

„Organische Zusatzmittel in der Bauchemie am Beispiel von Betonverflüssigern“

Irene Schober und Jörg Zimmermann

Beton ist der weltweit mengenmäßig am meisten benutzte Baustoff. Die geringen Kosten und die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sind für seine weite Verwendung die ausschlaggebenden Faktoren. Chemische Zusatzmittel gewährleisten dabei die gute Verarbeitbarkeit unter verschiedensten klimatischen Bedingungen und verbessern beim ausgehärteten Beton die Dauerhaftigkeit sowie die Festigkeit.

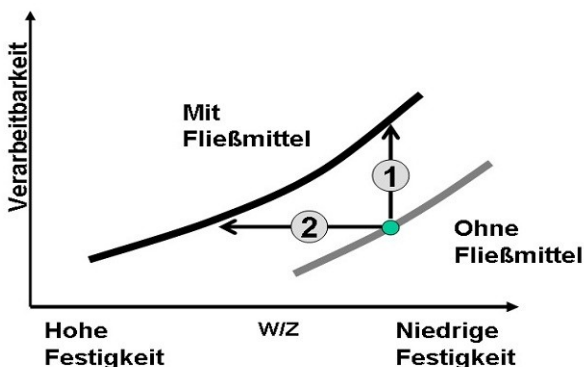


Abbildung 1: Möglicher Einsatz von Fließmitteln zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit

- (1) bzw. zur Reduktion des Wassergehaltes
 (2). $W/Z = \text{Masse Wasser} / \text{Masse Zement}$.

Was ist eigentlich Beton?

Beton ist eine Mischung aus Zement, Sand, Kies und Wasser. Der Zement ist das Bindemittel für den Sand und Kies. Die Bestandteile des Zementes reagieren mit dem Wasser zu den Hydratationsprodukten, dem Zementstein. Dieser „klebt“, einfach gesagt, die Zuschlagskörner (Sand, Kies und ev. andere Zusatzstoffe) zusammen. So bildet sich ein festes Gefüge, der ausgehärtete Beton. Dieses Prinzip gilt auch für Hochleistungsbetone, jedoch werden hier Additive, die Betonzusatzmittel, eingesetzt, um die Eigenschaften des frischen und des festen Betons zu verbessern. Die mengenmäßig am meisten eingesetzten Betonzusatzmittel sind die Betonfließmittel, auch Betonverflüssiger genannt.

Wozu braucht man Betonverflüssiger?

Um den Frischbeton gut verarbeiten zu können, muss mehr Wasser zugegeben werden, als für die chemische Reaktion der Zementbestandteile zu den Hydratationsprodukten benötigt wird. Dieses überschüssige Wasser verdunstet mit der Zeit und hinterlässt Poren im Beton. Diese Poren reduzieren die Festigkeit des Betons und auch die Dauerhaftigkeit der gesamten Konstruktion. Bei gleichem Zementgehalt eines Betons nimmt die Druckfestigkeit stark ab, wenn die Wasserzugabe steigt.



Abbildung 2: Gut fließender Beton

Die Zugabe eines Betonverflüssigers bewirkt Folgendes:

- *Verflüssigung* - bei konstantem Wassergehalt verbessert sich die Verarbeitbarkeit, d.h. der Beton wird flüssiger (Pfeil 1 in Abbildung 1).
- *Wasserreduktion* - bei konstanter Verarbeitbarkeit kann die Menge des eingesetzten Wassers deutlich reduziert werden, der Beton wird dadurch fester und dauerhafter (Pfeil 2 in Abbildung 1).

An diesen beiden Zielen - bessere Verarbeitbarkeit und verbesserte Festigkeit/Dauerhaftigkeit - hat sich bis heute nichts geändert. Umso mehr hat sich die Leistungsfähigkeit und Chemie der eingesetzten Betonverflüssiger mit den Jahren verändert.

