärkten Ettringitbildung. Die heterogene Ettringitbildung erfolgt stets in Kristallnestern.

6. Zusammenfassung und Ausblick

6.1. Zusammenfassung

Fliessmittel stellen eine sehr wichtige Klasse von Zusatzmitteln für Zement, Beton und Gips dar. Mit ihrer Hilfe können Verarbeitbarkeit und mechanische Eigenschaften (vor allem die Festigkeit) von Beton drastisch verbessert werden. Die wichtigsten Fliessmittel sind die Polykondensate und Polycarboxylate. Bei den Polykondensaten handelt es sich um β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate (sog. NSF-Harze) oder um Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate (sog. MFS-Harze). Diese werden seit 1962 zur Dispergierung von Zement- und CaSO_4 -Bindemittelsuspensionen eingesetzt. Wichtige Anwendungen sind der Fliessbeton, der Anhydritfliessestrich und Selbstverlaufmassen. Seit Mitte der 80er Jahre sind auch Polycarboxylate als Fliessmittel im Einsatz. Die in dieser Arbeit eingesetzten Polycarboxylate gehören der 1. Generation an. Es handelt sich um Copolymere aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester, die Polyethylenoxid-Seitenketten aufweisen. Sie dispergieren Zement über einen sterischen Effekt der Seitenketten noch wirkungsvoller als Polykondensate. Damit Fliessmittel ihre Dispergierwirkung im Zement entfalten können, müssen sie adsorbieren. Dies geschieht an bestimmten Mineralphasen, die sich während der frühen Zementhydratation – also innerhalb der ersten zwei Stunden nach Anmischen des Zements mit Wasser – ausbilden. Zu den früh gebildeten Hydratphasen zählen Ettringit, Syngenit, Monosulfat, Gips und Portlandit.

Die vorliegende Arbeit beschreibt Synthese und Charakterisierung von Polykondensat- und Polycarboxylat-basierten Fliessmitteln, Herstellung und Analytik der frühen Hydratphasen von Portlandzement, sowie mechanistische Untersuchungen zur Wirkung von Fliessmitteln.

Die Charakterisierung der synthetisierten Polymere erfolgte mittels GPC, gekoppelt mit einem Brechungsindex- und Lichtstredetektor. Diese Ausrüstung erlaubt Umsatz-, Molmassen- und Radienbestimmung der Polymere. Außerdem wurden die anionischen Ladungsdichten bestimmt. Die Kenntnis der Eigenschaften und Zusammensetzung der Polymere erlaubt Einblicke in den Wirkmechanismus dieser Fliessmittel.

Erste Informationen über den Einfluss der Polymerstruktur auf die Fliesswirkung ergab die Messung der Zementausbreitmaße. Polycarboxylate mit hoher Ladungsdichte zeigen bereits bei geringer Dosierung sehr gute Verflüssigung, wohingegen Polymere mit hoher Seitenketten- und niedriger Ladungsdichte eine deutlich höhere Dosierung für dieselbe Verflüssigungswirkung benötigen. Polymere mit hohen Seitenkettendichten liefern jedoch ein

relativ konstantes Ausbreitmaß über die Zeit. Derartige „slump retainer“-Moleküle sind ideal für Transportbetonanwendungen.

Desweiteren stand die Frage, an welchen Hydratphasen die Fließmittel adsorbieren, im Mittelpunkt. Für die Untersuchungen wurden die Zemente CEM I 32,5 R (Rohrdorf), CEM I 42,5 R (Anneliese) und API CLASS G (Dyckerhoff) verwendet. Ihre Klinkeranteile wurden nach BOGUE und ihre spezifische Oberfläche nach BLAINE bestimmt. Es zeigte sich, dass ihr unterschiedlicher C_3A -Gehalt für die Adsorption der Fließmittel entscheidend ist. Da C_3A in zwei unterschiedlichen Modifikationen mit unterschiedlicher Reaktivität, nämlich als kubisches C_3A (reaktiv) und als orthorhombisches C_3A (weniger reaktiv) vorkommt, war in den Zementen neben dem Gesamtgehalt an C_3A auch eine quantitative Bestimmung der beiden Modifikationen vorzunehmen. Hierzu wurden die Rückstände von Salicylsäureaufschlüssen mittels RIETVELD-Methode untersucht. Es zeigte sich, dass kubisches C_3A deutlich reaktiver ist und während der Hydratation schneller Ettringit bildet. Kubisches C_3A spielt also für die Adsorption von Fließmitteln an Zement eine entscheidende Rolle.

Adsorptionsuntersuchungen an Zement zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Adsorptionsvermögens der Fließmittel von der anionischen Ladungsdichte. Hohe Ladungsdichte führt zu hoher Adsorption und umgekehrt. Mit zunehmendem C_3A - bzw. C_4AF -Gesamtgehalt im Zement und vor allem mit steigendem Gehalt an kubischem C_3A steigt die Adsorptionsrate. Zemente mit hohem Anteil an kubischem C_3A bilden während der Anfangsphase der Hydratation sehr schnell Ettringit, an dem die anionischen Polymere adsorbieren.

Zur Vereinfachung des komplexen Mehrphasensystems Zement wurden die frühen Hydratphasen Ettringit, Syngenit und Monosulfat einzeln synthetisiert und mittels Thermogravimetrie, Zetapotential, IR-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, BET und ESEM charakterisiert. Dadurch wurden wichtige Kenngrößen wie spezifische Oberfläche, Oberflächenladung (Zeta-Potential) und Kristallmorphologie erhalten. Sie beeinflussen das Adsorptionsverhalten der Fließmittel erheblich.

Untersuchungen an synthetisiertem Ettringit belegen, eine direkte Abhängigkeit der Adsorptionsrate von der Ladungsdichte eines Fließmittels und vom Zetapotential des Ettringits, welches mit +4,15 mV sehr positiv ist. Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem positiven Zetapotential der Hydratphase Ettringit und der starken Adsorption negativ geladener Fließmittelmoleküle.

Monosulfat besitzt mit +2,84 mV ein niedrigeres Zeta-Potential, was die geringen Adsorptionswerte der Fließmittel an dieser Phase erklärt. An Syngenit mit einem Zeta-Potential von +0,49 mV adsorbieren nur noch geringe Fließmittel-Mengen. Portlandit und Gips spielen aufgrund ihres negativen Zetapotentials praktisch keine Rolle bezüglich Adsorption. An ihnen adsorbieren weder Polykondensat- noch Polycarboxylat-Fließmittel.

Um den Verlauf der Adsorption von Fließmitteln über einen breiten Konzentrationsbereich verfolgen zu können, wurden sowohl an Zement als auch an Ettringit die Adsorptionsisothermen bestimmt. Für Polykondensate wurde in beiden Fällen eine Monoschichtbelegung nach LANGMUIR gefunden. Dies läßt auf einen rein elektrostatisch bedingten Wirkmechanismus schließen. Die Adsorptionsisothermen der Polycarboxylate zeigen hingegen mehrere Sättigungsniveaus. Ihre Anzahl nimmt mit steigender Seitenkettendichte zu. Die Bildung einer Doppelschicht adsorbierter Polycarboxylate wird durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den mizell-artigen angeordneten Seitenketten bedingt. Für den Aufbau der Doppel- und Dreifachschichten an Polycarboxylaten wird in der vorliegenden Arbeit ein Modell vorgestellt. Der grundsätzliche Verlauf der Adsorptionsisothermen an Zement und Ettringit ist gleich.

Ein weiterer Kernpunkt dieser Arbeit war die Frage, ob Fließmittel in Hydratphasen intercalieren können. Hierzu wurden Untersuchungen an den einzelnen Hydratphasen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie durchgeführt. Beide analytische Methoden erbrachten keine Beweise für eine Intercalation der Polymere in die Kristallstruktur von Ettringit, Syngenit und Monosulfat.

Desweiteren wurde die Bildung der Hydratphasen während der Zementhydratation mit und ohne Zusatz von Fließmitteln mittels ESEM untersucht. Es zeigt sich, dass Polykondensate die Ettringitkristallisation stark hemmen. Es entstehen sehr kleine Ettringitkristalle. Bei Polycarboxylaten ist dieser Effekt nur zu beobachten, wenn sie eine hohe Ladungsdichte aufweisen und stark adsorbieren. Der Einfluss von Fließmitteln auf das Kristallwachstum von Ettringit hängt somit ursächlich mit ihrem Adsorptionsverhalten zusammen.

Abschließend läßt sich feststellen, dass von allen Mineralphasen der frühen Zementhydratation Ettringit die mit Abstand wichtigste Hydratphase des Portlandzements darstellt. An ihr adsorbieren anionische Fließmittel bevorzugt.

6.2. Ausblick

Ziel künftiger Arbeiten sollte es sein, die Untersuchungen über den Wirkmechanismus und den Einfluss von Fließmitteln während der Zementhydratation durch Variation der Fließmittelstrukturen zu erweitern. Denkbar wären Adsorptions- und Intercalationsuntersuchungen sowie Zetapotentialmessungen von anionischen Polycarboxylaten der zweiten, dritten und vierten Generation. Dabei könnten verschiedene Aspekte in der Synthese wie unterschiedliche Hauptkettenlängen, Monomervariationen, Art der Ankergruppen, Seitenkettenlängen, Ladungsdichten und Seitenkettendichten berücksichtigt werden. Eine Intercalation wäre bei kleineren Fließmittelmolekülen eher vorstellbar. Deshalb sollte der Einbau von den „Small Molecule“-Fließmitteln besonders untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden die beiden C_3A -Modifikationen untersucht. Dabei wurden starke Unterschiede hinsichtlich der Reaktivität von kubischem und orthorhombischem C_3A während der Hydratation festgestellt. Eine mögliche Erweiterung dieser Arbeit bestünde in Adsorptionsuntersuchungen verschiedener Fließmittel an Ettringit, der entweder aus kubischem oder aus orthorhombischem C_3A gebildet wurde. Desweiteren müssten die Zeta-Potentiale dieser beiden C_3A -Modifikationen bestimmt werden.

