

Polymergesteuerte Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Min. Markus Arnold

geb. am 09.06.1973 in Heidelberg

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen
Siegen 2004

urn:nbn:de:hbz:467-745

Eingereicht:

Tag der mündlichen Prüfung:

Gutachter:

im Juli 2004

16. September 2004

Prof. Dr. R. H. F. Trettin

Prof. Dr. G. Wegner

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von organischen Additiven auf die Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat untersucht. Die Mineralphasen Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat bilden die Hauptmineralphasen von in der Bauindustrie eingesetzten Werkstoffen und haben einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Baustoffe. Die beiden Mineralphasen wurden in dieser Arbeit über unterschiedliche Synthesewege hergestellt. Zu den Synthesen wurden organische Additive, die in ihrer Grundstruktur den in der Praxis eingesetzten ähneln, zugegeben. Mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen konnten bei den erhaltenen Kristallen Modifikationen in der Oberflächenmorphologie in Abhängigkeit der Additivkonzentration festgestellt werden. Über thermogravimetrische Analysen konnte ermittelt werden, dass die Zusatzstoffe nicht in das Kristallgitter der Kristalle eingebaut werden und aus Festkörper-NMR-Spektren konnte geschlossen werden, dass die innere Struktur von Calciumhydroxid keine Veränderungen erfährt, jedoch der Kondensationsgrad der Silicattetraeder bei Calciumsilicathydrat durch die Additive beeinflusst wird. Mit der Bestimmung des elektrokinetischen Oberflächenpotentials der Kristalle konnte eine Aussage über die Wirkungsweise der eingesetzten Additive an der Kristalloberfläche getroffen werden. Durch das Anlagern der Additive an bestimmte Kristallflächen kommt es zu einer Hinderung des Wachstums und damit zu einer Modifikation der Oberflächenmorphologie.

Bei der Diffusionssynthese von Calciumhydroxid wurde eine bisher unbekannte nadelförmige Mineralphase entdeckt. Es handelt sich hierbei um Calciumchloridhydroxidhydrat.

Abstract

The aim of this work was to investigate the influence of organic additives in the crystallization of calcium hydroxide and calcium silicate hydrate. The mineral phases calcium hydroxide and calcium silicate hydrate represent the major mineral phases used as building materials in construction industry and have an important influence on the mechanical properties of these materials. In this work, these mineral phases were synthesized in different ways. Organic additives, which have a similar basic structure as the ones used in practice were added to the synthesis. By scanning electron microscopy-images of the obtained crystals modifications of the surface morphology due to the additive concentration could be determined. By thermo gravimetric analysis it could be shown that the additives are not incorporated in the crystal structures and from solid state NMR-analysis it could be demonstrated that there are no changes in the crystal structure of calcium hydroxide but that the condensation degree of the silicon tetrahedra in calcium silicate hydrate changes. With the determination of the electro kinetic surface potential of the crystals a conclusion about the mode of action of the additives at the crystal surface was developed. The accumulation of the additives at certain crystal faces causes hindering of the crystal growth and yields a modification of the surface morphology. In the diffusion synthesis of calcium hydroxide a so far unknown crystal phase has been detected. The phase is calcium chloride hydroxide hydrate.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde in Kooperation mit dem Fachbereich Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wegner und Herrn Prof. Dr. R. H. F. Trettin durchgeführt. An dieser Stelle möchte ich mich bei beiden für die Vergabe des interessanten Themas und die stets hervorragende fachliche Betreuung und die anregenden Diskussionen bedanken.

Frau Dr. F. Gröhn sowie den weiteren Projektleitern des Arbeitskreis Wegner danke ich für die vorbildliche Betreuung dieser Arbeit. Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Wegner möchte ich hiermit für die gute Zusammenarbeit und ihre unermüdliche Hilfe sowie Diskussionsbereitschaft beim praktischen Teil dieser Arbeit danken. Besonders danke ich Herrn Dipl. Ing. G. Glaßer für die Unterstützung bei den REM-Aufnahmen. Ein weiterer Dank gilt allen anderen Arbeitskreisen des MPIP, die den praktischen Teil dieser Arbeit mit Messungen unterstützten, insbesondere möchte ich mich hiermit bei Herrn Dr. J. Rottstegge und Herrn Dr. R. Graf für die zeitaufwendigen NMR-Messungen bedanken.

Des weiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Trettin an der Universität Siegen bedanken, insbesondere bei Herrn Dr. K. G. Böttger, Herrn Dipl. Laborchem. S. Henkel und Frau I. Hommel für ihre Unterstützung im praktischen Teil dieser Arbeit. Ein zusätzlicher Dank gilt Herrn Dr. M. Bufler für die XRD-Messungen und anregenden Diskussionen.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Dipl. min. A. Stumm, der mich bei der Arbeit in zahlreichen Diskussionen unterstützte.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und der gesamten Familie für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während des Studiums sowie der Dissertation. Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Frau Dr. med. Kerstin Kurz für ihre Geduld und ihren emotionalen Beistand in den Endzügen dieser Arbeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 <i>Zementchemie und Zementhydratation</i>	3
2.2 <i>Kristallisation</i>	12
2.2.1 Keimbildung und Kristallwachstum bei der Hydratation	12
2.2.2 Gefügebildung während der Hydratation	14
2.2.3 Kristallstruktur von Calciumhydroxid	17
2.2.4 Kristallstruktur von Calciumsilicathydrat	18
2.3 <i>Polymergesteuerte Kristallisation</i>	22
2.3.1 Wirkungsweise von Additiven an Grenzflächen	22
2.3.1.1 Verzögerer	22
2.3.1.2 Fließmittel	26
2.3.1.3: Morphologiemodifikation durch Zusatzmittel	29
Ergebnisse - Teil I:	
3. Calciumhydroxid (CH)	31
3.1 <i>Synthese von Calciumhydroxid über Diffusionskristallisation</i>	31
3.2 <i>Synthese von Calciumhydroxid über Fällungsreaktion</i>	33
3.3 <i>Analysen an Calciumhydroxid (CH)</i>	34
3.3.1 REM-Aufnahmen von Calciumhydroxid nach 40 Tagen Diffusionssynthese	34
3.3.2 REM-Aufnahmen von Calciumhydroxid nach 4 Minuten Fällungssynthese	43
3.3.3 REM-Aufnahmen von Calciumhydroxid nach 45 Sekunden Fällungssynthese	49
3.3.4 Thermogravimetrische Analyse von Calciumhydroxid	54
3.3.5 FT-IR-Spektroskopie an Calciumhydroxid	60
3.3.6 Raman-Spektroskopie an Calciumhydroxid	65
3.3.7 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumhydroxid	69
3.3.8 NMR-Analyse von Calciumhydroxid	71
3.3.9 Zetapotential von Calciumhydroxid	78
3.3.9.1 Zetapotential von Calciumhydroxid mit unterschiedlichen Additiven	78
3.3.9.2 Zetapotential von Calciumhydroxid bei unterschiedlichen pH-Werten	86
3.3.10 Partikelgrößenverteilung von Calciumhydroxid	88
3.3.10.1 Partikelgrößenverteilung von Calciumhydroxid aus Laserbeugungsanalyse	88
3.3.10.2 Partikelgrößenbestimmung von Calciumhydroxid aus REM-Aufnahmen	94
3.4 <i>Modell für die Wirkungsweise der eingesetzten Additive</i>	97

Ergebnisse - Teil II:

4. Kapitel: Calciumchloridhydroxidhydratnadeln	98
<i>4.1 Synthese der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln</i>	98
<i>4.2 Analyse der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln</i>	99
4.2.1 Elementaranalyse.....	99
4.2.2 REM-Aufnahmen an Calciumchloridhydroxidhydratnadeln.....	101
4.2.3 Strukturbestimmung über Röntgenbeugungsanalyse.....	102
4.2.4 NMR-Analyse.....	105
4.2.5 Struktur der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln.....	107
4.2.6 Bestimmung der Zerfallsprodukte der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln nach 8-wöchiger Lagerung an der Atmosphäre.....	111

Ergebnisse - Teil III:

5. Calciumsilicathydrat (CSH)	113
<i>5.1 Synthese von Calciumsilicathydraten mittels Grenzflächenkristallisation</i>	113
<i>5.2 Synthese von Calciumsilicathydrat durch Fällungsreaktion</i>	114
<i>5.3 Synthese von Calciumsilicathydrat über Hydrothermalreaktion</i>	115
<i>5.4 Charakterisierung der Calciumsilicathydrate (CSH)</i>	117
5.4.1 REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydraten der Grenzflächenkristallisation... 117	
5.4.2 REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydraten aus der Fällungssynthese.....	119
5.4.3 REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese.....	123
5.4.4 Thermogravimetrische Analyse an Calciumsilicathydrat.....	127
5.4.5 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumsilicathydrat.....	131
5.4.5.1 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumsilicathydrat der Fällungssynthese.....	131
5.4.5.2 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese.....	134
5.4.6 Zetapotential von Calciumsilicathydrat.....	137
5.4.7 Partikelgrößenverteilung von Calciumsilicathydrat.....	140
5.4.8 NMR-Analyse an Calciumsilicathydrat.....	143
5.4.8.1 NMR-Analyse an Calciumsilicathydrat aus der Fällungssynthese.....	145
5.4.8.2 NMR-Analyse an Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese.....	150
<i>5.5 Modell zur Wirkungsweise der eingesetzten Additive</i>	156
6. Zusammenfassung	158
Literaturübersicht	160
Anhang A: Eingesetzte Additive	167

Anhang B: Chemikalien und Geräte	175
Anhang C: pH-Werte der Calciumsilicathydrate aus der Fällungssynthese.....	177
Anhang D: Kristallographische Daten der Calciumchloridhydroxidhydratstruktur ...	179
Kurzer Überblick über weitere Arbeiten.....	180

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
XRD	Röntgendiffraktometrie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
TGA	Thermogravimetrische Analyse
FT/IR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
OED	Ortsempfindlicher Detektor
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
T	Temperatur
M-%	Masseprozent
PS	Polystyrol
PEO	Polyethylenoxid
EO	Ethylenoxid
MAA	Methacrylsäure
AIBN	Azoisobuttersäurenitril
PMMA	Polymethylmethacrylat
H ₂ O _{MQ}	Hochreines (UHQ) Milli-Q-Wasser
Å	Angström (10 ⁻¹⁰ m)

1. Einleitung

Der Werkstoff Beton kann als bedeutendster Massenbaustoff der heutigen Zeit angesehen werden. Beton wird unter Verwendung des anorganischen Bindemittels Zement hergestellt. Das anorganische Bindemittel Zement stellt mit 1,6 Mrd. t/a wiederum das weltweit in größter Menge industriell hergestellte technische Produkt dar. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Dauerhaftigkeit von Beton haben folglich eine große wirtschaftliche Bedeutung. Dies gilt auch für Zusatzmittel, wie Verzögerer, Fließmittel etc., die eine wesentliche Rolle zur Steuerung der Verarbeitbarkeit des noch plastischen Baumaterials besitzen. Durch diese Zugabemittel kann der Zeitraum zwischen Erstarrungsbeginn und -ende, der bei Normzement in der Regel weniger als 2 Stunden beträgt, bis auf rund 1,5 Tage ausgedehnt werden. Bei der Zugabe von Fließmitteln ist es heutzutage möglich, selbstverdichtenden Beton herzustellen. Bei Hochleistungsbeton kann der Wasser/Zement-Wert, der gewöhnlich zwischen 0,35 bis 0,8 liegt, durch Zugabe von „Superplasticizern“ auf Werte $\geq 0,35$ herabgesenkt werden, wodurch ein Baustoff mit hoher Dauerhaftigkeit und mechanischer Belastbarkeit hervorgeht. Diese Additive bestehen im Allgemeinen aus mehreren anorganischen und/oder organischen Substanzen, wie z.B. Polycarboxylaten und -acrylaten, Phosphonaten, Ligninsulfonaten, Zuckerderivaten oder Oxicarbonsäuren (Weinsäure oder Citronensäure). Als anorganischer Verzögerer ist unter anderem Zinkoxid bekannt. Auch Anhydrit, Halbhydrat und Gips, die dem Zement bei der Herstellung bis zu 5 Gewichtsprozent zugegeben werden, zögern die Zeit bis zum Erstarrungsbeginn bei Zement heraus. Diese Zusätze zur Optimierung der Verarbeitbarkeit haben in der Regel auch wesentliche Einflüsse auf das Mikro- und Nanogefüge der Baumaterialien und bestimmen somit die mechanischen Eigenschaften nach der Verfestigung des Baustoffs mit. Die festigkeitsgebende Reaktion, die beim Abbinden des Zements mit Wasser abläuft, wird Hydratation genannt. Die Hydratation ist ein insgesamt exothermer Prozess, bei dem ein Erwärmen auf Temperaturen von bis zu 80 °C erfolgen kann. Bei Beton handelt es sich um ein hochkomplexes System mit sehr vielen Reaktionsparametern wie Wasser/Zementwert (W/Z-Wert), Zugabezeitpunkt der Additive wie Verzögerer oder Fließmittel, Außentemperatur, umgebende Luftfeuchtigkeit, Hydratationswärme und vielen mehr. Es ist zudem bekannt, dass die Zementhydratation über viele Einzelreaktionen abläuft, die sich gegenseitig beeinflussen, was das Verständnis des Systems erheblich erschwert. Aus zahlreichen Versuchen in der Vergangenheit ist bekannt, dass die Wirkungsweise von Additiven bei bestimmten Dosierungen und/oder Zement-Zusatzmittel-Kombinationen umschlagen kann und sich eine unerwünschte Beeinflussung der Eigenschaften des

Baumaterials einstellt. In vielen weiteren Untersuchungen wurde versucht die eigentliche Wirkungsweise der Additive zu ergründen, was jedoch teilweise zu gegensätzlichen Ergebnissen führte und nur bei bestimmten Zugabemitteln eine eindeutige Aussage über das Wirkungsprinzip der jeweiligen Stoffe getroffen werden konnte. Bei den bei der Hydratationsreaktion gebildeten Hauptmineralphasen im Zement handelt es sich um Calciumsilicathydrate (*CSH*) und Calciumhydroxid (*CH*), die mit bis zu 70 % Masseanteil wesentlich für die späteren mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs verantwortlich sind. Durch die Beeinflussung der Kristallisation und somit auch der Morphologie der einzelnen Zementmineralphasen bei Einsatz von Additiven ist es möglich, die späteren mechanischen Eigenschaften der Baustoffe zu steuern. Wäre es durch Zugabe eines bestimmten Stoffes möglich, das Kristallwachstum von Calciumhydroxid (*CH*) derart zu kontrollieren, dass sich im wesentlichen längliche Einzelkristalle bilden, die untereinander und mit den restlichen Zementphasen ein dichtes, verflochtenes Gefüge bilden, wäre eine Art selbstbewehrender Beton vorstellbar. Es gilt jedoch noch viele offene Fragen hinsichtlich der tatsächlichen Wirkungsweise von Zementzusatzmitteln zu klären, da viele Mechanismen noch nicht vollends verstanden sind.

Somit ergeben sich konkret folgende Ziele dieser Arbeit:

Da es sich bei der Hydratation von Zement unter Einwirkung von Additiven um ein hochkomplexes System mit mehreren, sich einzeln bildenden Mineralphasen handelt, werden in der vorliegenden Arbeit die Hauptmineralphasen Calciumsilicathydrat (*CSH*) und Calciumhydroxid (*CH*) für Untersuchungen ausgewählt. Die beiden Hauptmineralphasen wurden unter Zugabe von organischen Additiven, deren funktionellen Gruppen den in der Praxis angewandten entsprechen, synthetisiert. Die Syntheseprodukte wurden mit Blick auf die durch den Zusatz hervorgerufenen Kristallmodifikationen analysiert, um eine Aussage über die Wirkungsweise der eingesetzten Stoffe treffen zu können. Es galt weiter zu ergründen, ob durch die eingesetzten Additive ein kontrolliertes Kristallwachstum und somit eine Beeinflussung der Kristallmorphologie zu erreichen ist. Durch eine additivgesteuerte Kristallmorphologie ist eine Kontrolle der mechanischen Eigenschaften von Baustoffen gegeben. Weiteres Interesse bestand darin festzustellen, ob die verwendeten Zusatzmittel in das Kristallgitter der beiden Mineralphasen eingebaut werden. Ist es möglich durch das Verständnis der Wirkungsprinzipien von Additiven einen den jeweiligen Anforderungen gerechten Baustoff zu erhalten?

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Zementchemie und Zementhydratation

In der Zementchemie werden üblicherweise folgende Kurzformen verwendet:

<i>A</i>	Aluminiumoxid	Al_2O_3
<i>C</i>	Calciumoxid	CaO
C_3A	Tricalciumaluminat	$3 CaO \cdot Al_2O_3$
C_4AF	Tetracalciumaluminatferrit	$4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
C_2S	Dicalciumsilicat (Belit)	$2 CaO \cdot SiO_2$
C_3S	Tricalciumsilicat (Alit)	$3 CaO \cdot SiO_2$
$C - A - H$	Calcium-Aluminat-Hydrate	$x CaO \cdot y Al_2O_3 \cdot z H_2O$
<i>CH</i>	Calciumhydroxid (Portlandit)	$Ca(OH)_2$
$\bar{C}\bar{S}$	Anhydrit (Anhydrit II)	$CaSO_4 II$
$\bar{C}\bar{S}\bar{H}_{0,5}$	Halbhydrat (β -Halbhydrat)	$\beta - CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$
$\bar{C}\bar{S}\bar{H}_2$	Dihydrat (Gips)	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$
$C - S - H$	Calcium-Silicat-Hydrate*	$x CaO \cdot y SiO_2 \cdot z H_2O$
$C_6\bar{A}\bar{S}_3\bar{H}_{32}$	Ettringit	$3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3 CaSO_4 \cdot 32 H_2O$
$C_4\bar{A}\bar{S}\bar{H}_{12}$	Monosulfat	$3 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12 H_2O$
<i>F</i>	Eisen-(III)-Oxid	Fe_2O_3
<i>f</i>	Eisen(II)-Oxid	FeO
<i>H</i>	Wasser	H_2O
<i>S</i>	Siliciumdioxid	SiO_2
\bar{S}	Sulfit	SO_3^{2-}
\bar{C}	Kohlendioxid	CO_2
<i>AFm</i>	Eisenhaltige Form des Monosulfats	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$
<i>AFt</i>	Eisenhaltige Form des Ettringits	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 37,5H_2O$

*C-S-H bezeichnet eine variable Zusammensetzung

Portlandzement besteht im wesentlichen aus den vier Hauptklinkermineralien Tricalciumsilicat (Alit, C_3S), Dicalciumsilicat (Belit, C_2S), Tricalciumaluminat (Aluminat, C_3A) und Tetracalciumaluminatferrit (Ferrit, C_4AF), sowie aus einem Sulfatträger.^[2] Den Zementen können latent hydraulische Stoffe (z.B. Hüttensand) beigemischt sein. Das bei der Hydratation der Klinkerphasen entstehende Calciumhydroxid (*CH*) bewirkt die alkalische Aktivierung der latent hydraulischen Bestandteile. Der Vorteil dieser Zemente liegt darin, dass sie weniger Hydratationswärme entwickeln und deswegen für Massenbeton (z.B. beim Talsperrenbau) Verwendung finden. Zemente wie Portlandzement (CEM I), Hochofenzement

(CEM III), Portlandhüttenzement (CEM II-S), Portlandpuzzolanzement (CEM II-P) und Tonerdezement, welche die größte Gruppe der anorganischen Bindemittel darstellen, sind feingemahlene hydraulische Bindemittel, die nach der Vermischung mit Wasser sowohl an der Luft als auch unter Wasser erhärten. Der Begriff hydraulisch umfasst die Eigenschaften wasserbindend, wasserfest und unter Wasser erhärtend.^[9,10] Zur Herstellung von Portlandzement werden Mischungen, sogenannte Rohmehle, aus Kalkstein und Ton (oder Ausgangsstoffe ähnlicher Zusammensetzung, wie z.B. Mergel) sowie Korrekturstoffe (z.B. Quarzsand, Eisenerz) bis zur Sinterung bei Temperaturen zwischen 1400 und 1500 °C erhitzt. Bei diesen Temperaturen tritt partielles Schmelzen ein und der Schmelzanteil beträgt 20 – 30 %. Um optimale Eigenschaften zu erzielen ist eine optimale chemische Zusammensetzung des Rohmehles und damit des Portlandzementklinkers, des erkalteten Sinterprodukts, neben anderen Eigenschaften erforderlich. Der Spielraum für die Zusammensetzung eines Rohmehls ist klein. Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 2.1.1 dargestellt.

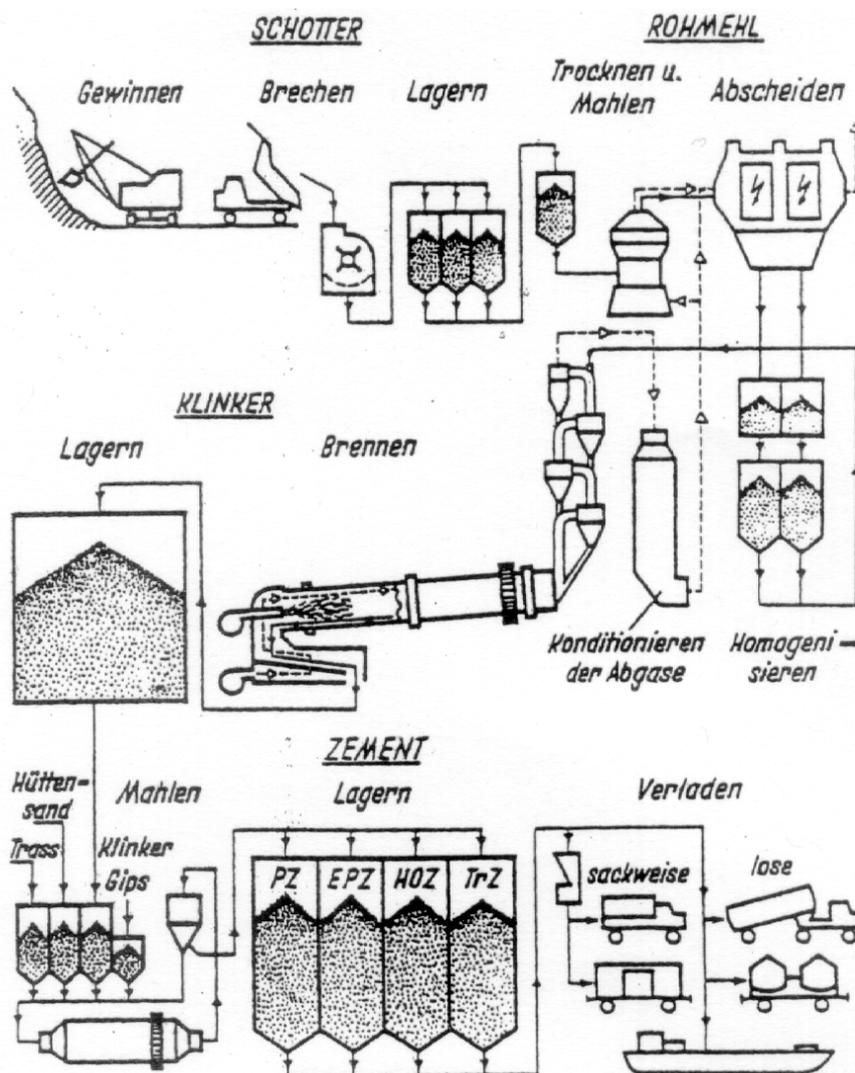


Abbildung 2.1.1: Herstellung von Zement

Die Einteilung der in dieser Arbeit synthetisierten Mineralphasen erfolgt nach *Taylor* (1992).^[3] Sie liegen in dem System $CaO-SiO_2-H_2O$ und weisen jeweils ein charakteristisches molares Ca/Si -Verhältnis (C/S -Verhältnis) auf. In der Abbildung 2.1.2 ist ein Überblick über diese Phasen gegeben.

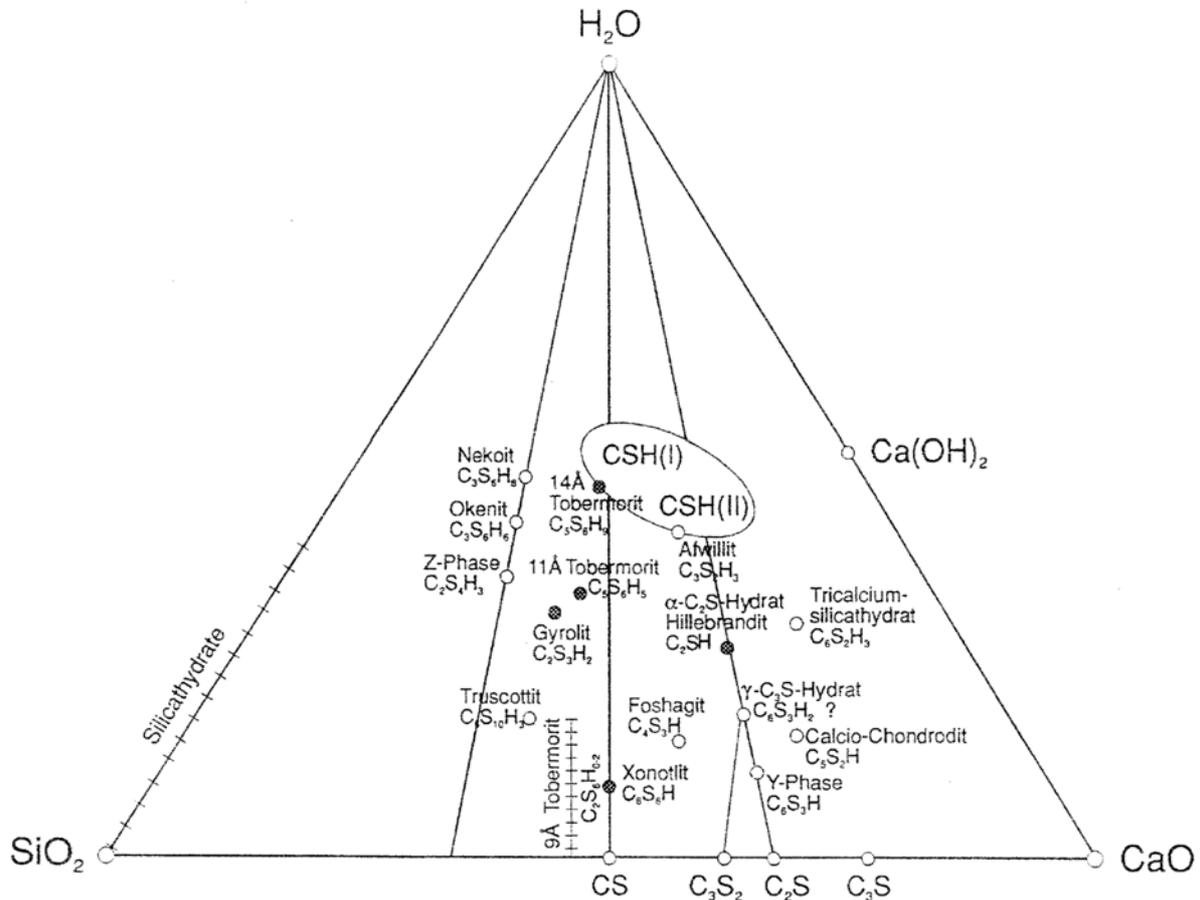
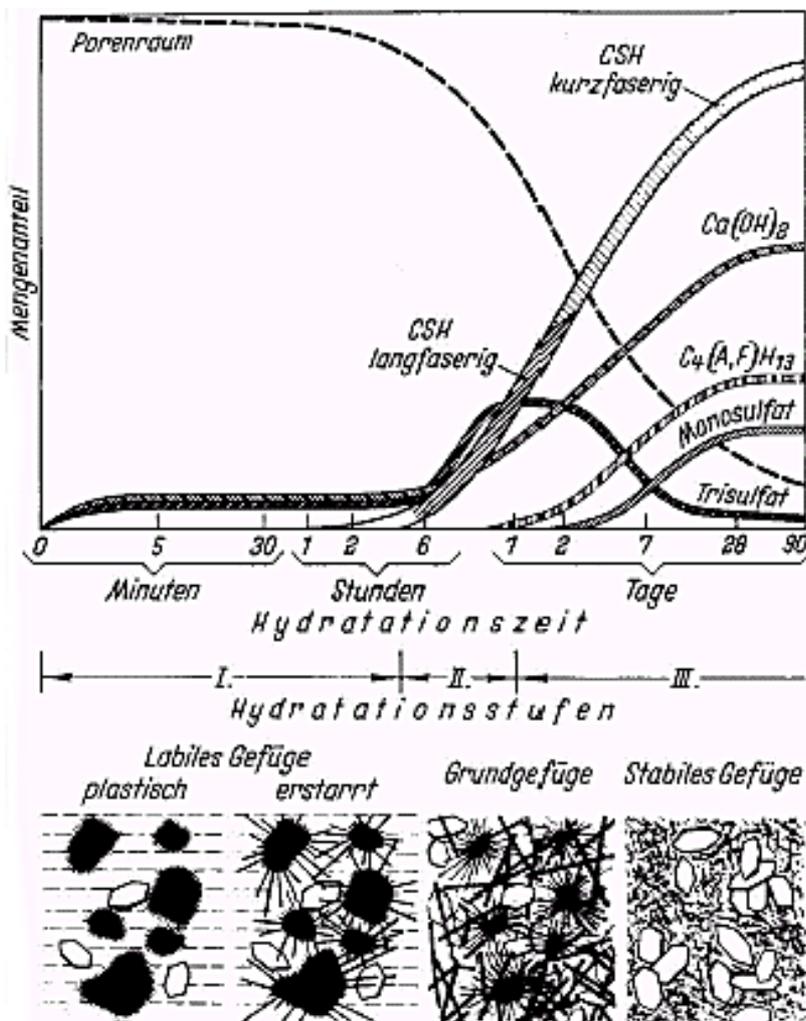


Abbildung 2.1.2: Phasen im System $CaO-SiO_2-H_2O$ umgezeichnet nach *Taylor* (1965)^[3]

Mit dem hergestellten Zement werden unter Zugabe von Zuschlag und weiteren, den jeweiligen Anforderungen entsprechenden Zusätzen, Mischungen erstellt, die unter Einsatz von Wasser zu Baustoffen weiterverarbeitet werden. Hierbei kommt es zu dem eigentlichen Verfestigungsprozess. Im Sinne der Baustoffbildung wird Verfestigung als ein Prozess bezeichnet, bei dem ein fluides Medium in ein festes Medium übergeht, beziehungsweise ein weniger festes Medium in ein solches höherer Festigkeit umgewandelt wird. Die Verfestigungsprozesse können in mehrere Teilprozesse untergliedert werden. Dabei spielen chemische Umsetzungen eine wichtige Rolle. Sie bestehen hauptsächlich aus Hydrolyse- und Hydratationsvorgängen und einen weiteren Schwerpunkt bilden Lösungs- und Kristallisationsvorgänge. Im Gemisch der Ausgangsstoffe kommt es zur Bildung von übersättigten Lösungen. Hierbei sind topochemische Prozesse von Bedeutung, bei denen

Struktur und Morphologie der Ausgangsstoffe auf den Reaktionsablauf starken Einfluss nehmen. Aus ihnen werden bestimmte Formen gelförmiger und/oder kristalliner Hydratphasen gebildet. Grenzflächenvorgänge an den Phasengrenzen führen zur Bildung der einzelnen Bestandteile des erhärteten Systems und zu einem festen Gefüge. Ein gemeinsames Merkmal aller Verfestigungsprozesse bei der Reaktion des Portlandzements ist die Bildung von mehr oder weniger gut kristallisierten Hydratationsprodukten, welche in der Regel schwerer löslich sind als die Ausgangsstoffe.^[2] Als Zementhydratation wird der gesamte komplexe Prozess der Reaktion eines Zementes mit dem Zugabewasser (Erstarren und Erhärten) verstanden. Sie ist von kinetischen Parametern abhängig. Ebenso wird der Hydratationsprozess von strukturellen Veränderungen begleitet. Hierzu wurden verschiedene Modelle entwickelt, wie die Kristalltheorie nach *Le Chatelier* (1882), die Kolloidtheorie nach *Michaelis* (1892),^[7] und viele andere mehr.



Zur Veranschaulichung der chemisch-mineralogischen Reaktionsabläufe und deren Auswirkungen auf das Gefüge im erstarrenden Zementleim wurde von *Locher* und *Richartz* (1976)^[8] ein Modell entwickelt. Dieses Modell (Abbildung 2.1.3) wurde seither viel zitiert und diskutiert, so dass dieses Modell immer weiter verfeinert und verifiziert wurde.

Abbildung 2.1.3: Schematische Darstellung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zements^[8]

Zu Beginn der Hydratation bilden sich nach Auffassung einiger Autoren relativ große Mengen Syngenit ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$), das als Sulfat-Quelle für sekundären Gips und Ettringit zur Verfügung steht. Stark *et al.* (2001)^[9] berichten, dass sich auch nach Tagen nur ein geringer Teil des kristallisierten Ettringits in Monosulfat umgewandelt hat. Das Ansteifen, beziehungsweise der Erstarrungsvorgang eines Zementleims kann vereinfacht wie folgt betrachtet werden: Im Moment der Zusammengabe ist das System Wasser/Zement grobkolloidal und befindet sich zunächst im Sol-Zustand, das heißt die dispergierten Teilchen sind voneinander getrennt und frei beweglich. Der Übergang zum sogenannten Gel-Zustand, in dem die dispergierten Teilchen weitgehend untereinander raumnetzartig verbunden sind, so dass eine freie Bewegung der Teilchen nicht mehr möglich ist, wird Koagulation genannt. Ist dem Zementklinker kein Sulfatträger hinzugefügt, bewirken die nachfolgend aufgeführten Reaktionen von Aluminat diese Koagulation, da die Reaktionsbereitschaft der Aluminatphase mit Wasser sehr groß ist.^[64] Es kommt zur Bildung von dünntafeligen, hexagonalen Calciumaluminathydraten (C_2AH_8 , C_4AH_{19} , C_3AH_6), die recht schnell einzelne Partikel überbrücken, was dazu führt, dass der Zement nach wenigen Minuten nicht mehr verarbeitbar ist. Um eine schnelle Koagulation zu vermeiden, werden Sulfatträger (Anhydrit und Gips, der bei der Klinkermahlung teilweise zu Halbhydrat und Anhydrit entwässert) zugegeben. Dadurch reagieren die aluminatreichen Klinkerphasen an deren Oberfläche zu Calciumaluminatsulfathydraten. Die Sulfatträger Anhydrit und Halbhydrat werden gewöhnlich bei der Bildung der Calciumaluminatsulfathydrate verbraucht. Alit (C_3S) und Belit (C_2S) bilden ohne Sulfatträger und bei Anwesenheit eines Sulfatträgers die gleichen Reaktionsprodukte, bei Anwesenheit eines Sulfatträgers kann sich jedoch Sulfat an dem gebildeten Calciumsilicathydrat-Gel (*CSH*-Gel) anlagern. Zunächst bildet sich eine dünne Ettringitschicht, die das Zementleim-Gefüge nicht stark verändert, so dass die Partikel gegeneinander verschiebbar bleiben.^[11] Nach Stunden liegen Trisulfatstäbchen vor, die sich untereinander verzahnen. Das entstandene Trisulfat wandelt sich später bei Anwesenheit von Tricalciumaluminat (C_3A) oder Calciumaluminathydrat (*CAH*) teilweise in Monosulfat unter Volumenabnahme (13 Vol.-%) um. Die Ferrat-Phase spielt beim Ansteifungsprozess gegenüber Aluminat eine untergeordnete, aber nicht zu vernachlässigende Rolle,^[64] da sie langsamer als die Aluminat-Phase reagiert und darüber hinaus einen in der Regel kleineren Anteil des Zements darstellt. Die Hydratation verläuft zwar langsamer, jedoch analog zu der von Aluminat.^[12]

Die Untersuchungen von *Stark et al.* (2001)^[9,10] führten durch intensive Analysen mit Hilfe des atmosphärischen Rasterelektronenmikroskops (ESEM, engl.: Environmental Scanning Electron Microscope) zu einem von *Locher* und *Richartz*^[8] modifizierten Schema (Abbildung 2.1.4).

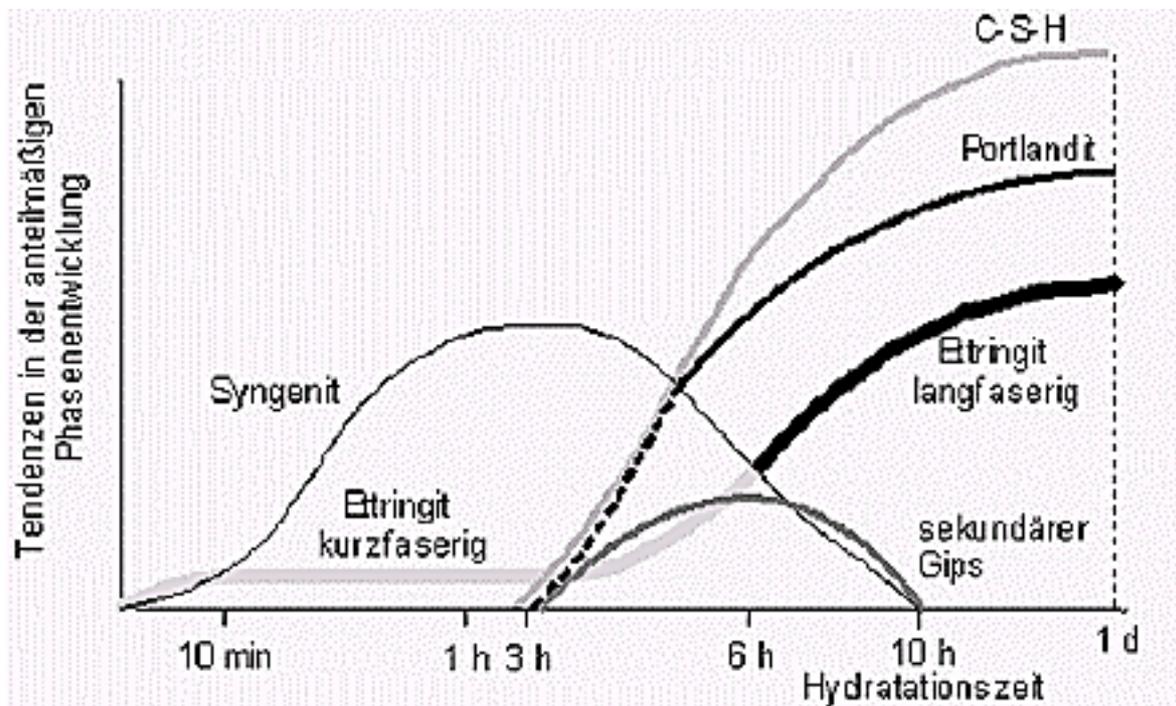


Abbildung 2.1.4: Schema der Phasenentwicklung durch Analysen an Zementmörteln mittels ESEM^[9,10]

Einzelreaktionen der Klinkerphasen mit Wasser in Abwesenheit von Sulfat:^[13]

Klinkerphase Zementschreibweise Anteil im Zement	Reaktion Allgemein Beispiel	Parameter, Kristallform der Hydratphase
Alit C_3S , Tricalciumsilicat ca. 60 M-%	$C_3S + (3 - x + y)H \rightarrow C_xSH_y + (3 - x)CH$ z.B.: $2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3^*) + 3CH$	$0,5 < x < 1,5$ und $0,5 < y < 2,5$ CSH I-Phase: blättchenförmige Bündel, CH eingelagert
Belit C_2S , Dicalciumsilicat ca. 20 M-%	$C_2S + (2 - x + y)H \rightarrow C_xSH_y + (2 - x)CH$ z.B.: $C_2S + 2H \rightarrow CSH^*) + CH$	$1,5 < x < 2,0$ und $1,0 < y < 4,0$ CSH II-Phase: faserartige Bündel, CH eingelagert

Aluminat-Phase C_3A^{**} , Tricalciumaluminat ca. 9 M-%	$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$ In Gegenwart von Portlandit (CH): $C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13}$	Stabile, kubische Kristalle Hexagonal (in Gegenwart von Portlandit (CH))
Ferrat-Phase $C_2(A,F)$, Calciumaluminatferrat ca. 9 M-%	$C_4AF + nH \rightarrow \text{Calciumaluminathydrate} + \text{Calciumaluminatferrathydrate} + FH_{gel}$	/
Freikalk CaO , Calciumoxid ca. 2 M-%	$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ konstitutiv gebundenes Wasser	Große hexagonale Plättchen

*) Erst Monosilicatanionen, nach einem Tag praktisch nur Disilicatanionen, später Polysilicatanionen

**) Phase, die für schnelles Ansteifen (erste Phase des Erstarrens) nach Wasserzugabe verantwortlich ist

Die Hydratationsprozesse und deren Auswirkungen auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung und das Gefüge können nach den Auffassungen von *Jawed* (1983)^[14] und *Locher* (2000)^[15] in dem in Abbildung 2.1.5 aufgezeigten Diagramm dargestellt werden.

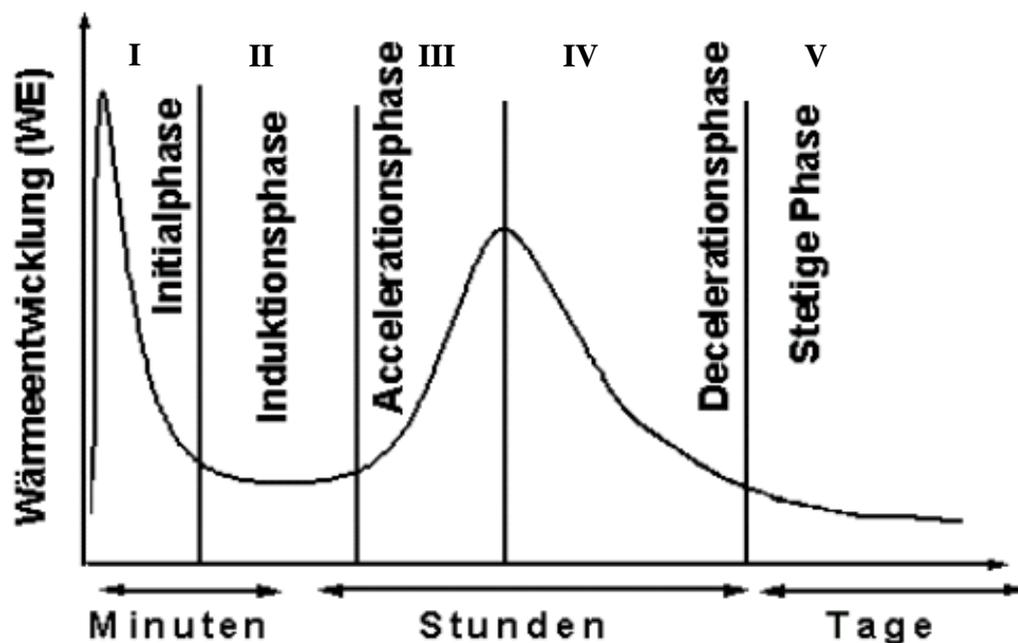


Abbildung 2.1.5: Einteilung der Reaktionsphasen bei der Hydratation von Portlandzement

Dabei sind die Beobachtungen des Gesamtprozesses ebenso wertvoll wie die Untersuchung an Reinphasen. Am weitestgehendsten untersucht sind die Abläufe bei Alit (C_3S) und Tricalciumaluminat (C_3A). Anhand der dabei zu beobachtenden Phasen im Hydratationsverlauf^[15] werden die Vorgänge im Folgenden zusammengefasst:

Die Hydratation beginnt mit der Prä-Induktionsphase (Initialphase) (I), die als Anfangshydrolyse angesehen werden kann. Diese Anfangsreaktion ist durch erste Lösungsvorgänge charakterisiert und dauert ca. 5 – 15 Minuten. Daran schließt sich die früher als Ruheperiode (dormant period) bezeichnete Induktionsperiode (II) an, in der nur in geringem Umfang Reaktionen ablaufen. Die Ursachen für die Induktionsperiode (II) sind noch nicht abschließend geklärt und nur für Alit (C_3S) teilweise verstanden. Für den Beginn der Induktionsperiode (II) bei Alit (C_3S) werden verschiedene Mechanismen diskutiert^[15]:

- Eine dünne Schicht aus Hydratationsprodukten auf den Partikeln hemmt eine weitere Reaktion.
- Ca^{2+} wird gegen H^+ ausgetauscht (inkongruentes Lösen). Die oberflächennahe Schicht verarmt an Ca^{2+} . Für die Geschwindigkeit der weiteren Reaktion ist die Diffusion durch die Ca^{2+} -arme Schicht maßgebend.
- Alit (C_3S) löst sich kongruent. Gelöstes SiO_2 behindert die Kristallisation von $Ca(OH)_2$ oder ein zunächst entstehendes CaO -ärmeres und wasserreicheres Calciumsilicathydrat (CSH) ist bei höheren $Ca(OH)_2$ -Gehalten unbeständig und bildet sich somit nicht. Dadurch entsteht eine übersättigte Lösung an CaO und SiO_2 , die den weiteren Alit-Abbau (C_3S) hemmt.

Ende der Induktionsperiode:

- Die Schicht der neu gebildeten Hydratationsprodukte wird entweder durch die fortschreitende Hydratation abgebaut oder durch osmotische Vorgänge aufgebrochen.
- Die Keime eines, bei den gegebenen Bedingungen stabilen Calciumsilicathydrats (CSH) überschreiten eine kritische Größe. Hierdurch können Grenzschichten und die Übersättigung abgebaut werden.

Die Induktionsperiode (II) dauert je nach untersuchter Phase einige Stunden. Anschließend beschleunigt sich der Abbau von Alit (C_3S) und Tricalciumaluminat (C_3A) wieder, um zuletzt in der Finalperiode (Stetige Phase) (V) langsam abzuklingen. Diese Perioden ansteigender und abfallender Aktivität werden als Accelerations- (III)- und Decelerationsphase (IV) bezeichnet. Diese Prozesse sind zum Teil von einer deutlichen Wärmeentwicklung beziehungsweise Abnahme begleitet, die es erlaubt, neben der

Beobachtung der Abnahme der Klinkerphasen, diese Abläufe auch mittels Wärmeflusskalorimetrie zu verfolgen. Die Reaktionsfolge bei der Hydratation von Alit (C_3S , Tricalciumsilicat) im Wärmeflusskalorimeter ist die Grundlage für das in Abbildung 2.1.5 dargestellte Diagramm. Alit (C_3S) ist die Hauptphase des Portlandzementklinkers und kann so im Hinblick auf das wärmeflusskalorimetrische Verhalten bei der Hydratation als vereinfachtes Modell dienen. Die einzelnen Phasen der Hydratation sind in Tabelle 2.1.1 nochmals zusammengefasst und ihre Beziehungen nach *Jawed* (1983)^[14] und *Locher* (2000)^[15] aufgeführt. Daneben werden auch die Bedeutung hinsichtlich der Reaktionskinetik und der Chemie, sowie die Auswirkungen auf die Mörtel Eigenschaften beschrieben.

Hydratationsphase	Wärmeentwicklung	Chemische und mineralogische Veränderung	Gefügeveränderung
I Initialphase, Präinduktionsphase	Hohe Wärmeentwicklung: - Benetzungswärme - Reaktionswärme - Lösungswärme	Ettringitbildung	keine
II Dormante Periode, Induktionsphase	Niedrige Wärmeentwicklung	Anstieg der Ca^{2+} -Ionen-Konzentration, Umkristallisation von Ettringit	Erhöhung der Viskosität im Leim (Ansteifen) und Erstarrungsbeginn
III Accelerationsperiode, Beschleunigungsphase	Anstieg der Wärmeentwicklung	Bildungsbeginn und Wachstum permanenter Hydratationsprodukte, schnelle chemisch kontrollierte Reaktion	Erstarrungsende und Beginn der Erhärtung
IV Decelerations- oder Verzögerungsphase	Abfallen der Wärmeentwicklung	Diffusionskontrolliertes Abklingen der Hydratationsreaktionen und der Wärmeentwicklung Ettringit \Rightarrow Monosulfat	Anstieg der Festigkeit
V Final- oder Stetige Periode	Sehr geringe Wärmeentwicklung	Langzeitreaktionen (einige Jahre): Langsames Wachstum von <i>CSH</i> -Phasen	Erreichen der Endfestigkeit

Tabelle 2.1.1: Übersicht über die Hydratationsprozesse und deren Auswirkungen auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung und das Gefüge, erweiterte Darstellung aus *Stephan*^[32], *Mallmann*^[23] und *Walk-Laufer*^[13]

2.2 Kristallisation

2.2.1 Keimbildung und Kristallwachstum bei der Hydratation

Die Keimbildung und das anschließende Kristallwachstum startet mit der Zugabe des Anmachwassers zu den Klinkerphasen. Im Folgenden werden die 4 Klinkerphasen und ihr Verhalten hinsichtlich der Kristallisation im Anfangsstadium der Hydratation im einzelnen beschrieben.^[2]

Im Anfangsstadium der Hydratation wird bei Abwesenheit von Sulfat eine Reaktionsschicht um die einzelnen Alitpartikel (C_3S) gebildet, die diese vollständig umhüllt. Die Dicke dieser anfangs eng anliegenden Umhüllung liegt im Bereich von 20 und 30 nm. Diese als Membran wirkende Schicht behindert den Stofftransport zwischen fester und flüssiger Phase, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark reduziert wird (Stadium II des Reaktionsverlaufs bei der Hydratation in Abbildung 2.1.5). Im weiteren Verlauf der Hydratation kann beobachtet werden, dass die Reaktionsschicht ihre Morphologie und Ausdehnung beibehält, während die Alitpartikel (C_3S) durch fortschreitende Lösungsprozesse an Volumen verlieren. Nach 30 Minuten erfolgt ein partielles Aufreißen der umhüllenden Schicht. Im Zeitraum zwischen 40 und 140 Minuten Hydratationsdauer findet ein tiefgreifender Strukturwandel auf der Alit-Kornoberfläche (C_3S) beziehungsweise der Reaktionsschicht statt. Die relativ glatte Reaktionsschicht hat sich in eine voluminöse, aus faden- bis folienartigen Calciumsilicathydratphasen (CSH) bestehende und eine waben- bis schwammartige Struktur aufweisende Kornumhüllung mit großer spezifischer Oberfläche umgewandelt. Diese voluminöse schwammartige Struktur bringt eine lockere Verzahnung zwischen den einzelnen Alitpartikeln (C_3S) mit sich. Außerdem kommt es in folge dieses Strukturwandels zu einem verstärkten Inlösengehen von Alit (C_3S). Dieser Vorgang ist mit einer heterogenen Keimbildung von Calciumhydroxid (CH) in der Calciumsilicathydratwabenstruktur (CSH) verbunden (Tröpfchengröße um 500 nm). Im weiteren Verlauf der Hydratation bilden sich kurze (Länge 200-300 nm) stumpfnadelige Calciumsilicathydrat-Faserbündel (CSH) mit einem Durchmesser um 50 nm und bis zu 5 µm große dünnplattige Calciumhydroxidkristalle (CH). Der Hydratationsfortschritt zeigt sich hauptsächlich im eindimensionalen Wachstum und dem Übergang von der stumpf- zur spitznadeligen Form der Calciumsilicathydratphasen (CSH). Die Calciumsilicathydratphasen (CSH) können bei etwa gleichbleibendem Durchmesser eine Länge von bis zu 1,5 µm erreichen.

Während der Hydratation des Belit^[9,10] (C_2S) bilden sich die gleichen faserförmigen Hydratationsprodukte wie während der Alithydratation (C_3S). Allerdings verläuft diese Hydratation wie oft beschrieben, deutlich langsamer als die des Alit (C_3S). Nach ca. einem

Jahr Hydratationszeit konnten die gleichen Faserproportionen wie bei hydratisiertem Alit (C_3S) beobachtet werden. Bei einer Untersuchung nach 3 Jahren an hydratisiertem Belit (C_2S) wurden extrem lange Calciumsilicathydratfasern (CSH) registriert. Dies könnte ein weiterer Beitrag zur Klärung der guten Nachhärtung infolge der Belithydratation (C_2S) sein.^[9,10]

Die Hydratation des Tricalciumaluminats^[9,10] (C_3A) verläuft in Abhängigkeit des Sulfatgehalts recht unterschiedlich. Ist kein Sulfat anwesend, hydratisiert Tricalciumaluminat (C_3A) sofort zu dünntafeligen Calciumaluminathydraten (C_3AH_6). Bei Anwesenheit von Sulfat kommt es zur Bildung von Ettringit ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$). Ettringit ist als primäres Hydratationsprodukt nur so lange stabil, wie ausreichend Sulfat zur Verfügung steht. Da das Sulfatangebot im Zement für eine vollständige Trisulfatbildung niemals ausreicht (bei 10 % Tricalciumaluminat (C_3A) wären dafür 9 % SO_3 , bzw. 13 % Gips ($C\bar{S}H_2$) erforderlich), werden in Abhängigkeit von internen (gelöstes Sulfat, pH-Wert, Feuchtigkeitsangebot, Carbonatgehalt) und externen Bedingungen (Temperatur) Monosulfat ($C_4A\bar{S}H_{12}$) und sulfatfreie Calciumaluminat gebildet. Während dieser sekundären Reaktion werden die primär gebildeten Ettringithüllen ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) aufgebrochen, so dass das Tricalciumaluminat (C_3A) mit einer verminderten Sulfatmenge zu Monosulfat ($C_4A\bar{S}H_{12}$) weiterreagieren kann.

Die Hydratation des Tetracalciumaluminatferrits^[9,10] (C_4AF) verläuft in Abhängigkeit vom Eisengehalt deutlich träger als die des Tricalciumaluminats (C_3A). Als Hydratationsprodukte werden meist in Abhängigkeit vom Sulfatgehalt adäquat zum Tricalciumaluminat (C_3A) Calciumaluminatferritmonosulfat (AFm) und Calciumaluminatferrittrisulfat (AFt) angegeben.

Die Hydratation eines technischen Portlandzementes verläuft teilweise deutlich verschieden zu der Hydratation einzelner Klinkerphasen. Infolge des Zusammenspiels der Hydratationsreaktionen mehrerer nebeneinander vorliegender Phasen stellt sich ein anderes chemisches Gleichgewicht in der wässrigen Phase ein, was sich wiederum deutlich auf die Bildung der Hydratationsprodukte auswirkt. Diese Hydratation von technischem Portlandzement ist in der Abbildung 2.1.6 dargestellt. Es sind die an der Klinkerkornoberfläche stattfindenden Mineralphasenbildungen nach der Wasserzugabe in der zeitlichen Abfolge dargestellt.

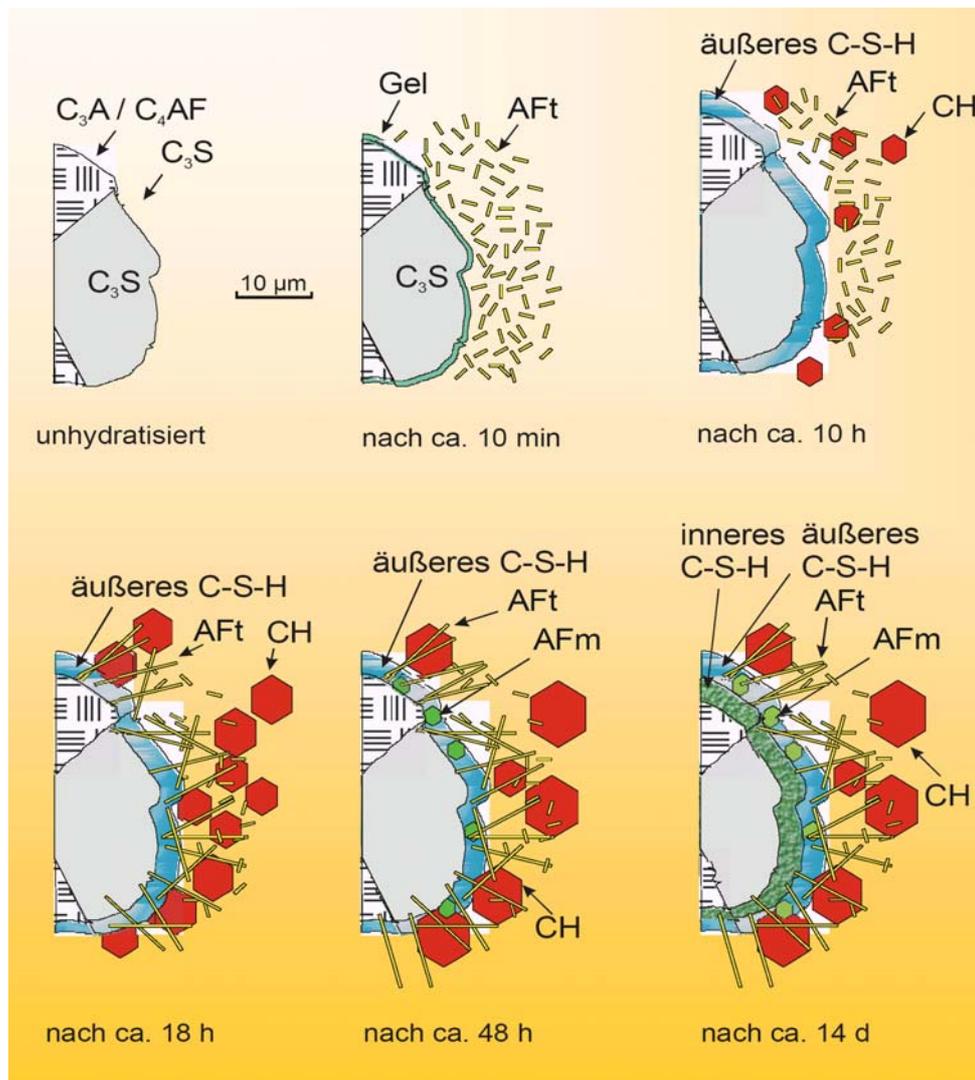


Abbildung 2.1.6: Phasenbildung an der Klinkerkornoberfläche während der Hydratation^[4]

2.2.2 Gefügebildung während der Hydratation^[9,10]

Als erster richtungsweisender Entwurf wird heute das von *Powers* (1953)^[16] und seinen Mitarbeitern erstellte Modell zur Zementhydratation betrachtet. Zunächst wurden die Hydratationsprodukte des Portlandzements als kugelförmig beschrieben^[16]. Nach den ersten elektronenmikroskopischen Aufnahmen etablierte sich die Vorstellung von willkürlich orientierten und in sich geschichteten Einheiten. Das Zementgel wurde als feste Substanz beschrieben, deren mittlere Porenweite ca. 1,8 nm beträgt.^[17] Später entwickelte *Powers* auf dieser Basis sein Modell vom Kriechen und Schwinden des Zementsteins.

Feldmann und *Sereda* (1968)^[18] entwickelten dieses Modell weiter und beschrieben die unterschiedlichen Wasserbindungen an Hydratationsprodukten. Diese werden als gewellte Plättchen beschrieben.^[18]

Kondo und Daimon (1974)^[19] stellen ein Modell vor, in dem die beiden zuvor beschriebenen Modelle vereint werden.

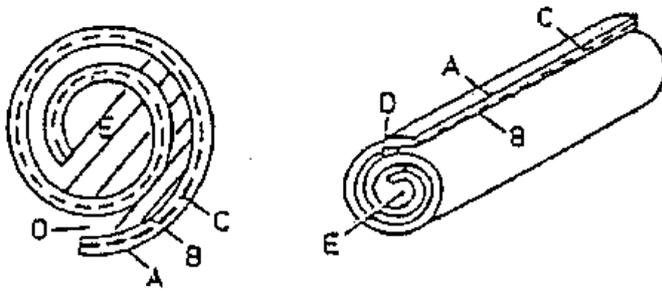


Abbildung 2.1.7: aufgerollte CSH (II)-Plättchen (A,B-CSH-Schichten, C-Zwischenschichtbereich, D-Raum zwischen den aufgerollten Folien, E-Innenraum des Röllchens).

Abbildung 2.1.7: Morphologie von Calciumsilicathydrat (CSH) nach *Richartz und Locher* (1965)^[20]

Bereits 1965 beschrieben *Richartz und Locher* die Ausbildung von zwei verschiedenen Typen von Calciumsilicathydratphasen (CSH) (Typ I und II). In Calciumsilicathydrat (I) (CSH) soll das *Ca/Si*-Verhältnis (*C/S*-Verhältnis) ca. 0,8 bis 1,5 und in Calciumsilicathydrat (II) (CSH) ca. 1,0 bis 2,0 betragen. Mit der Erhöhung des *Ca/Si*-Verhältnisses (*C/S*) nimmt die Kristallinität der Phasen ab. Calciumsilicathydrat (I) (CSH) bildet sich blättchenförmig aus, Calciumsilicathydrat (II) (CSH) dagegen faserförmig. In diesem Modell entsprechen die Fasern aufgerollten Plättchen mit eingelagerten Calciumhydroxidschichten (CH).

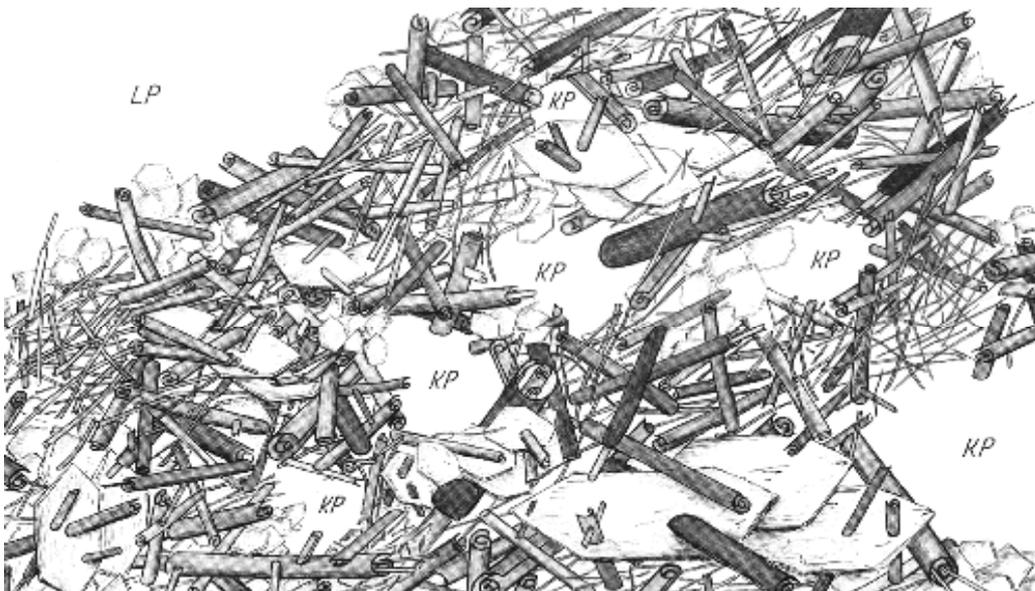


Abbildung 2.1.8: Modell des Zementsteingefüges nach *Locher und Richartz*^[20]
(KP-Kapillarporen, LP-Luftporen)

Ausgehend von der in Abbildung 2.1.7 gezeigten Calciumsilicathydratmorphologie wurde das in Abbildung 2.1.8 dargestellte Modell des Zementsteins entwickelt.^[20] Nach *Locher, Richartz, Sylla* und *Rechenberg*^[21,22] sollen die Calciumsilicathydratphasen (*CSH*) zunächst langfaserig und später kurzfasrig wachsen.

In einem Modell zur Klärung der Wechselwirkung des Zementsteins mit Wasser gibt *Setzer* (1977) Maxima in der Porenradienverteilung von Zementstein bei 2,5 und bei 7 nm an.^[23] Im gleichen Jahr beschreibt *Wittmann*, ebenfalls bei der Klärung der Eigenschaften des Betons gegenüber Wasser, die Hydratationsprodukte des Portlandzements als Xerogel, in dem jedes Teilchen durch unterschiedliche Bindungskräfte an seine Umgebung gekoppelt ist.^[24]

Taylor (1992)^[25] bezeichnet die Struktur der den größten Raum einnehmenden Hydratationsprodukte, der Calciumsilicathydratphasen (*CSH*), als „tobermoritähnlich“. Tobermorit besteht aus *CaO*-Schichten, welche zwischen silicatischen Anionen liegen. Weiterhin vergleicht *Taylor* diese mit der Phase *Jennit*, welche ein höheres *Ca/Si*-Verhältnis (*C/S*) als Tobermorit besitzt und aus verdrehten *CaO*-Schichten bestehen soll.

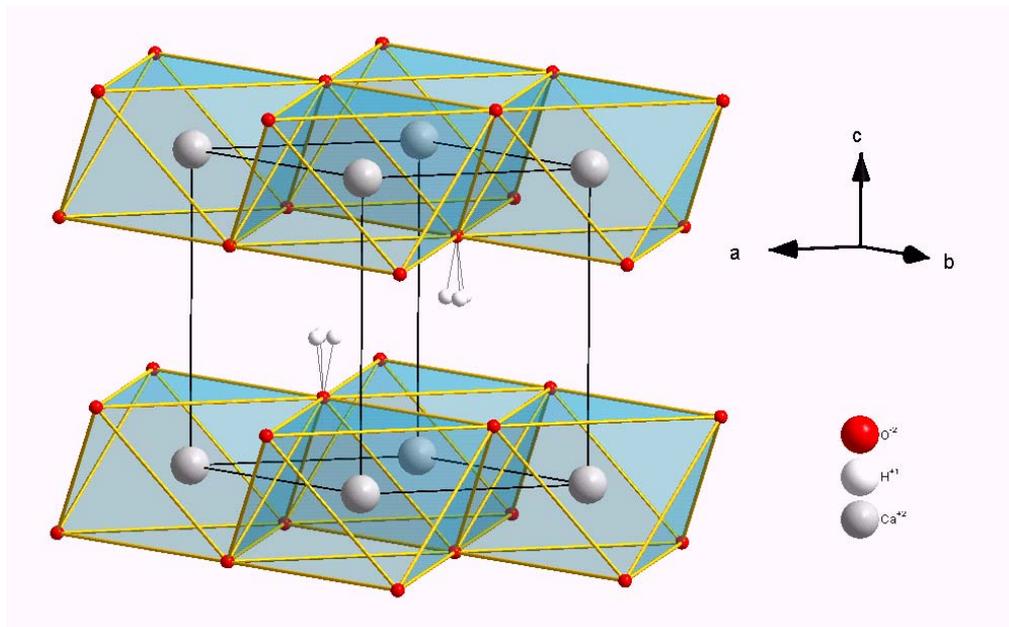
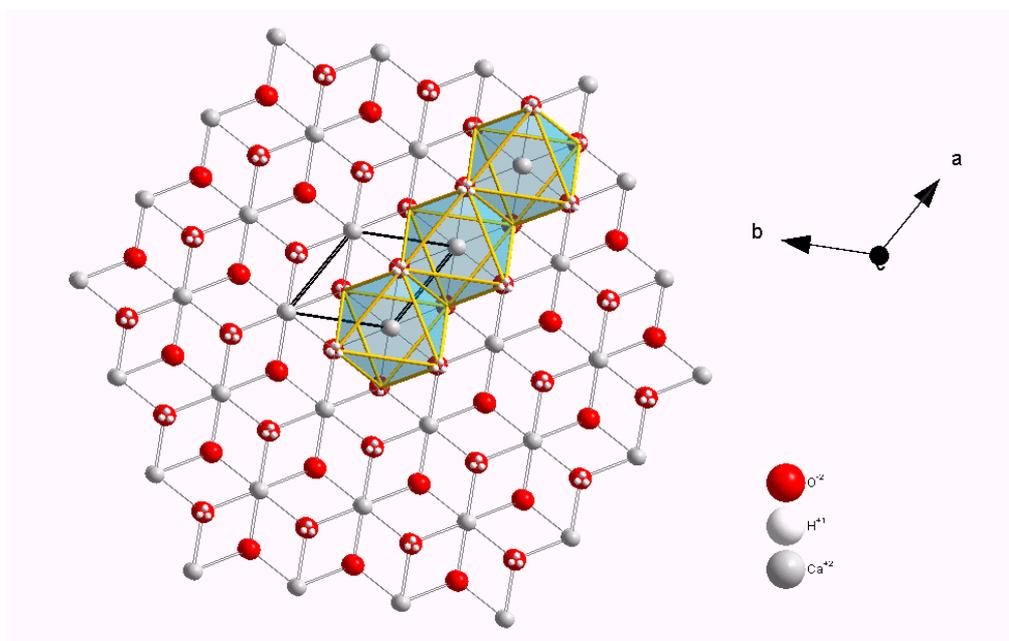
Massazza und *Daimom* (1992)^[26] weisen infolge einer sehr intensiven Literaturlauswertung auf fünf verschieden geformte Calciumsilicathydratphasen (*CSH*) im Verlauf der Hydratation hin. Es werden gelförmige, nadelartige, schwertförmige Calciumsilicathydratphasen (*CSH*) ebenso wie blättchenförmige Phasen beschrieben.

Meredith u. a. (1995)^[27] zeigen aufgrund von Untersuchungen mit einem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) erstmals detailliert die morphologischen Veränderungen der Calciumsilicathydratphasen (*CSH*) während der Hydratation des Alit (*C₃S*).

Jennings (2000)^[28] stellt ein neues Modell für die Mikrostruktur der Calciumsilicathydrate in hydratisierter Zementpaste vor. Er bezieht sich auf das „Tobermorit-Jennit-Modell“ und stellt zwei Arten von Calciumsilicathydraten vor: 1. LD Calciumsilicathydrat (**l**ow **d**ensity, geringe Dichte), welches während der Haupthydratationsperiode im großen Kapillarporenraum entsteht und 2. HD Calciumsilicathydrat (**h**igh **d**ensity, höhere Dichte), welches im Ausklang der Hydratation um die noch vorhandenen nicht vollständig reagierten Alit-Körner (*C₃S*) im deutlich enger begrenzten Porenraum gebildet wird.

2.2.3 Kristallstruktur von Calciumhydroxid

Die Morphologie von Calciumhydroxid (CH) liegt meist in hexagonalen dünnen Plättchen, oder länglichen hexagonalen Kristallen vor, die gewöhnlich klar und transparent sind. Die Kristalle sind gewöhnlich farblos. Es besitzt nur eine Modifikation und kristallisiert im trigonalen Kristallsystem. Die Raumgruppe lautet $P-3m1$ und die Dichte liegt bei $2,240 \text{ g/cm}^3$.

Abbildung 2.2.3.1: Kristallstruktur von Calciumhydroxid (CH) mit KoordinationspolyedernAbbildung 2.2.2: Kristallstruktur von Calciumhydroxid (CH) mit Koordinationspolyedern
in $[110]$ -Projektion^[62]

2.2.4 Kristallstruktur von Calciumsilicathydrat

Es sind viele verschiedene Calciumsilicathydratphasen bekannt, jedoch wird über deren kristallinen Aufbau zur Zeit noch diskutiert. In dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf die Phase Tobermorit gelegt, die in unterschiedlichen Phasen vorliegt. Im Folgenden ist die Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit dargestellt. Die Kristalle liegen in faserigen Bündeln, als Rosetten oder Plättchen vor. Die Kristallisation erfolgt im monoklinen System und die Raumgruppe lautet P 1121. Die Dichte beträgt $2,430 \text{ g/cm}^3$.

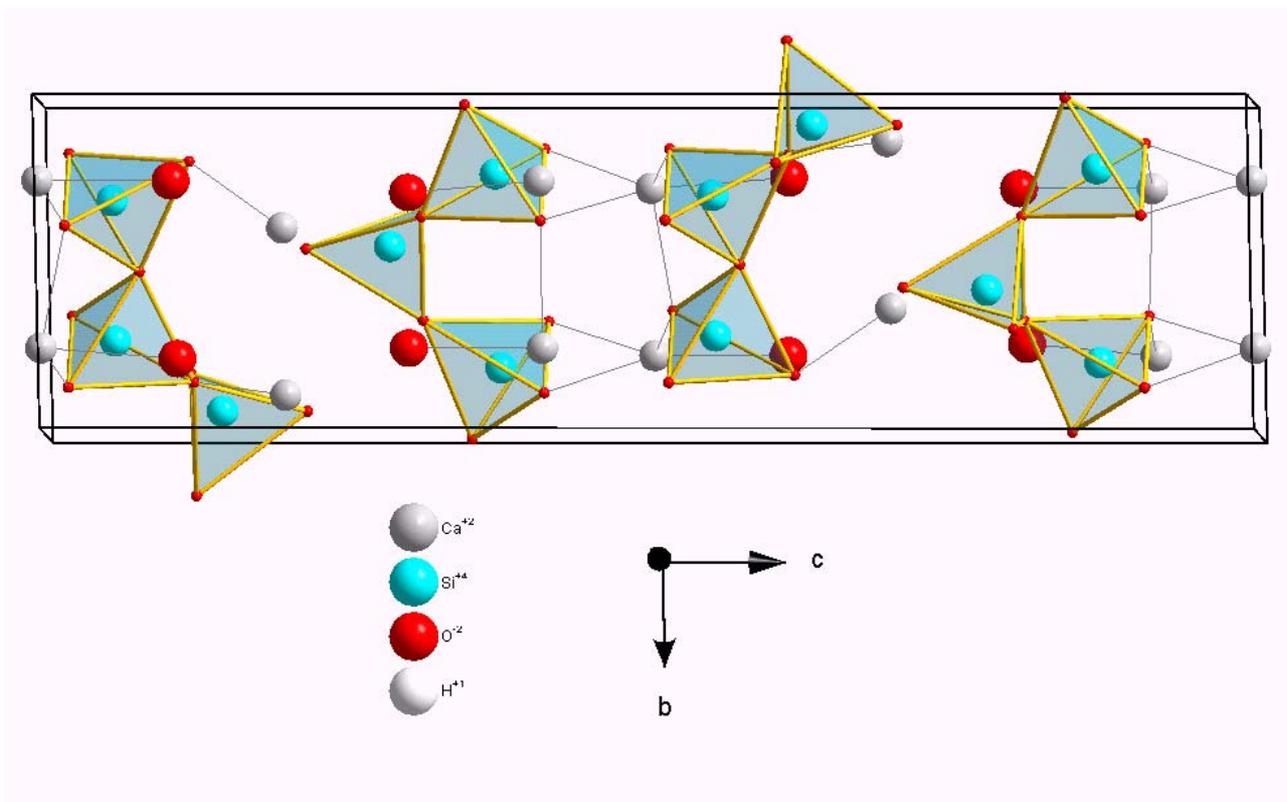


Abbildung 2.2.4.1: Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit mit Koordinationspolyedern in der (bc)-Ebene^[29] (die H-Atome sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt)

Die Kristallstruktur von Tobermorit besteht aus einer Doppelschicht von Ca^{2+} - und O^{2-} -Ionen mit der Zusammensetzung $[\text{CaO}_2]^{2-}$ und Ketten von $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern. Die Tetraeder sind untereinander und mit der $[\text{CaO}_2]^{2-}$ -Doppelschicht durch gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Jeder dritte Tetraeder besitzt jedoch nur Verbindung zu den benachbarten, nicht aber zur $[\text{CaO}_2]^{2-}$ -Doppelschicht. Zwischen den Schichten sind Zwischenschichtwasser und zusätzliche Calciumatome angeordnet.

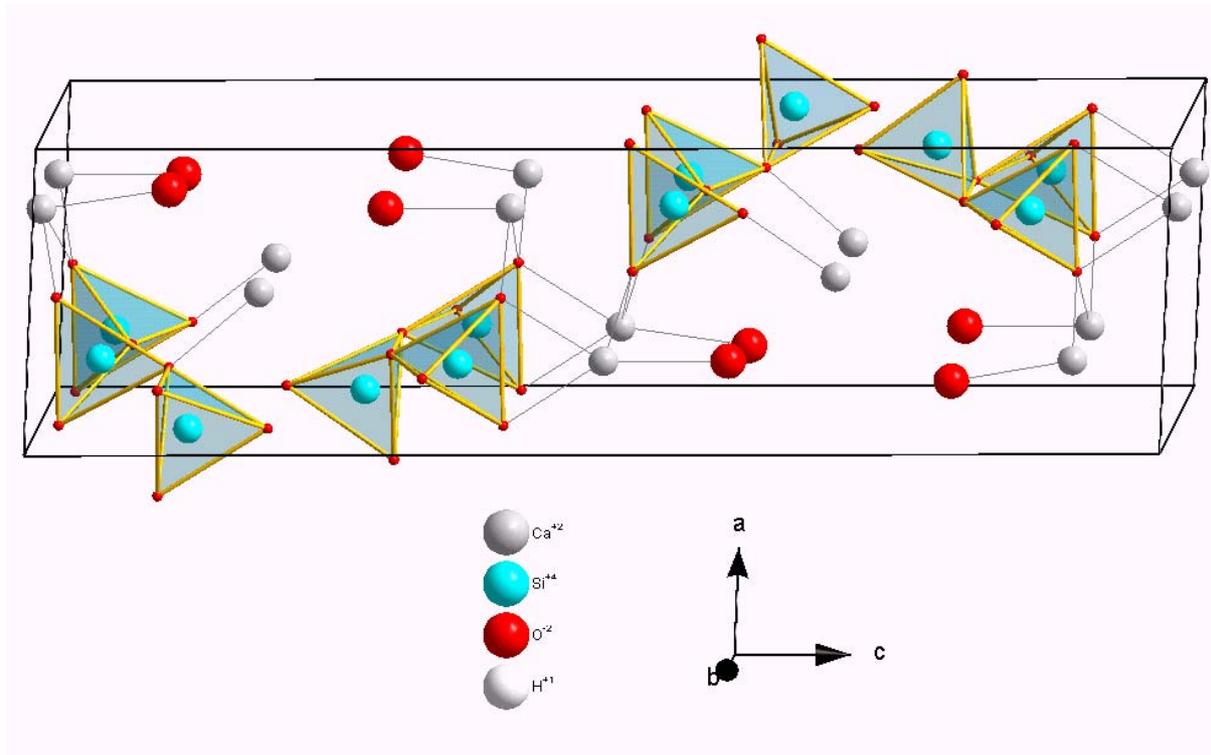


Abbildung 2.2.4.2: Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit mit Koordinationspolyedern in der (ac)-Ebene^[29] (die *H*-Atome sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt)

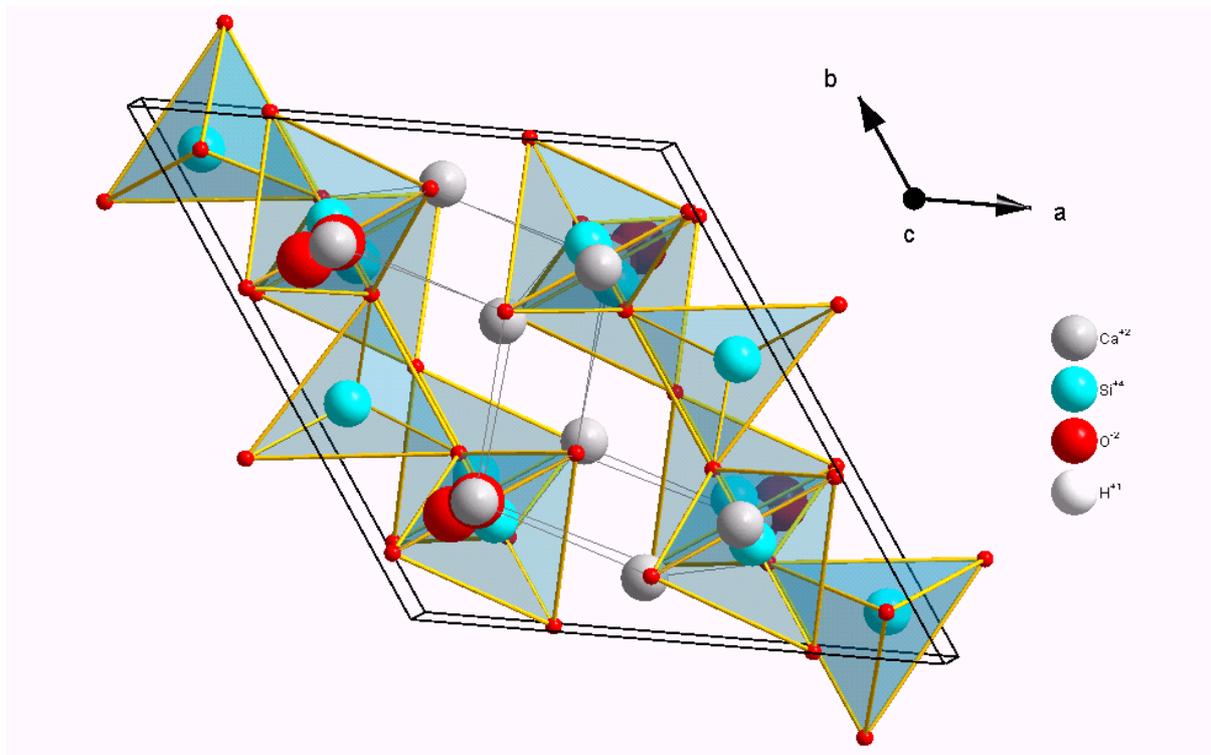


Abbildung 2.2.4.3: Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit mit Koordinationspolyedern in der (ab)-Ebene^[29] (die *H*-Atome sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt)

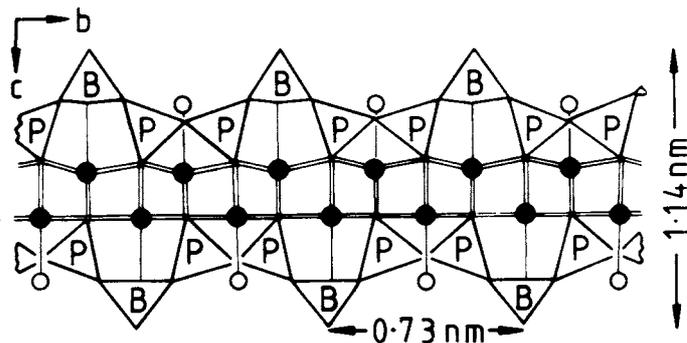


Abbildung 2.2.4.4: Kristallstruktur von 14 Å Tobermorit in der (bc)-Ebene nach Taylor^[1,87]

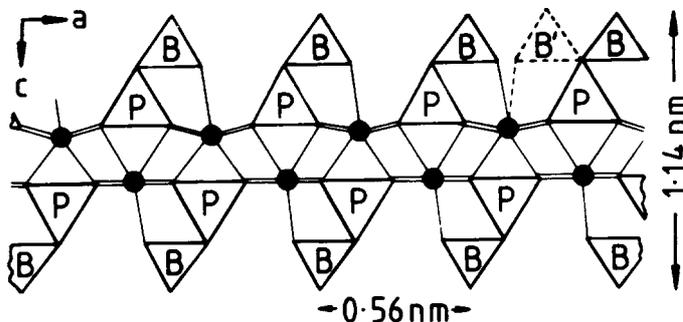


Abbildung 2.2.4.5: Kristallstruktur von 14 Å Tobermorit in der (ac)-Ebene nach Taylor^[1,87]

Die ausgefüllten Kreise in den Abbildungen 2.2.4.4 und 2.2.4.5 stellen Calciumatome dar, offene Kreise Wassermoleküle. P und B stehen für paarweise beziehungsweise brückenbildende Tetraeder. In der (bc)-Projektion ist nur eine Hälfte der Elementarzelle in Richtung der a-Achse dargestellt und Calciumatome sowie Wassermoleküle, die nicht mit denen des Zentralabschnitts koordiniert sind, sind nicht aufgeführt. In der (ac)-Projektion sind die Kettenenden zu sehen. B' stellt eine Alternativposition für einen brückenbildenden Tetraeder dar, die durch Unordnung ermöglicht wird. Alle Wassermoleküle und Calciumatome der Zwischenschicht sind hier ausgespart.