Die geschichtliche Entwicklung der Betonverflüssiger

Um 1930 wurden als erste Betonverflüssiger Ligninsulfonate eingesetzt, welche bei der Herstellung von Zellstoff als Nebenprodukt anfallen. Auch wurde die verflüssigende Wirkung von Gluconaten erkannt und für die Betonherstellung genutzt. Einen nächsten Entwicklungsschritt stellten die ab den frühen 70er Jahren auf den Markt gekommenen sulfonierten Polykondensate auf Basis von Naphthalin oder Melamin und Formaldehyd dar. Dabei wurde die aus der „Harz-Chemie“ bekannte Chemie der Naphthalin- und Melamin-Formaldehyd-Kondensate entsprechend angepasst, indem die Kondensate durch Sulfonierung zum einen wasserlöslich gemacht wurden, und zum anderen wurde durch die Sulfonsäuregruppen die Wirkung als Dispergiermittel erreicht. Auch heute noch werden diese Polykondensate zusammen mit den Ligninsulfonaten weltweit in sehr großen

Mengen als Betonzusatzmittel eingesetzt. Mitte der 80er Jahre zeichnete sich mit der Einführung von linearen Copolymeren (z.B. auf Basis von Maleinsäure, Maleinsäurederivaten und weiteren Comonomeren, wie etwa Vinylacetat) der nächste Entwicklungsschritt im Bereich der Betonverflüssiger ab. Es war dies ein Meilenstein hin zu modernen Hochleistungsverflüssigern.

Die Polykondensationschemie wurde durch die radikalische Polymerisation abgelöst, wodurch es möglich wurde, hoch definierte, lineare Polymerstrukturen zu erzeugen. Der eigentliche Quantensprung fand dann aber Mitte der 80er Jahre in Japan mit der Einführung der so genannten PCE-Polymere statt.

PCE steht für Polycarboxylatether und beschreibt ein Polymer, welches von der Form her einem Kamm gleicht. Das „Rückgrat“ des Kammes besteht dabei aus einer Polycarbonsäure (Polycarboxylat), die „Zähne“ (Seitenketten) des Kamms bestehen aus Polyetherketten.

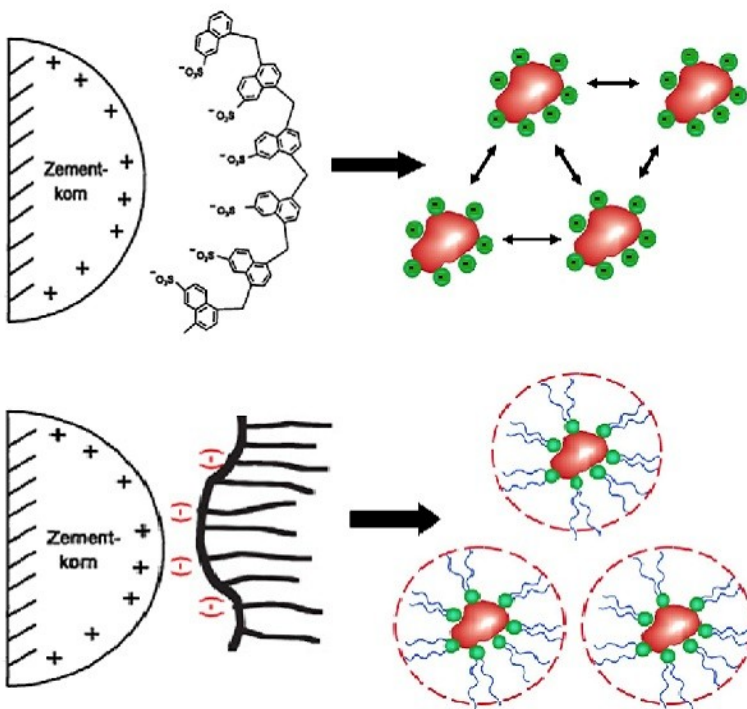


Abbildung 3: Schematische Darstellung der elektrostatistischen Abstoßung am Beispiel eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensates (**oben**) und der sterischen Abstoßung am Beispiel eines Polycarboxylatethers (**unten**).