Wie anhand von ESEM-Untersuchungen gezeigt, üben stark anionische Fließmittel einen sehr starken Einfluss auf die Kristallisation von Ettringit aus. Dieser Einfluss sollte noch mehr im Detail untersucht werden. Denkbar wäre z.B. Polycarboxylate mit sehr unterschiedlichen Strukturen (z.B. zwitterionische Polymermoleküle) gezielt zu synthetisieren und für die Untersuchungen einzusetzen.

7. Experimenteller Teil

7.1. Durchführung der Synthesen

7.1.1. Polycarboxylat-Fliessmittel

Die in dieser Arbeit synthetisierten Polycarboxylate gehören der 1. Generation an. In Tabelle 59 sind die Stoffmengen und Einwaagen der verwendeten Ausgangsverbindungen für die Synthese der Polycarboxylate angegeben. Die Seitenkettenlänge „ n_{EO} “ der EO-Einheiten im Monomer II (MPEG-Methacrylat) betrug bei allen Polymeren 45.

Poly-carboxylat	Monomer I	Monomer II	Monomer III
	Stoffmenge [mol]	Stoffmenge [mol]	Stoffmenge [mol]
	Einwaage [g]	Einwaage [g]	Einwaage [g]
PC-24	Methacrylsäure	Methoxypolyethylen-glykol-Methacrylat (Firma Aldrich)	Methallylsulfonsäure, Na-Salz
	0,3 mol	0,05 mol	0,02 mol
	25,75 g	104,0 g	3,256 g
PC-4	Methacrylsäure	Methoxypolyethylen-glykol-Methacrylat (Firma Aldrich)	Methallylsulfonsäure, Na-Salz
	0,3 mol	0,1 mol	0,02 mol
	25,75 g	208,0 g	3,256 g
PC-18	Methacrylsäure	Methoxypolyethylen-glykol-Methacrylat (Firma Aldrich)	Methallylsulfonsäure, Na-Salz
	0,15 mol	0,1 mol	0,02 mol
	12,875 g	208,0 g	3,256 g

Tabelle 59: Zusammensetzung der synthetisierten Polycarboxylat-Fliessmittel

Herstellvorschrift:

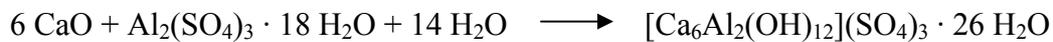
In einem Reaktionskolben werden zuerst etwa 100 ml Wasser vorgelegt. Anschließend werden die zwei Monomere (Methacrylsäure und MPEG-Methacrylat) und der Kettenregler (Methallylsulfonsäure, Na-Salz) zugegeben. Die Reaktionslösung wird nun unter Rückfluß erhitzt und eine wässrige Lösung des Starters zugegeben sobald eine konstante Temperatur von 60 °C erreicht ist. Danach wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang bei 80°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Polymerlösung in ein Aufbewahrungsgefäß gefüllt und mittels IR-Trocknungswaage der Feststoffanteil des Fliessmittels bestimmt. Die synthetisierten Fliessmittellösungen sind leicht viskos und haben

eine braune Farbe. Tabelle 60 gibt Feststoffgehalte und pH-Werte der Polycarboxylat-Lösungen an.

Polycarboxylat	Feststoffgehalt [M-%]	pH-Wert
PC-24	18,86	8,2
PC-4	29,10	8,1
PC-18	23,26	8,2

Tabelle 60: Feststoffgehalte und pH-Werte der Polycarboxylat-Lösungen

7.1.2. Ettringit durch Kristallisation aus Lösung



Gleichung 52: Reaktionsgleichung zur Synthese von Ettringit

Bei der Ettringitsynthese aus der Lösung werden alle Edukte in solchen Konzentrationen eingesetzt, dass sie vollständig gelöst sind.

Für die Synthese wird sehr reines CaO benötigt. Dieses wird durch Brennen von 500 g CaCO₃ bei 900 °C innerhalb von 6 Stunden im Ofen hergestellt. Das entstandene CaO wird im Ofen auf ca. 200 °C abgekühlt und anschließend sofort in einen Exsikkator zur Aufbewahrung gegeben. Dieser wird unter Vakuum (150 mbar) gesetzt, um Carbonatisierung zu vermeiden. Desweiteren werden Al₂(SO₄)₃·18H₂O und CaSO₄·2H₂O (Gips) benötigt. Gips dient lediglich zur Erhöhung der Sulfatkonzentration und liefert keinen stöchiometrischen Beitrag zu den Edukten. Zur Durchführung der Reaktion werden zunächst – wie im folgendem beschrieben – drei verschiedene Lösungen A, B und C aus den Ausgangsstoffen hergestellt.

Lösung A:

Sie besteht aus gelöstem Ca(OH)₂. Dazu werden 0,3 g CaO (5,36 mmol) in 550 ml Reinstwasser gelöst.

Lösung B:

0,5125 g CaSO₄·2H₂O (3,77 mmol) werden in 132 ml Wasser gelöst (gesättigte Lösung).

Lösung C:

0,445 g Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O (0,668 mmol) werden in 192 ml Wasser gelöst.

Die Lösungen A und B werden in einem zwei-Liter-Dreihalskolben unter N_2 -Atmosphäre (ständige Begasung) vereinigt. Anschließend wird Lösung C unter Rühren mit Hilfe eines KPG-Rührers bei 200 Upm innerhalb von 30 Sekunden zugegeben. Der pH-Wert liegt dabei zwischen 11,8 und 12,0. Die Reaktionszeit beträgt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Bei quantitativer Umsetzung entstehen 0,8379 g Ettringit. Nach 2 Stunden Kristallisationszeit wird abzentrifugiert. Die Trocknung der erhaltenen Kristalle erfolgt im Exsikkator unter N_2 -Schutzgas über einer gesättigten $CaCl_2$ -Lösung.

Für die Adsorptionsuntersuchungen mittels TOC-Messungen werden die entsprechenden Fließmittel entweder zum Beginn der Ettringitsynthese oder nach Beendigung der Reaktion, also nach 2 Stunden Kristallisationszeit, zugegeben (siehe 7.2.3.2). Das mit der Fließmittellösung zugegebene Wasser ist vom Wasser der Lösung C abzuziehen.

7.1.3. *Ettringit durch Kristallisation aus Suspension*

Diese Synthese erfolgt nach der Methode von STRUBLE [40], mit dem Unterschied, dass hier kein Zucker zur Verbesserung der Wasser-Löslichkeit von CaO eingesetzt wurde. Der Einsatz von Zucker würde die TOC-Werte verfälschen und könnte außerdem den Einfluss der Fließmittel auf Kristallwachstum und –morphologie überdecken.

Für die Synthese werden eine Suspension A aus frisch gebrannten CaO und eine Lösung B aus $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ wie folgt hergestellt.

Suspension A

2,018 g CaO (36 mmol) werden in 340 ml Wasser suspendiert.

Lösung B:

3,998 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ (6 mmol) werden in 38 ml Wasser gelöst.

Zuerst werden Suspension A und Lösung B in einem zwei-Liter-Dreihalskolben vereinigt und anschließend zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre mittels eines KPG-Rührers bei 200 Upm gerührt. Bei quantitativer Umsetzung entstehen 7,528 g Ettringit. Der pH-Wert der erhaltenen Suspension liegt zwischen 11,8 und 12,0. Die weitere Aufarbeitung und Analytik erfolgt wie unter 7.1.2 beschrieben. Für die Adsorptionsuntersuchungen werden die entsprechenden Fließmittel entweder zum Beginn der Ettringitkristallisation aus Suspension oder nach Beendigung der Reaktion, also nach zwei Stunden Kristallisationszeit, zugegeben.

7.1.4. *Synthese von Syngenit*

Die Synthese von Syngenit erfolgt gemäß Gleichung 53.



Gleichung 53: Reaktionsgleichung zur Synthese von Syngenit

13,24 g (90 mmol) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in einen Messkolben gegeben und auf 50 ml verdünnt. Desweiteren werden 60 g (344 mmol) wasserfreies K_2SO_4 in 500 ml Wasser gelöst und in einem Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wird die K_2SO_4 -Lösung auf 40 °C erwärmt und die $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung langsam innerhalb einer Stunde unter Rühren (200 Upm) zugetropft. Die anschließende Kristallisationszeit beträgt 2 Stunden. Danach wird abfiltriert oder abzentrifugiert. Die erhaltenen Kristalle werden über einer gesättigten CaCl_2 -Lösung im Exsikkator getrocknet [125]. Die Proben werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und ESEM auf Reinheit untersucht (siehe 7.2.4).

7.1.5. *Synthese von Monosulfat (AF_m)*

Die Monosulfatsynthese erfolgt gemäß Gleichung 54.



Gleichung 54: Reaktionsgleichung zur Synthese von Monosulfat

Hierzu werden a) CaO, das durch Brennen bei 900 °C im Ofen aus CaCO_3 hergestellt wird, b) Anhydrit (CaSO_4), welcher aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch vierstündiges Brennen bei 450 °C entsteht, und c) Monocalciumaluminat (CA), dessen Synthese über einen im folgenden näher beschriebenen Sol-Gel-Prozess erfolgt, benötigt.

Zur Darstellung des Precursors Monocalciumaluminat (CA) wurden als Ausgangsstoffe Calciumnitrat und Aluminiumoxid-Sol W630 der Firma *Degussa* im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 verwendet [30].

