

Lehrbereich Anorganische Chemie

Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München

**Untersuchungen zur Verträglichkeit von Polycarboxylaten mit
den Hydratationsverzögerern Citrat und Tartrat und zur
Wirkung der Caseinfraktionen α -, β - und κ - Casein im ternären
Bindemittelsystem Portlandzement- Tonerdeschmelzzement-
Synthetischer Anhydrit**

Christian Alexander Johannes Winter

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

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann Peter Plank

2. Univ.-Prof. Dr. Johannes Buchner

Die Dissertation wurde am 27.02.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 27.03.2007 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2002 bis Januar 2007 unter der Anleitung von

Prof. Dr. Johann Plank

am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Besonderer Dank gilt meinem geschätzten akademischen Lehrer

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

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

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Wolfgang Seidl und Dr. Phillip Andres für die Betreuung dieser Arbeit und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, sowie der organisatorischen Unterstützung beim praktischen Teil dieser Arbeit.

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

Meinen Kollegen Dr. Dietmar Stephan, Dr. Christian Hirsch, Dr. Dorina Vlad, Dipl.-Chem. Patrick Wilhelm, Dipl.-Chem. Sebastian Wistuba, Dipl.-Chem. Andreas Brandl, Dipl.-Chem. Friedrich von Hoessle, Dipl.-Chem. Bernhard Sachsenhauser, sowie Herrn Thomas Tafelmaier, Herrn Richard Beiderbeck, Herrn Markus Gillmeister, Frau Daniela Michler und allen anderen Kolleg(inn)en des Lehrstuhls.

Ebenfalls herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. Krause vom WZW Weihenstephan für die Unterstützung bei der Proteinanalytik und seine hilfreichen Ratschläge bedanken. Für die Überlassung zahlreicher Zusatzmittelproben danke ich den Firmen ARDEX und DEGUSSA. Nicht zuletzt gilt mein Dank Herrn Manfred Barth vom Mikroanalytischen Labor für die tatkräftige Unterstützung bei zahlreichen Elementar- Analysen.

Weiterhin gilt mein Dank den zahlreichen, hier nicht namentlich erwähnten Kolleginnen und Kollegen aus der Fakultät Chemie, die mir stets Ihre Hilfsbereitschaft entgegengebracht, sowie zahlreiche interessante fachliche Anregungen gegeben haben.

Ganz besonderer Dank gebührt meinen Eltern Johanna und Karlheinz Winter, die mir mein Studium ermöglichten und mir zu jeder Zeit ihre volle Unterstützung in jeglicher Hinsicht gegeben haben. Ohne diese Vorleistung wäre mein beruflicher Werdegang nicht möglich gewesen.

Felix, qui potuit rerum cognoscere causas.

(Vergil)

Abkürzungen

Å	Ångström, entsprechend 10^{-10} m
Aminosäuren	wurden in dieser Arbeit nach dem Dreibuchstaben-Code abgekürzt
AS	Aminosäuren
BET-	BRUNAUER- EMMETT- TELLER
BLW	Blindwert (Bindemittelgemisch ohne Zusatz)
C	Coulomb
c-DNA	complementary DNA (Desoxyribonucleic Acid)
CDTA	1,2 Cyclohexandiamin-N,N,N',N'- tetraessigsäure-di-Natrium-salz
CCP	kolloidales Calciumphosphat (colloidal calcium phosphate)
CEM I	Portlandzement mit max. 5% Nebenbestandteilen
C-terminal	Das C-terminale Ende bzw. die C-terminale Region eines Proteins oder Peptids ist der Teil des Moleküls, der die freie, nicht an einer Peptidbindung beteiligte Carboxylgruppe enthält.
CVI	kolloidaler Vibrationsstrom (colloidal vibration current)
Da	Dalton
DADMAC	Diallyl- dimethylammoniumchlorid
DEAE- Cellulose	Diethylaminoethylcellulose
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DLVO-Theorie	nach DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY und OVERBEEK
D50-Wert	50% der Partikel haben einen kleineren, 50% einen grösseren Durchmesser als der D50- Wert
DTT	Dithiothreitol
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EIMS	Elektrosprayionisation Massenspektrometrie
Eq.	Equivalent
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
ExPASy Name	Expert Protein Analysis System , Proteiomic- Server des Swiss Institute of Bioinformatics
F	Faraday