Tobermorit liegt in den folgenden Modifikationen vor:

14 Å Tobermorit: $Ca_5(Si_6O_{17}) \cdot 9(H_2O)$, diese Phase besteht aus einer Silicatstruktur, die aus "Dreiereinfachketten" aufgebaut ist. Die Calciumatome sind siebenfach koordiniert. Bei Erhitzung auf 100°C verliert die Phase ca. 7,87 % Kristallwasser und geht in die 11 Å-Phase über, indem die Dicke der Hauptschicht von 14 auf 11,3 Å schrumpft.

11 Å Tobermorit: $Ca_5(Si_6O_{17}) \cdot 5(H_2O)$, diese Phase stellt eine der wichtigsten Mineralphasen in der Zementchemie dar. Sie besteht aus querverbundenen Ketten, die Doppelketten von Silicattetraedern bilden, welche von siebenfach koordinierten Calciumatomen eingeschlossen sind. Die Doppelketten können als gespiegelte Dreiereinfachketten, die durch einen brückenbildenden Tetraeder verknüpft sind, betrachtet werden.

9 Å Tobermorit: $Ca_5(Si_6O_{16})(OH)_2$, diese Phase bildet sich bei einer Wärmebehandlung von 11 Å Tobermorit um 300°C. Die Dehydratation der Ausgangsphase führt zu einem

Zusammenbruch der Doppelsilicatketten und äußert sich in einem Schwinden der Struktur entlang der c-Achse von 11,3 zu 9,4 Å.

Des Weiteren werden in dieser Arbeit die Calciumsilicathydratphasen (CSH) Gyrolit ($Ca_2(Si_3O_8) \cdot 2(H_2O)$) und Xonotlit ($Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$) behandelt.

Die in dieser Arbeit über die Hydrothermalsynthese hergestellten Tobermoritkristalle liegen meist als leistenförmige längliche Kristalle vor. Die nadelförmige bzw. plättchenförmige Morphologie wurde von *N. S. Bell* (1996)^[92] beschrieben und ist in der folgenden Grafik dargestellt.

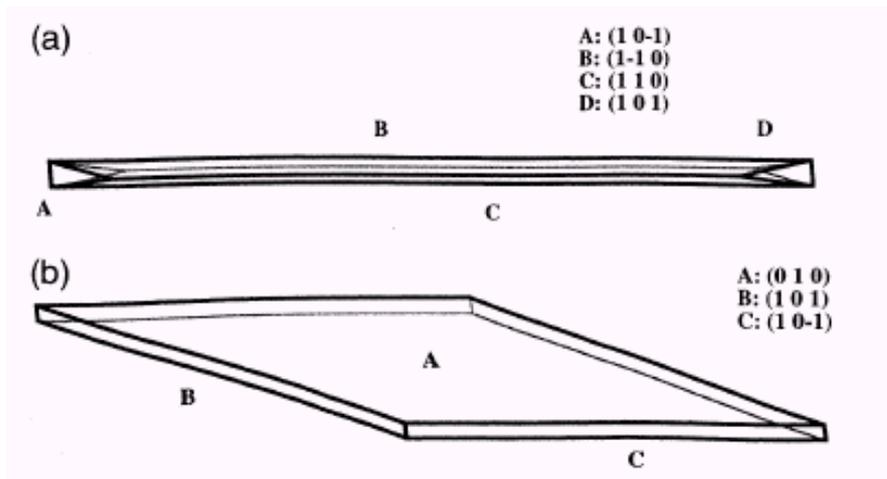


Abbildung 2.2.4.6: Morphologie von Tobermorit: (a) nadelförmige Morphologie, (b) plättchenförmige Morphologie mit jeweiligen Flächenindizes

Die leistenförmigen Tobermoritkristalle werden wie in der nachstehenden Darstellung morphologisch beschrieben.

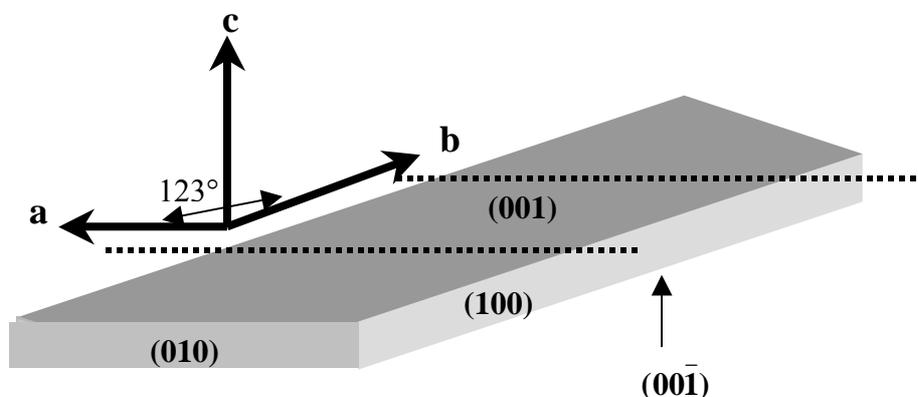


Abbildung 2.2.4.7: Leistenförmiger Kristallabschnitt von Tobermorit mit Flächenindizes

2.3 Polymergesteuerte Kristallisation

Betonfließmittel, Verzögerer und Beschleuniger sind aus der modernen Bautechnologie nicht mehr wegzudenken. Sie verflüssigen, beziehungsweise verzögern, das Erstarren des Baustoffs und ermöglichen über eine Reduzierung des Wasser/Zement-Verhältnisses (W/Z-Wert) eine wesentliche Steigerung der Betondruckfestigkeit. Ein derartiger Beton ist auf Grund des geringeren Kapillarporengehalts dauerhafter als konventioneller Beton. Daneben sind Fließmittel Grundlage für weitere moderne Bauprodukte, wie Fließestriche und selbstverdichtenden Beton.

2.3.1 Wirkungsweise von Additiven an Grenzflächen

2.3.1.1 Verzögerer

Verzögernde Zusatzmittel werden in erster Linie beim Betonieren bei hohen Umgebungstemperaturen sowie bei Transportbeton eingesetzt. Durch Verzögerer kann hier, anstelle aufwendiger Maßnahmen zur Kühlung, die erstarrungs- und erhärtungsbeschleunigende Wirkung höherer Umgebungstemperaturen sehr wirtschaftlich ausgeglichen werden. Des Weiteren ermöglicht eine abgestufte Verzögerung einzelner Betonierlagen beim Betonieren von massigen Bauteilen die Vermeidung von Arbeitsfugen, eine gleichmäßigere Festigkeitsentwicklung sowie eine über einen größeren Zeitraum verteilte Hydratationswärmeentwicklung. Hierdurch kann das Auftreten großer Temperaturspannungen im Baustoff verhindert und die Gefahr einer groben Rissbildung deutlich verringert werden. Die meisten Verzögerer weisen gleichzeitig eine verflüssigende Wirkung auf. Da sie frühzeitig in die Hydratationsreaktionen des Zements mit dem Zugabewasser eingreifen, können sie das bei der Zementherstellung optimierte Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten je nach Art des Wirkstoffs, der Zugabemenge, dem Zugabezeitpunkt und den Umgebungsbedingungen bei der Betonherstellung mehr oder weniger stark verändern. Aus der Literatur ist bekannt, dass beim Einsatz von Verzögerern ein Umschlagen, d. h. Beschleunigung des Erstarrens sowie ein vergrößertes Schwinden, auftreten kann.^[30,34,35,36,37,38,39,40] Außerdem können sie trotz Frühhansteifens eine große Spreizung zwischen Beginn und Ende des Erstarrens sowie eine ausgeprägte Verzögerung der Anfangserhärtung des Betons auslösen. Die Zugabemenge des Verzögerers muss unbedingt auf die für die Verzögerung erforderliche Menge begrenzt werden, worauf in *DIN 1045-3* verwiesen wird.

Die in Deutschland am häufigsten zum Einsatz kommenden Rohstoffe für organische Verzögerer sind Saccharose, Gluconate, Ligninsulfonate und Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Wein- und Zitronensäure. Im Folgenden sind die in der Literatur vorgeschlagenen Wirkungen für Saccharose, Glucose und Ligninsulfonat auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen des Zements sowie die dazu angegebenen Wirkungsmechanismen zusammengefasst.

Bei der Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) in Anwesenheit von Sacchariden werden besonders die hexagonalen Calciumaluminathydrate (C_2AH_8 und C_4AH_{13}) stabilisiert und deren Umwandlung zum Hydrogranat (C_3AH_6) zeitlich stark verzögert.^[30,40,41] Während die Zugabe von 1,0 M.-% Saccachrose die Tricalciumaluminathydratation (C_3A) sehr stark verzögert,^[41,42,44] können geringere Zugabemengen die Hydratation beschleunigen.^[41] Glucose verzögert die Calciumaluminathydratation (C_3A) nur gering. Dagegen wirken die im alkalischen Milieu beständigeren Glucose-Derivate wesentlich stärker verzögernd.^[44] Die verzögernde Wirkung zuckerartiger Stoffe auf die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) wird auf die Bildung relativ dichter Schichten aus hexagonalen Calciumaluminathydraten (CAH) zurückgeführt.^[47,42,41] Die Einlagerung organischer Bestandteile in die Zwischenschichten der hexagonalen Calciumaluminathydrate (CAH) könnte ein Grund für die höhere Stabilität dieser Phasen in Anwesenheit von Saccharose sein.^[43,44,47] Mit der Einlagerung organischer Bestandteile war stets eine Volumenvergrößerung verbunden.^[43] Bei Saccharose wirkt sich der Zugabezeitpunkt stark auf die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) aus. Während die direkte Zugabe von Saccharose mit dem Zugabewasser meist zur Beschleunigung der Tricalciumaluminathydratation führt, hat die Zugabe von Saccharose einige Minuten nach dem Anmischen stets eine stark verzögernde Wirkung. In Anwesenheit von Calciumsulfat ($C\bar{S}H_2$) bildet sich bei direkter Zugabe der Saccharose anfangs verstärkt Ettringit ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) aus der Porenlösung. Dieser Ettringit ist sehr feinnadelig.^[53] Im Vergleich zum Tricalciumaluminat (C_3A) wird die Hydratation der Calciumsilicate generell schon bei geringen Zugaben sehr stark verzögert.

In der Literatur werden für die verzögernde Wirkung zuckerartiger Stoffe auf die Hydratation von Tricalciumsilicat (C_3S) beziehungsweise Zement sehr viele Mechanismen angegeben. Hansen (1960)^[61] geht davon aus, dass zuckerartige Stoffe über die Hydroxylgruppen auf der Zementpartikeloberfläche adsorbiert werden und dadurch die Adsorption von H_3O^+ -Ionen und folglich die Hydratation verzögert wird. In anderen Arbeiten wird die α -Hydroxyl-Carbonyl-Gruppe, die in den meisten reduzierenden Zuckern enthalten ist oder beim Abbau von Zucker im alkalischen Milieu entstehen kann, als wirksame funktionelle Gruppe, die an der Zementkornoberfläche adsorbiert, angesehen.^[42,48,49] Nicht reduzierende Zucker, z. B.

Saccharose, verzögern die Zementhydratation stärker als reduzierende Zucker, z. B. Glucose. Nicht reduzierende Zucker sind dabei in der Porenlösung stabil und binden weniger Calcium-Ionen als instabile reduzierende Zucker. Zudem wird über die Bildung von Calcium-Saccharose-Komplexen bei reduzierenden Zuckern und von Calcium-Halbsalzen bei nicht reduzierenden Zuckern berichtet. Die gebildeten Saccharose-Komplexe beziehungsweise Halbsalze heften sich an die Calciumhydroxid-Keime (CH) sowie die ersten Calciumsilicathydratphasen (CSH) und behindern so das weitere Kristallwachstum.^[50,51]

Saccharose kann im alkalischen Milieu bis zu zwei Protonen abspalten und Komplexe mit verschiedenen Ionen, z. B. Calcium bilden.^[52] Die Bildung von Calciumhydroxid-Saccharose-Komplexen verursacht bei Anwesenheit von Sulfat neben der verstärkten Ettringitbildung ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) eine Verschiebung dieser von der Aluminatoberfläche (C_3A) in die Porenlösung. Dies kann bei Zugabe der Saccharose im Zugabewasser zu schnellem Ansteifen führen. Bei nachträglicher Zugabe der Saccharose verstärken die Calciumhydroxid-Saccharose-Komplexe die verzögernde Wirkung der bereits auf den Aluminatoberflächen (C_3A) gebildeten Ettringithülle. Durch Adsorption dieser Komplexe auf der Tricalciumaluminatoberfläche (C_3A) wird die Hydratation von Tricalciumsilicat (C_3S) vermutlich verzögert.^[52] Bei Lieber (1972)^[53] führte die direkte Zugabe von 0,30 M.-% Saccharose bei Portlandzement infolge verstärkter Ettringitbildung ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) zu schnellerem Erstarren. Bei Zugabemengen über 0,50 M.-% entstanden sogar Treibrisse an Mörtelprismen. Bei Zugabe von über 0,1 M.-% Saccharose wurde die Bildung eines $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Ca(OH)_2 \cdot (H_2O)_{31}$ -Komplexes beobachtet, der das schnelle Erstarren herbeiführte. Reines Ligninsulfonat verzögert die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) und Tricalciumsilicat (C_3S) nur gering und führt nicht zu einer Stabilisierung der hexagonalen Calciumaluminathydrate (CAH).^[43,54,55,56] Die starke Verzögerung der Zementhydratation durch die meisten handelsüblichen Ligninsulfonate wurde auf die Wirkung darin enthaltener zuckerartiger Verunreinigungen zurückgeführt. Weitere Untersuchungen dagegen ergaben, dass reines Ligninsulfonat die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) und Tricalciumsilicat (C_3S) genauso verzögerte wie mit Zucker verunreinigte handelsübliche Ligninsulfonate. Dabei wurde bei der Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) die Umwandlung der hexagonalen Calciumaluminathydrate (CAH) in die kubische Form stark verzögert.

Von besonderer Bedeutung für die Wirkung verschiedener organischer Verbindungen auf die Hydratation von Klinker und Zement sind die Anzahl und Art ihrer funktionellen Gruppen.^[41,48,61] Es wurde festgestellt, dass wasserlösliche organische Stoffe, die Hydroxyl- (OH -), Carboxyl- ($COOH$ -) oder Carbonylgruppen ($-CHO$) enthielten, in Abhängigkeit von

der Konzentration die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) sowohl beschleunigen als auch verzögern können.^[41] Stoffe mit Carboxylgruppen (Carbonsäuren) tendierten zu einer Beschleunigung der Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A), während Stoffe, die überwiegend Carbonylgruppen enthalten, die Hydratation verzögern.

Young (1972)^[57] veröffentlichte anhand von Literaturobserwungen folgende allgemeine Wirkungsmechanismen für wasserlösliche organische Verzögerer:

- Adsorption des Verzögerers an der Zementpartikeloberfläche, Bildung einer Art Schutzhülle aus modifizierten Hydratationsprodukten, welche die weitere Hydrolyse bremst
- Bildung von Calciumkomplexen in der Porenlösung und Behinderung der Keimbildung
- Adsorption des Verzögerers an Calciumhydroxid-Keimen (CH) und Behinderung des weiteren Kristallwachstums
- Bildung von schwer löslichen Niederschlägen, welche die weitere Hydrolyse bremsen

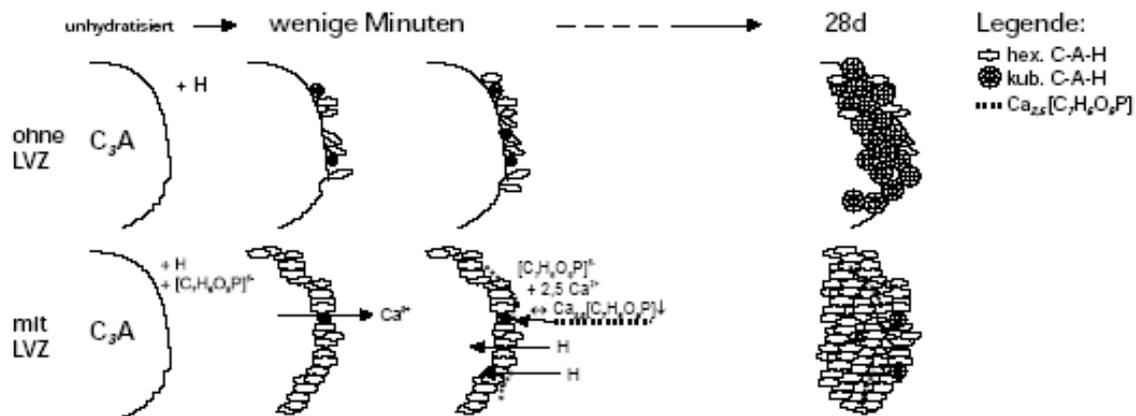


Abbildung 2.3.1.1.1: Schematische Darstellung der Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) ohne und mit Verzögerer^[30]

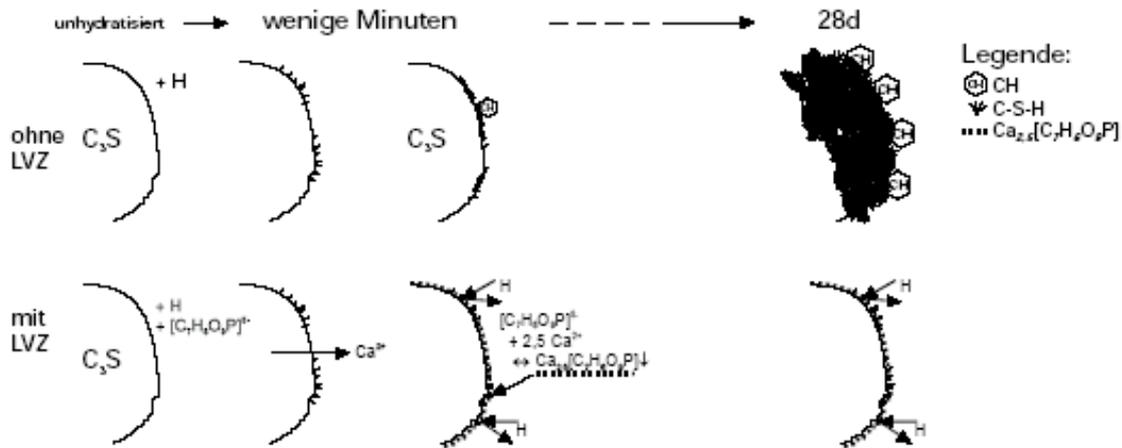


Abbildung 2.3.1.1.2: Schematische Darstellung der Hydratation von Tricalciumsilicat (C_3S) ohne und mit Verzögerer^[30]

2.3.1.2 Fließmittel

Die Wirkungsweise von Fließmitteln wurde in verschiedenen Forschungsarbeiten untersucht.^[31,63] Die Verringerung der Oberflächenspannung des Zugabewassers und die Anlagerung der Zusatzmittelmoleküle an die Zementpartikeloberfläche wurden von *Spanka* (1995)^[58] dafür verantwortlich gemacht. Die Oberflächenladung der Zementpartikel wird durch die Anlagerung der Zusatzmoleküle verändert und es kommt somit zu elektrostatischen Abstoßungskräften, welche die Neigung der Zementkörner zur Agglomeration verringern. Eine allgemein akzeptierte Ansicht ist, dass die Fließmittelmoleküle rasch an der Oberfläche der Zementpartikel adsorbiert werden und dort zum einen den Fortgang der Hydratation beeinflussen und zum anderen für eine Abstoßung der Zementpartikel sorgen, was zur Dispergierung führt. Die Flockenstruktur der Zementpartikel wird durch die Dispergierung aufgelöst und darin gebundenes Wasser freigesetzt, so dass es wieder zur Fließfähigkeit des Baustoffs beitragen kann. Weit verbreitete Fließmittel sind Ligninsulfonate, Naphthalinsulfonate und Melaminsulfonate. In den letzten Jahren gewinnen auch Fließmittel auf der Basis von Polycarboxylaten immer mehr an Bedeutung. Ihre hohe verflüssigende Wirkung ist besonders bei der Herstellung von selbstverdichtendem Beton (self compacting concrete = SCC) von Bedeutung. Aufgrund der Anfangshydrolyse von Silicaten und Aluminaten sollten Zementpartikel eine gleichartige, negative Oberflächenladung aufweisen. Während der Anfangshydrolyse nehmen diese negativen Oberflächenladungen jedoch durch Adsorption von Ca^{2+} -Ionen ab und werden sogar positiv. Durch eine daraus resultierende

Verringerung der elektrochemischen Doppelschicht führt dies zu einer Erhöhung der interpartikulären Anziehungskräfte. Es entsteht somit eine Flockenstruktur, da sich die Partikel gegenseitig anziehen.^[25]

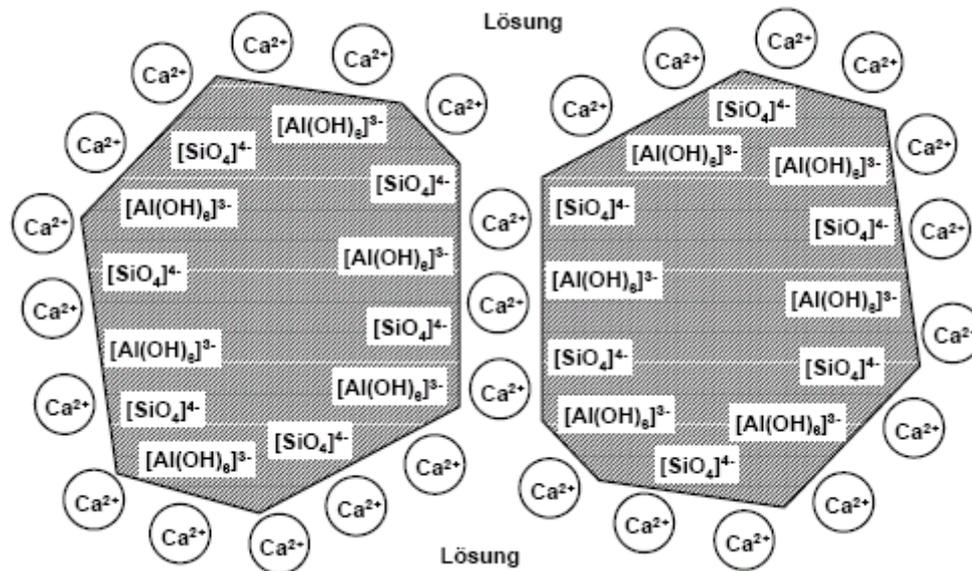


Abbildung 2.3.1.2.1: Schematische Darstellung der Agglomeration von Zementpartikeln durch die Adsorption von Ca^{2+} -Ionen aus der Lösung

Die Adsorption der Fließmittelmoleküle an der Oberfläche der Zementpartikel wird in der Literatur oft als Ursache für die verflüssigende Wirkung angesehen. Polycarboxylate sorgen dort für sterische Abstoßungskräfte und Sulfonate verändern die Oberflächenladung der Zementpartikel derart, dass eine gegenseitige Abstoßung eintritt. Darüber hinaus sollen durch die selektive Adsorption an Tricalciumaluminat (C_3A) reaktive Zentren blockiert werden, was zu einer Verzögerung der Hydratation führt. Sowohl Polycarboxylate, als auch Sulfonate werden demnach an der Zementpartikeloberfläche adsorbiert. Fließmittel auf Sulfonatbasis unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise stark – elektrostatische Abstoßung anstatt sterische Hinderung – von den Zusätzen auf Polycarboxylatbasis, weshalb ein unterschiedlicher Mechanismus der Zement-Fließmittel-Wechselwirkung angenommen werden muss. Darüber hinaus deuten widersprüchliche Untersuchungsergebnisse zum Zusammenhang von Adsorptionsverhalten und Fließfähigkeit darauf hin, dass die Adsorption der Sulfonate nicht die alleinige Ursache für die elektrostatische Abstoßung ist. Von *Hanehara* und *Yamada*^[59] wurde eine durchgängige Abnahme der Fließfähigkeit mit zunehmender Adsorptionsrate von Sulfonaten beobachtet, während die Fließfähigkeit bei Polycarboxylaten mit steigender Adsorptionsrate stetig zunahm. Bei adsorbierten Polycarboxylaten entsteht die sterische

Hinderung durch den osmotischen Druck, der durch die lokale Zunahme der Moleküldichte erzeugt wird, wenn sich die Adsorptionsschichten der Zusatzmittelmoleküle überschneiden. Sie wird verursacht von langen, verzweigten Seitenketten der Moleküle, die an der Partikeloberfläche adsorbiert sind. Die Abstoßungskraft steigt erst bei einer Überlappung der Adsorptionsschichten stark an, weshalb ihr abstoßendes Potential auf die unmittelbare Umgebung der Zementpartikel begrenzt ist. Dort liegt jedoch eine starke Abstoßung der Partikel vor. Im Unterschied zur elektrostatischen Abstoßung nimmt die sterische Hinderung nicht mit der Elektrolytkonzentration ab, was besonders in zementären Systemen von Bedeutung ist, da hier die Elektrolytkonzentration naturgemäß hoch ist.

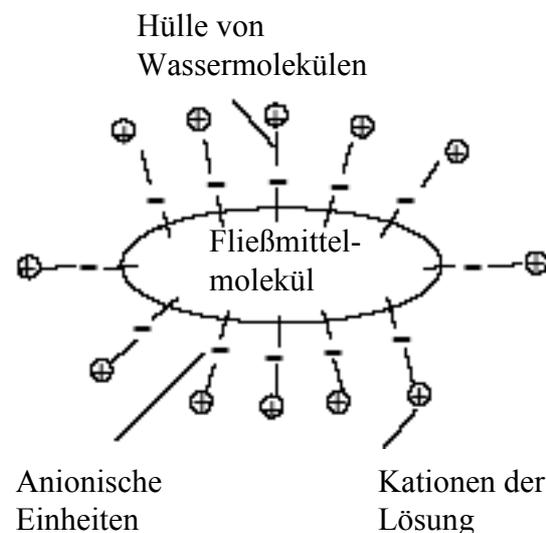


Abbildung 2.3.1.2.2: Mechanismus der Wirkungsweise von Fließmitteln^[5]

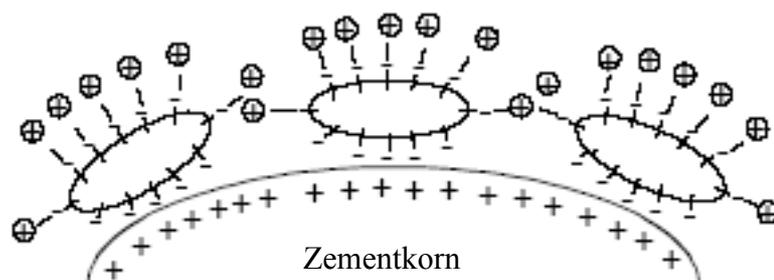


Abbildung 2.3.1.2.3: Mechanismus der Wirkungsweise von Fließmitteln^[5]

In den Abbildungen 2.3.1.2.1 – 2.3.1.2.3 ist der Wirkungsmechanismus von Fließmitteln dargestellt. Dieses Modell wird von vielen Autoren verwandt, jedoch wird hier oft der Größenmaßstab nicht beachtet, da das Klinkerkorn im Idealfall 15 μm groß ist und sich die Größe der Additivmoleküle im Bereich von wenigen Nanometern bewegt.

2.3.1.3: Morphologiemodifikation durch Zusatzmittel

Bei den Zusätzen wie Verzögerer oder Fließmittel handelt es sich um oberflächenaktive Substanzen, die den Wachstumsmechanismus und/oder die Wachstumsrate der sich bei der Hydratation bildenden Hydratphasen beeinflussen können. Als Konsequenz daraus ändert sich die Kristallmorphologie (Tracht und Habitus) der entstehenden Kristalle. Je nach Art und Konzentration des chemischen Additivs ergeben sich für die Zementpasten unterschiedliche Mikrogefüge und damit unterschiedliche makroskopische Materialeigenschaften. Die Tracht eines Kristalls, d.h. welche Kristallflächen präsent sind, resultiert aus der Verschiebungsgeschwindigkeit, mit der sich die Kristallflächen während des Kristallwachstums parallel zu sich selbst in ihrer Normalen verschieben. Kristallflächen mit vergleichsweise geringen Verschiebungsgeschwindigkeiten dehnen sich während des Kristallwachstums aus, während Kristallflächen mit vergleichsweise großen Verschiebungsgeschwindigkeiten kleiner werden und schließlich verschwinden. Oberflächenaktive Substanzen wie Fließmittel oder Verzögerer können den Betrag der Verschiebungsgeschwindigkeiten individueller Kristallflächen und deren Verhältnis zueinander stark verändern. Die oberflächenaktiven Substanzen verändern die physikalisch-chemischen Parameter bei der Kristallisation und/oder die Geometrie im Bereich der Wachstumszentren an Kristalloberflächen. Die Anlagerung von Gitterbausteinen während des Kristallwachstums erfolgt auf molekularer Ebene.

Bei der Betrachtung der Hydratationshauptphasen Calciumsilicathydrat (*CSH*) und Calciumhydroxid (*CH*) in dieser Arbeit wurde das Verhalten oberflächenaktiver Zusätze auf individuelle Kristallflächen untersucht. Dies kann eine zielgerichtete Entwicklung von chemischen Additiven ermöglichen, die bei der Kristallisation der Zementpaste Hydratphasen mit einer spezifischen Morphologie entstehen lassen. Damit wäre es möglich Baustoffe mit einem definierten Mikrogefüge herzustellen und somit einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Baumaterialien zu erlangen.

Von *Langenfeld* und *Stark* wurden (1998)^[6] Untersuchungen an der frühen Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluss mittels Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) angefertigt. Sie berichten von deutlich sichtbaren Unterschieden in der Zementmatrixentwicklung. In den beiden folgenden ESEM-Aufnahmen ist eine Blindprobe im Vergleich mit einer Probe, der Fließmittel zugesetzt wurde, nach 10 Stunden Hydratation dargestellt. Nach 10 Stunden Hydratation mit Wasser sind die Calciumsilicathydratphasen (*CSH*) schon stark ausgeprägt und dominieren das Gefügebild, siehe Abbildung 2.3.1.3.1. Auch große Portlandite (*CH*) sind schon zu erkennen. Dagegen zeigen sich bei der

Hydratation unter Fließmitteleinfluss, wie in Abbildung 2.3.1.3.2 aufgezeigt noch keine neuen Hydratphasen. Offensichtlich verzögert die Fließmittelzugabe nicht nur die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A), sondern auch von Tricalciumsilicat (C_3S).

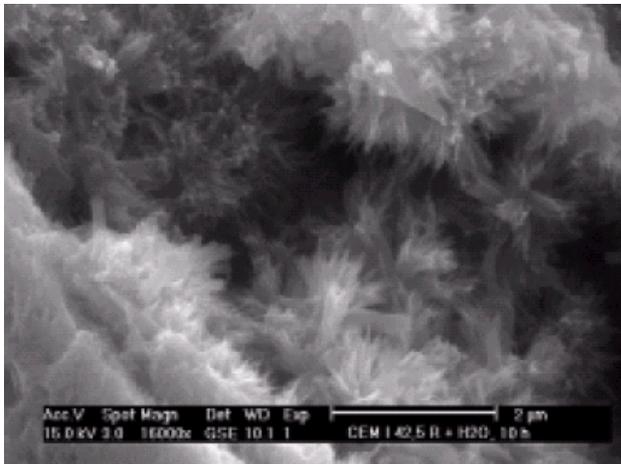


Abbildung 2.3.1.3.1: Blindprobe mit beginnender Verzahnung der *CSH*-Nadeln^[6]

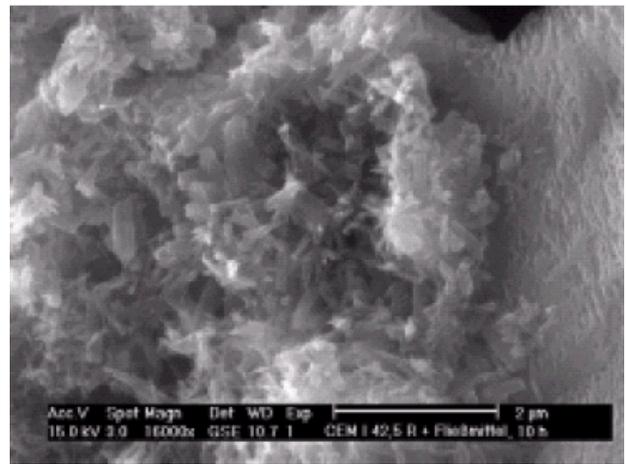


Abbildung 2.3.1.3.2: Klinkeroberfläche von Probe mit Fließmittelzusatz^[6]

3. Calciumhydroxid (CH)

3.1 Synthese von Calciumhydroxid über Diffusionskristallisation

Die Synthese von Calciumhydroxid in einem Zeitraum von 40 Tagen findet in einer 2 l-Kristallisierschale statt. In einer Veröffentlichung von *N. G. Dave* und *S. K. Chopra* (1966)^[65] wurden die selben Ausgangslösungen eingesetzt, jedoch ein vollkommen unterschiedlicher Versuchsaufbau. Diese Kristallisierschale befindet sich in einem Exsikkator. In der Kristallisierschale stehen zwei 100 ml Bechergläser, die mit dem Ausguss an den Schalenrand platziert werden. Die Kristallisierschale wird mit 1810 ml H_2O_{MQ} befüllt und das Wasser über Anlegen eines Vakuums entgast. In ein 100 ml Becherglas wird mit Hilfe einer Kolbenhubpipette bei permanenter Stickstoffspülung 40 ml gesättigte Calciumchloridlösung gefüllt. In das gegenüberliegend postierte 100 ml Becherglas wird ebenfalls mit einer Kolbenhubpipette 50 ml gesättigte Kaliumhydroxidlösung gefüllt. Die beiden gesättigten Lösungen wurden zuvor unter Anlegen eines Vakuums ebenfalls entgast. Abschließend wird der Exsikkator mit Stickstoff gespült und verschlossen. Das umgebende Wasser reicht nun ca. 2-3 mm über den Becherrand der beiden 100 ml Bechergläser. Die Calciumhydroxidkristalle und Calciumchloridhydroxidhydratnadeln wachsen ab dem 4. Versuchstag über Diffusionskristallisation in dem 100 ml Becherglas, das mit 40 ml Calciumchloridlösung befüllt wurde. Die Calciumhydroxidkristalle wachsen vorwiegend am oberen Becherrand und die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln bilden bis zum 12. Tag der Synthese ein dichtes Gefüge, das vom Becherboden bis knapp unter den Becherrand reicht. Ab dem 13. Synthesetag nimmt die Dichte des Nadelgefüges bis zur vollständigen Auflösung ab dem 19. Versuchstag kontinuierlich ab.

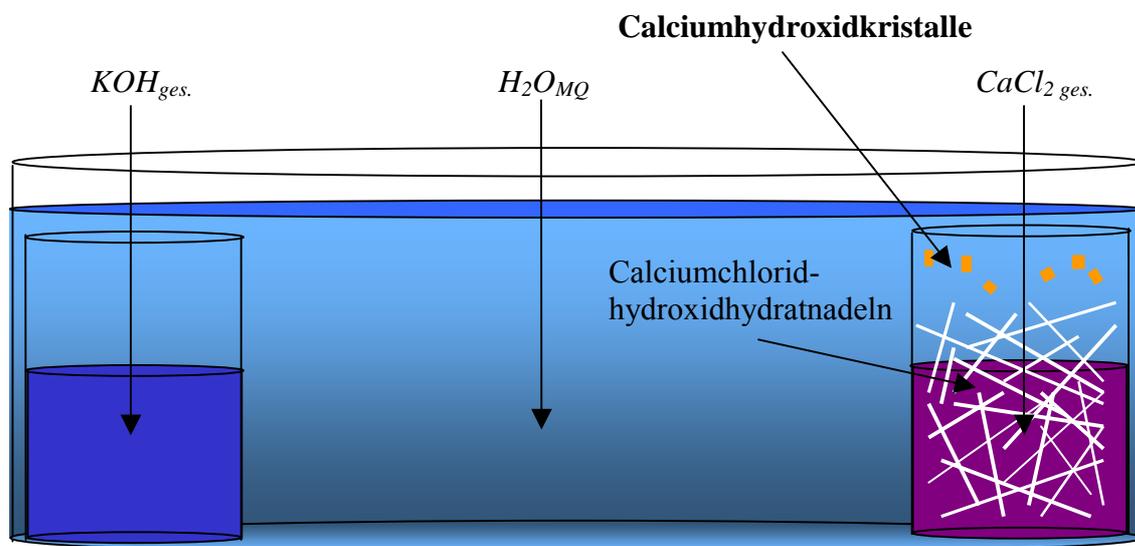


Abbildung 3.1.1: Versuchsaufbau zur Synthese von Calciumhydroxid über eine Reaktionszeit von 40 Tagen

Die jeweiligen Additive werden vor der Zugabe der gesättigten KOH - und $CaCl_2$ -Lösungen dem die beiden Bechergläser umgebenden H_2O_{MQ} zugegeben. Der pH-Wert entwickelt sich vom 1. Versuchstag ab von einem Ausgangs-pH-Wert um 7,0 recht schnell zu einem pH-Wert von 13,5, welcher ab dem 4. Synthesetag einem Plateau gleicht. Der pH-Wert wurde mit Hilfe einer pH-Elektrode genau zwischen den beiden 100 ml Bechergläsern gemessen. Der pH-Wert wird von den zugegebenen Additiven praktisch nicht beeinflusst, da es sich nur um geringe Zugabemengen handelt, die den pH-Wert allenfalls am ersten Synthesetag unter einen Wert von 7,0 senken.

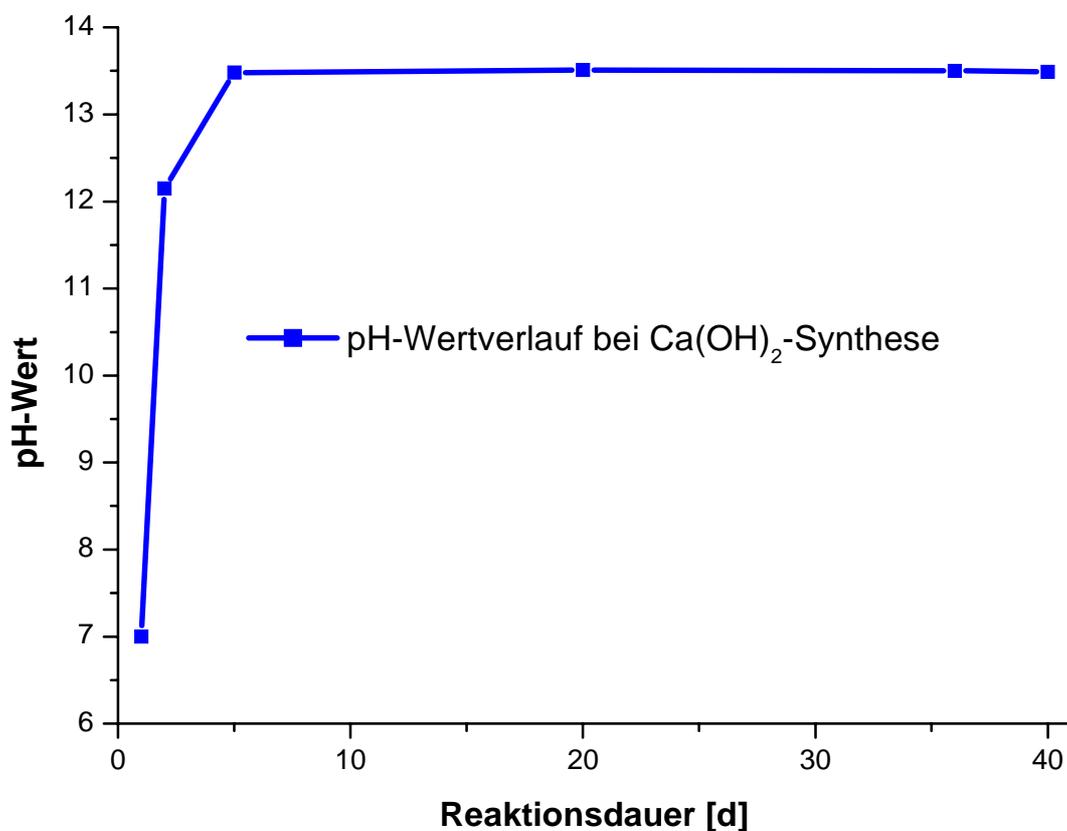


Abbildung 3.1.2: Entwicklung des pH-Wertes während der Calciumhydroxidsynthese über einen Zeitraum von 40 Tagen

Nach Ablauf der Reaktionszeit von 40 Tagen werden die Calciumhydroxidkristalle mit einem Spatel vom Becherrand entfernt und abfiltriert, wobei sie mehrmals mit H_2O_{MQ} gewaschen werden. Die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln wurden zur Analyse am 12. Synthesetag mit einer Pinzette aus dem $CaCl_2$ -Becherglas entnommen und ebenfalls mit H_2O_{MQ} gewaschen.

3.2 Synthese von Calciumhydroxid über Fällungsreaktion

Die Synthese von Calciumhydroxid in einem Reaktionszeitraum von 4 Minuten wird in einem Dreihalskolben durchgeführt. Die Ausgangssubstanzen sowie ihre Zugabemengen sind ähnlich einer von V. V. Hardikar und E. Matijevic (2001)^[66] veröffentlichten Synthesevorschrift, in dieser Arbeit wurde jedoch anstatt Natrium- Kaliumhydroxidlösung eingesetzt und der experimentelle Aufbau unterscheidet sich grundlegend. In dem Dreihalskolben wurden 100 ml 0,1 molare Calciumchloridlösung vorgelegt, zu welcher in einem Zeitraum von 4 Minuten mit Hilfe eines Spritzendosimeters 20 ml 1 molare Kaliumhydroxid zugegeben wurde. Während dieser Zugabe über einen Teflonschlauch wurde die Calciumchloridlösung bei 100 Umdrehungen pro Minute mit einem Rührfisch durchmischt und der Dreihalskolben wurde über die gesamte Reaktionsdauer mit Stickstoff gespült, um die Bildung von Calciumcarbonat (Calcit) zu unterbinden. Die Additive wurden vor der Kaliumhydroxidzugabe in die Calciumchloridlösung zugegeben. Nach der Reaktionszeit von 4 Minuten wurden die entstandenen Calciumhydroxidkristalle mit Hilfe einer Zentrifuge bei 4000 U/Min 10 Minuten abzentrifugiert und zweimal mit Wasser bei 4000 U/Min jeweils für 10 Minuten gewaschen. Danach wurden die gebildeten Kristalle über 24 Stunden in einem Vakuumschrank bei Raumtemperatur getrocknet. Der pH-Wert liegt nach der Kalium- hydroxidzugabe bei der Blindprobe bei 12, 61.

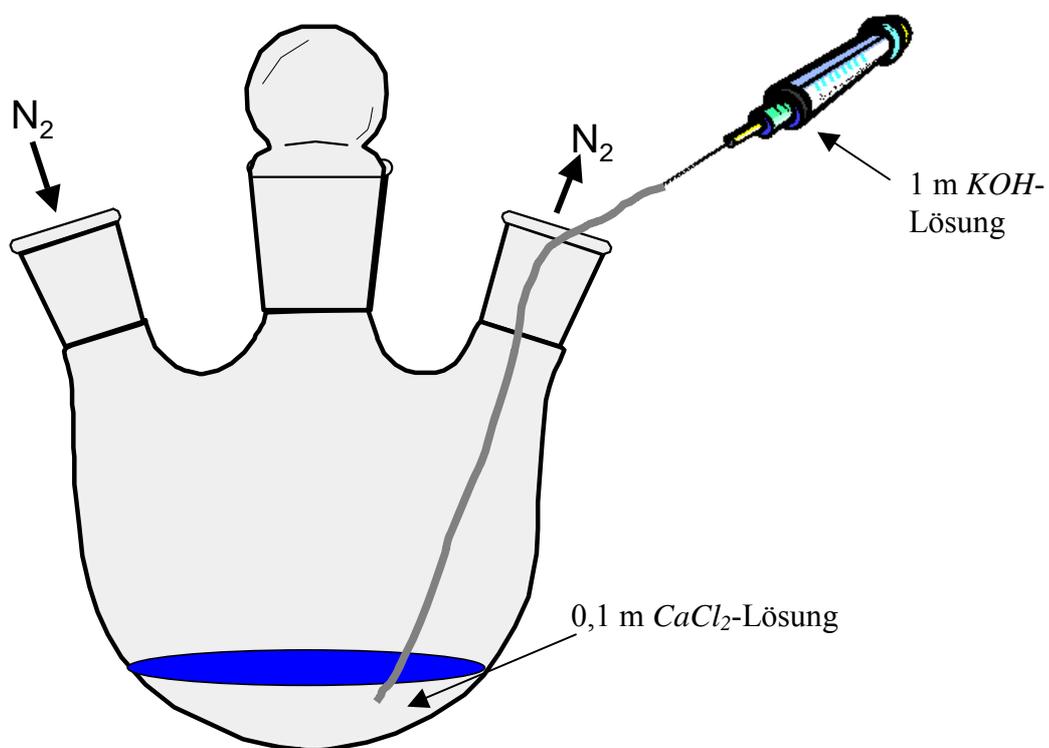
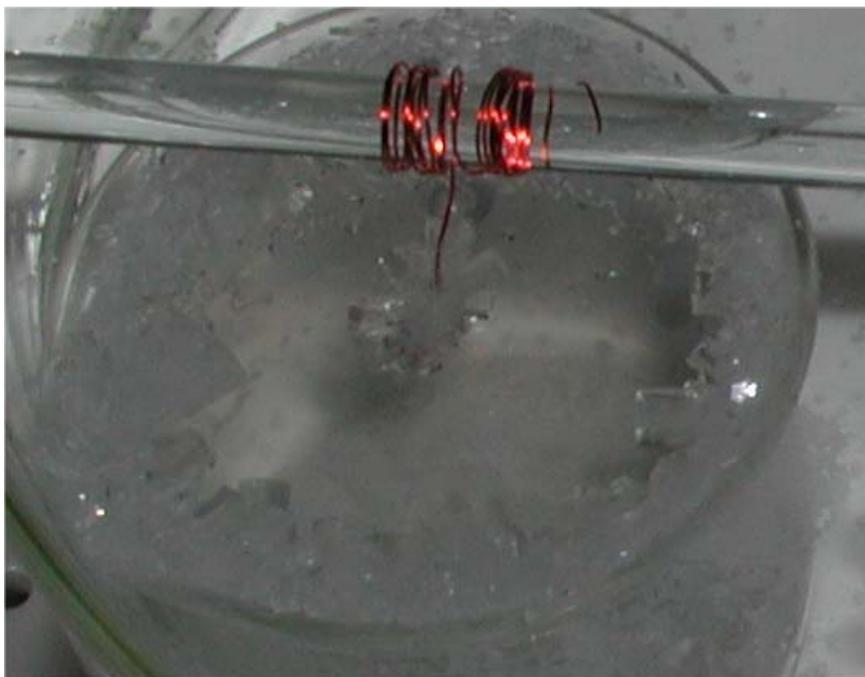


Abbildung 3.2.1: Versuchsaufbau zur Synthese von Calciumhydroxid über eine Reaktionszeit von 4 Minuten

3.3 Analysen an Calciumhydroxid (CH)

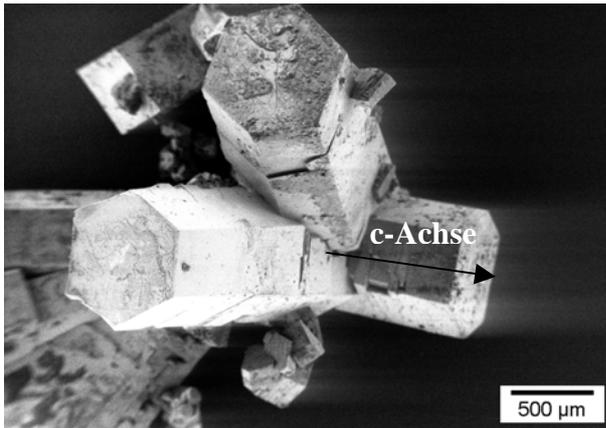
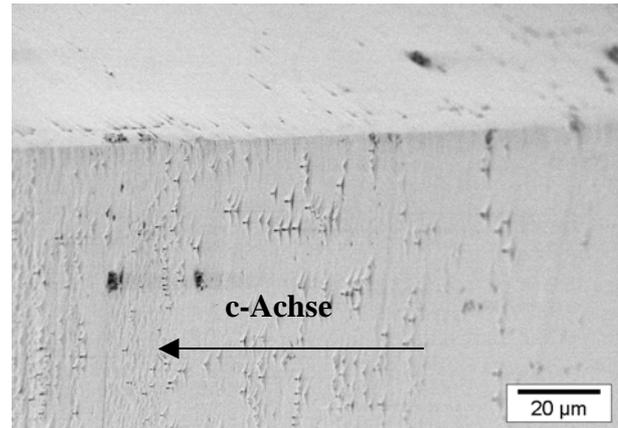
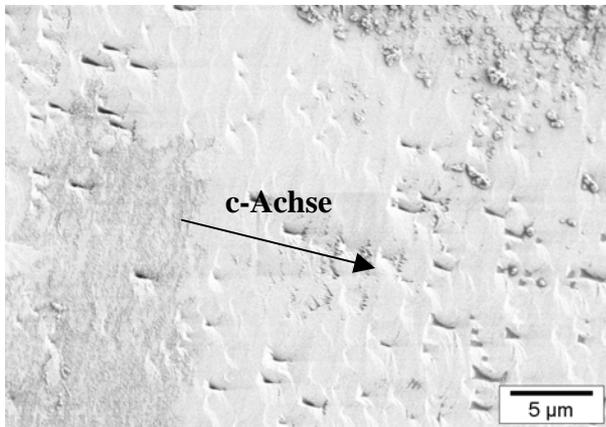
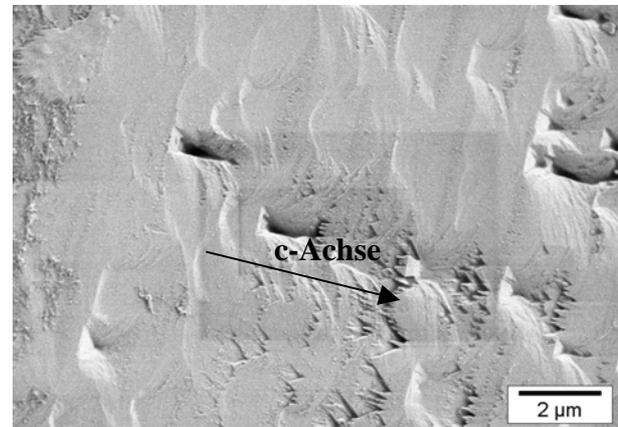
3.3.1 REM-Aufnahmen von Calciumhydroxid nach 40 Tagen Synthese

Um die Oberfläche der Calciumhydroxidkristalle sowie deren Morphologie am REM zu untersuchen, wurden einzelne unbeschädigte Kristalle mit Hilfe eines Leit-C-Klebestreifens auf einen REM-Objekträger befestigt und in das Gerät eingeschleust. Vergleicht man nun die Calciumhydroxidkristalle der Blindprobe mit den Kristallen, bei deren Wachstum ein Additiv anwesend war, ist es möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob durch die Anwesenheit des Additivs eine Oberflächenmodifikation stattgefunden hat. Es ist hierbei von besonderem Interesse die Indizierung der vorhandenen Kristallflächen sowie die Homogenität der Kristalle zu betrachten. Anhand des Vergleichs der Flächenindizes und deren Häufigkeit der Blindprobe mit den Indizes der Kristalle, bei deren Kristallisation ein Additiv anwesend war, kann auf eine additivgesteuerte Vorzugsrichtung bei deren Kristallwachstum geschlossen werden. Um Aussagen über den inneren Aufbau der Kristalle erstellen zu können, ist die perfekte Spaltbarkeit von Calciumhydroxid senkrecht zur kristallographischen c-Achse von Vorteil. Es ist auf diese Weise möglich den kompletten Querschnitt eines Kristalls auf eine mögliche innere Struktur zu analysieren. Mit Hilfe einer Pinzette war es in dieser Arbeit möglich ein Kristallsegment senkrecht zur c-Achse herauszuberechnen und dieses Plättchen aus der ab-Ebene auf dem Leit-C-Klebestreifen zu befestigen, um die Homogenität der Kristalle zu prüfen.



In der Abbildung 3.3.1 ist zu sehen, dass die Calciumhydroxidkristalle vorwiegend am Becher- rand wachsen. Um Proben zu entnehmen ohne die Kristalle mit dem Spatel zu zerstören, wurden mit Hilfe eines Kupferdrahtes Kristalle in der Becher- mitte gezüchtet.

Abbildung 3.3.1: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Synthese ohne Additiv nach 40 Tagen

Abbildung 3.3.2: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe*Abbildung 3.3.3: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe*Abbildung 3.3.4: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe*Abbildung 3.3.5: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe*

* ohne Zusatz

In den Abbildungen 3.3.2 – 3.3.5 sind Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Calciumhydroxidkristallen zu sehen, die ohne Polymerzusatz in einer Reaktionszeit von 40 Tagen synthetisiert wurden. Die Kristalle zeigen einen hexagonalen Habitus auf und weisen scharf abgegrenzte Kristallflächen auf. Auf den Kristallflächen sind dreiecksförmige Einbuchtungen zu erkennen, die als natürliche Wachstumsdefekte oder Ätzgrübchen zu interpretieren sind. Die Kristalle erreichen bei dieser Syntheseform eine maximale Länge von 1,5 cm und eine Dicke von höchstens 0,5 cm. Die Kristalle sind überwiegend durchscheinend bis klar.



In Abbildung 3.3.6 sind $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle zu sehen, die ähnlich der Blindprobe vorwiegend am Becherrand kristallisieren. Bei diesem Ansatz wurden 65,8 ppm des Blockcopolymers EA 3007 zugesetzt. Im Vergleich zu der Blindprobe sind die Kristalle etwa 2-3 Mal länger.

Abbildung 3.3.6: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Synthese mit 65,8 ppm Blockcopolymer EA 3007 nach 40 Tagen

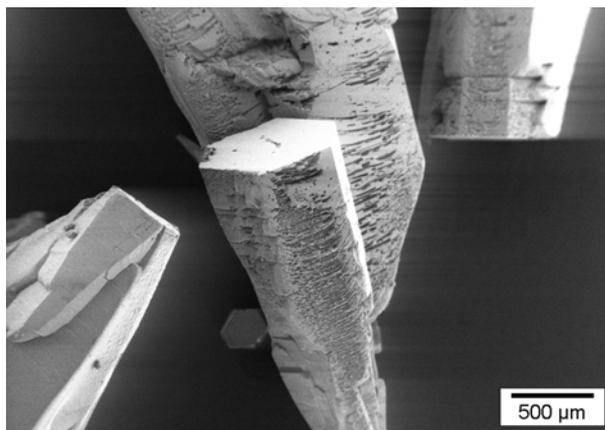


Abbildung 3.3.7: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 65,8 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

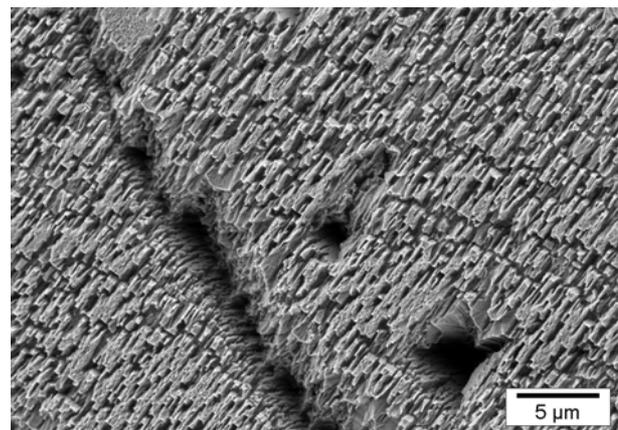
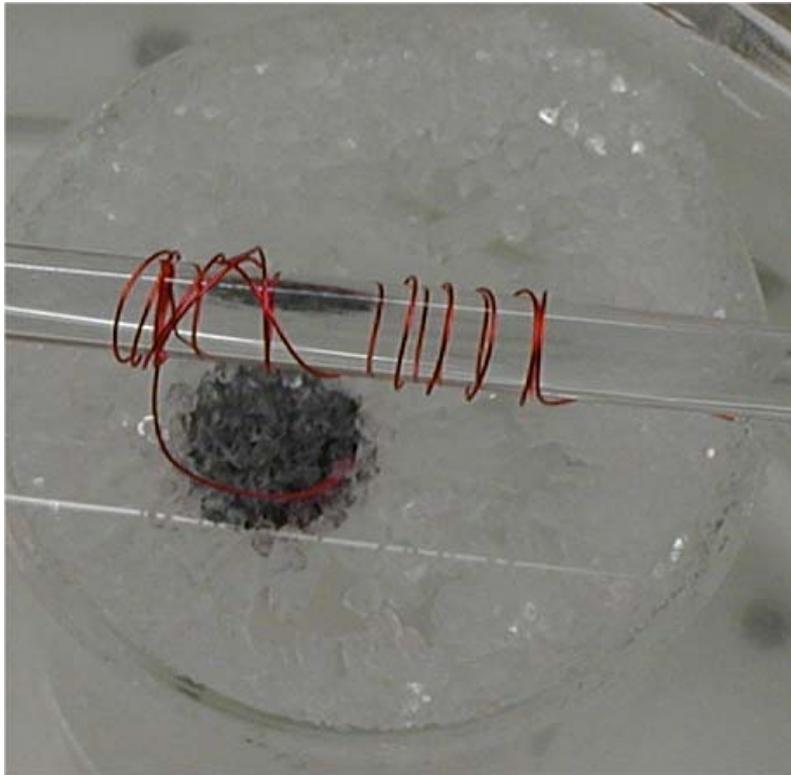


Abbildung 3.3.8: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 65,8 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

Die in Abbildung 3.3.7 – 3.3.8 dargestellten Calciumhydroxidkristalle wurden in einem Zeitraum von 40 Tagen mit 65,8 ppm des Blockcopolymers EA 3007 der Goldschmidt AG als Additiv synthetisiert. Im Vergleich zu der zuvor aufgezeigten Blindprobe sind die Kristalle im wesentlichen schlanker und etwa von der doppelten Länge, die bis zu 2,5 cm erreicht. Der hexagonale Habitus ist auch hier klar zu erkennen, jedoch sind die Kristallflächen nicht so scharf voneinander getrennt, wie dies bei der Blindprobe der Fall ist. Bei stärkerer Vergrößerung sind auf der Kristalloberfläche ebenfalls dreiecksförmige Wachstumsdefekte oder Ätzgrübchen zu beobachten, jedoch ist die Oberfläche im Vergleich zu der

Blindprobenoberfläche sehr stark zerklüftet, was auf eine Beeinflussung des Kristallwachstums durch das zugesetzte Polymer schließen lässt.



In Abbildung 3.3.9 ist zu sehen, daß die $Ca(OH)_2$ Kristalle mit 192 ppm ZK 2247/144 1a als Zusatz ebenso vorwiegend am Becherrand kristallisieren. Sie sind im Vergleich mit der Blindprobe jedoch wesentlich länger und reichen bis in die Bechermitte. Um die Kristalle unbeschädigt am REM zu analysieren, wurde in die Bechermitte ein REM-Objektträger aus Kohlenstoff gehängt, auf welchem die Kristalle wachsen. Er befindet sich in Höhe des Becherrands.

Abbildung 3.3.9: $Ca(OH)_2$ -Synthese mit 192 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a nach 40 Tagen

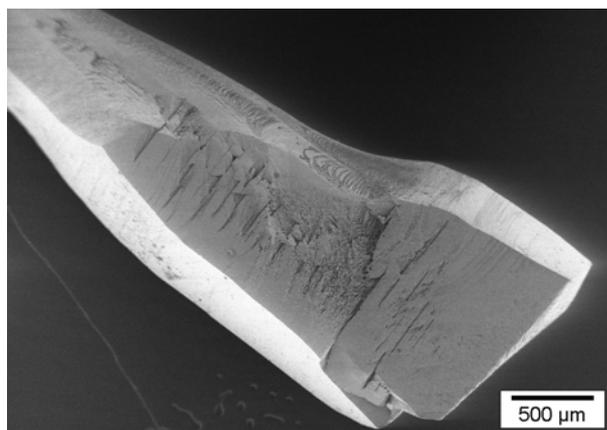


Abbildung 3.3.10: $Ca(OH)_2$ mit 192 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

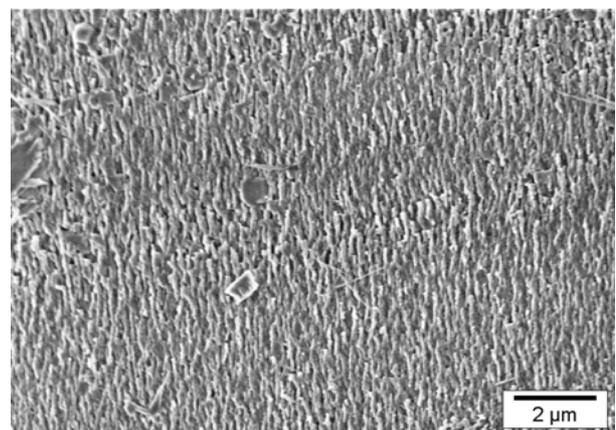


Abbildung 3.3.11: $Ca(OH)_2$ mit 192 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

Die in Abbildung 3.3.10 – 3.3.11 aufgenommenen Calciumhydroxidkristalle wurden über einen Reaktionszeitraum von 40 Tagen mit dem Kammcopolymer ZK 2247/144 1a als Additiv hergestellt.

Auch hier sind die Kristalle im Vergleich zu der Blindprobe schmaler und wesentlich länger, etwa um das 2,5-fache. Sie weisen einen hexagonalen Habitus auf und die Kristallflächen sind durch etwas abgerundete Kanten voneinander getrennt. Bei stärkerer Vergrößerung ist auch hier zu beobachten, dass die Kristalloberfläche im Vergleich zur Blindprobe stark modifiziert ist. Es herrscht eine säulenartige Oberflächenstruktur vor, die sich in das Kristallinnere fortzusetzen scheint. Dies bestätigt sich in den Abbildungen 3.3.12 und 3.3.13, in denen Aufnahmen von der Kopffläche, das heißt senkrecht zur kristallographischen c-Achse, zu sehen sind.

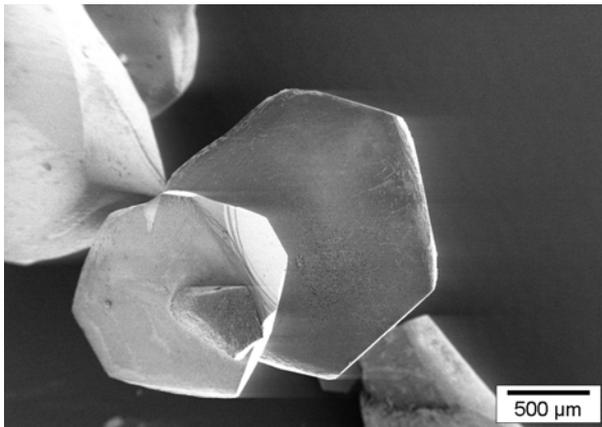


Abbildung 3.3.12: $Ca(OH)_2$ mit 192 ppm
ZK 2247/144 1a (BASF AG)

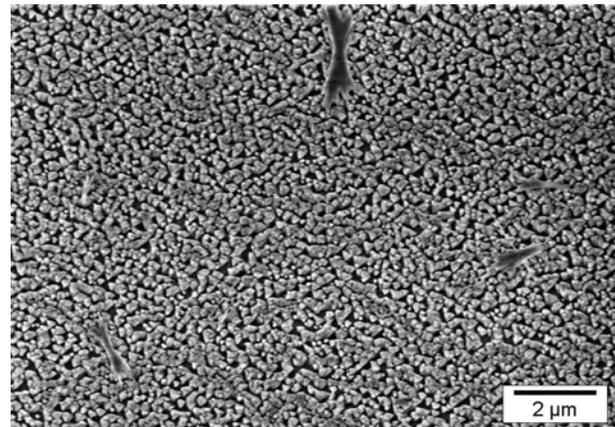


Abbildung 3.3.13: $Ca(OH)_2$ mit 192 ppm
ZK 2247/144 1a (BASF AG)

Aus diesen Aufnahmen könnte geschlossen werden, dass die Kristalle, die unter Zusatz des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a der BASF AG hergestellt wurden, eine innere Struktur besitzen, die einem röhrenartigen Netz gleicht, welches sich parallel der c-Achse durch den gesamten Kristall zieht. Um dies zu überprüfen wird die perfekte Spaltbarkeit der Kristalle senkrecht der c-Achse ausgenutzt.

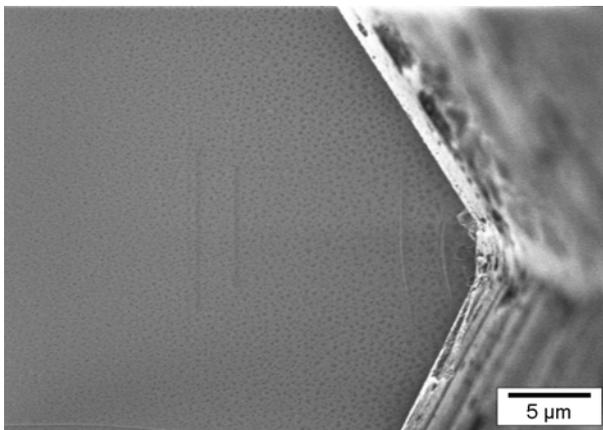


Abbildung 3.3.14: $Ca(OH)_2$ mit 192 ppm
ZK 2247/144 1a (BASF AG)

In der Abbildung 3.3.14 ist ersichtlich, dass der Querschnitt des Kristalls von kleinen Löchern durchzogen ist, was eine porenartige innere Struktur anzeigt. Diese Bildung eines inneren röhrenartigen Netzwerks ist nur bei Calciumhydroxidkristallen zu beobachten, bei deren Kristallisation das Kammcopolymer ZK 2247/144 1a der BASF AG anwesend war, selbst bei niedriger Zugabemenge.

Es wurde für die Aufnahme 3.3.14 mit Hilfe einer Pinzette ein Stück des Kristalls herausgebrochen, das somit eine Aufsicht auf die Basisfläche senkrecht der c-Achse des Kristalls darstellt. Bei starker Vergrößerung sind auch hier kleine säulenartige Substrukturen zu erkennen, die durch einen Hohlraum jeweils voneinander getrennt sind, wie es in Abbildung 3.3.13 zu beobachten ist. Es ist somit weiter zu vermuten, dass die Kristalle eine sehr hohe innere Oberfläche besitzen.



In Abbildung 3.3.15 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, bei deren Synthese 84,7 ppm oberflächenmodifizierter PS-Latex G1 anwesend war. Auch sie kristallisieren vorwiegend am Becherrand und sind von ihrer Länge und Breite vergleichbar mit der Blindprobe. Auch hier wurde zur Entnahme unbeschädigter Kristallite ein Kupferdraht in die Bechermitte in Höhe des Becherrandes gehängt.

Abbildung 3.3.15: $Ca(OH)_2$ -Synthese mit 84,7 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex nach 40 Tagen

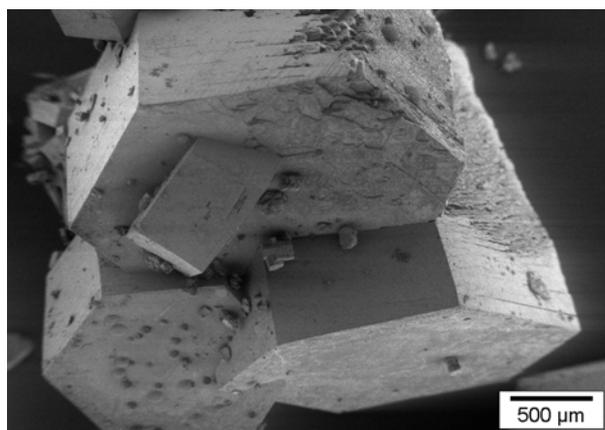


Abbildung 3.3.16: $Ca(OH)_2$ mit 169,3 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

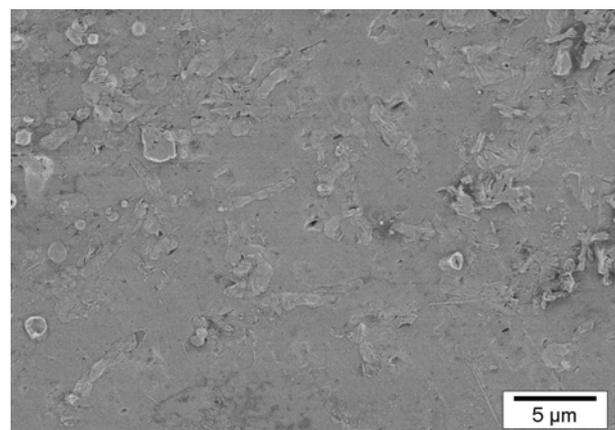


Abbildung 3.3.17: $Ca(OH)_2$ mit 169,3 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

Die in Abbildung 3.3.16 – 3.3.17 dargestellten Calciumhydroxidkristalle wurden über einen Reaktionszeitraum von 40 Tagen mit 169,3 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 als Zusatzmittel gezüchtet. Die Kristalle sind in Länge und Breite vergleichbar mit der Blindprobe und die Oberfläche weist ebenso keine nennenswerten Unterschiede zu dieser auf. Die Kristalle erscheinen direkt nach der Beendigung des Versuches aufgrund einer Art Überzug mit Latexpartikeln leicht milchig. Es wäre jedoch auch möglich, dass die Latexpartikel bei der Kristallisation in das Kristallgitter eingebaut werden und aus diesem Grund die Kristalle milchig getrübt erscheinen. Um dies nachzuprüfen wurden die Kristalle direkt nach der Entnahme aus der Kristallisierschale mit THF und Aceton gewaschen. Die Latexpartikel, die an der Kristalloberfläche in der Gitterstruktur eingebaut wären, würden durch die beiden Lösungsmittel ausgewaschen und es würde ein kugelförmiger Hohlraum entstehen.



Abbildung 3.3.18: $Ca(OH)_2$ mit 169,3 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

Die in Abbildung 3.3.18 betrachteten Kristalle wurden direkt nach der Entnahme aus der Kristallisierschale mit THF und Aceton gewaschen. In der Kristalloberfläche sind keine kugelförmigen Aushöhlungen zu sehen, lediglich ein Wachstumsdefekt oder Ätzgrübchen in der Bildmitte ist zu erkennen. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Latexpartikel nicht in den Kristallseitenflächen bzw. der Struktur

Um festzustellen, ob Latexpartikel eventuell im Kristallinneren in des Gitter eingebaut sind, kann wiederum die perfekte Spaltbarkeit der Kristallite senkrecht zu der c-Achse genutzt werden. Der aus dem Kristall herausgebrochene Abschnitt wurde mit THF und Aceton gewaschen und im REM analysiert. Wenn Latexpartikel im Kristallgitter vorhanden sind, werden sie ähnlich der vorhergehenden Untersuchung an den Kristallseitenflächen herausgewaschen und kugelförmige Hohlräume hinterlassen. Die Hohlräume sollten in Annäherung den Durchmesser der Latexpartikel besitzen, die einen über Partikelgrößenmessung mittels Lichtstreuung ermittelten Durchmesser von 89 nm besitzen.

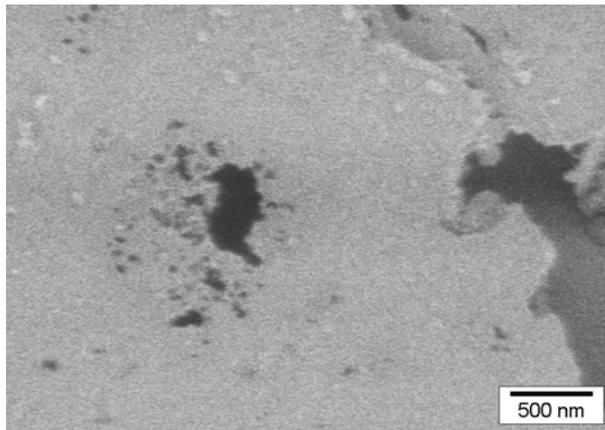


Abbildung 3.3.19: $Ca(OH)_2$ mit 169,3 ppm
oberflächenmodifiziertem
PS-Latex G1

Das in Abbildung 3.3.19 aufgenommene Kristallfragment wurde nach dem Herausbrechen mit THF und Aceton gewaschen und direkt danach am REM untersucht. Es sind an dieser Probe keine Hohlräume zu sehen, die einen Durchmesser von 89 nm aufweisen. Es liegt lediglich ein größerer Hohlraum in der Kristallmitte vor, was aus einem trichterförmigen Wachstum resultiert.

Aus der Aufnahme 3.3.19 kann geschlossen werden, dass die Latexpartikel nicht in die Kristallstruktur des Calciumhydroxid eingebaut werden, da keine Hohlräume nach der Behandlung mit den Lösemitteln THF und Aceton vorhanden sind. Der größere Hohlraum auf der rechten Bildseite resultiert aus einem trichterförmigen Kristallwachstum, was ebenso bei der Blindprobe zu beobachten ist und nicht mit dem Latexzusatz in Verbindung gebracht werden kann. Die dunkleren Flecken links der Bildmitte sind aufgrund einer Verunreinigung durch den im Lösemittel vorhandenen Latex entstanden und täuschen einen Hohlraum vor, der nicht existent ist.

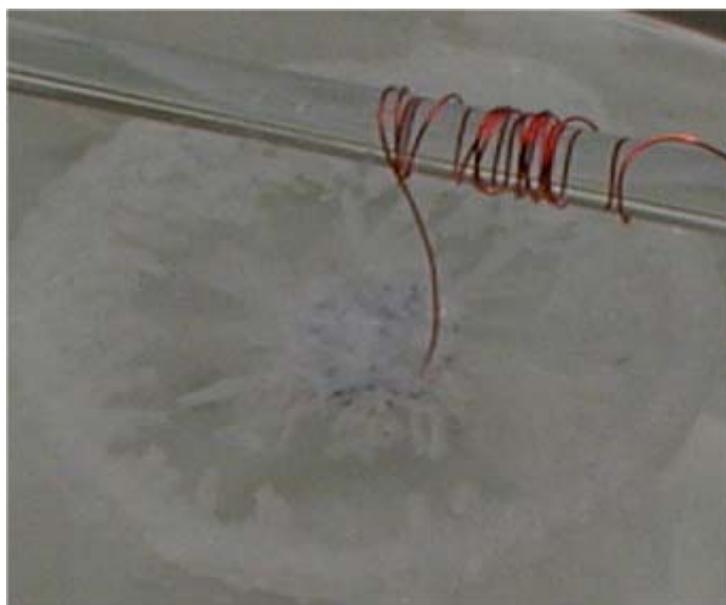


Abbildung 3.3.20: $Ca(OH)_2$ -Synthese mit 52,6 ppm Citronensäure
nach 40 Tagen

In Abbildung 3.3.20 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, zu deren Synthese 52,6 ppm Citronensäure zugegeben wurden. Die Kristalle wachsen auch hier vorwiegend am Becherrand und zur schadensfreien Analyse der Kristalle wurde ein C-REM-Objektträger in der Bechermite platziert. Die Kristalle sind wesentlich schlanker und länger im Vergleich zur Blindprobe.

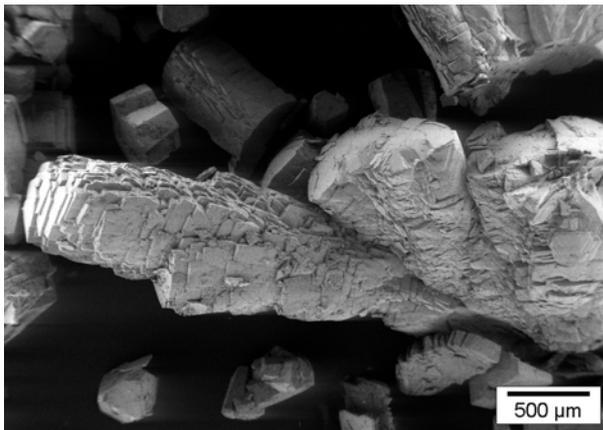


Abbildung 3.3.21: $Ca(OH)_2$ mit 263 ppm Citronensäure

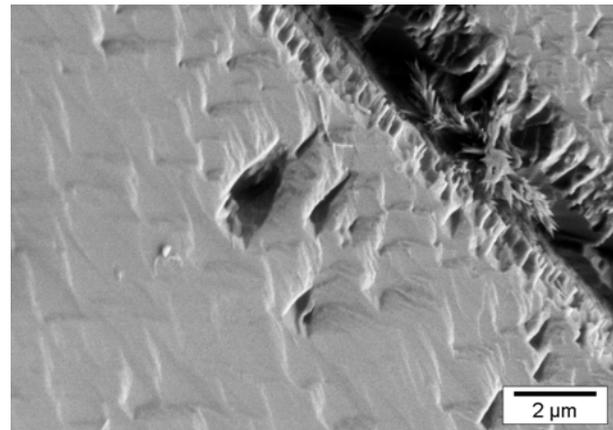


Abbildung 3.3.22: $Ca(OH)_2$ mit 263 ppm Citronensäure

In den Abbildungen 3.3.21 – 3.3.22 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, bei deren 40-tägiger Synthese 263 ppm Citronensäure anwesend waren. Die Kristalle zeigen einen modifizierten Habitus auf, der nur selten die hexagonale Erscheinung der Blindprobe annimmt. Die Kristalle sind im Vergleich zu der Probe ohne Additive schmäler und etwas länglicher. Auch ihre Dicke ist verglichen mit der Blindprobe geringer. Die Oberfläche zeigt jedoch keine größeren Veränderungen auf, es sind die bei der Blindprobe beobachteten dreiecksförmigen Wachstumsdefekte bzw. Ätzgruben zu erkennen, lediglich eine Bruchfläche in der rechten Bildhälfte, die als Präparationsartefakt gewertet werden kann, ist in Aufnahme 3.3.22 als markanter Unterschied zu sehen. Die Kristalle zeigen die selbe Spaltbarkeit der Kristalle die ohne Zusatz hergestellt wurden und eine Analyse eines Bruchstücks der ab-Ebene erbrachte das Resultat, dass keine innere Struktur im Kristallinneren vorliegt. Übersteigt die Zugabemenge an Citronensäure 263 ppm, so entstehen Kristallite, die einen undefinierbaren Habitus aufzeigen.

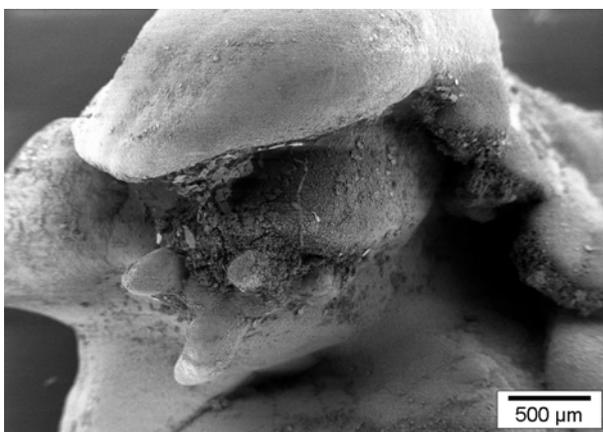


Abbildung 3.3.23: $Ca(OH)_2$ mit 1052,6 ppm Citronensäure

Die in Abbildung 3.3.23 gezeigten Calciumhydroxidkristalle wurden bei einer Zugabemenge von 1053 ppm Citronensäure hergestellt. Es ist kein definierter Kristallhabitus mehr zu erkennen. Röntgenographisch analysiert handelt es sich jedoch um Calciumhydroxid.

3.3.2 REM-Aufnahmen von Calciumhydroxid nach kurzzeitiger (4 Minuten) Synthese

Um die in einem Syntheszeitraum von 4 Minuten hergestellten Calciumhydroxidkristalle am REM zu untersuchen, wurden die Kristalle im Vakuumschrank getrocknet und mit Hilfe eines Leit-C-Klebestreifens auf dem REM-Objektträger befestigt. Bei der Betrachtung der Kristalle ist die Beschaffenheit der Oberfläche und die Indizierung der einzelnen Kristallflächen hinsichtlich des Vergleichs mit der Blindprobe von besonderem Interesse. Auch die Unterschiede bezüglich der Kristallgröße zu der Blindprobe wurden hierbei genauer betrachtet.