Diese werden in einer Konzentration von 1,89 mol/l eingesetzt. Diese Konzentration entspricht einer 50 %-igen Verdünnung des Al_2O_3 -Sols und hat sich als gut handhabbar erwiesen. Die Gelbildung findet bei pH= 6,5 und einer Temperatur von 70 °C unter ständigem Rühren (KPG-Rührer) optimal statt [30].

Unter diesen Bedingungen wurde der Sol-Gel-Prozess bei einer Gelierungszeit des CA-Precursors von vier Stunden durchgeführt und anschließend in einem vorprogrammierten Hochtemperaturofen auf 1500° C erhitzt und mehrere Stunden gebrannt (Tabelle 61).

Temperaturschritt	Heiz- bzw. Haltezeit	Heizrate
20° C → 100° C	10 min	8 °K/min
100° C → 100° C	120 min	-
100° C → 140° C	5 min	8 °K/min
140° C → 140° C	60 min	-
140° C → 700° C	90 min	6 °K/min
700° C → 700° C	30 min	-
700° C → 900° C	20 min	10 °K/min
900° C → 900° C	30 min	-
900° C → 1500° C	60 min	10 °K/min
1500° C → 1500° C	28 h	-

Tabelle 61: Temperaturprogramm zur Herstellung von Monocalciumaluminat (CA) im Hochtemperaturofen [30]

Bis 700° C treten Entwässerung der Probe und Zersetzung des Calciumnitrats auf. Bei weiterer temperaturerhöhung bilden sich verschiedene Calciumaluminat, die bei 1500 °C quantitativ in Monocalciumaluminat übergehen. Die mineralogische Zusammensetzung der Reaktionsmasse während des Brennvorgangs ist in Tabelle 62 wiedergegeben.

Temperatur [° C]	CA [M.-%]	CA ₂ [M.-%]	C ₁₂ A ₇ [M.-%]	CaO [M.-%]
800	-	-	94,6	5,4
1000	40,5	39,1	19,0	1,4
1200	57,3	17,5	25,2	-
1400	64,2	15,3	20,5	-
1500 [14 h]	73,3	11,5	15,2	-
1500 [28 h]	100	-	-	-

Tabelle 62: Mineralogische Zusammensetzung der Reaktionsmischung während Herstellung von CA

Reines Calciumaluminat wird demnach bei einer Temperatur von 1500 °C und bei einer Brenndauer von 28 Stunden erhalten [30].

Für die Synthese von Monosulfat gemäß Gleichung 54 werden die in Tabelle 63 angegebenen Eduktmengen eingesetzt [50].

Edukt	Molmasse [g/mol]	Eingesetzte Menge [g]	Stoffmenge [mmol]
CaO·Al ₂ O ₃ (CA)	158,00	3,792	24
CaO	56,08	2,692	48
CaSO ₄	136,17	3,267	24

Tabelle 63: Einwaagen für die Synthese von Monosulfat

Die Einwaagen der Edukte CA, CaO und CaSO₄ werden in einen fünf-Halskolben gegeben und mit 200 ml Reinstwasser versetzt. Um Carbonatisierung zu vermeiden, wird der Kolben dabei kontinuierlich mit Stickstoff begast. Die Suspension wird mittels eines KPG-Rührers bei 200 Upm gerührt. Die Reaktionsdauer beträgt 3 Monate. Während der ersten 2 Tage wird die Reaktionslösung mit einem Eisbad auf ca. 1 – 4 °C gekühlt, das danach entfernt wird. Die Kühlung reduziert die Bildung des Nebenprodukts Ettringit, das bevorzugt in der Anfangsphase der Reaktion gebildet wird [50]. Nach Beendigung der Reaktion wird abdekantiert, abzentrifugiert und die erhaltenen Kristalle im Exsikkator über gesättigter CaCl₂-Lösung getrocknet. Die Reinheit der Kristalle wurde mittels XRD und ESEM-Aufnahmen geprüft (siehe 7.2.4). Nach diesem Verfahren hergestelltes Monosulfat enthält geringe Verunreinigungen an Ettringit.

7.2. Analytik und Prüfmethode

7.2.1. Gelpermeationschromatographie (GPC)

7.2.1.1. Bestimmung der Restmonomergehalte

Um die Restmonomergehalte der hergestellten Fließmittel-Lösungen zu bestimmen, wurden Kalibriergeraden von allen verwendeten Monomeren (Methacrylsäure, Natrium-Methallylsulfonat und MPEG – Methacrylat mit $n_{EO}=45$) erstellt.

Hierbei wurden definierte Mengen an Monomer eingewogen und mit dem Laufmittel im Messkolben stets auf 100 ml Volumen aufgefüllt. Die Konzentrationen der verschiedenen Monomerlösungen mit den dazu gehörigen Einwaagen sind in Tabelle 64 angegeben.

Als Laufmittel für die GPC-Säulen sowie als Lösungsmittel für die Monomerproben wurde 0,1 m NaNO₃ – Lösung (pH = 12,0) verwendet, die über ein 0,2 µm Filter vorfiltriert wurde. Die Einstellung des pH – Wertes auf 12 erfolgte mit 10%-iger Natronlauge. Beim Einfüllen in die Probengefäße wurden die Monomerlösungen jeweils mittels einer Spritze mit Aufsatzfilter (Porengröße 0,2 µm) filtriert.

Einwaage [g]	Konzentration [mg/ml]
0,25	2,5
0,5	5,0
1,0	10,0
1,5	15,0
2,0	20,0
3,0	30,0
4,0	40,0

Tabelle 64: Einwaagen und Konzentrationen der Monomere Methacrylsäure, MPEG-Methacrylat $n_{EO}=45$ und Natrium-Methallylsulfonat zur Erstellung der Kalibriergeraden

7.2.1.2. *Charakterisierung der Polycarboxylate und von MFS-Harz*

Nach der Synthese wurde mittels einer IR-Trocknungswaage der Feststoffgehalt der Polymerlösungen bestimmt (vgl. Tabelle 60). Danach wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 10 mg/ml (bezogen auf den Polymerfeststoffgehalt) hergestellt. Als Lösungsmittel wurde das eingesetzte Laufmittel (0,1 mol/l NaNO₃-Lösung; pH = 12,0; eingestellt mit NaOH) verwendet. Bei der Messung des kommerziellen MFS-Harzes (Melment[®] F10) handelte es sich um ein weißes Pulver, der Feststoffgehalt betrug somit 100 %.

Jede Probe wird zunächst in 2-ml-GPC-Probenfläschen mittels einer Spritze mit Vorsatzfilter (0,2µm) injiziert. Die GPC-Anlage injiziert aus diesen Probenfläschen jeweils 100 µl in das System. Demnach beträgt die pro Messung benötigte Polymermenge 1,0 mg. Die Auswertung erfolgt mit der GPC-Software Astra 4.908 der Firma Wyatt Technologies (vgl. Abschnitt 8.3).

7.2.1.3. *Charakterisierung von NSF mittels batch-Messung*

Für die batch-Messung wurden vier verschiedene Konzentrationen des NSF-Harzes (Melcret[®] 500 F; braunes Pulver) verwendet (siehe Tabelle 65). Diese wurden aus einer Stammlösung

(2,5 mg/ml) durch entsprechende Verdünnung hergestellt. Sämtliche Verdünnungen wurden mit 0,1 M NaNO₃-Lösung mit einem pH-Wert von 12,0 als Verdünnungslösung hergestellt. Für die batch-Messung wurden die einzelnen Lösungen nacheinander direkt in den Lichtstredetektor mittels Spritzenpumpe (Fluß: 0,4 ml/min) injiziert. Das GPC-System (Pumpen, Trennsäulen, RI- und UV-Detektor) ist bei dieser Messung nicht im Einsatz. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe der Astra-Software 4.908 der Firma Wyatt Technologies mittels ZIMM-Plot-Methode.

NSF-Konzentration [mg/ml]
0,800
1,500
1,998
2,500

Tabelle 65: Konzentrationen der NSF-Lösungen für die batch-Messung

7.2.2. Bestimmung des Ausbreitmaßes von Zementleimen

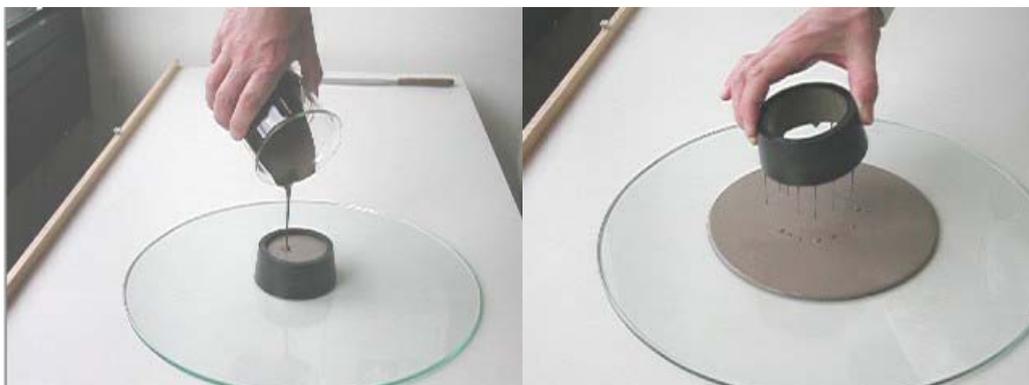


Abbildung 175: Prüfmethode zur Bestimmung des Ausbreitmaßes

Für jedes Fließmittel wird eine bestimmte Dosierung - bezogen auf die Zementeinwaage – gemäß Tabelle 66 verwendet. Die Dosierung der einzelnen Fließmittel wurde so gewählt, dass sich stets ein Ausbreitmaß des Zementleims von $26 \pm 0,5$ cm ergibt. Der w/z-Wert ist bei allen Versuchen konstant und beträgt 0,425. Bei den Fließmittelprouben, die in flüssiger Form zugegeben werden, ist der Wasseranteil zu berücksichtigen. Die Gesamtanmachwassermenge von 127,50 g ist also um die im Fließmittel enthaltene Wassermenge zu reduzieren.

