

Zusammenfassung der Promotionsschrift

**Synthese von Fließmitteln aus Stärke und Untersuchung der Wechselwirkung  
mit Portlandzement**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor – Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen

der

Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Stephan Partschefeld**

Mentorin:

Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Chem. Andrea Osburg

Status des Doktoranden: intern

Weimar, 2021

## **Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit**

1. In der Bauwirtschaft hat sich in den letzten Jahrzehnten ein großer Wandel hin zu innovativen Technologien und Materialien bzw. Werk- und Baustoffen vollzogen. Dieser wurde sowohl von der Forderung nach einer steigenden Produktivität als auch von ökologischen Aspekten bestimmt. Besonders die Zementindustrie rückt dabei in den Fokus, die für den Ausstoß von ca. 1,5 Gt CO<sub>2</sub>, und damit für etwa 4 % des weltweiten CO<sub>2</sub>-Ausstoßes verantwortlich ist [1].
2. In der baustofflichen Anwendung werden vorgefertigte Materialien angewendet, um verlässliche Eigenschaften bei Applikation und dauerhafter Nutzung zu realisieren. Ein Schritt zur ganzheitlichen Bekämpfung des Klimawandels ist die Herstellung CO<sub>2</sub>-arme Zemente. Um verlässliche und auf die jeweilige Anwendung angepasste und dauerhafte Materialeigenschaften zu realisieren, sind Zusatzmittel zur Regulierung und Verbesserung der Frisch- und Feststoffeigenschaften für zementgebundene Baustoffe von enormer Bedeutung.
3. Die überwiegende Mehrheit der aktuell genutzten Zusatzmittel wird auf synthetischem Wege hergestellt und sind Produkte der energieaufwendigen Petrochemie. Die typischsten und am häufigsten eingesetzten synthetischen Zusatzmittel sind die Fließmittel, welche für eine Verflüssigung der Konsistenz im Verarbeitungsprozess der zementären Systeme sorgen. Der weltweite Verbrauch an Zement betrug für das Jahr 2020 ca. 4,1 Milliarden Tonnen [2], wobei je Tonne Zement ca. 7 kg Zusatzmittel eingesetzt wurden. Dabei sind 85 % aller Zusatzmittel Fließmittel und 60 % davon die hochwirksamen Polycarboxylatether (PCE), sodass ca. 14,6 Millionen Tonnen PCE benötigt wurden. Die Prognosen für die nächsten Jahre zeigen, einen weiter ansteigenden Zementverbrauch, wodurch mit einem proportional steigendem Fließmittelbedarf zu rechnen ist.
4. Das Ziel dieser Arbeit war es, neuartige Fließmittel auf Basis von Stärke als nachwachsenden Rohstoff zu synthetisieren und die Wechselwirkung mit Portlandzement zu charakterisieren. In diesem Zusammenhang sollten molekulare Parameter der Stärkefließmittel herangezogen werden, um eine Verflüssigungswirkung im Portlandzementleim zu erhalten. Insbesondere die Molekularmasse und die Menge anionischer Ladungen sollten variiert und Abhängigkeiten identifiziert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahrensregime zur Modifizierung nativer Stärke entwickelt, sodass diese als Fließmittel für Portlandzement verwendet werden kann. Neben nativer Stärke wurde eine Abfall-Stärke, die bei der Veredelung von Kartoffelprodukten anfällt, als Ausgangsmaterial genutzt.

## **Stand der Wissenschaft**

5. Die Zusatzmittel zur Verflüssigung des Zementes werden in der DIN EN 934-2 in zwei grundsätzliche Klassen eingeteilt. Zum einen die Verflüssiger, mit denen eine Wassereinsparung von 5 – 15 % möglich ist und die Fließmittel, mit denen der Anmachwasseranteil um über 15 % bei deutlich geringeren Zugabemengen reduziert werden kann. Die Verflüssiger werden gegenwärtig nur selten eingesetzt und wurden durch die effektiveren Fließmittel nahezu vollständig verdrängt.

[1] Le Quéré, C. et al.: Global Carbon Budget 2018. Earth System Science Data 10, H. 4, p. 2141–2194, 2018