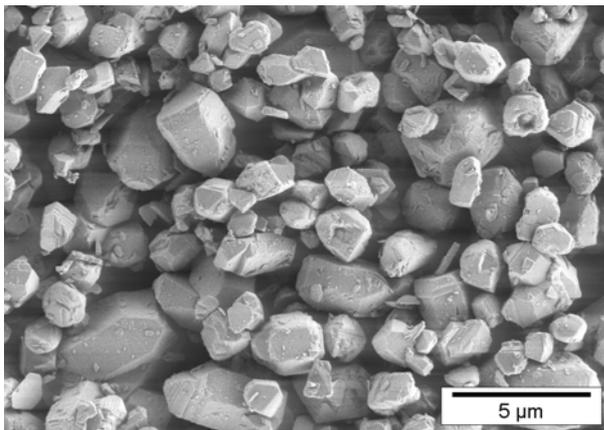


Abbildung 3.3.2.1: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe

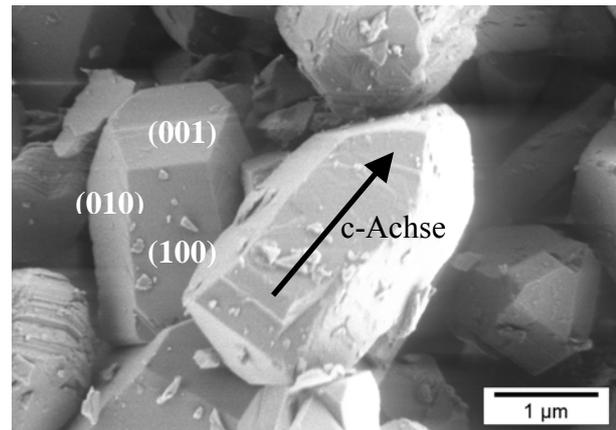


Abbildung 3.3.2.2: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe

In Abbildung 3.3.2.1- 3.3.2.2 sind Calciumhydroxidkristalle abgebildet, bei deren 4-minütiger Synthese keine Additive anwesend waren. Es sind meist hexagonale Einzelkristalle zu sehen, deren Oberfläche überwiegend glatt ist und keine besonderen Strukturen aufzeigt. Die Kristallflächen sind durch klare, meist scharfe Kanten voneinander getrennt. Die Kristallflächen sind zum Großteil klar zu indizieren und die Kristallgröße reicht von wenigen 100 nm bis zu ca. 3,5 µm. Aufgrund dieser Kristallgröße ist es nicht mehr möglich einzelne Kristalle zu präparieren um eine Analyse ihrer inneren Struktur durchzuführen, wenn aus der Kristalloberfläche auf eine Solche geschlossen werden kann. Es können so nur vorliegende Bruchstücke untersucht werden, was jedoch keine sichere Schlussfolgerungen erlaubt. Die in der Blindprobe vorliegenden Kristalle scheinen keine innere Struktur aus Poren oder Kapillarröhren zu besitzen.

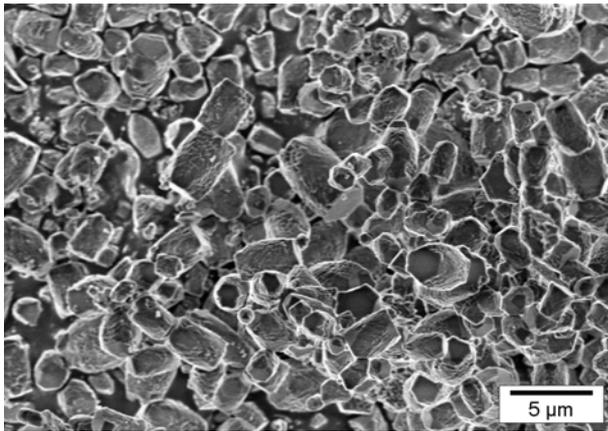


Abbildung 3.3.2.3: $Ca(OH)_2$ mit 5983 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

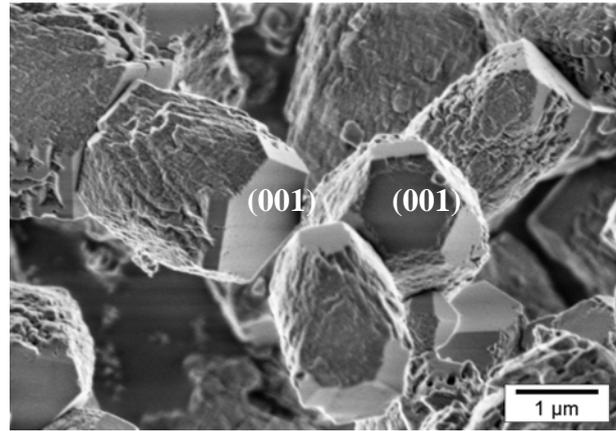


Abbildung 3.3.2.4: $Ca(OH)_2$ mit 5983 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

In Abbildung 3.3.2.3 – 3.3.2.4 sind Calciumhydroxidkristalle aufgenommen, bei deren Synthese in 4 Minuten 5983 ppm des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a der BASF AG anwesend waren. Es sind deutliche morphologische Unterschiede, sowie Unterschiede in der Oberflächenstruktur zu erkennen. Primär ist an den Kristallen auffällig, dass nur die Kristallflächen senkrecht zur kristallographischen c-Achse ((001)) gut ausgebildet sind und durch abgerundete Kanten von den restlichen getrennt sind. Die Seitenflächen der Kristalle, die parallel der c-Achse vorliegen sollten sind nicht zu identifizieren, beziehungsweise nicht vorhanden. Es ist an deren Stelle nur eine raue, zerklüftete Oberfläche zu beobachten. Die Größenverteilung der Kristalle ist etwas homogener als bei der Blindprobe, sie reicht von 500 nm bis zu 4 μm und ist damit etwas größer als bei der Blindprobe. Bei sinkender Zugabemenge des Kammcopolymers entwickeln sich Kristalle, die der Blindprobe ähnlicher werden und keine stark zerklüfteten Kristallseitenflächen mehr aufweisen.

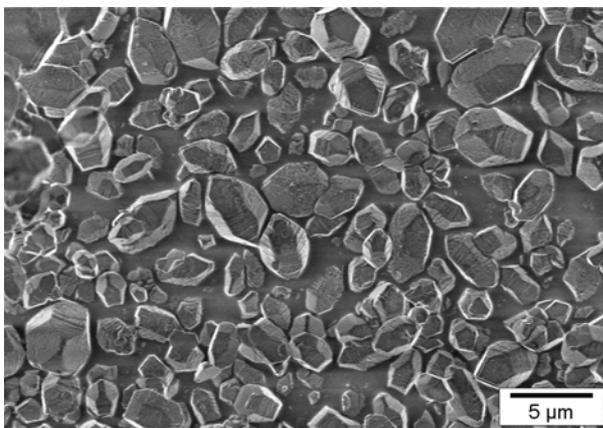


Abbildung 3.3.2.5: $Ca(OH)_2$ mit 30 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

In Abbildung 3.3.2.5 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, bei deren Herstellung 30 ppm, ZK 2247/144 1a zugegen waren. Die Morphologie unterscheidet sich an den Kopfschnitten senkrecht zur c-Achse von der Blindprobe. Die Seitenflächen sind jedoch nicht mehr so stark zerklüftet, wie dies bei einer Zugabemenge von 5983 ppm der Fall ist.

Aus diesen Unterschieden in der Morphologie und der Oberfläche der Kristalle kann geschlossen werden, dass das zugegebene Polymer einen Einfluss auf die Kristallisation von Calciumhydroxid hat.

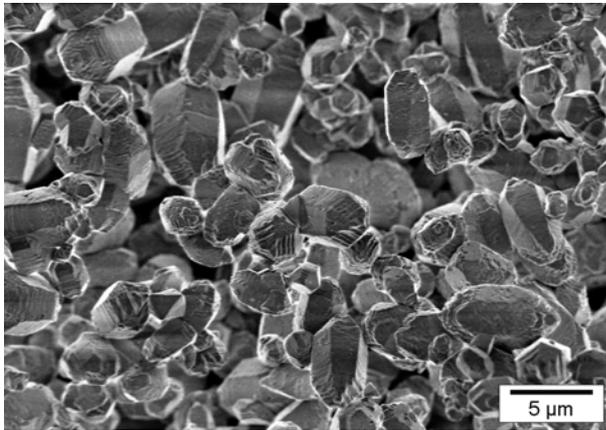


Abbildung 3.3.2.6: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 166 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

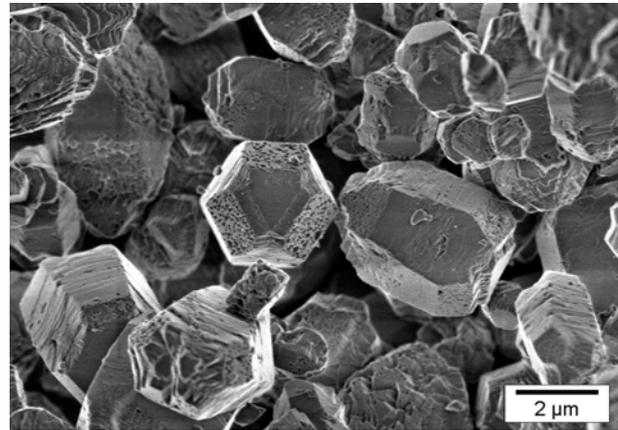


Abbildung 3.3.2.7: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 166 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

In Abbildung 3.3.2.6 – 3.3.2.7 sind Calciumhydroxidkristalle abgebildet, bei deren Synthese über 4 Minuten 166 ppm des Blockcopolymers EA 3007 der Goldschmidt AG zugegeben wurden. Auch hier sind im Vergleich mit der Blindprobe deutliche Unterschiede in der Morphologie und der Oberfläche zu sehen. Die Kristalle besitzen anstatt einer (001)-Fläche ein tetraedrisches Kopfende senkrecht zur c-Achse. Die Kristallseitenflächen sind klar ausgebildet, jedoch ist ihre Oberfläche wesentlich rauer als bei der Blindprobe.

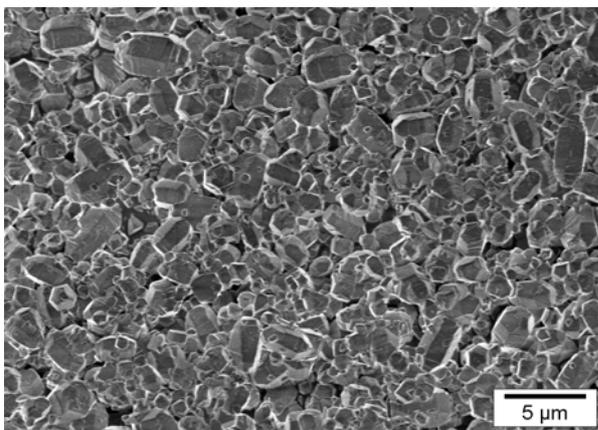


Abbildung 3.3.2.8: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 41 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

Bei der Kristallisation der in Abbildung 3.3.2.8 aufgenommenen Kristalle waren 41 ppm des Blockcopolymers EA 3007 anwesend. Die Kristalle werden mit abnehmender Polymerkonzentration der Blindprobe auch hier ähnlicher, unterscheiden sich jedoch noch in der leicht aufgerauten Oberfläche und den tetraedrisch zulaufenden Kristallenden, senkrecht der c-Achse.

Die Kristallflächen sind durch etwas rundlichere Kanten als bei der Blindprobe voneinander getrennt. Anhand der Oberfläche und von Bruchstellen kann nicht auf eine Struktur im Inneren des Kristallvolumens geschlossen werden. Die Größenverteilung reicht von 500 nm bis zu 3,5 μm , jedoch sind die meisten Kristalle von ihrer Größe her ähnlich der Blindprobe, oder etwas kleiner. Mit abnehmender Polymerkonzentration bei der Synthese werden die Kristalle der Blindprobe ähnlicher, unterscheiden sich jedoch noch in der Oberflächemorphologie und den tetraedrisch zulaufenden Kristallenden. Bei steigender Zusatzmenge des Blockcopolymers über 166 ppm ist es nur noch schwer möglich Kristallflächen zuzuordnen und die Oberfläche ist stark zerklüftet.

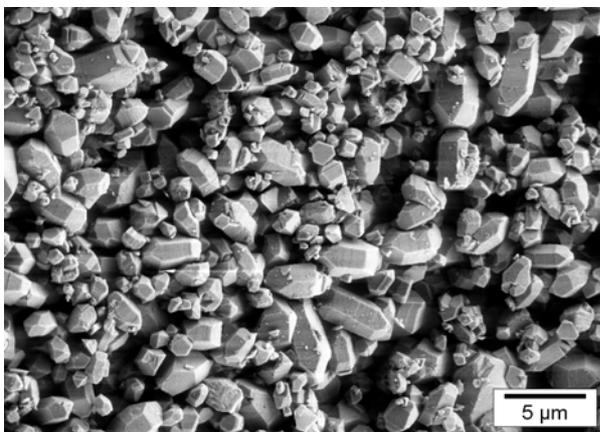


Abbildung 3.3.2.9: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 67 ppm
oberflächenmodifiziertem
PS-Latex G1

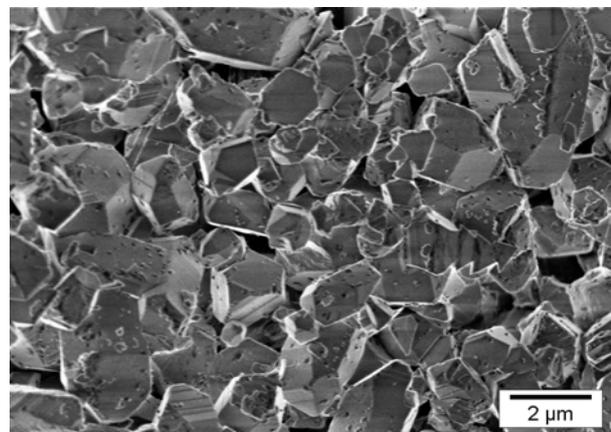
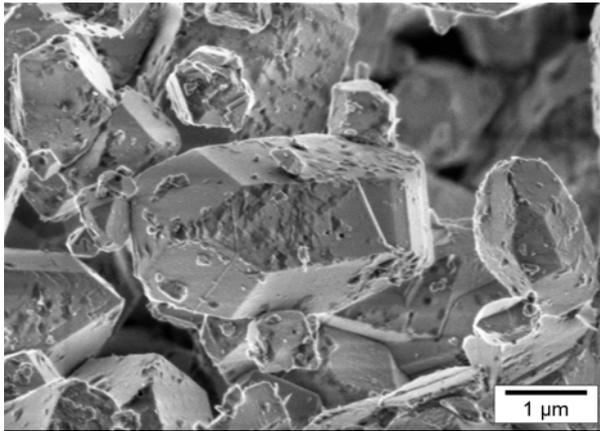


Abbildung 3.3.2.10: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 67 ppm
oberflächenmodifiziertem
PS-Latex G1

In den Aufnahmen 3.3.2.9 – 3.3.2.10 sind Calciumhydroxidkristalle abgebildet, bei deren Synthese 67 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 zugesetzt wurde. Die Kristallflächen sind klar zuzuordnen und ähnlich der Blindprobe scharf voneinander abgegrenzt. Jedoch weisen die Kristallenden senkrecht der c-Achse tetraedrisch zulaufende Flächen auf, die sie von der Blindprobe unterscheiden. Die Kristallseitenflächen sind wie bei der Blindprobe gut ausgeprägt und weisen bis auf einzelne Latexpartikel, die an der Oberfläche kleben, keine Veränderungen in ihrer Kristallstruktur auf. Die Kristalle sind von ihrer Größenverteilung her betrachtet etwas kleiner als die Blindprobe. Die Latexpartikel scheinen nicht in das Kristallgitter des Calciumhydroxids eingebaut zu werden, da an der Oberfläche keine Unregelmäßigkeiten zu erkennen sind. Um dies zu überprüfen wurden Kristalle direkt nach der Synthese mit THF und Aceton mehrmals abzentrifugiert und anschließend im Vakuumschrank getrocknet.



Die in Abbildung 3.3.2.11 gezeigten Calciumhydroxidkristalle wurden wie zuvor beschrieben direkt nach ihrer Synthese mit THF und Aceton behandelt, um eventuell an der Oberfläche im Kristallgitter eingebaute Latexpartikel herauszulösen. In der Oberfläche sind jedoch keine kugelförmigen Hohlräume zu erkennen, was darauf hinweist, dass der Latex G1 nicht in die Kristalle eingebaut ist.

Abbildung 3.3.2.11: $Ca(OH)_2$ mit 67 ppm
oberflächenmodifiziertem
PS-Latex G1

Auf der Oberfläche der Kristalle sind lediglich wenige angelöste Reste der Latexpartikel zu sehen, jedoch keine Hohlräume. Bei einer höheren Polymerzugabemenge, die 134 ppm übersteigt sind die Calciumhydroxidkristalle nur noch schwer zu erkennen, da sie mit einer Schicht aus Latexpartikeln überzogen sind. Bei niedriger Zugabe des Latex G1 werden die Kristalle der Blindprobe ähnlicher, was die Morphologie und die Oberfläche betrifft und unterscheiden sich hauptsächlich noch durch die pyramidenförmigen Kristallenden senkrecht zur c-Achse.

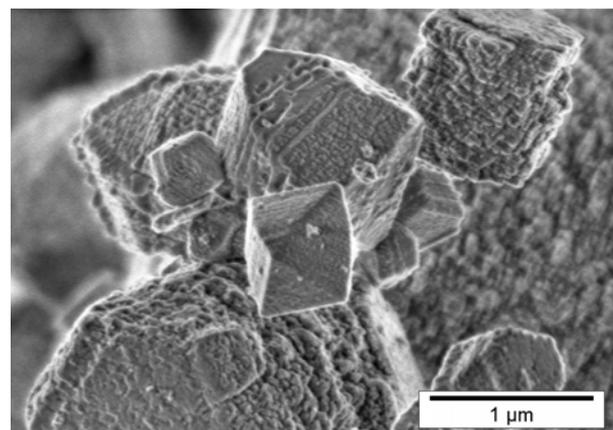
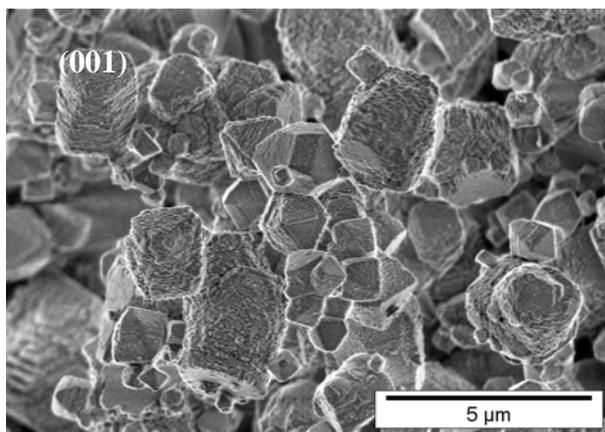
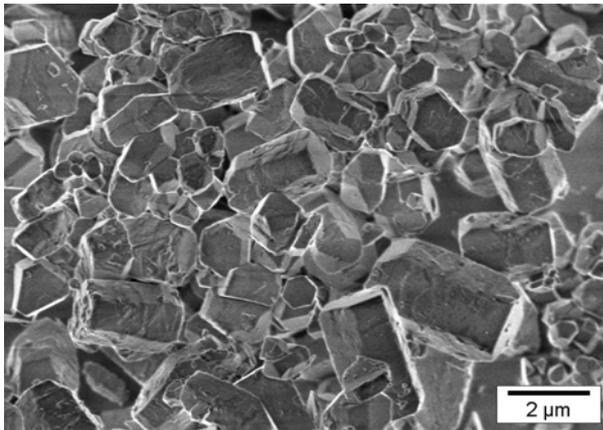


Abbildung 3.3.2.12: $Ca(OH)_2$ mit 250 ppm
Citronensäure

Abbildung 3.3.2.13: $Ca(OH)_2$ mit 250 ppm
Citronensäure

In Abbildung 3.3.2.12 – 3.3.2.13 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, zu deren Synthese über 4 Minuten 250 ppm Citronensäure zugegeben wurden. Die Kristalle unterscheiden sich in ihrer Morphologie und Oberfläche stark von der Blindprobe. Die Kristallseitenflächen sind nicht ausgebildet, lediglich die Flächen (001) senkrecht zur c-Achse sind zu indizieren.

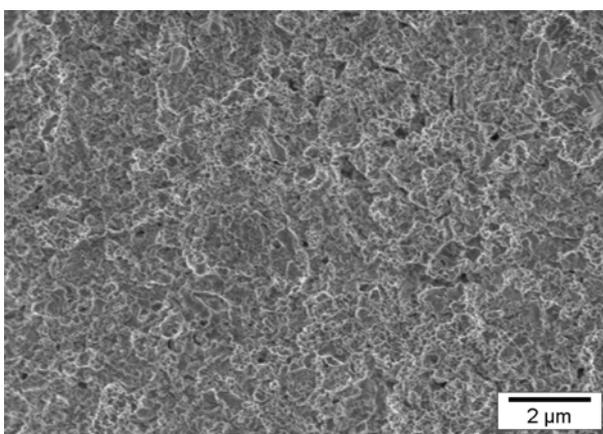
Weiter sind Kristalle zu beobachten, deren Morphologie einem Oktaeder ähnelt. Die Kristalloberfläche zeigt im Vergleich zur Blindprobe eine stark aufgeraute Struktur auf. Die Größenverteilung der Kristalle ist nicht homogen und ist etwas kleiner als bei der Blindprobe. Die einzelnen Kristallflächen sind durch etwas abgerundete, unscharfe Kanten voneinander geteilt. Es kann anhand der Bilder keine Annahme über eine innere Struktur der Kristalle getroffen werden.



In Abbildung 3.3.2.14 sind Calciumhydroxidkristalle aufgenommen, bei deren Herstellung 83 ppm Citronensäure zugegen waren. Die Kristallseitenflächen sind klar zu identifizieren und die (001)-Flächen senkrecht zur c-Achse sind ähnlich wie bei der Blindprobe ausgebildet. Lediglich die Oberfläche ist etwas rauer als bei der Probe ohne Additiv.

Abbildung 3.3.2.14: $Ca(OH)_2$ mit 83 ppm
Citronensäure

Bei Erhöhung der Zugabemenge von Citronensäure über 250 ppm sind an den Kristallen keine einzelnen Flächen mehr zuzuordnen. Röntgenographisch untersucht handelt es sich jedoch eindeutig um Calciumhydroxid. Wird die Zusatzmenge jedoch unter 250 ppm gesenkt entstehen Kristalle, deren Flächen wieder klar zu indizieren sind und deren Oberfläche besonders an den Seitenflächen wieder geglätteter erscheint. Die Größenverteilung der Kristalle ähnelt bei geringerer Citronensäurezugabe der Blindprobe.



Bei den in Abbildung 3.3.2.15 untersuchten Calciumhydroxidkristallen waren während ihrer Kristallisation 8333 ppm Citronensäure vorhanden. Es sind keine einzelnen Kristalle mehr zu identifizieren. Die Kristalle aggregieren zu größeren Klumpen und die einzelnen Partikel sind nur schwer voneinander zu trennen.

Abbildung 3.3.2.15: $Ca(OH)_2$ mit 8333 ppm
Citronensäure

3.3.3 REM-Aufnahmen von Calciumhydroxid nach 45 Sekunden Fällungssynthese

Die Synthese der Calciumhydroxidkristalle findet nach der in 3.2 beschriebenen Vorschrift mit den identischen Ausgangslösungen statt. Die Zugabe der gesättigten *KOH*-Lösung wird jedoch nach 45 Sekunden abgebrochen. In diesen 45 Sekunden werden 5 ml der *KOH*-Lösung zu der gesättigten *CaCl*₂-Lösung zugegeben. Danach werden die entstandenen Kristalle wie in Abschnitt 3.2 beschrieben abzentrifugiert und im Vakuumschrank getrocknet. Ziel dieses Reaktionsabbruchs ist es einen Einblick in die Kristallkeimbildung zu erlangen, da die Kristalle zu diesem Syntheszeitpunkt in der Lösung erst stabil werden und nicht wieder in Lösung gehen. Wird der Versuch früher als 45 Sekunden abgebrochen, werden aus diesem Grund keine Calciumhydroxidkristalle erhalten. Der pH-Wert der Lösung mit den Kristallen nach 45 Sekunden Synthese beträgt 12,54.

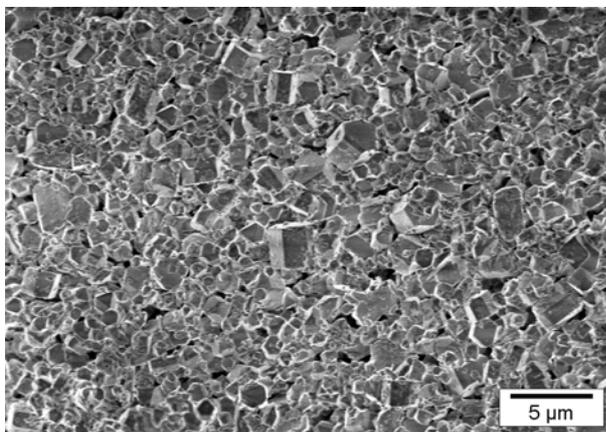


Abbildung: 3.3.3.1: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe
nach 45 Sekunden

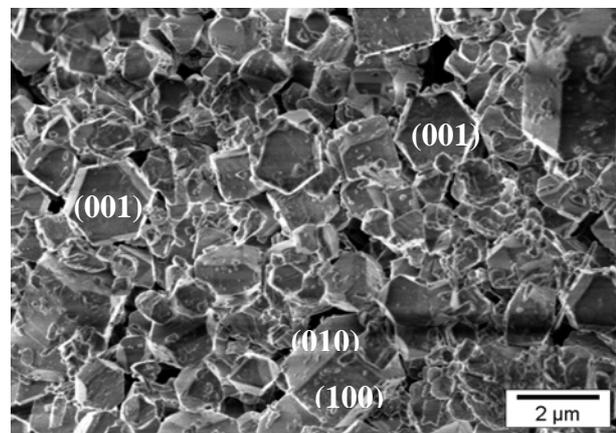


Abbildung: 3.3.3.2: $Ca(OH)_2$ -Blindprobe
nach 45 Sekunden

In Abbildung 3.3.3.1 – 3.3.3.2 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, deren Synthese nach 45 Sekunden abgebrochen wurde und anstatt 20 ml nur 5 ml gesättigter *KOH*-Lösung zugegeben wurde. Die Kristalle sind wesentlich kleiner als bei der 4-minütigen Synthese, bei der 20 ml gesättigte *KOH*-Lösung zugegeben werden. Es sind hauptsächlich hexagonale Kristalle zu sehen, deren Kristallflächen klar zu identifizieren sind. Auf der Kristalloberfläche sind keine außergewöhnlichen Strukturen zu sehen, sie ist überwiegend glatt. Die Kristallenden senkrecht zur *c*-Achse sind durch die ebenen Flächen (001) und (00 $\bar{1}$) beschrieben. Die Flächen sind durch scharfe Kanten voneinander getrennt. Die Größenverteilung reicht von wenigen 100 nm bis zu einer maximalen Größe der Einzelpartikel von 2 µm.

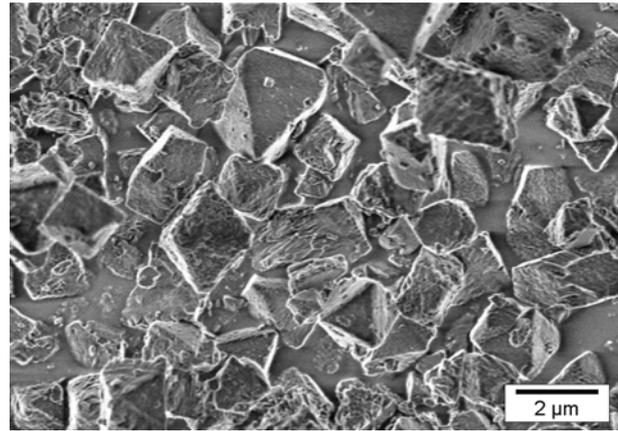
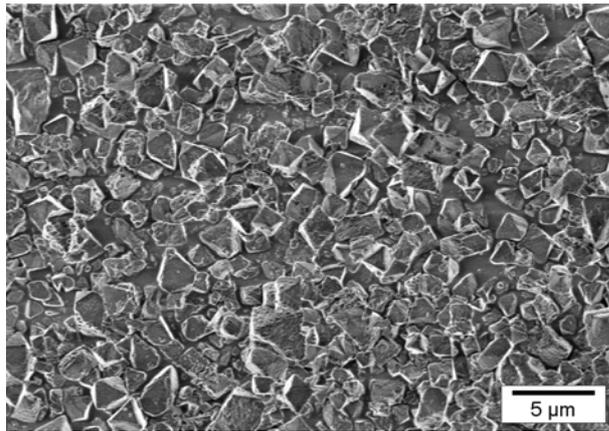


Abbildung 3.3.3.3: $Ca(OH)_2$ mit 3443 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

Abbildung 3.3.3.4: $Ca(OH)_2$ mit 3443 ppm ZK 2247/144 1a (BASF AG)

In den Abbildungen 3.3.3.3 – 3.3.3.4 sind Calciumhydroxidkristalle aufgenommen, bei deren 45 Sekunden dauernder Synthese 3443 ppm des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a der BASF AG beigegeben wurden. Es sind praktisch keine hexagonalen Kristalle zu sehen, statt dessen nur Kristallite, die ein oktaedrisches Aussehen aufweisen. Ihre Oberfläche ist im Vergleich zur Blindprobe aufgeraut und die einzelnen Kristallflächen sind durch etwas rundliche Kanten voneinander getrennt. Die Größenverteilung der Einzelpartikel reicht von wenigen 100 nm bis zu maximal 2 µm, was im Vergleich mit dem Ansatz, der über 4 Minuten synthetisiert wurde, deutlich kleiner ist. Die Morphologie und die Kristalloberfläche unterscheidet sich wesentlich von der Blindprobe, was darauf schließen lässt, dass das als Additiv verwendete Kammcopolymer ZK 2247/144 1a der BASF AG einen Einfluss auf die Keimbildung des Calciumhydroxids hat.

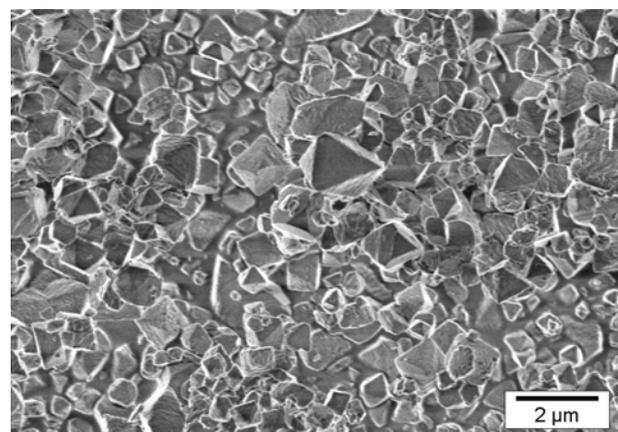
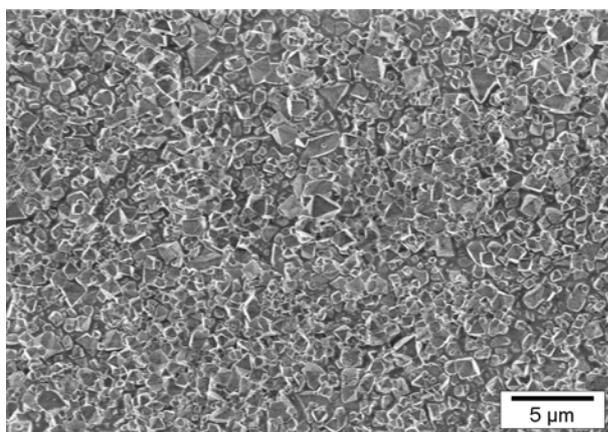


Abbildung 3.3.3.5: $Ca(OH)_2$ mit 190 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

Abbildung 3.3.3.6: $Ca(OH)_2$ mit 190 ppm EA 3007 (Goldschmidt AG)

Die in Abbildung 3.3.3.5 – 3.3.3.6 untersuchten Calciumhydroxidkristalle wurden unter Zugabe von 190 ppm des Blockcopolymers EA 3007 der Goldschmidt AG in 45 Sekunden hergestellt. Auch sie unterscheiden sich deutlich in ihrer Morphologie und Oberflächenstruktur von der Blindprobe nach 45 Sekunden Synthese. Es sind vorwiegend oktaederähnliche Kristalle mit einer leicht aufgerauten Oberflächenstruktur zu sehen. Die Kristallflächen sind durch etwas abgerundete Kanten voneinander getrennt. Die Partikelgrößenverteilung reicht von wenigen 100 nm bis zu einer maximalen Größe von 2 μm , was den Werten der Blindprobe zwar gleicht, sich jedoch von den Werten der Synthese über einen Zeitraum von 4 Minuten darin unterscheidet, dass kleinere Kristalle vorliegen. Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass die Zugabe des Blockcopolymers EA 3007 der Goldschmidt AG einen wesentlichen Einfluss auf die Keimbildung der Calciumhydroxidkristalle hat, da sie sich in ihrer Morphologie und Oberflächenstruktur deutlich von der Blindprobe nach 45 Sekunden Synthese unterscheiden.

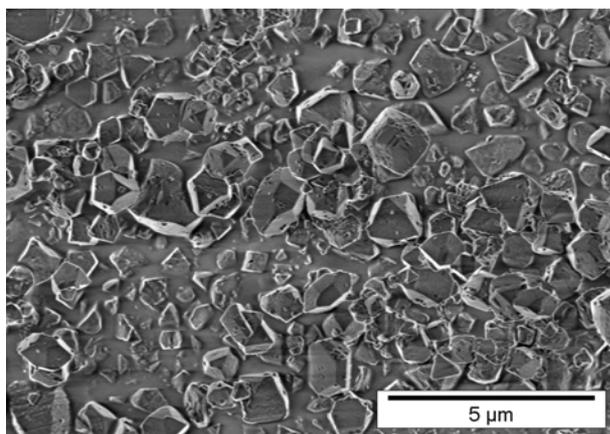


Abbildung 3.3.3.7: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 766 ppm
oberflächenmodifiziertem
PS-Latex G1

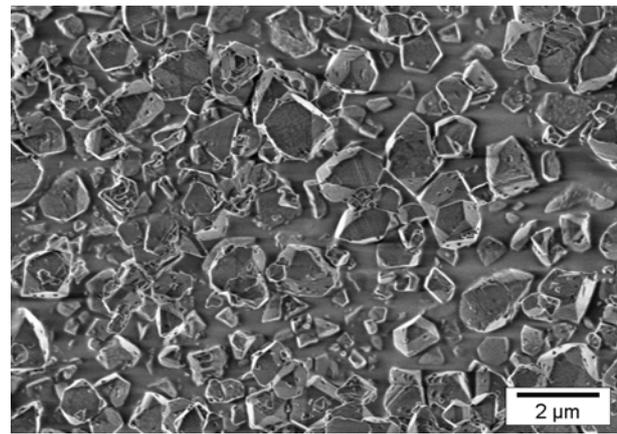


Abbildung 3.3.3.8: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 766 ppm
oberflächenmodifiziertem
PS-Latex G1

In den Abbildungen 3.3.3.7 – 3.3.3.8 sind Calciumhydroxidkristalle zu sehen, zu deren 45 Sekunden dauernden Herstellung 766 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 zugesetzt wurden. Die Morphologie unterscheidet sich abermals deutlich von der Blindprobe, die Oberfläche ist dieser jedoch recht ähnlich, von wenigen Latexpartikeln die an ihr haften, abgesehen. Es sind nur selten hexagonal ausgebildete Individuen zu beobachten und die Kristallenden senkrecht der c-Achse zeigen eine tetraedrisch zulaufende Form, statt der (001)- und (00 $\bar{1}$)-Fläche, auf. Die Partikelgrößenverteilung reicht von wenigen 100 nm bis zu 2 μm , ähnlich wie bei der Blindprobe, jedoch sind die Kristalle im Vergleich zu der 4-minütigen

Synthese kleiner. Die Flächen der Kristalle sind von recht scharfen Kanten voneinander getrennt. Werden die Kristalle mit THF und Aceton gewaschen um die Latexpartikel aufzulösen, die eventuell in der Kristalloberfläche eingebaut sind, so zeigt sich auch hier, dass keine Hohlräume zu beobachten sind, woraus geschlossen werden kann, dass der Latex nicht in die Kristallstruktur eingebaut ist. Bei dieser Probe ist ebenso davon auszugehen, dass der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 einen deutlichen Einfluss auf die Keimbildung von Calciumhydroxid besitzt.

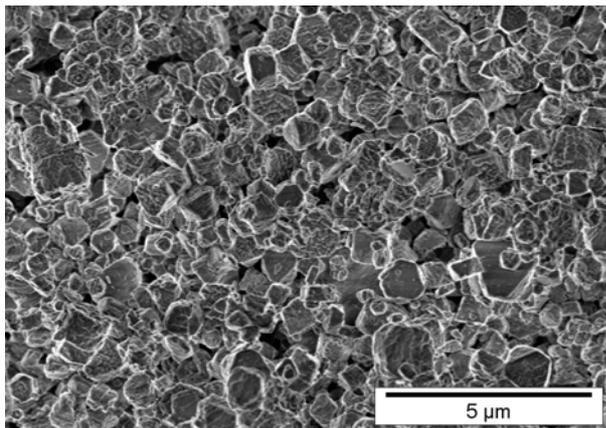


Abbildung 3.3.3.9: $Ca(OH)_2$ mit 285 ppm
Citronensäure

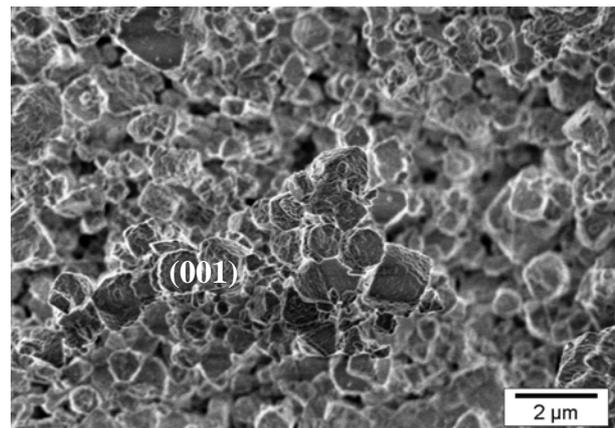


Abbildung 3.3.3.10: $Ca(OH)_2$ mit 285 ppm
Citronensäure

In den Abbildungen 3.3.3.9 – 3.3.3.10 wurden Calciumhydroxidkristalle untersucht, bei deren Synthese in 45 Sekunden 285 ppm Citronensäure zugegeben wurden. Die Kristalle zeigen auch hier in ihrer Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit wesentliche Unterschiede zu der Blindprobe nach 45 Sekunden Synthese. Es sind selten hexagonale Einzelkristalle zu beobachten, da häufig rundliche Kristallformen mit glatten (001)- und $(00\bar{1})$ -Flächen, als Kristallenden senkrecht zur c-Achse vorliegen, die die einzigen indizierbaren Flächen darstellen. Kristallseitenflächen sind praktisch nicht zu sehen. Die Oberfläche ist im Vergleich mit der Blindprobe ebenso stark modifiziert und weist eine recht zerklüftete Struktur auf. Die Probe ist ähnlich der Kristalle, die sich bei der 4-minütigen Synthese mit dieser Additivkonzentration bilden. Die Größenverteilung der Kristalle bewegt sich zwischen wenigen 100 nm und 2 µm und ist in etwa vergleichbar mit der Blindprobe. Wird die Citronensäure in höherer Dosierung als 300 ppm zugegeben, so können keine einzelnen Kristalle mehr erkannt werden und es herrscht ein eng aneinander klebendes Gefüge aus undefinierbaren Einzelpartikeln vor. Auch aus diesen Untersuchungen kann geschlossen werden, dass die Zugabe von Citronensäure die Keimbildung der Calciumhydroxidkristalle maßgeblich beeinflusst.

Zusammenfassung:

Aus der Untersuchung der Morphologie, der Oberflächenstruktur und teilweise auch der inneren Struktur der in 4 Minuten und der in 45 Sekunden hergestellten Calciumhydroxidkristalle mittels der Rasterelektronenmikroskopie können klare Aussagen über eine Beeinflussung des Kristallwachstums durch zugesetzte Additive im Vergleich zur Blindprobe getroffen werden. Die Kristallmorphologie und die Partikelgrößenverteilung wird durch alle vier beschriebenen Additive beeinflusst. Besonders bei Einsatz des Blockcopolymers EA 3007 der Goldschmidt AG und des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a der BASF AG tritt eine deutliche Verlängerung der Kristalle in Richtung der kristallographischen c-Achse auf. Die Kristalloberflächenstruktur wird außer bei Zugabe des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1, von allen anderen Zusätzen modifiziert. Es tritt weiter die Bildung einer inneren Struktur bei Zugabe des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a der BASF AG, während der Diffusionssynthese von 40 Tagen auf. Auch bei geringer Dosierung der Additive sind klare Veränderungen im Vergleich zur Blindprobe zu dokumentieren.

3.3.4 Thermogravimetrische Analyse von Calciumhydroxid

Mit dieser Analysemethode wird die Zersetzung der Calciumhydroxidkristalle bei Temperaturerhöhung in CaO und H_2O untersucht. Es kam ein Gerät der Fa. Mettler Toledo vom Typ TGA/SDTA 851^e zum Einsatz. Die Probe wird hierzu in einen Tiegel gefüllt und das Gewicht bestimmt. Dieser Tiegel wird in einem röhrenförmigen Ofen an einer gewichtsempfindlichen Aufhängung befestigt, was die Dokumentation der Gewichtsabnahme während des Zerfalls bei Erhitzung ermöglicht. Weiter ist es möglich mit Hilfe eines Massenspektrometers, welches an den Röhrenofen angeschlossen ist, die Zerfallsprodukte zu bestimmen. Als Spülgas, welches durch den Ofen strömt, um die gasförmigen Zerfallsprodukte in das Massenspektrometer zu befördern, wird Helium verwendet. Die Durchflussmenge beträgt hierbei 20 l/Minute. Es ist somit möglich nachzuweisen, ob das zugesetzte Additiv in das Kristallgitter eingebaut ist, wenn eine Erhöhung des mittels des Massenspektrometers nachgewiesenen CO_2 im Vergleich mit der Blindprobe vorliegt. Zuvor werden die Kristalle mit THF und Aceton gewaschen, um eventuell an der Kristalloberfläche befindliches Additiv zu entfernen, da es die Messergebnisse verfälschen würde. Von den Kristallen, die über 40 Tage gezüchtet wurden, wurde die Probe mit dem oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 im Vergleich mit der Blindprobe untersucht. Um eine dem Tiegel entsprechende Partikelgröße zu erhalten wurden die Kristalle zuvor mit einem Achatmörser in passende Bruchstücke zerkleinert. Nach einer von *N. G. Dave* und *S. K. Chopra* (1966)^[65] veröffentlichten Arbeit, bei der die Calciumhydroxidkristalle mit den selben Ausgangslösungen hergestellt wurden wie in dieser Arbeit, sollte der Zerfall der Kristalle bei einer Temperatur von 470 °C beginnen und bis zu einem Wert von 640 °C andauern. Bei den durchgeführten thermogravimetrischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit konnte jedoch bei allen Proben beobachtet werden, dass der Zerfall der Kristalle schon bei wesentlich tieferen Temperaturen einsetzt. Der Temperaturbereich erstreckt sich hierbei von 390 °C bis 640 °C. Der hauptsächliche Zerfall setzt ab einer Temperatur von 400 °C ein, der zuvor auftretende Gewichtsverlust in Abbildung 3.3.4.2 ist mit dem Entweichen von in Rissen und Spalten haftendem Wasser zu erklären. Der Unterschied in den Starttemperaturen der Zersetzung zu der zuvor aufgeführten Veröffentlichung lässt sich mit der Verfeinerung der Analysetechnik sowie der präziseren Bestimmung der Gewichtsabnahme erklären.

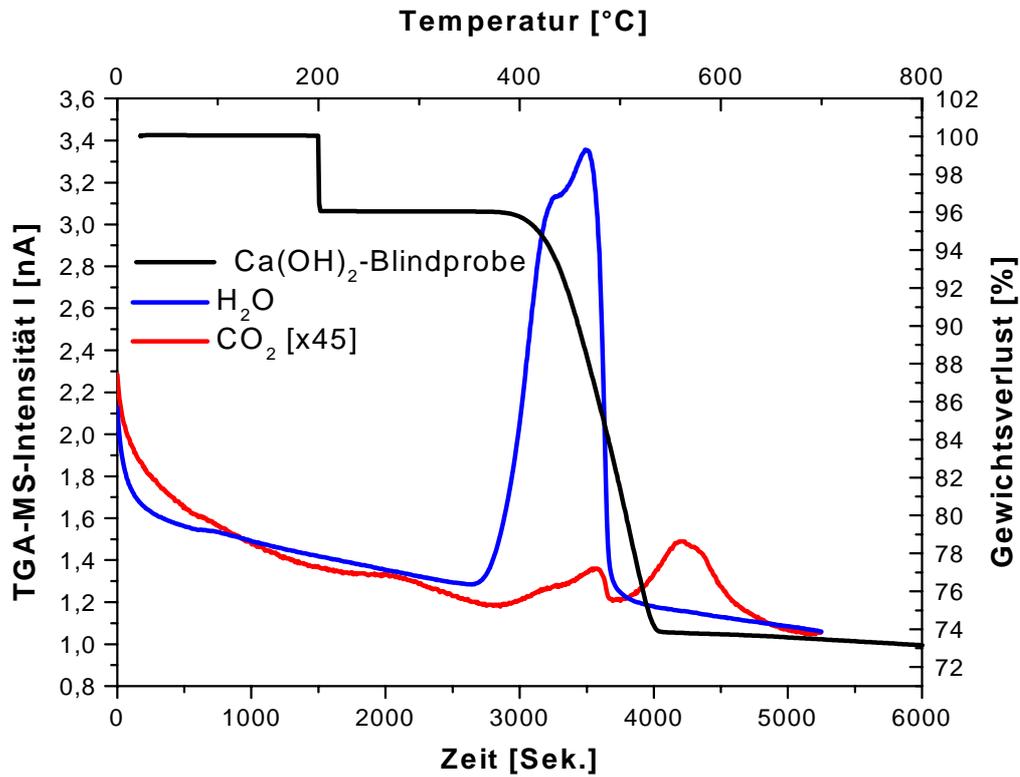


Abbildung 3.3.4.1: TGA der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Blindprobe nach 40 Tagen Synthese

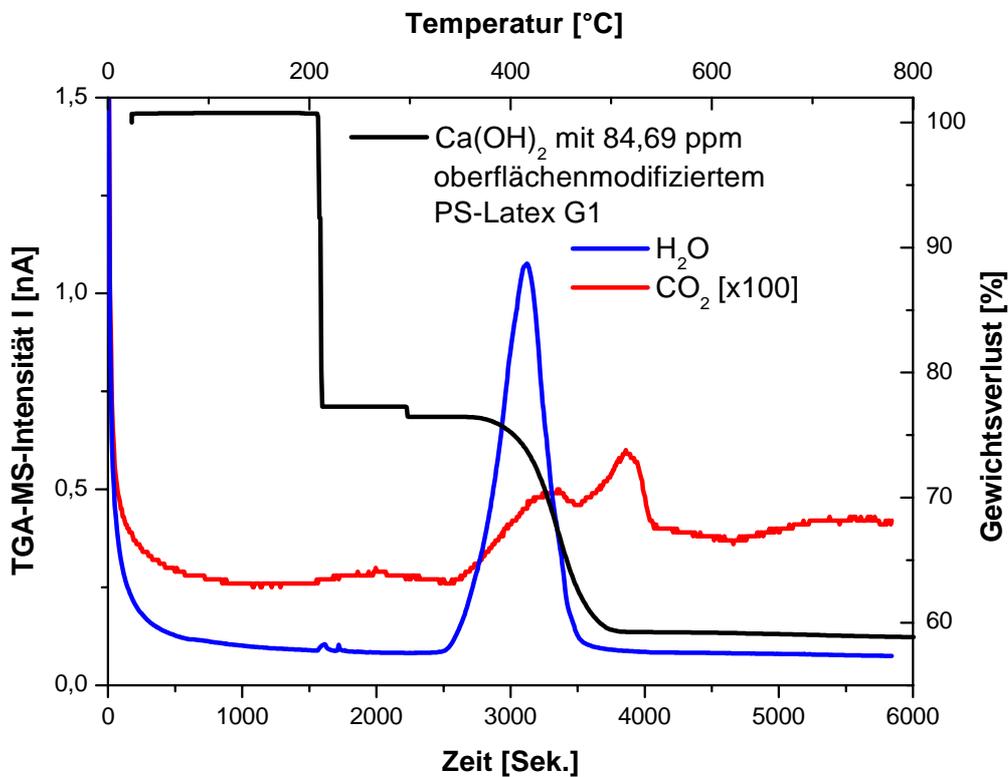


Abbildung 3.3.4.2: TGA-Diagramm von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus 40-tägiger Synthese mit 84,69 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

Bei Vergleich der massenspektrometrisch ermittelten Werte für CO_2 , das beim Zerfall von eingebauten Additiven entstehen würde, ist in den Abbildungen 3.3.4.1 – 3.3.4.2 festzustellen, dass keine wesentliche Erhöhung der Werte bei Anwesenheit des Zusatzes bei der Synthese vorliegt. Hieraus kann geschlossen werden, dass der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 nicht im Kristallgitter des Calciumhydroxids eingebaut ist. Der hohe Wasserpeak über $400\text{ }^\circ\text{C}$ folgt aus der vollständigen Zersetzung des Calciumhydroxids. Im wesentlichen wurden mit der thermogravimetrischen Analysetechnik jedoch die Kristalle aus der 4-minütigen Synthese untersucht. Der Vorteil hierbei liegt darin, dass die Proben, nachdem sie mit Aceton und THF in der Zentrifuge bei 4000 U/Min 10 Minuten gewaschen wurden, nicht zerkleinert werden mussten, um sie in den Tiegel einzufüllen, und somit zerstörungsfrei vorlagen. Die analysierten Proben wurden hinsichtlich ihrer CO_2 -Entwicklung untersucht, um im Vergleich mit der Blindprobe eine Aussage treffen zu können, ob das bei der Synthese anwesende Additiv in die Kristalle eingebaut wurde und sich bei der Zersetzung des Calciumhydroxids zu CO_2 aufspaltet.

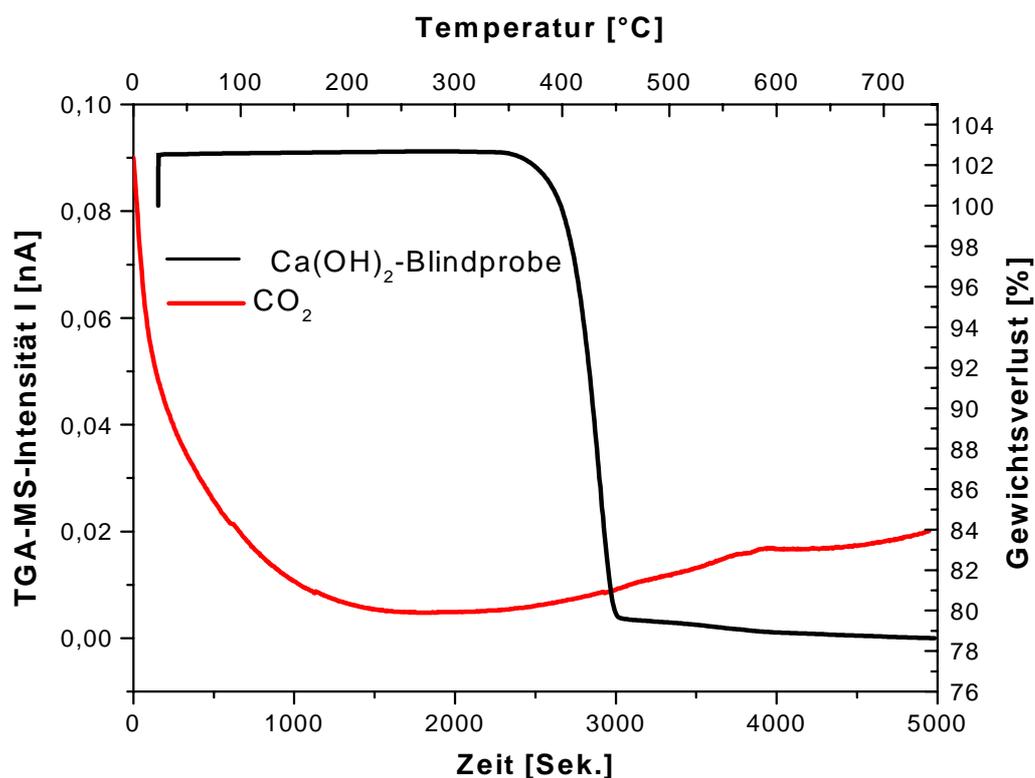


Abbildung 3.3.4.3: TGA der $Ca(OH)_2$ -Blindprobe nach 4 Minuten Synthese

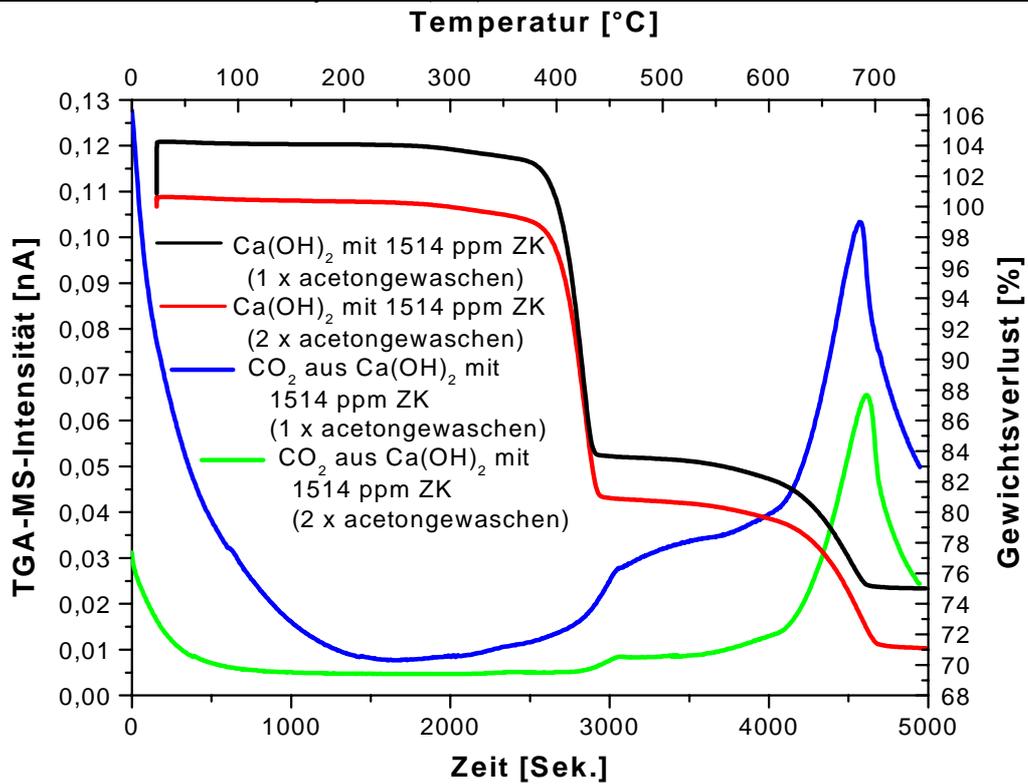


Abbildung 3.3.4.4: TGA von $Ca(OH)_2$ mit ZK 2247/144 1a nach 4 Minuten Synthese

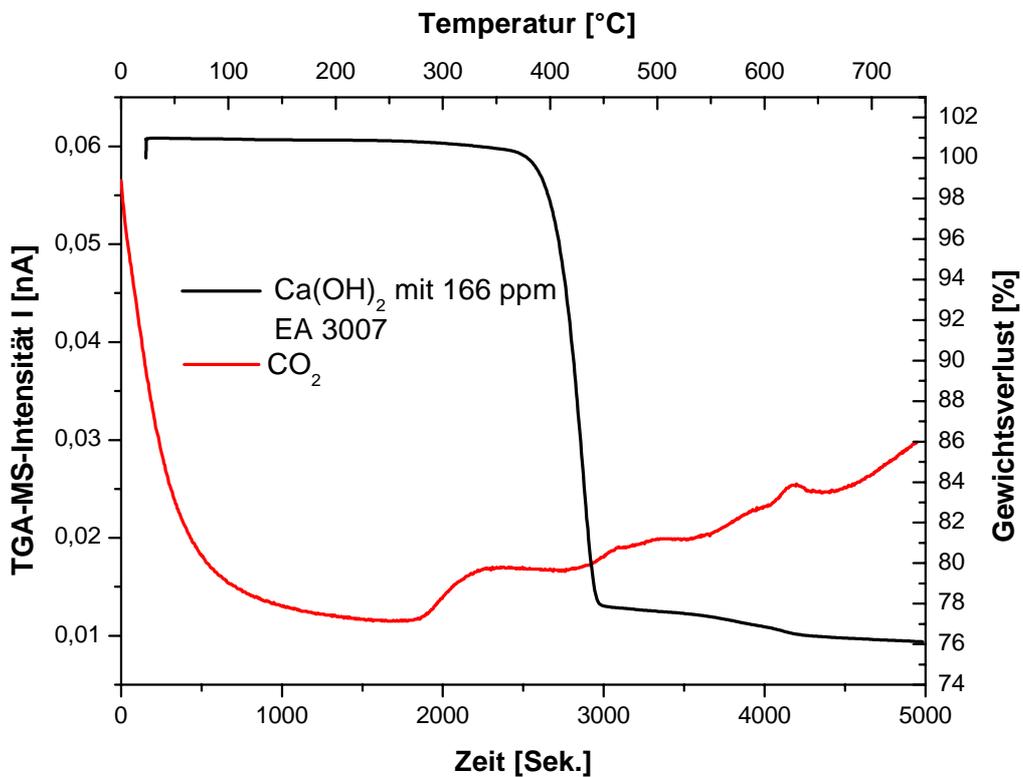
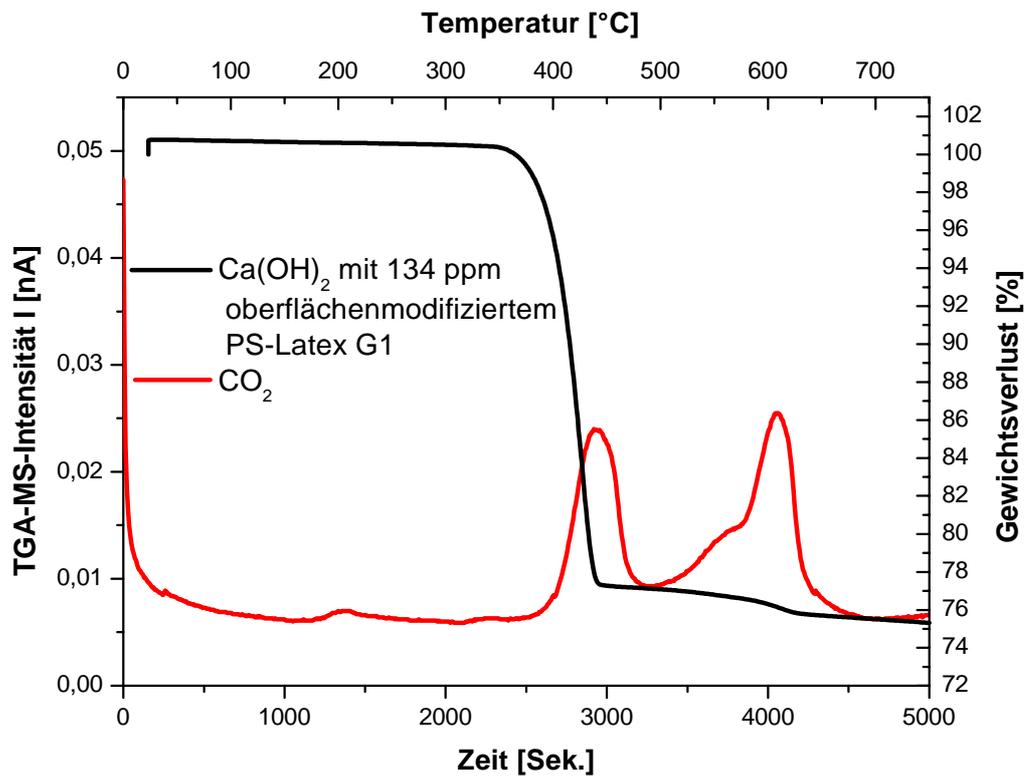
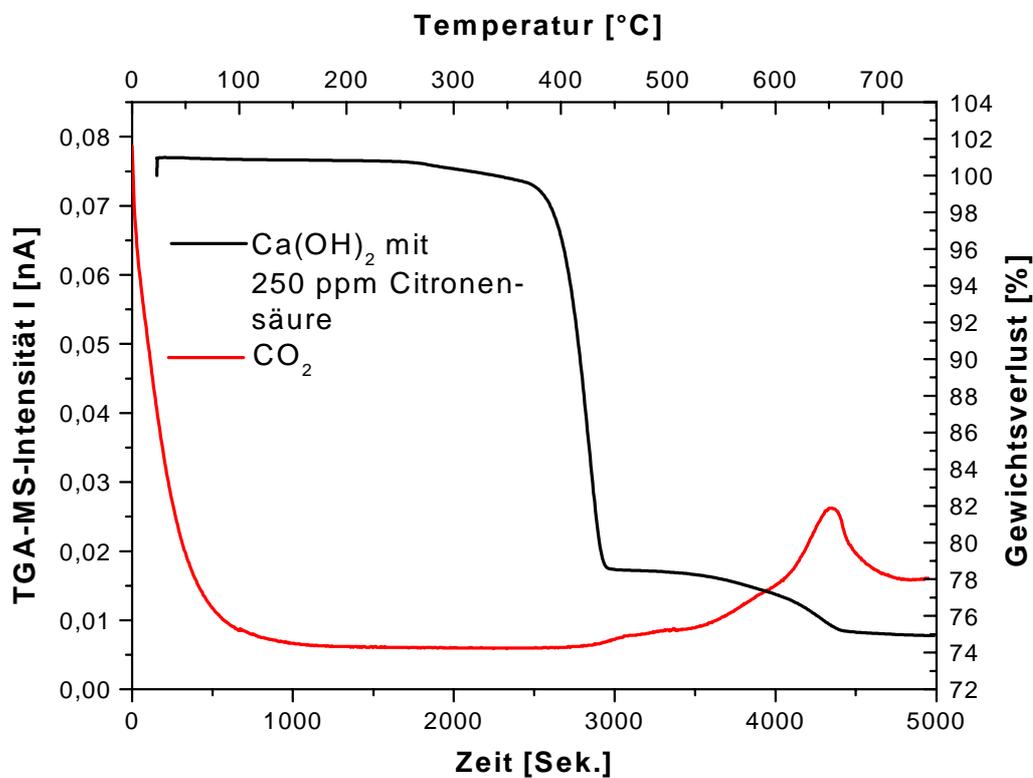


Abbildung 3.3.4.5: TGA von $Ca(OH)_2$ mit EA 3007 nach 4 Minuten Synthese

Abbildung 3.3.4.6: TGA von $Ca(OH)_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1Abbildung 3.3.4.7: TGA von $Ca(OH)_2$ mit Citronensäure nach 4 Minuten Synthese

Die in Abbildung 3.3.4.3 – 3.3.4.7 dargestellten Diagramme zeigen im Vergleich mit der Blindprobe eine leichte Erhöhung der CO_2 -Entwicklung ab dem Zeitpunkt der Zersetzung des Calciumhydroxids, die bei allen gemessenen Proben etwas unter 400 °C einsetzt. Die Werte der Blindprobe werden jedoch nur bei den Kristallen, bei deren Synthese das Kammcopolymer ZK 2247/144 1a und der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 anwesend war überschritten. Bei den restlichen Additiven treten mit der Blindprobe vergleichbare Werte auf. Als Ursache für die erhöhten Werte muss angenommen werden, dass Additivreste an der Kristalloberfläche die Erhöhung der CO_2 -Werte verursachten, da die zugegebenen Additive nur schwer von den Kristallen zu entfernen sind. Bei einem Einbau der Zusätze in das Kristallgitter sollten jedoch wesentlich höhere Werte für entweichendes CO_2 erhalten werden. Aus der Probe mit dem Kammcopolymer ZK 2247/144 1a als Additiv ist ersichtlich, dass bei erneutem Waschen der Kristalle mit THF und Aceton der Wert der CO_2 -Emission sinkt, was darauf hinweist, dass sich der Zusatz auf der Kristalloberfläche befindet. Auf den Kristallen, bei deren Herstellung der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 zugesetzt wurde, bilden sich bei dem Waschvorgang mit THF und Aceton tropfenförmige Ablagerungen, die aus den Resten des Additivs bestehen und praktisch nicht zu entfernen sind.

Weiter lässt sich ableiten, dass das Einsetzen der Umwandlung der Kristalle von ihrer Größe abhängig ist, da die Starttemperatur im Vergleich mit den wesentlich größeren Kristallen aus den 40 Tage dauernden Ansätzen etwa 50 °C niedriger liegt. Ein weiterer Unterschied liegt in der Art der Kristallumwandlung. An den Messungen der Proben der 40-tägigen Synthese ist ersichtlich, dass eine stufenweise Zersetzung vorliegt, was als typisch für größere Calciumhydroxidkristalle bekannt ist. An den Zerfallskurven der Kristalle, die in 4 Minuten gezüchtet wurden ist jedoch praktisch keine stufenförmige Umwandlung zu erkennen, sondern ein recht schneller Zerfall, der in einem wesentlich kleineren Temperaturbereich stattfindet als bei den größeren Individuen der 40-tägigen Synthese.

Zusammenfassung:

Aus den thermogravimetrischen Analysen der Calciumhydroxidkristalle ist festzustellen, dass die Zersetzung der Kristalle bei wesentlich tieferen Temperaturen einsetzt, als dies von *N. G. Dave* und *S. K. Chopra* (1966)^[65] bestimmt wurde. Mit Hilfe der massenspektrometrischen Detektion von aus dem Zerfall der Additive entstehendem H_2O und CO_2 konnte an mit THF und Aceton gewaschenen Proben ermittelt werden, dass die Additive nicht in das Kristallgitter der Kristalle eingebaut werden, sondern lediglich noch an der Kristalloberfläche befindliche

Additivreste zu einer leichten Erhöhung der CO₂-Werte führen, was durch mehrmaliges Waschen und Beobachtungen an der Kristalloberfläche bewiesen werden konnte.

3.3.5 FT-IR-Spektroskopie an Calciumhydroxid

Im infraroten Strahlungsbereich (IR-Bereich) ist die Absorption von Strahlung mit der Anregung von Molekülschwingungen verbunden. Diese Schwingungen liegen in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm⁻¹. Eine Molekülgruppe kann nur dann infrarote Strahlung aus einem elektromagnetischen Wechselfeld aufnehmen, wenn der damit verbundene Übergang in ein höheres Schwingungsniveau mit der Änderung des elektrischen Dipolmoments der Molekülgruppe verbunden ist. Es sind ausschließlich solche Übergänge erlaubt. Starke polare Gruppen in einem Molekül ergeben besonders intensive Absorptionen. Dies ist bei Carbonylgruppen, Nitrogruppen und Hydroxygruppen der Fall. Die auftretenden Schwingungen werden in Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen unterteilt. Bei der Valenzschwingung ändern sich die Abstände der Atome in Bindungsrichtung, so dass die Schwingung in der Kernverbindungsline stattfindet. Bei den verschiedenen Deformationsschwingungen beruht die Schwingung auf der Änderung des Bindungswinkels. Da bei vergleichbarer Massen der schwingenden Atome die Anregungsenergien für Bindungswinkeldeformationen beträchtlich geringer sind als für Abstandsänderungen in Bindungsrichtung, liegen Valenzschwingungen im allgemeinen bei höheren Frequenzen als Deformationsschwingungen. Da jeder Schwingungsübergang mit einer Änderung des Rotationszustandes des Moleküls verbunden ist, stellt das Infrarotspektrum ein Rotationsschwingungsspektrum dar, dass durch die Vielzahl der Einzelabsorptionen und durch die Wechselwirkungen der Moleküle nicht als Linienspektrum, sondern als Bandenspektrum erhalten wird. Deshalb ist bei der Interpretation des IR-Spektrums nicht nur die Bandenlage von Interesse, sondern auch die Bandenform und Intensität. Um die Untersuchung des Calciumhydroxids mittels der FT-IR-Spektroskopie durchzuführen, wurden Kristalle aus der 40 Tage dauernden Diffusionskristallisationssynthese in einem Achatmörser zerkleinert und in Pulverform analysiert. Von besonderem Interesse bei der Analyse der Spektren stand der Vergleich der Blindprobe mit den Spektren der Calciumhydroxidkristalle, bei deren Herstellung ein Additiv vorhanden war. Bei einem Einbau des Zusatzmittels in das Kristallgitter sollten charakteristische Banden des organischen Additivs sichtbar werden. Um zu vermeiden, dass an der Kristalloberfläche anhaftendes Additiv die Messergebnisse verfälscht, wurden die Kristalle vor dem Mörsern mit THF und Aceton gewaschen. Die Messung wurde mittels eines 730 FT-IR-Spektrometers von Nicolet durchgeführt, das mit

einer Endurance-Diamant-ATR-Meßzelle (Attenuated Total Reflectance) arbeitet. Diese Methode ist dafür geeignet, Analysen an harten Pulvern durchzuführen. Ein Nachteil ist die relativ hohe Absorption in dem Wellenlängenbereich von $2500 - 1650 \text{ cm}^{-1}$. Das elementare Bauteil der ATR-Messzelle ist ein trapezförmig geschliffener Kristall, in diesem Fall ein Diamant, der in eine Metallscheibe eingesetzt ist. Der Diamantkristall muss für die eingesetzte IR-Strahlung einen hohen Brechungsindex aufweisen (2,4 bei 1000 cm^{-1}). Durch eine Anordnung von Spiegeln wird der in den Kristall eingetretene Strahl mehrmals reflektiert, bevor er ihn auf der gegenüberliegenden Seite wieder verlässt. Bei diesen internen Reflexionen bildet sich eine evaneszierende Welle, die sich in die über dem Diamant befindliche Probe ausbreitet. Die evaneszente Welle wird exponentiell mit dem Abstand zu der Kristalloberfläche schwächer, klingt folglich in den Oberflächenschichten der Probe ab. Mit Hilfe der FT-IR (Fourier Transform Infrared) Spektroskopie wird mittels eines Interferometers ein Interferogramm der Probe aufgenommen. Dieses optische Gerät nutzt einen Strahlteiler, um den eintretenden IR-Strahl in zwei Strahlen zu teilen, wobei ein Strahl auf einen feststehenden Spiegel gelenkt wird. Der andere Strahl durchdringt den Strahlteiler und wird auf einen in der optischen Achse justierbaren zweiten Spiegel projiziert. Die beiden Strahlen werden in sich zurückreflektiert, treffen am Strahlteiler wieder zusammen und interferieren dort (Michelson-Anordnung).^[67,68,69] Im Interferometer werden alle IR-Frequenzen zeitgleich erfasst und anschließend die Intensität der detektierten IR-Strahlung gegen die optische Weglängendifferenz ermittelt. Danach folgt die mathematische Fourier-Transformation, um ein Spektrum, bei dem die Absorption oder Transmission gegen die Wellenzahl aufgetragen ist, zu erhalten. Das erforderliche Hintergrundspektrum wird ohne eingesetzte Probe ermittelt. Äußere Einflüsse, die zu charakteristischen Banden führen, entstehen durch atmosphärischen Wasserdampf bei 3500 und 1630 cm^{-1} sowie Kohlendioxid bei 2350 und 667 cm^{-1} . Über die Normierung gegen das Untergrundspektrum werden diese Erscheinungen unterdrückt.

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad A = -\lg T$$

T = Transmission

I = gemessene Intensität mit Probe

I₀ = gemessene Intensität ohne Probe

A = Absorption

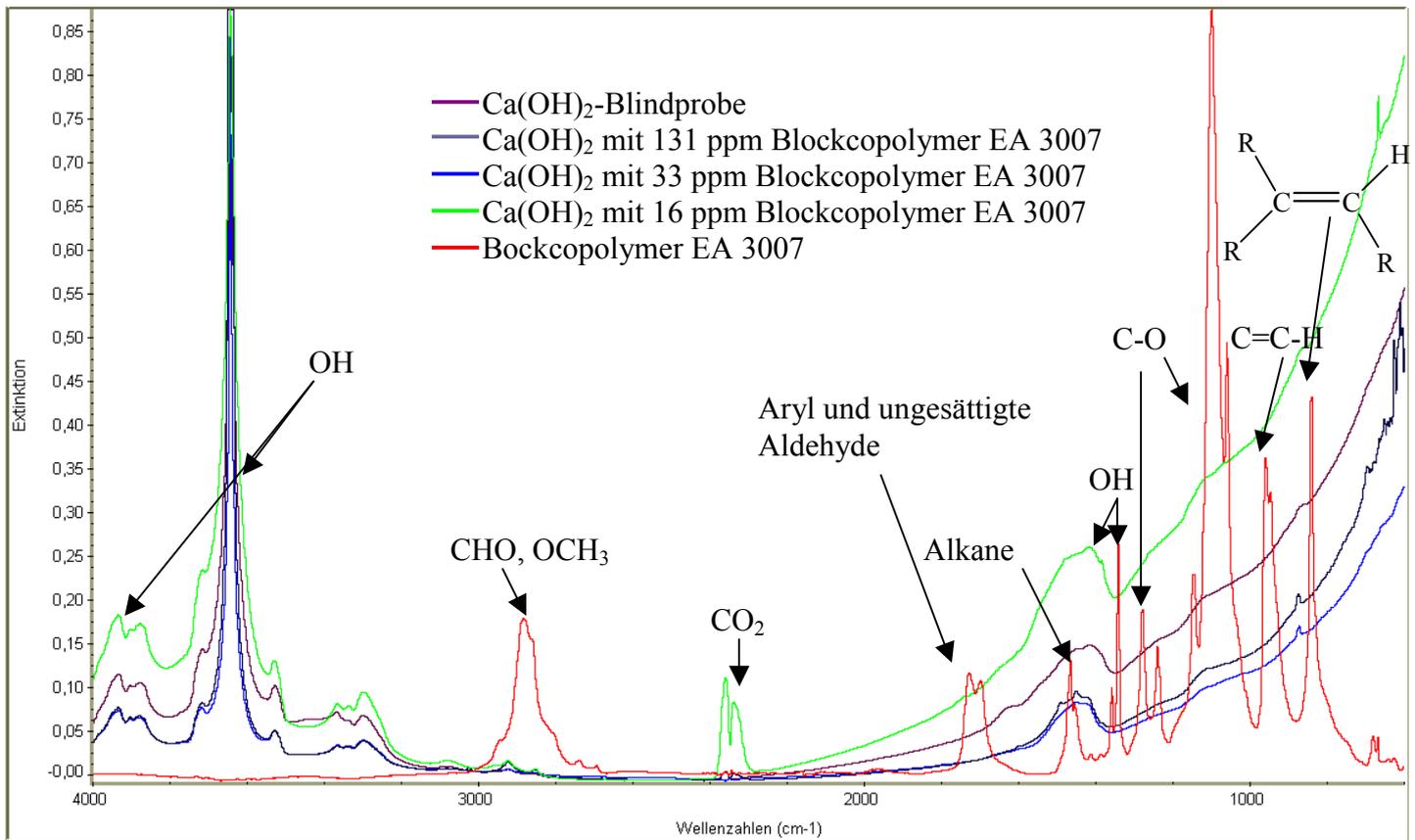


Abbildung 3.3.5.1: FT-IR-Spektrum von $Ca(OH)_2$ mit dem Blockcopolymer EA 3007

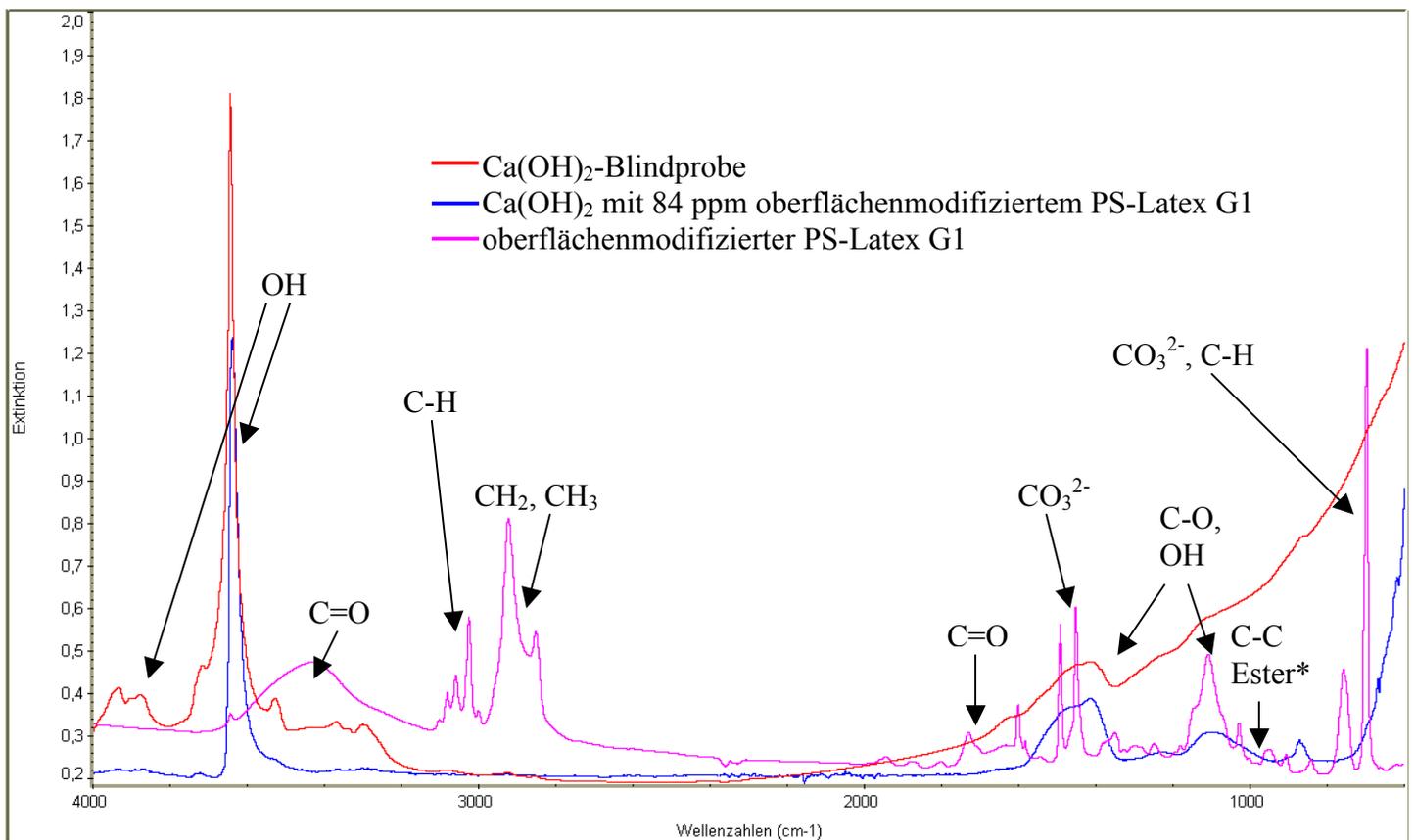


Abbildung 3.3.5.2: FT-IR-Spektrum von $Ca(OH)_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1 (* Estergruppe (CH_3COO^-))

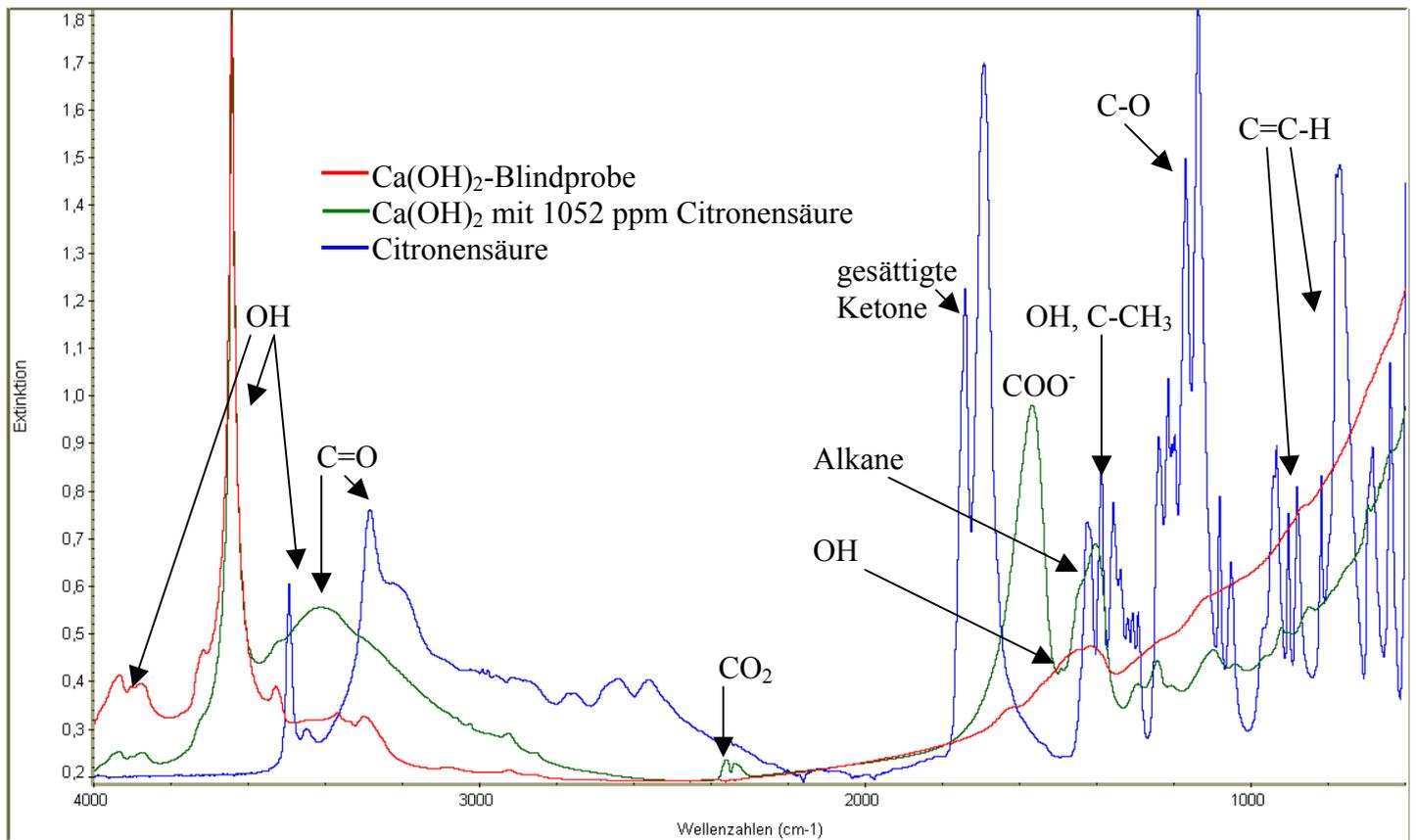


Abbildung 3.3.5.3: FT-IR-Spektrum von $Ca(OH)_2$ mit Citronensäure

In den Abbildungen 3.3.5.1 – 3.3.5.3 sind FT-IR-Spektren zu sehen, die die Blindprobe im Vergleich mit ausgewählten Proben, bei deren Kristallisation Additive anwesend waren, darstellen. Des weiteren sind die Spektren der jeweiligen Additive in reiner Form aufgeführt. Bei der Blindprobe sind im wesentlichen die OH-Banden bei 1400 und 3644 cm^{-1} zu sehen. Die Proben, bei deren Herstellung das Blockcopolymer EA 3007 anwesend war, zeigen im Vergleich mit der Blindprobe in Abbildung 3.3.5.1 keine weiteren Banden, die für den Einbau des Zusatzmittels sprechen würden. Auch die Variation der Zugabemenge scheint keinen Einfluss auf die Bandenlage und Intensität auszuüben. Die in Abbildung 3.3.5.2 untersuchte Probe, bei deren Synthese der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 zugegeben wurde, weist ebenso im Vergleich mit der Blindprobe keine Banden auf, die für den Einbau des Zusatzmittels in das Kristallgitter sprechen würden. Es sind lediglich die charakteristischen OH-Banden des reinen Calciumhydroxids zu erkennen. In der Abbildung 3.3.5.3 ist jedoch zu beobachten, dass in der Calciumhydroxidprobe, bei deren Wachstum Citronensäure als Additiv zugesetzt wurde, Banden erscheinen, die mit dem Zusatzmittel in Verbindung gebracht werden können. Es ist zu vermuten, dass bei der hohen Zugabemenge des Additivs die Bildung von Calciumcitrat einsetzt, was sich in der Carboxylat-Bande bei 1568 cm^{-1} und

der Carbonylbande bei 3413 cm^{-1} äußert. Die *OH*-Banden stimmen bei dieser Probe wiederum mit der Blindprobe überein. Eine weitere Ursache für die zusätzlichen Banden könnte darin liegen, dass sich nur an der Kristalloberfläche eine Schicht aus Calciumcitrat (wenig löslich in H_2O , $1,5 \times 10^{-3}\text{ mol/l}$) bildet und somit das Ergebnis aufgrund der Präparation durch Mörsern der Kristalle verfälscht wird.