Zur Bestimmung des Ausbreitmaßes wird die in Tabelle 66 angegebene Fließmittelmenge in das Anmachwasser gegeben und in einer Porzellankasserolle vorgelegt. 300 g Zement (CEM I

32,5 R (Rohrdorf)) werden dann innerhalb von 1 Minute in die in der Kasserolle befindliche Prüflösung eingestreut. Nach einer Sumpfzeit von 1 Minute wird der Brei mit einem Löffel 2 Minuten intensiv gerührt. Dieser Zementleim wird anschliessend in einen auf einer trockenen, fettfreien, ebenen Glasplatte stehenden VICAT-Ring ($h = 40$ mm, $d_{\text{oben}} = 70$ mm, $d_{\text{unten}} = 80$ mm) randgleich eingegossen. Der VICAT-Ring wird sofort nach dem Einfüllen 2 cm hochgehoben und etwa 5 Sekunden über dem auseinanderfliessenden Brei gehalten. Der Durchmesser des Breies wird an zwei senkrecht zueinander liegenden Achsen auf 0,1 cm genau bestimmt. Das arithmetische Mittel dieser beiden Messwerte ist das Ausbreitmaß.

Um die Wirkung der Fließmittel über die Zeit zu dokumentieren, wird die Zementschlämme nach der ersten Messung des Ausbreitmaßes (Zeitpunkt $t_0=0$ min) vorsichtig wieder in die Kasserolle gegossen und mit einem feuchten Tuch bedeckt. Nach $t_1=30$ min wird der Zementleim mit einem Löffel 2 Minuten intensiv gerührt und das Fließmaß erneut bestimmt. Danach wird der Zementleim wieder in die Kasserolle gegeben und nach weiteren 30 Minuten wie bereits beschrieben vermessen. Dieser Vorgang wird über einen Zeitraum von 2,5 Stunden alle 30 Minuten wiederholt.

Fliessmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung bezogen auf Zementeinwaage [M-%]	Fliessmittel-Einwaage [g]
PC-24	18,86	0,04	0,6363 (flüssig)
PC-4	29,10	0,10	1,0309 (flüssig)
PC-18	23,26	0,19	2,451 (flüssig)
MFS	100,00	0,25	0,75 (fest)
NSF	100,00	0,25	0,75 (fest)

Tabelle 66: Dosierungen und Einwaagen der Fließmittel für ein Ausbreitmaß von $26 \pm 0,5$ cm

7.2.3. TOC-Bestimmung

7.2.3.1. Bestimmung der Adsorption von Fließmitteln an Zement

Für die Adsorptionsuntersuchungen wurden drei Zemente, nämlich API Class G Tiefbohrzement (Dyckerhoff), CEM I 32,5 R (Rohrdorf) und CEM I 42,5 R (Anneliese) verwendet. Die auf die Zementeinwaage bezogenen Fließmitteldosierungen (in M-%) sind identisch mit denen in Tabelle 66 und entsprechen einem Ausbreitmaß von $26 \pm 0,5$ cm. Der w/z-Wert bei diesen Messungen beträgt stets 0,5.

Zuerst ist der TOC-Gehalt im Zementleim, der lediglich aus Zement und Wasser ohne Zugabe des Fließmittels hergestellt wird, zu bestimmen. Hierzu werden in einem Zentrifugenröhrchen 8 ml Reinstwasser zu 16 g Zement zugegeben und mit einem Reagenzglasschüttler intensiv vermischt. Dabei entsteht ein homogener Zementleim mit einem w/z-Wert von 0,5.

Zur Herstellung von Zementleimen unter gleichzeitiger Zugabe von Fließmittel wird zunächst die entsprechende Fließmittelmenge in einem 100 ml Messkolben eingewogen und mit Reinstwasser aufgefüllt. Anschließend gibt man 8 ml von jeder Fließmittellösung zu den 16 g Zement im Zentrifugenröhrchen. Die Konzentration in den entnommenen 8ml Fließmittellösung muss der jeweiligen Fließmitteldosierung entsprechen, die zu einem Ausbreitmaß von 26 cm geführt hat. Die Einwaagen der Fließmittel in die 100 ml Messkolben und der entsprechende Fließmittelanteil in den 8 ml Adsorptionslösungen sind in Tabelle 67 dargestellt.

Danach werden die Zentrifugenröhrchen mit einem Reagenzglasschüttler 3 Minuten intensiv geschüttelt. Im Anschluss daran findet eine zehninminütige Zentrifugation des Zementleims bei 7500 Upm statt. Beträgt der TOC-Gehalt 10 - 1000 mg/l kann das Zentrifugat unverdünnt eingesetzt werden. Liegt der TOC-Gehalt > 1000 mg/l, so muss mit Reinstwasser verdünnt werden. Anschließend wird mit Hilfe des TOC-Analysators (Elementar High TOC II) vermessen.

Desweiteren wird der TOC-Gehalt einer reinen Fließmittelprobe bestimmt. Diese dient als Referenzprobe, um die ursprüngliche Konzentration des Fließmittels auf die TOC-Konzentration umrechnen zu können.

Vom gemessenen TOC-Wert im Zentrifugat wird der TOC-Gehalt des ohne Fließmittel hergestellten Zementleims subtrahiert. Der resultierende TOC-Wert entspricht dem nicht-adsorbierten Fließmittelanteil.

Fließmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fließmittel- Einwaage ^{flüssig} in 100 ml Kolben [mg]
PC-24	18,86	0,04	424,2
PC-4	29,10	0,10	687,3
PC-18	23,26	0,19	1633,7
MFS	100,00	0,25	500,0
NSF	100,00	0,25	500,0

Tabelle 67: Feststoffgehalt, Dosierung, Fließmittel-Einwaagen im 100 ml Messkolben für die Adsorptionsmessung

7.2.3.2. *Bestimmung der Adsorption von Fließmitteln an den Mineralphasen Ettringit, Syngenit und Monosulfat*

Die Zugabe der Fließmittel erfolgt hier entweder am Anfang der Kristallisation aus Lösung und Suspension, oder zwei Stunden nach Beginn der Kristallisation. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch abzentrifugiert und der TOC-Gehalt im Zentrifugat bestimmt. Aus der Differenz des TOC-Gehaltes, der sich aus der Gesamtmenge des eingesetzten Fließmittels ergibt, und dem TOC-Gehalt im Zentrifugat läßt sich die Adsorptionsrate bzw. adsorbierte Menge an Fließmittel bestimmen. Nachfolgende Tabellen geben die für die Adsorptionsuntersuchungen verwendeten Fließmittel, ihre Dosierungen und Einwaagen an.

Fließmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fließmittel-Einwaage ^{flüssig} [mg]	H ₂ O im Fließmittel [mg]	Fließmittel-Feststoffanteil [mg]
PC-24	18,86	0,04	177,71	144,19	33,52
PC-4	29,10	0,10	287,94	204,15	83,79
PC-18	23,26	0,19	684,44	525,24	159,2
MFS	100,00	0,25	209,48	0	209,48
NSF	100,00	0,25	209,48	0	209,48

Tabelle 68: Dosierung und Einwaagen der Fließmittel für die Adsorption an Ettringit, kristallisiert aus Lösung

Fließmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fließmittel-Einwaage ^{flüssig} [mg]	H ₂ O im Fließmittel [mg]	Fließmittel-Feststoffanteil [mg]
PC-24	18,86	0,04	1596,61	1295,49	301,12
PC-4	29,10	0,10	2586,94	1834,14	752,80
PC-18	23,26	0,19	6149,27	4718,95	1430,32
MFS	100,00	0,25	1882,00	0	1882,00
NSF	100,00	0,25	1882,00	0	1882,00

Tabelle 69: Dosierung und Einwaagen der Fließmittel für die Adsorption an Ettringit, kristallisiert aus Suspension

Fliessmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fliessmittel-Einwaage flüssig [mg]	H ₂ O im Fliessmittel [mg]	Fliessmittel-Feststoffanteil [mg]
PC-24	18,86	0,04	6273,17	5090,05	1183,12
PC-4	29,10	0,10	10164,26	7206,46	2957,80
PC-18	23,26	0,19	24160,88	18541,06	5619,82
MFS	100,00	0,25	7394,50	0	7394,50
NSF	100,00	0,25	7394,50	0	7394,50

Tabelle 70: Dosierung und Einwaagen der Fliessmittel für die Adsorption an Syngent

Fliessmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fliessmittel-Einwaage flüssig [mg]	H ₂ O im Fliessmittel [mg]	Fliessmittel-Feststoffanteil [mg]
PC-24	18,86	0,04	31,68	25,70	5,98
PC-4	29,10	0,10	51,33	36,39	14,94
PC-18	23,26	0,19	122,01	93,63	28,38
MFS	100,00	0,25	37,34	0	37,34
NSF	100,00	0,25	37,34	0	37,34

Tabelle 71: Dosierung und Einwaagen der Fliessmittel für die Adsorption an Monosulfat

7.2.3.3. *Bestimmung der Adsorption von Fliessmitteln an den Mineralphasen Portlandit und Gips*

Bestimmung der Adsorption an Portlandit:

Für die Adsorptionsmessungen an Portlandit werden 7,57 g frisch gebranntes CaO verwendet (siehe 7.1.2), welches in 1669,10 g CO₂-freies Reinstwasser suspendiert wird. Das CaO reagiert mit 2,43 g der 1669,10 g Reinstwasser zu 10,0 g Portlandit (Ca(OH)₂). Im Anschluss daran werden die Fliessmittel zugeben (siehe Tabelle 72).

Fliessmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fliessmittel-Einwaage flüssig [mg]	H ₂ O im Fliessmittel [mg]	Fliessmittel-Feststoffanteil [mg]
PC-24	18,86	0,04	21,2	17,2	4,00
PC-4	29,10	0,10	34,4	24,4	10,00
PC-18	23,26	0,19	81,7	62,7	19,00
MFS	100,00	0,25	25,0	0	25,00
NSF	100,00	0,25	25,0	0	25,00

Tabelle 72: Dosierung und Einwaagen der Fliessmittel für die Adsorption an Portlandit

Nach der Fließmittelzugabe wird abzentrifugiert und das Zentrifugat mittels TOC auf Adsorption untersucht.

Bestimmung der Adsorption an Gips:

Für die Adsorptionsmessungen an Calciumsulfatdihydrat werden 10,0 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verwendet, welches in 1000 g CO_2 -freies Reinstwasser suspendiert wird. Im Anschluss daran werden die Fließmittel zugegeben (siehe Tabelle 73).

Fliessmittel	Feststoffgehalt [M-%]	Dosierung [M-%]	Fliessmittel-Einwaage ^{flüssig} [mg]	H ₂ O im Fliessmittel [mg]	Fliessmittel-Feststoffanteil [mg]
PC-24	18,86	0,04	21,2	17,2	4,00
PC-4	29,10	0,10	34,4	24,4	10,00
PC-18	23,26	0,19	81,7	62,7	19,00
MFS	100,00	0,25	25,0	0	25,00
NSF	100,00	0,25	25,0	0	25,00

Tabelle 73: Dosierung und Einwaagen der Fließmittel für die Adsorption an Gips

Nach der Fließmittelzugabe wird abzentrifugiert und das Zentrifugat mittels TOC auf die Adsorption untersucht.

7.2.4. ESEM-Untersuchungen

Alle rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Gerät XL 30 ESEM FEG der Fa. FEI Deutschland GmbH durchgeführt. Für die Aufnahmen an getrockneten Proben im REM-Modus unter Hochvakuum wurde ein Sekundärelektronen-Detektor eingesetzt, während für feuchte Proben ein sogenannter GSE-Detektor für den ESEM-Modus verwendet wurde. Die Beschleunigungsspannung betrug 2,50 kV.

Die im REM-Modus untersuchten Proben wurden über einer gesättigten CaCl_2 -Lösung zwei Wochen lang in einem mit N_2 begasten Exsikkator getrocknet. Eine Besputterung der Proben mit Gold oder Kohlenstoff ist in einem ESEM-Gerät nicht nötig. Die Fixierung der synthetisierten Mineralphasen auf dem Probenträger des Elektronenmikroskops erfolgt auf Leit-Tabs der Fa. Plano. Für die Untersuchung der Zementhydratation im ESEM-Modus wurde jeweils eine kleine Menge der untersuchten Zementleime auf einen runden Probenteller aufgetragen, der überschüssige Zementleim bis auf eine Dicke von etwa 2 mm abgestrichen

und in der Probenkammer des Gerätes befestigt. Bei diesen Untersuchungen wurde der Zementleim mittels eines Peltiertisches bei Temperaturen zwischen 3 und 12 °C gekühlt.

7.2.5. *Thermoanalyse*

Bei dem verwendeten Gerät der Firma Netzsch handelt es sich um eine kombinierte TG/DSC-Anlage vom Typ Netzsch STA 409PC. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programmpaket Proteus 4.0 von Netzsch. Die Heizrate für alle Präparate betrug 5 °K/min. Die Einwaage der zu vermessenden Proben in Al₂O₃-Tiegel beträgt wenige Milligramm.

7.2.6. *Röntgendiffraktometrie (XRD)*

Die Proben für die XRD werden flach auf den Probenträger aufgegeben (sog. „back preparation“). Als Messparameter werden eine Auflösung von 0,02° 2θ, eine Messzeit von 1s pro Messschritt und ein Winkelbereich von 10-60° 2θ verwendet. Die Messung erfolgte in einem PW 1710 Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Philips. Die Kupferröhre mit Nickelfilter wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 30 kV und einem Röhrenstrom von 40 mA betrieben.

7.2.7. *Salicylsäure-Aufschluss und RIETVELD-Analyse*

Durch den Salicylsäureaufschluss wird die Trennung der silikatischen Phasen von den aluminatischen Phasen sowie Periklas und Alkalisulfaten im Zement erreicht. Dies bewirkt eine Anreicherung von C₃A im Zement, wodurch eine Unterscheidung zwischen kubischem und orthorhombischen C₃A mit Hilfe der RIETVELD-Analyse möglich wird. Für die Durchführung des Salicylsäureaufschlusses werden 20 g Salicylsäure in 300 ml Methanol gelöst. Dazu werden 12 g Zement gegeben. Anschließend wird das Gemisch zwei Stunden gerührt, bis eine intensive Rotfärbung auftritt. Nach dem Abfiltrieren wird mehrmals mit Methanol gewaschen, der Rückstand getrocknet und die Ausbeute durch Abwiegen des Rückstandes bestimmt. Er wird dann mittels XRD und RIETVELD-Analyse untersucht. Bei der Auswertung der erhaltenen Daten kam die Messsoftware der Firma Panalytical zum Einsatz.

7.2.8. Zetapotentialuntersuchungen

Die Zetapotentiale der in Tabelle 74 aufgeführten Hydratphasen bzw. des Zementes wurden mit Hilfe eines elektroakustischen Zetapotentialmessgerätes der Firma Dispersion Technology, Inc. bestimmt. Die Zetapotentiale wurden ohne Zugabe von Fließmittel bestimmt. Als mittlere Korngröße des Zements wurde der mittels Lasergranulometrie (Cilas 1064; Firma Cilas) ermittelte D50-Wert angegeben. Bei den synthetisierten Hydratphasen wurde die mittlere Korngröße über das Korngrößenbestimmungsmodul des Zetapotentialmessgeräts bestimmt. Für die Berechnung der Zetapotentiale sind noch die Dichten der untersuchten Stoffe nötig, die mit Hilfe eines Helium-Pycnometers bestimmt wurden und in der Datenbank abgelegt sind. Tabelle 74 gibt eine Übersicht der Dichten, mittleren Partikelgrößen und der gewählten Wasser/Feststoff-Verhältnisse für die Zeta-Potentialuntersuchungen.

Substanz	Dichte [g/cm ³]	mittlere Partikelgröße [µm]	Wassermenge [g]	Feststoffmenge [g]
CEM I 32,5 R (Rohrdorf)	3,18	11,44	300	150
Ettringit Suspension	1,70	0,448	376,47	7,528
Syngenit	2,60	0,211	550	29,578
Portlandit	2,24	0,322	300	150
Gips	2,32	0,219	300	150
Monosulfat	1,99	0,654	200	14,936

Tabelle 74: Eigenschaften und Meßbedingungen für die Zeta-Potential-Bestimmung von Hydratphasen und Zement

7.2.9. IR-Untersuchungen

Die IR-Messungen erfolgten mit einem FT-IR 460 - Spektrometer der Firma Jasco. Die KBr-Presslinge wurden aus ca. 300 mg trockenem KBr und 2-3 mg Probensubstanz nach gründlicher Homogenisierung im Achatmörser unter Druck (8 t) und Vakuum (100 mbar) hergestellt.

7.2.10. Spezifische Ladungsmenge

Die anionischen Ladungsmengen der Fließmittel PC-24, PC-4, PC-18, MFS und NSF wurden mittels des Partikelladungsdetektors PCD 03 pH der Firma Mütek bestimmt. Dazu wurden

Stammlösungen von jeweils 250 ml mit einer Polymerkonzentration von 250 mg/l hergestellt. Ihr pH-Wert betrug 7,82. Zusätzlich wurde der pH-Wert der Polymerlösungen mittels 1 m NaOH-Lösung auf 13,2 eingestellt. Desweiteren wurden Zementleimfiltrate aus CEM I 32,5 R (Rohrdorf) bei einem w/z-Wert von 0,5 gewonnen. Ihr pH-Wert betrug 13,2. Die mit Blaubandfilter vorfiltrierten Zementleimfiltrate wurden zusätzlich mit 0,2 µm Filtern gereinigt. Sie dienen als Lösungsmittel für die Polymere, um die Ladungsmenge im Porenwasser eines Zementleims zu erhalten. Von jedem Fließmittel wurden drei Proben mit je 10 ml Volumen analysiert und von den so erhaltenen Werten die Mittelwerte gebildet.

Die exakten Einwaagen und Verdünnungen sind in Tabelle 75 angegeben.

Medium	Polymer	Polymer- lösung* [ml]	Wasser [ml]	NaOH [ml]	Zement- leimfiltrat [ml]	pH-Wert der unter- suchten Lösung
dest. Wasser	PC-24	2	8	-	-	7,82
	PC-4	2	8	-	-	7,82
	PC-18	2	8	-	-	7,82
	MFS	2	8	-	-	7,82
	NSF	2	8	-	-	7,82
Natronlauge	PC-24	2	7	1	-	13,20
	PC-4	2	7	1	-	13,20
	PC-18	2	7	1	-	13,20
	MFS	2	7	1	-	13,20
	NSF	2	7	1	-	13,20
Zementleim- filtrat	PC-24	2	-	-	8	13,20
	PC-4	2	-	-	8	13,20
	PC-18	2	-	-	8	13,20
	MFS	2	-	-	8	13,20
	NSF	2	-	-	8	13,20

* Konzentration der reinen Polymerlösung: 250 mg/ml

Tabelle 75: Einwaagen zur Bestimmung der anionischen Ladungsmenge von Fließmitteln

Die Bestimmung der Ladungsmenge erfolgt durch Titration mit dem anionischen Polymer Poly-Dadmac (0,001 N), einem kationischen Polyelektrolyten. Dessen Struktur ist in Abbildung 176 dargestellt.