[2] U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey, p. 43, 2021

6. Die Fließmittel wurden bereits in den 1960er Jahren entwickelt und sind als  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate und Melaminsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate in den bauchemischen Markt für eine erhöhte Wassereinsparung eingeführt worden, um dauerhafte und hochfeste Betone zu ermöglichen.
7. Diese Arten von Fließmitteln zeigen jedoch einen signifikanten Wirkungsverlust nach ca. einer Stunde des Anmischens und eine begrenzte Verflüssigungswirkung bei w/z-Werten  $< 0,4$ , wodurch ein Einsatz in HPC und UHPC nicht möglich ist. Für solche Anwendungen wurde eine spezielle Generation von Fließmitteln entwickelt, die Polycarboxylatether (PCE)-Fließmittel. Diese zeichnen sich durch eine hohe und langanhaltende Verflüssigungswirkung auch bei niedrigeren w/z-Werten aus.
8. Strukturell sind die PCE-Fließmittel Kammpolymere mit einer anionischen Hauptkette und meistens ungeladenen, hydrophilen Seitenketten. Diese Polymere werden großtechnisch durch radikalische Copolymerisation von acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer oder mehreren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen hergestellt. Daraus ergibt sich eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten bei der Synthese dieser Fließmittel, sodass diese auf die jeweilige baustoffliche Anwendung gezielt abgestimmt werden können.
9. Neben den Vorteilen der enormen Wassereinsparung und der hohen Verflüssigungswirkung zeigen die PCE-Fließmittel auch Nachteile, die heute immer noch Gegenstand der Forschung sind. PCE sind Makrotenside, die eine große Menge an Luftporen in die Zementleime einführen, so dass die Anwendung meist in Kombination mit Entschäumern erfolgen muss. Die Hydratation des Zementes wird bei bestimmten PCE drastisch verzögert, so dass bei der Anwendung in Fertigteilwerken erst zu späteren Zeitpunkten entschalt werden kann. Des Weiteren reagieren die PCE-Fließmittel sensitiv auf Zementersatzstoffe, wie calcinierte Tone, die im Zuge der Ressourcenschonung und Verringerung des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes immer größere Anwendung finden.
10. Um durch Reduzierung der  $\text{CO}_2$ -Emission einen Beitrag zur Verbesserung der Ressourcenschonung und des Klimaschutzes zu leisten, wurden bereits Versuche unternommen, die synthetisch hergestellten Polycarboxylatether durch Modifizierung natürlicher Polymere zu ersetzen. Dieses Interesse beruht vorwiegend auf der Tatsache, dass die PCE aufgrund ihrer Herstellungsbedingungen ein erhöhtes Treibhaus- (GWP), Ozonabbau- (ODP), Versauerungs- (AP), Eutrophierungs- (EP) und Sommersmogpotential (POCP) aufweisen, wodurch perspektivisch gesehen ökologischere Ausgangsstoffe notwendig sind.

### **Verwendete Methoden**

11. Die Charakterisierung der synthetisierten Stärkefließmittel erfolgte mittels Größenausschlusschromatographie, IR-Spektroskopie und Ladungstitration.
12. Zur Klärung der Wirksamkeit der synthetisierten Stärkefließmittel wurden rheologische Untersuchungen mit einem Rotationsviskosimeter durchgeführt.
13. Des Weiteren wurde der Einfluss der Stärkefließmittel auf die Hydratation von Portlandzement sowie den Hauptklinkerphasen  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_3\text{S}$  während der frühen Hydratation mittels isothermer Wärmeleitungs kalorimetrie erfasst.
14. Konduktivitätsuntersuchungen an Zement-,  $\text{C}_3\text{A}$ - und  $\text{C}_3\text{S}$ -Suspensionen lieferten detaillierte Erkenntnisse zur Beeinflussung der Hydratationskinetik.

15. In diesem Zusammenhang beruhen Veränderungen in der Hydratationskinetik oftmals auf Belegungen von hydratisierenden Zementoberflächen. Aus diesem Grunde wurden Adsorptionsexperimente mit der Phenol-Schwefelsäure-Methode durchgeführt, um zu prüfen, ob und in welchem Maße die Stärkefließmittel adsorbieren.
16. Darüber hinaus wurden die Druck- und Biegezugfestigkeiten sowie die Porositäten von Zementsteinen, die mit Stärkefließmitteln hergestellt wurden, untersucht und mit einer Referenz verglichen.

### **Wesentliche Ergebnisse**

17. Die Synthese der Stärkefließmittel erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde die Molekularmasse nativer Weizen- und Kartoffelstärke verringert, um im zweiten Schritt anionische Ladungen durch Sulfoethylierung freier Hydroxygruppen einzuführen.
18. Durch die gewählten Synthesebedingungen konnten 6 Stärkefließmittel, mit variierendem Molekularmassen und anionischen Ladungsmengen hergestellt werden.
19. Alle synthetisierten Stärkefließmittel bewirken eine Verringerung der Fließgrenze und der dynamischen Viskosität des Zementleimes bei einem w/z-Wert von 0,35.
20. Die rheologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Stärkefließmittel eine vergleichbar hohe Dispergierleistung aufweisen, wie das zum Vergleich herangezogene PCE-Fließmittel.
21. Der Vergleich der Dispergierleistung der Stärkefließmittel untereinander zeigte, dass die anionische Ladungsmenge einen Schlüsselparameter darstellt.
22. Es existiert eine Grenzmolekularmasse (100.000 Da), die unterschritten werden muss, um Fließmittel aus Stärke zu erzeugen.
23. Die Hydratation von Portlandzement wird durch die Stärkefließmittel z.T. massiv verzögert. Speziell die dormante Periode wird durch die Stärkefließmittel verlängert.
24. Durch die konduktometrischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass alle Stärkefließmittel die Dauer des freien- und diffusionskontrollierten C-S-H-Phasenwachstums verlangsamen. Insbesondere die Ausfällung des Portlandits, die mit dem Erstarrungsbeginn korreliert, erfolgt zu deutlich späteren Zeitpunkten.
25. Die Stärkefließmittel verlangsamen zudem das Stadium I der C<sub>3</sub>A-Hydratation, wodurch die Auflösung und Bildung erster Calciumaluminathydrate verzögert wird.
26. Die Menge der eingebrachten anionischen Ladungen als auch das Vorhandensein sehr kleiner Stärkefließmittelmoleküle (Zucker) sind entscheidende Einflussfaktoren auf die Hydratationskinetik des C<sub>3</sub>S.
27. Die Ursache der hohen Dispergierleistung der Stärkefließmittel liegt in Adsorptionsprozessen an den ersten gebildeten Hydratphasen des Zementes begründet. Die Molekularmasse der Stärkefließmittel ist entscheidend für den Mechanismus der Adsorption.