Bandenidentifikation:^[67,68]

Tabelle zu Abbildung 3.3.5.1:

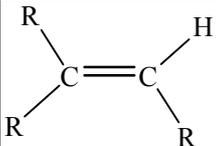
Wellenzahl cm^{-1}	Gruppe
842	
961	<i>C=C-H</i>
1100, 1279	<i>C-O</i>
1342, 1417, 3644, 3935	<i>OH</i>
1467	Alkane
1729	Aryl und ges. Aldehyde
2361	CO_2
2884	<i>OCH, OCH₃</i>

Tabelle zu Abbildung 3.3.5.2:

Wellenzahl cm^{-1}	Gruppe
698	CO_3^{2-} , <i>C-H</i>
1029	<i>C-C</i> (Ester)
1109, 1414	<i>C-O, OH</i>
1452	CO_3^{2-}
1731	<i>C=O</i>
2853, 2923	<i>CH₂, CH₃</i>
3026, 3060, 3082	<i>C-H</i>
3435	<i>C=O</i>
3644, 3878, 3935	<i>OH</i>

Tabelle zu Abbildung 3.3.5.3:

Wellenzahl cm^{-1}	Gruppe
770, 934	<i>C=C-H</i>
1137	<i>C-H</i>
1388	<i>OH, C-CH₃</i>
1426	Alkane
1417	<i>OH</i>
1568	COO^-
1693, 1742	ges. Ketone
2361	CO_2
3285, 3413	<i>C=O</i>
3644, 3935	<i>OH</i>

Zusammenfassung:

Mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie wurden Calciumhydroxidkristalle untersucht, die in einem Zeitraum von 40 Tagen über Diffusionskristallisation hergestellt worden waren. Dabei war der Vergleich der gemörserten Proben, bei deren Wachstum Additive vorhanden waren, mit der Blindprobe von Interesse, um eine Aussage über den Einbau der eingesetzten Zusätze in die Kristallstruktur treffen zu können. Dies würde sich in einem zusätzlichen Auftreten von Banden, die dem Additiv zuzuordnen sind, äußern. Aus den aufgenommenen Spektren ist ersichtlich, dass beim Einsatz des Blockcopolymers EA 3007 und des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 keine wesentlichen Unterschiede zu der Blindprobe auftreten. Lediglich beim Einsatz von Citronensäure treten zusätzliche Banden auf, die dem Zusatzmittel zugeordnet werden können. Dies lässt sich bei der hohen Zugabemenge des Additivs mit der möglichen Bildung von Calciumcitrat erklären, woraus jedoch nicht abgeleitet werden kann, dass ein Einbau in das Kristallgitter stattfindet, da eine an der Kristalloberfläche befindliche Schicht aus Calciumcitrat die Ergebnisse verfälschen könnte. Es konnte an den betreffenden Proben mit Hilfe der Röntgenbeugung jedoch kein Calciumcitrat nachgewiesen werden.

3.3.6 Raman-Spektroskopie an Calciumhydroxid

Die Raman-Spektroskopie wird in der Regel nicht zur Bestimmung von Strukturen für organische Substanzen genutzt, ist jedoch eine nützliche Ergänzung zur IR-Spektroskopie an Kristallen und Polymeren. Die Proben werden hierzu mit einem monochromatischen Licht, in diesem Fall einem Nd/Yag-Laser, bestrahlt, indem sie in Form eines Presslings in den Strahlengang eingesetzt werden. Ein geringer Teil des Lichtes (Faktor 10^{-4}) wird dabei in alle Raumrichtungen gestreut, besitzt jedoch noch die Intensität des eingestrahnten Lichts. Diese sogenannte Rayleigh-Streuung kann man sich durch elastische Stöße der Lichtquanten mit den Molekülen der Probe entstanden denken. Ein noch geringerer Teil des eingestrahnten Lichtes (Faktor 10^{-8}) tritt ebenfalls als Streustrahlung in alle Raumrichtungen aus, besitzt jedoch eine Frequenzverteilung. Diese entsteht durch Absorption und Reemission verbunden mit Schwingungsanregung oder -löschung. Diese Streustrahlung lässt sich spektral zerlegen und mit Hilfe eines photoelektrischen Detektors registrieren. Die Differenz zwischen der eingestrahnten Frequenz und einer Raman-Linie ist die Frequenz der dazugehörigen Schwingung. Der Raman-Effekt ist somit als Folge der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung zu betrachten. Das Raman-Spektrum ist ein Emissions-Spektrum. Die Frequenzen der Raman-Linien oder -Banden können größer oder kleiner als

die Anregungsfrequenz ν_0 (Rayleigh-Linie) sein. Charakteristisch für ein Molekül sind die Differenzen der Raman-Frequenzen von der Anregungsfrequenz ν_0 . Die Raman-Linien auf der langwelligen Seite der Rayleigh-Frequenz werden Stokes-Linien, diejenigen auf der kurzwelligen Seite Anti-Stokes-Linien genannt. Für das Auftreten des Raman-Effekts muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung ändern, während zur Erzeugung einer IR-Absorption eine Änderung des Dipolmoments bei der Schwingung erforderlich ist. Die Polarisierbarkeit lässt sich mit der Deformierbarkeit der Elektronenwolke um ein Atom oder Molekül verknüpfen. Als Konsequenz dieser Feststellungen folgt, dass in symmetrischen Molekülen Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen aufgrund fehlender Dipolmomentänderung IR-inaktiv, jedoch Raman-aktiv sind. Umgekehrt sind Schwingungen, die nicht symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, im Raman-Spektrum inaktiv (verboten) und im IR-Spektrum aktiv (erlaubt). Zur Analyse mit Hilfe des Raman-Spektroskops wurden Calciumhydroxidproben aus der 4-minütigen Fällungssynthese ausgewählt, da sie zerstörungsfrei untersucht werden konnten. Sie wurden zuvor im Vakuum getrocknet und mittels eines zylindrischen Formgebers und eines Stempels zu Presslingen präpariert. Von besonderem Interesse stand auch bei diesem Analyseverfahren der Vergleich der Blindprobe mit Calciumhydroxidproben, bei deren Herstellung Additive zugegen waren, hinsichtlich des Einbaus der Zusätze in das Kristallgitter. Um eine Verfälschung der Resultate durch an der Kristalloberfläche befindliche Additive zu vermeiden, wurden die Proben vor der Analyse mit THF und Aceton gewaschen. Bei dem verwendeten Raman-Spektrometer handelt es sich um ein RFS 100/S der Fa. Bruker. Es arbeitet mit einem Nd/Yag-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von 0,5 W an der Probe.

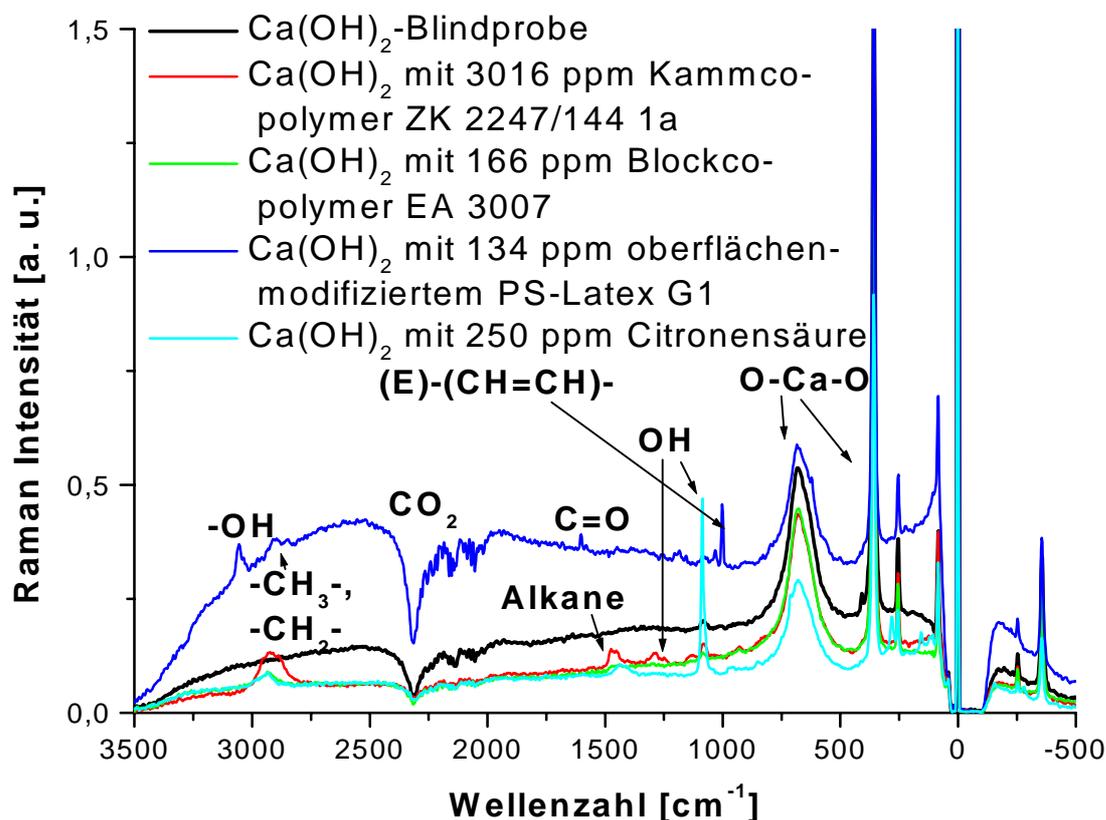


Abbildung 3.3.6.1: Calciumhydroxidkristalle aus Fällungssynthese mit Additiven im Vergleich mit der Blindprobe

In der Abbildung 3.3.6.1 sind die gemessenen Ramanspektren von Calciumhydroxid aus der 4-minütigen Fällungssynthese mit Additiven im Vergleich mit der Blindprobe dargestellt. Die charakteristische Bande von Calciumhydroxid bei 395 cm⁻¹, die auch von *Tarrida et al.* (1995)^[71] und *Aminzadeh* (1997)^[70] beschrieben wurde, tritt bei allen untersuchten Proben bei der gleichen Wellenzahl auf und weist bei allen vergleichbare Intensitäten auf. Des weiteren ist bei 684 cm⁻¹ bei allen Proben eine Bande zu sehen, die mit der *O-Ca-O*-Schwingung zu erklären ist und bei den verglichenen Proben keine wesentlichen Unterschiede in Wellenzahl und Intensität aufzeigt. Die bei einer Wellenzahl von 2315 cm⁻¹ sichtbare Erscheinung ist auf das atmosphärisch anwesende CO₂ zurückzuführen. Bei den Calciumhydroxidkristallen, unter Zugabe von Blockcopolymer EA 3007 hergestellt, sind im Vergleich mit der Blindprobe die Banden von *OH* bei 1087 cm⁻¹ (Valenzschwingung), *OH* bei 1285 cm⁻¹ (Deformationsschwingung), der Alkane bei 1471 cm⁻¹ und der CH₃-, CH₂-Gruppen bei 2926 cm⁻¹ zu sehen. Diese Banden treten bei allen Proben, die mit Additivzusatz hergestellt wurden in schwachen Intensitäten auf. Bei den Calciumhydroxidkristallen, die mit Zugabe des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 kristallisierten, sind zusätzlich die Banden der (E)-(CH=CH)-Gruppe bei 1002 cm⁻¹, der C=O-Gruppe bei 1604 cm⁻¹ und der OH-Gruppe bei

3054 cm^{-1} zu beobachten. Diese im Vergleich mit der Blindprobe zusätzlichen Banden stammen von den bei der Synthese zugesetzten organischen Additiven. Aufgrund der geringen Intensität der zusätzlichen Banden der Proben mit Additiv ist davon auszugehen, dass die Zusätze nicht in die Kristalle eingebaut sind, sondern noch an der Kristalloberfläche haften und sich wegen der teilweise zerklüfteten Oberfläche der Kristalle nur sehr schwer mit THF und Aceton entfernen lassen. Dies trifft besonders bei der Probe mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1 zu, da hier die meisten zusätzlichen Banden auftreten, die für den organischen Zusatz sprechen und aus REM-Aufnahmen dieser Arbeit bekannt ist, dass dieses Additiv sich auch nach mehrmaligem Waschen mit THF und Aceton noch als fleckenartige Aufwölbungen an der Oberfläche befindet. Des weiteren sollte bei einem Einbau der Additive in die Kristallstruktur an den charakteristischen Banden von Calciumhydroxid eine Bandenverschiebung zu beobachten sein, was jedoch nicht der Fall ist. Bandenidentifikation:^[67]

Tabelle zu Abbildung 3.3.6.1

Wellenzahl cm^{-1}	Gruppe
395, 684	<i>O-Ca-O</i>
1002	(E)-(CH=CH)- (Ester)
1087, 1285, 3054	<i>OH</i>
1471	Alkane
1604	<i>C=O</i> (Carboxylat)
2315	<i>CO₂</i>
2911, 2927	<i>CH₃, CH₂</i>

Zusammenfassung:

Der Hintergrund der Untersuchung mittels der Raman-Spektroskopie an unbeschädigten Calciumhydroxidkristallen aus der 4-minütigen Fällungssynthese bestand wiederum darin zu ergründen, ob die eingesetzten Additive in die Kristalle eingebaut werden. Im Falle eines Einbaus sollte sich dies in zusätzlichen Banden bemerkbar machen. In den aufgenommenen Spektren sind im Vergleich mit der Blindprobe zusätzliche Banden zu sehen, die sich eindeutig den organischen Zusatzmitteln zuordnen lassen, jedoch eine sehr geringe Intensität aufweisen. Des weiteren sind keine wesentlichen Bandenverschiebungen bei den charakteristischen Bandelagen zu beobachten. Es muss davon ausgegangen werden, dass an der Oberfläche anhaftende Additivreste für die zusätzlichen Banden verantwortlich sind, da sie trotz mehrmaligem Waschen mit THF und Aceton nur schwer aus den meist zerklüfteten

Kristallobereflächen zu entfernen sind. Aus den Resultaten ist zu schließen, dass die eingesetzten Additive nicht in die Gitterstruktur eingebunden sind.

3.3.7 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumhydroxid

Zur Durchführung der Röntgenpulverdiffraktometrie an Calciumhydroxid wurden die Kristalle aus der 40-tägigen Diffusionssynthese in einem Achatmörser zerkleinert und auf einem Aluminiumprobenträger präpariert. Auch die Proben aus der 4-minütigen Fällungssynthese wurden entsprechend behandelt und auf einem Aluminiumprobenträger fixiert. Um eine möglichst glatte Probenoberfläche zu erhalten, wurde das Kristallpulver mit Hilfe eines Glasobjektträgers glatt gestrichen. Die Messungen wurden an einem PW 1820 Pulverdiffraktometer der Fa. Phillips und einem XRD 3000 TT der Fa. Seifert mit jeweils konventionellen Röntgenröhren durchgeführt, die mit $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung arbeiten ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Die Strahlengeometrie beider Reflexionsmessungen entspricht der Bragg-Brentano-Anordnung. Die Schrittweite beträgt $0,02^{\circ}$ 2-Theta. Die an der Probe gebeugte Röntgenstrahlung wird durch Bragg-Reflexion an einer Graphitscheibe monochromatisiert und auf den Detektor gelenkt. Als Detektor wird ein Szintillationszähler eingesetzt. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit Hilfe der JCPDS-Dateien ausgewertet.

In dem nachfolgenden Diagramm 3.3.7.1 sind die Röntgenbeugungsaufnahmen der Blindproben aus der Diffusionssynthese nach 40 Tagen und aus der Fällungssynthese nach 4 Minuten im Vergleich dargestellt. Bei beiden Proben lassen sich alle Reflexe eindeutig $Ca(OH)_2$ zuordnen und jeder Reflex ist eindeutig zu Indizieren. Von besonderem Interesse war die Analyse der Calciumhydroxidkristalle, bei deren Synthese Citronensäure zugegeben wurde, da es zu überprüfen galt, ob sich bei hoher Zugabekonzentration der Citronensäure Calciumcitrat bildet. Dem Diagramm 3.3.7.2 ist zu entnehmen, dass im Vergleich der Blindprobe mit der Probe, bei deren Herstellung 1053 ppm Citronensäure zugesetzt wurden, keine zusätzlichen Reflexe auftreten, die dem Calciumcitrat, oder einer weiteren fremden Phase zuzuordnen sind. Die Reflexe sind auch hier alle eindeutig dem Calciumhydroxid zuzuordnen. Des weiteren tritt auch keine Reflexverschiebung oder -verbreiterung auf, was auf den Einbau der Citronensäure in das Kristallgitter schließen ließe.

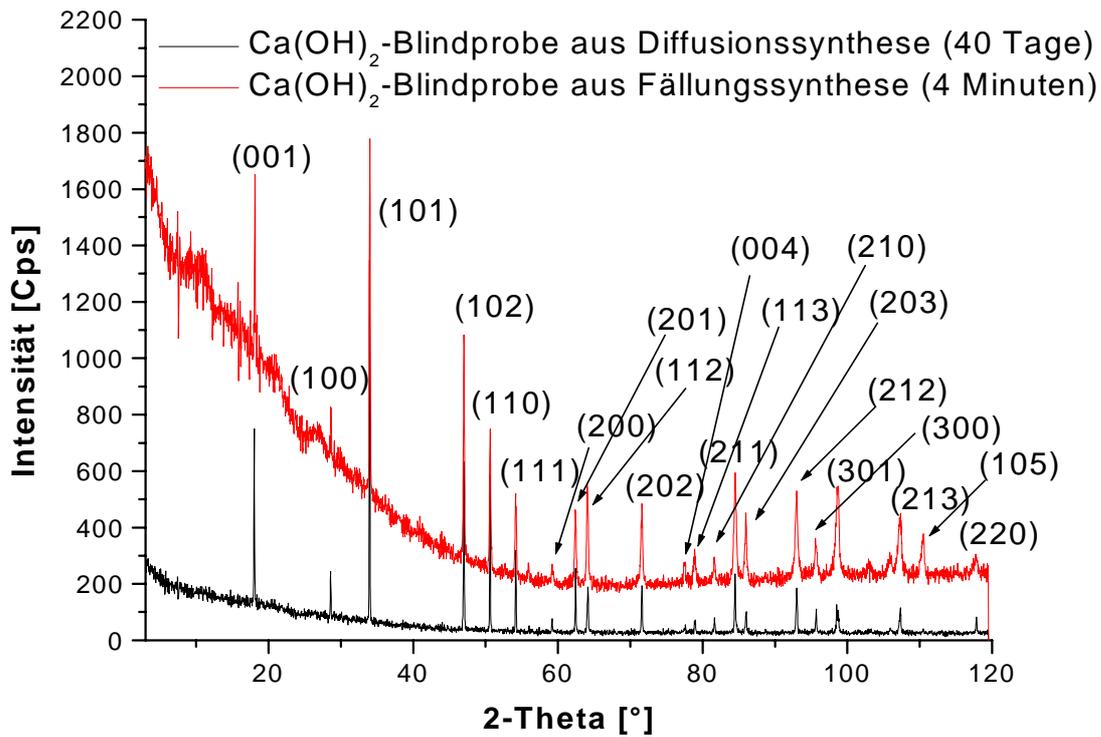


Abbildung 3.3.7.1: Röntgenbeugungsdiagramm der Ca(OH)_2 -Blindproben aus der Diffusions- und Fällungssynthese

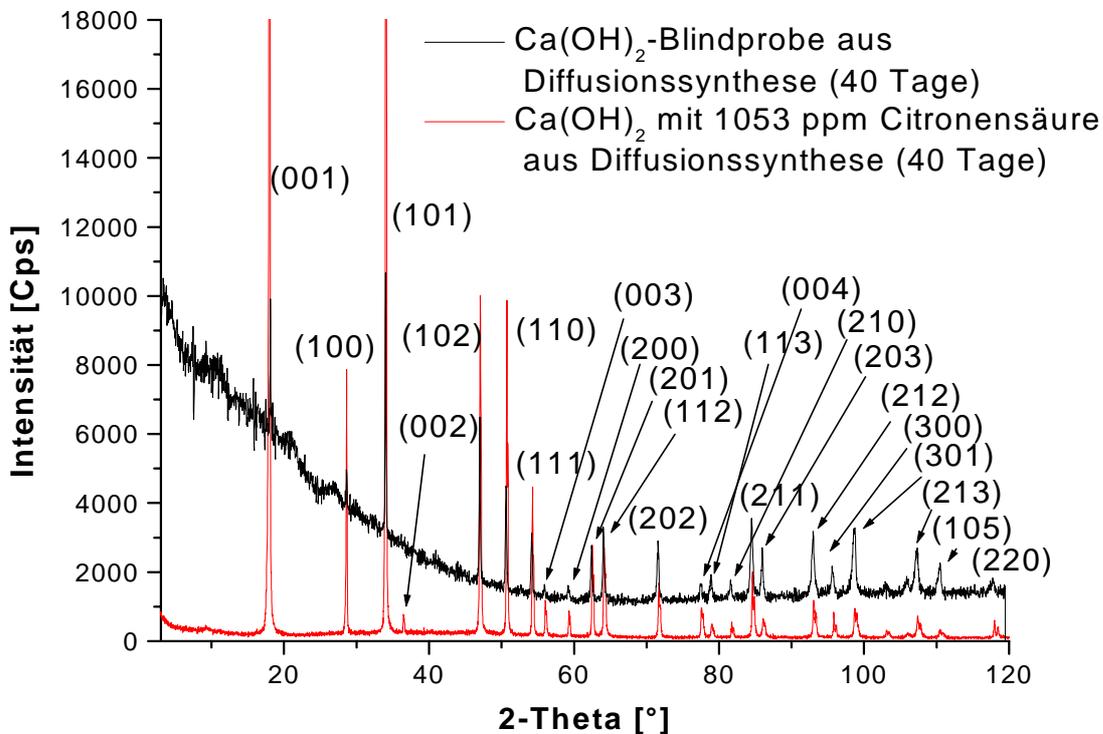


Abbildung 3.3.7.2: Röntgenbeugungsdiagramm der Ca(OH)_2 -Blindprobe im Vergleich mit Ca(OH)_2 mit 1053 ppm Citronensäure als Additiv

Bei der Röntgenbeugungsanalyse von weiteren Proben, bei denen Additive zugegeben waren konnte ebenfalls keine Verschiebung oder Verbreiterung der Reflexe festgestellt werden, was den Einbau in die Kristalle vermuten ließe.

Zusammenfassung:

Mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse konnte Calciumhydroxid als aus der Diffusionskristallisation und Fällungskristallisation synthetisierte Phase eindeutig identifiziert werden. Es konnte jeder Reflex eindeutig zugeordnet werden und es tauchen keine zusätzlichen Reflexe auf, die auf weitere Phasen schließen lassen. Bei einem Vergleich der Probe, bei deren Herstellung Citronensäure als Additiv zugegeben wurde mit der Blindprobe konnte festgestellt werden, dass es bei dieser Synthese nicht zu der Bildung von Calciumcitrat kommt. Bei allen Proben, die unter Additivzugabe kristallisierten, konnte keine Reflexverschiebung oder -verbreiterung festgestellt werden, was auf den Einbau der Zusätze in das Kristallgitter schließen ließe. Da die Messungen an 2 unterschiedlichen Geräten erfolgten, sind die Untergrundintensitäten verschieden.

3.3.8 NMR-Analyse von Calciumhydroxid

Die meisten Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls p (Kernspinn) und damit ein magnetisches Moment $\mu = \gamma \cdot p$. Das magnetogyrische Verhältnis γ ist eine für die einzelnen Kernarten charakteristische Konstante. Nach der Quantentheorie ist

$$p = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} \quad \text{und} \quad \mu = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{\hbar}{2\pi}.$$

I ist die Kerndrehimpuls- oder Kernspinn-Quantenzahl des betreffenden Atomkerns und kann ganz- oder halbzahlige Werte haben.

Wird eine Probe mit (von Null verschiedenen) Kernspinn in ein Magnetfeld B gebracht, so baut sich eine makroskopische Kernmagnetisierung M mit einer Zeitkonstanten T_1 auf, deren Größe durch das Curie-Gesetz gegeben ist als

$$M = \frac{\gamma_N^2 \hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} B$$

Die makroskopische Magnetisierung ist die Summe über alle magnetischen Kernmomente μ_i . Die Komponenten des magnetischen Moments μ_i in Magnetfeldrichtung (z-Richtung) können dabei nur die Werte $\hbar \gamma_N m_i$ annehmen. Der Wertebereich der magnetischen Quantenzahl m_i läuft von $+1$ bis -1 , wobei sich aufeinanderfolgende Werte nur um eins unterscheiden können.

Für einen Kern mit dem Spin m_I sind im Magnetfeld mit der Feldstärke B nur die Energiewerte

$$E_{m_I} = \hbar \gamma_N |I_Z| B = -\hbar \gamma_N m_I H = -g_I \mu_N m_I B$$

erlaubt. Bei Einstrahlung eines elektromagnetischen Wechselfeldes mit der Frequenz ν absorbiert das Spinsystem Energie, wenn folgende Resonanzbedingung erfüllt ist:

$$h\nu = -g_I \mu_N m_I B$$

Chemische Verschiebung:

Die Resonanzfrequenz für einen bestimmten Atomkern ist keine Konstante, sondern hängt von der speziellen chemischen Bindung ab. Werden Moleküle in ein Magnetfeld gebracht, tritt Diamagnetismus auf, was die Bildung eines lokalen Magnetfeldes H_{loc} mit sich bringt. Dieses wirkt dem anregenden Feld H entgegen. Aus diesem Grund wird am Ort des Kerns ein leicht verringertes Feld wirksam sein und es gilt $B_{loc} = (1 - \sigma) \cdot B$, wobei σ die sogenannte Abschirmungskonstante ist. Da die chemische Verschiebung δ dem Magnetfeld direkt proportional ist, wird die Frequenz, bei der Resonanz auftritt, relativ zu der Resonanzfrequenz eines Standards angegeben.

$$\delta = \frac{V_{Subs \tan z} - V_{S \tan dard}}{V_{S \tan dard}} \cdot 10^6$$

Im Vergleich zu der Messfrequenz ν_0 ist der Spektralbereich gering. Aus diesem Grund wird δ in ppm (10^{-6}) angegeben. Daneben treten weitere, von der Feldstärke abhängige Wechselwirkungen auf, deren Beiträge sich im Fall der Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie durch die schnelle Bewegung der Moleküle zwar herausmitteln, bei Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren jedoch zu einer deutlichen Linienverbreiterung führen können. Hierzu zählt neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung. Eine von der Feldstärke unabhängige Wechselwirkung, die zu einer Aufspaltung der Resonanzlinien führt, ist die Spin-Spin-Kopplung.

Quadrupol-Wechselwirkung:

Kerne mit einem Spin $> 1/2$ besitzen ein Quadrupolmoment, welches man sich als zwei elektrische Dipole gleicher Größe, jedoch entgegengesetzter Richtung vorstellen kann. Die Größe der Wechselwirkungsenergie ist wiederum von der Orientierung zum angelegten Feld B abhängig. Die Winkelabhängigkeit lässt ein Drehmoment entstehen, das die Achse des

Quadrupolmoments in die Richtung des Feldgradienten zu kippen sucht. Der mit dem Quadrupolmoment gekoppelte Drehimpuls und das magnetische Dipolmoment des Kerns präzessieren daher um die Feldgradientenrichtung. Ein magnetisches Wechselfeld, das mit der Quadrupolpräzession gleichläuft, kann daher durch Kopplung mit dem magnetischen Dipolmoment Übergänge zwischen den durch die Quadrupolwechselwirkung festgelegten Energieniveaus induzieren, die unter den gleichen Bedingungen wie bei der kernmagnetischen Resonanz dem Wechselfeld Energie entziehen. Der Resonanzeffekt selbst beruht also genau wie bei der kernmagnetischen Resonanz auf einer magnetischen Wechselwirkung, und es gelten daher für die induzierten Übergänge die gleichen Auswahlregeln ($\Delta m = \pm 1$) wie dort. Da der Abstand der Energieniveaus aber durch reine Quadrupolwechselwirkung bestimmt ist, wird diese Resonanz „Kernquadrupolresonanz“ genannt. In den meisten Fällen ist die Quadrupolwechselwirkung so groß, dass sie die Spektren der entsprechenden Kerne dominiert. Während die Quadrupol-Wechselwirkung für Kerne mit geradem Spin (z.B. 2H) zu einer Verschiebung und Aufspaltung von Linien führt, wird der zentrale Übergang ($(m = 1/2) \longleftrightarrow (m = -1/2)$) bei Kernen mit ungeradem Spin $> 1/2$ durch die sogenannte Quadrupol-Wechselwirkung erster Ordnung nicht beeinflusst. In Abwesenheit von Quadrupol-Effekten existieren vier Energieniveaus mit jeweils gleichen Abständen zueinander. Tritt eine Quadrupolwechselwirkung auf, sind die Abstände der Energieniveaus untereinander nicht mehr äquidistant. In den meisten Fällen wird jedoch nur der zentrale Übergang $(m = 1/2) \longleftrightarrow (m = -1/2)$ beobachtet, welcher durch die Quadrupolwechselwirkung wesentlich weniger beeinflusst wird als die anderen möglichen Übergänge. Tatsächlich wird die Lage und Linienform der Zentrallinie nur durch die wesentlich kleineren Wechselwirkungen zweiter Ordnung beeinflusst.

MAS-NMR-Methode:

Zur Aufnahme von hochaufgelösten Festkörper-NMR-Spektren, wird unter anderem die MAS-NMR-Spektroskopie (MagicAngleSpinning) eingesetzt.^[67,72] Hierzu wird eine Probe in eine gasgetriebene Turbine eingesetzt, die relativ zum Magnetfeld unter einem Winkel von $54,7^\circ$ mit Frequenzen von mehreren Kilohertz rotiert, wie in Abbildung 3.3.8.1 dargestellt. Mit Hilfe dieser Methode können die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung zum Großteil ausgemittelt werden. Es ist somit möglich bei Kernen ohne Quadrupolmoment mittels schneller Rotation Spektren zu erhalten, die denen flüssiger Proben ähneln. Bei Messung der Quadrupolmoment-Kerne mittels der MAS-Methode ist das Spektrum durch eine Vielzahl von Quadrupolseitenbanden gekennzeichnet, deren Lage von

der Rotationsfrequenz der Probe im Magnetfeld abhängt. Die Lage der isotropen Linie ($(m = 1/2) \longleftrightarrow (m = -1/2)$) bleibt hingegen unverändert. Mit Hilfe von Messungen bei unterschiedlichen Rotationsfrequenzen ist es somit möglich, die isotrope chemische Verschiebung zu ermitteln. Die Signalform (Umhüllende der Seitenbanden) des MAS-Festkörper-NMR-Spektrums ist dabei von dem Wert der Quadrupol-Kopplungskonstante sowie der Symmetrieparameter der Probe abhängig.

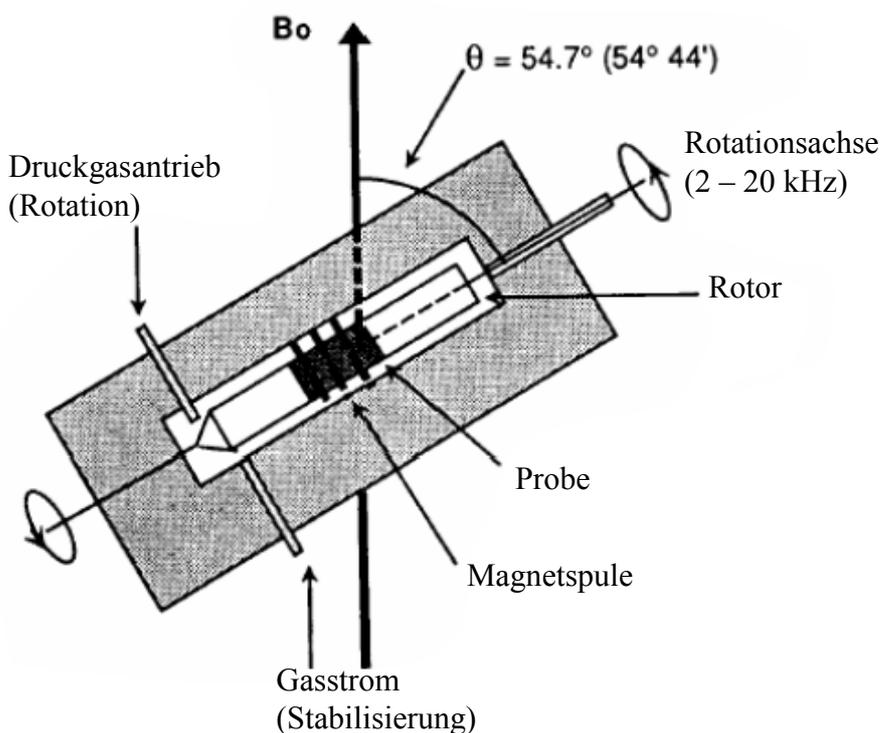
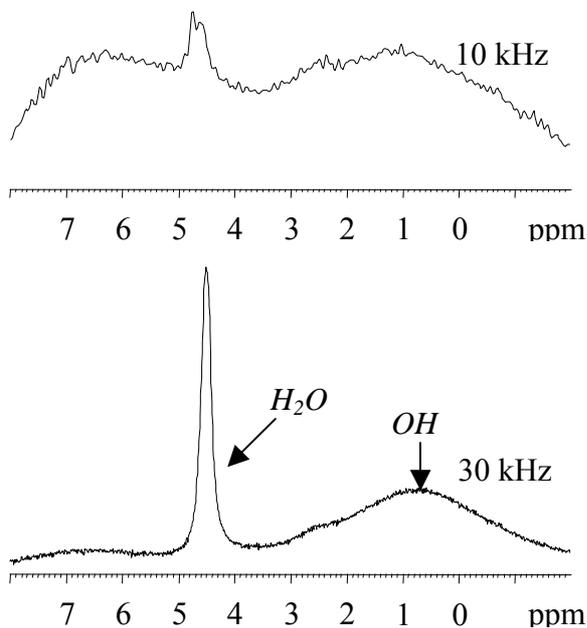


Abbildung 3.3.8.1: Schematischer Aufbau eines MAS-Festkörper-NMR-Spektroskops

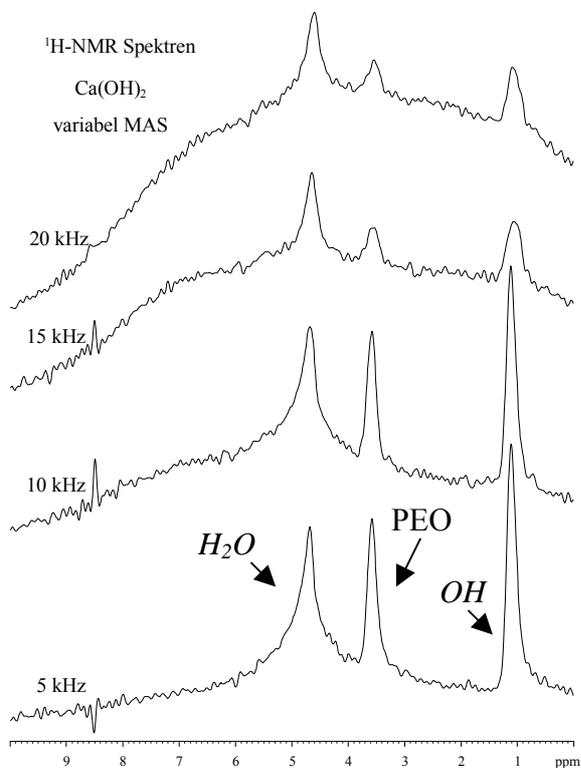
Die Proben wurden in einem 300 MHz- und 500 MHz-Festkörper-Spektroskop der Fa. Bruker analysiert. Bei den Calciumhydroxidkristallen der Diffusionssynthese wurden mit einer Pinzette einzelne Exemplare ausgewählt und ohne zu zerkleinern in die Rotoren eingesetzt. Die Kristalle aus der Fällungssynthese wurden in ihrer ursprünglichen Pulverform in die Rotoren eingefüllt. Zuvor wurden alle Proben mit THF und Aceton gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, um an den Kristalloberflächen anhaftendes Additiv zu entfernen, da es die Resultate verfälschen könnte. Bei den eingesetzten Rotoren handelt es sich um kommerziell erhältliche Zirkoniumdioxidrotoren in Größen von 7, 4 und 2,5 mm. Da die Rotoren über längere Zeit bei der Herstellung gebrannt wurden, kann die Anwesenheit von Hydroxiden und organischen Verunreinigungen, die die Resultate beeinflussen, ausgeschlossen werden. Von besonderem Augenmerk war auch bei dieser Analyse der

Vergleich der jeweiligen Blindprobe mit den Proben, bei deren Herstellung Additive eingesetzt wurden. Hinsichtlich dieses Vergleiches wurden ^1H -Spektren der Kristalle aufgenommen, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob durch den Einbau der Additive in die Kristallstruktur Veränderungen in der Signallage und -breite zu beobachten sind.



In Abbildung 3.3.8.2 ist ein ^1H -Spektrum der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Blindprobe dargestellt, die über Diffusionssynthese in 40 Tagen hergestellt wurde. Es ist ein Peak bei 1,2 ppm zu beobachten, der den OH -Gruppen zugeordnet werden kann.^[73] Bei 4,7 ppm ist der H_2O -Peak zu sehen, der von nicht fest im Kristallgitter gebundenem Wasser resultiert, was durch in Spalten befindliches Wasser zu erklären ist. Die Breite des OH -Peaks resultiert aus fest in der Gitterstruktur gebundenen Gruppen.

Abbildung 3.3.8.2: ^1H -Spektrum der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Blindprobe



In Abbildung 3.3.8.3 ist das ^1H -Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 33 ppm des Blockcopolymer EA 3007 als Additiv nach 40-tägiger Diffusionskristallisation dargestellt. Es sind deutlich die Peaks von OH (1,2 ppm), PEO (3,58 ppm) und H_2O (4,7 ppm) zu erkennen.^[73] Die OH - und H_2O -Peaks sind im Vergleich mit der Blindprobe nicht verschoben. Bei Erhöhung der Rotationsfrequenz verkleinert sich das PEO-Signal, was darauf hindeutet, dass das Additiv an der Kristalloberfläche absorbiert vorliegt und nicht in die Gitterstruktur eingebaut ist, da ansonsten eine Verbreiterung des Peaks stattfinden sollte.

Abbildung 3.3.8.3: ^1H -Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 33 ppm des Blockcopolymer EA 3007

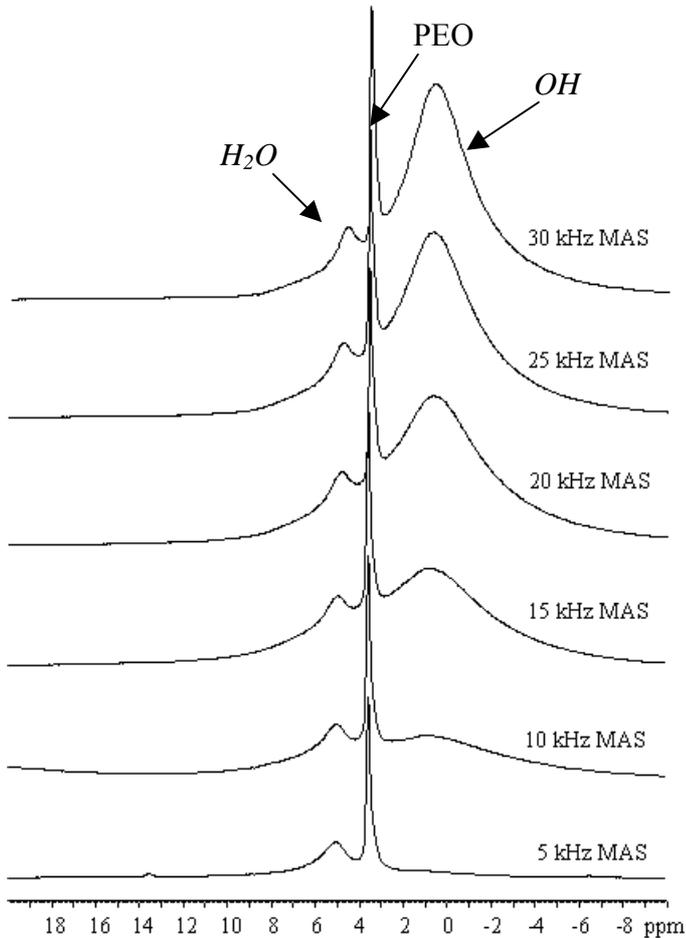


Abbildung 3.3.8.4: ^1H -Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 3017 ppm des Kammcopolymeres ZK 2247/144 1a

In Abbildung 3.3.8.4 ist das ^1H -Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen zu sehen, bei deren 4-minütiger Fällungskristallisation 3017 ppm des Kammcopolymeres ZK 2247/144 1a zugesetzt waren. Auch hier sind die Peaks von OH (1,2 ppm), PEO (3,58 ppm) und H_2O (4,7 ppm) zu beobachten. Die OH - und H_2O -Signale sind im Vergleich mit der Blindprobe nicht verschoben. Der PEO-Peak ist sehr schmal, was für eine hohe Mobilität und keine feste Bindung steht. Da sich dieser Peak bei Erhöhung der Frequenz nicht verbreitert, sollte das Additiv an der Oberfläche oder in Kapillarporen absorbiert sein und nicht im Kristallgitter eingebunden werden.

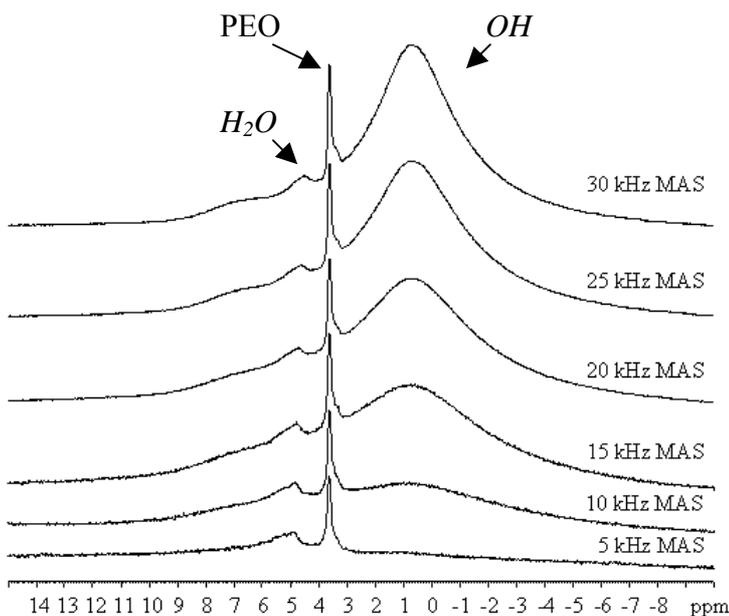


Abbildung 3.3.8.5: ^1H -Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 30 ppm des Kammcopolymeres ZK 2247/144 1a

In der nebenstehenden Abbildung 3.3.8.5 ist ein ^1H -Spektrum einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Probe dargestellt, bei deren 4-minütiger Fällungssynthese 30 ppm des Kammcopolymeres ZK 2247/144 1a zugegeben wurde. Es sind wiederum die Peaks von OH (1,2 ppm), PEO (3,58 ppm) und H_2O (4,7 ppm) zu erkennen. Die Lage des OH - und des H_2O -Peaks ist vergleichbar mit der Blindprobe. Das PEO-Signal ist jedoch im Vergleich mit Spektrum 3.3.8.4 wesentlich schwächer und schmal, was für eine hohe Mobilität spricht. Bei einer Erhöhung der Frequenz ist keine Peakverbreiterung zu erkennen, was dafür spricht, dass das Additiv nicht in den Kristall eingebaut ist, sondern an Oberflächen absorbiert ist.

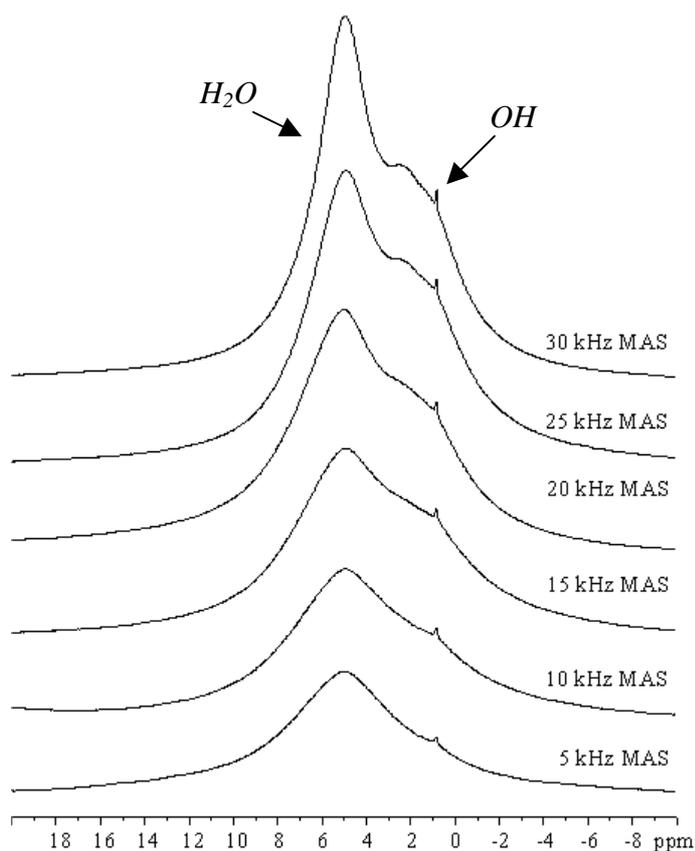


Abbildung 3.3.8.6: ^1H -Spektrum von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit 833 ppm Citronensäure

In der Abbildung 3.3.8.6 ist das ^1H -Spektrum einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Probe zu sehen, bei deren 4-minütiger Fällungskristallisation 833 ppm Citronensäure anwesend waren. Es ist ein OH- (1,2 ppm) und ein H_2O -Peak (4,7 ppm) zu erkennen, deren Lage derer der Blindprobe entspricht. Das H_2O -Signal ist im Vergleich mit der Blindprobe etwas verbreitert, was auf im Kristall befindliches Kristallwasser hindeutet. Dies kann mit der aus den REM-Aufnahmen bekannten porösen Oberflächenstruktur erklärt werden, in der H_2O eingelagert zu sein scheint. Dieser Peak überdeckt das OH-Signal, welches bei Erhöhung der Frequenz als schmaler Peak erscheint, was auf eine erhöhte Mobilität hinweist. Dies kann mit auf der Oberfläche und in Kapillarporen absorbiertes Citronensäure erklärt werden.

Aus den ^1H -Spektren 3.3.8.2 - 3.3.8.6 ist ersichtlich, dass das in den ausgewählten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Proben zugegebene Additiv nicht in die Kristallstruktur eingebaut ist, da schmale PEO-Peaks, die ausschließlich von den Zusätzen stammen können, eine hohe Mobilität der Gruppe aufzeigen. Bei einem Einbau in die Gitterstruktur sollte eine Signalverbreiterung, wie dies bei dem OH-Signal in der Blindprobe der Fall ist, stattfinden, was von einer festen Bindung an die Umgebung zeugt. Es ist somit davon auszugehen, dass die Additive an der Kristalloberfläche absorbiert, oder in Kapillarporen eingelagert vorliegen. Bei den Wasserpeaks ist davon auszugehen, dass in den Kristallen eingeschlossenes Wasser, das sich in einer Art Porenraum befindet, für die Signale verantwortlich ist, was besonders an der Probe mit 833 ppm Citronensäure ersichtlich ist, bei welcher aus REM-Aufnahmen bekannt ist, dass die Kristalle über eine äußerst poröse Oberfläche verfügen. Auch bei den Proben mit dem Kammcopolymer ZK 2247/144 1a als Zusatz kann diese Erklärung herangezogen werden, da aus REM-Untersuchungen an den Kristallen der Diffusionssynthese bekannt ist,

dass im Kristallinneren eine kanalartige Struktur vorherrscht. Dort ist eine Absorption der Additive denkbar, was den schmalen PEO-Peak zur Folge hat. Das Blockcopolymer EA 3007 zeigt ebenso eine hohe Mobilität an einer Probe aus der Diffusionskristallisation auf, was mit einer Absorption an der Kristalloberfläche in Verbindung gebracht werden kann und nicht von einer Beteiligung am Gitteraufbau der Kristalle zeugt.

Zusammenfassung:

Mit Hilfe der ^1H -Festkörper-NMR-Analyse der über Diffusionskristallisation und Fällungssynthese hergestellten Calciumhydroxidkristalle konnte über den Vergleich der Blindprobe, deren bekannte OH - und H_2O -Peaks eindeutig zugeordnet werden konnten, mit den Proben, bei deren Kristallisation Additive zugesetzt waren, festgestellt werden, dass die Zusätze nicht in die Kristallstruktur eingebaut sind. Die Additive liegen lediglich an der zum Teil porösen Oberfläche sowie in Kapillarporen absorbiert vor, was sich durch schmale PEO-Signale, die von einer hohen Mobilität zeugen, ableiten lässt. Es ist keine Verschiebung der Signalwerte von OH und H_2O zu beobachten. Des Weiteren sind über einen H_2O -Peak bei allen untersuchten Proben Einschlüsse von Kristallwasser zu beobachten. Die Art der Synthese scheint keinen Einfluss auf den Einbau der Zusätze zu haben, da in beiden Fällen der Herstellung kein Einbau von Zusatzmitteln in den Gitteraufbau festgestellt werden kann.

3.3.9 Zetapotential von Calciumhydroxid

3.3.9.1 Zetapotential von Calciumhydroxid mit unterschiedlichen Additiven

Das Zetapotential ζ ist definiert als das Potential zwischen der Scherebene und einem Punkt in unendlicher Entfernung vom Teilchen im Dispersionsmedium. In Medien mit geringer Leitfähigkeit kann es näherungsweise mit der Oberflächenladung gleichgesetzt werden. Je größer der Betrag des Zetapotentials, desto größer ist die elektrostatische Abstoßung zwischen den dispergierten Teilchen, und desto stabiler ist folglich das System. Wie aus der Technologie der Fettemulsionen bekannt ist, können Systeme mit einem Zetapotential von > 30 mV als stabil bezeichnet werden. Durch zusätzliche sterische Stabilisierung kann jedoch auch bei geringeren Werten Aggregation beziehungsweise Koaleszenz verhindert werden. Mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie ist es möglich die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel im elektrischen Feld indirekt über die Frequenzverschiebung von an den Partikeln gestreutem Laserlicht (Doppler-Effekt) zu erfassen. Hierzu wird ein kohärenter Laserstrahl aufgespalten, umgelenkt und über ein Spiegelsystem in einer Elektrophoresezelle zum Schnitt gebracht. Einer der Teilstrahlen wird dabei um eine Frequenz von 250 Hz verschoben, so dass

im Schnittpunkt ein durchlaufendes Interferenzstreifenmuster resultiert. Auf diese Weise kann zusätzlicher Aufschluss über die Bewegungsrichtung der Partikel und damit das Vorzeichen des Potentials gewonnen werden. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist abhängig von der angelegten Feldstärke. Werden beide Werte ins Verhältnis gesetzt resultiert die elektrophoretische Mobilität, die wiederum nach Helmholtz-Smoluchowski ins Zetapotential konvertiert werden kann.

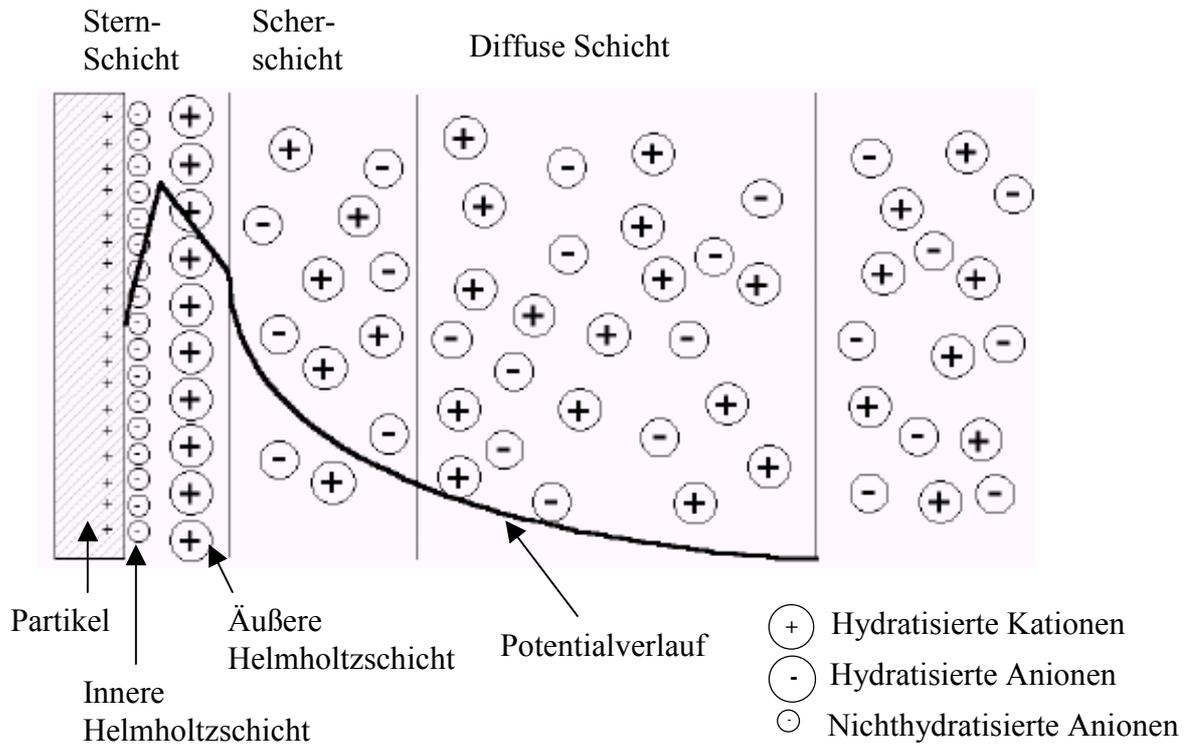


Abbildung 3.3.9.1.1: Schematischer Aufbau der elektrischen Doppelschicht

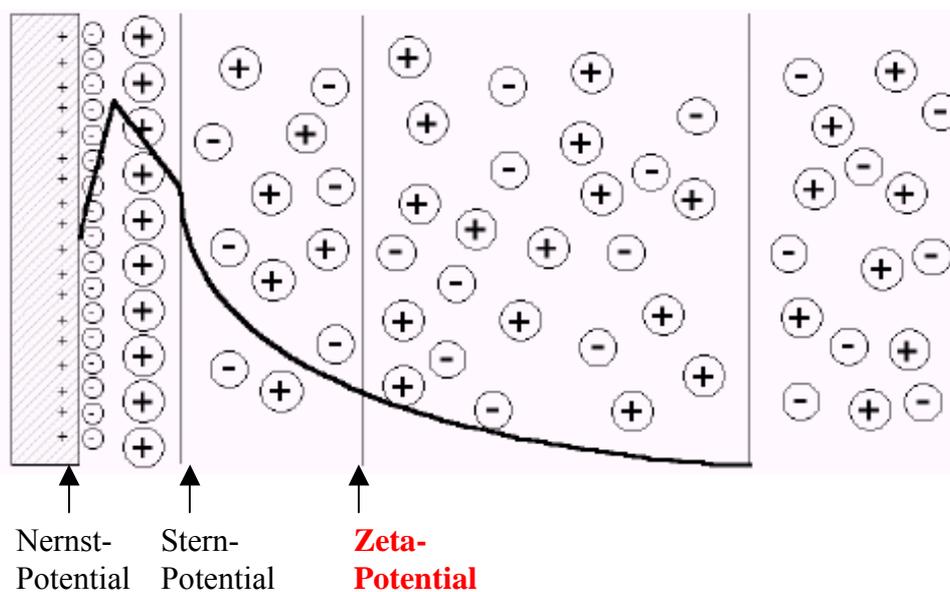


Abbildung 3.3.9.1.2: Schematischer Aufbau der elektrischen Doppelschicht mit Potentiallage

In den Abbildungen 3.3.9.1.1 - 3.3.9.1.2 ist der schematische Aufbau der elektrischen Doppelschicht, sowie der Potentialverlauf zwischen Partikel und Lösung dargestellt. Wenn von einem positiv geladenen Partikel ausgegangen wird, lagern sich direkt an der Oberfläche dieses Partikels nichthydratisierte Anionen in einer maximal dichten monomolekularen Schicht an. Diese bilden die innere Helmholtzschicht. Die hierbei auftretenden elektrostatischen Kräfte zwischen zwei Ladungsträgern q im Abstand r gehorchen dem Coulomb-Gesetz.

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

Das direkt an der Festkörper- beziehungsweise Partikeloberfläche gegen den Neutralbereich der Lösung ausgebildete Potential wird als Nernst-Potential bezeichnet. An diese erste Schicht lagert sich eine ebenfalls monomolekulare zweite Schicht aus hydratisierten Gegenionen, im betrachteten Fall Kationen, an. Diese wird als äußere Helmholtzschicht bezeichnet. In diesem Bereich sind die Coulomb-Kräfte nicht mehr stark genug, um die Solvathüllen der angelagerten Ionen zu zerstören. Diese beiden, die innere und die äußere Helmholtzschicht bilden zusammen die Sternschicht. Der Wert des Stern-Potentials unterscheidet sich von dem Nernst-Potential, da in den beiden Helmholtzschichten trotz entgegengesetzter Ladungen kein Ladungsausgleich stattfindet. Der Grund hierfür ist, dass die äußere Helmholtzschicht aufgrund der großen Solvathüllen weniger entgegengesetzt geladene Teilchen aufnehmen kann als die Innere. Abgeschlossen wird die Sternschicht nach außen von der sogenannten Scherschicht (auch Scherebene). Dies ist die Ebene, die bei einer Relativbewegung des Partikels zu dem umgebenden Medium erhalten bleibt, respektive sich mit dem Partikel weiterbewegt, während die weiter außen liegenden Schichten in einem Diffusionsgleichgewicht mit der umgebenden Lösung stehen. Das an der Scherschicht zu der neutralen Lösung hin ausgebildete Potential wird als elektrokinetisches oder Zetapotential bezeichnet. Der Bereich, innerhalb dem dieses Potential auf den Wert der neutralen Lösung abfällt, ist die diffuse Schicht. Mathematisch exakt hat die diffuse Schicht damit eine unendliche Ausdehnung, da sich das Potential asymptotisch dem Neutralwert nähern.

Die Gestalt der Potentialkurve lässt sich folgendermaßen erklären: Im Bereich der inneren und äußeren Helmholtzschicht liegt ein linearer Potentialverlauf vor, da sich in diesem Bereich auch die Ionenkonzentration linear ändert. Im Bereich der Scherschicht und der diffusen Schicht, in dem der Konzentrationsverlauf exponentiell erfolgt, liegt dementsprechend ein exponentieller Potentialverlauf vor. An diesem Fall ist zu erkennen, dass der Potentialabfall mit steigender Ionenkonzentration in der Lösung zunimmt, das heißt bei

höherer Elektrolytkonzentration finden sich mehr Ionen in der Scherschicht, wodurch innerhalb dieser Schicht ein stärkerer Potentialabfall auftritt, so dass am Übergang zu der diffusen Schicht ein geringeres Zetapotential vorliegt. Dies bedeutet eine Abnahme der Abstoßenden elektrostatischen Kräfte, bis schließlich andere anziehende Kräfte, wie Dispersionswechselwirkungen oder Van der Waals-Wechselwirkungen, so stark werden, dass sie die gegenseitige Abstoßung der geladenen Partikel kompensieren.

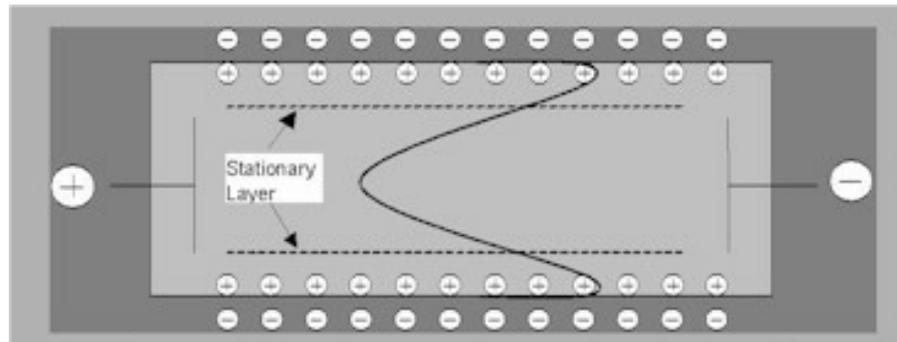


Abbildung 3.3.9.1.3: Schematischer Aufbau einer Elektrophoresezelle

In der Abbildung 3.3.9.1.3 ist der schematische Aufbau einer Elektrophoresezelle (Zelle aus PMMA), wie sie in dem für die Messungen benutzten Gerät des Typs Zetasizer 3000 HS A der Fa. Malvern vorliegt, dargestellt. Der Überblick über das gesamte Gerät, sowie den Strahlengang ist im folgenden Abschnitt 3.3.10.1 gegeben.

Um die Wirkungsweise der Additive an den Kristallen zu ergründen, ist es von besonderem Interesse, das elektrokinetische Oberflächenpotential der Calciumhydroxidkristalle zu ermitteln. Die Messung des Zetapotentials wurde ausschließlich an den über einen Zeitraum von 4 Minuten hergestellten Kristallen aus der Fällungsreaktion vorgenommen. Wieder wurde ein besonderes Augenmerk auf den Vergleich der Blindprobe mit Kristallen, bei deren Synthese Additive zugegen waren, gelegt. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch an der Kristalloberfläche anhaftendes Additiv zu vermeiden, wurden die Proben zuvor mit THF und Aceton gewaschen. Zur Durchführung der Messung war es erforderlich eine Dispersion mit den Proben herzustellen. Hierzu wurden 50 mg Probensubstanz zu einer frisch hergestellten $2,9 \cdot 10^{-2}$ m Lutensol AT 50-Lösung (BASF AG)^[75] gegeben und 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Das Resultat war eine über lange Zeit stabile Dispersion, bei der während des Messvorgangs eine Sedimentation ausgeschlossen werden konnte. Danach wurde der pH-Wert der Dispersion bestimmt und anschließend unter Verwendung einer 5ml-Einwegspritze eine Injektion der dispergierten Kristalle in das Zetasizergerät vorgenommen. Die Messzeit betrug 30 Sekunden pro Run und es wurden 4 aufeinanderfolgende Runs aufgenommen, um

einen Einblick in die Messgenauigkeit zu erhalten. Das Zetapotential der $2,9 \cdot 10^{-2}$ m Lutensol AT 50-Lösung betrug ohne Probekristalle nahezu Null.

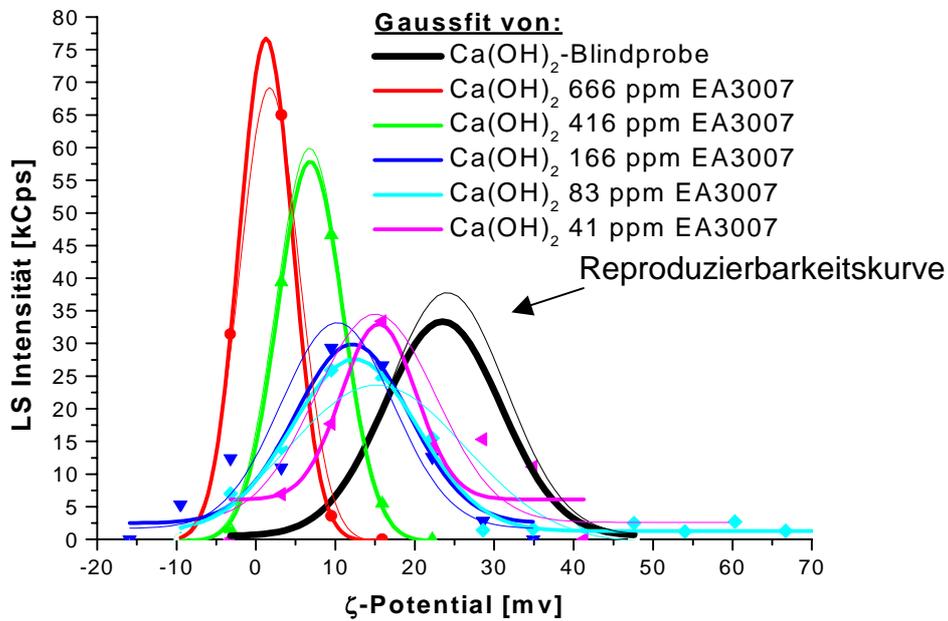


Abbildung 3.3.9.1.4: Zetapotential von $Ca(OH)_2$ mit Blockcopolymer EA 3007 mit Reproduzierbarkeitskurven

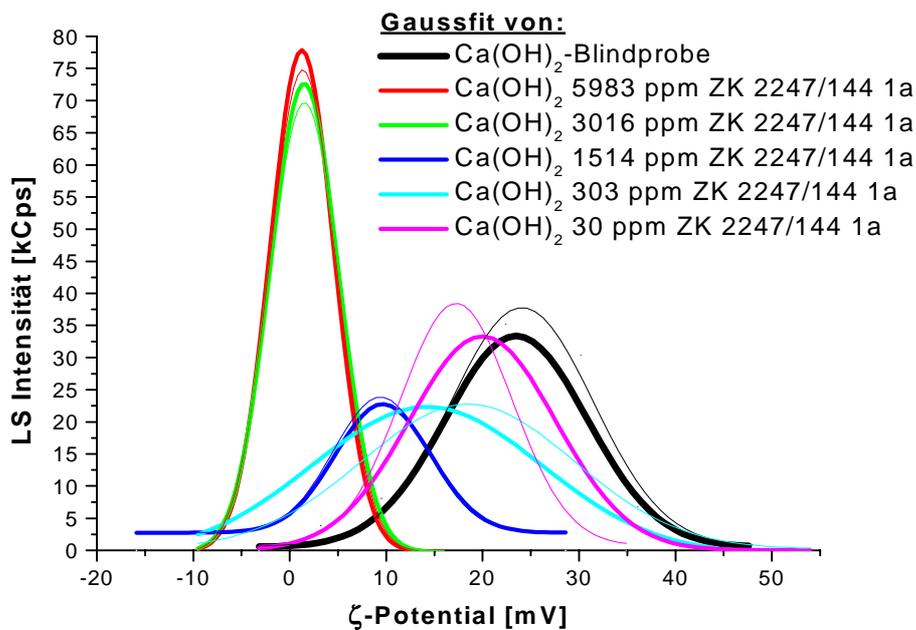


Abbildung 3.3.9.1.5: Zetapotential von $Ca(OH)_2$ mit Kammcopolymer ZK 2247/144 1a mit Reproduzierbarkeitkurven

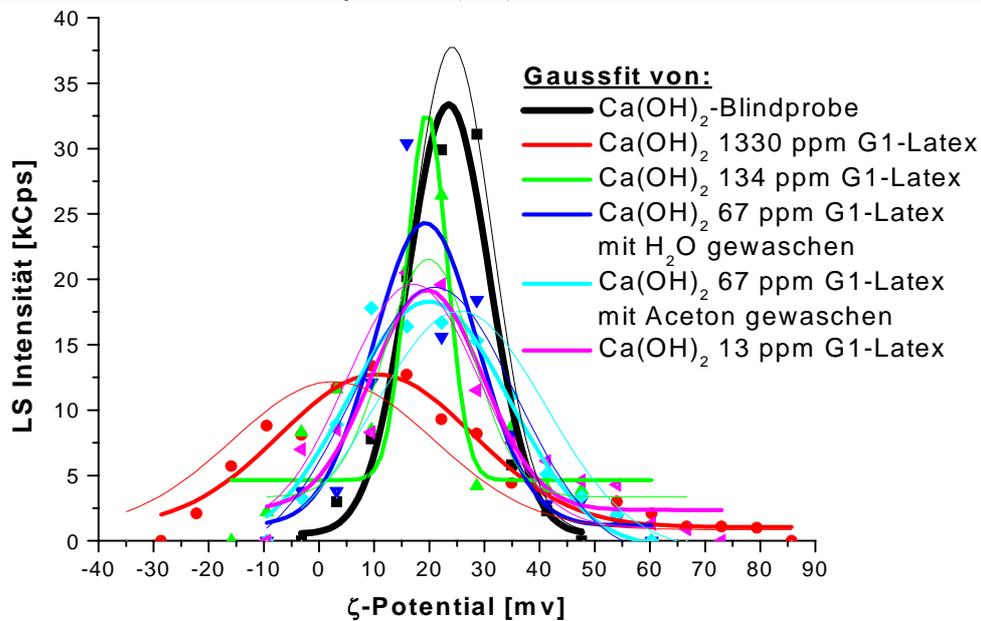


Abbildung 3.3.9.1.6: Zetapotential von $Ca(OH)_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1 mit Reproduzierbarkeitskurven

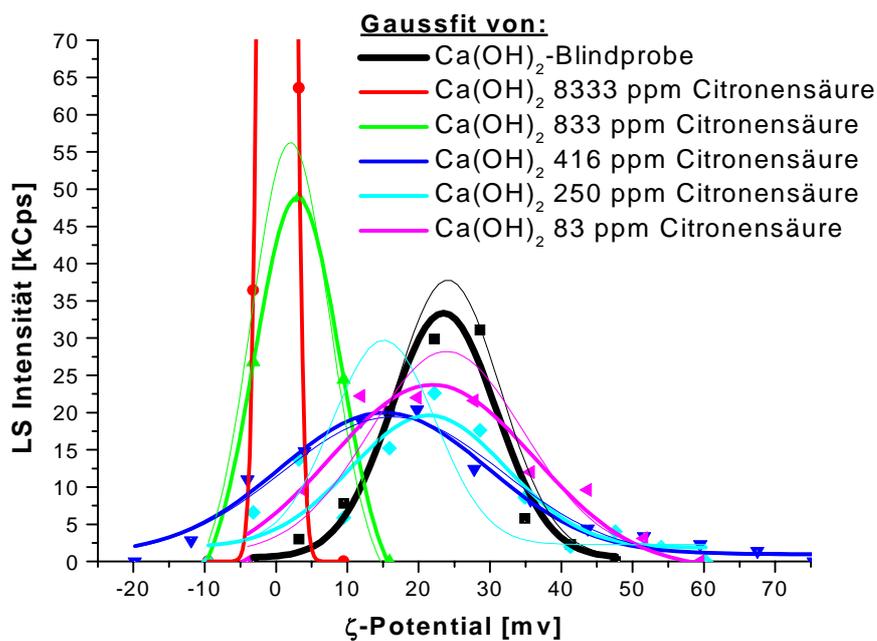


Abbildung 3.3.9.1.7: Zetapotential von $Ca(OH)_2$ mit Citronensäure mit Reproduzierbarkeitskurven

Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte durch das Erstellen eines Gaussfits einer der 4 aufgenommenen Runs, da die einzelnen Runs der jeweiligen Probe praktisch deckungsgleich waren. Der Reproduzierbarkeitskurve wurde durch das Anfertigen eines Gaussfits einer 2. unabhängig angesetzten Probedispersion der selben Probe, oder eines 2. unabhängigen Syntheseansatzes, ermittelt.

Die in den Abbildungen 3.3.9.1.4 – 3.3.9.1.7 dargestellten Zetapotentialdiagramme zeigen alle ein positives Zetapotential für Calciumhydroxid. Der ermittelte Wert der Blindprobe liegt bei 23,48 mV. Es ist jedoch zu beobachten, dass bei fast allen untersuchten Proben die Tendenz besteht mit abnehmender Additivzugabemenge sich dem Wert der Blindprobe anzunähern. Bei Zugabe des Blockcopolymers EA 3007, des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a und der Citronensäure ist eine starke Abnahme des Potentials bei hoher Additivkonzentration während der Kristallisation zu beobachten. Bei einer Erniedrigung der Zusatzkonzentration nähern sich jedoch auch diese Kurven der Blindprobe wieder an. Geringer ist der Einfluss des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1, der bei hoher Zugabemenge eine nicht ganz so hohe Erniedrigung des Potentials bewirkt. Das Phänomen der Erniedrigung des Zetapotentials mit steigender Additivzugabe ist wohl damit zu erklären, dass noch Zusatzreste an der oft zerklüfteten Kristalloberfläche oder in Kapillarporen haften und durch das Waschen mit THF und Aceton nicht entfernt werden konnten. Diese Additivreste verursachen die Erniedrigung des Zetapotentials, da sie selbst, wie in Anhang A 2 dargestellt, ein hohes negatives Potential besitzen. Mit abnehmender Zugabekonzentration nähert sich aus diesem Grund das Potential wieder der Blindprobe. Diese Annahme wird durch die Abnahme des pH-Wertes der Dispersion mit steigender Additivzugabemenge untermauert. Alle Additive weisen in wässriger Lösung einen sauren Charakter auf, weshalb anhaftende Zusätze den pH-Wert der Dispersionen erniedrigen und ihn bei abnehmender Zusatzmenge wieder in Richtung des Wertes der Blindprobe ansteigen lassen. Das zur Stabilisierung der Dispersion eingesetzte Lutensol AT 50 hat auf den pH-Wert keinen Einfluss, da es in wässriger Lösung einen pH-Wert von ca. 7 aufzeigt. Der vom Gerät errechnete Fehler lag bei $\pm 1,6$ mV für alle Runs.

Additivkonzentration [ppm]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
Blindprobe	12,78	23,5 \pm 1,6
666	12,48	2,8 \pm 1,6
416	12,81	6,7 \pm 1,6
166	12,67	9,9 \pm 1,6
83	12,58	19,9 \pm 1,6
41	12,66	20,2 \pm 1,6

Tabelle 3.3.9.1.1: Wertetabelle zu $Ca(OH)_2$ mit Blockcopolymer EA 3007 (Abbildung 3.3.9.1.4)

Additivkonzentration [ppm]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
Blindprobe	12,78	23,5 ± 1,6
5983	12,55	1,8 ± 1,6
3016	12,51	3,6 ± 1,6
1514	12,67	12,2 ± 1,6
303	12,46	17,7 ± 1,6
30	12,67	20,9 ± 1,6

Tabelle 3.3.9.1.2: Wertetabelle zu $Ca(OH)_2$ mit Kammcopolymer ZK 2247/144 1a
(Abbildung 3.3.9.1.5)

Additivkonzentration [ppm]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
Blindprobe	12,78	23,5 ± 1,6
1330 (H ₂ O-gew.)	12,26	10,2 ± 1,6
134 (H ₂ O-gew.)	12,54	19,9 ± 1,6
67 (H ₂ O-gew.)	12,57	20,0 ± 1,6
67 (Aceton-gew.)	12,75	20,1 ± 1,6
13 (Aceton-gew.)	12,29	20,1 ± 1,6

Tabelle 3.3.9.1.3: Wertetabelle zu $Ca(OH)_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1
(Abbildung 3.3.9.1.6)

Additivkonzentration [ppm]	pH-Wert	Zetapotential [mV]
Blindprobe	12,78	23,5 ± 1,6
8333	11,23	0,2 ± 1,6
833	12,03	3,0 ± 1,6
416	12,02	15,5 ± 1,6
250	12,58	18,4 ± 1,6
83	12,43	22,2 ± 1,6

Tabelle 3.3.9.1.4: Wertetabelle zu $Ca(OH)_2$ mit Citronensäure (Abbildung 3.3.9.1.7)

3.3.9.2 Zetapotential von Calciumhydroxid bei unterschiedlichen pH-Werten

Für die Bestimmung des Verhaltens des Zetapotentials der Calciumhydroxidkristalle aus der Fällungssynthese bei unterschiedlichen pH-Werten wurden nach der in 3.3.9.1 beschriebenen Vorgehensweise Dispersionen hergestellt. Zu diesen wurde anschließend mit Hilfe eines Titrators 0,1 m HNO_3 bzw. 0,1 m $NaOH$ -Lösung zugegeben, um den gewünschten pH-Wert einzustellen. Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden abermals 3 Dispersionen wie in 3.3.9.1 beschrieben angesetzt, jedoch wurde anstatt des H_2O_{MQ} eine Pufferlösung (Titrisol, Merck) mit den pH-Werten 9, 12 und 13 eingesetzt.

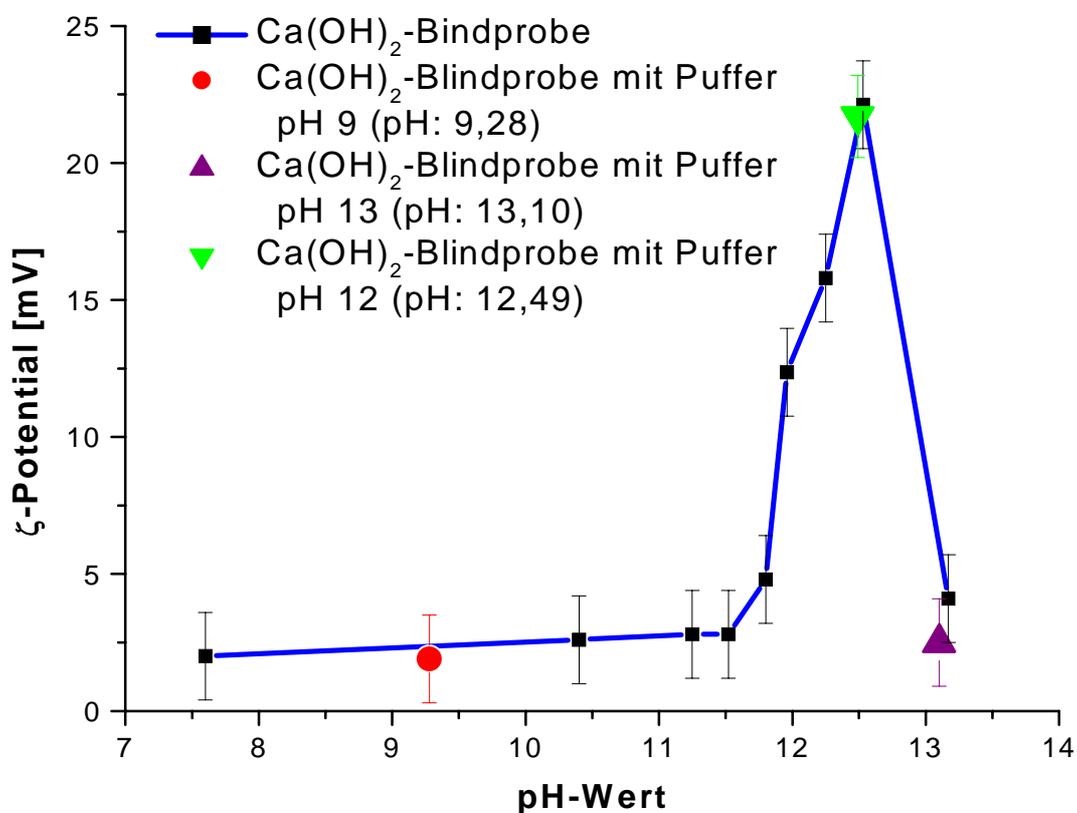


Abbildung 3.3.9.2.1: Zetapotential von $Ca(OH)_2$ bei unterschiedlichen pH-Werten

In der Abbildung 3.3.9.2.1 ist das Zetapotential von Calciumhydroxid bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. Es ist zu beobachten, dass ab einem pH-Wert von 12 ein Anstieg des Potentials vorliegt, das bei 12,6 sein Maximum erreicht und ab einem pH-Wert von 12,7 wieder stetig abfällt. Bei einem pH-Wert von 12,6 liegt eine gesättigte $Ca(OH)_2$ -Lösung vor.^[74] Die Hydratation von Portlandzement verläuft bei einem pH-Wert von 12,6 (ist korngößenabhängig), weshalb davon ausgegangen werden kann, dass Calciumhydroxid auch bei diesem Vorgang ein hohes positives Zetapotential aufweist. Das positive Zetapotential ist

auch mit dem kristallographischen Aufbau von Calciumhydroxid zu erklären. Die Abweichung der Zetawerte wurde bei allen Messungen vom Gerät ermittelt und liegt bei 1,6 mV.