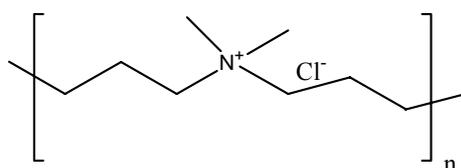
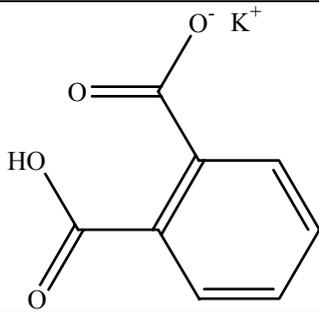


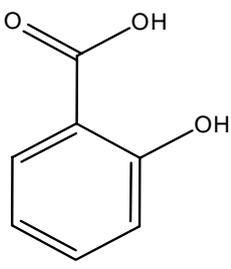
Abbildung 176: Struktur von Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-Dadmac)

8. Anhang

8.1. Reagenzien und Chemikalien

Die verwendeten Reagenzien und Chemikalien sind in Tabelle 76 aufgelistet. Das verwendete Wasser wurde in einer Reinstwasseranlage der Firma Werner produziert, in der das Wasser entionisiert und der organische Kohlenstoff (aus Bakterien) mit Hilfe einer UV-Lampe entfernt wurde.

Name	Formel bzw. Struktur	Hersteller
Aluminiumoxid	Al_2O_3	Merck
Aluminiumoxid-Sol W630	Al_2O_3	Degussa
Aluminiumsulfat-Octadecanhydrat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Merck
API Class G Tiefbohrzement (Black label)	---	Dyckerhoff Zementwerke
Calciumcarbonat	CaCO_3	Merck
Calciumchlorid-Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
Calciumhydroxid (Portlandit)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Merck
Calciumnitrat	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Merck
Calciumsulfat	CaSO_4	Merck
Calciumsulfat-Dihydrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
Portlandzement CEM I 32,5 R	---	Rohrdorfer Zementwerke
Portlandzement CEM I 42,5 R	---	Anneliese Zementwerke
Kaliumchlorid	KCl	Merck
Kaliumhydrogenphthalat		Merck
Kaliumhydroxid	KOH	Merck
Kaliumsulfat	K_2SO_4	Merck
Melcret [®] 500 F	siehe Abbildung 41	Degussa AG
Melment [®] F10	siehe Abbildung 42	Degussa AG

Name	Formel bzw. Struktur	Hersteller
Methacrylsäure	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Sigma - Aldrich
Methallylsulfonsäure, Na-Salz	$ \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Sigma - Aldrich
Methanol	CH_3OH	Merck
Methoxypolyethylenglykol- Methacrylat ($n_{\text{EO}} = 45$) (MPEG-Methacrylat)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	Sigma - Aldrich
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Merck
Natriumchlorid	NaCl	Merck
Natriumhydroxid	NaOH	Merck
Natriumnitrat	NaNO_3	Merck
Natriumperoxodisulfat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Merck
Natriumsulfat-Decahydrat	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Merck
Orange-Gel Trockenperlen	---	Merck
Salicylsäure		Merck
Salzsäure (32 %)	HCl (aq)	Merck
Schwefelsäure	H_2SO_4	Merck
Spritzenvorsatzfilter (0,1 μm)	---	Sartorius

Name	Formel bzw. Struktur	Hersteller
Spritzenvorsatzfilter (0,2 µm)	---	Sartorius

Tabelle 76: Eingesetzte Reagenzien und Chemikalien

8.2. Geräte

Die in dieser Arbeit verwendeten Geräte sind in Tabelle 77 aufgelistet.

Gerätebezeichnung	Typenbezeichnung	Hersteller
Röntgendiffraktrometer (XRD)	PW 1710	Philips
Lasergranulometer	CILAS 1064	CILAS
Thermoanalyse	TG/DSC-Anlage STA 409PC	Netzsch
Gelpermeationschromatographie GPC	Alliance 2695	Waters Deutschland GmbH
Trennsäulen GPC	OH Aquagel 120 OH Aquagel 250 OH Aquagel 500	Waters Deutschland GmbH
Lichtstredetektor GPC	Mini Dawn + Qels	Wyatt Technologies
Zetapotential-Messgerät	Model DT 1200 Electroacoustic Spectrometer	Dispersion Technology, Inc.
Total Organic Carbon (TOC) Analyser	High TOC II	Analysensysteme Elementar
Ladungsmengemessgerät	Titration PCD-3	Mütek Analytic GmbH
IR-Feuchtebestimmungswaage	MA-30	Sartorius
Feinwaage 1	CP 423 S	Sartorius
Feinwaage 2	AC-100	Mettler
Zentrifuge	Biofuge primo R	Heraeus
ESEM	XL 30 ESEM	FEI Company
FT-IR Spektrometer	FT-IR 460	Jasco

Tabelle 77: Eingesetzte Geräte

8.3. Software

Für die Auswertungen der verschiedenen Messungen wurden die in Tabelle 78 aufgelisteten Software-Versionen verwendet.

Software-Name / Version	Verwendungszeck	Hersteller
ADM 6.0	XRD Messung / Auswertung	Wassermann Röntgenanalytik
Empower	Datenaufnahme GPC	Waters Deutschland GmbH
Astra 4.9.8	Datenaufnahme / Auswertung GPC	Wyatt Technologies
Dispersion Technology, Inc. Zetapotential	Zetapotential	Dispersion Technology, Inc.
Microsoft Office 2003	Office Suite	Microsoft
Origin 7.0	Tabellenkalkulation	Origin Labs
Jasco Spectral Manager	IR-Spektroskopie	Jasco
Corel Draw 10	Grafikprogramm	Corel
ChemDraw Ultra 6.0	Chemiezeichenprogramm	Cambridge Software
High TOC II	TOC-Messungen	Elementar
QU 5.60	Auswertung Lasergranulometrie	Quantachrome GmbH
Proteus 4.0	Auswertung Thermoanalyse	Netzsch

Tabelle 78: Eingesetzte Software

9. Literaturverzeichnis

- [1] PLANK, J.; STEPHAN, D.; HIRSCH, CH., Bauchemie - in: Winnacker/Küchler: Chemische Technik - Prozesse und Produkte, Wiley-VCH, Weinheim, Band 7 (Industrieprodukte), 5. Auflage, **2004**, 1-168.
- [2] PLANK, J., Verleihung der Hans-Kühl-Medaille 2003, GDCh-Monographie 27, Hrsg. GDCh-Fachgruppe Bauchemie, **2003**, 19-29.
- [3] NAWA, T.; ICHIBOJI, H.; KINOSHITA, M., Influence of temperature on fluidity of cement paste containing superplasticizer with polyethylene oxide graft chains, Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Editor V.M. Malhotra), ACI SP-195, **2000**, 195 - 210.
- [4] FERNON V.; VICHOT, A.; LE GOANVIC, N.; COLOMBET, P.; CORAZZA, F.; COSTA, U., Interaction Between Portland Cement Hydrates and Polynaphthalene Sulfonates, Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Editor V.M. Malhotra), ACI SP-173, **1997**, 225-248.
- [5] PRINCE, W.; EDWARDS-LAJNEF, M.; AITCIN, P. -C., Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, Cem. Concr. Res. **32**, **2002**, 79 - 85.
- [6] CHANDRA, S.; BJÖRNSTRÖM, J., Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars – Part I, Cem. Concr. Res., **32**, **2002**, 1605-1611.
- [7] EN 197-1: 2001-2: Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement, Bezug:
http://www.bauregeln.de/pub/bau_neues.html
- [8] STARK, J. ; WICHT, B., Zement und Kalk; Der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser Verlag, **2000**, 25-50.
- [9] LAWRENCE, D.C., The Composition and Specification of Portland Cements, In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Editor: Hewlett, P. C., Arnold, London, **1998**, 80 - 90.
- [10] BIGARÉ, M.; GUINIER, A.; MAZIÉRES, C.; REGOURD, M.; YANNAQUIS, N.; EYSEL, W.; HAHN, T.; WOERMANN, E.; Polymorphie von Tricalciumsilikat und seinen festen Lösungen (Engl.), ; J. Am. Ceram. Soc **50**, Nr. 11, **1967**, S. 609-619.
- [11] MUMME, W.G., Tricalcium Silicon Pentaoxide, XRD-Datenbank ICSD-81100.
- [12] WOERMANN, E.; HAHN I.; EYSEL, W., Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat – 1. Bericht, ZKG Nr.9, **1963**, 370 f..