FPLC	Fast Protein Liquid Chromatography
FT	Fourier – Transformation
g	Gramm
Gal	Galactose
GalNac	N- Acetylgalactosamin
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICDD	International Center for Diffraction Data
IEF	Isoelektrische Fokussierung
IR	Infrarot
KFS	Keton-Formaldehyd-Sulfit-Harz
M	Molar (Mol pro Liter)
mA	Milliampere
mAU	Milli Absorbance Units
M-%	Massenprozent
MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
MPA	Megapascal
MPEG	Methoxypolyethylen- Glykol
μ	Mikro
MWCO-Wert	Molecular Weight Cut Off
NANA	N- Acetylneuraminsäure
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
N	Newton
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NSF	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd- Harz

N-terminal	Das N-terminale Ende bzw. die N-terminale Region eines Proteins oder Peptids ist der Teil des Moleküls, der die freie, nicht an einer Peptidbindung beteiligte Aminogruppe enthält.
PAGE	Poly-acrylamide Gel
PC	Polycarboxylat
PCR	Polymerase Chain Reaction
ppb	Parts per billion
ppm	Parts per million
ppt	Parts per trillion
psi	pounds per square inch, entsprechend 0,00689 MPA
RI	Refractive Index
TOC	Total Organic Carbon
TVI	totaler Vibrationsstrom
V	Volt
w/z-Wert	Wasser/ Zement-Wert (Gewichtsverhältnis)
XRD	Röntgenbeugung (x- ray diffraction)

In der Bauchemie wichtige Kurzformeln und Schreibweisen

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

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

Abkürzung	Chemische Formel	Bezeichnung
AF_1 bzw. $\text{C}_3\text{A} \cdot 3 \bar{\text{C}}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{32}$	$[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Trisulfat-Aluminat-Hydrat, Ettringit
AF_m bzw. $\text{C}_3\text{A} \cdot \bar{\text{C}}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$	$[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Monosulfat-Aluminat-Hydrat, Monosulfat
C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Tricalciumaluminat, Aluminat-Phase
C-A-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminathydrat, C-A-H-Phase
C_4AF	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Tetracalciumaluminatferrit, Ferrit-Phase
C-A-F-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot w \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumaluminatferrithydrat, C-A-F-H-Phase
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid, Portlandit
C_2S	Ca_2SiO_4	Dicalciumsilikat, Belit
C_3S	Ca_3SiO_5	Tricalciumsilikat, Alit
C-S-H	$x \text{CaO} \cdot y \text{SiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$	Calciumsilikathydrat
$\bar{\text{C}}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat-Dihydrat, Gips
$\text{K}\bar{\text{S}} \cdot \bar{\text{C}}\bar{\text{S}} \cdot \text{H}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Syngenit

1. Einleitung	1
1.1. Die Entwicklung der Trockenmörteltechnologie	1
1.2. Aufgabenstellung	2
1.3. Definition, Anwendung und Bestandteile von Selbstverlaufsmassen	4
1.3.1. Bindemittel	6
1.3.2. Füll-/ Zuschlagstoffe.....	7
1.3.3. Fließmittel	7
1.3.4. Hydratationsbeschleuniger und Hydratationsverzögerer	8
1.3.5. Redispersionspulver.....	9
1.3.6. Verdickungsmittel und Wasserretentionsmittel.....	9
1.3.7. Entschäumer	10
1.3.8. Gründe für den Caseinersatz.....	10
2. Anorganische Bindemittel	12
2.1. Portlandzement	12
2.1.1. Definition und chemische Zusammensetzung	12
2.1.2. Mineralogische Zusammensetzung.....	13
2.1.3. Herstellung des Zementklinkers	14
2.2. Tonerdeschmelzzement	18
2.2.1. Chemische Zusammensetzung.....	18
2.2.2. Herstellung von Tonerdeschmelzzement.....	21
2.3. Synthetischer Anhydrit	22
2.4. Hydratationsreaktionen des ternären Bindemittelsystems	23
3. Bauchemische Zusatzmittel	29
3.1. Zusatzmittelarten	29
3.2. Fließmittel	29
3.2.1. Polykondensate.....	30
3.2.1.1. β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF)	30
3.2.1.2. Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS).....	32
3.2.2. Polycarboxylate	34
3.2.3. Small Molecules	38
3.3. Wirkmechanismen von Fließmitteln	38
3.3.1. Wirkmechanismus von Polykondensaten	38
3.3.2. Wirkmechanismus von Polycarboxylaten	39