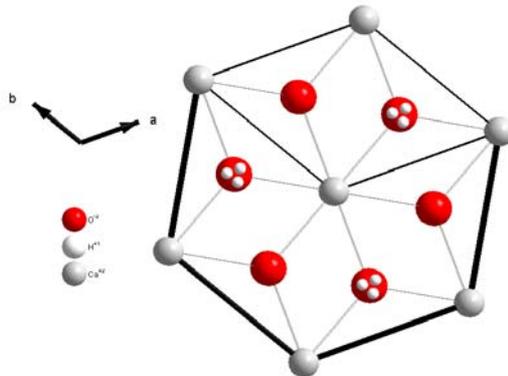


Abbildung 3.3.9.2.2: Gitteraufbau von $Ca(OH)_2$ mit

Blick auf die ab-Ebene

Bei der in Abbildung 3.3.9.2.2 dargestellten Gitterstruktur werden die zur ab-Ebene senkrechten Seitenflächen von Calciumatomen abgeschlossen. Die Sauerstoffatome schließen diese Ebene nach oben und unten ab.

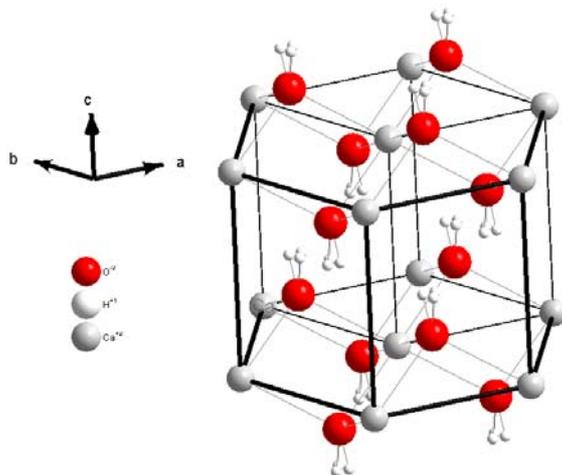


Abbildung 3.3.9.2.3: Gitteraufbau von $Ca(OH)_2$ mit

Blick auf ac-Ebene

In Abbildung 3.3.9.2.3 ist eine Seitenansicht der Gitterstruktur dargestellt. Die Calciumatome sitzen auf den Seitenflächen und die Sauerstoffatome schließen die Struktur in Richtung der c-Achse nach oben und unten ab.

pH-Wert	Zetapotential [mV]
7,6	$2 \pm 1,6$
10,4	$2,6 \pm 1,6$
11,3	$2,8 \pm 1,6$
11,5	$2,8 \pm 1,6$
11,8	$4,8 \pm 1,6$
11,9	$12,4 \pm 1,6$
12,3	$15,8 \pm 1,6$
12,5	$22,13 \pm 1,6$
13,2	$4,1 \pm 1,6$
(Puffer pH 9) 9,3	$1,9 \pm 1,6$
(Puffer pH 12) 12,5	$21,7 \pm 1,6$
(Puffer pH 13) 13,1	$2,5 \pm 1,6$

Tabelle 3.3.9.2.1: Wertetabelle zu $Ca(OH)_2$ -Blindprobe bei unterschiedlichen pH-Werten

(Abbildung 3.3.9.2.1)

Zusammenfassung:

Die Zetapotentialwerte der aus der Fällungskristallisation hergestellten Calciumhydroxidkristalle weisen alle positive Beträge auf. Im Vergleich der Werte von Proben, die unter Additivzugabe hergestellt wurden, mit der Blindprobe, ist festzustellen, dass sich die Resultate bei Abnahme der Zugabemenge den Werten der Blindprobe annähern. Dies ist mit an den Kristalloberflächen anhaftenden Additivresten zu erklären, die sich nur schwer mit THF und Aceton aus der oft zerklüfteten Kristalloberfläche entfernen lassen.

Das Zetapotential der Blindprobe entwickelt sich in einem pH-Bereich zwischen 7 und 14 zu einem Maximum bei einem pH-Wert von 12,6, wonach es stetig abfällt. An diesem Punkt liegt eine gesättigte $Ca(OH)_2$ -Lösung vor.

3.3.10 Partikelgrößenverteilung von Calciumhydroxid

3.3.10.1 Partikelgrößenverteilung von Calciumhydroxid aus Laserbeugungsanalyse

Photokorrelationspektroskopie (PCS), auch als QUELS (quasi-elastic light scattering) oder DLS (dynamic light scattering) bezeichnet, ermöglicht Partikelgrößenmessungen über ein dynamisches Laserstreulichtverfahren. PCS misst die Brownsche Bewegung und ermittelt daraus die Partikelgröße. Die Brownsche Bewegung ist die ungeordnete Bewegung von Partikeln, die durch Anstoßen von Lösungsmittelmolekülen der Umgebung verursacht wird. PCS untersucht in der Regel in flüssiger Umgebung dispergierte Partikel. Je größer die Partikel sind, desto langsamer bewegen sie sich. Ihre Geschwindigkeit ist mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D zu beschreiben. Kleinere Partikel werden durch die Solvensmoleküle stärker angeregt und bewegen sich folglich schneller. Grundlage des Messverfahrens ist die Streuung von Licht an kolloidalen Teilchen und der Messbereich liegt zwischen 3 nm und 3 – 5 μm . Man erhält auf diese Weise den mittleren Partikeldurchmesser sowie die in Form des Polydispersitätsindex (PI) angegebene Breite der Verteilung. Erfasst werden die durch Diffusion der Teilchen hervorgerufenen Schwankungen der Streulichtintensität, wobei die Detektion gewöhnlich in einem Winkel von 90° erfolgt. Diese Intensitätsschwankungen werden durch einen Photomultiplier erfasst. Mit Hilfe eines Korrelators wird eine Autokorrelationsfunktion berechnet und diese an eine theoretische Korrelationsfunktion $g(\tau)$ angepasst. Der Polydispersitätsindex beschreibt dabei die mathematische Abweichung zwischen der gemessenen und der theoretischen Korrelationsfunktion. Bei einer monomodalen Partikelpopulation wären diese identisch, der PI nähme den Wert 0 an. In der Praxis spricht man bei Werten unter 0,06 von Monodispersität, bei einem PI zwischen 0,1 und 0,25 kann die Verteilung noch als eng

bezeichnet werden. Über die theoretische Korrelationsfunktion wird die Diffusionskonstante D ermittelt, welche wiederum in die Einsteingleichung eingesetzt werden kann. Der Radius der Hauptpopulation kann anschließend über diese wie folgt berechnet werden:

$$r = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D}$$

r = mittlerer Teilchenradius

k = Boltzmann-Konstante

η = dynamische Viskosität des Messmediums

T = absolute Temperatur

Es ist festzuhalten, dass die erläuterten Zusammenhänge nur unter Vermeidung von Vibration, einer konstanten Temperatur und Unterdrückung von Sedimentation anzuwenden sind.

Aus $I \propto d^6$ und $I \propto 1/\lambda^4$ mit I = Intensität des Streulichtes

d = Partikeldurchmesser

λ = Laserlichtwellenlänge

sind sehr wichtige Aussagen abzuleiten. Der d^6 -Term (oder Volumen²-Term) sagt aus, dass die Streulichtintensität eines 10 nm-Teilchens das 10⁶-fache eines 1 nm-Teilchens beträgt. Ergebnis dessen kann sein, dass größere Partikel aufgrund ihrer hohen Streulichtintensität das Streulicht kleinerer Teilchen praktisch unsichtbar machen. Die Mie-Theorie ermöglicht die gemessenen Intensitätsverteilungsdaten in Volumen umzurechnen. Partikel < 60 nm streuen vertikal polarisiertes Licht isotrop, das heißt intensitätsgleich in alle Richtungen innerhalb der Streuebene. Oberhalb 60 nm geht die isotrope Streuung mit zunehmender Partikelgröße in eine gerichtete Vorwärtsstrahlung über. Wenn die Partikelgröße annähernd gleich der Wellenlänge des benutzten Lasers ist, dann ist eine komplexe winkelabhängige Streulichtfunktion mit ausgeprägten Minima und Maxima zu beobachten. Mit Hilfe der Mie-Theorie ist es möglich, die Intensitätsmaxima und -minima in Abhängigkeit vom Winkel exakt zu klären.

Die Messungen wurden an einem Zetasizer 3000 HS A der Fa. Malvern (Wroc. UK) durchgeführt. Für die Messung der Partikelgröße der Calciumhydroxidkristalle wurden die für die Analyse des Zetapotentials in Abschnitt 3.3.9.1 hergestellten $2,9 \cdot 10^{-2} m$ Lutensol AT 50-Dispersionen verwendet. Die Dispersionen mit 50 mg der jeweiligen Probe wurden mit einer Pipette in eine für die Analyse vorgesehene PMMA-Küvette eingefüllt und im Gerät platziert.

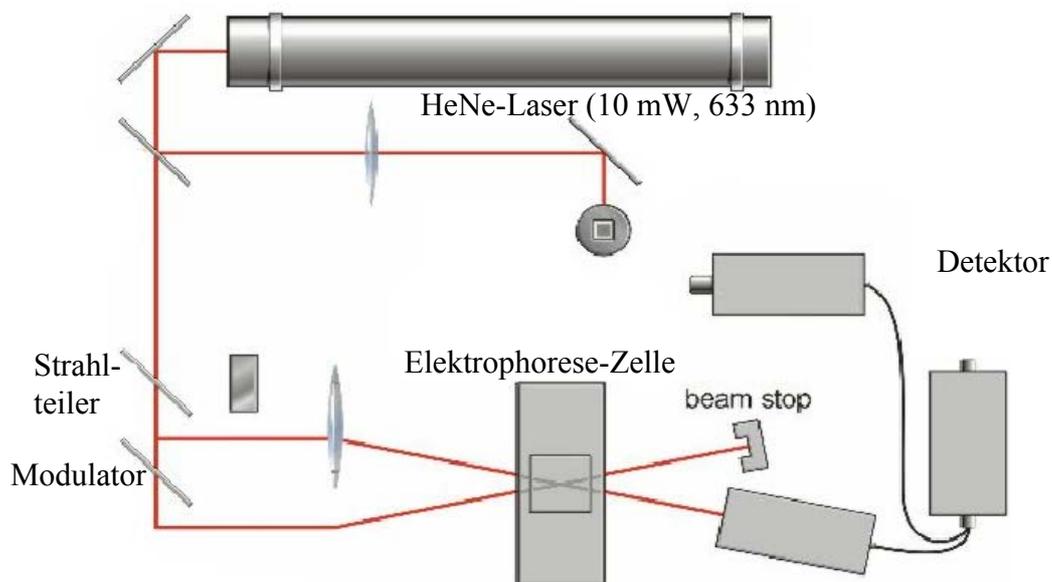


Abbildung 3.3.10.1.1: Schematischer Aufbau des Zetasizers 3000 HS A (Malvern, Wroc. UK)

Die Messzeiten, in der Regel 20 Sekunden pro Run, wurden von dem Zetasizer automatisch bestimmt und in 10 Runs hintereinander aufgenommen. Sie wurde 4 Mal aufeinander folgend durchgeführt und die Kurven anschließend übereinandergelegt, um eventuelle Abweichungen festzustellen. Sie wurden im Modus „Continious“ ausgewertet. Im Normalfall waren die Kurven deckungsgleich.

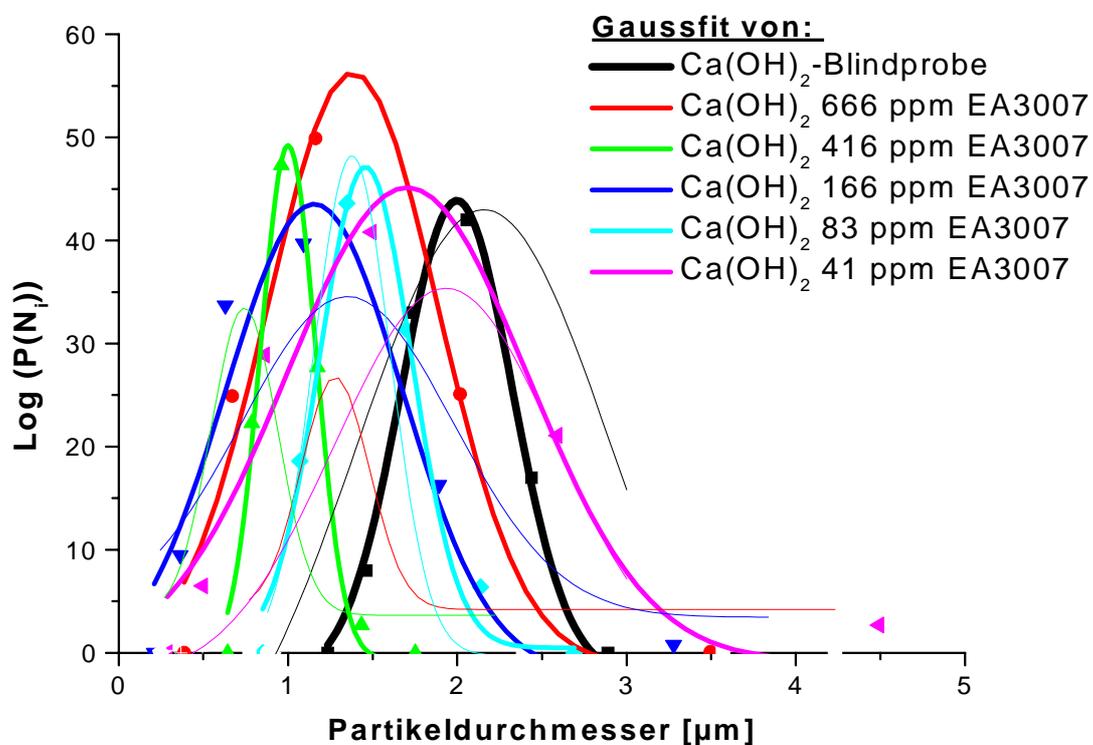


Abbildung 3.3.10.1.2: Partikelgröße von Ca(OH)_2 mit Blockcopolymer EA 3007 und Reproduzierbarkeitskurven

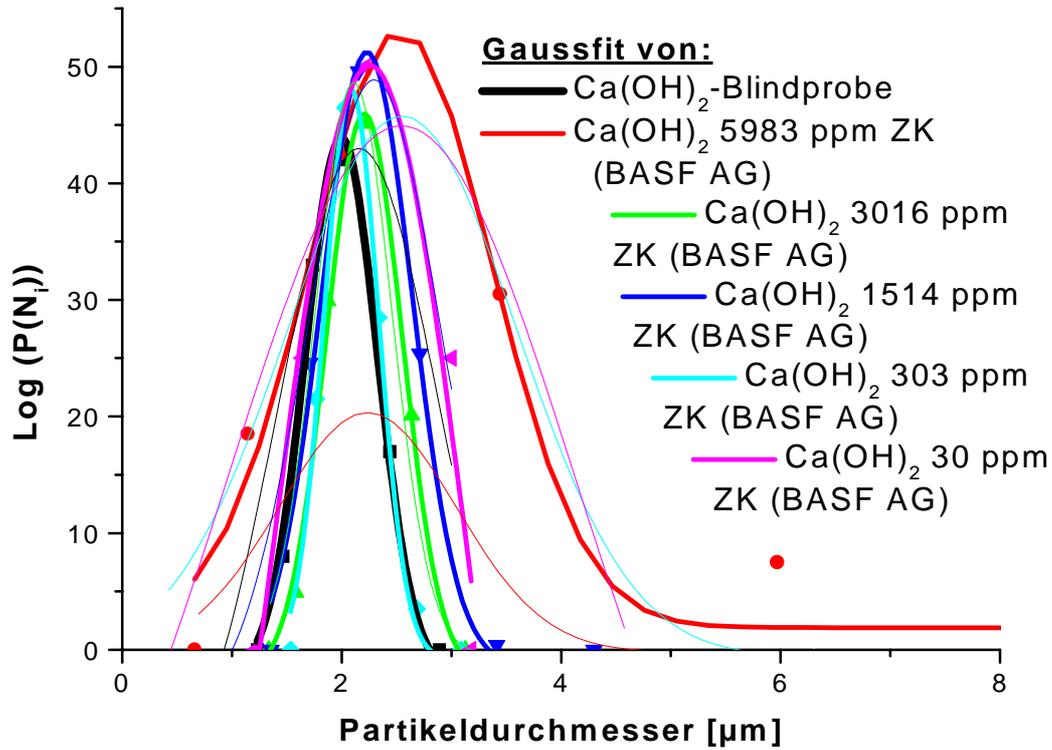


Abbildung 3.3.10.1.3: Partikelgröße von $Ca(OH)_2$ mit Kammcopolymer ZK 2247/144 1a und Reproduzierbarkeitskurven

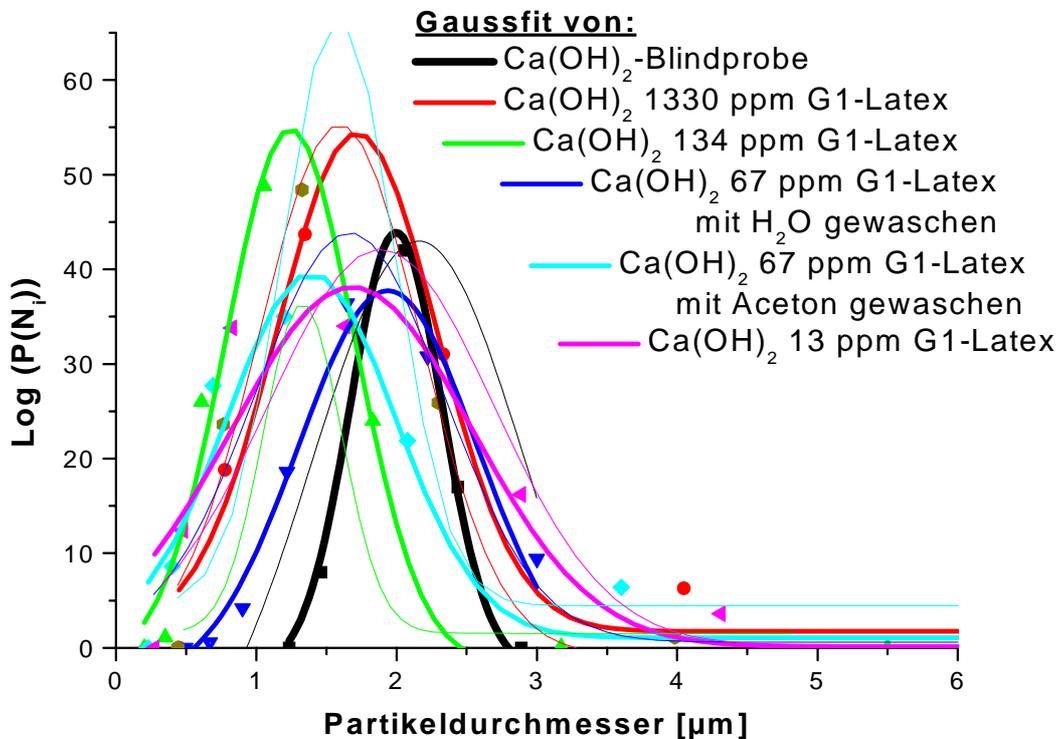


Abbildung 3.3.10.1.4: Partikelgröße von $Ca(OH)_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1 und Reproduzierbarkeitskurven

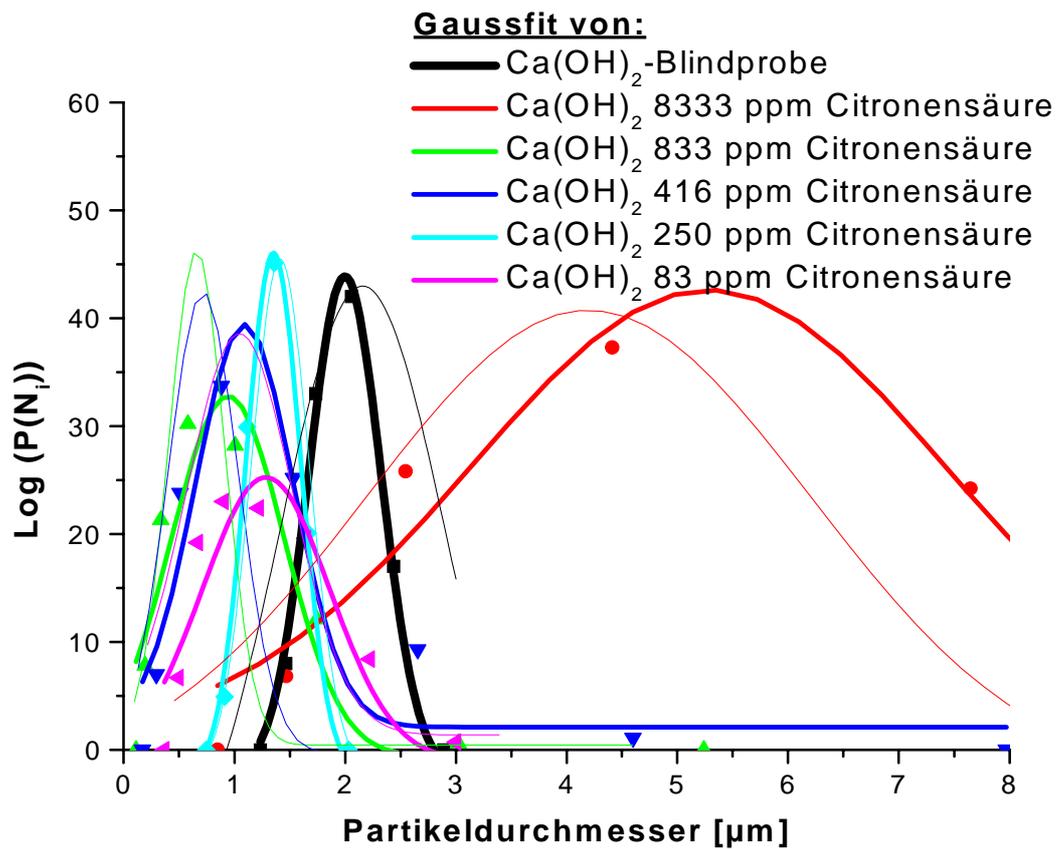


Abbildung 3.3.10.1.5: Partikelgröße von $Ca(OH)_2$ mit Citronensäure und Reproduzierbarkeitskurven

In den Abbildungen 3.3.10.1.2 – 3.3.10.1.5 sind die Partikelgrößenverteilungen der Calciumhydroxidkristalle aus den Fällungssynthesen unter Zugabe von Additiven im Vergleich mit der Blindprobe dargestellt. Bei Zusatz des Blockcopolymers EA 3007, des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 und der Citronensäure ist die Tendenz einer Verkleinerung der Partikelgröße zu beobachten. Lediglich bei dem Einsatz des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a besteht die Tendenz einer Vergrößerung der Partikel. Bei allen vermessenen Proben ist bei einer Abnahme der Zugabekonzentration eine Annäherung an die Werte der Blindprobe festzustellen. Speziell bei einer hohen Additivkonzentration tritt eine Erhöhung der Breite der Partikelverteilung auf. Dies ist besonders bei der Probe mit Zugabe von Citronensäure zu erkennen, bei welcher diese Erscheinung mit dem Aggregieren der flockenförmigen Kristalle zu erklären ist, da sich die Resultate der restlichen Messungen dieser Probe unterhalb der Größe der Blindprobe befinden. Allgemein sind diese Phänomene zusätzlich mit der Bildung von stark modifizierten Kristallen beziehungsweise nur der Bildung von Kristallfragmenten zu erklären. Bei der Probe mit 1330 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 kann darüber hinaus angenommen werden, dass sich

von der Kristalloberfläche ablösende Additivreste die Messung beeinflussen haben. Die stärkste Verschiebung der Partikelgröße tritt bei der Verwendung des Blockcopolymers EA 3007 und der Citronensäure als Additiv auf, wobei eine Verkleinerung der Partikel vorliegt. Die Reproduzierbarkeitskurven wurden aus der Messung eines unabhängig von der jeweiligen Probe hergestellten 2. Ansatzes oder der Auswertung einer weiteren der 4 voneinander unabhängigen Messeinheiten erstellt.

Additivkonzentration [ppm]	Partikelgrößenverteilung [μm]
Blindprobe	$2,0 \pm 0,1$
666	$1,4 \pm 0,1$
416	$1,0 \pm 0,1$
166	$1,2 \pm 0,1$
83	$1,5 \pm 0,1$
41	$1,7 \pm 0,1$

Tabelle 3.3.10.1.1: Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Blockcopolymer EA 3007 (Abbildung 3.3.10.1.2)

Additivkonzentration [ppm]	Partikelgrößenverteilung [μm]
Blindprobe	$2,0 \pm 0,1$
5983	$2,5 \pm 0,2$
3016	$2,2 \pm 0,1$
1514	$2,2 \pm 0,1$
303	$2,1 \pm 0,2$
30	$2,3 \pm 0,2$

Tabelle 3.3.10.1.2: Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Kammcopolymer ZK 2247/144 1a (Abbildung 3.3.10.1.3)

Additivkonzentration [ppm]	Partikelgrößenverteilung [μm]
Blindprobe	$2,0 \pm 0,1$
1330	$1,7 \pm 0,1$
134	$1,2 \pm 0,1$
67 (H_2O)	$1,9 \pm 0,2$
67 (Aceton)	$1,4 \pm 0,1$
13	$1,7 \pm 0,1$

Tabelle 3.3.10.1.3: Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1 (Abbildung 3.3.10.1.4)

Additivkonzentration [ppm]	Partikelgrößenverteilung [μm]
Blindprobe	$2,0 \pm 0,1$
8333	$5,3 \pm 0,5$
833	$0,9 \pm 0,1$
416	$1,1 \pm 0,2$
250	$1,4 \pm 0,1$
83	$1,3 \pm 0,2$

Tabelle 3.3.10.1.4: Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Citronensäure (Abbildung 3.3.10.1.5)

3.3.10.2 Partikelgrößenbestimmung von Calciumhydroxid aus REM-Aufnahmen

Um die Resultate der Partikelgrößenbestimmung in Abschnitt 3.3.10.1 zu überprüfen wurde anhand der REM-Aufnahmen der Kristalle zu jeder Probe eine Ausmessung der Partikelgröße vorgenommen. Es wurden wie bei der vorherigen Partikelgrößenuntersuchung nur die Calciumhydroxidkristalle aus der 4-minütigen Fällungssynthese analysiert. Die Ausmessung wurde an mehreren Aufnahmen von jeder Probe durchgeführt und anschließend eine statistische Auswertung von mindestens 100 einzelnen Längenmessungen erstellt. Der Messfehler lag hierbei bei 2 Pixel, was einer Abweichung von 71,8 nm entspricht. Bei dem für die Ausmessung verwendeten Programm handelt es sich um IMAGE J (rsb.info.nih.gov/ij/) des National Institute for Health (USA). Die zur erfolgreichen Durchführung der Ausmessungen erforderlichen Parameter sind auf jeder REM-Aufnahme vorhanden und müssen in die dafür vorgesehenen Spalten eingegeben werden. Um die einzelnen Messschritte zu veranschaulichen sind diese auf den Aufnahmen in numerischer Abfolge gespeichert. Die einzelnen Messungen wurden an möglichst parallel zur Probenträgeroberfläche platzierten Kristallen durchgeführt um eine Verfälschung des Ergebnisses zu unterdrücken. In den beiden folgenden Abbildungen sind Beispiele für eine solche Auswertung dargestellt.

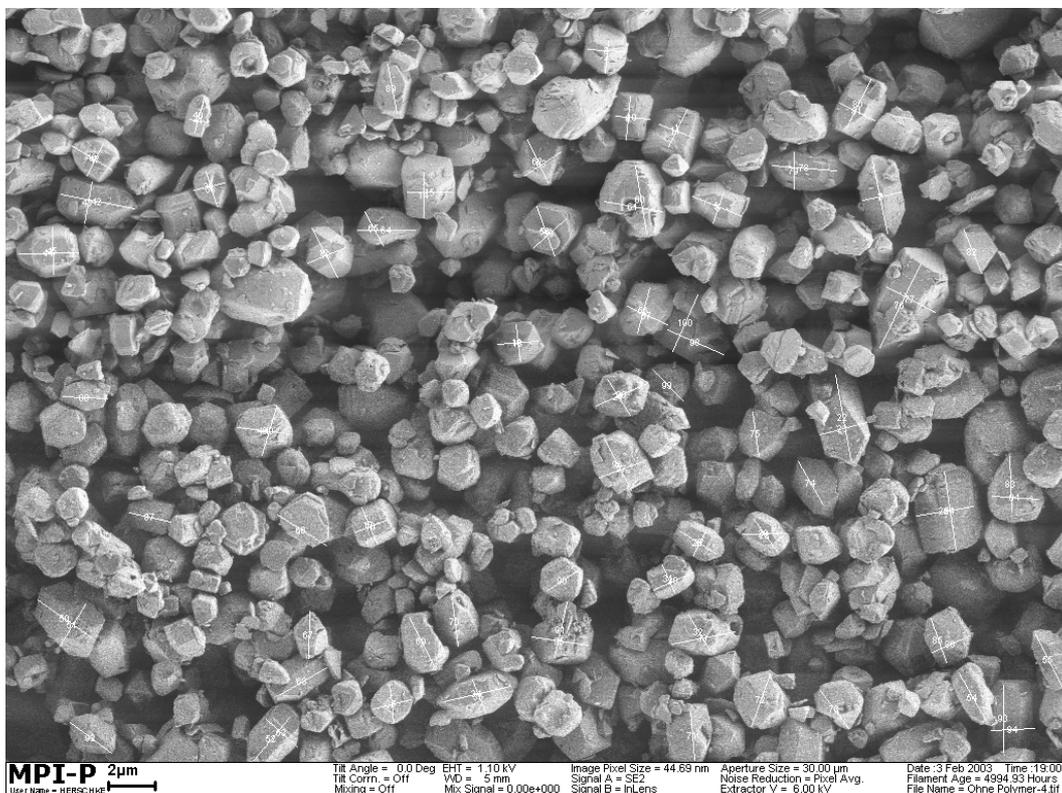


Abbildung 3.3.10.2.1: REM-Aufnahme der $Ca(OH)_2$ -Blindprobe mit Messbalken

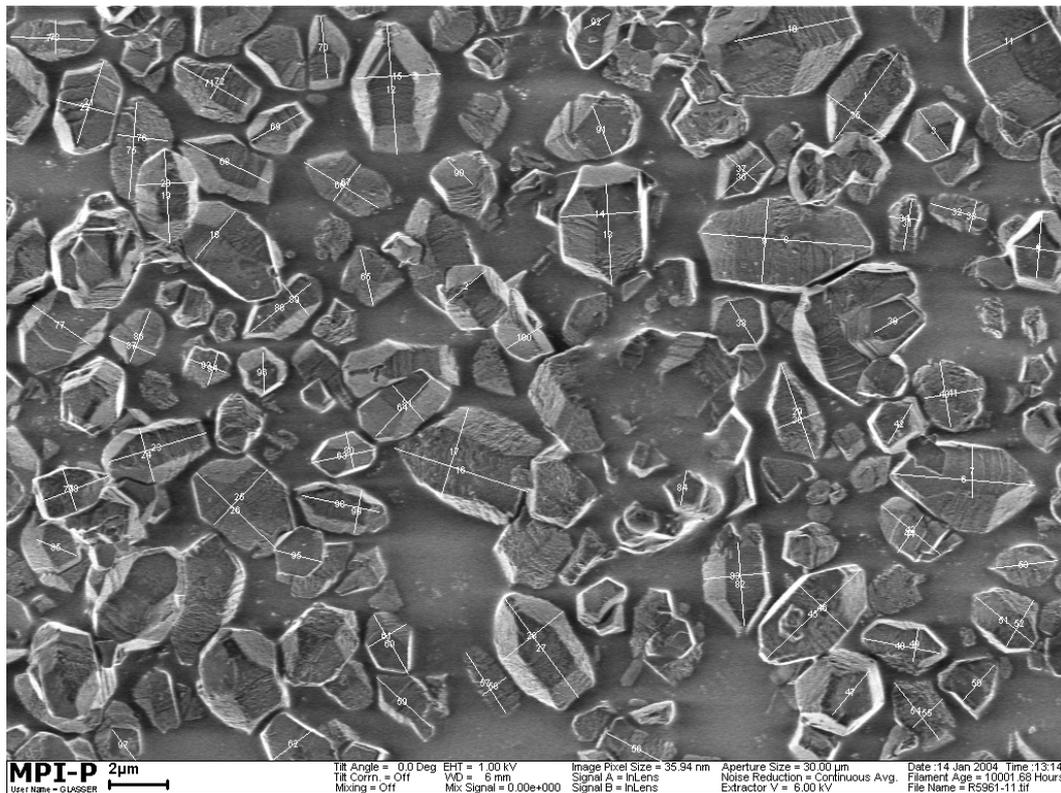


Abbildung 3.3.10.2.1: REM-Aufnahme von $Ca(OH)_2$ mit 30 ppm des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a und Messbalken

Additiv- konzentration [ppm]	Partikel- größenverteilung Zetasizer [µm]	Partikel- größenverteilung IMAGE J [µm]
Blindprobe	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1
666	1,4 ± 0,1	0,8 ± 0,2
416	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1
166	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1
83	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
41	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1

Tabelle 3.3.10.2.1: Werte von $Ca(OH)_2$ mit Blockcopolymer EA 3007

Additiv- konzentration [ppm]	Partikel- größenverteilung Zetasizer [µm]	Partikel- größenverteilung IMAGE J [µm]
Blindprobe	2,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1
5983	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,2
3016	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1
1514	2,2 ± 0,1	2,3 ± 0,1
303	2,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1
30	2,3 ± 0,2	2,3 ± 0,1

Tabelle 3.3.10.2.2: Werte von $Ca(OH)_2$ mit Kammcopolymer ZK 2247/144 1a

Additiv- konzentration [ppm]	Partikel- größenverteilung Zetasizer [μm]	Partikel- größenverteilung IMAGE J [μm]
Blindprobe	$2,0 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
1330	$1,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$
134	$1,2 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
67 (H ₂ O)	$1,9 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$
67 (Aceton)	$1,4 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
13	$1,7 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$

Tabelle 3.3.10.2.3: Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

Additiv- konzentration [ppm]	Partikel- größenverteilung Zetasizer [μm]	Partikel- größenverteilung IMAGE J [μm]
Blindprobe	$2,0 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$
8333	$5,3 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,2$
833	$0,9 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
416	$1,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,1$
250	$1,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$
83	$1,3 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,1$

Tabelle 3.3.10.2.4: Werte von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Citronensäure

In den Tabellen 3.3.10.2.1 – 3.3.10.2.4 sind die Werte, die über die Auswertung der REM-Aufnahmen erhaltenen Partikelgrößen von Calciumhydroxid im Vergleich mit den Resultaten der Zetasizermessungen, gegenübergestellt. Es treten bei allen Proben keine wesentlichen Abweichungen auf und die Werte sind im allgemeinen vergleichbar. Es konnte durch die Ausmessung der REM-Aufnahmen der Calciumhydroxidproben gezeigt werden, dass es sich bei den über die Zetasizermessung erhaltenen Partikelgrößen um die tatsächlich vorliegenden Werte handelt. Lediglich bei der Probe mit 8333 ppm Citronensäure als Additiv war es problematisch mittels der REM-Ausmessung vorzugehen, da das Calciumhydroxid in Form von aggregierten Flocken vorliegt, was auch die hohe Abweichung der Zetasizermessung erklärt. Es konnte weiter aus diesen Untersuchungen festgestellt werden, dass die Kristalle im allgemeinen nicht monodispers, sondern polydispers vorliegen.

Zusammenfassung:

Bei der Messung der Partikelgrößenverteilung von Calciumhydroxidkristallen aus der Fällungssynthese mit Additivzugabe konnten im Vergleich mit der Blindprobe deutliche Unterschiede festgestellt werden. Bei Einsatz des Blockcopolymers EA 3007, der Zitronensäure und des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 bilden sich im Vergleich mit der Blindprobe grundsätzlich kleinere Kristalle. Bei Abnahme der Zugabekonzentration nähert sich die Kristallgröße im allgemeinen derer der Blindprobe. Lediglich bei Zusatz des

Kammcopolymers ZK 2247/144 1a liegt verglichen mit der Blindprobe eine Vergrößerung der Kristalle vor. Die gebildeten Kristalle sind im wesentlichen polydispers. Die Ergebnisse der Größenverteilung, die mittels der Zetasizeranalyse ermittelt wurden, konnten durch die Ausmessung der REM-Aufnahmen und anschließendes Erstellen einer Statistik bestätigt werden. Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Zugabe von Additiven einen wesentlichen Einfluss auf das Kristallwachstum und die Größenverteilung von Calciumhydroxid hat.

3.4 Modell für die Wirkungsweise der eingesetzten Additive

Mit der Bestimmung des elektrokinetischen Oberflächenpotentials und der Betrachtung des kristallographischen Aufbaus von Calciumhydroxid, konnte festgestellt werden, dass an den Kristallseitenflächen, die den größten Teil der Kristalloberfläche darstellen, eine vorwiegend positive Oberflächenladung vorherrscht. Die Kopf- und Fußschnitte der Kristalle weisen im wesentlichen negative Oberflächenladungen auf. Aus den REM-Aufnahmen dieser Arbeit ist ersichtlich, dass durch Additive verursachte Modifikationen hauptsächlich an den Kristallseitenflächen auftreten und die Ober- und Unterseiten der Kristalle meist unbeeinflusst bleiben. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Additive, die alle negativ geladene funktionelle Gruppen aufzeigen, vorwiegend an den Kristallseitenflächen anlagern und dort das Kristallwachstum durch eine sterische Hinderung beeinflussen. Es entstehen aus diesem Grund keine planare indizierbare Kristallseitenflächen.

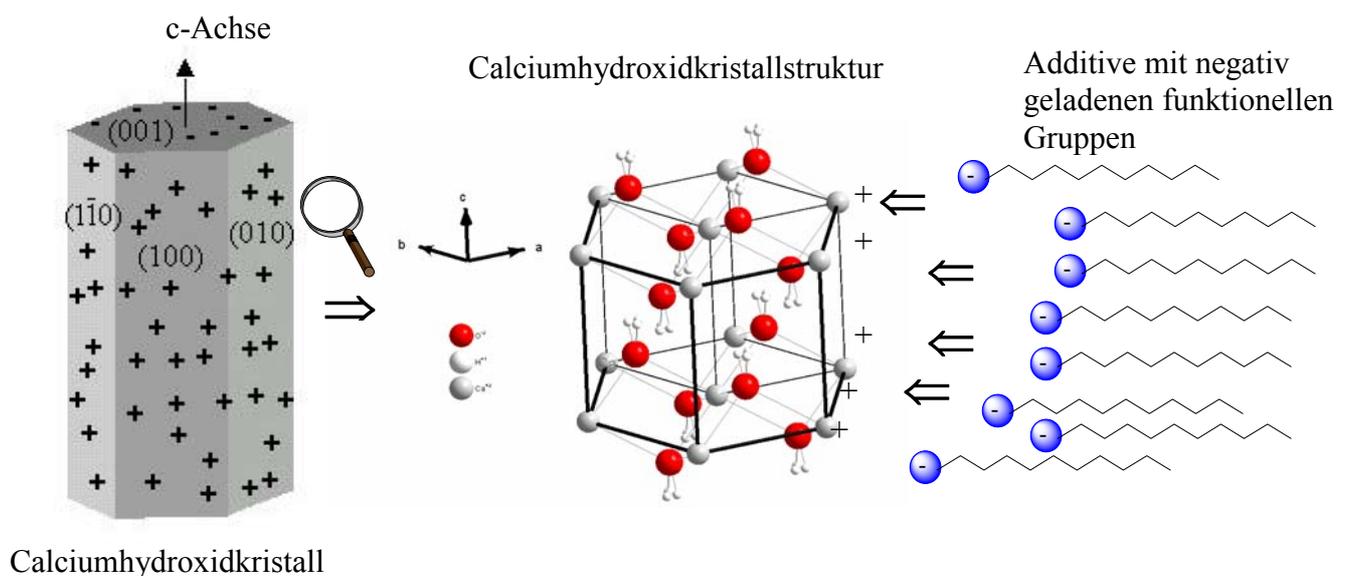


Abbildung 3.4.1: Wirkungsschema von Additiven an Calciumhydroxidkristallseitenflächen

4. Kapitel: Calciumchloridhydroxidhydratnadeln

4.1 Synthese der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln

Die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln bilden sich bei der Calciumhydroxid-Synthese. Die Synthese wird in einer 2 l Kristallisierschale durchgeführt, die sich in einem Exsikkator befindet. Hierzu werden zwei 100 ml Bechergläser mit dem Ausguss an den Schalenrand gestellt. Die Schale wird mit 1,9 l deionisiertem Wasser (H_2O_{MQ}) befüllt, das anschließend über Anlegen eines Vakuums entgast wird. In eines der beiden 100 ml-Bechergläser wird mit Hilfe einer 50 ml-Pipette 50 ml gesättigte KOH -Lösung gefüllt. In das verbleibende 100 ml Becherglas werden unter Verwendung der 50 ml-Pipette 40 ml gesättigte $CaCl_2$ -Lösung gefüllt. Das umgebende deionisierte und entgaste Wasser steht nun 2-3 mm über der Becheroberkante der 100 ml Bechergläser. In einer Veröffentlichung von *N. G. Dave* und *S. K. Chopra* (1966)^[65] wurden die gleichen Ausgangslösungen verwendet, jedoch wurde in dieser Arbeit ein davon unterschiedlicher Versuchsaufbau entwickelt. Der Exsikkator wird während des Ansatzes permanent mit Stickstoff gespült, um einen Kontakt der Lösungen mit der Atmosphäre zu verhindern. Dies hätte die Bildung von Calciumcarbonat (Calcit) zur Folge, da sich Kohlendioxid im deionisierten Wasser anreichern würde und daraus mit den Ca^{2+} -Ionen $CaCO_3$ (Calcit) entsteht. Die Nadeln bilden sich ca. 4 Tage nach dem Start der Calciumhydroxidsynthese in der Bechermitte des 100 ml Becherglases, in dem sich die $CaCl_2$ -Lösung befindet. Das Gefüge der Nadeln wird von diesem Zeitpunkt an stetig dichter, bevor es ab dem 14. Tag der Synthese wieder abnimmt und sich die Nadeln bis zum 19. Tag des Ansatzes vollständig auflösen. Der pH-Wert bleibt ab dem 4. Tag der Synthese konstant und liegt bei einem Wert von 13. Als Ursache für das Auflösen der Nadeln kann die Abnahme der Calciumionenkonzentration in der Lösung herangezogen werden, da ab dem 4. Tag der Synthese am oberen Becherrand des Becherglases mit gesättigter Calciumchlorid-Lösung Calciumhydroxidkristalle wachsen. Um die entstandenen Calciumchloridhydroxidhydratnadeln zu analysieren wird der Ansatz am 12. Synthesetag abgebrochen und die Nadeln aus dem Calciumchloridbecherglas mit einer Pinzette entfernt. Anschließend werden die Nadeln mit destilliertem Wasser gereinigt und an der Atmosphäre getrocknet.

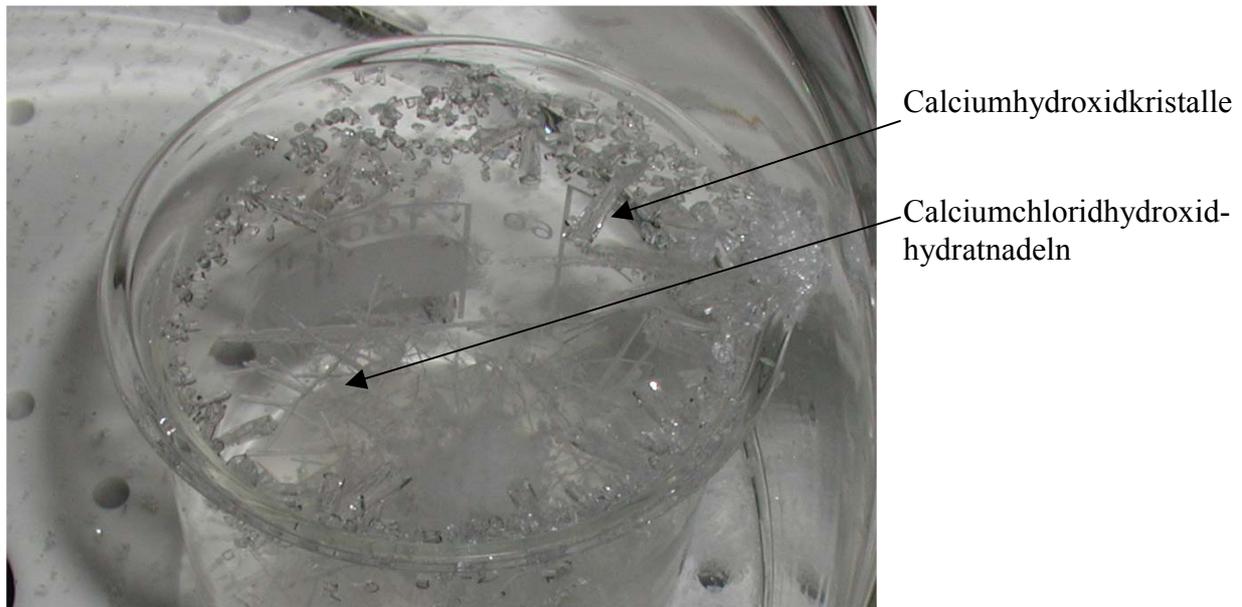


Abbildung 4.1.1: Calciumhydroxidsynthese mit Calciumchloridhydroxidhydratbildung nach 11 Tagen

4.2 Analyse der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln

4.2.1 Elementaranalyse

Die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln wurden mit Hilfe des EDX-Detektors (Hersteller Fa. EDAX) am Rasterelektronenmikroskop halbquantitativ auf ihren Elementgehalt untersucht. Hierzu werden die Nadeln mit Leit-C-Tabs auf einen Elektronenmikroskopie-Objektträger geklebt und mit Gold unter Vakuum besputtert.

EDX ist ein klassisches Verfahren, das zur Analyse der oberflächennahen Bereiche von Festkörpern oder zur Charakterisierung von dünnen Schichten eingesetzt wird. Die Informationstiefe des Verfahrens liegt dabei wesentlich höher als bei den elektronen- und massenspektrometrischen Verfahren. Bei diesem Verfahren emittiert die zu untersuchende Probe, welche mit energiereichen Primärelektronen bestrahlt wird, charakteristische Röntgenstrahlung. Die Primärelektronen stoßen Elektronen aus kernnahen Schalen der Probenatome heraus. In die entstandenen Lücken fallen Elektronen aus weiter vom Atomkern entfernt liegenden Elektronenschalen. Die Energiedifferenz zwischen den beiden hierbei beteiligten Elektronenschalen kann als Konkurrenzprozess zur Augerionisation auch als Röntgenstrahlung emittiert werden. Sie ist für jedes Element charakteristisch. Die Auswertung der im Röntgenspektrum enthaltenen Spektrallinien erlaubt es, die Elementzusammensetzung der Probe zu identifizieren und über die Intensität auch zu

quantifizieren. Hierzu wird die Röntgenstrahlung hinsichtlich ihrer Energie analysiert und die jeweilige Intensität der Spektrallinien gemessen. Durch die Rasterung eines fein fokussierten Primärelektronenstrahls kann die Elementverteilung auf der Probenoberfläche mit hoher Ortsauflösung abgebildet werden.

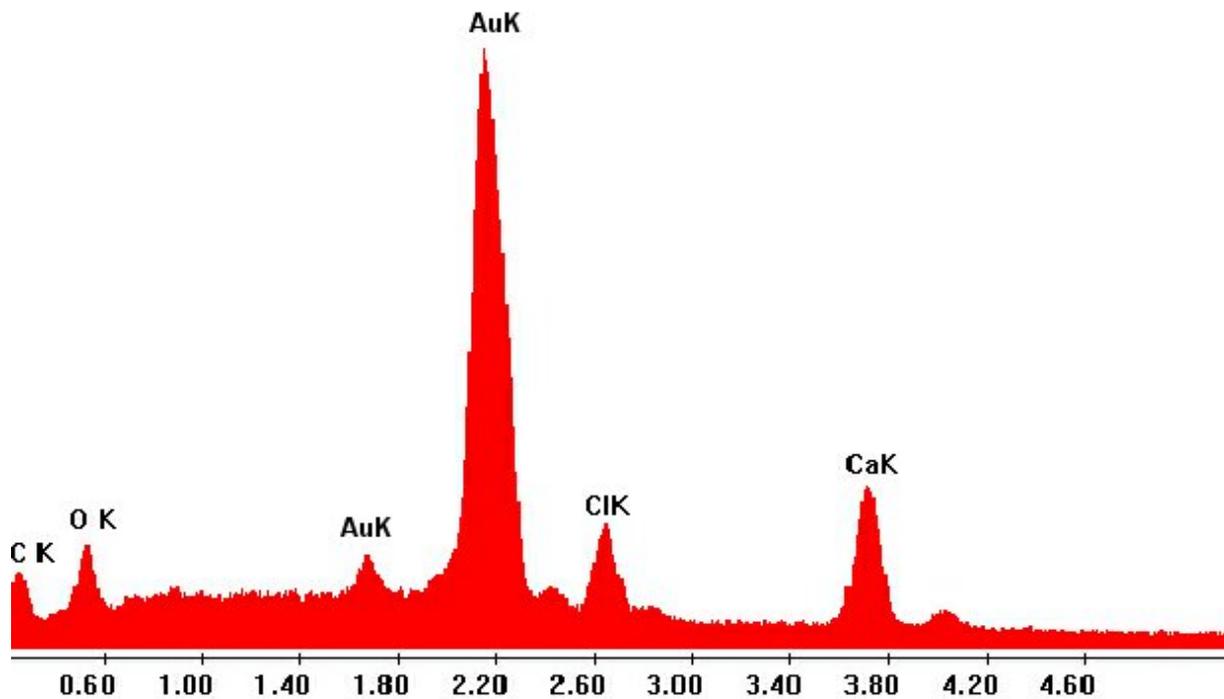


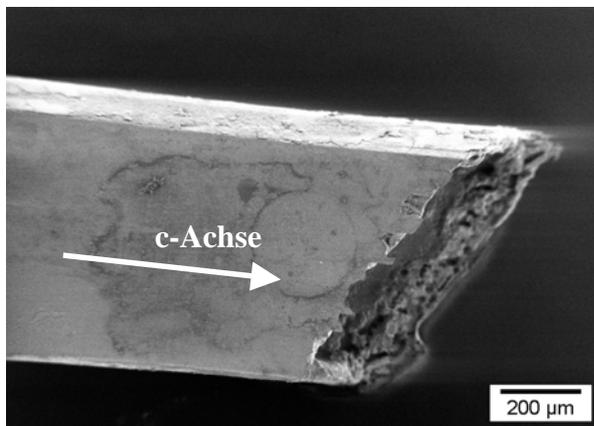
Abbildung 4.2.1.1: EDX-Spektrum einer Calciumchloridhydroxidhydratnadel

Aus dem halbquantitativen EDX-Spektrum einer Calciumchloridhydroxidhydratnadel kann gelesen werden, dass sie aus den Elementen Calcium, Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff aufgebaut sind. Der intensive Peak sowie die beiden ihn umgebenden sind dem Gold zuzuordnen mit dem die Probe zur Analyse am Rasterelektronenmikroskop besputtert wurde. Die Analyse wurde umgerechnet und weitere Messungen an drei unterschiedlichen Nadeln durchgeführt. Als Ergebnis wurde der folgende Elementgehalt ermittelt. Für Calcium wurden 55 %, für Chlor 18 % und für Sauerstoff 27 % errechnet.

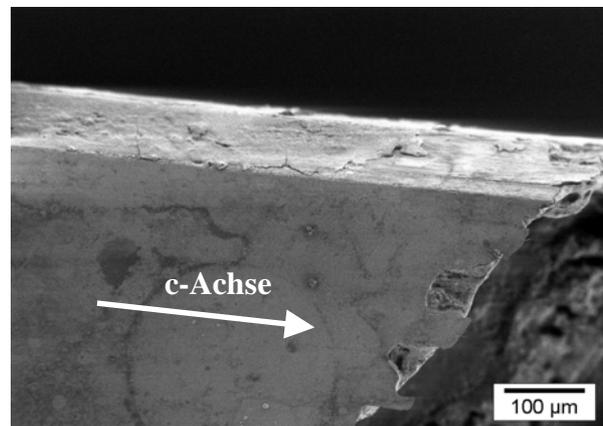
4.2.2 REM-Aufnahmen an Calciumchloridhydroxidhydratnadeln

Am Raster-Elektronenmikroskop (REM) tastet ein fein gebündelter Primär-Elektronenstrahl die Oberfläche der Probe zeilenweise ab. An jedem Auftreffpunkt des Strahls werden unterschiedliche Signale erzeugt, die von Detektoren erfasst, elektronisch weiterverarbeitet und auf dem Monitor zu einem Bild der abgerasterten Probenoberfläche zusammengesetzt werden. Die Sekundärelektronenabbildung enthält im wesentlichen morphologische und topographische Aussagen der untersuchten Probenbereiche. Damit können Probenstrukturen oder Formen einzelner Bestandteile bis in die Details untersucht werden. Das hierfür verwendete Gerät ist ein Gemini 1530 der Fa. Leo.

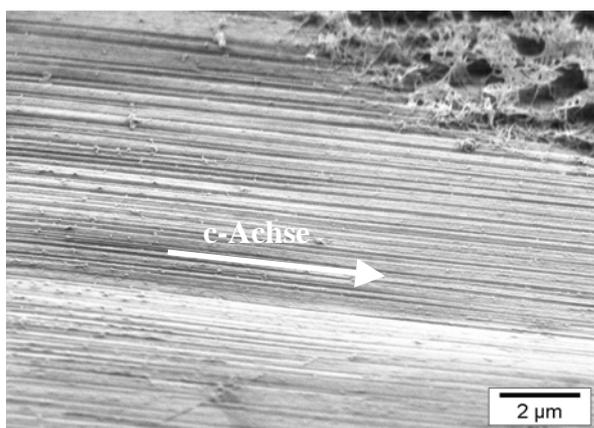
Für die Aufnahmen am REM wurden die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln mit Hilfe eines Kohlenstoffklebestreifens (Leit-C-Tab) auf dem REM-Objektträger befestigt.



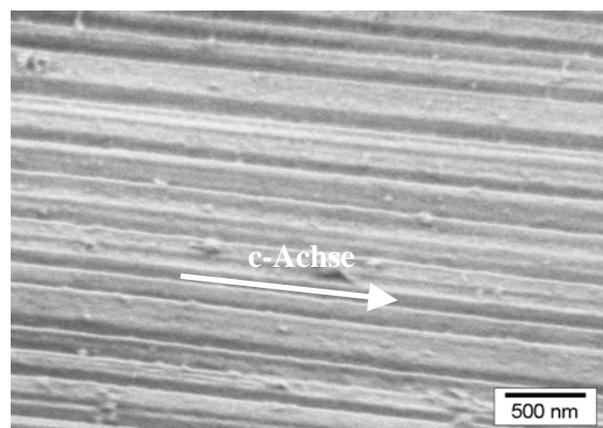
Aufnahme 4.2.2.1



Aufnahme 4.2.2.2



Aufnahme 4.2.2.3



Aufnahme 4.2.2.4

In den Aufnahmen 4.2.2.1 - 4 ist eine Calciumchloridhydroxidhydratnadel aus einer Synthese ohne Polymerzusatz zu sehen. In den Aufnahmen 4.2.2.1 und 4.2.2.2 ist zu erkennen, dass die Nadel am oberen Ende eine trichterförmige Einbuchtung aufweist, sie innen jedoch nicht hohl

ist. Die Nadeln sind parallel der kristallographischen c-Achse sehr gut spaltbar, was in den Aufnahmen 4.2.2.3 und 4.2.2.4 zu erkennen ist.

Die Nadeln erreichen eine Länge von ca. 3 cm bis zum 12. Tag der Synthese, bevor sie sich wieder vollständig auflösen. Die Breite beträgt nur maximal 3 mm und die Dicke 1 mm.

4.2.3 Strukturbestimmung über Röntgenbeugungsanalyse

Die Röntgenbeugungsanalyse wurde an einer einzelnen Nadel durchgeführt, die in einem SiO_2 -Kapillarrohr als Probenhalterung fixiert worden war. Das SiO_2 -Kapillarrohr dreht sich während der Messung und die Detektion findet über einen Bereich von 120° 2-Theta mittels eines OED-Detektors (ortsempfindlicher Detektor) statt. Aufgrund des Messbereichs von 120° 2-Theta ist keine Schrittweitereinstellung erforderlich. Als Monochromator liegt ein Germanium-Einkristall vor und es wird Cu K_α -Strahlung verwendet ($1,5406 \text{ \AA}$).

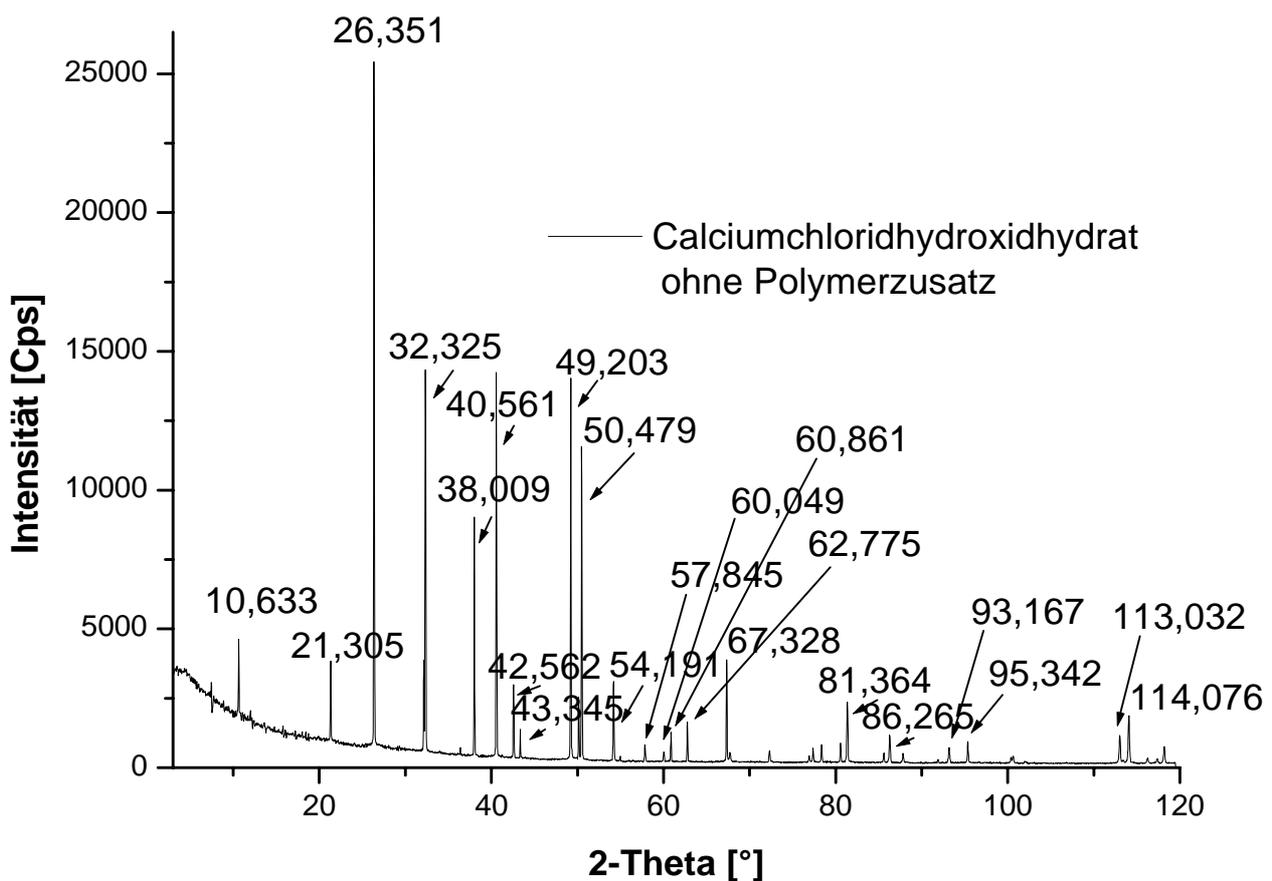


Abbildung 4.2.3.1: Röntgendiffraktogramm einer einzelnen Calciumchloridhydroxidhydratnadel mit den zugehörigen 2-Theta-Werten [°]

In dem in Abbildung 4.2.3.1 dargestellten Röntgendiffraktogramm ist zu erkennen, dass es sich bei den Nadeln um eine kristalline Mineralphase handelt. Die Reflexe sind keiner bisher bekannten Mineralphase zuzuordnen. Auch bei Röntgenbeugungsanalysen von Calciumchloridhydroxidhydratnadeln die sich in Anwesenheit von Polymer in den Calciumhydroxidsynthesen bildeten, wurden die identischen Reflexe erhalten.

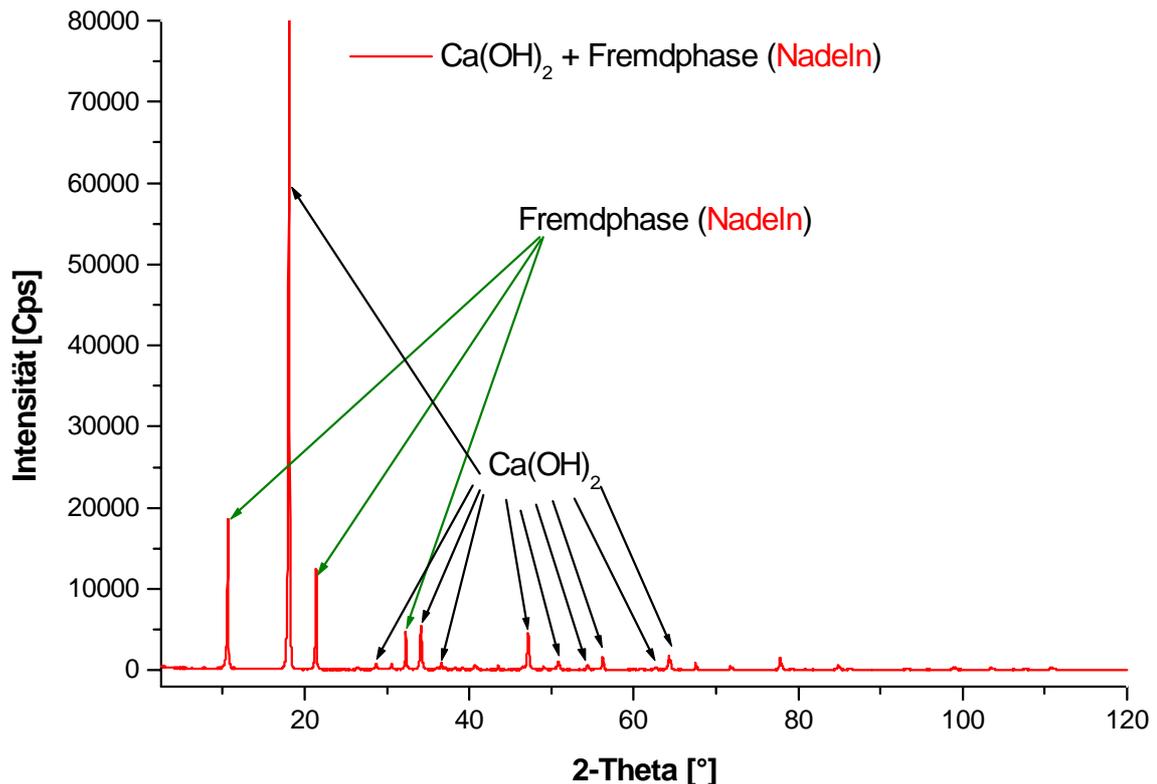


Abbildung 4.2.3.2: Röntgendiffraktogramm von Calciumchloridhydroxidhydratnadeln auf Aluminium-Probensträger

Die Messung erfolgte an einem Röntgendiffraktometer der Fa. Siemens. Dieses Gerät ist vom Typ Kristalloflex und arbeitet nach dem Bragg-Brentano-Prinzip unter Verwendung von $Cu K_{\alpha}$ -Strahlung (1,5406 Å). Die Schrittweite während der Messung beträgt $0,02^{\circ}$ 2-Theta.

Für die in Abbildung 4.2.3.2 dargestellte Röntgenbeugungsanalyse wurde eine Probe auf einem Aluminiumprobensträger präpariert und dabei im voraus versucht, die Nadeln von den Calciumhydroxidkristallen zu trennen. Dies stellt sich jedoch sehr schwierig dar, da Reste von Calciumhydroxid an der Nadeloberfläche hängen bleiben. Die Probe wurde anschließend in einem Achatmörser gemahlen, um ein Kristallpulver von $< 63 \mu m$ Korndurchmesser zu erhalten, welches mit Hilfe eines Siebes abgetrennt wurde. Danach wurde das Pulver mit einer

Glasplatte auf den Objektträger aufgestrichen, um eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten, was für die gewählte Röntgenbeugungstechnik erforderlich ist. Die Calciumhydroxidkristalle neigen jedoch sehr dazu sich in einer Vorzugsrichtung anzuordnen. Sie weisen darüber hinaus eine höhere Symmetrie auf, was sich dadurch im Diffraktogramm bemerkbar macht, dass sie trotz geringeren Anteils als Übergewichtig erscheinen. Die Intensitätsverhältnisse der Calciumhydroxidreflexe stimmen daher nicht mit den Literaturwerten überein, da sich, wie zuvor beschrieben, bestimmte Kristallflächen bevorzugt in Beugungsstellung befinden.

Die Reflexe von Calciumhydroxid sind alle klar zu identifizieren. Jedoch tauchen auch weitere Reflexe auf, die mit Hilfe von JCPDS-Dateien und dem automatischen Auswerteprogramm des Röntgendiffraktometers keiner bekannten Mineralphase zuzuordnen sind. Auch bei Messungen an Material, das aus verschiedenen Experimenten gewonnen worden war, erscheinen diese Reflexe immer dann, wenn Calciumchloridhydroxidhydratnadeln anwesend sind. Zur näheren Untersuchung der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln wurden zur Bestimmung der Elementarzelle Analysen an einem Einkristalldiffraktometer (Abschnitt 4.2.5) vorgenommen.

4.2.4 NMR-Analyse

Für die Festkörper-NMR-Analyse wurden einzelne Nadeln herangezogen. Sie wurden in die kommerziell erhältlichen Probenrotoren gegeben und analysiert. Die Messung erfolgte an einem 500 MHz Festkörper-NMR der Fa. Bruker. Die Grundlagen hierzu sind in Abschnitt 3.3.8 beschrieben.

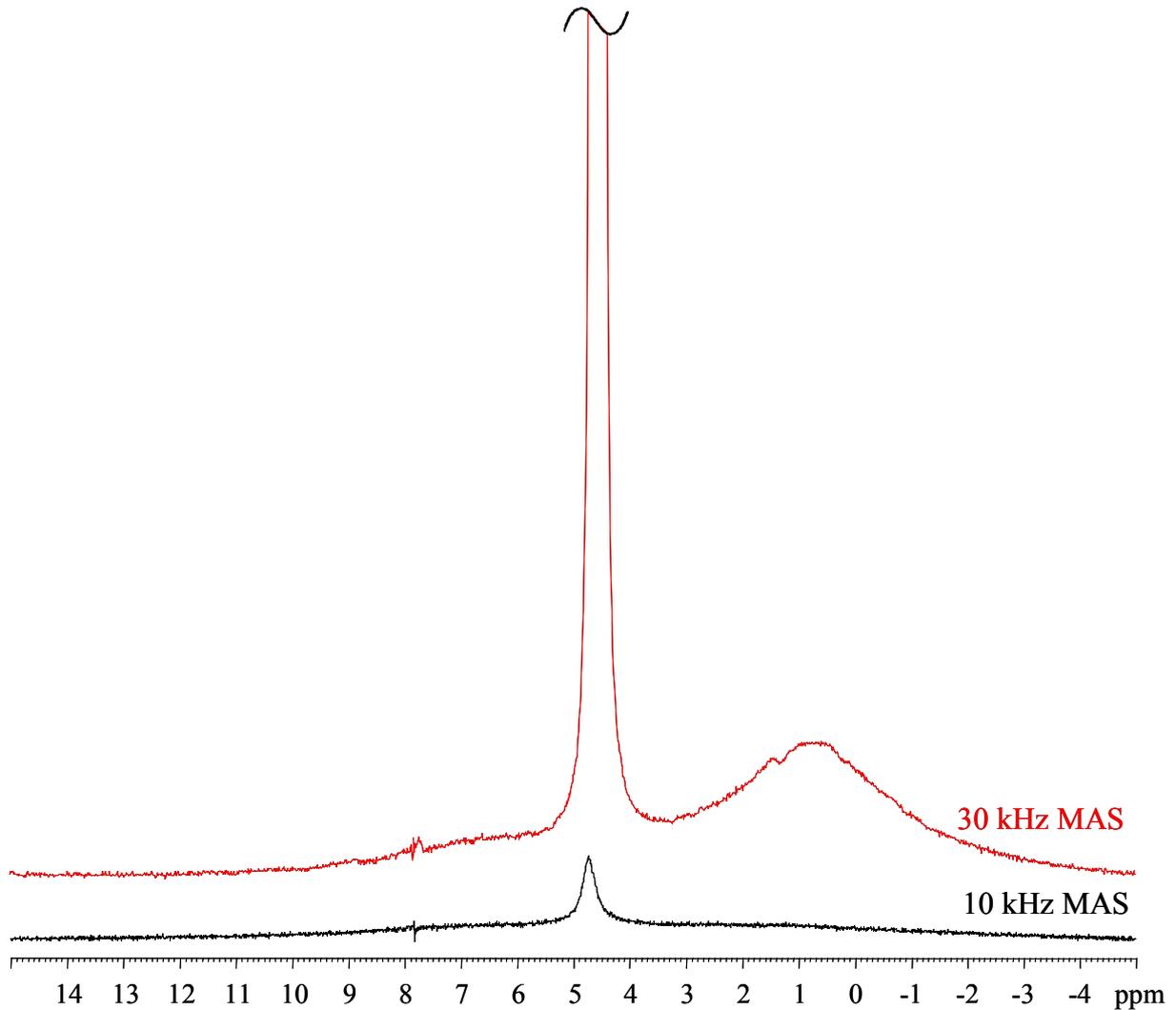


Abbildung 4.2.4.1: ^1H -NMR-Spektrum von Calciumchloridhydroxidhydratnadeln ohne Polymerzusatz bei 30 kHz und 10 kHz

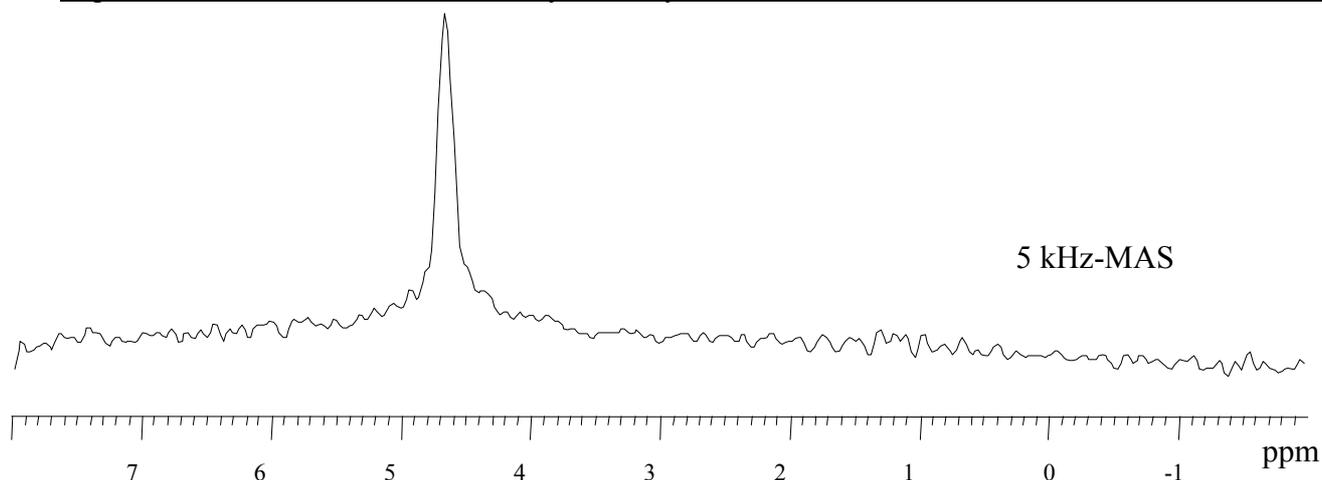


Abbildung 4.2.4.2: ^1H -NMR-Spektrum von Calciumchloridhydroxidhydratnadeln ohne Polymerzusatz bei 5 kHz

In dem in Abbildung 4.2.4.1 dargestellten ^1H -NMR-Spektrum der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln ist ein Peak (1,2 ppm) zu sehen, der den OH -Gruppen zugeordnet werden kann. Er ist recht breit, was auf eine feste Bindung im Kristallgitter hinweist. Links daneben befindet sich ein Signal (4,7 ppm), das auf frei drehbares H_2O hinweist. Es kann daraus geschlossen werden, dass das H_2O im Kristallgitter bei 30 kHz nicht stark gebunden ist, sondern frei drehbar vorliegt. Dies ist in dem darauf folgenden ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 4.2.4.2) zu sehen, das bei 5 kHz aufgenommen wurde. Hier reicht die Anregungsfrequenz noch nicht aus, um die Wassermoleküle in dieser Schicht frei zu drehen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich das Kristallwasser in einer Art Zwischenschicht im Kristallgitter befindet und dort nicht fest gebunden ist, da es bei der 30 kHz-Messung frei drehbar vorliegt, was aus dem schmalen und hohen Signal zu schließen ist. Die Nadeln wurden vor der Analyse im Vakuumschrank getrocknet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass kein Wasser mehr an der Nadeloberfläche vorhanden war, was die Messung beeinträchtigt hätte. Da es sich um kein hohes Vakuum handelte, kann eine partielle Entwässerung der Kristalle ausgeschlossen werden.

Bei ^1H -NMR-Messungen an Calciumchloridhydroxidhydratnadeln, die sich in Anwesenheit von Polymerzusatz in der Calciumhydroxidsynthese bildeten ist kein Peak zu sehen, der darauf schließen lässt, dass das zugegebene Polymer in den Calciumchloridhydroxidhydratnadeln eingebaut ist. In diesem Fall wurden Nadeln untersucht, bei deren Synthese das Blockcopolymer EA 3007 (Goldschmidt AG) anwesend war. In dem ^1H -NMR-Spektrum war kein PEO-Peak (3,58 ppm) zu sehen. Auch morphologisch sind bei den Nadeln keine Veränderungen festzustellen.

4.2.5 Struktur der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln

Um den kristallographischen Aufbau der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln zu bestimmen, wurde aus einer Nadel mit Hilfe eines Skalpells ein ca. 100 μm langes Stück unter einem Lichtmikroskop parallel zu der c -Achse herausgetrennt. Die nahezu perfekte Spaltbarkeit der Nadeln entlang der c -Achse ist hierbei von Nutzen. Diese Probe wurde mit Hilfe eines Einkristalldiffraktometers analysiert. Die computergestützte Auswertung der Messung lieferte die Koordinaten aller Atome in der Elementarzelle, sowie die Temperaturfaktoren. Bei dem zur Strukturaufklärung verwendeten Vierkreis Einkristalldiffraktometer handelt es sich um ein Gerät der Fa. Bruker-AXS mit der Bezeichnung Kappa CCD. Als Detektor wird ein OED-Detektor verwendet und die Messung erfolgt mit graphitmonochromatisierter $Mo\ K\alpha$ -Strahlung.

Das Kristallsystem der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln ist orthorhombisch und die Raumgruppe lautet $C\ c\ m\ b$. Für die Elementarzelle gelten folgende Größen: $a = 14.7222\ \text{\AA}$

$$b = 16.5460\ \text{\AA}$$

$$c = 8.2122\ \text{\AA}$$

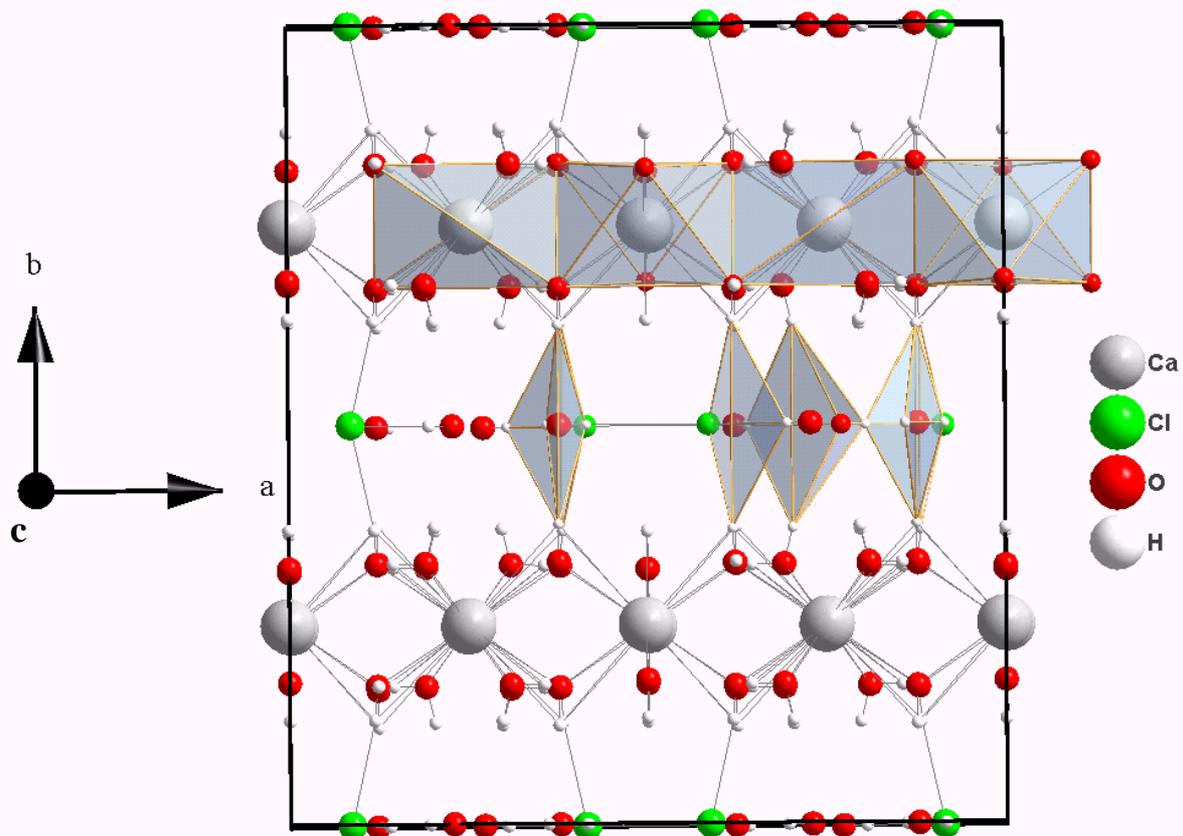


Abbildung 4.2.5.2: Calciumchloridhydroxidhydratstruktur in $[110]$ -Projektion mit Koordinationspolyedern

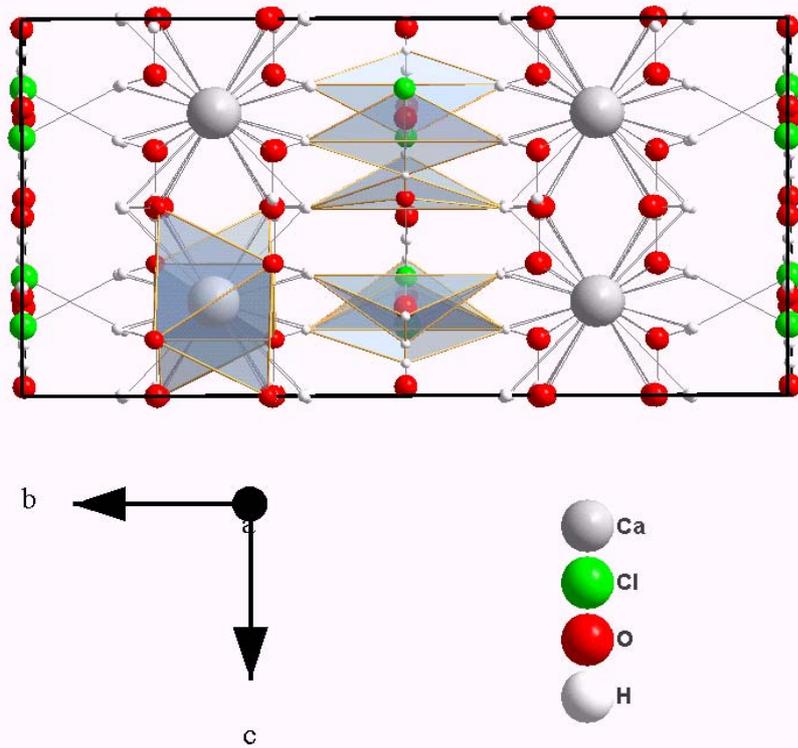


Abbildung 4.2.5.2: Calciumchloridhydroxidhydratstruktur in [011]-Projektion mit Koordinationspolyedern

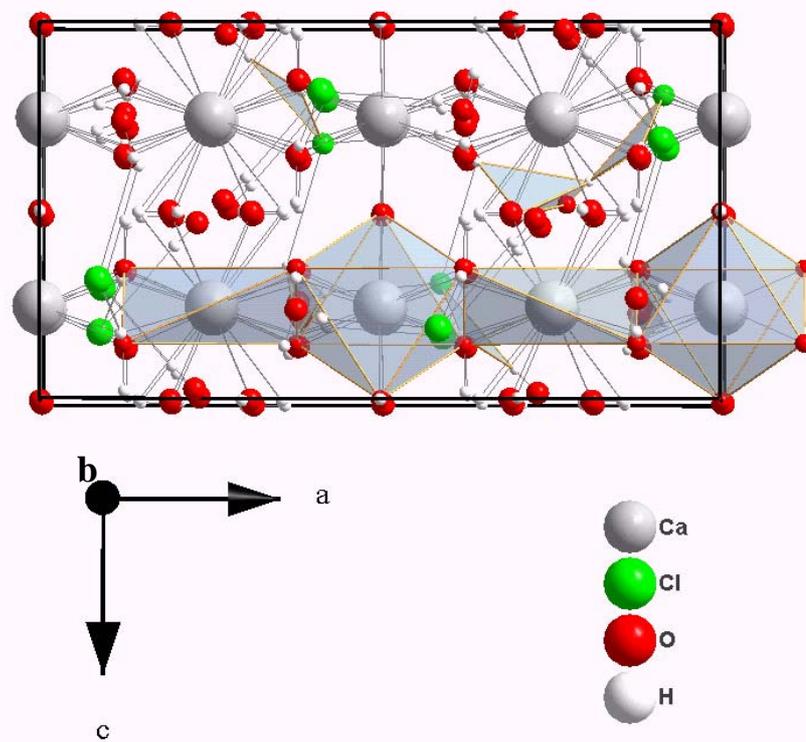


Abbildung 4.2.5.3: Calciumchloridhydroxidhydratstruktur in [101]-Projektion mit Koordinationspolyedern

Aus der Abbildung 4.2.5.1, in der die Kristallstruktur in [110]-Projektion dargestellt ist, ist ersichtlich, dass eine sehr gute Spaltbarkeit der Nadeln parallel zu der ac-Ebene vorliegen muss, da die Calciumatome über das zwischen den Calciumebenen befindliche Wasser und Chlor miteinander verbunden sind, woraus sich keine starke Bindung ergibt. In Abbildung 4.2.5.2 ist eine [011]-Projektion abgebildet, aus der zu schließen ist, dass die Spaltbarkeit in der ab-Ebene verhältnismäßig schlecht ausgeprägt ist, da sie senkrecht zu der Ebene mit den Calciumatomen liegt. Bei Abbildung 4.2.5.3 ist die [101]-Projektion der Nadelstruktur dargestellt, woraus ersichtlich ist, dass in der ab-Ebene abwechselnd oktaedrisch und tetraedrisch gebundene Calciumatome vorliegen. Die oktaedrisch gebundenen Calciumatome werden somit über ein tetraedrisch gebundenes Calciumatom mit dem nächsten oktaedrisch gebundenen Calciumatom verknüpft. Aus der in den verschiedenen Projektionen aufgezeigten Struktur ist zu vermuten, dass sie aufgrund der Zwischenschicht aus Wasser und Chlor in der ac-Ebene, an der Atmosphäre nicht lange stabil bleibt, da sich mit der Reaktion des Kohlendioxids der Atmosphäre und des Calciums eine neue Mineralphase wie Calciumcarbonat (Calcit) bilden könnte. Dies wurde anhand einer Calciumchloridhydroxidhydratnadel überprüft, die nach der Synthese 8 Wochen an der Atmosphäre gelagert wurde und danach mit dem Einkristalldiffraktometer daraufhin analysiert wurde, ob eine Veränderung der Struktur stattgefunden hat. Das Ergebnis dieser Untersuchung entsprach nicht mehr der Calciumchloridhydroxidhydratstruktur. Auch äußerlich hatte die Nadel ihr Aussehen verändert, sie war nicht mehr nahezu transparent, sondern hatte eine weiße Farbe angenommen.