- [13] LOCHER, F.W., Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, **2000**, 30 - 50.
- [14] MAKI, I; KATO, K.; , Phasenanalyse von Alit in Portlandzementklinker (Engl.), Cem. Concr. Res. 12, Nr. 1, **1982**, 93-100.
- [15] STARK, J.; WICHT, B., Anorganische Bindemittel, Schriften der Bauhausuniversität, Weimar, **1998**, 18 - 19.
- [16] CAMPBELL, D. H., Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker, Portland Cement Association, Skokie, **1999**, 5 - 50.
- [17] BENSTED, J.; BARNES, P., Structure and Performance of Cements, Spon Press, New York, **2002**, 20-50.
- [18] MUMME, W.G.; HILL, R.J.; BUSHNELL, G.W.; SEGNET, E.R., Dicalcium Silicate - Beta, XRD-Datenbank ICSD-81096.
- [19] MONDAL, P., JEFFERY, J.W., Nonacalcium Cyclo-hexaaluminate, XRD-Datenbank ICSD-1841.
- [20] PÖLLMANN, H., Composition of cement phases in Structure and Performance of Cements (Hrsg.: J. Bensted/P. Barnes), 2. Auflage, Spon Press, London, **2002**.
- [21] FUKUDA, K.; INOUE, S., Substitution of Sodium and Silicon in Tricalcium Aluminate, J. A. Ceram. Soc., 86, 1, **2003**, 112-114.
- [22] GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J., Crystal Structure Refinement of Na-Substituted C₃A by Rietveld Analysis and Quantification in OPC, Proc. 10th Int. Congr. Chem. Of Cem., Vol. 1, 1i056, Goeteborg, **1997**.
- [23] NISHI, F., TAKEUCHI, Y., Calcium Sodium Aluminium Oxide, XRD-Datenbank ICSD-1880.
- [24] COLVILLE, A.A.; GELLER, S., Calcium Iron(III) Aluminium Oxide , XRD-Datenbank ICSD-9197.
- [25] TAYLOR, H.F.W., Cement Chemistry, Academic Press, London, **1990**, 112 - 140.
- [26] API Specification 10A; Twenty-third Edition, ANSI/API 10A/ISO 10426-1-2000: Specification for Cements and Materials for Well Cementing, American Petroleum Institute, Washington DC, April **2002**.
- [27] API Recommended Practice 10B, Twenty-second edition: Recommended Practice for Testing Well Cements, American Petroleum Institute, Washington DC, December **1997**.

- [28] JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F., Hydration of Portland cement, in: Structure and Performance of Cements (Editor: Barnes, P.), Applied Science Publishers Ltd., Barking, **1983**, 20-30.
- [29] ODLER, I., Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Editor: Hewlett, P. C.), Arnold, London, **1998**, 30-50.
- [30] WILHELM, P., Herstellung und Charakterisierung von Calciumsilikaten und -aluminaten über Sol-Gel-Prozesse als Precursoren, Diplomarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2004**.
- [31] WISTUBA, S., Einfluss des Einbaus von Fremdionen auf Kristallstruktur und Hydratationseigenschaften von Phasen des Portlandzementklinkers, Diplomarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2004**.
- [32] PLANK, J.; HIRSCH, CH., Superplasticizer Adsorption on Synthetic Ettringite, Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete (Editor V.M. Malhotra), ACI, Berlin, **2003**, 283 - 298.
- [33] LOCHER, F.W.; RICHARTZ, W.; SPRUNG, S., Erstarren von Zement; Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung, ZKG 29, **1976**, 435f..
- [34] LOCHER, F.W., RICHARTZ, W., SPRUNG, S., Erstarren von Zement; Teil 2: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes, ZKG 33, **1980**, 271f.
- [35] STARK, J.; MÖSER, B.; ECHART, Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 1, ZKG 54, **2001**, 52ff.
- [36] STARK, J.; MÖSER, B.; ECHART, Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2, ZKG 54, **2001**, 114ff.
- [37] SMILLI, S.; MOULIN, E.; MACPHEE, D. E.; GLASSER, F. P., Freshness of cement: Conditions for syngenite $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formation, Advances in Cement Research 5, **1993**, 93ff.
- [38] BENSTED, J., Discussion: Freshness of cement: Conditions for syngenite $\text{CaK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formation, Advances in Cement Research 6, **1994**, 135f.
- [39] SCRIVENER, K. L., The development of microstructure during the hydration of Portland cement, Ph.D. Thesis, Imperial College of Science and Technology London, London, **1984**.
- [40] STRUBLE, L. J., Synthesis and characterization of ettringite and related phases, Proc. VIIIth International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. VI, **1987**, 582 - 588.

- [41] SCRIVENER, K. L.; DAMIDOT, D.; FAMY, C., Possible Mechanisms of Expansion of Concrete Exposed to Elevated Temperatures During Curing and Implications for Avoidance of Field Problems, *Cement, Concrete and Aggregates*, Vol. 21 No. 1, June, **1999**, 93-101.
- [42] BERLINER, R., Hexacalcium Bis(hexakis(deuteriooxo)aluminate) Tris(sulfate(VI)) 25.9- dideuteriohydrate, XRD-Datenbank ICSD-90823.
- [43] GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; SCHWESIG, P., Mineralogical features of ettringites synthesized from solutions and suspensions, *Proc. 24th Conf. Cement Microscopy*, **2002**, 140 - 152.
- [44] KLEMM, W. A., Ettringite and Oxyanion-Substituted Ettringites - Their Characterization and Applications in the Fixation of Heavy Metals: A Synthesis of the Literature, Portland Cement Association, **1998**.
- [45] PÖLLMANN, H.; KUZEL, H.-J.; WENDA, R., , Compounds with Ettringite Structure, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, Vol. 160 No.2, **1989**, 133 - 158.
- [46] CODY, A. M.; LEE, H.; CODY, R. D.; SPRY, P. G., The Effects of Chemical Environment on the Nucleation, Growth and Stability of Ettringite , *Cem. Conr. Res.*, 34, **2004**, 869 - 881.
- [47] INTERNET HOMEPAGE WEBMINERAL, <http://webmineral.com/data/Syngenite.shtml>, David Barthelmy, **2004**.
- [48] CORAZZA, E.; SABELLI, C., Dipotassium Calcium Sulfate(VI) Hydrate, XRD-Datenbank ICSD-26829.
- [49] HILL, A. E., Ternary Systems XIX Calcium Sulfate, Potassium Sulfate and Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, **1934**, 1071-1078.
- [50] FÜLLMANN, T.; NEUBAUER, J.; WALENTA, G., Quantitative Rietveld Phase Analysis of Hydrated Portland Cements: I. Quantitative Analysis of Synthetic AF_m and AF_t Phases, *Proceedings of the 1th International Conference on Cement Microscopy*, Las Vegas, USA, **1999**, 103 - 113.
- [51] http://www.materialkemi.lth.se/cement/portland_cement_clinker/monosulfate.html.
- [52] TAYLOR, H.F.W., *Crystal Chemistry of Portland Cement Hydration Products*, Proc. VIth International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. II - Book Moscow, **1974**, 46 pp.
- [53] BUNDESVERBAND DER GIPS- UND GIPSBAUPLATTENINDUSTRIE E.V., *GIPS-DATENBUCH*, DARMSTADT, **1995**.

- [54] WIRSCHING, F., Calcium Sulfate (Revised 1998), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition (2002) Electronic Release; http://www.bibliothek.uni-regensburg.de/dbinfo/warpto.phtml?bib_id=tum&color=4&titel_id=1995&url=http%3A%2F%2F129.187.87.236%2FWiley%2Fipext.dll%3Ff%3Dtemplates%26fn%3Ddefault.htm.
- [55] HUMMEL, H.U.; ABDUSSALJAMOW, B.; FISCHER, H.-B.; STARK, J., Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, 14. Internationale Baustofftagung, Weimar, **2000**, 1-0067 f.
- [56] RÖMPP CHEMIE LEXIKON – VERSION 1.0 (CD-ROM), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**, Stichwortsuche.
- [57] PLANK, J., Applications of Biopolymers in Construction Engineering, in: Biopolymers, Vol. 10 General Aspects and Special Applications, (Herausgeber: A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 29-95.
- [58] PLANK, J., Vorlesungen Prof. Dr. J. Plank, TU-München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2003**.
- [59] BLASK, O., Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen, Dissertation Universität Siegen, **2002**.
- [60] YAMADA, K.; OGAWA, S.; HANEHARA, S.; MATSUHITA, M., Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cem. Concr. Res. 31, **2001**, 375-383.
- [61] PLANK, J., Current Developments on Concrete Admixtures in Europe, Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete" Dalian / China August 8-11, **2004**, 13-27.
- [62] MOSQUET, M.; MAITRASSE, P.; GUICQUERO, J.-P., Ethoxylated Di-Phosphonate: An extreme Molecule for extreme Applications, Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete (Editor V.M. Malhotra), Supplementary Papers, ACI, Berlin, **2003**, 161 - 176.
- [63] MÜLLER, R.H., Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1996**.
- [64] HELMHOLTZ, H., Lieb. Ann. 7, **1897**, 337.
- [65] GOUY, G., J., J. Physique 9, **1910**, 457.
- [66] CHAPMAN, D. L., Phil. Mag. 25, **1913**, 475.
- [67] DÖRFLER, H.-D., Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer Verlag, Berlin, **2002**, 10 – 150.