3.4.	Das Biopolymer Casein	42
3.4.1.	Proteine in der Kuhmilch.....	42
3.4.2.	Casein	43
3.4.3.	Protein- Fraktionen des Caseins	44
3.4.3.1.	α_{s1} - Casein	44
3.4.3.2.	α_{s2} - Casein	48
3.4.3.3.	β - Casein.....	49
3.4.3.4.	κ - Casein.....	51
3.4.4.	Makrostrukturen des Caseins.....	56
3.4.4.1.	Hülle- Kern Modelle.....	56
3.4.4.2.	Submicellen-Modelle.....	59
3.4.4.3.	Interne Struktur-Modelle	61
3.5.	Hydratationsverzögerer	65
3.5.1.	Wirkmechanismen von Hydratationsverzögerern.....	66
3.5.2.	Anorganische Verzögerer	67
3.5.3.	Organische Verzögerer	68
3.5.3.1.	α -Hydroxycarbonsäuren.....	68
3.5.3.1.1.	Citronensäure.....	69
3.5.3.1.2.	Weinsäure	70
3.5.3.1.3.	Lignosulfonate	72
3.5.3.1.4.	Organophosphonate	73
4.	Analytische Methoden.....	74
4.1.	Ionenchromatographie	74
4.2.	Total Organic Carbon (TOC)- Methode.....	76
4.3.	Parallele Bestimmung von Fließmitteln und Verzögerer im Bindemittelleimfiltrat	77
4.3.1.	Ionenchromatographischer Nachweis der Verzögerer im Bindemittelleimfiltrat	78
4.4.	Zetapotentialmessungen	80
4.5.	Bestimmung der anionischen Ladungsmenge	81
4.6.	Gelpermeationschromatographie GPC	82
4.7.	Röntgendiffraktometrie.....	83
4.8.	Thermoanalyse	86
4.9.	Kalorimetrie	86
4.10.	Proteinchromatographie mittels FPLC Technik	87
4.11.	Ionenaustauschchromatographie	89
4.11.1.	Tangentialfluss oder Cross-Flow-Filtration.....	90

4.12.	Isoelektrische Fokussierung von Proteinen (IEF)	91
5.	Physikochemische Grundlagen bauchemischer Stoffsysteme	94
5.1.	Elektrische Doppelschicht und Oberflächenladung von Kolloidpartikeln	94
5.1.1.	Die elektrochemische Doppelschicht.....	94
5.1.1.1.	Modell nach HELMHOLTZ.....	95
5.1.1.2.	Modell nach Gouy und Chapman	96
5.1.1.3.	Modell nach STERN	97
5.1.1.4.	Modell nach BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER.....	98
5.1.2.	Zeta-Potential	99
5.2.	Stabilisierung von Dispersionen	101
5.2.1.	Elektostatische Stabilisierung.....	101
5.2.2.	Sterische Stabilisierung	101
5.2.3.	Verarmungsstabilisierung.....	103
5.3.	Adsorption von Fließmitteln	103
5.3.1.	LANGMUIR- Isotherme	104
5.3.2.	FREUNDLICH- Isotherme.....	105
5.3.3.	BRUNAUER- EMMETT- TELLER- Isotherme.....	105
6.	Ergebnisse und Diskussion	107
6.1.	Charakterisierung des ternären Bindemittelsystems	107
6.1.1.	Physikalische Eigenschaften.....	107
6.1.2.	Analyse der Phasenzusammensetzung der Bindemittel nach RIETVELD.....	109
6.2.	Wechselwirkungen der Verzögerer Citrat und Tartrat mit dem ternären Bindemittelsystem	110
6.2.1.	Modell zum Wirkmechanismus von Tartrat als Hydratationsverzögerer	115
6.2.2.	Modell zum Wirkprinzip von Citrat als Hydratationsverzögerer	116
6.2.3.	Synthese von Tricalciumdicitrat- n- Hydrat	117
6.3.	Wechselwirkungen kommerzieller Polycarboxylate mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem	120
6.3.1.	Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie	120
6.3.2.	Verflüssigungswirkung im ternären System.....	122
6.3.3.	Adsorptionsverhalten der kommerziellen Polycarboxylatpulver im ternären System.....	123
6.3.4.	Anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate.....	127
6.3.5.	Zetapotentialmessungen	128
6.4.	Wechselwirkungen eines kommerziellen Melaminharzes mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem	129
6.4.1.	Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie	129
6.4.2.	Verflüssigungswirkung im ternären System.....	130