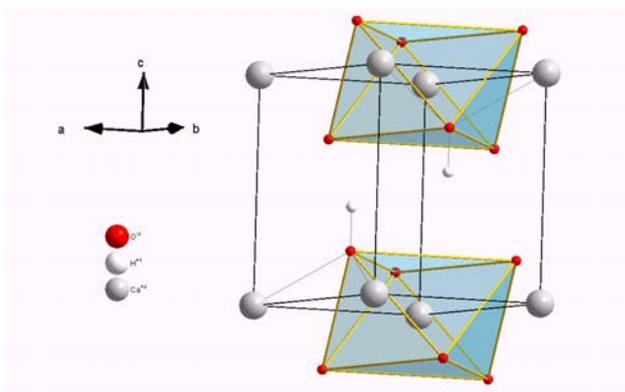
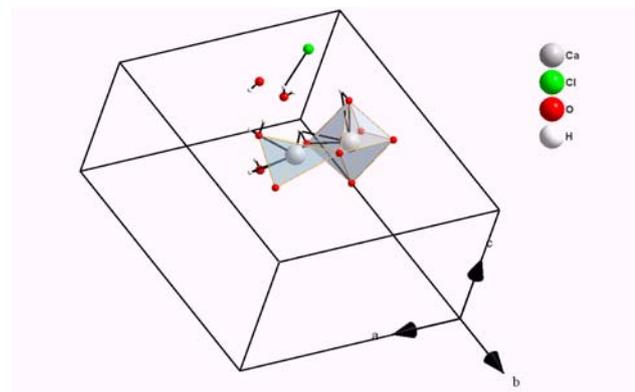
Abbildung 4.2.5.4: Elementarzelle von $Ca(OH)_2$ 

Abbildung 4.2.5.5: Elementarzelle von

Calciumchlorid-
hydroxidhydratnadeln

In den Abbildungen 4.2.5.4 und 4.2.5.5 sind die Elementarzellen von Calciumhydroxid und Calciumhydroxidhydratnadeln verglichen. Es ist ersichtlich, dass sich bei den Calciumhydroxidhydratnadeln senkrecht zur c-Achse elementares Wasser in der Zwischenschicht befindet, das bei der Namensgebung Berücksichtigung findet. Zusätzlich sind die Koordinationspolyeder eingefügt.

4.2.6 Bestimmung der Zerfallsprodukte der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln nach 8-wöchiger Lagerung an der Atmosphäre

Zur Analyse der Zerfallsprodukte der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln wurden die Nadeln nach 8-wöchiger Lagerung an der Atmosphäre in einem Achatmörser zerkleinert und mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die Probe wurde hierzu auf einen runden Quarzglas-Proben­träger mit einem Zentimeter Durchmesser präpariert und mit einem Glasplättchen geglättet. Die Messung selbst erfolgte an einem Röntgendiffraktometer der Fa. Seifert vom Typ XRD 3000, das nach dem Bragg-Brentano-Prinzip arbeitet und $Cu\ K_{\alpha}$ -Strahlung nutzt. Diese wird über einen Germaniumekristall monochromatisiert und die Schrittweite beträgt $0,03^{\circ}$ 2-Theta. Die Messzeit pro Schritt wurde auf 3 Sekunden eingestellt. Als Detektor wird ein ortsempfindlicher Detektor eingesetzt.

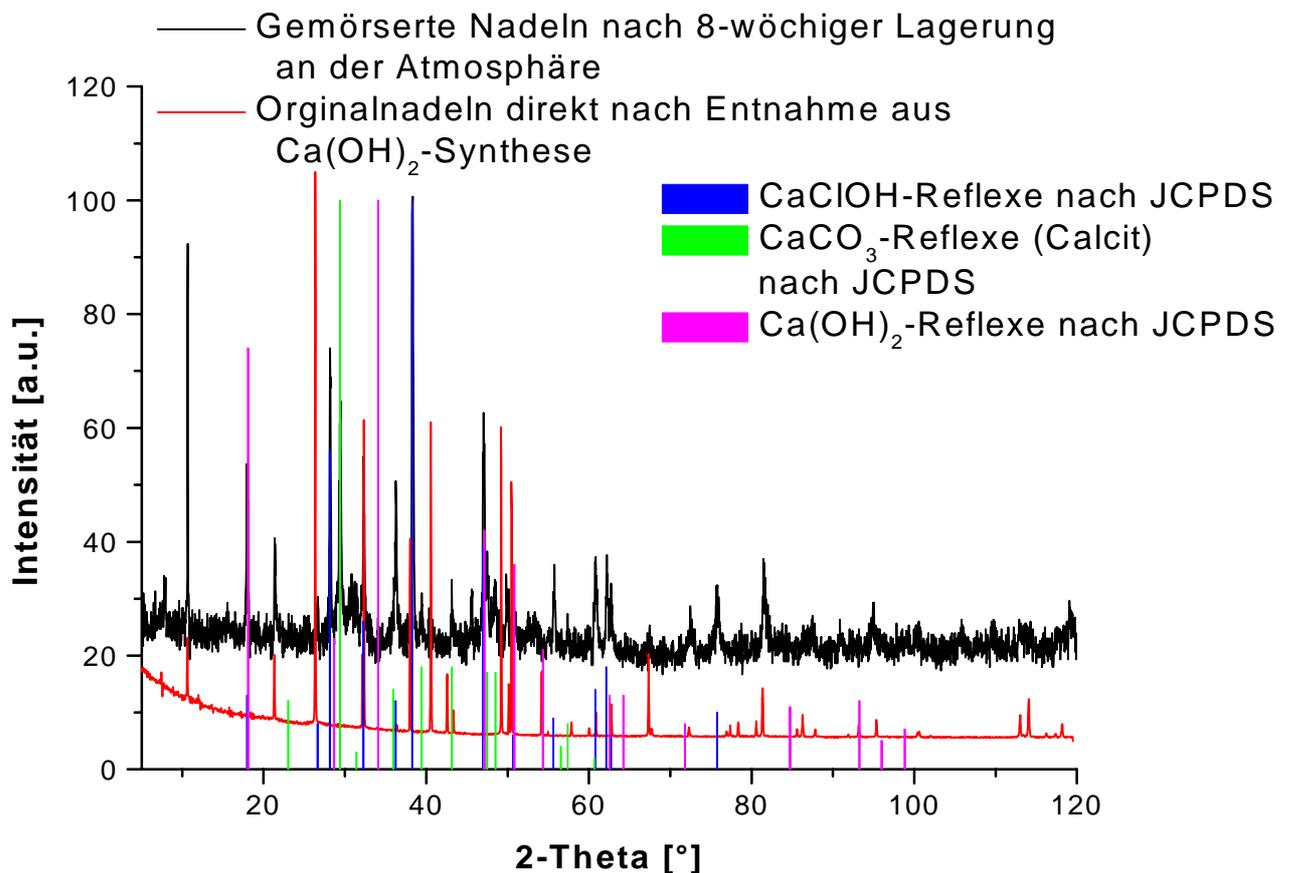


Abbildung 4.2.6.1: Röntgenbeugungsdiffraktogramm der Calciumchloridhydroxidhydratnadeln direkt nach der Synthese im Vergleich mit Calciumchloridhydroxidhydrat nach 8-wöchiger Lagerung an der Atmosphäre

Aus dem in Abbildung 4.2.6.1 dargestellten Röntgendiffraktogramm ist zu entnehmen, dass die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln bei längerer Lagerung an der Atmosphäre in mehrere neue Mineralphasen zerfallen. Das Röntgendiffraktogramm wurde mit dem am Diffraktometer verfügbaren „Match and Search“-Programm ausgewertet und die betreffenden Phasen den Diffraktogrammen automatisch zugeordnet. Die Phasenneubildung ist zum einen auf eine mögliche Reaktion der Calciumoxidebenen mit dem Kohlendioxid der Luft zurückzuführen, zum anderen auf die Instabilität der Nadeln entlang der *ac*-Ebene, woraus die sehr gute Spaltbarkeit resultiert. Das tatsächlich eine Reaktion mit dem Kohlendioxid der Luft stattfindet ist an der Neubildung von Calciumcarbonat (Calcit) ersichtlich. Des Weiteren bildet sich eine bekannte Calciumchloridhydratphase und in geringeren Mengen Calciumhydroxid. Die Reflexe dieser drei Mineralphasen können nach den JCPDS-Dateien den neu entstandenen Phasen klar zugeordnet werden.

Zusammenfassung:

Bei den in der Calciumhydroxidsynthese entstandenen Nadeln handelt es sich um eine bisher nicht beschriebene Calciumchloridhydroxidhydratphase. Auch in einem Paper von *N. G. Dave* und *S. K. Chopra* (1966)^[65], die bei ihrer Calciumhydroxidsynthese aus wässriger Lösung mit den selben Ausgangslösungen, jedoch einem unterschiedlichen Versuchsaufbau arbeiteten, ist die Bildung einer Calciumchloridhydroxidhydratphase nicht beschrieben. Diese zerfällt bei längerer Lagerung an der Atmosphäre in Calciumcarbonat (Calcit), einer bekannten Calciumchloridhydratphase und zu geringen Mengen Calciumhydroxid. Die Calciumchloridhydroxidhydratnadeln weisen direkt nach der Entnahme aus der Synthese eine sehr gute Spaltbarkeit entlang der *c*-Achse auf, was aus einer im Kristallgitter befindlichen Zwischenschicht aus Wasser und Chloratomen resultiert, die keine hohen Bindungskräfte besitzt. Diese ist jedoch auch mit für den Zerfall der Nadeln verantwortlich, wenn sie längere Zeit an der Atmosphäre gelagert werden, da es zu einer Reaktion von Calciumoxid und Kohlendioxid zu Calciumcarbonat (Calcit) kommt.

5. Calciumsilicathydrat (CSH)

5.1 Synthese von Calciumsilicathydraten mittels Grenzflächenkristallisation

Die Synthese von Calciumsilicathydrat wurde in Anlehnung an eine Veröffentlichung von *E. Henderson* und *J. E. Bailey* (1988)^[76] durchgeführt. Es wurden ähnliche Ausgangslösungen verwendet, die Reaktion jedoch in einem unterschiedlichen Versuchsaufbau vorgenommen. Hierzu wurden 50 ml ges. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, die im Vakuum entgast wurde, in einem 200 ml Becherglas, welches sich in einem Exsikkator befindet, vorgelegt. Eingesetzte Additive wurden dieser 1. Schicht zugefügt. Über diese 1. Schicht wurde eine 2. Schicht aus 50 ml Hexan gegeben. Das Hexan wurde in zwei Schritten über die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung geschichtet. Im 1. Schritt wurden 37,5 ml (75 %) aufgefüllt. Den restlichen 12,5 ml wurde Tetraethoxysilan in verschiedenen Mengen zugefügt. Diese restlichen 12,5 ml wurden vorsichtig mit Hilfe eines Glasstabs und einer Pipette zu den schon über der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Schicht befindlichen 37,5 ml Hexan zugegeben, um Instabilitäten an der Zwischenschicht während der Zugabe zu minimieren. Der Exsikkator wurde über die gesamte Zeit des Experiments mit N_2 gespült, um eine Bildung von CaCO_3 (Calcit) in der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zu vermeiden. Wenige Stunden nach Beginn des Experiments bildet sich ein dünner hellgrauer Film mit aufgewachsenen Calciumsilicathydratinseln in der Grenzschicht zwischen der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und der Mischung aus Hexan mit Tetraethoxysilan. Die Experimente dauerten bis zu 30 Tage. Zur Entnahme von Proben wurde das Hexan im Vakuum bis auf einen geringen Rest abdestilliert. Mit Hilfe eines Spatels konnte ein Stück des an der Grenzfläche entstandenen Films auf einen mit Leit-C-Tabs (Fa. Plano) beklebten REM-Objektträger präpariert werden.

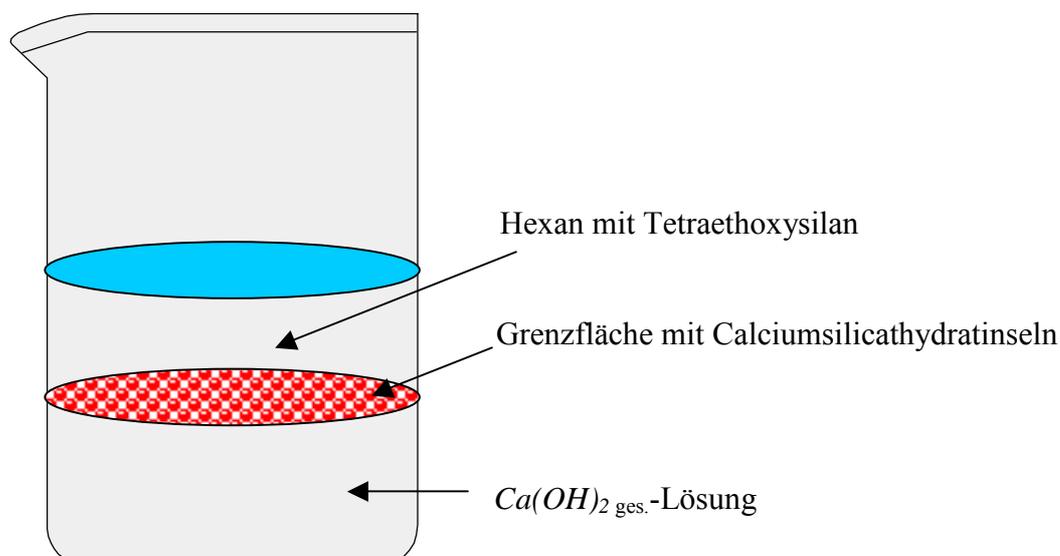


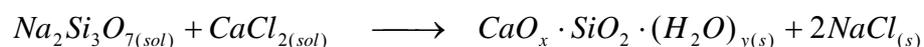
Abbildung 5.1.1: Synthese von Calciumsilicathydrat
über Grenzflächenreaktion

Die mit dieser Methode erhältlichen Calciumsilicathydrate hatten ein Ca/Si -Verhältnis. Es lag in den hier durchgeführten Versuchen bei 1,77 und 1,91, das durch die Zugabemenge von Tetraethoxysilan eingestellt werden konnte. Als Additiv wurde ausschließlich das Blockcopolymer EA 3007 in einer Konzentration von 125 ppm eingesetzt. Die entnommenen Proben wurden unter N_2 -Atmosphäre gelagert, um Calcit-Bildung zu unterdrücken. Die Probenmenge war jedoch trotz erfolgreichen Aufsammelns der nahezu gesamten Schicht des gewachsenen Calciumsilicathydrats zu gering, um nach den REM-Aufnahmen weitere Analysen durchführen zu können.

5.2 Synthese von Calciumsilicathydrat durch Fällungsreaktion

Diese Synthese von Calciumsilicathydrat wurde in Anlehnung an eine Veröffentlichung von H. Stade (1980)^[77] über eine Fällungsreaktion hergestellt. Hierzu wurden in einem 100 ml-Schlenkrohr 50 ml einer 0,2 m $CaCl_2$ -Lösung vorgelegt, die zuvor im Vakuum entgast worden war. In diese Lösung wurden mit Hilfe einer Pipette oder einer Einwegspritze die berechneten Mengen einer Natriumsilicatlösung zugegeben, um Ca/Si -Verhältnisse von 0,7, 0,9 und 1,5 einzustellen. Die Zugabezeit betrug für alle Ansätze 5 Sekunden sowie 30 Minuten. Die Zugabe über 30 Minuten erfolgte über einen automatischen Dosierer. Der pH-Wert lag nach der Zugabe der Natriumsilicatlösung bei 9,56. Als Reaktionsnebenprodukt fällt bei dieser Synthese $NaCl$ an, das beim anschließenden Waschen der Niederschläge zum größten Teil herausgelöst wird. Die Additive wurden der vorgelegten $CaCl_2$ -Lösung zugesetzt. Während der Zubereitung des Ansatzes wurde das Schlenkrohr mit N_2 gespült, um die Bildung von $CaCO_3$ (Calcit) zu unterbinden. Dann wurde das Schlenkrohr verschlossen und 24 Stunden auf einen Rütteltisch gelegt. Der pH-Wert lag nach der Behandlung auf dem Schütteltisch bei 9,17. Der pH-Wert liegt bei Zugabe der in dieser Arbeit verwendeten Additive bei den im Anhang C aufgeführten Werten. Anschließend wurden die Niederschläge in einer Zentrifuge 10 Minuten bei 4000 U/Min. abzentrifugiert und 2 Mal für 10 Minuten bei 4000 U/Min. mit H_2O_{MQ} gewaschen. Die Niederschläge wurden über 48 Stunden in einem Vakuumschrank bei niedrigem Vakuum getrocknet.

Die Reaktion findet nach der folgenden Reaktionsgleichung statt:



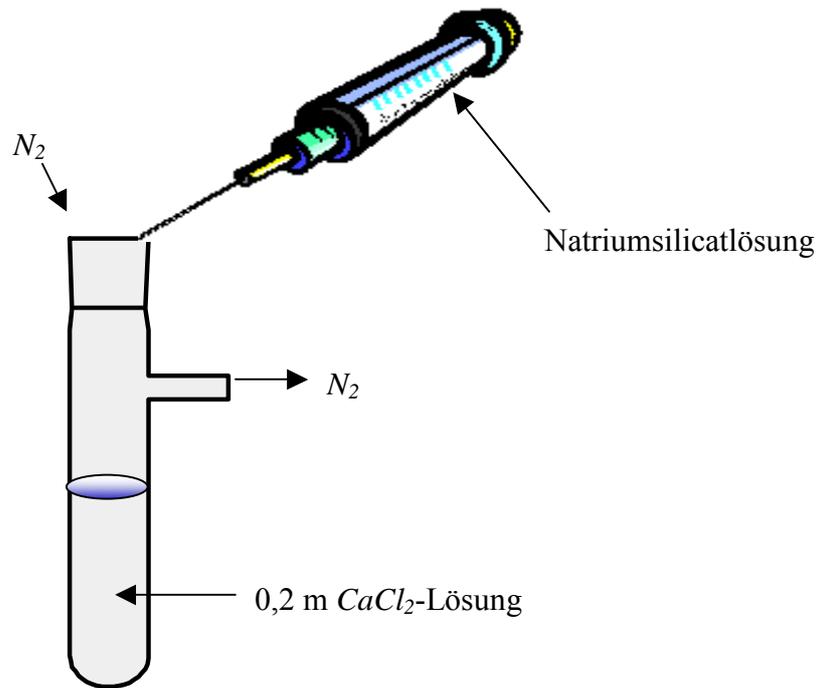


Abbildung 5.2.1: Synthese von Calciumsilicathydrat über Fällungsreaktion

5.3 Synthese von Calciumsilicathydrat über Hydrothermalreaktion

Diese Synthese von Calciumsilicathydrat wurde in Anlehnung an Veröffentlichungen von G. O. Assarsson (1957)^[78,80] und H. F. W. Taylor (1977)^[79,88] in einem Druckautoklaven durchgeführt (Abbildung 5.3.1). Hierzu wurde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in einem Muffelofen bei 1000°C über 4 Stunden unter permanenter *Ar*-Spülung gebrannt, um möglichst reines CaO zu erhalten. Als zweite Ausgangssubstanz diente hochdisperse pyrogene Kieselsäure. Diese beiden Ausgangssubstanzen wurden unter *Ar*-Spülung im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis von $\text{Ca}/\text{Si} = 0,8$ eingewogen. Durch das Arbeiten unter *Ar* als Schutzgas wird eine Bildung von CaCO_3 (Calcit) durch eine Carbonatisierung des CaO mit dem CO_2 der Atmosphäre unterbunden. Die in einen 300 ml Teflontiegel eingewogenen Ausgangssubstanzen wurden anschließend mit 150ml $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ übergossen und in den Autoklaven gegeben. Der pH-Wert beträgt zu diesem Zeitpunkt 12,62 und ändert sich auch bei Zugabe von Additiven nicht wesentlich. Der Autoklav wurde nun verschlossen und über einen Zeitraum von 14 Tagen bei einer Temperatur von 170°C gelagert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav nach der Abkühlung unter *Ar*-Spülung geöffnet. Die Syntheseprodukte wurden durch Abfiltrieren grob von der restlichen Lösung getrennt. Die Restlösung hatte einen pH-Wert von 10,23 bei der Blindprobe. Bei den Ansätzen mit Additiv lagen die pH-Werte meist darunter. Die Reaktionsprodukte wurden anschließend mehrmals mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ gewaschen. Die erhaltenen Calciumsilicathydratphasen wurden in einem Trockenschrank bei 30°C getrocknet,

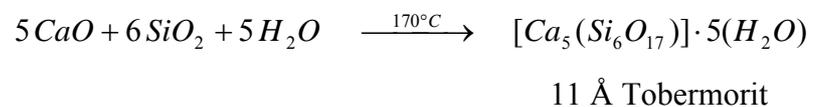
um eine Modifikation der Kristalle durch thermische Entwässerung auszuschließen. In der nachfolgenden Tabelle sind die pH-Werte vor Start und nach Beendigung der Ansätze aufgeführt.

Additiv	Additiv- konzentration [ppm]	pH-Wert Start	pH-Wert Ende
/	/	12,62	10,23
Blockcopolymer EA 3007	1000	12,58	9,99
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	1213	12,57	10,475
Oberflächenmodifizierter PS-Latex G1	535	12,57	9,03
Citronensäure	1000	12,59	7,88

Tabelle 5.3.1: pH-Werte der Hydrothermalansätze



In dem Autoklaven findet folgende Reaktion statt:



In dieser Reaktionsgleichung ist der Idealfall der Reaktion bei einem Ca/Si -Verhältnis von 0,8 angenommen. Es sollte die Phase 11 Å Tobermorit entstehen. Tatsächlich bilden sich noch die Calciumsilicathydratphasen Gyrolit ($[\text{Ca}_2(\text{Si}_3\text{O}_8)] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) und Xonotlit ($[\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{17})] \cdot (\text{OH})_2$). Mittels der qualitativen Röntgenbeugungsanalyse konnte jedoch Plombierit ($[\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{17})] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, 14 Å Tobermorit) als Hauptbestandteil identifiziert werden.

Abbildung 5.3.1: 300 ml Druckautoklav der Fa. Parr Instruments Company

5.4 Charakterisierung der Calciumsilicathydrate (CSH)

Das Ziel der REM-Untersuchung war es, die über die 3 zuvor dargestellten Synthesewege hergestellten Calciumsilicathydratphasen im Vergleich mit der jeweiligen Blindprobe auf eventuelle Unterschiede in der Morphologie der Kristallite zu prüfen, die durch Zufügung von Additiv entstanden sein könnten. Auch über Unterschiede in der Größenverteilung der einzelnen Partikel im Vergleich mit der Blindprobe ist mit dieser Analyseverfahren eine Aussage zu treffen. Weiteres Interesse wurde auf eventuell vorhandene Unterschiede in der Kristallstruktur der Proben bei Additivzugabe gelegt, was jedoch ausschließlich an den Kristalliten der Hydrothermalsynthese durchführbar war. Die Analysen wurden an dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Gerät durchgeführt und die Proben wurden identisch präpariert.

5.4.1 REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydraten aus der Grenzflächenkristallisation

Wie in Abschnitt 5.1 geschildert, wurde mit Hilfe eines Spatels ein Teil des an der Grenzfläche zwischen den unmischbaren Medien entstandenen dünnen Films aus dem Ansatz entnommen und auf den mit Leit-C-Tabs beklebten REM-Objektträger gestrichen. Eine Unterscheidung zwischen Ober- und Unterseite des Films war aufgrund des Aufwölbens und Zerbrechens der noch feuchten Probe bei der Abdunstung des Hexans im Vakuum nicht möglich. Da bei einer vorherigen Trocknung der Probe eine Umwandlung der vorliegenden Produkte durch das in der Atmosphäre vorhandene CO_2 zu erwarten war, konnte diese Präparationsart nicht umgangen werden.

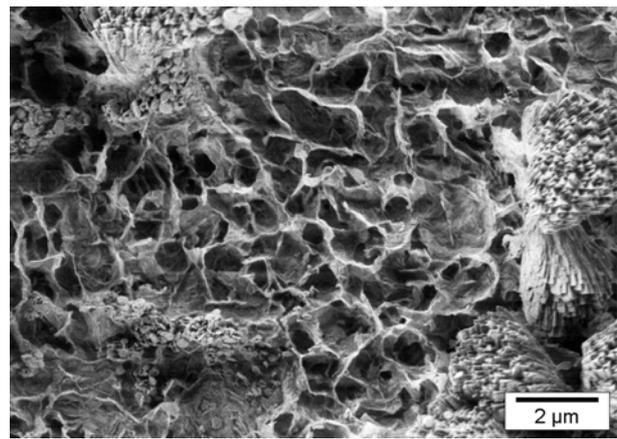
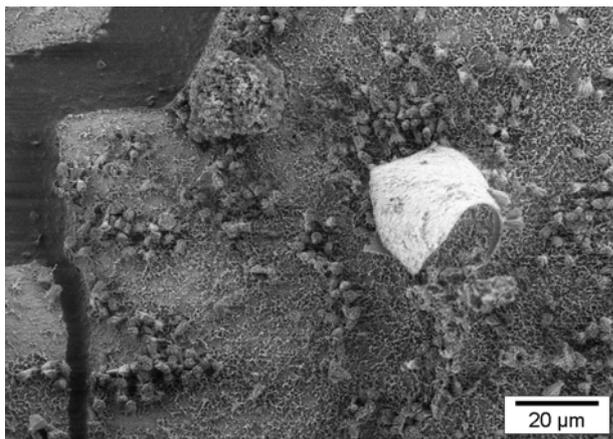


Abbildung 5.4.1.1: Calciumsilicathydratblindprobe

Abbildung 5.4.1.2: Calciumsilicathydratblindprobe

In den Abbildungen 5.4.1.1 – 5.4.1.2 sind REM-Aufnahmen der Calciumsilicathydratblindprobe zu sehen. Das Ca/Si -Verhältnis betrug bei diesem Ansatz 1,77 (es wurden 126,1 µl Tetraethoxysilan zum Hexan zugegeben). Die Reaktionszeit betrug 22 Tage. Es sind deutlich

die von *E. Henderson* und *J. E. Bailey* (1988)^[76] beschriebenen Inseln aus Calciumsilicathydrat zu erkennen. Bei den wabenartigen Gebilden um diese Inseln handelt es sich um einen Grundfilm aus Calciumhydroxid. Es ist weiter ein Aufrollen von Teilen der Probe aufgrund des Anlegens des erforderlichen REM-Vakuums zu beobachten, was die Aussage hinsichtlich der Filmober oder -unterseite erschwert. Die Calciumsilicathydratinselfen scheinen ein tulpenförmiges Wachstum von einem Startpunkt aus zu durchlaufen und weisen an den Seitenflächen ein facettenartiges Aussehen auf.

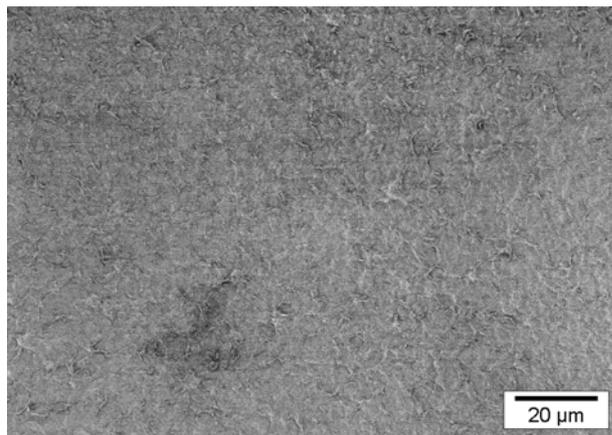


Abbildung 5.4.1.3: Calciumsilicathydrat mit 1250 ppm Blockcopolymer EA 3007

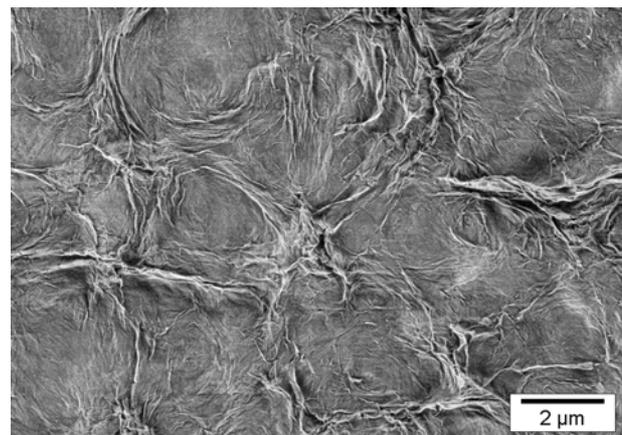


Abbildung 5.4.1.4: Calciumsilicathydrat mit 1250 ppm Blockcopolymer EA 3007

In den Abbildungen 5.4.1.3 – 5.4.1.4 sind REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydrat zu sehen, dessen Synthese über 22 Tage in Gegenwart von 1250 ppm des Blockcopolymer EA 3007 stattfand. Das Ca/Si -Verhältnis lag wie bei der Blindprobe bei 1,77. Im Vergleich zu der Blindprobe sind in den Aufnahmen wesentlich glattere Oberflächen des $Ca(OH)_2$ -Grundfilms zu sehen. Wabenartige Strukturen sind nicht zu erkennen. Es sind auch keine facettierte Kristalle von Calciumsilicathydrat zu beobachten. Es sind lediglich einzelne nicht genauer definierbare Strukturen zu sehen, bei denen es sich um die Calciumsilicathydratphase handeln könnte. Aufgrund der zu geringen Probenmenge konnte jedoch keine qualitative röntgenographische Phasenanalyse durchgeführt werden.

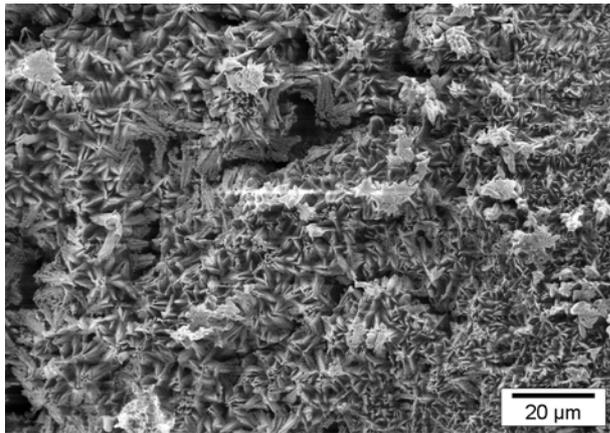


Abbildung 5.4.1.5: Calciumsilicathydratblindprobe

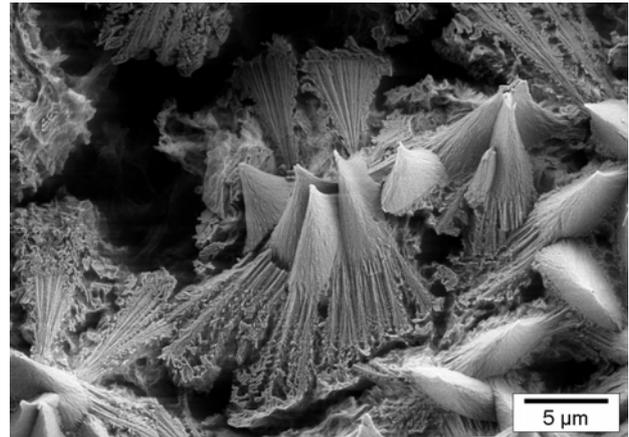


Abbildung 5.4.1.6: Calciumsilicathydratblindprobe

Die in den Abbildungen 5.4.1.5 und 5.4.1.6 gezeigten REM-Aufnahmen wurden von einer Calciumsilicathydratblindprobe gemacht, deren Ca/Si -Verhältnis bei 5 lag (die Zugabemenge an Tetraethoxysilan betrug 25,6 μ l). Die Reaktionszeit betrug 2 Stunden und es wurde eine 0,5 m $Ca(OH)_2$ -Lösung vorgelegt. Es sind die, wie von *E. Henderson* und *J. E. Bailey*^[76] beschrieben, inselförmigen Calciumsilicathydratkristalle zu erkennen. Auch hier ist ein tulpenförmiges Wachstum der Kristalle zu beobachten, wie es auch bei der Blindprobe mit dem Ca/Si -Verhältnis von 1,77 zu sehen war. Aufgrund der nicht zu vermeidenden Präparationsartefakte und der möglichen Carbonatisierung der Probensubstanz mit dem CO_2 der Atmosphäre wurden keine weiteren Untersuchungen mit Proben aus dieser Syntheseform angestellt.

5.4.2 REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydraten aus der Fällungssynthese

Das wie in Abschnitt 5.2 beschrieben hergestellte Calciumsilicathydrat wurde direkt nach der Trocknung im Vakuumschrank auf die mit Leit-C-Tabs beklebten REM-Objektträger präpariert. Es liegt in einer pulvrigen Form vor und wird mit Hilfe eines Spatels auf den Objektträger aufgestrichen, was keine Präparationsartefakte, wie sie bei der Präparation des feuchten Probenfilms aus der Grenzflächenkristallisation in 5.4.1 auftreten können, mit sich bringt. Des weiteren ist keine akute Carbonatisierung der Proben mit dem CO_2 der Atmosphäre zu befürchten, da kein $Ca(OH)_2$ bei der Synthese anwesend war. Durch das Anlegen des erforderlichen REM-Vakuums sind jedoch durch eine Gelabsonderung der Proben Modifikationen zu erwarten. Diese Trocknungsartefakte ließen sich nur durch eine ESEM-Untersuchung (Environmental Electron Scanning Microscope) ausschließen.

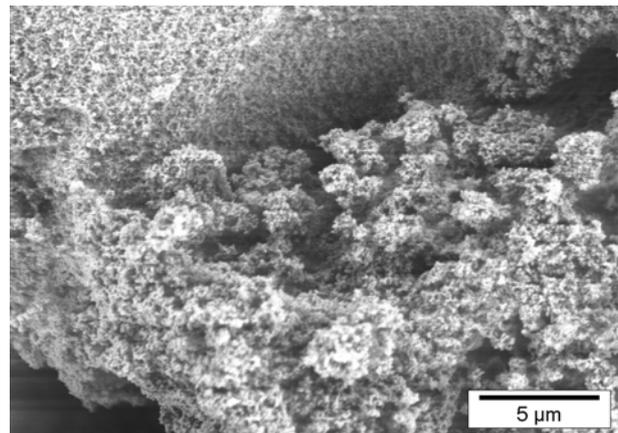
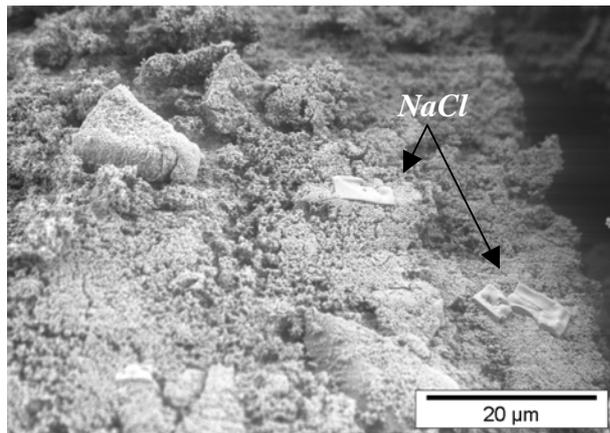


Abbildung 5.4.2.1: Calciumsilicathydratblindprobe $Ca/Si = 0,9$

Abbildung 5.4.2.2: Calciumsilicathydratblindprobe $Ca/Si = 0,9$

Die in den Abbildungen 5.4.2.1 und 5.4.2.2 gezeigten Aufnahmen der Calciumsilicathydratblindprobe war über Fällungssynthese hergestellt worden, bei der die Natriumsilicatlösung in 5 Sekunden zugegeben worden war. Das Ca/Si -Verhältnis betrug 0,9. In der Aufnahme 5.4.2.1 sind $NaCl$ -Kristalle zu sehen, die durch das Waschen mit H_2O_{MQ} beim Abzentrifugieren nicht vollständig entfernt werden konnten, was durch ihre angelöste Oberfläche angedeutet wird. Die Calciumsilicathydratkristalle liegen in einer blumenkohllartigen Form vor, wie sie aus Zementstein bekannt ist. Sie bilden keine Kristallite mit eindeutig indizierbaren Kristallflächen. In allen hergestellten Proben sind keine weiteren Mineralphasen zu beobachten.

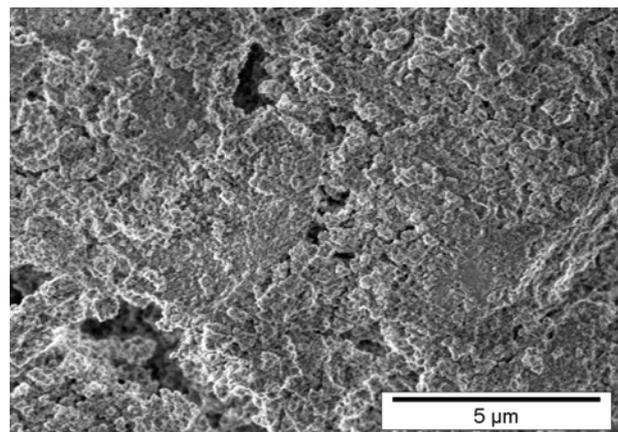
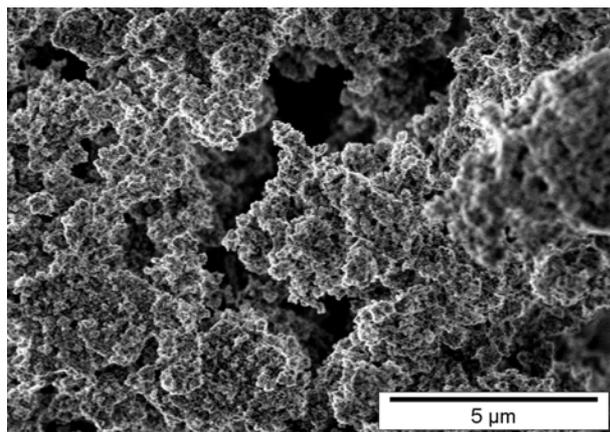


Abbildung 5.4.2.3: Calciumsilicathydratblindprobe $Ca/Si = 0,7$

Abbildung 5.4.2.4: Calciumsilicathydratblindprobe $Ca/Si = 1,5$

Die Abbildungen 5.4.2.3 und 5.4.2.4 sind von Calciumsilicathydratblindproben mit unterschiedlichen Ca/Si -Verhältnissen erhalten worden. Die Natriumsilicatlösung war in 5

Sekunden zugegeben worden. Es sind im Vergleich mit der Blindprobe, deren Ca/Si -Verhältnis auf 0,9 eingestellt worden war, keine wesentlichen Unterschiede zu sehen. Auch in diesen Proben sind teilweise angelöste $NaCl$ -Kristalle zu identifizieren.

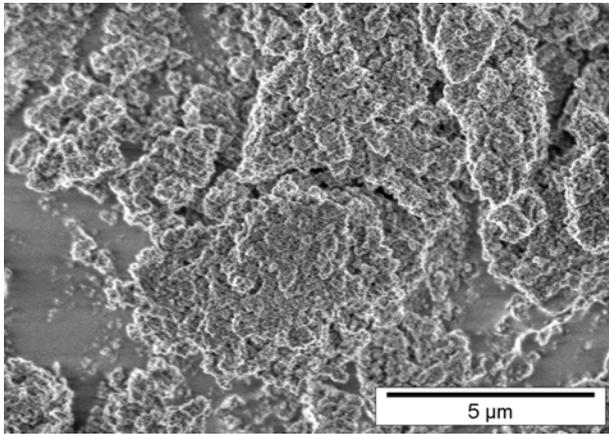


Abbildung 5.4.2.5: Calciumsilicathydratblindprobe $Ca/Si = 0,9$

In der Abbildung 5.4.2.5 ist eine Aufnahme von Calciumsilicathydrat mit einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 zu sehen. Die Zugabe der Natriumsilicatlösung erfolgte bei dieser Synthese über einen Zeitraum von 30 Minuten. Auch hier sind im Vergleich mit der Blindprobe, bei der die Zugabe in 5 Sekunden erfolgte, keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen. Ebenso sind in dieser Probe einzelne angelöste $NaCl$ -Kristalle zu beobachten. Die Calciumsilicathydrate zeigen ihre charakteristische blumenkohlartige Ausbildung.

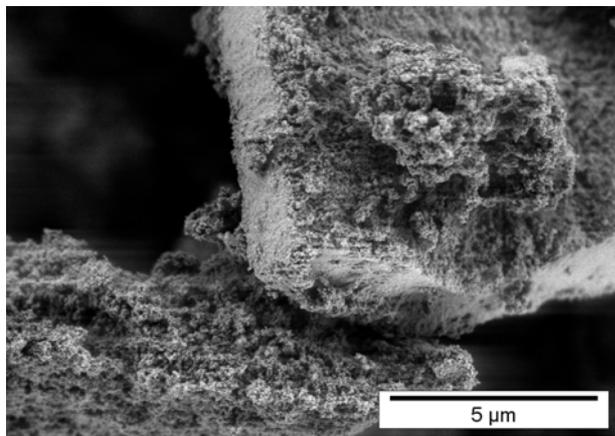


Abbildung 5.4.2.6: Calciumsilicathydrat mit 1880 ppm Blockcopolymer EA 3007

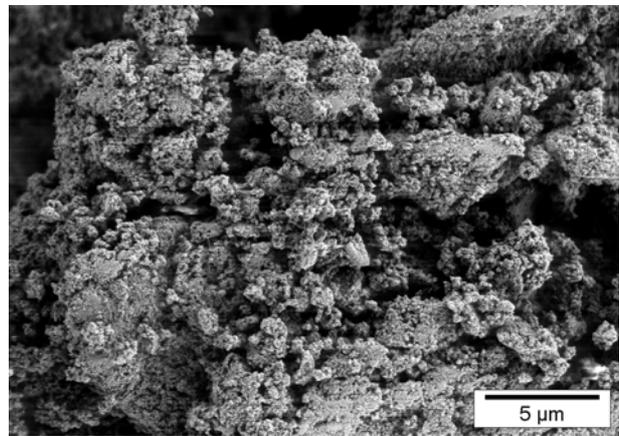


Abbildung 5.4.2.7: Calciumsilicathydrat mit 6737 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a

Die Calciumsilicathydrate, von denen die Abbildungen 5.4.2.6 und 5.4.2.7 stammen, wurden unter Zugabe von 1880 ppm des Blockcopolymer EA 3007 bzw. 6864 ppm des Kammcopolymer ZK 2247/144 1a hergestellt. Das Ca/Si -Verhältnis war auf 0,9 eingestellt und die Zugabezeit der Natriumsilicatlösung betrug 5 Sekunden. Die Calciumsilicathydrate sind als blumenkohlartige Gebilde zu identifizieren und zeigen im Vergleich mit der

Blindprobe keine wesentlichen Unterschiede. Auch in diesen Proben treten vereinzelt angelöste $NaCl$ -Kristalle auf.

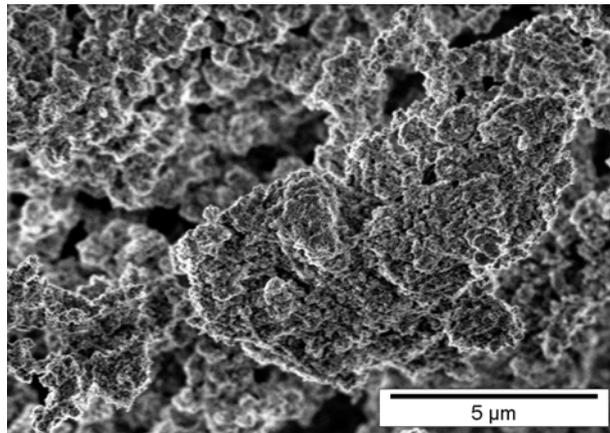


Abbildung 5.4.2.8: Calciumsilicathydrat mit 2972 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

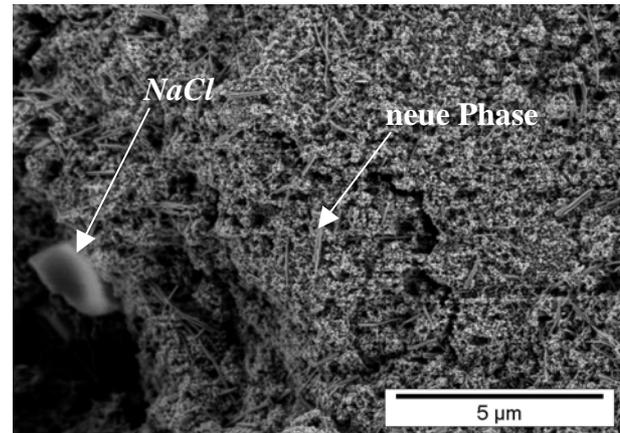


Abbildung 5.4.2.9: Calciumsilicathydrat mit 1880 ppm Citronensäure

Auch die Calciumsilicathydrate von denen die Abbildungen 5.4.2.8 und 5.4.2.9 stammen, wurden unter Zugabe von Additiven hergestellt. Es wurden 2972 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 bzw. 1880 ppm Citronensäure zum Syntheseansatz zugegeben. Das Ca/Si -Verhältnis betrug 0,9 und die Natriumsilicatlösung wurde in 5 Sekunden zugesetzt. Die Probe mit dem oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 zeigt im Vergleich mit der Blindprobe keine wesentlichen Veränderungen auf und es sind praktisch keine Latexpartikel zu erkennen. Lediglich in der Probe mit Citronensäure als Additiv, sind zusätzlich zu der Calciumsilicathydratphase und den $NaCl$ -Kristallen, stäbchenförmige dünne Kristalle zu erkennen, die aus den REM-Aufnahmen nicht näher bestimmt werden konnten. Auch röntgenographisch ist diese Phase nicht zu ermitteln. Es kann jedoch die Vermutung angestellt werden, dass es sich um Calciumcitrat handelt.

Bei den Proben mit Additiven, bei deren Synthese die Natriumsilicatlösung während 30 Minuten zugegen worden waren, sind im Vergleich mit Blindproben, bei denen die Zugabe während 5 Sekunden erfolgte, keine Veränderungen zu beobachten; lediglich bei der Probe mit Citronensäure als Zusatz treten die schon erwähnten stäbchenförmigen Kristalle auf. Auch bei den unterschiedlich eingestellten Ca/Si -Verhältnissen von 0,7, 0,9 und 1,5 sind im Vergleich mit der Blindprobe keine aussagekräftigen Unterschiede zu sehen, es treten jedoch auch hier beim Einsatz der Citronensäure die nicht näher zu bestimmenden stäbchenförmigen Kristalle auf. Bei allen Proben kann aufgrund ihrer Aufbereitung und Präparation keine direkte Aussage über das Gefüge getroffen werden.

5.4.3 REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese

Die Calciumsilicathydratproben wurden direkt nach ihrer Trocknung bei 30°C im Umluftschrank auf die mit Leit-C-Tabs beklebten REM-Objektträger präpariert. Da sie in pulveriger Form und als feste Bruchstücke der gewachsenen Calciumsilicathydratmatrix vorliegen, konnten sie zerstörungsfrei auf den Objektträger präpariert werden. Es besteht auch keine akute Gefahr der Carbonatisierung durch das CO_2 der Atmosphäre nach der Trocknung.

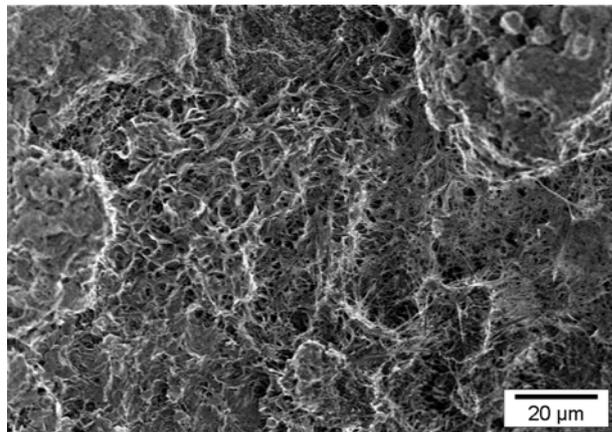


Abbildung 5.4.3.1: Calciumsilicathydratblindprobe

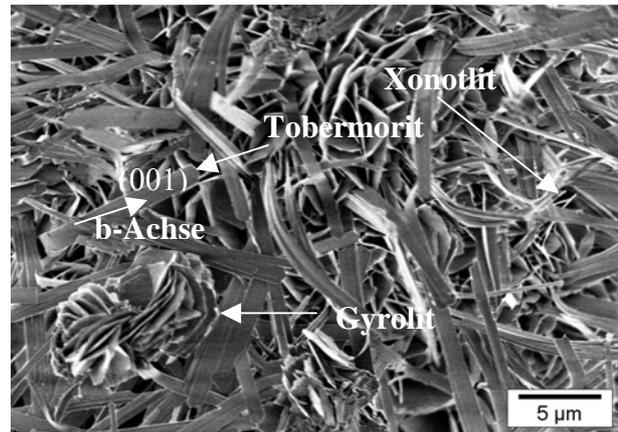


Abbildung 5.4.3.2: Calciumsilicathydratblindprobe

Die Abbildungen 5.4.3.1 und 5.4.3.2 entstanden von Blindproben der Hydrothermalsynthese. Es sind die Calciumsilicathydratphasen Tobermorit, Gyrolit und Xonotlit zu sehen, wobei die Phase Tobermorit dominiert. Sie liegen in eindeutig den jeweiligen Phasen zuzuordnenden Kristalliten vor. Das Ca/Si -Verhältnis war auf 0,8 eingestellt worden. Die Synthesedauer betrug 14 Tage. Der Tobermorit liegt in schwertähnlichen Kristallen vor, zwischen denen sich in rosenartigen Gebilden der plättchenförmige Gyrolit befindet. Der Xonotlit befindet sich in Form von einzelnen länglichen Nadeln zwischen diesen beiden Phasen. Die Tobermoritkristalle sind bis zu 20 µm lang und 1-2 µm breit. Es herrscht ein dichtes Gefüge der drei auftretenden Mineralphasen vor, wie es teilweise auch an Zementstein zu beobachten ist.^[13,79] Es sind außer den hier beschriebenen Mineralphasen keine weiteren Kristalle zu beobachten, die einer weiteren Phase zugeordnet werden könnten und somit kann die Bildung von Calciumcarbonat während der Synthese ausgeschlossen werden.

Auch bei den folgenden Synthesen mit Additiven wurde das Ca/Si -Verhältnis auf 0,8 eingestellt und die Synthesedauer betrug 14 Tage.

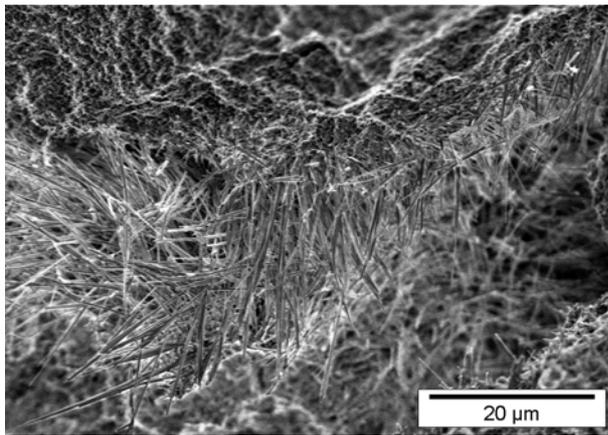


Abbildung 5.4.3.3: Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Blockcopolymer EA 3007

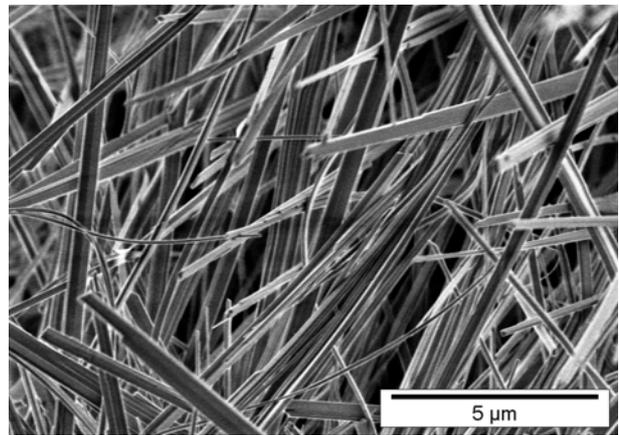


Abbildung 5.4.3.4: Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Blockcopolymer EA 3007

Die Abbildungen 5.4.3.3 und 5.4.3.4 stammen von Calciumsilicathydraten, die in Gegenwart von 1000 ppm des Blockcopolymer EA 3007 als Additiv bei der Synthese erhalten wurden. Bei der Hauptphase handelt es sich um Tobermorit und es sind zusätzlich die Phasen Gyrolit und Xonotlit zu erkennen, ähnlich wie bei der Blindprobe. Sie bilden ein dichtes Gefüge und unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Breite und Dicke von der Blindprobe. Die Länge von 20 µm ist vergleichbar mit der Blindprobe. Die Kristalle sind verglichen mit der Blindprobe wesentlich schmaler und ein wenig dicker. Die Morphologie entspricht der der Blindprobe, in der der Tobermorit in schwertähnlichen Kristallen vorliegt. Auch der Gyrolit bildet in dieser Probe ähnlich der Blindprobe rosenartige Gebilde und der Xonotlit liegt in dünnen Nadeln vor. Es sind keine weiteren Mineralphasen, insbesondere auch kein $CaCO_3$ (Calcit) zu erkennen.

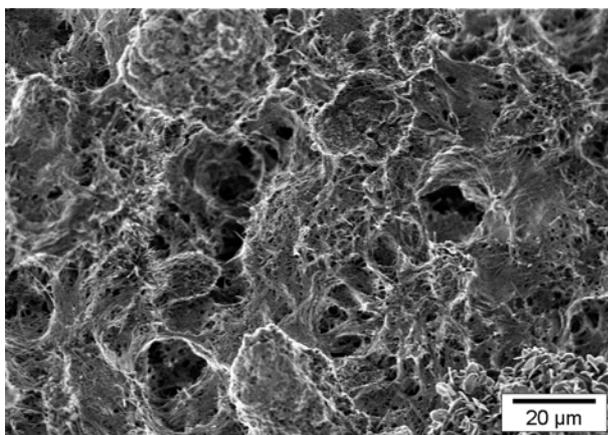


Abbildung 5.4.3.6: Calciumsilicathydrat mit 1213 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a

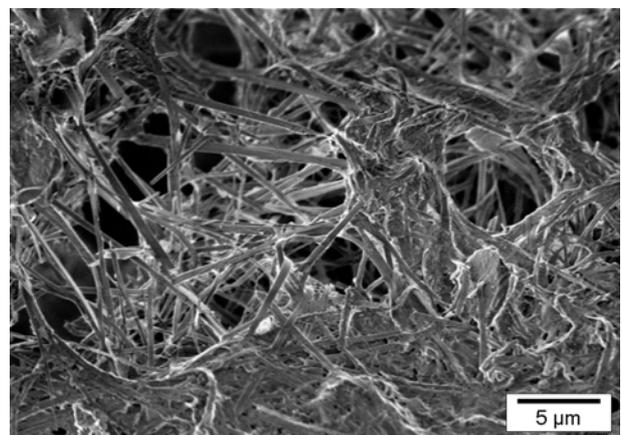


Abbildung 5.4.3.6: Calciumsilicathydrat mit 1213 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a

Die Abbildungen 5.4.3.5 und 5.4.3.6 zeigen Aufnahmen von Calciumsilicathydrat, bei dessen Herstellung 1213 ppm des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a eingesetzt worden waren. Das Mineral Tobermorit bildet abermals die Hauptphase und es treten zusätzlich die Phasen Gyrolit und Xonotlit auf, ähnlich wie bei der Blindprobe. Es herrscht ein dichtes Gefüge vor und die Probe unterscheidet sich wiederum in der Breite und Dicke der Hauptphase von der Blindprobe, in der zum Teil wesentlich breitere Kristalle vorliegen. Die Tobermorite in dieser Probe sind in der Regel schmaler. Die Morphologie der Tobermoritkristalle entspricht im wesentlichen der der Blindprobe. Auch hier bildet der Gyrolit rosenartige Gebilde und der Xonotlit liegt in Form von dünnen Nadeln vor. Das Gefüge erscheint im Vergleich mit der Blindprobe in einer etwas verklebten Form. Außer den zuvor beschriebenen Phasen sind keine weiteren Mineralphasen zu beobachten.

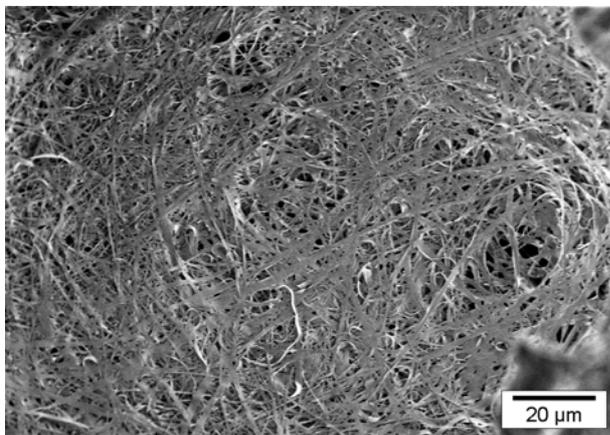


Abbildung 5.4.3.7: Calciumsilicathydrat mit 535 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

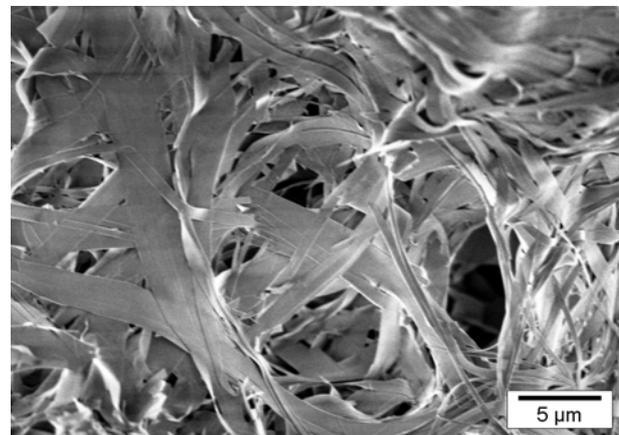


Abbildung 5.4.3.8: Calciumsilicathydrat mit 535 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

Das in den Aufnahmen 5.4.3.9 und 5.4.3.10 abgebildete Calciumsilicathydrat wurde unter der Zugabe von 535 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 synthetisiert. Das Mineral Tobermorit ist wiederum die bestimmende Phase und es treten zusätzlich Gyrolit und Xonotlit als begleitende Phasen auf. Es herrscht im Vergleich mit der Blindprobe ein etwas lockereres Gefüge vor, das sich wiederum hauptsächlich durch die Breite der Tobermoritkristalle unterscheidet. Sie treten in wesentlich breiteren bandartigen Kristallen (bis zu 2,5 µm) auf, die zusätzlich eine stärkere Wellung aufweisen. Sie sind zudem wesentlich länger als 20 µm und lediglich ihre Dicke ist mit der der Blindprobe vergleichbar. Die Morphologie entspricht im wesentlichen der der Blindprobe. Auf der Kristalloberfläche sind teilweise erhaltene Latexpartikel zu finden, deren Abmessungen, denen des eingesetzten Latex entsprechen. Es sind in den dünnbandigen Tobermoritkristallen keine Aufwölbungen oder Hohlräume zu

erkennen, die auf den Einbau der Latexpartikel in die Kristallstruktur schließen lassen. Die Begleitphasen liegen ähnlich wie bei der Blindprobe als rosenartige Gebilde im Falle von Gyrolit und in Form von dünnen Nadeln bei Xonotlit vor. Außer diesen beschriebenen Mineralphasen sind keine zusätzlichen Phasen ersichtlich.

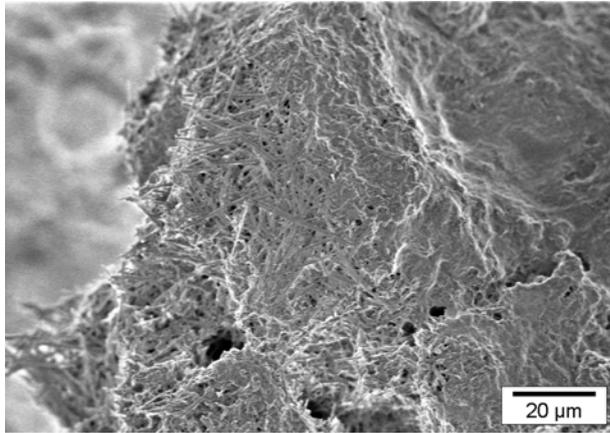


Abbildung 5.4.3.11: Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Citronensäure

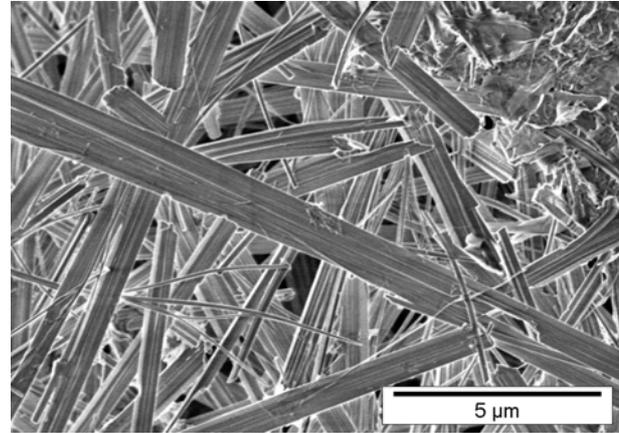


Abbildung 5.4.3.12: Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Citronensäure

Die mit den Aufnahmen 5.4.3.11 und 5.4.3.12 untersuchten Calciumsilicathydrate weisen als Hauptphase abermals den Tobermorit auf. Bei dieser Synthese wurden 1000 ppm Citronensäure als Additiv verwendet. Das Gefüge ist in seiner Dichte in etwa vergleichbar mit der Blindprobe. Wiederum unterschieden sich die Tobermoritkristalle in ihrer Länge und Breite von der Blindprobe. Die Kristalle sind im Vergleich allgemein etwas schmäler, straffer und weisen selten eine Wellung auf. Ihre Länge übersteigt die der Blindprobe. Die Kristalle zeigen zusätzlich an ihrer Ober- und Unterseite streifenförmige Muster parallel zu ihrer Längsrichtung auf, was bei den restlichen Proben nicht zu beobachten ist. Auch hier ist die Morphologie der Kristalle im wesentlichen mit der der Blindprobe vergleichbar. Wie bei den vorherigen Ansätzen erscheinen die Phasen Gyrolit als rosenartige Gebilde und Xonotlit als dünne Nadeln. Auch bei dieser Probe sind keine zusätzlichen Kristallformen zu erkennen, die einer anderen Phase zugeordnet werden könnten.

Zusammenfassung

Calciumsilicathydrat wurde auf drei verschiedenen Synthesewegen hergestellt, nämlich durch Grenzflächenkristallisation, Fällungssynthese und Hydrothermalsynthese. In Proben, die durch Grenzflächenkristallisation erhalten wurden, konnte Calciumsilicathydrat morphologisch identifiziert werden und bei Proben, die mit Polymerzugabe hergestellt worden waren, eine Modifikation der Kristallform festgestellt werden. Aufgrund der bei der

Präparation möglicherweise auftretenden Artefakte konnten jedoch keine klaren Aussagen über die Wirkungsweise des Additivs getroffen werden. Bei den Kristallen aus der Fällungssynthese konnten keine Aussagen über die Beeinflussung der Kristallisation durch Polymer als Additiv im Vergleich mit der Blindprobe getroffen werden, da bei einer Variation der Reaktionszeit und der *Ca/Si*-Verhältnisse keine nennenswerte Unterschiede zu erkennen waren. Lediglich beim Einsatz von Citronensäure kommt es bei dieser Syntheseart zum Auftreten von zusätzlichen Kristallen, die jedoch röntgenographisch nicht identifiziert werden konnten. Ausschließlich bei den Proben der Hydrothermalsynthese war es möglich, im Vergleich mit der Blindprobe Aussagen über die Beeinflussung der Kristallisation von Calciumsilicathydrat zu treffen. Bei der Mineralphase Tobermorit findet im wesentlichen keine Veränderung der Morphologie statt, jedoch wird die Länge, Breite und Dicke der Kristalle von den Additiven deutlich beeinflusst. Sie werden bei Zugabe des Blockcopolymers EA 3007, des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a und der Citronensäure im Vergleich zur Blindprobe schmaler und länger. Lediglich bei Einsatz des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 findet eine Verbreiterung der Kristalle statt, die bei dieser Probe in breiten welligen Bändern vorliegen. Aufgrund von fehlenden Aufwölbungen und Hohlräumen an den sehr dünnen Kristallen kann bei dieser Probe davon ausgegangen werden, dass die Latexpartikel nicht in die Kristalle eingebaut werden.

5.4.4 Thermogravimetrische Analyse an Calciumsilicathydrat

Mit dieser Analysemethode wurden ausschließlich die Kristalle aus der Hydrothermalsynthese untersucht. Aufgrund der geringen Probemenge konnten keine Untersuchungen an den Proben aus der Grenzflächensynthese vorgenommen werden und bei den Proben aus der Fällungssynthese war das Entfernen von eventuell an der Kristalloberfläche anhaftendem Additiv wegen der porösen Matrix praktisch nicht durchführbar. Die Messung erfolgte an mit Aceton und THF gewaschenen und im Vakuum getrockneten Kristallen, die in pulvriger Form vorlagen. Die Analysen wurden nach der in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen Vorgehensweise an dem dort beschriebenen Gerät vorgenommen. Die Proben wurden bis zu einer Temperatur von 1100 °C aufgeheizt (10 K/Minute) und hinsichtlich der Entwicklung von H_2O und CO_2 mit Hilfe des angeschlossenen Massenspektrometers analysiert. Auch hier stand im Vordergrund, über den Vergleich dieser Werte mit der Blindprobe, eine Aussage darüber treffen zu können, ob die eingesetzten Additive in die Kristallstrukturen eingebaut sind. Als Spülgas wurde auch hier N_2 eingesetzt. Die Proben wurden für die Messung in Korundtiegel eingefüllt.

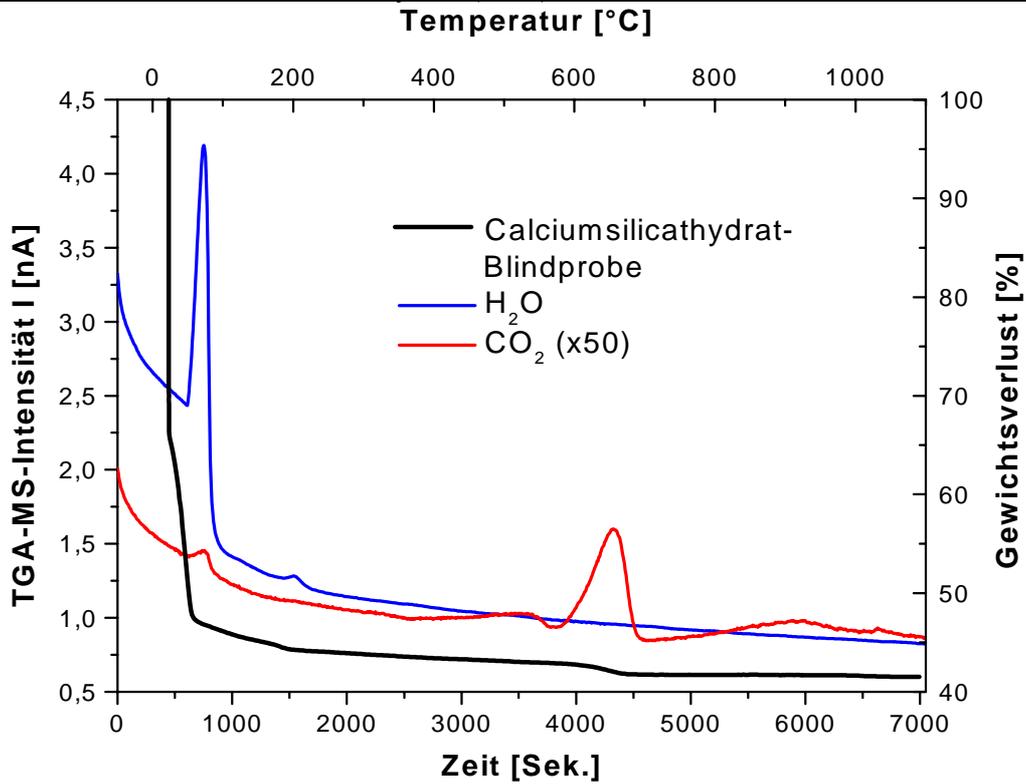


Abbildung 5.4.4.1: TGA an der Calciumsilicathydratblindprobe

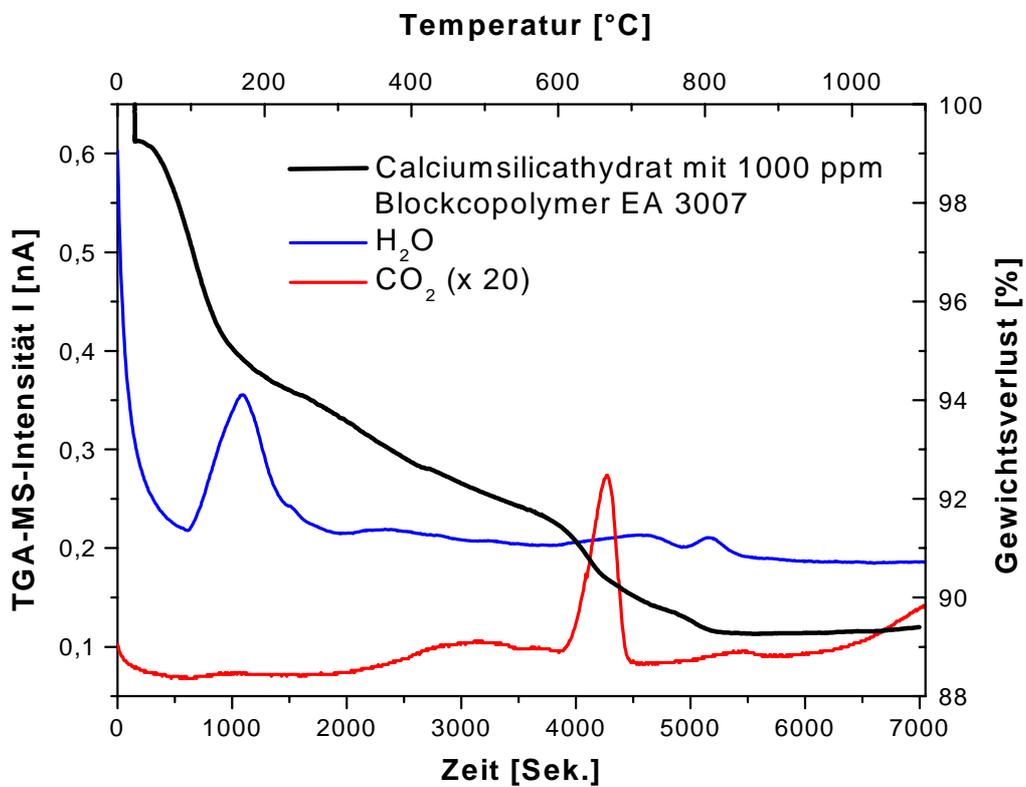


Abbildung 5.4.4.2: TGA an Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Blockcopolymer EA 3007

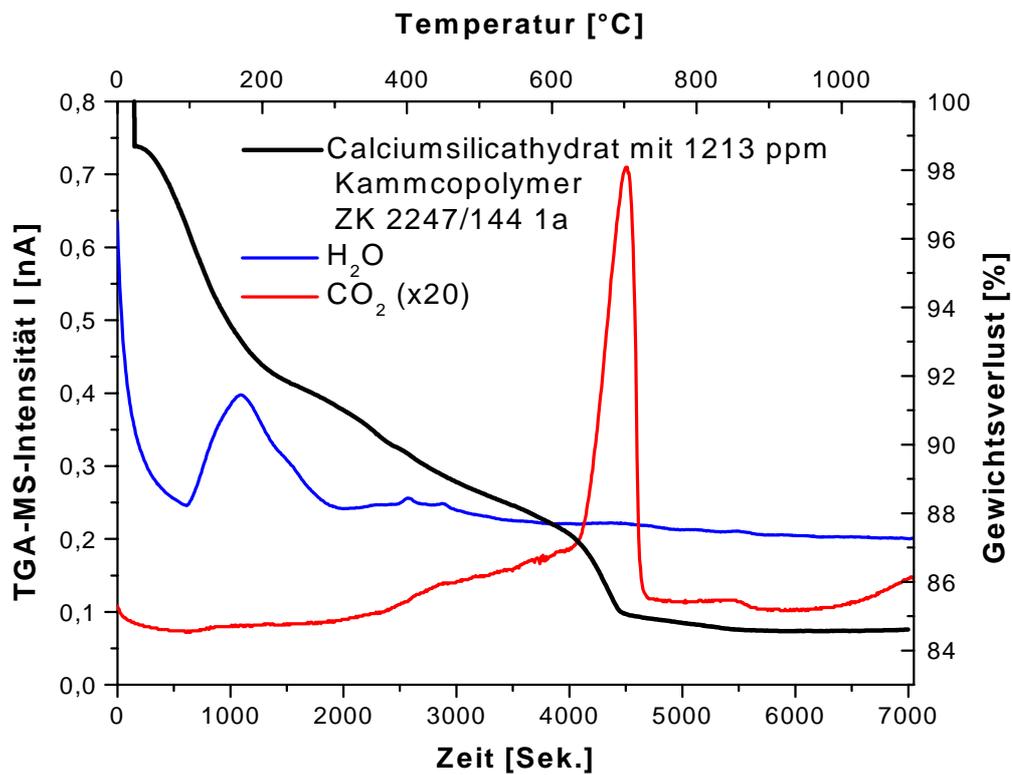


Abbildung 5.4.4.3: TGA an Calciumsilicathydrat mit 1213 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a

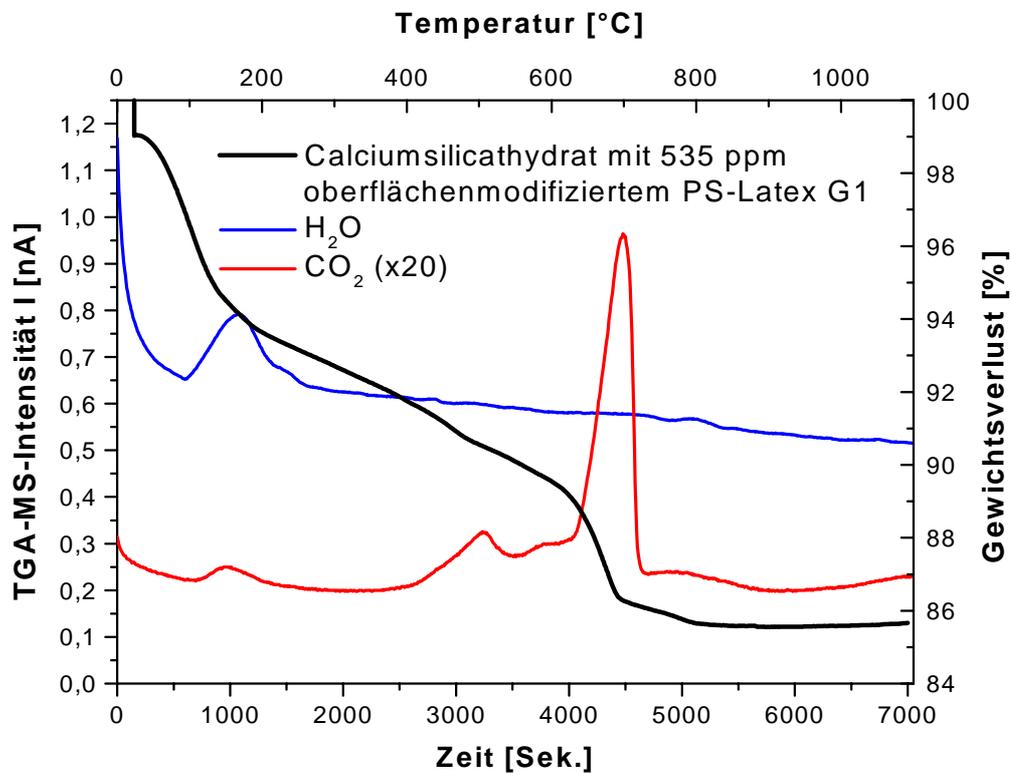


Abbildung 5.4.4.4: TGA an Calciumsilicathydrat mit 535 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

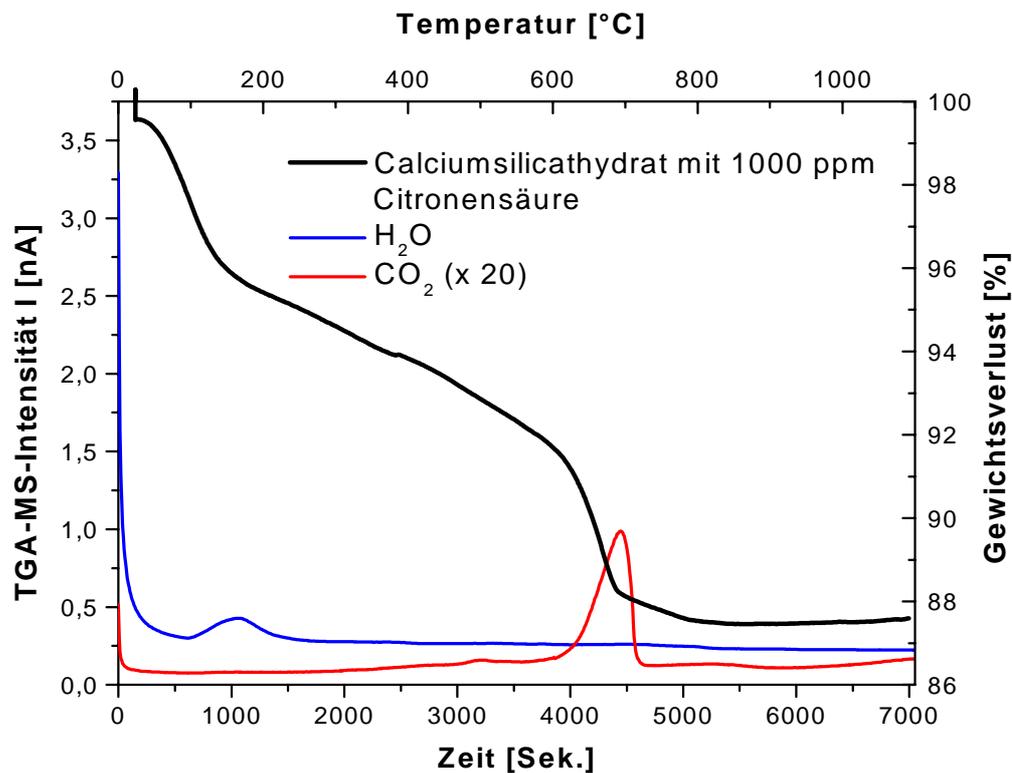


Abbildung 5.4.4.5: TGA an Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Citronensäure

In den Abbildungen 5.4.4.1 - 5.4.4.5 sind TGA-Diagramme der Calciumsilicathydratproben aus der Hydrothermalsynthese dargestellt. Die in 5.4.4.1 gezeigte Blindprobe weist einen außergewöhnlich hohen Verlust von H_2O bei Erwärmung bis 100 °C auf, als Ursache hierfür kann angenommen werden, dass die Probe noch nicht vollständig getrocknet war. Dies erklärt den steilen Abfall der Zersetzungskurve. Der tatsächliche Zerfall der Calciumsilicathydratphasen setzt bei 600 °C ein und es kommt zu einer geringen Freisetzung von CO_2 , was womöglich von bei der Reaktion nicht umgesetztem CaO resultiert, das mit dem CO_2 der Atmosphäre nach der Entnahme aus dem Autoklaven $CaCO_3$ (Calcit) bildete. Es handelt sich hierbei jedoch um äußerst geringe Mengen, die sich bei allen Proben bilden.