- [68] WILLIAMS, G. D.; SOPER, A. K.; SKIPPER, N. T.; SMALLEY, M. V., High-Resolution Structural Study of an Electrical Double Layer by Neutron Diffraction, *J. Phys. Chem. B*, 1021, **1998**, 8945-8949.
- [69] TADMOR, R.; HERNAÁNDEZ-ZAPATA, E.; CHEN, N.; PINCUS, P.; ISRAELACHVILI, J. N., Debye Length and Double-Layer Forces in Polyelectrolyte Solutions, *Macromolecules* 35, **2002**, 2380-2388.
- [70] STANKOVICH, J.; CARNIE, S. L., Electrical Double Layer Interaction between Dissimilar Spherical Colloidal Particles and between a Sphere and a Plate: Nonlinear Poisson-Boltzmann Theory, *Langmuir* 12, **1996**, 1453-1461.
- [71] LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R., Dispersionen und Emulsionen, Steinkopff Verlag Darmstadt, **1997**.
- [72] HUNTER, R. J., Introduction to Modern Colloid Science, Oxford University Press, **1993**.
- [73] DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, *Acta Phys. Chem. USSR* 14, **1941**, 633-662, in russisch.
- [74] VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, New York, **1965**.
- [75] ATKINS, P.W., Physikalische Chemie, VCH Verlagsgruppe mbh, Weinheim, **1996**.
- [76] FLATT, R. J., Dispersion Forces in Cement Suspensions, *Cem. Concr. Res.* 34, **2004**, 399 - 408.
- [77] BRANDL, A., Zement-Additiv-Interaktion und kompetitive Adsorption in einem ternären Zusatzmittelgemisch aus Fließmittel, Verzögerer und Wasserretentionsmittel, Diplomarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2004**.
- [78] PLANK, J.; SCHWERD, R.; VLAD, D.; BRANDL, A.; CHATZIAGORASTOU, P., Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten, GDCh-Monographie Band 31, **2004**, 58 -69.
- [79] VLACHY, V., Ionic Effects beyond Poisson-Boltzmann Theory, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 50, **1999**, 145-165.
- [80] HANSEN, J.-P.; LÖWEN, H., Effective Interactions Between Electric Double Layers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, **2000**, 209-242.
- [81] HUANG, C.-I.; CRUZ, M. O., Polyelectrolytes in Multivalent Salt Solutions: Monomolecular versus Multimolecular Aggregation, *Macromolecules* 35, **2002**, 976-986.

- [82] BOUYER, F.; ROBBEN, A.; YU, W. L.; BORKOVEC, M., Aggregation of Colloidal Particles in the Presence of Oppositely Charged Polyelectrolytes: Effect of Surface Charge Heterogenities, *Langmuir* 17, **2001**, 5225-5231.
- [83] GRATHWOHL, P., Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption / Desorption and Dissolution Kinetics, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, **1998**.
- [84] GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N.; SMITH, D., Studies in Adsorption Part XI., *J. Chem. Soc.* 3, **1960**, 3973-3993.
- [85] KAHLER-JENETT, E., Adsorption von Schwermetallen an fluviatilen Sedimenten der Lahn, der Ohm und des roten Wassers, Dissertation Universität Marburg, **1985**.
- [86] FLATT, R. J.; HOUST Y.F., A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 31, **2001**, 1169-1176.
- [87] HEKAL, E. E.; KISHAR, E. A.; Effect of sodium salt of naphthalene-formaldehyde polycondensate on ettringite formation, *Cem. Concr. Res.* 29, **1999**, 1535 – 1540.
- [88] UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S., Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste, *Proc. 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Göteborg, **1997**, 3iii001, 8pp.
- [89] BLASK, O.; HONERT, D., The Electrostatic Potential of Highly Filled Cement Suspensions Containing Various Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, *Proceedings of the VIIIth International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures*, Ed. Malhotra, V.M., Berlin, **2003**, 87-101.
- [90] YOSHIOKA, K.; TAZAWA, E.; KAWAI, K.; ENOHATA, T.; Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cem. Concr. Res.* 32, **2002**, 1507 – 1513.
- [91] MOLLAH, M. A. A.; ADAMS, W. J.; SCHENNACH, R.; COCKE, D. L., A review of cement-superplasticizer interactions and their models, *Advances in Cement Research*, 12, **2000**, 153-161.
- [92] PLANK, J.; HIRSCH, CH.; WINTER, CH.; CHATZIAGORASTOU, P., Neues zur Wirkungsweise von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln, 15. ibausil, Bauhaus-Universität Weimar, Tagungsband 1, **2003**, 1393-1408.
- [93] UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D., The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cem. Concr. Res.* 27, **1997**, 37-50.

- [94] SCHWERD, R., Der Einfluss der Molekülstruktur von Fließmitteln auf Polycarboxylat – Basis auf das Zetapotential an der Bindemitteloberfläche, Diplomarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2004**.
- [95] YAMADA, K.; TAKAHASHI, T.; HANEHARA, S.; MATSUHITA, M., Effects of the chemical structure on properties of polycarboxylate-type superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 30, **2000**, 197-207.
- [96] ANDERSEN, P. J.; ROY, D. M., The effects of adsorption of superplasticizers on the surface of cement, *Cem. Concr. Res.* 17, **1987**, 805 - 813.
- [97] BIESALSKI, M.; RÜHE, J.; KÜGLER, R.; KNOLL, W., Polyelectrolytes at Solid Surfaces: Multilayers and Brushes, *Handbook of Polyelectrolytes and their Applications*, Volume 1, **2002**, 39 - 42.
- [98] OHTA, A.; UOMOTO, T., Study on the dispersing mechanism of polycarboxylate-based dispersants, *JCA Proceedings of Cement and Concrete* 52, **1998**, 72-76.
- [99] COWIE, J.M.G., *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg Verlag Braunschweig/Wiesbaden, **1997**, 20-75.
- [100] SCHWEDT, G., *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Thieme Verlag Stuttgart, **1995**, 161 – 177 u. 293 - 345.
- [101] ARNDT, K.F.; MÜLLER, G., *Polymercharakterisierung*, Carl Hanser Verlag München, **1996**, 1 - 150.
- [102] ROESSNER, D., Entwicklung der neuartigen Methode Programmed Force Field Flow FFF/Multi-Angle Laser Light Scattering und Anwendung der SEC/Multi-Angle Laser Light Scattering Methode zur Strukturanalyse hoch- und niedermolekularer wasserlöslicher Polysaccharide, Dissertation Universität Hamburg, **1994**.
- [103] ZIMM, B. H., The Scattering of Light and the Radial Distribution Function of High Polymer Solutions, *J. Chem. Phys.*, 16, **1948**, 1093 - 1099.
- [104] BURCHARD, W., Static and Dynamic Licht Scattering from Branched Polymers and Biopolymers, *Adv. Polymer Sci.*, 48, **1983**, 1 -184.
- [105] DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J., *Ultrasound for Characterizing Colloids*, Elsevier Science B. V., **2002**, 153 - 176.
- [106] DANILATOS, G.D., *Environmental Scanning Electron Microscopy and Microanalysis*, *Mikrochim. Acta* 114/115, **1994**, 143-155.
- [107] WELLER, M. T., *Anorganische Materialien*, VCH, Weinheim, **1996**, 20-50.
- [108] *Bedienungsanleitung Partikelladungsdetektor PCD 03 pH*, Müttek Analytic GmbH, Herrsching, Deutschland, **2000**.

- [109] KERUI, Y.; CAIWEN, Z.; ZHIGANG, L., The influence of calcium lignosulphonate-sodium bicarbonate on the status of ettringite crystallization in fly ash cement paste, *Cem. Concr. Res.* 32, **2002**, 79 - 85.
- [110] HIRSCH, CH.; VLAD, D.; YANG, J.-Y.; CHATZIAGORASTOU, P.; PLANK, J., Adsorption von Fließmitteln an Mineralphasen der frühen Zementhydratation, GDCh-Monographie Band 27, **2003**, 187-194.
- [111] PERKINS, R. B.; PALMER, C. D., Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$) at 5 - 75 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 63, No. 13/14, **1999**, 1969 - 1980.
- [112] WARREN, C. J.; REARDON E. J., The Solubility of Ettringite at 25 °C, *Cem. Concr. Res.* 24, **1994**, 1515-1524.
- [113] SHIMADA, Y.; YOUNG, J. F.; Structural changes during thermal dehydration of ettringite, *Advances in Cement Research* 13 (2), **2001**, 77-81.
- [114] KIRA K.; MAKINO, Y.; MURATA, Y., Dehydration of ettringite, *Gypsum Lime*, 170, **1981**, 7-13.
- [115] BARNETT, S. J.; MACPHEE, D. E.; LACHOWSKI E. E.; CRAMMOND N. J., XRD, EDX and IR analysis of solid solutions between thaumasite and ettringite, *Cem. Concr. Res.* 32, **2002**, 719 - 730.
- [116] HAVLICA, J.; SAHU, S., Mechanism of Ettringite and Monosulphate Formation, *Cem. Concr. Res.* 22, **1992**, 671 - 677.
- [117] PLANK, J.; WINTER, CH., Adsorption von Fließmitteln an Zement in Gegenwart von Verzögerern, GDCh-Monographie 27, *Bauchemie von der Forschung bis zur Praxis*, Hrsg. GDCh-Fachgruppe Bauchemie, **2003**, 55-64.
- [118] UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SHIRASAKA, T.; SAVAKI, D., Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behaviour of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cem. Concr. Res.* 22, **1992**, 1115 - 1129.
- [119] SACHSENHAUSER, B., Einfluss der Molekülstruktur von Fließmitteln auf Basis von α -Allyl- ω -Methoxypolyethylglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer bezüglich Zeta-Potential und Adsorption an Portlandzement, Diplomarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2005**.
- [120] AIAD, I.; ABD EL-ALEEM, S.; EL-DIDAMONY, H., Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 32, **2002**, 1839 - 1843.

- [121] 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, *Cem. Concr. Res.* 25, **1995**, 353 - 364.
- [122] VLAD, D., persönliche Mitteilung über die Adsorption von Fließmitteln an Portlandit und Gips, **2003**.
- [123] JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A; Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts, *Cement and Concrete Composites* 20, **1998**, 87 - 101.
- [124] HACKLEY, V. A., Polyelectrolyte Adsorption in Bioceramic Systems: Hydroxyapatite as a Substrate Material, *Polymers in Particulate Systems Properties and Applications*, surfactant science series 104.
- [125] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Systemnummer 22, Kalzium, Verlag Chemie, **1942**, 179 -185.