6.4.3.	Adsorptionsverhalten des kommerziellen Melaminharzes im ternären System	131
6.4.4.	Anionische Ladungsmenge.....	132
6.4.5.	Zetapotentialmessungen	133
6.5.	Wechselwirkungen selbst synthetisierter Polycarboxylatester mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem	134
6.5.1.	Synthese der Polycarboxylatester	134
6.5.2.	Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie	135
6.5.3.	Verflüssigungswirkung im ternären System.....	139
6.5.4.	Adsorptionsverhalten der selbst synthetisierten Polycarboxylate im ternären System	142
6.5.4.1.	Adsorption der Polycarboxylate in Gegenwart der Verzögerer Citrat und Tartrat	143
6.5.4.2.	Adsorption bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Fließmittel und Verzögerer.....	146
6.5.5.	Anionische Ladungsmenge der selbst synthetisierten Polycarboxylate.....	150
6.5.6.	Zetapotentialmessungen	152
6.6.	Präparative Fraktionierung von Casein mittels FPLC	153
6.6.1.	Isolierung von κ - Casein.....	155
6.6.2.	Isolierung von α - und β - Casein.....	159
6.6.3.	Kontrolle der Reinheit der isolierten Proteinfractionen mittels isoelektrischer Fokussierung (IEF)	161
6.7.	Wechselwirkungen der Caseine mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem.....	163
6.7.1.	Fließmassbestimmungen am ternären System in Gegenwart der verschiedenen Caseine	163
6.7.2.	Adsorptionsverhalten der Caseine im ternären System	165
6.7.3.	Anionische Ladungsmenge der Caseinproteine.....	171
6.7.4.	Zetapotentialmessungen	175
7.	Zusammenfassung und Ausblick	176
7.1.	Zusammenfassung	176
7.2.	Ausblick	179
8.	Experimenteller Teil	180
8.1.	Durchführung der Polycarboxylatsynthesen	180
8.2.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	181
8.3.	Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge.....	181
8.4.	Bestimmung des Zetapotentials.....	181
8.5.	Vereinfachte Bindemittelmischung	182
8.6.	Filtratgewinnung.....	182