Elektrostatische und sterische Dispergierung

Innovativ bei den PCE-Polymeren war nicht nur die sehr spezielle Polymerstruktur, auch der Mechanismus, der die Verflüssigung im Zement bewirkt, war ein komplett anderer. Bei den sulfonierten Lignin-, Melamin- und Naphthalin-Polymeren wird durch die Adsorption (Anlagerung) der Verflüssigermoleküle auf dem Zementkorn die Oberfläche der Zementpartikel negativ geladen. Da nun alle Partikel auf ihrer Oberfläche negativ geladen sind und gleich geladene Oberflächen einander abstoßen, spricht man von einer Dispergierwirkung durch elektrostatische Abstoßung.

Die PCE-Moleküle adsorbieren, dank der Polycarbonsäure, die das Rückgrat bildet, ebenfalls auf der Zementoberfläche. Die Seitenketten adsorbieren jedoch nicht, sondern ragen in die wässrige Lösung. Da sie flexibel sind und sehr gut wasserlöslich, haben sie keine Tendenz, zu aggregieren. Daher kommt es, wenn sich Zementpartikel mit adsorbierten PCE-Molekülen einander annähern, zu einer Abstoßung dieser Partikel. Daher spricht man hier von einer Dispergierwirkung durch sterische Stabilisierung.

Man setzt allgemein Ligninsulfonate für einfache Betone und eine Wasserreduktion von 5-10% ein, mit den sulfonierten Kondensaten auf Basis von Melamin oder Naphthalin ist eine Wasserreduktion bis ca. 20 % Stand der Technik. Durch die starke sterische Stabilisierung der PCE-Polymeren ist eine Reduktion des Wassers um bis zu 50 % möglich. So lassen sich im Extremfall Betone herstellen, bei denen die zugegebene Wassermenge die Menge Wasser kaum überschreitet, welche für das chemische Abbinden des Zements, die Hydratation, benötigt wird. Vorausgesetzt, die

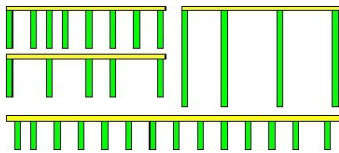
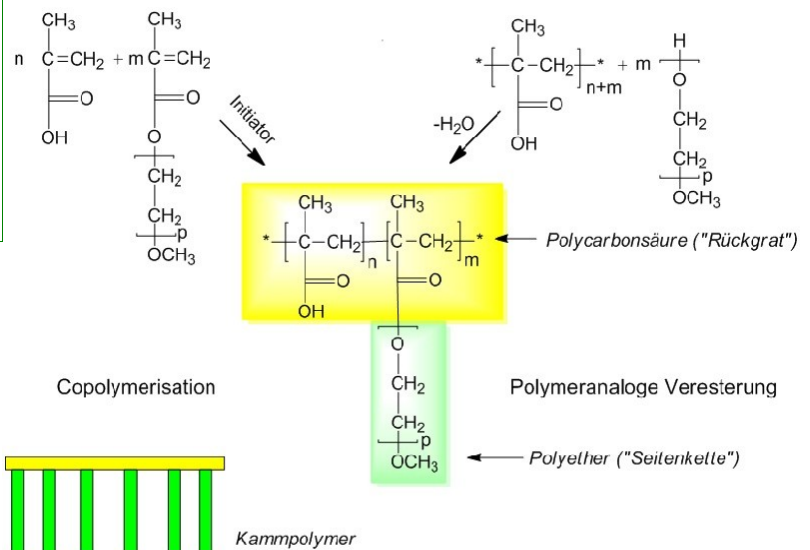


Abbildung 4: Schematische Darstellung von Strukturvariationen bei Kammpolymeren

Abbildung 5: Synthesemöglichkeiten für ein PCE-Kammpolymer auf Basis eines Methacrylsäure co Methacrylsäure-Polyethylenglycol-Ester Copolymers



anderen Betonparameter wie Zementgehalt, Sieblinie und Verarbeitung sind ebenfalls optimal eingestellt. Die Polycarboxylatether können allerdings nicht nur für extreme Betone, sondern in fast allen Bereichen, von tiefer bis extrem hoher Wasserreduktion, eingesetzt werden.

Maßgeschneiderte Polycarboxylate für verschiedenste Anwendungen

Durch Variation der Polymerstruktur bei den Kammpolymeren lassen sich die Eigenschaften der resultierenden Verflüssiger in einem bis dahin nicht gekannten Ausmaß beeinflussen. Die wichtigsten vier Parameter, welche dabei variiert werden, sind die Länge und Art des Polycarbonsäure-Rückgrats und die Länge und Zahl der Seitenketten pro Polymer.