Auch bei den Calciumsilicathydratproben, die unter Additivzugabe hergestellt wurden, findet eine Freisetzung von H_2O bis zu einer Temperatur von 100 °C statt, was mit dem beim Trocknen im Heizschrank bei 30 °C nicht entfernten H_2O erklärt werden kann, die Mengen sind jedoch geringer als bei der Blindprobe, weswegen die Zersetzungskurven keinen steilen Abfall aufzeigen. Die Hauptzersetzungsstufe findet auch hier wie bei der Blindprobe ab 600 °C statt. Das hierbei frei werdende CO_2 ist von der Menge her vergleichbar mit der Blindprobe bei Einsatz des Blockcopolymers EA 3007 und des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a und wohl eher auf die Zersetzung von $CaCO_3$ (Calcit), das aus der Reaktion des nicht umgesetzten Teils des CaO mit dem CO_2 der Atmosphäre resultiert, als auf die

Zersetzung von in den Kristallen eingebautem Additiv, zurückzuführen. Bei der Zugabe des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 und der Citronensäure kommt es im Vergleich zu der Blindprobe leichten Erhöhung der CO_2 -Entwicklung, was jedoch einerseits auf noch an den Kristallen befindlichen Latexpartikeln und andererseits auf die Bildung von Calciumcitrat bei der Reaktion zurückgeführt werden kann. Auch bei diesen beiden Zusätzen muss davon ausgegangen werden, dass kein Einbau in die Gitterstruktur vorliegt, da die Werte für CO_2 in diesem Fall weitaus höher liegen sollten.

Zusammenfassung

Die TGA-Untersuchung wurden ausschließlich an den Calciumsilicathydratproben aus der Hydrothermalsynthese durchgeführt. Die Proben wurden hinsichtlich der H_2O - und CO_2 -Entwicklung bei Temperaturerhöhung analysiert, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob das Additiv in die Kristalle eingebaut ist. Es findet bei allen Proben unter 100 °C eine Trocknung statt, da mittels der Trocknung im Umluftofen bei 30 °C nicht das gesamte an den Kristallen anhaftende H_2O entfernt werden konnte. Die tatsächliche Zersetzung fand bei allen Kristallen ab einer Temperatur von 600 °C statt. Das dabei freiwerdende CO_2 ist im Vergleich mit der Blindprobe beim Einsatz des Blockcopolymers EA 3007 und des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a mengenmäßig nicht erhöht. Lediglich bei der Verwendung des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 und der Citronensäure kommt es zu einem leichten Anstieg, was jedoch auf die Anwesenheit von Latexpartikelresten auf der Kristalloberfläche und die Entstehung von Calciumcitrat bei der Synthese zurückgeführt werden kann. Es kann somit festgestellt werden, dass kein direkter Einbau der Additive in das Kristallgitter vorliegt.

5.4.5 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumsilicathydrat

Die Proben der Fällungssynthese und der Hydrothermalsynthese wurden röntgenographisch auf ihre Phasenzusammensetzung hin untersucht. Die Messungen waren an den Proben der Grenzflächenkristallisation aufgrund der geringen Probenmenge und der sekundären Carbonatisierung der Probe bei der Aufarbeitung nicht durchführbar.

5.4.5.1: Röntgenbeugungsanalyse an Calciumsilicathydrat aus der Fällungssynthese

Die Proben aus der Fällungssynthese wurden zum Entfernen des bei der Reaktion als Nebenprodukt gebildeten $NaCl$ mit H_2O_{MQ} gewaschen und nach ihrer Trocknung im Vakuum in pulvriger Form mit dem in Abschnitt 3.3.7 beschriebenen Gerät der Fa. Phillips (PW 1820) analysiert. Das Kristallpulver wurde hierzu mit einem Glasobjektträger auf einem

Aluminiumprobenträger präpariert, um eine möglichst glatte Probenoberfläche zu erhalten. Anschließend wurden die erhaltenen Röntgendiffraktogramme mit Hilfe der JCPDS-Dateien ausgewertet.

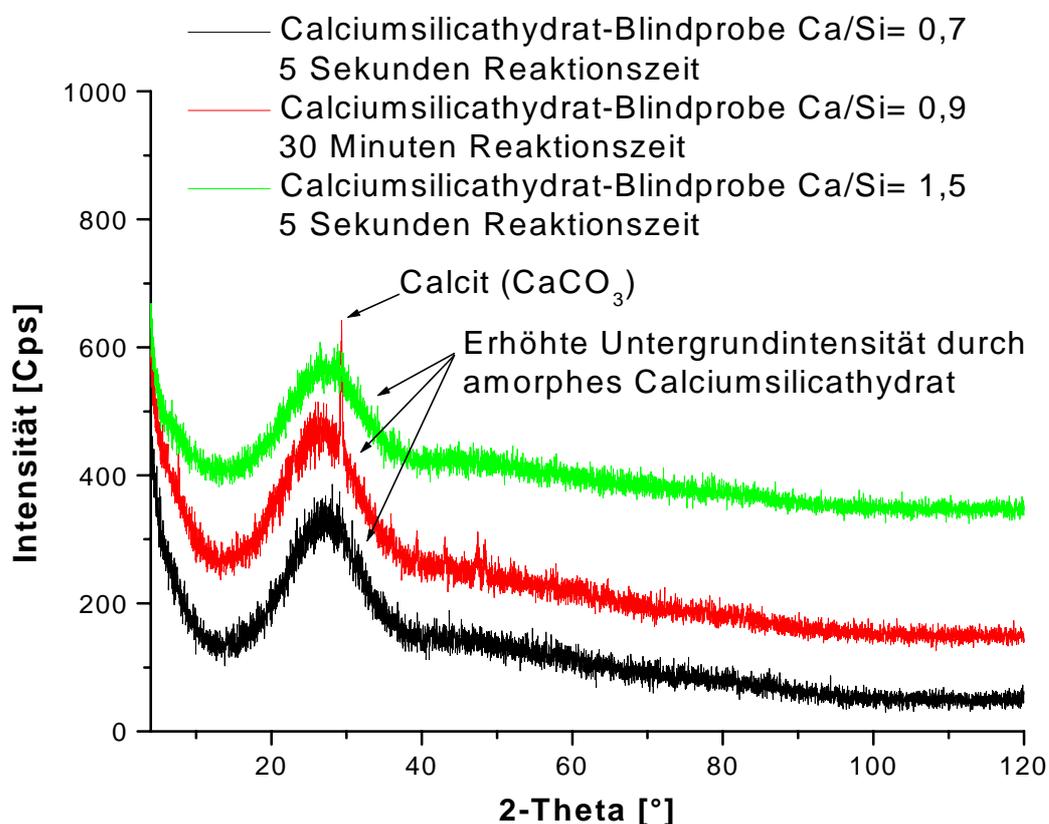


Abbildung 5.4.5.1.1: Röntgenbeugungsdiagramm von Calciumsilicathydratblindproben aus der Fällungssynthese

Die in Abbildung 5.4.5.1.1 dargestellten Röntgenbeugungsaufnahmen von Calciumsilicathydratblindproben weisen alle eine an der gleichen Position auftretende Erhöhung der Untergrundintensität auf, was auf ihre amorphe Struktur hinweist. Es ist keine Verbreiterung oder Verschiebung der erhöhten Untergrundintensität bei Variation der Ca/Si -Verhältnisse oder der Reaktionszeit zu beobachten. Weiter sind keine Reflexe von dem bei der Synthese als Nebenprodukt gebildeten NaCl zu erkennen, was darauf hinweist, dass das NaCl durch das nachträgliche Waschen mit $\text{H}_2\text{O}_{\text{MQ}}$ weitestgehend entfernt werden konnte. Es treten keine Reflexe auf, die einer Calciumsilicathydratphase zuzuordnen wären und lediglich bei der Probe mit einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9, bei der eine Reaktionszeit von 30 Minuten gewählt worden war, können auftretende Reflexe Calcit zugeordnet werden. Dieses Calcit ist jedoch

als bei dem Waschvorgang gebildete Sekundärphase zu betrachten, da diese Reflexe bei der direkt nach der Synthese aufgenommenen Probe nicht vorhanden sind. Es ist an diesen Aufnahmen festzustellen, dass die Variation der Ca/Si -Verhältnisse und der Reaktionszeit offenbar keinen Einfluss auf die sich bildende amorphe Calciumsilicathydratphase hat. Bei den Proben, die unter Zugabe von Additiven hergestellt wurden, wurden vergleichbare Diagramme erhalten, in denen keine Reflexe einer Calciumsilicathydrat- oder weiteren Phase auftraten. Weiter sind bei den Proben mit Additiven keine Reflexe von Calcit zu beobachten. Auch bei ihnen konnte das $NaCl$ vollständig durch das nachträgliche Waschen mit H_2O_{MQ} beseitigt werden.

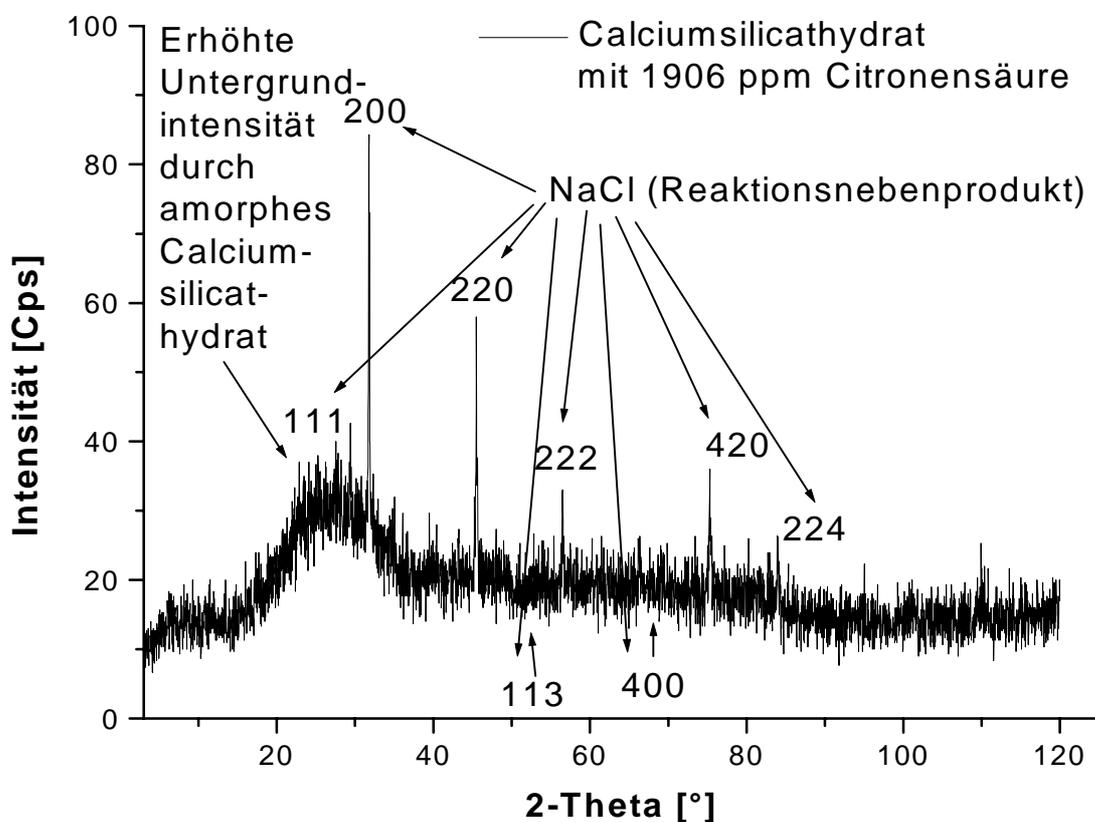


Abbildung 5.4.5.1.2: Röntgenbeugungsdiagramm von Calciumsilicathydrat mit 1906 ppm Citronensäure

Bei der in Abbildung 5.4.5.1.2 untersuchten Calciumsilicathydratprobe wurde 1906 ppm Citronensäure bei der Synthese zugegeben. Von besonderem Interesse bei dieser Aufnahme stand das eventuelle Auftreten von zusätzlichen Reflexen, die der in REM-Aufnahmen dieser Probe beobachteten, stäbchenförmigen Kristallphase zuzuordnen sind. Die Probe wurde, um

ein eventuelles Herauslösen der Kristalle zu vermeiden, nicht nachträglich mit H_2O_{MQ} gewaschen. Das somit noch in der Probe vorhandene $NaCl$ konnte klar identifiziert werden. Weiter ist wie bei der Blindprobe eine erhöhte Untergrundintensität zu erkennen. In dieser Probe sind jedoch keine Reflexe zu erkennen, die einer weiteren Mineralphase zuzuordnen wären. Somit ist die in den REM-Aufnahmen ersichtliche, stäbchenförmige Mineralphase mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht zu identifizieren. Als Ursache hierfür kann ihr geringer Mengenanteil in der Probe angenommen werden.

5.4.5.2 Röntgenbeugungsanalyse an Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese

Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese wurde direkt nach der Trocknung bei 30 °C im Trockenschrank analysiert. Die Proben lagen in pulvriger Form vor und wurden auf einem runden Quarzglas-Probenträger von einem Zentimeter Durchmesser präpariert. Um eine glatte Oberfläche zu erhalten, wurden die Proben mit einem Glasobjektträger glattgestrichen. Die Messung erfolgte an dem in Abschnitt 4.2.6 beschriebenen Röntgendiffraktometer XRD 3000 TT der Fa. Seifert. Die Schrittweite betrug $0,03^\circ$ 2 Theta und die Messzeit pro Schritt wurde auf 3 Sekunden eingestellt. Die Messung wurde über einen Winkelbereich von $2 - 120^\circ$ 2-Theta durchgeführt. Die Hauptreflexe der gebildeten Calciumsilicathydratphasen liegen in einem Bereich von $2 - 60^\circ$ 2-Theta. Die anschließende Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme erfolgte über eine automatische, rechnergestützte Bestimmung. Als Grundlage dieser automatischen Auswertung dienen die aktuellen JCPDS-Dateien von Mineralphasen und es war somit eine präzise Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme möglich.

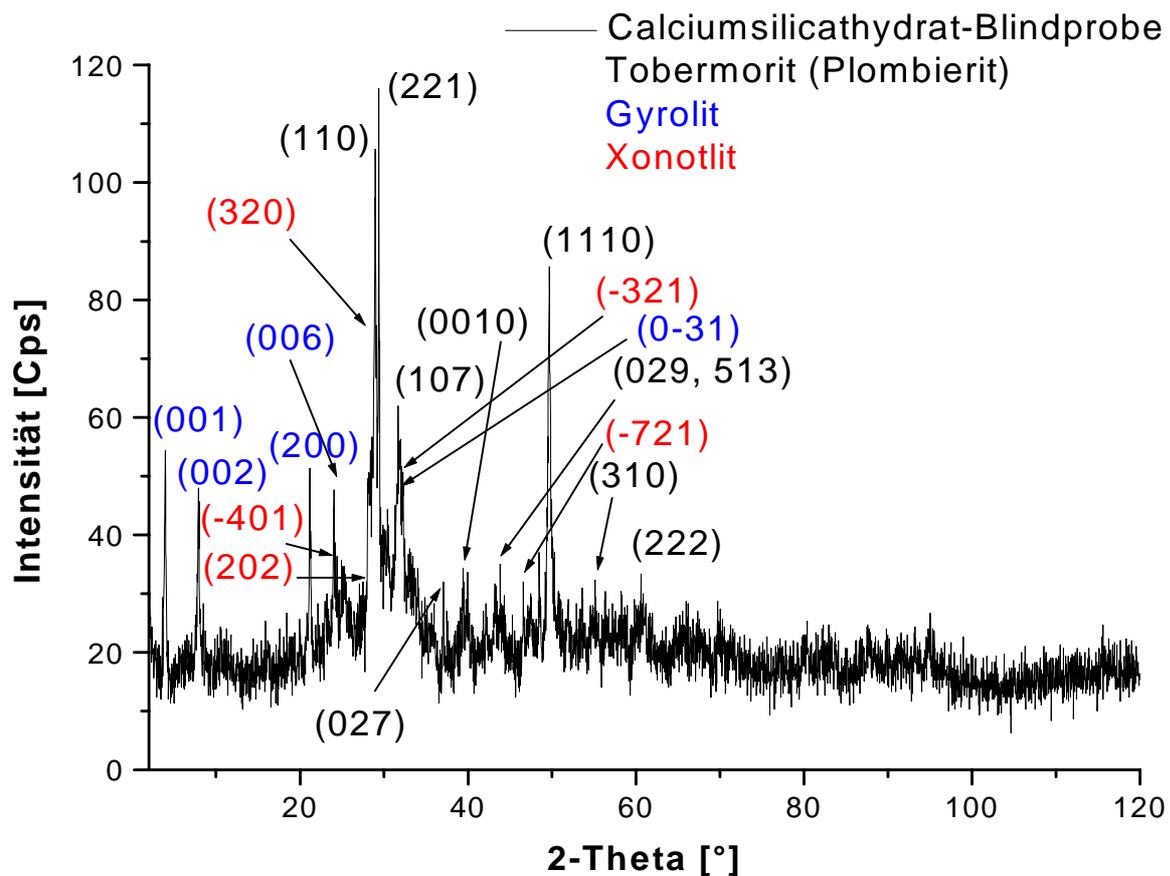


Abbildung 5.4.5.2.1: Röntgenbeugungsdiagramm der Calciumsilicathydratblindprobe

In Abbildung 5.4.5.2.1 ist das Röntgenbeugungsspektrum der Calciumsilicathydratblindprobe dargestellt. Alle auftretenden Reflexe konnten eindeutig den Mineralphasen Plombierit (14 Å-Tobermorit), Gyrolit und Xonotlit zugeordnet werden. Als Hauptphase der Probe gilt der Plombierit und die Phasen Gyrolit und Xonotlit liegen hinsichtlich ihrer Menge in geringeren Anteilen vor. Mit Hilfe des automatischen Auswerteprogramms wurde diese Probe auf weitere Phasen wie CaCO_3 (Calcit) und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ untersucht. Es konnten jedoch keine Reflexe dieser beiden oder anderer Mineralphasen gefunden werden. Es konnte somit festgestellt werden, dass sich während der Hydrothermalsynthese die Phasen Plombierit, Gyrolit und Xonotlit bilden und diese als reine Phasen vorliegen, was auch durch die in den REM-Aufnahmen untersuchten Kristalle bestätigt wird. Die unter Additivzugabe in der Hydrothermalsynthese hergestellten Calciumsilicathydrate wurden auf die gleiche Weise wie die Blindprobe präpariert und mit den identischen Geräteeinstellungen vermessen.

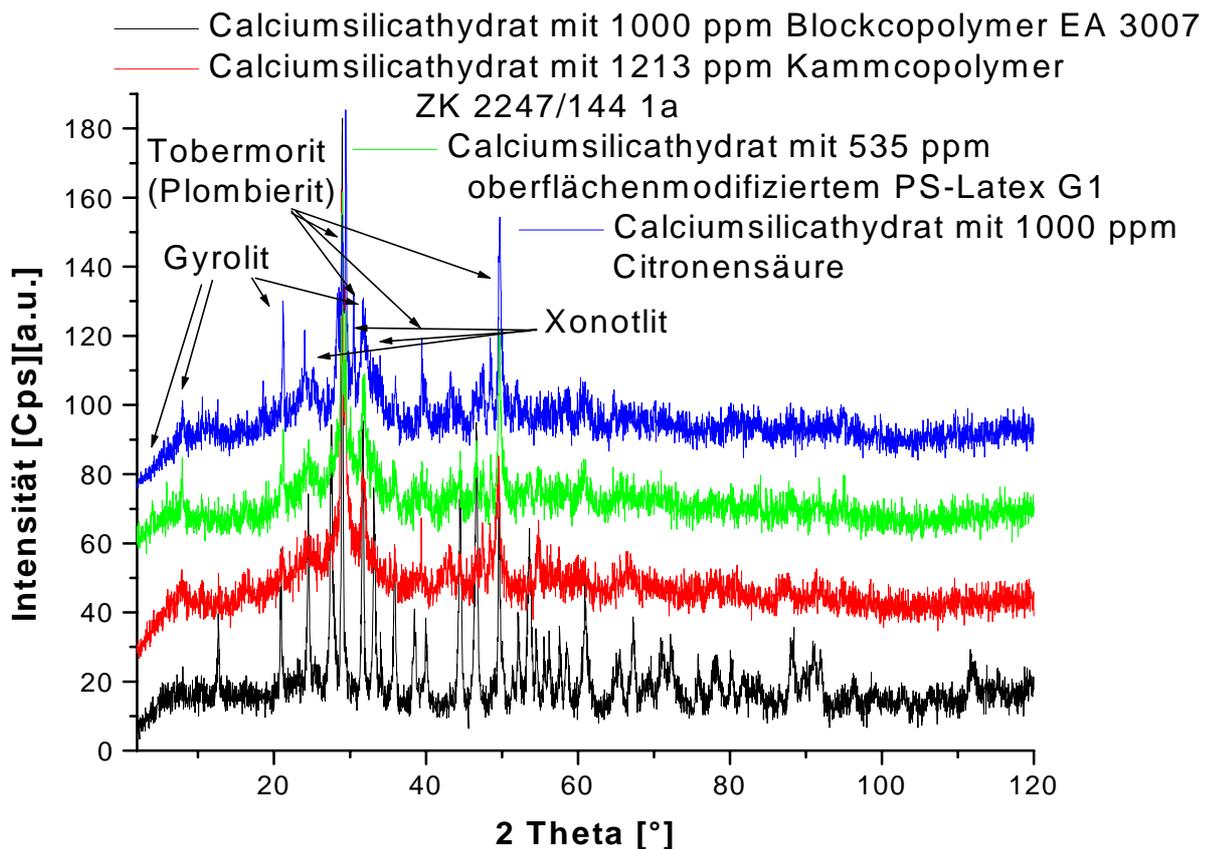


Abbildung 5.4.5.2.2: Röntgenbeugungsdiagramm von Calciumsilicathydrat mit Additiven

Abbildung 5.4.5.2.2 beinhaltet alle Calciumsilicathydratproben, die unter Zugabe von Additiven über die Hydrothermalsynthese hergestellt wurden. Es konnten mit Hilfe der automatischen Auswertung die Mineralphasen Plombierit, Gyrolit und Xonotlit eindeutig identifiziert werden, was dem Phasenbestand der Blindprobe entspricht. Auch hier liegt die Phase Plombierit als Hauptphase vor und die Minerale Gyrolit und Xonotlit treten in einem geringeren Mengenanteil auf. Über den halbquantitativen Vergleich mit dem Spektrum der Blindprobe ist ersichtlich, dass die Phasen Gyrolit und Xonotlit in einem etwas geringeren Anteil vorliegen, was durch die Analyse der REM-Aufnahmen wiederum bestätigt wird. Im Vergleich mit der Blindprobe ist keine Verbreiterung oder Verschmälerung der Reflexe zu beobachten. Mit Hilfe des Auswerteprogramms wurden auch diese Proben auf das Vorhandensein von CaCO_3 (Calcit) und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ untersucht. Es konnten auch hier keine Reflexe gefunden werden, die diesen Phasen zuzuordnen wären. Die Probe, bei deren Herstellung Citronensäure zugesetzt worden war, wurde zusätzlich auf die Anwesenheit von Calciumcitrat überprüft. Es konnten jedoch auch hier keine entsprechenden Reflexe gefunden werden.

Zusammenfassung

Die röntgenographische Analyse von Proben, die durch Fällung hergestellt wurden, zeigt, dass das gebildete Calciumsilicathydrat bei dieser Synthesform grundsätzlich amorph vorliegt. Die in den REM-Aufnahmen beobachtete stäbchenförmige Phase, die sich nur bei Zugabe von Citronensäure bildet, konnte über die Röntgenbeugungsanalyse aufgrund ihres zu geringen Anteils nicht identifiziert werden. Bei den Calciumsilicathydratproben aus der Hydrothermalsynthese konnten bei allen Ansätzen die Phasen Plombierit, Gyrolit und Xonotlit eindeutig identifiziert werden, wobei Plombierit die Hauptphase bildet. Proben, die mit Zusätzen erhalten wurden, weisen unterschiedliche Mengenanteile von Gyrolit und Xonotlit auf. Es findet keine Veränderung der Einzelreflexe aufgrund der Additivzugabe statt.

5.4.6 Zetapotential von Calciumsilicathydrat

Zur Analyse des Zetapotentials wurden ausschließlich Proben aus der Fällungssynthese herangezogen, da die Probenmenge aus den Ansätzen der Grenzflächenkristallisation zu gering war und es aufgrund der Kristallitgröße nicht möglich war, eine stabile Dispersion der Proben aus der Hydrothermalsynthese herzustellen. Die Untersuchungen wurden an dem in Abschnitt 3.3.9 beschriebenen Gerät der Fa. Malvern vorgenommen. Die Grundlagen sind in Abschnitt 3.3.9 beschrieben. Die Messzeit betrug jeweils 20 Sekunden. Es wurden nur Messungen an den Blindproben mit unterschiedlichen Ca/Si -Verhältnissen und unterschiedlicher Reaktionszeit vorgenommen, da es unmöglich erschien, die Additive aus dem äußerst porösen Gefüge herauszuwaschen. Die für die Messung erforderlichen Dispersionen wurden aus einer $2,9 \cdot 10^{-2} m$ Lutensol AT 50-Lösung (BASF AG)^[75] mit jeweils 50 mg Probeneinwaage hergestellt, die 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt wurde. Danach wurde der pH-Wert der Dispersion bestimmt, die über längere Zeit stabil war, ohne dass eine Sedimentation stattfand. Von allen Messdaten wurde ein Gaussfit angefertigt.

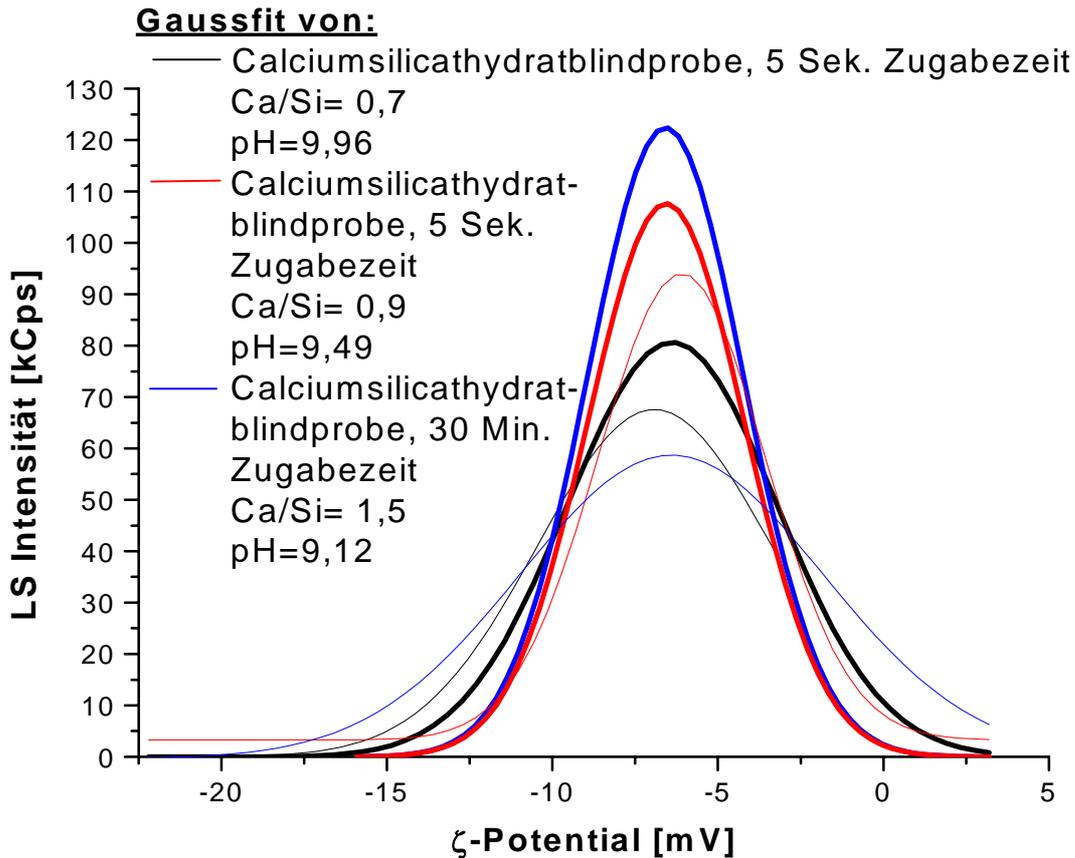


Abbildung 5.4.6.1: Zetapotential der Calciumsilicathydratblindproben

Das in Abbildung 5.4.6.1 dargestellte Zetapotential bei bestimmten pH-Werten der in der Fällungskristallisation hergestellten Calciumsilicathydratblindproben liegt grundsätzlich im negativen Bereich zwischen -6 und -7 mV und die Wiederholungsmessungen zeigen eine geringe Abweichung an. Die Variation der *Ca/Si*-Verhältnisse und der Zugabezeit der Natriumsilicatlösung haben einen geringen Einfluss auf die Werte des Zetapotentials. Lediglich die Lichtstreuintensität weist Unterschiede auf, was jedoch durch die Dispersionen mit den Probenkristallen verursacht wird und keinen wesentlichen Einfluss auf die Zetapotentialwerte hat. Der vom Gerät ermittelte Fehler beträgt für jede Messung $\pm 1,6$ mV. In der folgenden Tabelle sind die einzelnen Zetapotentialwerte aufgeführt.

Probe	pH-Wert	Zetapotential [mV]
Blindprobe, 5 Sek. Zugabe Ca/Si = 0,7	9,96	$-6,4 \pm 1,6$
Blindprobe, 5 Sek. Zugabe Ca/Si = 0,9	9,49	$-6,6 \pm 1,6$
Blindprobe, 30 Min. Zugabe Ca/Si = 1,5	9,12	$-6,1 \pm 1,6$

Tabelle 5.4.6.1: Zetapotentialwerte von Calciumsilicathydrat

Diese negativen Zetapotentialwerte werden durch eine Veröffentlichung von *H. Viallis-Terrisse, A. Nonat und J.-C. Petit (2001)*^[81] bei diesen pH-Werten bestätigt. Die Reproduzierbarkeit wurden an einer von der 1. Messung unabhängigen 2. Messung bestimmt, bei der eine neue Dispersion mit der jeweiligen Probe angesetzt wurde.

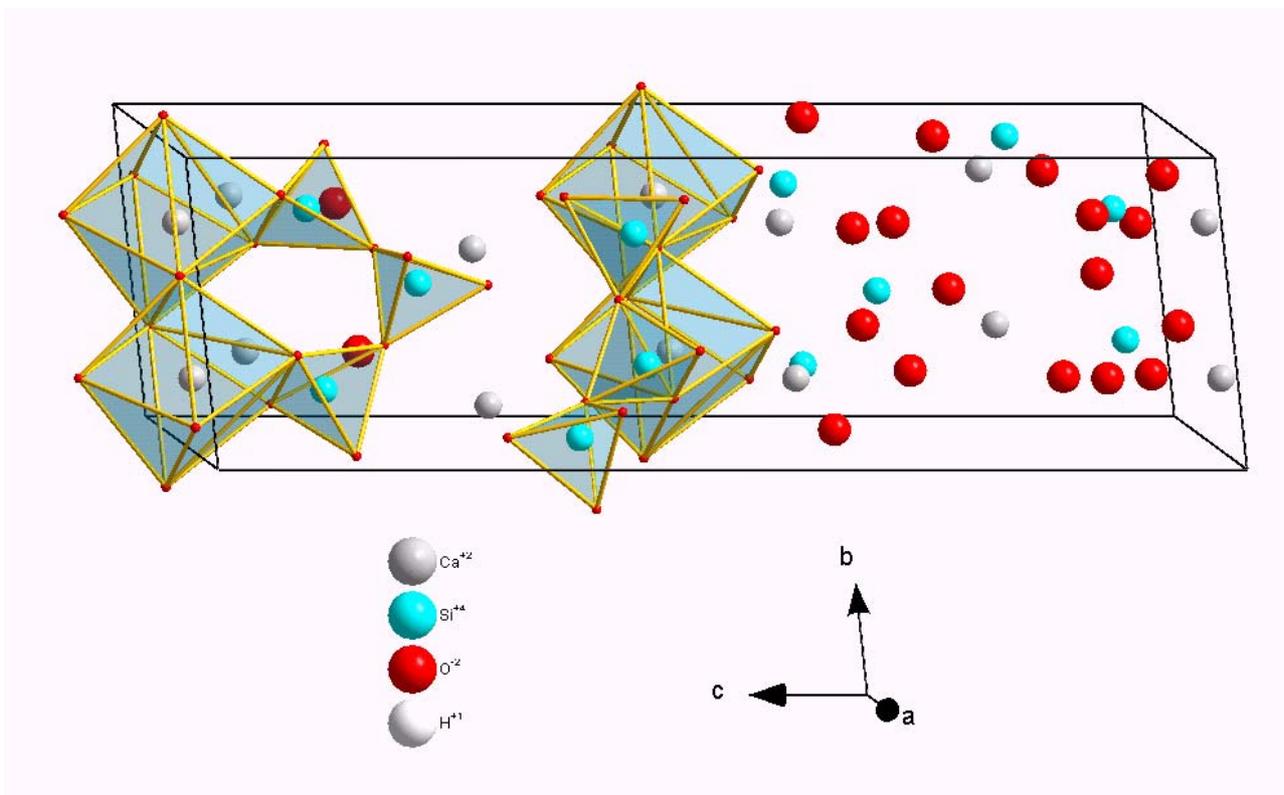


Abbildung 5.4.6.2: Elementarzelle von Tobermorit mit Koordinationspolyedern (die H-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt)

Aus der Abbildung 5.4.6.2, in der eine Elementarzelle von Tobermorit mit Koordinationspolyedern dargestellt ist, ist ersichtlich, dass sich auf den Elementarzellen-seitenflächen überwiegend O²⁻-Ionen befinden (ac-Ebene und cb-Ebene). Die Elementarzelle

befindet sich senkrecht zu der ab-Ebene in den leistenförmigen Tobermoritkristallen und die Dreierdoppelketten der Silicattetraeder verlaufen parallel der b-Achse. Die Kristallite erstrecken sich in Richtung der kristallographischen b-Achse, was durch die perfekte Spaltbarkeit in (001)-Projektion untermauert wird. Aufgrund der Position der O^{2-} -Ionen kann davon ausgegangen werden, dass die Tobermoritkristalle ein negatives Zetapotential aufweisen. Diese Annahme wird durch in der Literatur^[81] veröffentlichte Ergebnisse bestätigt. Die Zetapotentialwerte liegen bei einem pH-Wert von 10,5 – 11 für Tobermorit im negativen Bereich. Bei einem höheren pH-Wert von 12 – 12,5 findet jedoch bei Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen ($Ca(OH)_2$ -Leimsättigung 22 mmol/l), wie es bei der Zementhydratation (findet in der Regel bei einem pH-Wert von 12,6 statt)^[74] der Fall ist, eine Umwandlung in ein positives Zetapotential statt, da es zur Adsorption der Ca^{2+} -Ionen kommt. Dieser positive Ladungsüberschuss wird durch OH -Ionen in der diffusen Schicht kompensiert.

Zusammenfassung

Für das Zetapotential wurden an den Calciumsilicathydratblindproben aus der Fällungssynthese grundsätzlich negative Werte erhalten. Diese Ergebnisse werden durch veröffentlichte Zetapotentialwerte von Calciumsilicathydrat bestätigt. Die Variation der Ca/Si -Verhältnisse oder der Zugabezeit der Natriumsilicatlösung scheinen keinen Einfluss auf das Zetapotential der amorphen Calciumsilicathydrate zu haben. Aus dem kristallographischen Aufbau der Calciumsilicathydratphase Tobermorit kann auch bei dieser aus der Hydrothermalsynthese erhaltenen Mineralphase auf ein negatives Zetapotential geschlossen werden, was ebenso durch Literaturwerte belegt werden kann. Dieses negative Zetapotential wandelt sich jedoch bei Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen und einem pH-Wert von 12 – 12,5 aufgrund von Adsorption der Ionen in ein positives Potential um.

5.4.7 Partikelgrößenverteilung von Calciumsilicathydrat

Die Partikelgrößenverteilung von Calciumsilicathydrat wurde ausschließlich an den Blindproben der Fällungssynthese bestimmt. Die Hydrothermalsynthese ergab Proben, deren Kristallgröße eine stabile Dispersion nicht herzustellen erlaubte. Weiter war es aufgrund des dichten Gefüges der recht langen Nadeln der Tobermoritkristalle aus der Hydrothermalsynthese nicht möglich die Partikelgröße aus den REM-Aufnahmen zu bestimmen. Die Messungen der Partikelgröße (vergleiche Abschnitt 3.3.10) wurden an den für die Bestimmung des Zetapotentials hergestellten Dispersionen vorgenommen. Zu 10 ml einer $2,9 \cdot 10^{-2} m$ Lutensol AT 50-Lösung (BASF AG)^[75] wurden 50 mg der Probe zugegeben

und anschließend einer 5 minütigen Ultraschallbadbehandlung unterzogen. Die über längere Zeit stabilen Dispersionen wurden in die für die Messung an dem in Abschnitt 3.3.10.1 beschriebenen Gerät der Fa. Malvern vorgesehenen PMMA-Küvetten gefüllt und in das Gerät eingesetzt. Die Messzeit lag in der Regel bei 30 Sekunden pro Run. Es wurden 10 aufeinanderfolgende Runs aufgenommen und dies 4 Mal hintereinander wiederholt. Die Auswertung erfolgte in dem Modus „Continous“. Um eventuelle Abweichungen der Ergebnisse zu ermitteln wurden die 4 Messkurven anschließend übereinandergelegt. In der Regel waren diese Messkurven identisch. Die Reproduzierbarkeit wurde an einer von der 1. Messung unabhängigen 2. Messung, die mit einer neuen Dispersion der jeweiligen Probe durchgeführt wurde, bestimmt. Von allen Messpunkten wurde ein Gaussfit angefertigt.

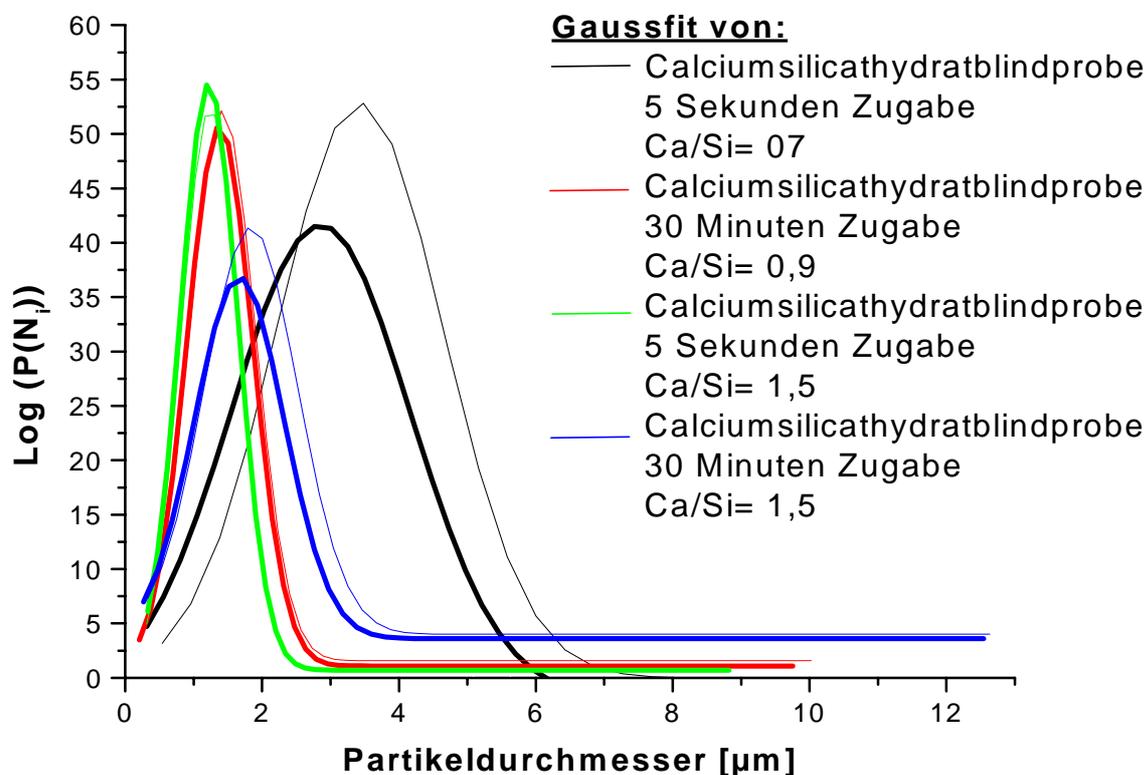


Abbildung 5.4.7.1: Partikelgrößenverteilung der Calciumsilicathydratblindproben aus der Fällungssynthese

In der Abbildung 5.4.7.1 ist die Partikelgrößenverteilung der Calciumsilicathydratblindproben dargestellt. Bei Variation der Ca/Si -Verhältnisse werden bei Werten über 0,7 kleinere Partikel erhalten. Auch bei einer Erhöhung der Zugabezeit der Natriumsilicatlösung stellt sich eine Verkleinerung der Partikel ein, was an der Probe mit einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und

einer Zugabezeit von 30 Minuten zu beobachten ist. Bei der Variation der Zugabezeit bei gleichbleibendem *Ca/Si*-Verhältnis tritt keine wesentliche Veränderung der Werte auf, wie dies an der Probe mit einem *Ca/Si*-Verhältnis von 1,5 ersichtlich ist. Bei fortschreitender Messzeit ist zu beobachten, dass ein Anwachsen der Partikelgröße stattfindet, was auf ein Aggregieren der flockenartigen Einzelpartikel zurückzuführen ist, weswegen die gemessenen Werte eventuell Abweichungen von der tatsächlichen Größenverteilung der untersuchten Proben aufweisen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Messungen an den Calciumsilicathydratproben, die unter Additivzusatz hergestellt worden waren, durchgeführt. In der nachfolgenden Tabelle sind die Werte der Partikelgrößen der einzelnen Calciumsilicathydratblindproben aufgeführt.

Probe	Partikelgrößenverteilung [μm]
Blindprobe, 5 Sek. Zugabe <i>Ca/Si</i> = 0,7	$2,8 \pm 0,3$
Blindprobe, 30 Min. Zugabe <i>Ca/Si</i> = 0,9	$1,4 \pm 0,1$
Blindprobe, 5 Sek. Zugabe <i>Ca/Si</i> = 1,5	$1,2 \pm 0,1$
Blindprobe, 30 Min. Zugabe <i>Ca/Si</i> = 1,5	$1,7 \pm 0,2$

Tabelle 5.4.7.1: Partikelgrößenverteilungswerte der Calciumsilicathydratblindproben

Zusammenfassung

Die Partikelgrößenverteilung der Calciumsilicathydratproben aus der Fällungssynthese verschiebt sich bei Erhöhung der *Ca/Si*-Verhältnisse über 0,7 zu kleineren Mittelwerten. Die Variation der Zugabezeit der Natriumsilicatlösung zeigt bei der Probe mit gleichem *Ca/Si*-Verhältnis keine wesentliche Veränderung der Partikelgrößenverteilung. Da bei Fortdauer der Messungen ein Anwachsen der Partikelgrößenverteilung zu beobachten ist, muss jedoch ein Aggregieren der flockenartigen Probenpartikel angenommen werden, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Analysen an Calciumsilicathydratproben mit Additivzusatz bei der Fällung vorgenommen, da keine verlässliche Ergebnisse erhalten werden.

An den Calciumsilicathydratkristallen der Hydrothermalsynthese konnten keine Partikelgrößenverteilungen aus den REM-Aufnahmen gewonnen werden, da das dichte Gefüge der länglichen Kristalle keine Vermessungen an unbeschädigten Kristalliten in ausreichender Anzahl für eine vernünftige Statistik zulässt.

5.4.8 NMR-Analyse an Calciumsilicathydrat

Mit dieser Untersuchungsmethode wurden ausschließlich die Calciumsilicathydratproben aus der Fällungssynthese und der Hydrothermalsynthese untersucht, da die Probenmenge aus der Grenzflächenkristallisation nicht ausreichend war. Die Messungen wurden an einem 300 MHz- und 500 MHz-Festkörper-Spektrometer der Fa. Bruker durchgeführt. Die Grundlagen hierzu sind in Abschnitt 3.3.8 aufgeführt. Die Proben wurden in kommerziell erhältlichen Zirkoniumdioxidrotoren mit einem Durchmesser von 4 und 7 mm analysiert. Diese wurden vom Hersteller wie in Abschnitt 3.3.8 beschrieben behandelt, um eine Beeinflussung der Ergebnisse durch die Anwesenheit von Hydroxiden oder organischen Verunreinigungen auszuschließen. Es wurden von allen analysierten Proben ^{29}Si -MAS-Spektren aufgenommen. Die Messdauer betrug in der Regel 1 - 1,5 Tage. Die bei der Hydrothermalsynthese hergestellte Hauptphase 14 Å-Tobermorit (Plombierit) gleicht nach einer These von *H. F. W. Taylor*^[82] in ihrem strukturellen Aufbau den bei der Hydratation von Tricalciumsilicat (C_3S) gebildeten Calciumsilicathydratphasen. Mit Hilfe der ^{29}Si -MAS-Festkörper-NMR kann nach *E. Lippmaa*^[83,84,85] die Verknüpfung der Silicattetraeder in kristallinen Silicaten bestimmt werden. Anhand der chemischen Verschiebung im ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum ist es möglich unterschiedliche Atomgruppierungen zu identifizieren. Diese Gruppen werden im ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum Q-Gruppen genannt. Q-Gruppen liegen bei Siliziumatomen vor, die zu vier Nachbaratomen *Si-O-Si*-Bindungen eingehen können. Der Wert der zusätzlich hochgestellten Ziffer gibt die tatsächlich eingegangenen *Si-O-Si*-Bindungen zu Nachbaratomen an.

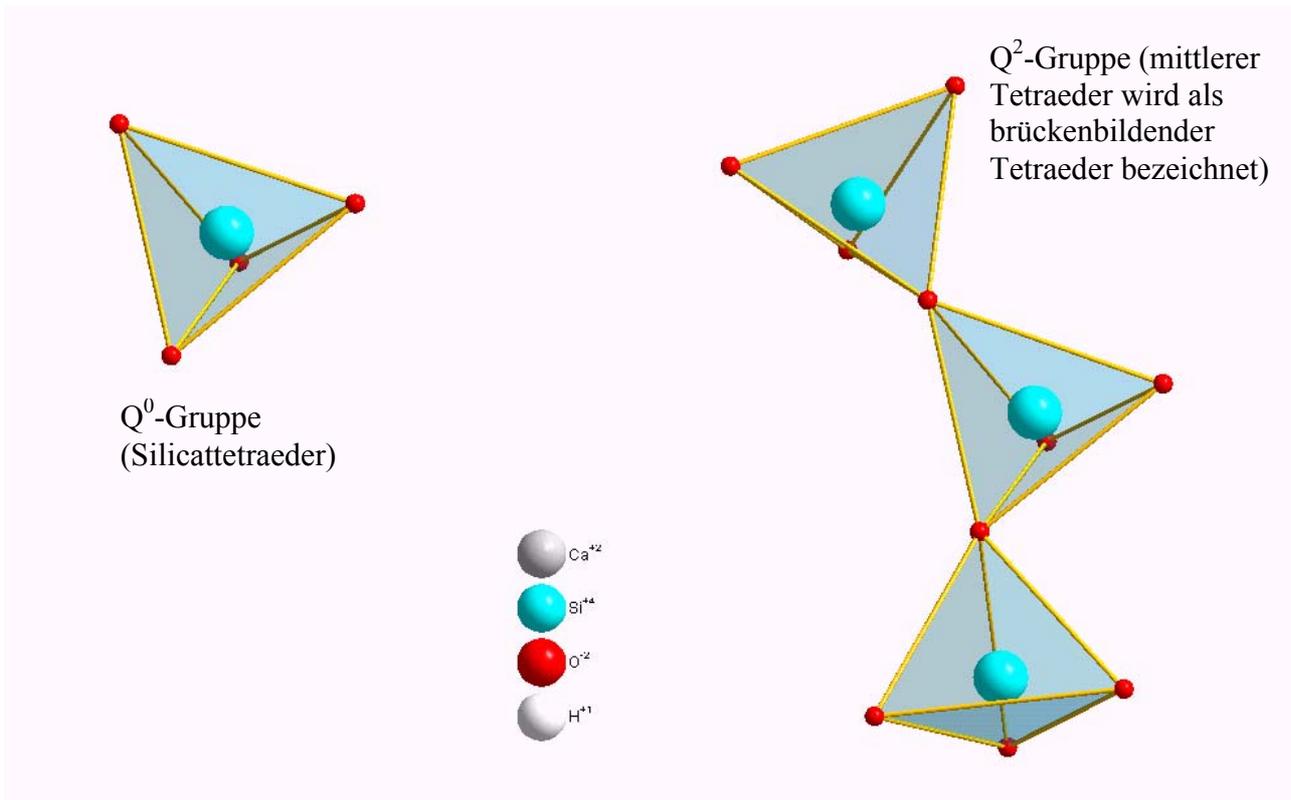


Abbildung 5.4.8.1: Silicattetraeder (*H*-Atome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt)

In Abbildung 5.4.8.1 sind Silicattetraeder (SiO_4^{4-} -Tetraeder) dargestellt, die zum einen eine Q⁰-Gruppe darstellen (einzelner Silicattetraeder), da keine Verknüpfung mit anderen Tetraedern vorliegt und zum anderen eine Q²-Gruppe zeigen, bei der drei Tetraeder über einen brückenbildenden Tetraeder verbunden sind. Die Q²-Gruppe wird auch als mittlere Einheit bezeichnet. Bei einer Q¹-Gruppe sind entsprechend nur zwei Tetraeder über einen Tetraedereckpunkt (Sauerstoffatom) miteinander verbunden und bei einer Q⁴-Gruppe sind alle vier Tetraedereckpunkte mit einem weiteren Tetraeder verknüpft. Die Q¹-Gruppe stellt die Endgruppe einer der Silicatketten dar. Über diese Untersuchungsmethode ist somit ein Einblick in den Kondensationsgrad der synthetisierten Calciumsilicathydratphasen möglich.

Aus von *W. Wieker* (1982)^[84] veröffentlichten ²⁹Si-NMR-Spektren ist bekannt, dass die Phase 14 Å Tobermorit (Plombierit) vorwiegend aus Q²-Gruppen besteht, wie sie in der Abbildung 5.4.8.1 dargestellt sind. Aus der Analyse der Calciumsilicathydrate kann zudem eine Information darüber erhalten werden, ob eine amorphe oder kristalline Mineralphase vorliegt. Bei amorphen Phasen sind die Peaks durch eine Verteilung variierender Umgebungen verbreitet, bei kristallinen Phasen liegen aufgrund der homogenen Umgebung schmalere Signale vor. Aus den Spektren kann zudem über die Beobachtung der chemischen

Verschiebung ermittelt werden, ob im Vergleich mit der Blindprobe bei den Proben mit Additiven Veränderungen im Kristallaufbau vorliegen, die durch die Zusätze hervorgerufen werden.

5.4.8.1 NMR-Analyse an Calciumsilicathydrat aus der Fällungssynthese

Die im niedrigen Vakuum getrockneten Calciumsilicathydratproben lagen in pulvriger Form vor, wurden in die zuvor beschriebenen Rotoren gefüllt und unter schneller Probenrotation am magischen Winkel im NMR-Spektrometer gemessen. Es wurden die Blindproben und ausgewählte Proben mit Additiven analysiert.

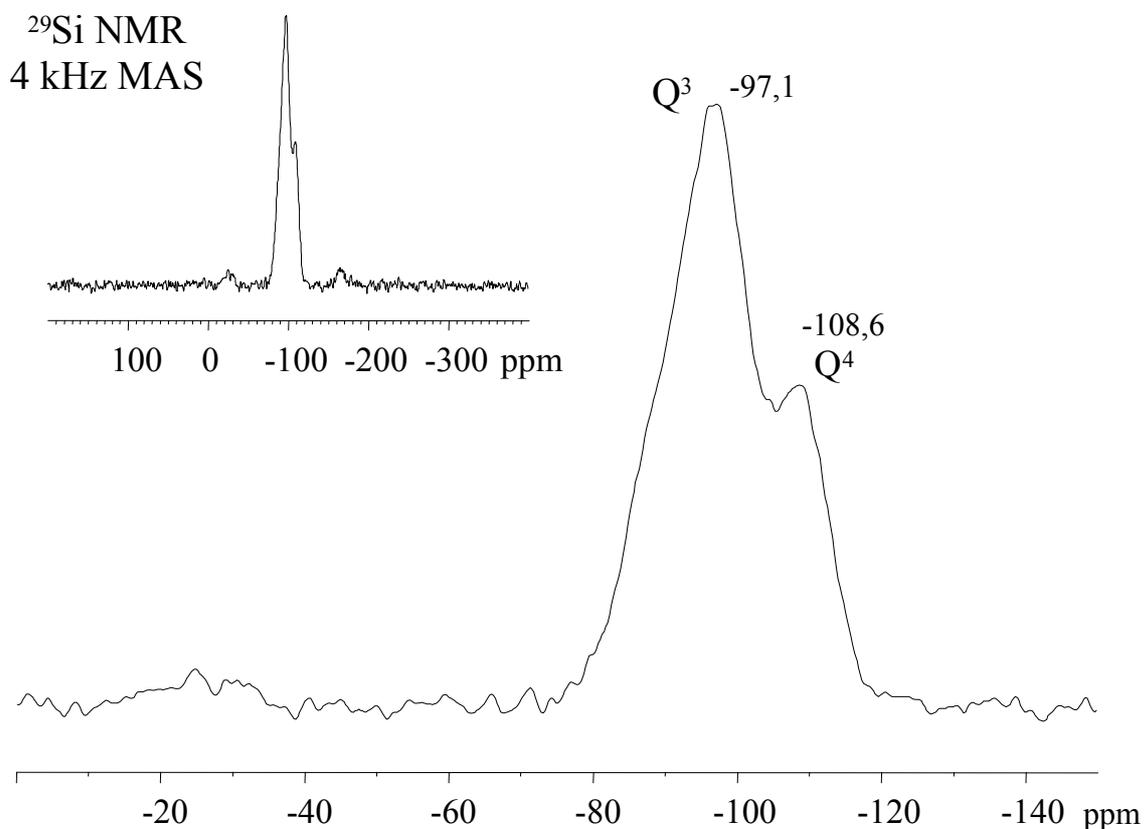


Abbildung 5.4.8.1.1: ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum der Calciumsilicathydratblindprobe mit *Ca/Si*-Verhältnis von 0,9 und einer Zugabezeit von 5 Sekunden

In Abbildung 5.4.8.1.1 ist das ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum der Calciumsilicathydratblindprobe dargestellt, deren *Ca/Si*-Verhältnis 0,9 beträgt und zu deren Synthese die Natriumsilicatlösung in 5 Sekunden zugegeben worden war. Es zeigt einen recht breiten Peak mit zwei Maxima. Das Größere der beiden Signale kann der Q³-Gruppe zugeordnet werden (-98 – -106 ppm). Das Kleinere der Signale wird Q⁴-Gruppen (-106 – -116 ppm) zugeordnet,

was für einen hohen Kondensationsgrad spricht. Eine quantitative Auswertung der Signale Q^3 und Q^4 ergab ein Verhältnis von 80:20. In der linken Schulter des Peaks sind höchstwahrscheinlich noch die Signale der Q^1 - und Q^2 -Gruppen (-80 – -88, -90 – -97 ppm) enthalten. Die Breite des Peaks weist auf eine amorphe Calciumsilicathydratphase hin, was röntgenographisch bestätigt wurde.

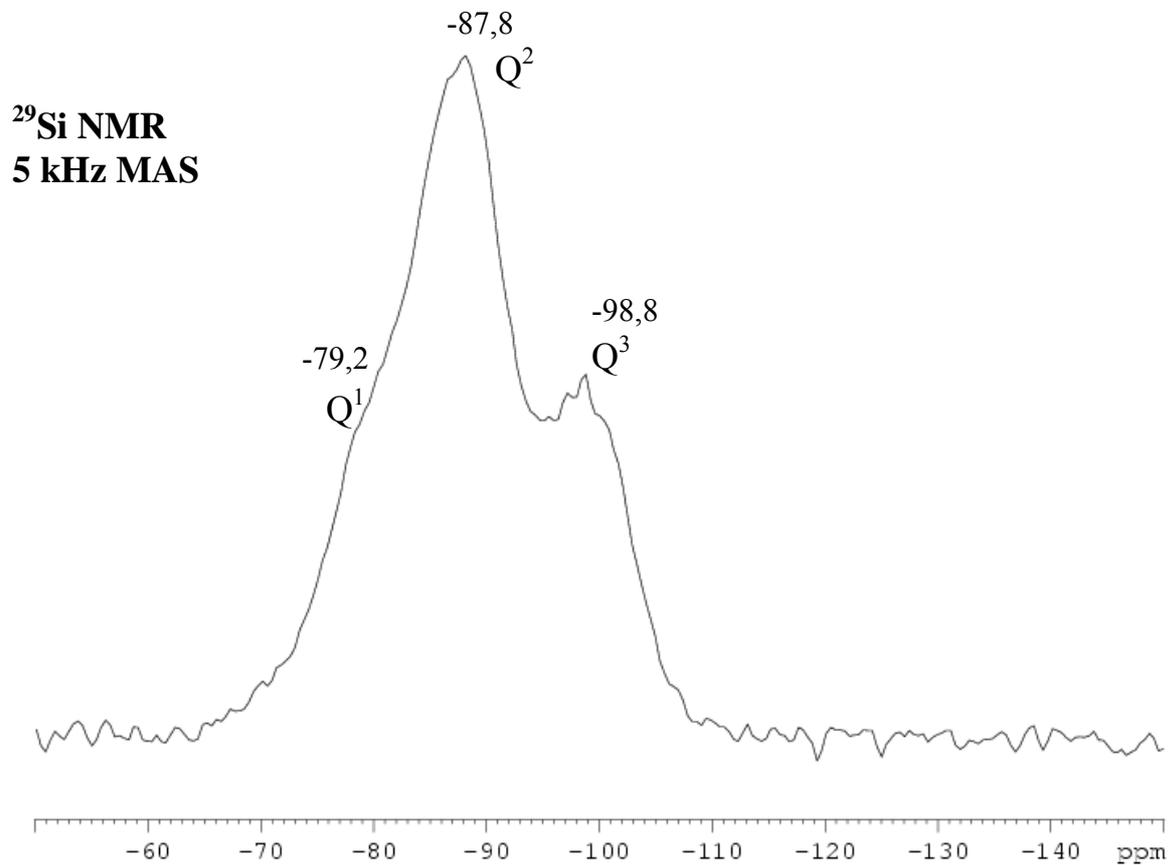


Abbildung 5.4.8.1.2: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum der Calciumsilicathydratblindprobe mit Ca/Si -Verhältnis von 1,5 und einer Zugabezeit von 30 Minuten

Das in Abbildung 5.4.8.1.2 dargestellte Spektrum einer Calciumsilicathydratblindprobe, die ein Ca/Si -Verhältnis von 1,5 bei einer Zugabezeit von 30 Minuten aufwies, zeigt im Vergleich mit dem in 5.4.8.1.1 gezeigten Spektrum einen vergleichbar breiten Peak, der nach links verschoben ist. Er weist auch 2 Maxima auf, wobei das Signal mit der höheren Intensität der Q^2 -Gruppe zugeordnet werden muss (-90 – -97 ppm). Der Peak mit der geringeren Intensität wird der Q^3 -Gruppe zugeschrieben (-98 – -106 ppm). In der linken Peakschulter scheinen noch die Q^0 - und Q^1 -Gruppen enthalten zu sein (-74 – -80, -80 – -88 ppm). Eine quantitative Auswertung der Peaks ergibt ein $Q^1:Q^2:Q^3$ -Verhältnis von 10:70:20. Die Breite des Peaks

bestätigt die Resultate der Röntgenbeugung, mit der eine amorphe Phase festgestellt wurde. Dieser Vergleich ergibt, dass die Variation des Ca/Si -Verhältnisses zu niedrigeren Zugabemengen von Natriumsilicatlösung und Erhöhung der Zugabezeit einen geringeren Kondensationsgrad zur Folge hat, da keine Q^4 -Gruppen mehr nachweisbar sind und die Q^2 -gegenüber der Q^3 -Gruppe überwiegt. Beide Blindproben zeigen keine Signale von bekannten Calciumsilicathydratphasen. Daher handelt es sich in beiden Fällen um eine amorphe Phase.

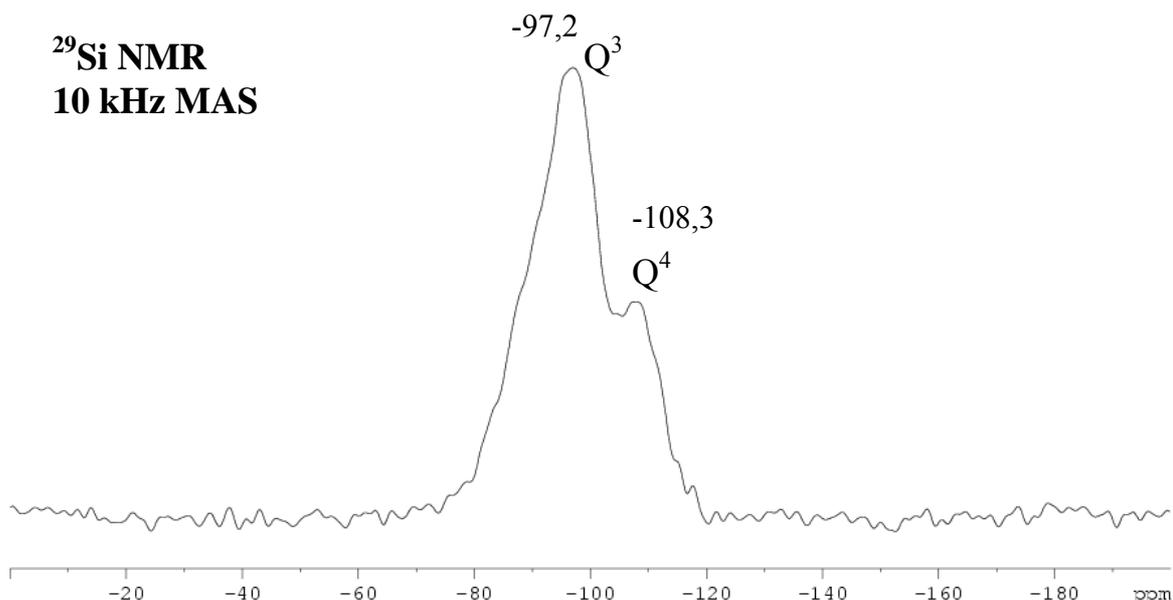


Abbildung 5.4.8.1.3: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum des Calciumsilicathydrats mit 6826 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a, einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und einer Zugabezeit von 5 Sekunden

Das in Abbildung 5.4.8.1.3 dargestellte ^{29}Si NMR-Spektrum stammt von Calciumsilicathydrat mit einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und einer Zugabezeit von 5 Sekunden, bei dessen Fällungssynthese 6826 ppm des Kammcopolymer ZK 2247/144 1a anwesend waren. Der Peak ist vergleichbar mit dem der Blindprobe mit einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und einer Zugabezeit von 5 Sekunden und weist praktisch keine Verschiebung auf, wie dies bei der in Abbildung 5.4.8.1.2 untersuchten Probe mit einem Ca/Si -Verhältnis von 1,5 und einer Zugabezeit von 30 Minuten der Fall ist. Die Peakbreite zeigt jedoch auch hier eine amorphe Phase an und das Signal mit der höheren Intensität kann der Q^3 -Gruppe zugeordnet werden, wobei die tatsächlichen Werte mit denen der Blindprobe in Abbildung 5.4.8.1.1 praktisch identisch sind, was darauf hinweist, dass das Additiv keinen wesentlichen Einfluss auf die Struktur bei der Fällungsreaktion hat. Dies ist auch bei dem Signal mit geringerer Intensität

der Fall, das der Q^4 -Gruppe zugeschrieben werden kann, was von einem höheren Kondensationsgrad zeugt. Auch eine quantitative Auswertung der Q^3 - und Q^4 -Peaks ergibt ein der Blindprobe mit $Ca/Si = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe entsprechendes Ergebnis von 80:20. In der linken Peakschulter liegen die Signale der Q^1 -Gruppe verborgen (-80 – -88 ppm), die den Endgruppen von Silicatketten zuzuordnen sind, sowie die Q^2 -Signale.

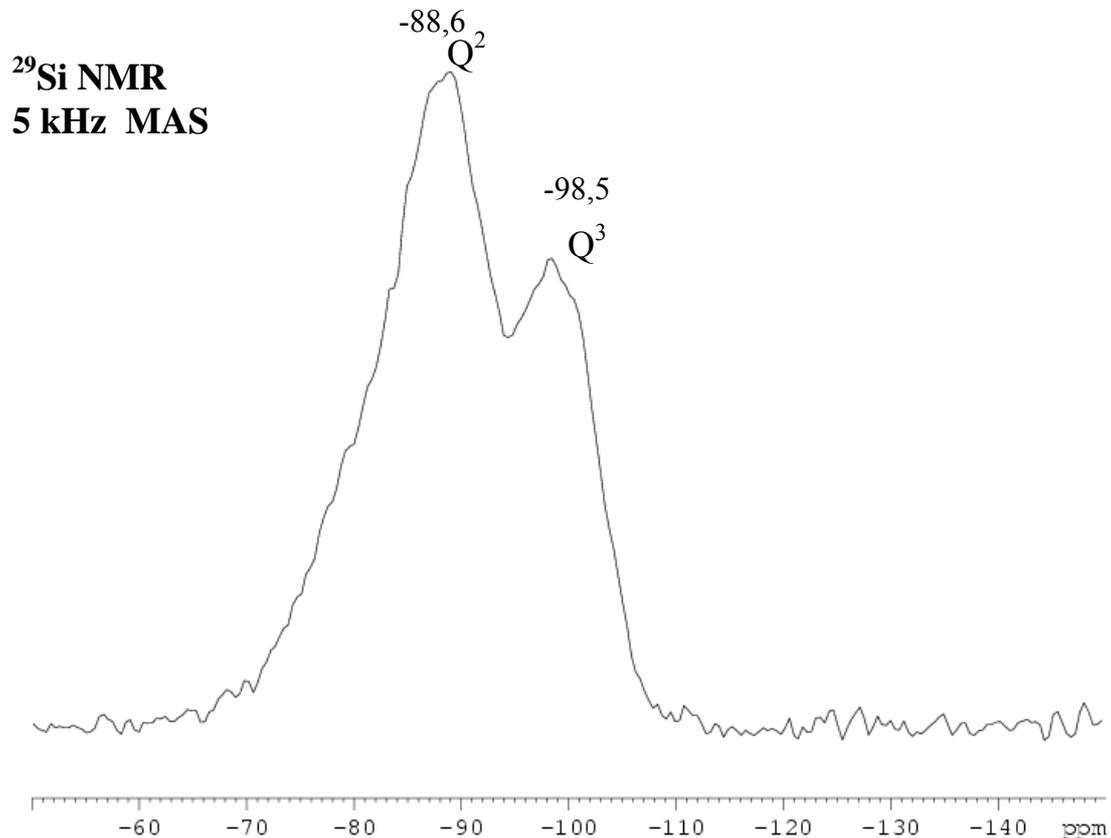


Abbildung 5.4.8.1.4: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 1906 ppm Citronensäure, einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und einer Zugabezeit von 5 Sekunden

In Abbildung 5.4.8.1.4 ist das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat dargestellt, das unter Zugabe von 1906 ppm Citronensäure hergestellt wurde. Das Ca/Si -Verhältnis wurde auf 0,9 eingestellt und die Zugabe der Natriumsilicatlösung erfolgte in 5 Sekunden. Es liegt ein breiter Peak vor, wie dies bei der Blindprobe mit $Ca/Si = 0,9$ und bei Zugabe des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a der Fall ist, was deutlich auf eine amorphe Mineralphase hinweist. Das Signal ist auch hier in zwei Peaks mit unterschiedlicher Intensität aufgespalten. Der Peak mit höherer Intensität muss der Q^2 -Gruppe zugeteilt werden (-90 – -97

ppm) und das Signal geringerer Intensität kann als Q^3 -Gruppe angesehen werden (-98 – -106 ppm). Der quantitative Vergleich der Q^3 - und Q^4 -Peaks ergibt ein Verhältnis von 65:35, was einen geringeren Kondensationsgrad widerspiegelt als bei der Blindprobe mit $Ca/Si = 0,9$. Weiter kann angenommen werden, dass die linke Peakschulter die Signale der Q^0 - und Q^1 -Gruppe beinhaltet (-74 – -80, -80 – -88 ppm), was auf bei der Reaktion nicht umgesetzte Kieselsäure und Endgruppen von Silicatketten hindeutet. Es kann somit festgestellt werden, dass bei Zusatz von Citronensäure kein vergleichbar hoher Kondensationsgrad erreicht wird wie bei der Blindprobe mit $Ca/Si = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe und bei Einsatz des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a mit $Ca/Si = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe, da kein Q^4 -Peak zu beobachten ist.

Es bleibt somit festzuhalten, dass bei Erhöhung des Ca/Si -Verhältnisses und der Zugabezeit der Natriumsilicatlösung sowie bei Einsatz von Citronensäure kein vergleichbar hoher Kondensationsgrad erreicht wird, wie dies bei einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und kurzer Zugabezeit oder bei der Zugabe des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a zu beobachten ist.

Probe	Q-Gruppenverhältnis [%]
Blindprobe $Ca/Si = 0,9$; 5 Sek. Zugabe	$Q^3:Q^4 = 80:20$
Blindprobe $Ca/Si = 1,5$; 30 Min. Zugabe	$Q^1:Q^2:Q^3 = 10:70:20$
Calciumsilicathydrat $Ca/Si = 0,9$; 5 Sek. Zugabe, mit 6826 ppm ZK 2247/144 1a	$Q^3:Q^4 = 80:20$
Calciumsilicathydrat $Ca/Si = 0,9$; 5 Sek. Zugabe, mit 1906 ppm Citronensäure	$Q^2:Q^3 = 65:35$

Tabelle 5.4.8.1.1: Q-Gruppenverhältnisse der Calciumsilicathydratproben aus der Fällungsreaktion

5.4.8.2 NMR-Analyse von Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese

Die im Trockenschrank bei 30 °C getrockneten Calciumsilicathydratkristalle lagen in pulveriger Form vor und wurden in die beschriebenen Rotoren eingefüllt. Alle ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen wurden unter den identischen Geräteeinstellungen vorgenommen. Es handelte sich hierbei um ^{29}Si -Einpuls-Anregung mit heteronuklearer dipolarer Entkopplung (5 Hz MAS, 50 kHz ^1H -Entkopplung, 30° Klappwinkel und 15 Sekunden Wiederholzeit).

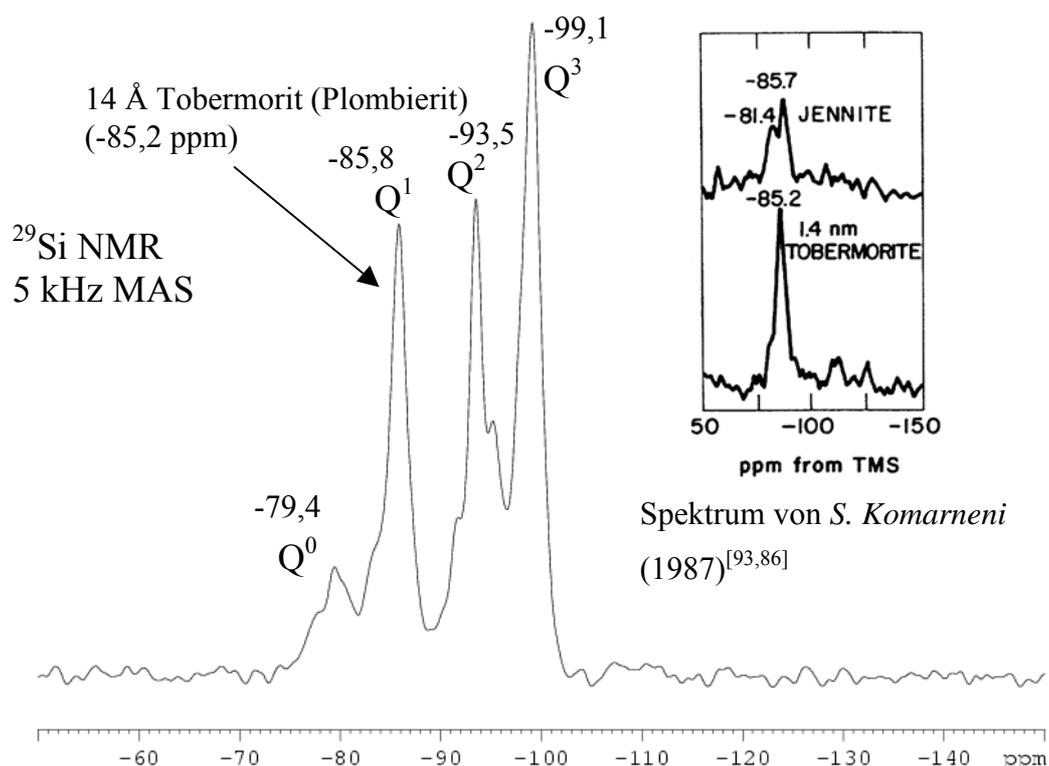


Abbildung 5.4.8.2.1: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum der Calciumsilicathydratblindprobe

In Abbildung 5.4.8.2.1 ist die Calciumsilicathydratblindprobe aus der Hydrothermalsynthese dargestellt. Die einzelnen Peaks sind im Vergleich zu Spektren der Calciumsilicathydrate aus der Fällungssynthese wesentlich schmäler, was auf eine eindeutig kristalline Phase hindeutet. Dies wurde durch die Resultate der Röntgenbeugungsanalyse bestätigt. Es treten Q^0 -, Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Gruppen auf, deren Resonanzen in der Tabelle 5.4.8.2.2 aufgeführt sind. Besonders charakteristisch ist der Q^1 -Peak bei $-85,8$ ppm ($-85,2$ ppm)^[93,86], der in einer Veröffentlichung von *S. Komarneni* (1987)^[93,86] eindeutig dem 14 Å Tobermorit (Plombierit) zugeordnet wird. Auch dies wird durch die Ergebnisse der Röntgenbeugung und der REM-Beobachtungen unterlegt. Im Vergleich mit der Blindprobe der Fällungssynthese mit $\text{Ca}/\text{Si} = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe ist ein geringerer Kondensationsgrad zu beobachten. Das quantitative

Verhältnis der Q^0 -, Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Gruppen beträgt 1:4:4:6. Es ist zudem mit der Q^0 -Gruppe bei der Reaktion nicht umgesetzte Kieselsäure zu erkennen.

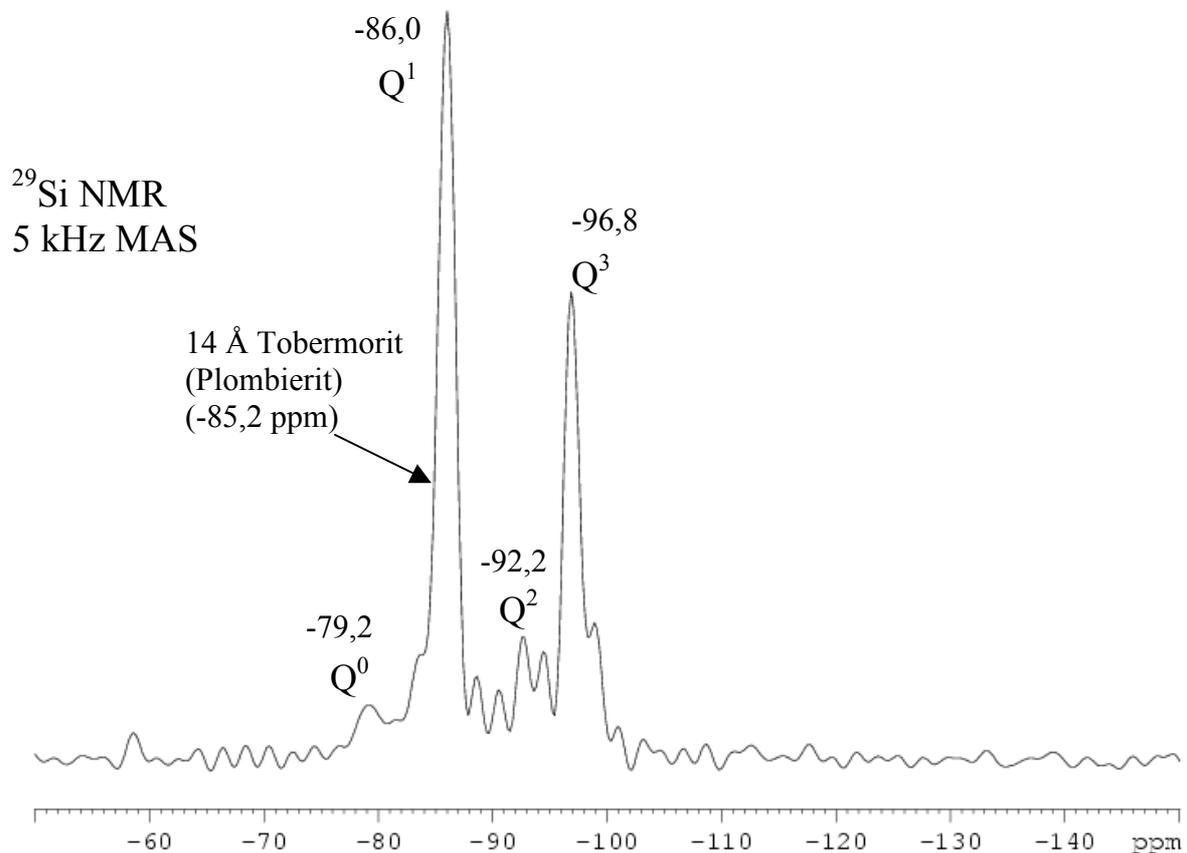


Abbildung 5.4.8.2.2: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm des Blockcopolymer EA 3007

Das in Abbildung 5.4.8.2.2 aufgeführte ^{29}Si -NMR-Spektrum stammt von Calciumsilicathydrat aus der Hydrothermalsynthese, bei dessen Herstellung 1000 ppm des Blockcopolymer EA 3007 eingesetzt wurden. Auch in dieser Probe ist der in der Literatur beschriebene Q^1 -Peak des 14 Å Tobermorit (Plombierit) zu sehen, jedoch weist das Signal in dieser Probe die höchste Intensität auf. Im Vergleich mit der Blindprobe ist das Q^2 -Signal stark unterdrückt beziehungsweise kaum zu erkennen. Es folgt wie bei der Blindprobe der Q^3 -Peak, jedoch mit geringerer Intensität. Das quantitative Verhältnis der Q^0 -, Q^1 -, Q^2 - und Q^3 -Gruppen liegt hier bei 1:14:2:9. Es ist auch hier, wie bei der Blindprobe der Hydrothermalsynthese, am Q^0 -Peak bei der Reaktion nicht umgesetzte Kieselsäure zu erkennen, wobei die Intensität dieses Signals geringer als in der Blindprobe ist. Es scheint bei dieser Probe tatsächlich eine Beeinflussung der Kristallisation, die durch das Additiv verursacht wird, vorzuliegen. Auch hier liegt ein geringer Kondensationsgrad als bei der

Blindprobe aus der Fällungsreaktion mit $Ca/Si = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe vor. Die Peaks sind wie bei der Blindprobe der Hydrothermalsynthese recht schmal, was auf eine kristalline Probe deutet. Auch hier sind die Werte für die einzelnen Signale der Tabelle 5.4.8.2.2 zu entnehmen.