8.7.	Fließmassbestimmungen	183
8.8.	Ionenchromatographie	184
8.8.1.	Probenvorbereitung	184
8.8.2.	Messung.....	184
8.8.3.	Elutionsparameter für die Citratbestimmung.....	184
8.8.4.	Elutionsparameter für die Tartratbestimmung.....	185
8.9.	TOC- Bestimmung.....	186
8.9.1.	Probenvorbereitung	186
8.9.2.	Messungen.....	186
8.10.	Thermokalorimetrie	186
8.11.	Röntgendiffraktometrie (Messparameter)	187
8.12.	Synthese von Tricalciumdicitrat-Tetrahydrat im Hydrothermalverfahren	187
8.13.	Fraktionierung von Casein	187
8.13.1.	Probenvorbereitung/ Herstellung der Puffer [194]	187
8.13.2.	Probenvorbereitung zur Gewinnung der α - und β - Caseine	188
8.13.3.	Probenvorbereitung zur Gewinnung der κ - Caseine.....	188
8.13.4.	Präparative chromatographische Isolierung der Caseine	188
8.13.5.	Gewinnung von reinem α - und β - Casein	188
8.13.6.	Gewinnung von reinem κ - Casein	189
8.13.7.	Entsalzung mittels Cross- Flow Filtration [196].....	191
8.13.8.	Isoelektrische Fokussierung.....	192
9.	Anhang	193
9.1.	Reagenzien und Chemikalien	193
9.2.	Geräte.....	195
9.3.	Software	197
10.	Literaturverzeichnis.....	198

1. Einleitung

1.1. Die Entwicklung der Trockenmörteltechnologie

Seit über 8000 Jahren werden Mörtel auf Basis von mineralischen Bindemitteln wie Kalk, Zement oder Gips zur Errichtung von Bauwerken verwendet. Diese Mörtel wurden üblicherweise zum Verbinden von Naturstein und später für Ziegelsteinmauerwerk und Putz eingesetzt. Bis Ende der 1950er Jahre wurden zementbasierte Mörtel nahezu ausschliesslich auf der Baustelle aus den einzelnen Komponenten gemischt und appliziert. Ab 1960 wurde auf der Baustelle gemischter Mörtel, bedingt durch den stark gestiegenen Bedarf an Bausubstanz, den Mangel und die Verteuerung von Arbeitskraft, mehr und mehr durch die wesentlich wirtschaftlichere und anwendungsfreundlichere Trockenmörteltechnologie verdrängt [1].

Besonders in Deutschland hat die Entwicklung der Trockenmörteltechnologie einen bis heute andauernden Innovationsschub in der Baustofftechnologie und Bauchemie ausgelöst. Aufgrund einer Vielzahl von neuen Additiven sind stetig verbesserte Produkte verfügbar. Durch die Möglichkeit, einem Trockenmörtel bereits im Werk alle produktspezifischen bauchemischen Additive genau und homogen zudosieren zu können, sind Fehler aufgrund falscher Dosierung der Komponenten und Inhomogenitäten bei der Applikation ausgeschlossen. Weiterhin bringt der Einsatz von Trockenmörteln eine wesentliche Zeit- und Geldeinsparung mit sich, da das aufwendige Mischen der unterschiedlichen Komponenten wegfällt. Üblicherweise kommen nur einkomponentige Systeme, die nur noch Wasserzugabe benötigen, zum Einsatz. Mit Hilfe der modernen Trockenmörteltechnologie wurden auch bis dahin unbekannte Anwendungen wie die Dünnbetttechnik bei der Verklebung von keramischen Fliesen oder etwa der Einsatz von zementbasierten Selbstverlaufmassen zur schnellen und rationellen Egalisierung von grossen Bodenflächen möglich. Diese Trockenmörtelsysteme basieren erstens auf einer speziell für die jeweilige Applikation abgestimmten mineralischen Bindemittelrezeptur sowie auf zahlreichen bauchemischen Additiven, um dem gesamten System die gewünschten chemisch-physikalischen Eigenschaften zu verleihen. Die wichtigsten hier zum Einsatz kommenden bauchemischen Additive sind wasserbasierte Polymerdispersionen zur Verbesserung der Haftung und Elastizität, Fliessmittel zur Absenkung des Wasserzementwertes bei gleich bleibenden rheologischen Eigenschaften, Wasserretentionsmittel zur Vermeidung von übermässiger Wasserabgabe des Frischmörtels sowie Hydratationsbeschleuniger und Verzögerer, um die Verarbeitungszeit bedarfsgerecht einstellen zu können. Handelsübliche Trockenmörtelformulierungen enthalten heute bis zu zwanzig verschiedene Komponenten. Die

Kompatibilität der zum Einsatz kommenden Additive ist besonders wichtig, um die Summe der erwünschten Materialeigenschaften zu erreichen und mögliche Leistungseinbußen zu vermeiden. Aufgrund dieser Tatsache ist es für die bauchemische Forschung von fundamentaler Bedeutung, die Wirkmechanismen der genannten Additive auf molekularer Ebene wissenschaftlich aufzuklären und letztlich das Zusammenwirken der mineralischen und organischen Komponenten in dem jeweiligen Baustoffsystem genauer zu verstehen.