Die Herstellung solcher Polymere kann einerseits über eine radikalische Copolymerisation von Polyether-Makromonomeren mit polymerisierbaren Carbonsäuren wie Acrylsäure oder Maleinsäure, andererseits über polymeranaloge Umsetzung von Polycarbonsäuren wie Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure mit mono-funktionellen Polyether-Alkoholen erfolgen.




Mit der breiten Palette von verschieden aufgebauten Polymeren können die unterschiedlichsten Anforderungen der Betonhersteller erfüllt werden. Einerseits fordert der Produzent von Fertigbetonteilen (z.B. Tunnelbauteile, Brückenteile, Betonmaste für Hochspannungsleitungen) eine hohe Wasserreduktion, damit hohe Festigkeiten auch bei schlanken Bauteilen erreicht werden können. Eine rasche Aushärtung des Betons ist hier erforderlich, damit die Schalungen nicht zu lange belegt sind. Auf der anderen Seite benötigen die Hersteller von Transportbeton lange Verarbeitungszeiten bei teilweise auch höheren Temperaturen (im Sommer, in warmen Ländern oder auch in heißen Tunnels) ohne Verlust der Fließfähigkeit des Betons. Dazu gibt es eine große Zahl anderer Anforderungen und Anwendungen wie z.B. Verflüssiger in Pulverform für Fertigmörtel, Verflüssiger für Gipsplatten oder Kreide-Dispersionen.



Abbildung 6: Bau einer Betonbrücke

Auch wenn die gezielte Herstellung unterschiedlicher PCE-Polymere sowie der Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und Wirkung als Verflüssiger weitgehend verstanden sind, gibt es immer wieder neue Anwendungen und Anforderungen, die mit den heutigen Produkten nicht voll erfüllt werden können. Eines der aktuellsten Themen ist dabei der Trend, den Zementgehalt im Beton immer mehr zu reduzieren oder Teile des Zements durch Zementersatzstoffe zu ersetzen. Unter Zementersatzstoffen versteht man Materialien wie Schlacken aus der Eisenherstellung oder Flugasche aus Braunkohlekraftwerken, welche ähnlich dem Zement ebenfalls hydraulisch abbinden und für die Herstellung von Betonen verwendet werden

können. Die Aktualität des Themas ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, dass die Produktion von Zement mit einer hohen CO_2 -Emission verbunden ist. So wird bei der Herstellung von einer Tonne Zement fast die gleiche Menge an CO_2 freigesetzt. Damit ist die Zementproduktion mit fast 3 Millionen Tonnen pro Jahr der Industriezweig mit dem größten CO_2 -Ausstoß und für ca. 4-6 % der weltweiten CO_2 -Emission verantwortlich. Das Hauptproblem beim Einsatz von Zementersatzstoffen ist, dass sich ihre Verwendung negativ auf die Verarbeitbarkeit und Festigkeit der resultierenden Betone auswirkt. Hier können moderne Fließmittel helfen, indem sie die Verarbeitbarkeit von Betonen mit hohem Gehalt an Zementersatzstoffen verbessern. Oder sie ermöglichen die Reduktion des im Beton eingesetzten Zements dadurch, dass sie eine noch höhere Wassereinsparung bewirken, damit trotz geringerem Zementeinsatz die gleichen Festigkeiten erreicht werden können.

Kontakt:	Schlauer Fuchs
 <p>Dr. Irene Schober Sika Technology AG Tüffenwies 16 CH 8048 Zürich Schweiz Tel.: +41 (0)58 436-4040 E-Mail: schober.irene@ch.sika.com</p>	<p>Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:</p> <p>In welchem Land wurden erstmals PCE-Polymere als Betonverflüssiger eingesetzt?</p>
	<p>http://www.sika.com/</p>
 <p>Dr. Jörg Zimmermann Sika Technology AG Tüffenwies 16 CH 8048 Zürich Schweiz Tel.: +41 (0)58 436-4040 E-Mail: zimmermann.joerg@ch.sika.com</p>	