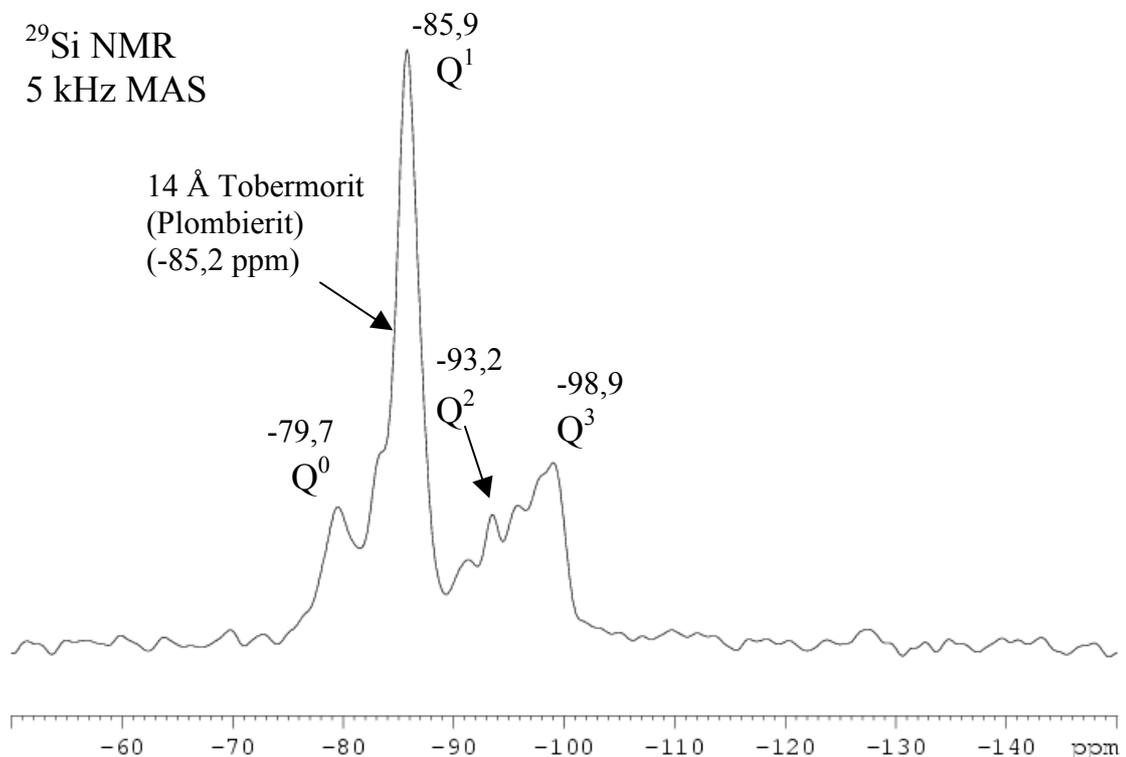


Abbildung 5.4.8.2.3: ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 1213 ppm des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a

In Abbildung 5.4.8.2.3 ist das ²⁹Si-Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 1213 ppm des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a aus der Hydrothermalsynthese dargestellt. Es ist wiederum das in der Literatur beschriebene Signal von 14 Å Tobermorit bei -85,9 ppm zu erkennen, das auch in dieser Probe die höchste Intensität aufzeigt. Der Q²-Peak ist auch hier im Vergleich mit der Blindprobe stark unterdrückt beziehungsweise nur als kleinerer Peak auszumachen. Der rechts darauf folgende Q³-Peak zeigt ebenso keine hohe Intensität und ist im Vergleich mit der Blindprobe etwas verbreitert. Das ermittelte Verhältnis der Q⁰-, Q¹-, Q²- und Q³-Gruppen beträgt 2:8:2:3. Im Allgemeinen sind die Signale jedoch im Vergleich zu dem Spektrum der Blindprobe mit einem Ca/Si -Verhältnis von 0,9 und 5 Sekunden Zugabe recht schmal, was auf eine Kristallinität hindeutet. Das Q⁰-Signal weist auch hier, wie bei der Blindprobe, auf bei der Synthese nicht umgesetzte Kieselsäure hin. Das

Additiv scheint auch hier einen wesentlichen Einfluss auf die Kristallisation zu haben. Die jeweiligen Werte der Resonanzen der Q-Gruppen sind in Tabelle 5.4.8.2.2 zusammengefasst.

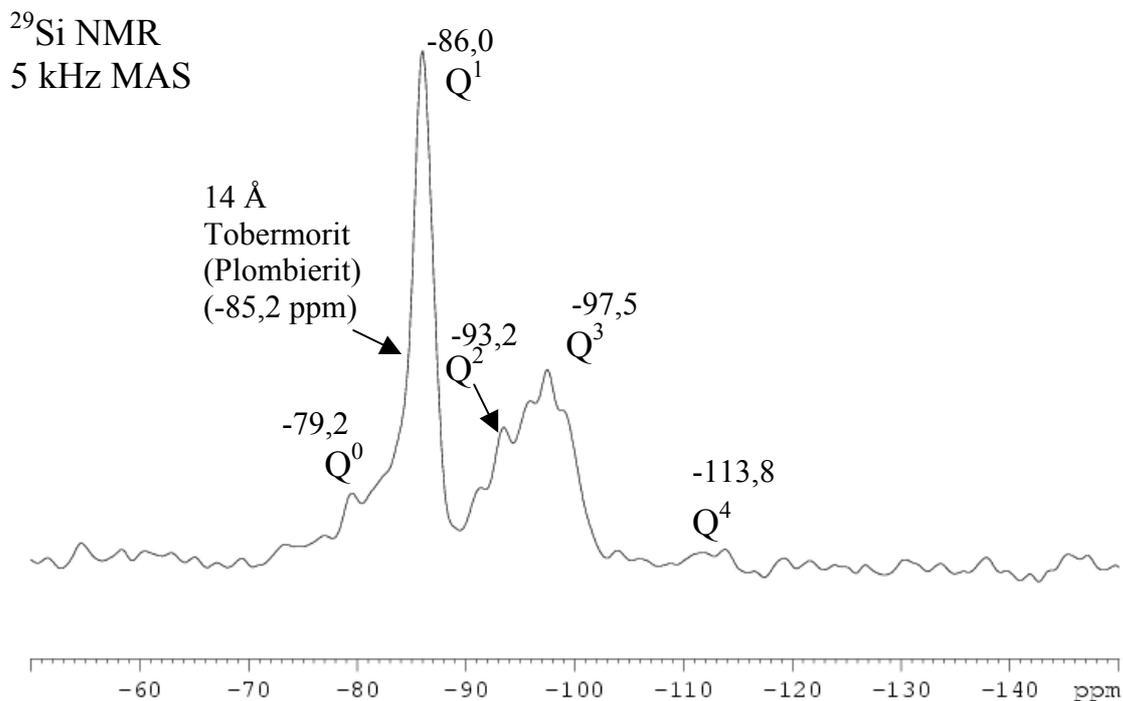


Abbildung 5.4.8.2.4: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 535 ppm des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1

In der Abbildung 5.4.8.2.4 ist das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 535 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1 dargestellt, das mittels der Hydrothermalsynthese hergestellt wurde. Der beschriebene 14 Å Tobermorit-Peak der Q^1 -Gruppe bei -86,0 ppm dominiert auch hier hinsichtlich seiner Intensität. Bei den weiteren Peaks handelt es sich um die Q^0 -, Q^2 - und Q^3 -Gruppen, die alle von ihrer Intensität her sehr schwach ausgebildet sind. Die quantitative Auswertung aller in diesem Spektrum auftretenden Q-Gruppen ergibt ein Verhältnis von 1:8:2:3. Die Werte der Signale, die den einzelnen Q-Gruppen zugehören sind in Tabelle 5.4.8.2.2 aufgezeigt. Das Spektrum unterscheidet sich verglichen mit der Hydrothermalsyntheseblindprobe darin, dass die Signale der Q^2 - und Q^3 -Gruppen sehr schwach sind. Der Q^1 -Peak ist ähnlich der Blindprobe recht schmal und deutet auf eine kristalline Phase hin. Es ist auch in dieser Probe ein Q^0 -Signal zu identifizieren, das jedoch keine hohe Intensität aufweist, so dass bei der Herstellung von einer nahezu vollständigen Umsetzung der eingesetzten hochdispersen Kieselsäure auszugehen ist. Der Kondensationsgrad ist hier im Vergleich mit der Blindprobe aus der Fällungssynthese mit

$Ca/Si = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe und der Blindprobe aus der Hydrothermalsynthese geringer, da keine starken Signale der Q^2 - und Q^3 -Gruppen auftreten und ein schwacher Q^4 -Peak vorliegt. Das Additiv scheint auch hier einen Einfluss auf das Kristallwachstum der Mineralphasen auszuüben.

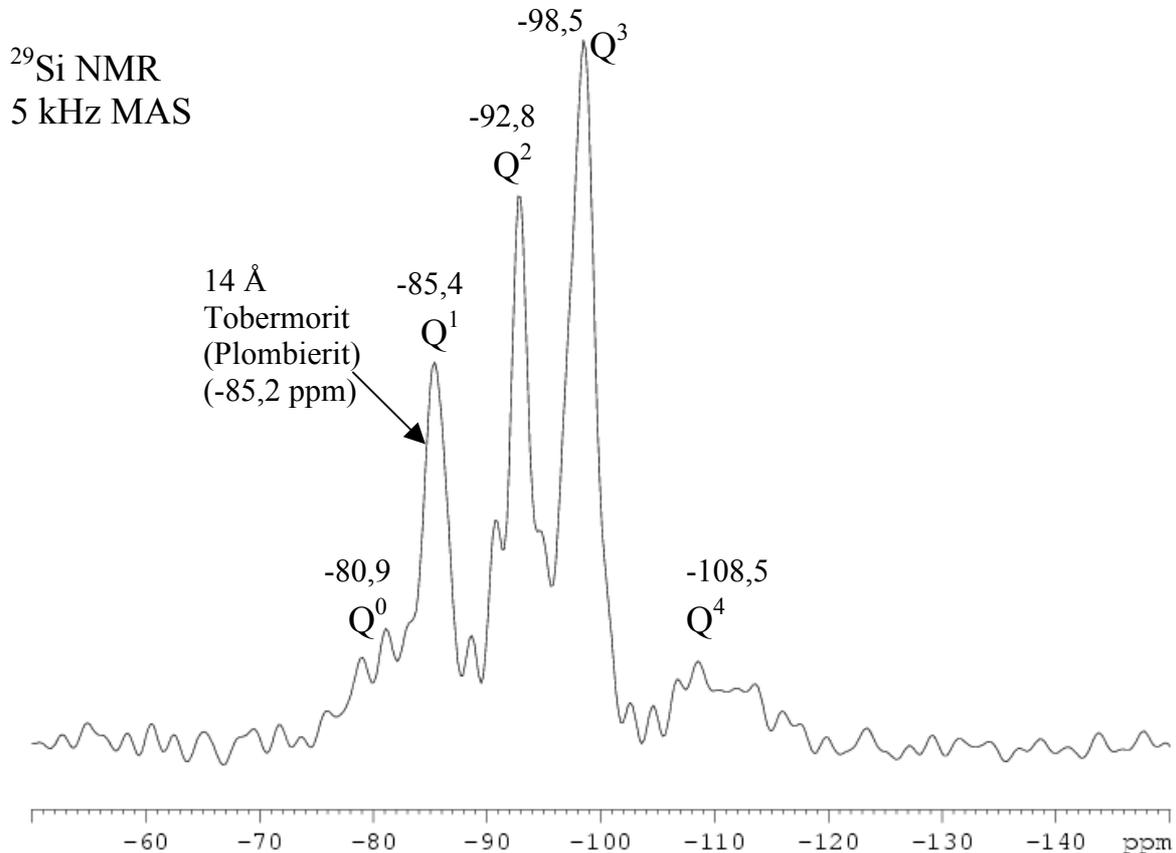


Abbildung 5.4.8.2.5: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum von Calciumsilicathydrat mit 1000 ppm Citronensäure

Das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum in Abbildung 5.4.8.2.5 stammt von Calciumsilicathydrat, das unter Anwesenheit von 1000 ppm Citronensäure hydrothermal synthetisiert wurde. Das Signal des 14 Å Tobermorit bei -85,4 ppm der Q^1 -Gruppe zeigt hier eine geringere Intensität, als das bei der Blindprobe dieser Synthese der Fall ist. Bei den dominierenden Signalen handelt es sich um die der Q^2 - und Q^3 -Gruppen und es ist sogar ein schwaches Q^4 -Signal zu beobachten, was von einem höheren Kondensationsgrad als bei der Blindprobe zeugt. Die quantitative Auswertung aller in diesem Spektrum auftretenden Peaks führt zu einem Verhältnis von 2:7:10:13:1,5. Die Peaks sind im Vergleich zu denen der Blindprobe der Fällungsreaktion mit $Ca/Si = 0,9$ und einer Zugabe von 5 Sekunden recht schmal, was für die an den REM-Aufnahmen beobachteten kristallinen Phasen steht. Das eher

schwach ausgeprägte Q^0 -Signal zeigt auch hier bei der Reaktion nicht umgesetzte Kieselsäure an. Bei dieser Probe ist festzuhalten, dass der höchste beobachtete Vernetzungsgrad aller untersuchten Calciumsilicathydrate aus der Hydrothermalsynthese vorliegt, der jedoch nicht den hohen Vernetzungsgrad der Blindprobe mit $Ca/Si = 0,9$ und 5 Sekunden Zugabe aus der Fällungsreaktion erreicht, was am schwächeren Q^4 -Signal ersichtlich ist. Die zugegebene Citronensäure hat bei der hydrothermalen Herstellung einen großen Einfluss auf das Kristallwachstum und den Kondensationsgrad der Silicattetraeder. Die Werte der einzelnen Q-Gruppen sind wiederum in der Tabelle 5.4.8.2.2 vorzufinden.

Probe	Q-Gruppenverhältnis
Blindprobe $Ca/Si = 0,8$	$Q^0:Q^1:Q^2:Q^3 = 1:4:4:6$
Calciumsilicathydrat $Ca/Si = 0,8$ mit 1000 ppm Blockcopolymer EA 3007	$Q^0:Q^1:Q^2:Q^3 = 1:14:2:9$
Calciumsilicathydrat $Ca/Si = 0,8$; mit 1213 ppm Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	$Q^0:Q^1:Q^2:Q^3 = 2:8:2:3$
Calciumsilicathydrat $Ca/Si = 0,8$; mit 535 ppm oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1	$Q^0:Q^1:Q^2:Q^3 = 1:8:2:3$
Calciumsilicathydrat $Ca/Si = 0,8$; mit 1000 ppm Citronensäure	$Q^0:Q^1:Q^2:Q^3:Q^4 = 2:7:10:13:1,5$

Tabelle 5.4.8.2.1 : Q-Gruppenverhältnisse der Calciumsilicathydratproben aus der Hydrothermalsynthese

Gruppe	Literaturwerte ^[89] [ppm]
Q^0	-74 – -80
Q^1	-80 – -88
Q^2	-90 – -97
Q^3	-98 – -106
Q^4	-106 – -116

Tabelle 5.4.8.2.2 : Bereiche der chemischen Verschiebung der unterschiedlichen Q-Atomgruppierungen^[89]

Zusammenfassung

Bei den ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren der Calciumsilicathydratproben der Fällungssynthese sind bei allen Proben recht breite Peaks zu beobachten, die auf eine amorphe Mineralphase hinweisen. Es liegt ein hoher Kondensationsgrad vor, der durch Auftreten der Signale der Q^3 - und Q^4 -Gruppen Ausdruck findet. Bei Variation der Ca/Si -Verhältnisse und der Zugabezeit findet eine Verschiebung zu Q^2 - und Q^3 -Gruppen statt, was für einen geringeren Kondensationsgrad steht. Die Zugabe des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a scheint keinen großen Einfluss auf das Kristallwachstum zu haben, bei Einsatz von Citronensäure wird der Vernetzungsgrad jedoch herabgesetzt. Bei den Calciumsilicathydraten aus der Hydrothermalsynthese kann die Mineralphase 14 Å Tobermorit (Plombierit) grundsätzlich bei jeder Probe eindeutig identifiziert werden. Die Peaks der einzelnen Q-Gruppen sind weitaus schmäler als bei der Fällungssynthese, was das Vorhandensein von kristallinen Phasen eindeutig anzeigt. Der Kondensationsgrad der analysierten Proben liegt bei den Blindproben unterhalb derer der Fällungssynthese. Der Kondensationsgrad nimmt bei Einsatz von Additiven im Vergleich mit der Blindprobe ab, was aus den Q-Gruppenverhältnissen ersichtlich ist, lediglich bei der Zugabe von Citronensäure steigt er über die Werte der Blindprobe hinaus, da in diesem Fall Q^4 -Gruppen, jedoch von geringer Intensität, beobachtet werden.

5.5 Modell zur Wirkungsweise der eingesetzten Additive

Aus der Bestimmung des elektrokinetischen Oberflächenpotentials wurde festgestellt, dass Calciumsilicathydrat eine negative Oberflächenladung aufzeigt. Dies wird durch den kristallographischen Aufbau bestätigt, da sich überwiegend SiO_4^{4-} -Tetraeder an der Kristalloberfläche befinden, die eine negative Oberflächenladung zur Folge haben. Diese negative Oberflächenladung wandelt sich jedoch bei pH-Werten über 12 und gleichzeitiger Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen, wie dies bei der Hydratation von Zement der Fall ist, durch die Anlagerung dieser positiven Ionen in ein positives Oberflächenpotential der Kristallflächen um. An diese positiv geladenen Oberflächen kann eine Anlagerung der Additive mit negativen funktionellen Gruppen stattfinden, die das Kristallwachstum durch sterische Hinderung beeinflussen können. An den REM-Aufnahmen von Calciumsilicathydrat in der vorliegenden Arbeit wurde beobachtet, dass eine Modifikation der leistenförmigen Tobermoritkristalle im wesentlichen aus einer Verbreiterung und Wellung der Kristalle besteht. Somit ist auch bei Calciumsilicathydrat eine Beeinflussung der Kristallisation durch Additive gegeben, die zu breiteren, gewellteren und teilweise auch spröderen Kristallen führt.

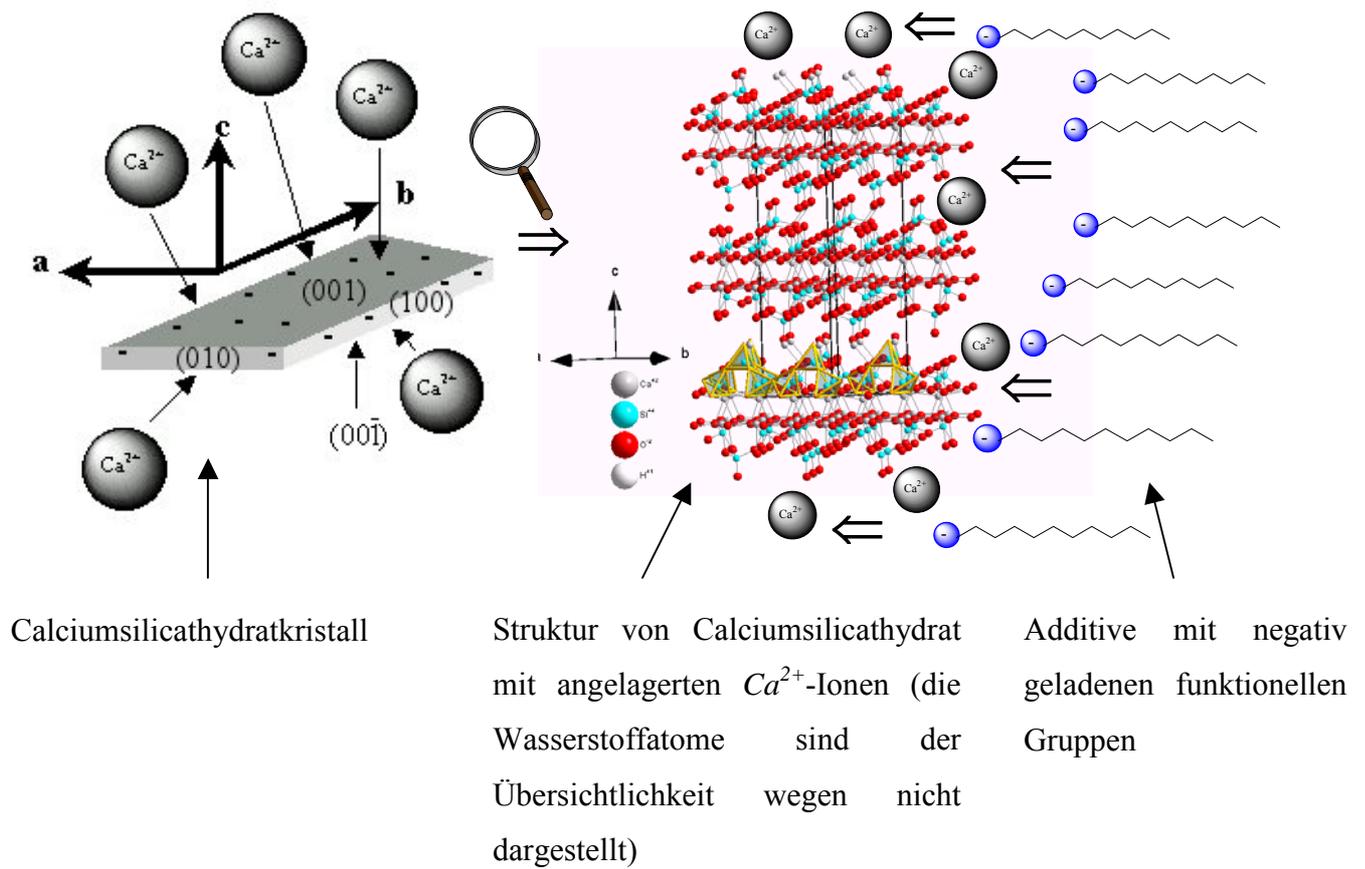


Abbildung 5.5.1: Schematische Darstellung der Wirkungsweise von Additiven an Calciumsilicathydratkristalloberflächen

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat bei Anwesenheit von organischen Additiven untersucht. Die Calciumhydroxidkristalle wurden über Diffusionskristallisation und Fällungssynthese hergestellt, wobei die jeweiligen Zusätze einer der Reaktionslösungen zugefügt wurden. Die Calciumsilicathydrate wurden ebenfalls über Diffusions- und Fällungssynthese sowie zusätzlich über Hydrothermalsynthese hergestellt. Bei diesen Synthesen wurden die Additive ebenso in eine der Reaktionslösungen zugegeben. Als Additive wurden ein Blockcopolymer (EA 3007, Goldschmidt AG), ein Kammcopolymer (ZK 2247/144 1a, BASF AG), ein oberflächenmodifizierter PS-Latex (G1) sowie Citronensäure verwendet. Alle erhaltenen Kristalle wurden anschließend am REM untersucht und es konnten somit deutliche Unterschiede in der Kristallmorphologie der unter Additivzugabe hergestellten Calciumhydroxid- und Calciumsilicathydratkristalle im Vergleich mit der jeweiligen Blindprobe in Abhängigkeit der Additivkonzentration festgestellt werden. Das synthetisierte Calciumhydroxid war mittels Röntgenbeugung eindeutig zu identifizieren. Das Calciumsilicathydrat wurde ebenfalls mittels Röntgenbeugungsanalyse untersucht, jedoch konnten lediglich die Kristalle aus der Hydrothermalsynthese eindeutig qualitativ identifiziert werden, da die Proben aus der Fällungssynthese röntgenamorph vorlagen und die Probemenge der Diffusionskristallisation zu gering war. Die Calciumhydroxid- und Calciumsilicathydratproben wurden darüber hinaus über eine thermogravimetrische Analyse mit integriertem Massenspektrometer auf den Einbau der eingesetzten Additive in die jeweiligen Kristalle überprüft. Keiner der verwendeten Zusätze wird in eine der beiden hergestellten Mineralphasen eingebaut. Anhand von ^1H -Festkörper-NMR-Untersuchungen konnten diese Ergebnisse bei Calciumhydroxid bestätigt werden und keine Veränderungen der Kristallstruktur festgestellt werden. Mit Hilfe von ^{29}Si -Festkörper-NMR-Analysen an Calciumsilicathydrat wurde der amorphe Charakter der Proben aus der Fällungssynthese bestätigt und teilweise ein unterschiedlicher Vernetzungsgrad der Proben mit Additiv im Vergleich mit der Blindprobe festgestellt. Auch an den ^{29}Si -Spektren der über die Hydrothermalsynthese erhaltenen Calciumsilicathydrate konnten wesentliche Unterschiede im Kondensationsgrad der Proben bei Anwesenheit von Additiven im Vergleich zu der Blindprobe aufgezeigt werden. Aus den aufgenommenen Spektren ist ersichtlich, dass es sich um kristalline Calciumsilicathydratphasen handelt. Des Weiteren konnte mit dieser Untersuchungsmethode die Mineralphase 14\AA Tobermorit (Plombierit) eindeutig identifiziert werden. Ferner wurden die Partikelgrößenverteilungen bestimmt. Bei den Calcium-

hydroxidproben aus der Fällungssynthese ist bei Additivzugabe im Vergleich mit der Blindprobe jeweils eine konzentrationsabhängige Tendenz zu erkennen. Bei Zugabe des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a kommt es zu einer Verschiebung der Größenverteilung zu größeren Werten, bei Einsatz des Blockcopolymers EA 3007, des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 und der Citronensäure zu einer Abnahme der Kristallgrößenverteilung. Bei den Calciumsilicathydraten der Fällungskristallisation sowie der Hydrothermalsynthese konnten aufgrund der eng verwachsenen Matrix und der Kristallgröße keine verlässlichen Untersuchungsergebnisse über die Einzelkristallgrößenverteilung erhalten werden. Um eine Aussage über die Wirkungsweise der jeweiligen Additive an den wachsenden Kristalloberflächen treffen zu können, wurde das elektrokinetische Oberflächepotential (ζ -Potential) von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat ermittelt. Es weist für Calciumhydroxid positive und für Calciumsilicathydrat negative Werte auf. Somit konnte ein Modell über die Wirkungsweise der eingesetzten Additive, die negativ geladene funktionelle Gruppen besitzen, an der jeweiligen Kristalloberfläche, erstellt werden.

Darüber hinaus wurde bei der diffusionsgesteuerten Synthese von Calciumhydroxid eine sich primär bildende bisher unbekannte Kristallphase entdeckt. Es handelt sich hierbei um Calciumchloridhydroxidhydrat, welches über Einkristallröntgenbeugungsanalyse charakterisiert wurde.

Literaturübersicht:

- [1] H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Academic Press London, New York, 1992, 475.
- [2] J. Stark, B. Wicht, *Zement und Kalk, der Baustoff als Werkstoff*, Bauhaus-Universität Weimar, 2000.
- [3] H. F. W. Taylor, *A review of autoclaved calcium silicates*, Intern. Symp. Autocl. Calcium Silicates Building Materials, London, 1965.
- [4] Prof. Dr. R. Wenda, GEMINI User-Meeting, 04.-05. Mai 2004.
- [5] The Cement Admixtures Associations, *Cement Admixtures – Use and Applications*, Longman, Scientific & Technical, Harlow, 1988.
- [6] M. Langenfeld und J. Stark, *Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluss – dargestellt im ESEM-FEG*, EDO, Herbsttagung Saarbrücken, 28.-30.9.1998, Manuskript 13 vom 4.10.2002.
- [7] W. Michaelis, DRP 14 195 vom **2.6.1881**.
- [8] F. W. Locher, Einfluss der Klinkerherstellung auf die Eigenschaften des Zements, *Zement-Kalk-Gips* 28, **1975**, 265-272.
- [9] J. Stark, B. Möser und A. Eckart, Neue Ansätze zur Zementhydratation – Teil 1, *Zement-Kalk-Gips intern.* 55, **2001**, 52.
- [10] J. Stark, B. Möser und A. Eckart, Neue Ansätze der Zementhydratation – Teil 2, *Zement-Kalk-Gips intern.* 55, **2001**, 114.
- [11] F. W. Locher, W. Richartz und S. Sprung, Erstarren von Zement (Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes) *Zement-Kalk-Gips* 33, **1980**, 271-277.
- [12] A. Eckart, H.-M. Ludwig und J. Stark, Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements, *12. ibausil in Weimar*, **1994**, 365-379.
- [13] B. Walk-Laufer, Untersuchung des Einflusses von Sulfat auf das System CaO-SiO₂-Al₂O₃-K₂O-H₂O mittels Wärmeflusskalorimetrie und in-situ Neutronenbeugung unter Hydrothermalen Bedingungen, *Dissertation*, Universität Siegen, **2002**.
- [14] I. Jawed, J. Skalny und J. F. Young, *The hydration of Portland cement in Structures and Performance of cement* (Ed. P. Barnes), Applied Science Publishers, London, 1983, 237-317.
- [15] F. W. Locher, *Zement-Grundlagen der Herstellung und Verwendung*, Düsseldorf, Verl. Bau und Technik, 2000.

- [16] T. C. Powers und R. A. Helmuth, *Theory of Volume Changes in Hardened Portland Cement Paste during Freezing*, Proc. Highway Research Board 32, **1953**, 285.
- [17] T. C. Powers, Physical Properties of Cement Paste, *Proc. 4. Int. Symposium on the Chemistries of Cement Washington*, Vol. II, **1960**, 577.
- [18] R. F. Feldmann, P. J. Sereda, *A Model for Hydrated Portland Cement Paste as deduced from Sorption length Change and mechanical Properties*, Materials and Structures 1, **1968**, 509.
- [19] R. Kondo, M. Diamon, Phase Composition of hardened Cement Paste, *VI Int. Congress on the Chemistry of Cement*, Moskau, **1974**.
- [20] W. Richartz und F. W. Locher, *Ein Beitrag zur Morphologie und Wasserbindung von Calciumsilicathydraten und zum Gefüge des Zementsteins*, Zement-Kalk-Gips 18, **1965**, 449-459.
- [21] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung und W. Rechenberg, *Erstarren von Zement Teil 4: Einfluss der Lösungszusammensetzung*, Zement-Kalk-Gips 36, **1983**, 224-231.
- [22] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung und H.-M. Sylla, *Erstarren von Zement Teil 3: Einfluss der Klinkerherstellung*, Zement-Kalk-Gips 35, **1982**, 669-676.
- [23] M. J. Setzer, *Einfluss des Wassergehalts auf die Eigenschaften des erhärteten Betons*, Dt. Ausschuss für Stahlbeton, **1977**, Heft 280.
- [24] F. H. Wittmann, *Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften von Beton*, Dt. Ausschuss für Stahlbeton, **1977**, Heft 290.
- [25] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Academic Press Limited San Diego, Second Printing, 1992.
- [26] F. Massazza und M. Diamon, Chemistry of Hydration of Cements and Cementitious Systems, *IV Int. Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, Congress Reports-Vol.1, **1992**, 383-448.
- [27] P. Meredith, A. Donald, und K. Luke, *Pre-induction and Hydration of Tricalcium Silicate: An Environmental Scanning Electron Microscopy Study*, Journal of Material Science 30, Cambridge, **1995**, 1921-1930.
- [28] H. M. Jennings, *A Model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*, Cement and Concrete Research 30, **2000**, 101-116.
- [29] S. A. Hamid, *The crystal structure of the 11 Angs. natural Tobermorite $Ca_{2,25}(Si_3O_{7,5}(OH)_{1,5})(H_2O)$* , ZEKRDZ 154, **1981**, 189-198.

- [30] J. Rickert, Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente, *Dissertation*, Bauhaus-Universität Weimar **2004**.
- [31] O. Blask, Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen, *Dissertation*, Universität Siegen **2002**.
- [32] D. Stephan, Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement – Einbau, Eigenschaftsänderungen und Auslaugung, *Dissertation*, Universität Siegen, **1999**.
- [33] R. Mallmann, Entwicklung hydraulischer Bindemittel mit rheinischen Braunkohlenfilteraschen, *Dissertation*, Universität Siegen, **2002**.
- [34] H. W. Goetz, *False set of cement as influence by hydroxylated-carboxylic-acid-type admixture*, Material Research & Standards, June **1967**, 246-249.
- [35] K. Seiler, Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluorhaltiger Verbindungen, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1969**.
- [36] W. Lieber, *Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement*, Zement-Kalk-Gips 2, **1973**, 75-79.
- [37] L. M. Meyer, W. F. Perenchio, *Theory of concrete slump loss as related to the use of chemical admixtures*, Concr. Inter., Jan. **1979**, 36-43.
- [38] R. Lewandowski, *Anforderungen des Transportbeton-Herstellers an Betonzusatzmittel*, Beton 33, H. 8, **1983**, 285-288.
- [39] V. S. Ramachandran, (Hrsg.), *Concrete Admixtures Handbook*, Science and Technology- 2 Aufl.- Park Ridge, N. J.: Noyes, **1995**, 351ff, 357ff, 379ff.
- [40] L. Müller, *Verzögerter Beton*, Beton-Informationen, H. 3, **1999**, 11-14.
- [41] K. Daugherty, M. Kowalewski, Effects of organic compounds on the hydration reactions of tricalcium aluminate, *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement*, Tokyo Part IV, **1968**, 42-52.
- [42] J. F. Young, The influence of sugar of the hydration of tricalcium aluminate, *Proc. 5th Int. Symp. Cem.*, Tokyo, Vol.II, **1968**, 256-267.
- [43] N. B. Milestone, *The effect of lignosulphonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate*, Cem. Concr. Res. 6 Nr. 1, **1976**, 89-102.
- [44] N. B. Milestone, *The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate*, Cem. Concr. Res. 7, Nr. 1, **1977**, 45-52.

- [45] R. Sersale, V. Sabatelli, G.L. Valenti, Influence of some retarders on the hydration at early ages of tricalcium aluminate, *Proceeding of the 7th Int. Congr. On the Chem. of Cem.*, Vol. 4, General Reports, Posters, Seminars (Int. Congr. On the Chem. of Cem. 7, Paris 1980), Paris-Editions Septima, **1980**, 547-551.
- [46] S. Monosi, G. Moriconi, M. Pauri und M. Collepari, *Influence of lignosulphonate, glucose and gluconate on the C₃A hydration*, *Cem. Concr. Res.* 13, Nr. 4, **1983**, 568-574.
- [47] J. F. Young, *Effect of organic compounds on the interconversion of calcium aluminate hydrates*, *Jour. Am. Ceram. Soc.* 53, Nr. 4, **1970**, 65-69.
- [48] H. E. Vivian, Some chemical additions and admixtures in cement paste and concrete, *4thInt. Symp. Chem. Cem. Washington*, Vol. II, **1960**, 909-923, Discussion Taplin, J. H., S. 38-94.
- [49] G. M. Bruere, *Set-retarding effects of sugar in Portland cement pastes*, *Nature* 212, **1966**, 502-503.
- [50] N. L. Thomas, J. D. Birchall, *The retarding action of sugars on cement hydration*, *Cem. Concr. Res.* 13, **1983**, 830-842.
- [51] K. Luke, G. Luke, *Effect of sucrose on retardation of Portland cement*, *Adv. Cem. Res.* 12, Nr. 1, **2000**, 9-18.
- [52] C. Urrutia, *Zum Mechanismus der Wirkung von Saccharose auf das Erstarren und Erhärten von Zementen*, RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Geowissenschaften, *Dissertation*, **1987**.
- [53] W. Lieber, W. Richartz, *Einfluss von Triäthanolamin, Zucker und Borsäure auf das Erstarren und Erhärten von Zementen*, *Zement-Kalk-Gips* 25, H. 9, **1972**, 403-409.
- [54] S. Chatterji, *Elektron-optical and X-ray diffraction investigation of the effects of lignosulphonates on the hydration of C₃A*, *Indian Concr. Jour.*, **1967**, 151-160.
- [55] N. B. Milestone, *Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonate, glucose, and sodium gluconate*, *Jour. Am. Ceram. Soc.* 62, Nr. 7-8, **1979**, 321-324.
- [56] K. Reknes, *Reduction of viscosity of concrete with modified lignosulphonate*, *Proc. First Inter. RILEM Symp. Self-Compacting Concrete*, Stockholm, Schweden, **1999**, 473-484.
- [57] J. F. Young, *A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures*, *Cem. Concr. Res.* 2, **1972**, 415-433.

- [58] G. Spanka, H. Grube, G. Thielen, *Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel*, Beton, **1995**, 802-808.
- [59] S. Hanehara, K. Yamada, *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixture, and paste rheology*, Cem. Concr. Res. 29, **1999**, 1159-1165.
- [60] W. Dosch, *Die interkristalline Sorption von Wasser und organischen Substanzen an Tetracalciumaluminat*, Neues Jahrbuch für Mineralogie/Abhandlungen 106, H. 2, **1967**, 200-239.
- [61] W. C. Hansen, *Actions of Calcium Sulfate and Admixtures in Portland Cement Paste*, ASTM Special Technical Publication, **1960**, 3-25.
- [62] L. Desgranges, D. Grebille, G. Calvarin, G. Chevrier, N. Floquet, *Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide : Ca(OH)₂*, ASBSDK 49, **1993**, 812-817.
- [63] V. S. Ramachandran, *Use of superplasticizers in concrete*, Il Cemento 3, **1987**, 273-298.
- [64] R. Trettin, G. Oliew, Modellvorstellung zur Reaktivität und zum Reaktionsverlauf von Klinkerphasen, *11. Int. Baustofftagung ibausil*, Weimar, **1984**, 119-128.
- [65] N. G. Dave and S. K. Chopra, *Preparation and Thermal Decomposition of Calcium Hydroxide Crystals*, Jour. Am. Ceram. Soc., Oct. **1966**, 575.
- [66] V. V. Hardikar and E. Matijevic, *Influence of ionic and non-ionic dextrans on the formation of calcium hydroxide and calcium carbonate particles*, Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 186, **2001**, 23-31.
- [67] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [68] H. Günzler und H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, 67.
- [69] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, 1996.
- [70] A. Aminzadeh, *Fluorescence Bands in the FT-Raman Spectra of Some Calcium Minerals*, Spectrochim. Acta A, **1997**, 693-697.
- [71] M. Tarrida, M. Tadon, B. Le Rolland and P. Colombet, *An In-Situ Raman Spectroscopy Study of the Hydration of Tricalcium Silicate*, Advn. Cem. Bas. Mat. 2, **1997**, 15-20.
- [72] A. Burkardt, Stickstoffoxidminderung nach dem SCR-Verfahren, Fak. F. Chemie, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, **2001**.

- [73] J. C. MacTavish, L. Miljkovic, H. Peemoeller, J. M. Corbett, J. Jian, D. D. Lasic, R. Blinc, G. Lahajnar, F. Milia and M. N. Pintar, *Nuclear magnetic resonance study of hydration of synthetic white cement: continuous monitoring of water and Ca(OH)₂ during hydration*, Adv. Cem. Res. 8 (32), **1996**, 155-161.
- [74] K. Schubert, *Bauchemie II Analytische Methoden*, Fachgeb. Baustoffe und Baustoffprüfung, TU Berlin, **2001**.
- [75] K. Landfester, F. Tiarks, H.-P. Hentze and M. Antonietti, *Polyaddition in miniemulsions: A new route to polymer dispersions*, Macromol. Chem. Phys. 201, **2000**, 1-5.
- [76] E. Henderson and J. E. Bailey, *Sheet-like structure of calcium silicate hydrates*, Jour. of Material Science 23, **1988**, 501-508.
- [77] H. Stade und W. Wieker, *Bildung und Eigenschaften einer schlecht geordneten Calciumhydrogendisilicatphase*, Z. anorg. Allg. Chem. 466, **1980**, 55-70.
- [78] G. O. Assarsson, *Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica, the reaction between 180 and 220°C*, Jour. Phys. Chem. 61, **1957**, 473-479.
- [79] H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London, 1964.
- [80] G. O. Assarsson, *Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica, the reactions between 120 and 160°C*, Jour. Phys. Chem. 62, **1958**, 223-228.
- [81] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat and C.-J. Petit, *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*, Jour. of Colloid and Interface Science 244, **2001**, 58-65.
- [82] H. F. W. Taylor, *Proposed Structure of Calcium Silicate Hydrate Gel*, Jour. Am. Ceram. Soc. 69 (6), **1986**, 464-467.
- [83] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt and A.-R. Grimmer, *Structural Studies of Silicates by Solid-State High Resolution ²⁹Si NMR*, Jour. Am. Chem. Soc. 102, **1980**, 4889-4893.
- [84] W. Wieker, A.-R. Grimmer, A. Winkler, M. Mägi, M. Tarmak and E. Lippmaa, *Solid-State High Resolution ²⁹Si NMR Spectroscopy of Synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å Tobermorite*, Cem. Concr. Res. 12, **1982**, 333-339.

- [85] S. Komarneni, R. Roy, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy, A. A. Bothner-By, J. Dadok and A. S. Chesnik, *²⁷Al and ²⁹Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Al-Substituted Tobermorites*, Jour. Mater. Sci. 20, **1985**, 4209-4012.
- [86] M. Grutzeck, A. Benesi and B. Fanning, *Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates*, Jour. Am. Ceram. Soc. 72 (4), **1989**, 665-668.
- [87] O. Henning, D. Knöfel, *Baustoffchemie: Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 5. Auflage, 1997.
- [88] S. A. S. El-Hemaly, T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, *Synthesis of Normal and Anomalous Tobermorites*, Cem. Concr. Res. 7, **1977**, 429-438.
- [89] L. W. Kelts, N. J. Effinger and S. M. Melpolder, Jour. Non-Cryst. Solids 83, **1986**, 353.
- [90] I. Hasegawa, Jour. Ceram. Soc. Jap., Int. Edition, Vol. 98-655, **1990**, 35-39.
- [91] I. Hasegawa, Jour. Sol-Gel Sci. Technol. 1, **1993**, 57-63.
- [92] N. S. Bell, S. Venigalla, P. M. Gill, and J. H. Adair, J. Am. Ceram. Soc. 79 (8), **1996**, 2175-2178.
- [93] S. Komarneni, D. M. Roy, C. A. Fyfe, and G. J. Kennedy, *Naturally Occurring 1.4 nm Tobermorite and Synthetic Jennite: Characterization by ²⁷Al and ²⁹Si MASNMR Spectroscopy and Cation Exchange Properties*, Cem. Concr. Res. 17, **1987**, 891-895.

Anhang A: Eingesetzte Additive

A.1 Darstellung der einzelnen Additive

In dieser Arbeit wurden ausschließlich wasserlösliche Additive verwendet. Bei den Additiven handelt es sich um ein doppelhydrophiles Blockcopolymer, ein hydrophiles Kammcopolymer, einen hydrophilen, oberflächenmodifizierten PS-Latex und Citronensäure.

Die Additive wurden üblicherweise vor der Reaktion zur Synthese von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat den hierzu benötigten Ausgangslösungen zugesetzt. Die vier unterschiedlichen Additive wurden in jeweils unterschiedlichen Mengen bei der Calciumhydroxid- und Calciumsilicathydratsynthese zugegeben.

A.1.1 Kammcopolymer ZK 2247/144 1a (BASF AG)

Hierbei handelt es sich um ein Kammcopolymer von der Fa. BASF AG. Es ist in Wasser dispergiert, nicht UV-aktiv und weist einen pH-Wert von 6,7 auf. Der Polymergehalt der Dispersion beträgt 36,5 %. Weiter ist bekannt, dass es eine Molmasse von 20000 g/mol besitzt. Die Zusammensetzung wird mit MPEG-Ester/MAS: $\frac{1}{2}$ angegeben. Die Herstellung erfolgte über eine Copolymerisation von Methacrylsäure und 2 äquivalenten MPEG-Estern.

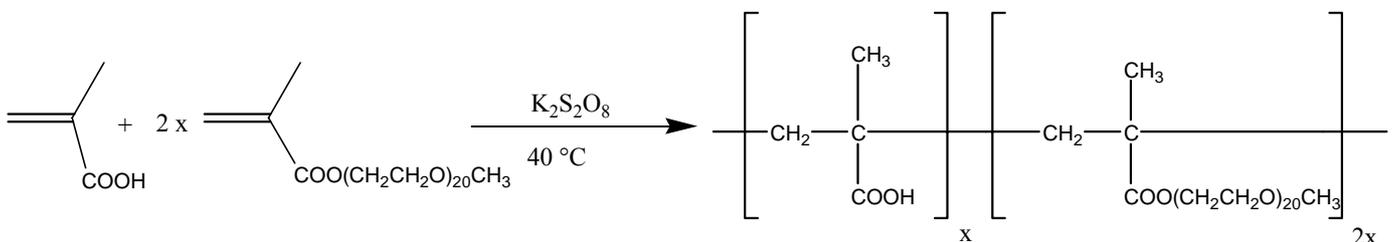


Abbildung A.1.1.1: Synthese des kammförmigen Copolymers mit PEO-Seitenketten

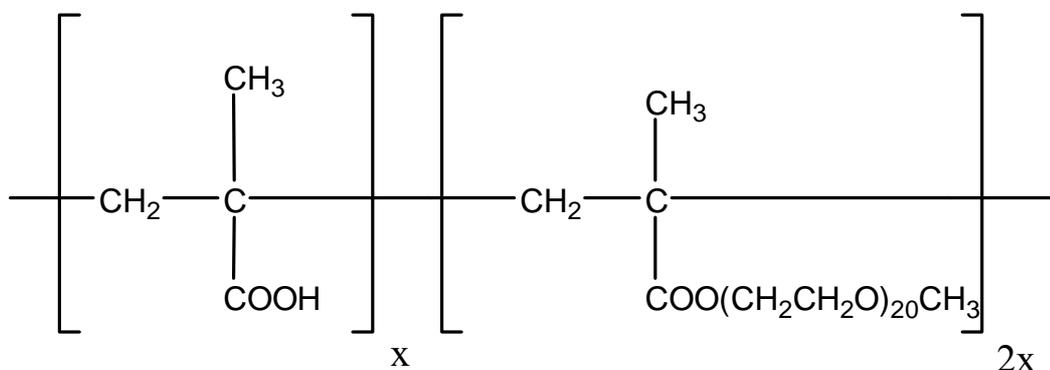
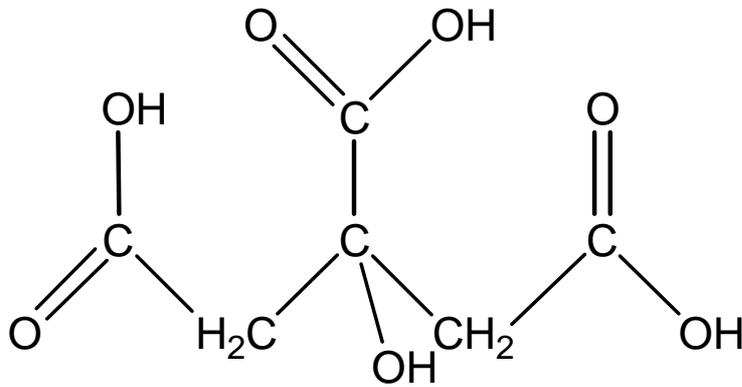


Abbildung A.1.1.2: Strukturformel des Kammcopolymers ZK 2247/144 1a (BASF AG)

A.1.2 Citronensäure

Bei der Citronensäure handelt es sich um die 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure, ein kommerziell erhältliches Produkt der Fa. Aldrich. Sie liegt als weißes Pulver vor und ihre Reinheit beträgt 99 % (p.a.). Die Löslichkeit liegt bei 1330g/l (20 °C) und die Zersetzungstemperatur beträgt 153 °C (Fa. Merck).



Citronensäure ist eine starke Tricarbonsäure, die drei Reihen von Salzen (Citrate) bilden kann. Mit Metallionen werden meist wasserlösliche Komplexe gebildet. In Gegenwart von Calciumionen kommt es zur Ausfällung von Calciumcitrat.

Abbildung A.1.2.1: Strukturformel von Citronensäure

A.1.3 Blockcopolymer EA 3007 (Goldschmidt AG)

Das Blockcopolymer EA 3007 stammt von der Fa. Goldschmidt AG. Die Zusammensetzung wird mit $(EO)_{68}(MAA)_8-C_{12}H_{25}$ angegeben und es wurde mit sehr engen Polydispersitäten und definierten Zusammensetzungen hergestellt. Die Synthese des Poly(ethylenoxid-block-methacrylsäure)-Copolymers erfolgte über sequenzielle anionische Polymerisation von Ethylenoxid und t-Butylmethacrylat. Aus dem so erhaltenen Poly(t-butylmethacrylat-block-ethylenoxid) wurde über polymeranaloges Verseifen der Methacrylsäureester mit HCL/Dioxan das gewünschte Copolymer Poly(ethylenoxid-block-methacrylsäure) erhalten. Für die Mineralsynthesen dieser Arbeit liegt es als weißes Pulver vor. Die Molmasse beträgt 3700 g/mol und das Blocklängenverhältnis liegt bei 8,3 : 1.

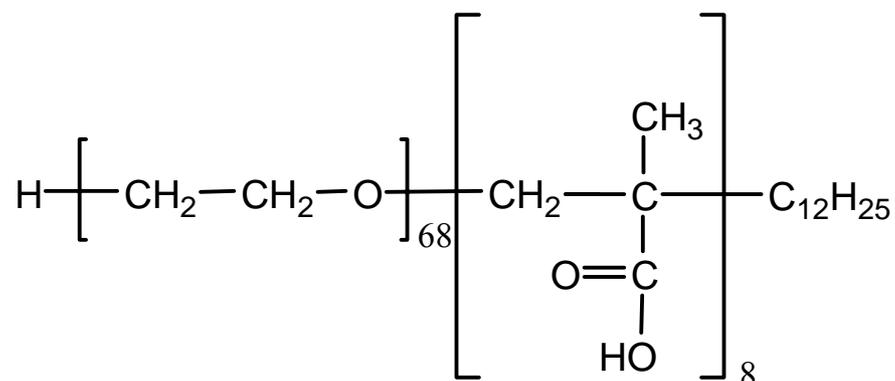


Abbildung A.1.3.1: Strukturformel des Blockcopolymers EA 3007 (Goldschmidt AG)

A.1.4 Oberflächenmodifizierter PS-Latex G1

Der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 wurde in Zusammenarbeit mit *K. Landfester*^[75] vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm dargestellt. Er liegt in Form einer wässrigen Dispersion vor, die einen Latexgehalt von 16,1 % aufzeigt. Die Partikeloberfläche beträgt $1,09 \text{ m}^2/\text{ml}$ und die Ladungsdichte liegt bei $0,014 \text{ C}\cdot\text{m}^{-3}$. Der Latex ist ein Copolymerisat aus Acrylsäure und Styrol und wird in Miniemulsionspolymerisation synthetisiert. Als Emulgator dient ein nichtionisches Tensid, das aus einem Blockcopolymer, aus einem n-Alkan und PEO besteht („Lutensole“). Bei der Synthese wurde AIBN und Verwandte des AIBN als Initiatoren verwendet, da sulfat- und sulfonatfrei gearbeitet werden musste. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache, dass die Untersuchung des reinen Effekts von Radius und Carbonsäuredichte der Latexpartikel auf die Kristallisation von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat durch die Anwesenheit von Sulfat und Sulfonat gestört worden wäre. Der hydrodynamische Durchmesser wurde mittels dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Mit der Messung der Intensitätsautokorrelationsfunktion, einer anschließenden Umrechnung in die Feldstärke-Autokorrelationsfunktion über Siegbert-Beziehung und inverse Laplace-Transformation in die Relaxationszeitenverteilung, kann eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten und über Stokes-Einstein-Beziehung, eine Radienverteilung errechnet werden. Der ermittelte Radius beträgt 89 nm.

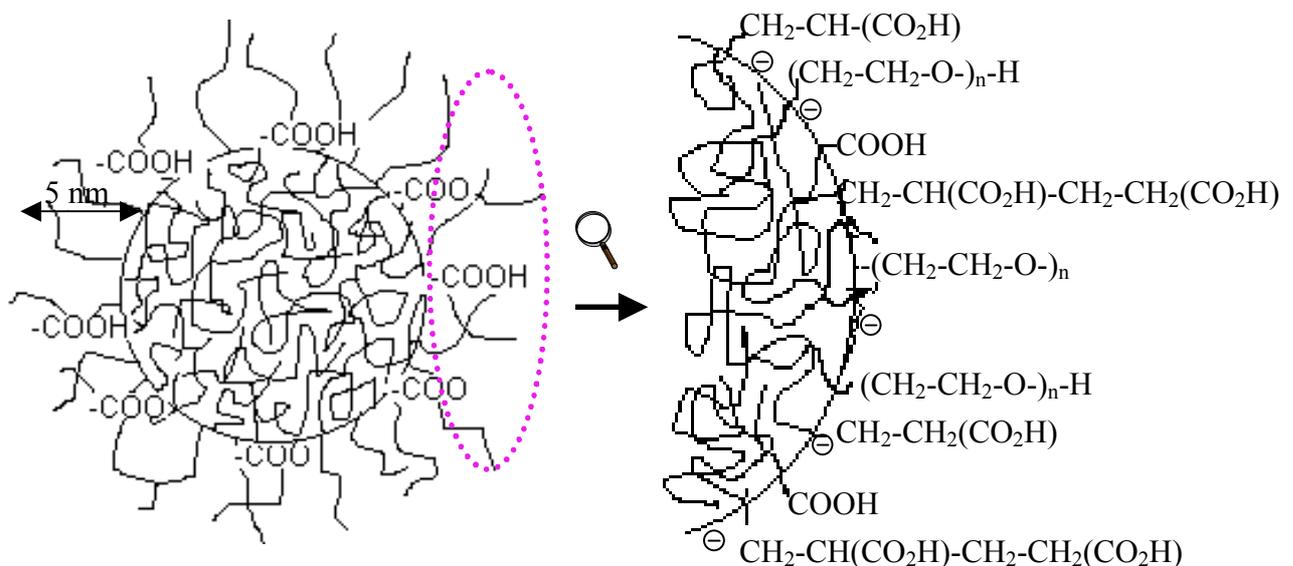


Abbildung A.1.4.1: Oberflächenmodell des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1

A.2 Zetapotential der eingesetzten Zusätze

Um die Wirkungsweise von Zusätzen erfassen zu können ist es von Interesse, ihr elektrokinetisches Oberflächenpotential, das Zetapotential, zu kennen. Wie in Kapitel 3.3.8.1 und 3.3.8.2 an Calciumhydroxid dargestellt ist das Zetapotential vom pH-Wert abhängig und kann bei kleinen Änderungen im pH-Wert große Unterschiede aufweisen. Ist das Zetapotential der eingesetzten Polymere bekannt, kann daraus geschlossen werden, ob eine direkte Beeinflussung des Kristallwachstums der Mineralphasen durch Adsorption der Additive angenommen werden kann. Dies erfordert jedoch die Kenntnis des Zetapotentials der gezüchteten Mineralphasen, welches in den zuvor aufgeführten Kapiteln beschrieben ist. Die Messungen an den unterschiedlichen Polymerproben wurden an einem Zetasizer 3000 HS A der Fa. Malvern durchgeführt. Für die Messung wurden auch hier Dispersionen mit den jeweiligen Additiven hergestellt. Hierzu wurden geringe Mengen des jeweiligen Polymers in 10 ml H_2O_{MQ} zugegeben und anschließend der pH-Wert bestimmt. Das Zetapotential ist ein elektrokinetisches Phänomen, das nur in Zusammenhang mit Grenzflächen auftritt. Daher kann die Zitronensäure, da sie selbst wasserlöslich ist, kein Zetapotential aufweisen. Dies ist erst der Fall, wenn die Zitronensäure in Kontakt mit Pulvern oder Oberflächen von Kapillaren tritt. Aus diesem Grund machte es keinen Sinn das Zetapotential von purer Zitronensäure zu messen. Im Vordergrund stand das Verhalten des Zetapotentials der Polymere bei unterschiedlichen pH-Werten festzustellen. Da die Synthese von Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat im basischen Milieu in einem pH-Bereich zwischen 9 und 13 stattfindet, ist vor allem dieser pH-Bereich von Interesse. Um die gewünschten pH-Werte bei den jeweiligen Proben einzustellen, wurde 0,1-molare HCl -, 0,1-molare $NaOH$ sowie 1-molare $NaOH$ -Lösung verwendet. Direkt anschließend wurden die Proben mit Hilfe einer Einwegspritze in die Messzelle des Zetasizers injiziert. Nachfolgend sind die Zugabemengen von Polymer zu 10 ml H_2O_{MQ} angegeben.

Polymer bzw. Additiv	Zugabemenge zu 10 ml H_2O_{MQ}
Blockcopolymer EA 3007 (Goldschmidt)	15 mg
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a (BASF AG)	20 μ l
Oberflächenmodifizierter PS-Latex G1	20 μ l

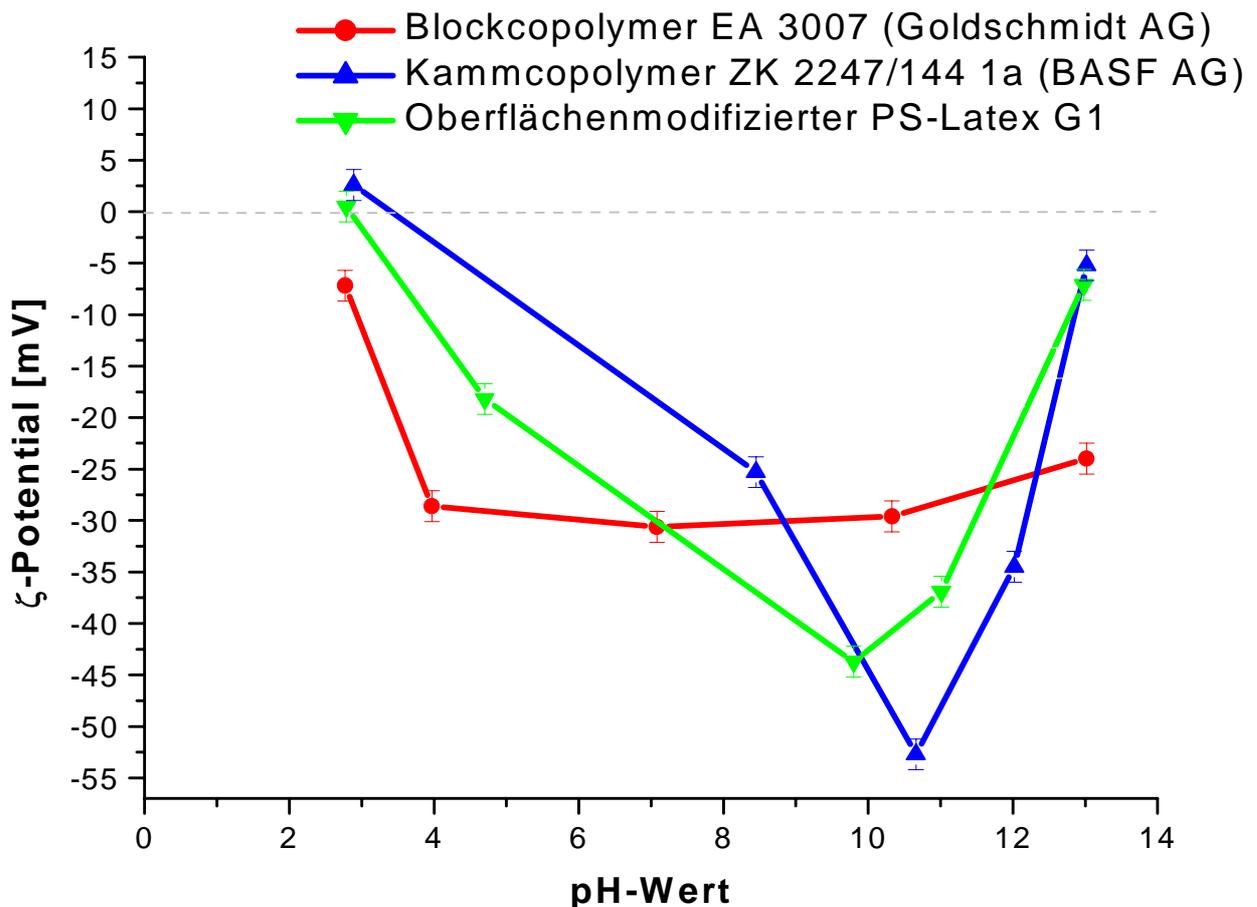


Abbildung A.2.1.: Zetapotential in Gegenwart der eingesetzten Additive bei unterschiedlichen pH-Werten

Die jeweilige Messung wurde in vier Zyklen hintereinander durchgeführt. Dabei wurde eine maximale Abweichung von $\pm 1,5$ mV bei einem Vergleich der einzelnen Messkurven ermittelt.

Die verwendeten Additive bewirken alle in den für die Calciumhydroxid und Calciumsilicathydrat relevanten pH-Bereichen ein negatives Zetapotential. Das höchste negative Zetapotential zeigt das Kammcopolymer ZK 2247/144 1a der BASF AG, welches auch bei der Calciumhydroxidsynthese den stärksten Einfluss auf die Kristalloberfläche und die Morphologie zu haben scheint. Auch der oberflächenmodifizierte PS-Latex G1 bewirkt ein hohes negatives Zetapotential, was jedoch wegen der Größe der Latexpartikel keinen nennenswerten Einfluss auf die Kristalloberfläche und die Morphologie aufzeigt. Die Latexpartikel könnten jedoch auch eine Basis für eine heterogene Keimbildung sein.

A.3 Thermogravimetrische Analyse an Additiven

Die thermische Stabilität der Polymerzusätze beziehungsweise der Zitronensäure ist bei der Hydrothermalsynthese der Calciumsilicathydratphase Tobermorit von Bedeutung, da hier bei Temperaturen von 170 °C gearbeitet wird. Die Polymerzusätze wurden in einen Tiegel eingewogen und unter Heliumspülung analysiert. Die Heizrate betrug 10 °C pro Minute. Die entstehenden Gase wurden über ein Massenspektrometer hinsichtlich ihres CO_2 - und H_2O -Gehaltes analysiert. Das Massenspektrometer wurde somit auf die Detektion der Molekülmassen 44 g/mol für CO_2 und 18 g/mol für H_2O eingestellt. Die Messung wurde mit einem Gerät von Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e, durchgeführt.

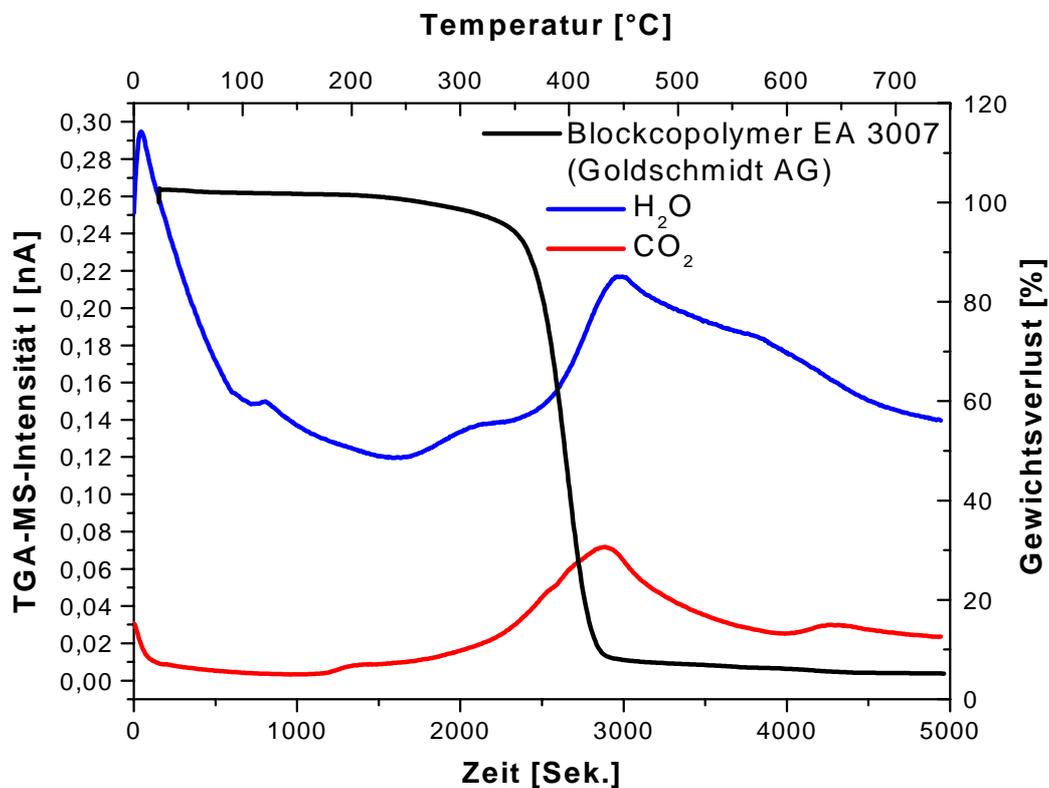


Abbildung A.3.1: Thermogravimetrische Analyse an Blockcopolymer EA 3007 (Goldschmidt AG)

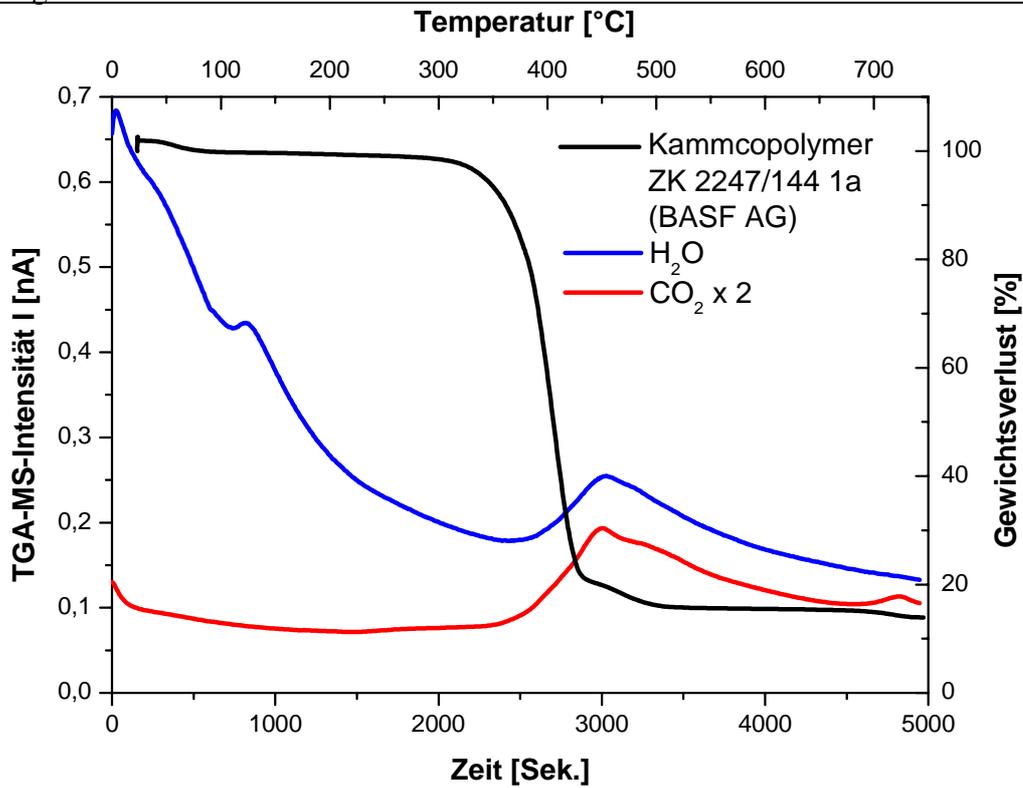


Abbildung A.3.2: Thermogravimetrische Analyse an Kammcopolymer ZK 2247/144 1a (BASF AG)

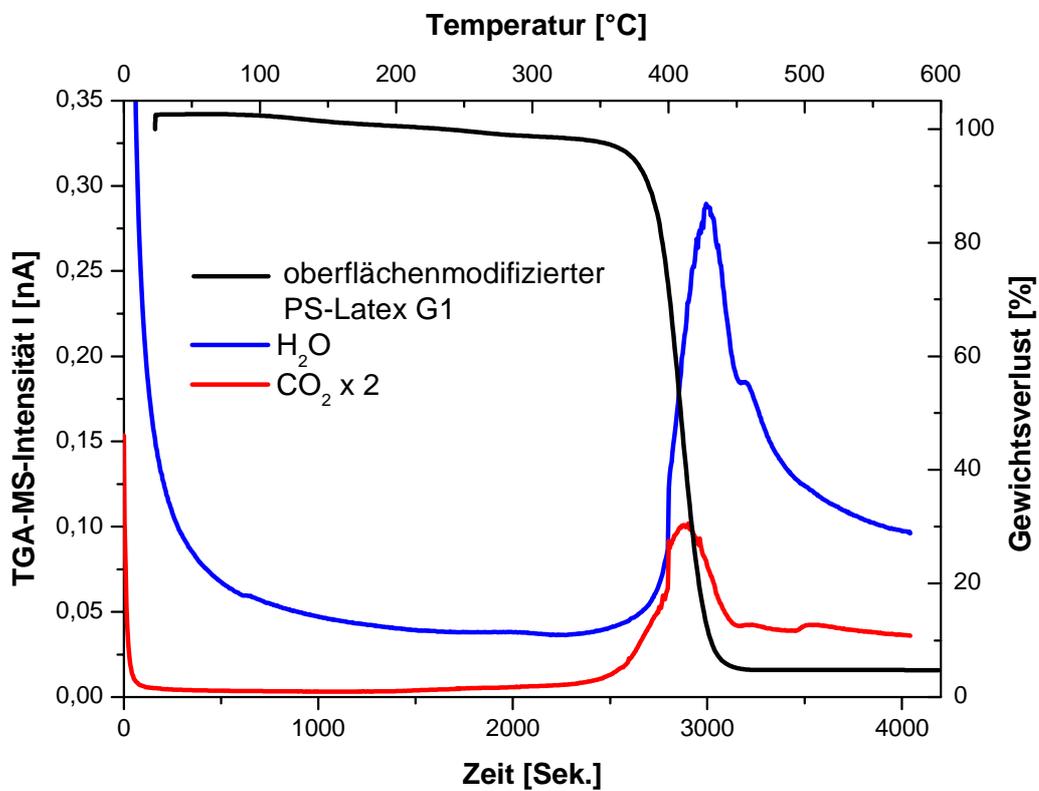


Abbildung A.3.3: Thermogravimetrische Analyse an oberflächenmodifiziertem PS-Latex G1

Aus den Abbildungen A.1.1.7 – A.1.1.9 ist zu entnehmen, dass die eingesetzten Polymere erst bei Temperaturen über 200 °C instabil werden und sich zersetzen. Bei der Zersetzung entsteht unter anderem auch Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O), das mit dem Massenspektrometer nachgewiesen wurde. Die vollständige Zersetzung der Polymere findet bei Temperaturen zwischen 200 °C und 500 °C statt. Gewichtsänderungen, die unter beziehungsweise bei 100 °C erfolgen, sind auf Wasser zurückzuführen, das bei der Gefriertrocknung nicht vollständig beseitigt werden konnte. Am meisten Wasser entsteht bei der Zersetzung des oberflächenmodifizierten PS-Latex G1 und die Kohlendioxidentwicklung ist bei dem Kammcopolymer ZK 2247/144 1a am Höchsten.

Von Citronensäure wurde keine thermogravimetrische Analyse angefertigt, da die Zersetzungstemperatur mit 153 °C bekannt ist (Fa. Merck). Bis auf die Citronensäure sind die Additive folglich für die hydrothermale Calciumsilicatsynthese bei 170 °C einsetzbar.

Anhang B: Chemikalien und Geräte

B1 CHEMIKALIEN

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurde hochreines Wasser (Milli-Q ultra high quality (UHQ) Wasser, $\rho > 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) eingesetzt. Falls nicht anders angegeben wurden alle Chemikalien in höchstmöglicher Qualität von der Fa. Aldrich und Fa. Merck bezogen und unverändert eingesetzt. Das Lutensol AT 50 wurde von der BASF AG erworben.

REM-Probenträger:

Die REM-Probenträger stammen von der Fa. Plano. Zur Befestigung der Proben wurde ein Leit-C-Tab der selben Fa. verwendet.

B2 GERÄTE

Rasterelektronenmikroskop (REM):

Die Aufnahmen wurden an einem Gerät des Typs LEO 1530 Gemini angefertigt.

Röntgendiffraktometer:

Die röntgenographischen Analysen wurden an mehreren Geräten durchgeführt. Bei dem ersten Gerät handelt es sich um ein Phillips PW 1820. Als weitere Geräte kamen ein XRD 3000 TT der Fa. Seifert, sowie ein Diffraktometer der Fa. Siemens vom Typ Kristalloflex zum Einsatz. Die Einkristallanalysen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer AXS des Typs Kappa CCD der Fa. Bruker aufgenommen.

Thermogravimetrische Analyse:

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Fa. Mettler Toledo vom Typ TGA/SDTA 851^e mit integrierten Massenspektrometer durchgeführt.

FT-IR-Analyse:

Diese Untersuchungen wurden an einem 730 FT-IR Spektrometer der Fa. Nicolet durchgeführt.

RAMAN-Spektroskopie:

Die RAMAN-Spektren wurden an einem Gerät des Typs RFS 100/s der Fa. Bruker mit einem Nd/Yag-Laser der Wellenlänge 1064 nm und einer Leistung von 0,5 W an der Probe vorgenommen.

NMR-Spektroskopie:

Die Proben wurden an einem 300 und 500 MHz Festkörperspektrometer vom Typ DSX 300 bzw. 500 der Fa. Bruker in Zirkoniumdioxidrotoren untersucht. Es wurde mit 7, 4 und 2,5 mm MAS- Probenköpfen gearbeitet. Die ^{29}Si -MAS-Spektren wurden in Einzelpuls-Experimenten mit dipolarer Entkopplung, 5Hz MAS, 50 kHz ^1H -Entkopplung, 30° Klappwinkel und 15 Sek. Wiederholzeit aufgenommen.

Zetapotential:

Alle untersuchten Proben wurden an einem Zetasizer von Typ 3000 HS A der Fa. Malvern mit einer PMMA-Elektrophoresezelle untersucht.

Partikelgröße:

Die Partikelgrößenbestimmungen wurden an einem Zetasizer des Typs 3000 HS A der Fa. Malvern in PMMA-Küvetten vorgenommen.

Druckautoklav:

Der für die Hydrothermalsynthese von Calciumsilicathydrat genutzte Druckautoklav ist vom Typ N4760 und wurde von der Fa. Parr Instrument bezogen. Er verfügt über einen 300 ml Tefloneinsatz und hat eine Druckbeständigkeit von 200 bar bei 225° C.

Anhang C: pH-Werte der Calciumsilicathydrate aus der Fällungssynthese

Additiv	Additiv- konzentration [ppm]	Ca/Si-Verhältnis	Zugabezeit	pH-Wert nach 24 h Schütteltisch
/	/	0,7	5 Sek.	9,56
/	/	0,7	30 Min.	9,59
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	6737	0,7	5 Sek.	9,44
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	6737	0,7	30 Min.	9,50
Blockcopolymer EA 3007	1880	0,7	5 Sek.	9,51
Blockcopolymer EA 3007	1880	0,7	30 Min.	9,54
Oberflächenmod. PS-Latex G1	1500	0,7	5 Sek.	9,59
Oberflächenmod. PS-Latex G1	1500	0,7	30 Min.	9,59
Citronensäure	1880	0,7	5 Sek.	9,39
Citronensäure	1880	0,7	30 Min.	9,43
/	/	0,9	5 Sek.	9,71
/	/	0,9	30 Min.	9,30
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	6826	0,9	5 Sek.	9,51
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	6826	0,9	30 Min.	9,47
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	347	0,9	5 Sek.	9,58
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	347	0,9	30 Min.	9,53
Blockcopolymer EA 3007	1906	0,9	5 Sek.	9,41
Blockcopolymer EA 3007	1906	0,9	30 Min.	9,44
Blockcopolymer EA 3007	95	0,9	5 Sek.	9,52
Blockcopolymer EA 3007	95	0,9	30 Min.	9,55
Oberflächenmod. PS-Latex G1	1519	0,9	5 Sek.	9,42
Oberflächenmod. PS-Latex G1	1519	0,9	30 Min.	9,51
Oberflächenmod. PS-Latex G1	153	0,9	5 Sek.	9,45
Oberflächenmod. PS-Latex G1	153	0,9	30 Min.	9,48
Citronensäure	1906	0,9	5 Sek.	9,14
Citronensäure	1906	0,9	30 Min.	9,33
Citronensäure	95	0,9	5 Sek.	9,50
Citronensäure	95	0,9	30 Min.	9,56

Additiv	Additiv- konzentration [ppm]	Ca/Si-Verhältnis	Zugabezeit	pH-Wert nach 24 h Schütteltisch
/	/	1,5	5 Sek.	9,17
/	/	1,5	30 Min.	9,17
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	6955	1,5	5 Sek.	9,41
Kammcopolymer ZK 2247/144 1a	6955	1,5	30 Min.	9,56
Blockcopolymer EA 3007	1942	1,5	5 Sek.	9,53
Blockcopolymer EA 3007	1942	1,5	30 Min.	9,40
Oberflächenmod. PS-Latex G1	3097	1,5	5 Sek.	9,58
Oberflächenmod. PS-Latex G1	3097	1,5	30 Min.	9,41
Citronensäure	1942	1,5	5 Sek.	9,22
Citronensäure	1942	1,5	30 Min.	9,21

Anhang D: Kristallographische Daten der Calciumchloridhydroxidhydratstruktur

	Kristalldaten
Summenformel	<i>H7 Ca1 Cl0.50 O4.50</i>
Molgewicht	119.13
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C c m b</i> (no. 64)
Elementarzelle	<i>a</i> = 14.7222(5) Å <i>b</i> = 16.5460(5) Å <i>c</i> = 8.2122(4) Å
Zellvolumen	2000.44(13) Å ³
Z	8
Errechnete Dichte	0.791 g/cm ³
Pearson code	oC0

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren (in Å², U dimensionslos)

Atom	Wyck. x	y	z	U	
Ca1		0.00224(4)	0.25000	0.25000	
Ca2		0.24951(4)	0.25000	0.25000	
Cl3		0.08633(6)	0.00000	0.68567(9)	
O4		0.12240(19)	0.00000	0.2649(3)	
O5		0.00000	0.17956(13)	0.50000	
O6		0.3777(1)	0.17340(9)	0.35064(18)	
O7		0.30942(11)	0.17400(9)	0.00091(17)	
O8		0.27132(18)	0.00000	0.4759(3)	
O9		0.1235(1)	0.17165(9)	0.15045(18)	
H102		0.38120	0.13060	0.32540	0.0500
H91		0.12400	0.12460	0.17880	0.0500
H51		0.00000	0.13190	0.50000	0.0500
H72		0.29710	0.12870	0.00380	0.0500
H71		0.35540	0.17460	0.00210	0.0500
H81		0.30440	0.00000	0.41460	0.0500
H101		0.37600	0.17250	0.47750	0.0500
H41		0.08480	0.00000	0.28960	0.0500
H42		0.13940	0.00000	0.36210	0.0500

Anisotropieverschiebungsparameter (in Å²)

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Ca1	0.0061(2)	0.0139(2)	0.0054(2)	0.00000	0.00000	-0.00007(18)
Ca2	0.0066(2)	0.0116(2)	0.0051(2)	0.00000	0.00000	-0.0001(2)
Cl3	0.0198(3)	0.0155(3)	0.0179(3)	0.00000	-0.0022(4)	0.00000
O4	0.0192(11)	0.0267(13)	0.015(1)	0.00000	0.0013(9)	0.00000
O5	0.012(1)	0.0101(9)	0.0083(8)	0.00000	0.0002(8)	0.00000
O6	0.0117(6)	0.0110(6)	0.0080(6)	0.0008(5)	0.0010(5)	0.0005(5)
O7	0.0086(6)	0.0133(6)	0.0106(6)	-0.0005(6)	0.0000(6)	-0.0001(5)
O8	0.0133(11)	0.0363(14)	0.0195(12)	0.00000	0.0018(9)	0.00000
O9	0.0108(6)	0.0087(6)	0.0086(6)	-0.0011(5)	0.0003(5)	-0.0004(5)

Gewählte geometrische Parameter (Å, °)

O4—H41	0.590(3)	O7—H72	0.772(1)
O4—H42	0.837(2)	O7—H71	0.677(2)
O5—H51	0.789(2)	O8—H81	0.700(3)
O6—H102	0.740(1)	O9—H91	0.813(1)
O6—H101	1.042(1)		
H41—O4—H42	87.28(31)	H72—O7—H71	104.41(20)
H102—O6—H101	105.55(16)		

Weiterbildungen, Tutorentätigkeiten und Veröffentlichungen:

23. - 29.06.2002 **Summer Course at Technical University of Denmark (DTU)**

“Behavior and Performance of Early Age Concrete”

Supervisors: Prof. Dr. D. A. Lange

Prof. Dr. H. Stang

Prof. Dr. O. M. Jensen

Prof. Dr. K. Kovler

Prof. Dr. M. Geiker

Prof. Dr. S. P. Shah

23. – 30.08.2001 Betreuung von SAXS- und WAXS-Messungen an den Beamlines A2 und

23. – 28.03.2002 BW4 am HASYLAB des DESY (Deutsches Elektronen-Synchrotron) in

03. – 11.11.2002 Hamburg.

05. – 14.02.2003

WS 2001/2002 Betreuung des Physikalisch-chemischen Grundpraktikums für Chemiker

WS 2002/2003 an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Veröffentlichungen:

Solid state NMR and scanning electron microscopy studies on the hardening of latex modified tile mortar systems. J. Rottstegge, M. Arnold, L. Herschke, G. Glasser, M. Wilhelm, H. W. Spiess, W. D. Hergeth, *Cem. and Concr. Res.*, in review.

Poster:

Variscan magmatism at the northern margin of the moldanubian vosges and schwarzwald, I. ages of intrusion and cooling history. J. C. Hess, M. Hanel, M. Arnold, A. Gaiser, S. Prowatke, S. Stadler, B. Kober, DMG-Tagung 2000, Heidelberg.