Bislang hat sich die bauchemische Forschung hauptsächlich darauf beschränkt, einzelne Komponenten zu charakterisieren, sowie bauchemische Zusatzmittel mit neuartigen oder verbesserten Eigenschaften zu synthetisieren. Wenig Beachtung fand dabei bisher die Untersuchung der topochemischen Vorgänge auf der Bindemitteloberfläche in Gegenwart des jeweiligen Additivs sowie der Interaktionen mehrerer Zusatzmittel, wie sie in der Praxis nahezu bei jeder Anwendung vorkommen.

1.2. Aufgabenstellung

Die in modernen Baustoffsystemen häufig zum Einsatz kommende Vielzahl von Zusatzmitteln kann im ungünstigsten Fall zu unerwarteten Wechselwirkungen (sog. Unverträglichkeiten) führen und einen vollständigen Leistungsverlust eines oder mehrerer Zusatzmittel verursachen [2]. Aus bautechnischen Anwendungen sind etliche Beispiele dafür bekannt, deren Ursachen jedoch meist nicht näher ergründet wurden. Ein gut untersuchter Fall ist die verringerte Adsorption bzw. völlige Desorption von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln durch Sulfat-Anionen [3]. Bei diesem Beispiel hindern höher geladene Anionen wie SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} Polycarboxylate mit geringer anionischer Ladungsdichte an der Adsorption auf der Bindemitteloberfläche. Daraus resultiert eine deutlich reduzierte Fließwirkung. Ausgangspunkt der hier vorliegenden Arbeit war die Beobachtung, dass ein häufig in zementären Selbstverlaufmassen eingesetztes Polycarboxylat eine Unverträglichkeit mit dem α -Hydroxycarbonsäure-basierten Hydratationsverzögerer Citrat beobachtet wurde [4]. Wird das Polycarboxylat-Fließmittel hingegen mit Tartrat als Hydratationsverzögerer eingesetzt, tritt keine Beeinträchtigung der Fließwirkung auf. Im Unterschied zu den synthetischen Fließmitteln kann das Biopolymer Casein sowohl mit Citrat als auch mit Tartrat eine hervorragende Fließwirkung entfalten. Es stellte sich also die Frage, weshalb das Polycarboxylat in Kombination mit Citrat so unterschiedlich wirkt. Um diese Fragestellung beantworten zu können, war es nötig, zunächst die verschiedenen Kombinationen von

Fliessmittel und Verzögerer bzgl. der makroskopischen Baustoffeigenschaften und weiterer Parameter wie Fliessmass, Hydratationswärmeentwicklung und Adsorptionsgrad zu untersuchen.

Dazu wurde für alle analytischen Methoden eine vereinfachte Bindemittelrezeptur eingesetzt. Ausgehend von den an der vereinfachten Bindemittelrezeptur erhaltenen makroskopischen Ergebnissen wurde dann versucht, durch gezielte Untersuchungen sowohl die Wirkmechanismen der Verzögerer und der Fliessmittel auf molekularer Ebene, sowie die physikalischen und topochemischen Vorgänge bei der Adsorption an der Bindemitteloberfläche genauer zu verstehen.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden von der Fliessmittelseite her Polycarboxylate mit definierter molekularer Zusammensetzung synthetisiert. Die verschiedenartigen Polycarboxylate wurden dann bzgl. ihrer Kompatibilität mit den beiden Hydratationsverzögerern untersucht. Um die Unverträglichkeit mit dem Verzögerer Citrat in Zusammenhang mit der Struktur und Zusammensetzung der Polycarboxylate zu bringen, wurden Adsorptionsstudien durchgeführt. Dazu wurde jeweils der Adsorptionsgrad der Komponenten einzeln am ternären Bindemittelsystem bestimmt. Um die vermutete Verdrängung des Fliessmittels durch den Verzögerer bestätigen zu können, wurden Adsorptionsstudien mit zeitgleicher und zeitlich versetzter Zugabereihenfolge der Zusatzmittel durchgeführt.

Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der vertieften Untersuchung des als Fliessmittel häufig eingesetzten Biopolymeren Casein. Wie eingangs erwähnt, zeigt dieser Naturstoff eine besondere Toleranz gegenüber der Art des Verzögerers. Ebenso wie bei den Polycarboxylat-Fliessmitteln wurden auch hier zahlreiche Adsorptionsuntersuchungen durchgeführt. Da es sich beim Casein nicht um ein definiertes Molekül, sondern um ein sehr heterogenes Gemisch von teilweise glykosylierten Phosphoproteinen mit drei Hauptfraktionen handelt, erschien es sinnvoll, diese im präparativen Massstab (10 g Mengen) aufzutrennen und getrennt voneinander zu untersuchen. Die Auftrennung erfolgte chromatographisch mit Hilfe der FPLC-Technik. Die so erhaltenen Casein-Fractionen wurden mit chemisch-physikalischen Methoden hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem anorganischen Bindemittel sowie bezüglich der Verflüssigungswirkung untersucht.

Bezüglich der Verzögerer lag das Augenmerk auf der im Bindemittelleim gebildeten Spezies, die für den verzögernden Effekt verantwortlich ist, und dem Verständnis ihres Wirkmechanismus. Durch die Bestimmung des Einflusses der Verzögerer auf den Calciumionenhaushalt im Bindemittelleimfiltrat, sowie durch vergleichende Zetapotential- und Adsorptionsmessungen konnte gezeigt werden, dass die Verzögerer Tartrat und Citrat einen unterschiedlichen Wirkmechanismus haben.

1.3. Definition, Anwendung und Bestandteile von Selbstverlaufsmassen

Bei zementbasierten Spachtelmassen handelt es sich um hydraulisch erhärtende Produkte, die es dem Anwender ermöglichen, planebene Bodenflächen (nach DIN 18365) herzustellen. Diese dienen üblicherweise als Basis für weitere Bodenbeläge (keramische Fliesen, Teppichböden etc.) [5] [6].

Der Oberbegriff Spachtelmasse wird dabei je nach Dicke der aufgetragenen Schicht in Feinspachtelmassen (bis 3 mm), Nivellier- und Füllmassen (ab 5 mm) sowie Ausgleichsmassen (bis 10 mm) unterteilt. In dieser Arbeit wurde die Rezeptur einer Nivelliermasse als Basis für die durchgeführten Untersuchungen verwendet. Der Vorteil fertig vorgemischter selbstverlaufender Ausgleichsmassen besteht darin, dass sie bauseits nur noch die Zugabe von Anmachwasser erfordern. Sie verlaufen nach dem Ausgießen auf dem Untergrund unter Einfluss der Schwerkraft absolut planeben. Im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden, bei denen eine Ausgleichsschicht auf dem Boden manuell glatt gezogen und verrieben werden muss, ergibt sich durch Verwendung selbstnivellierender Ausgleichsmassen eine wesentliche Zeit- und Kosteneinsparung. Im Folgenden sollen die Anforderungen, die an eine selbstverlaufende Ausgleichsmasse gestellt werden, genannt werden.

Für die mechanische Belastung durch Begehen bzw. Befahren wird eine ausreichende Festigkeit und Abriebresistenz vorausgesetzt. Der mit der Ausgleichsmasse erzielbare Schichtstärkenbereich muss gross genug sein, um tiefe Fehlstellen im Untergrund verfüllen zu können. Zusätzlich muss bei sehr geringen Schichtstärken eine ausreichende Festigkeit gewährleistet sein. Dabei darf keine Rissbildung durch Schwinden oder zu starkes Expandieren auftreten. Für die Verarbeitbarkeit ist eine möglichst lange offene Zeit (Verarbeitungszeit) und danach eine sehr schnelle Festigkeitsentwicklung für baldige Begehbarkeit und eine frühe Belegreife erforderlich. Weiterhin muss die Ausgleichsmasse eine ausreichende Fließfähigkeit

über die Zeit aufweisen, um bei grossen Flächen eine ansatzfreie Applikation zu ermöglichen. Ein weiterer Aspekt bei den Flieseigenschaften ist die Forderung nach möglichst guten, sogenannten „Selbstheilungseigenschaften“. Das bedeutet, dass das Zerstören der frischen, glatten Oberfläche beispielsweise durch Werkzeug oder Begehen durch den Verarbeiter, während der Verarbeitungszeit weitgehend reversibel ist. Die Selbstheilungseigenschaften lassen sich am besten mit dem Messerschnitttest demonstrieren. Dazu wird die frisch aufgetragene Spachtelmasse in verschiedenen Zeitabständen mit einem Messer durchgeschnitten und anschliessend die Fähigkeit der Spachtelmasse, den Schnitt wieder zu verschliessen, beurteilt. **Abbildung 1** zeigt den Vergleich einer Formulierung mit guten Selbstheilungseigenschaften (linkes Bild) und einer Formulierung mit schlechten Selbstheilungseigenschaften (rechtes Bild).



Abbildung 1: Messerschnitttest einer Selbstverlaufsmasse mit guten Selbstheilungseigenschaften (links) und schlechten Selbstheilungseigenschaften (rechts) [4].

Der Messerschnitttest zeigt, dass die Zusammensetzung dieser bauchemischen Formulierungen einen grossen Einfluss auf die Verarbeitungs- und die späteren Materialeigenschaften der erhärteten Spachtelmasse hat.

Damit eine Selbstverlaufsmasse alle genannten Eigenschaften erfüllt, bedarf es einerseits einer speziell abgestimmten Bindemittelmischung und andererseits des Einsatzes verschiedener Zusatzmittel. Ein Beispiel für die Zusammensetzung einer kommerziellen Selbstverlaufsmasse ist in **Tabelle 1** gegeben. Die Komponenten werden im Folgenden näher vorgestellt.

Komponente	Anteil [M-%]
Portlandzement (CEM I 42,5 R)	18,50
Tonerdeschmelzzement (ca. 40 % Al ₂ O ₃)	11,50
CaSO ₄ (synthetischer Anhydrit)	6,50
Quarzsand (0,1 bis 0,315 mm)	41,00
CaCO ₃ -Mehl (10 bis 20 µm)	19,40
Fliessmittel (Casein oder Polycarboxylatether)	0,40
Vinylacetat-Copolymer (Redispersionspulver)	2,00
K-/ Na- Tartrat-tetrahydrat bzw. Trinatrium- Citrat	0,40
Li ₂ CO ₃ (Beschleuniger)	0,10
Celluloseether (Wasserretentionsmittel)	0,05
Polyglykol (Entschäumer)	0,15
Anmachwasser (bezogen auf 100 M-% Pulvermischung):	20,00

Tabelle 1: Zusammensetzung [M-%] einer zementbasierten Selbstverlaufsmasse

1.3.1. Bindemittel

Die Grundlage der mineralischen Bindemittelmischung in dieser Studie bildet ein Dreikomponentensystem, bestehend aus Portlandzement, Tonerdeschmelzzement und synthetischem Anhydrit. Die Funktion der Bindemittelmischung besteht darin, der Trockenmörtelrezeptur nach dem Anmachen mit Wasser Zusammenhalt, Stabilität und Festigkeit zu verleihen [7] [8]. Das in dieser Arbeit verwendete Dreikomponentensystem (Portlandzement, Tonerdeschmelzzement, Anhydrit) ist ideal auf die Anwendung in Selbstverlaufsmassen abgestimmt. Es handelt sich dabei um ein Bindemittelsystem, das besonders rasch erhärtet und hohe Frühfestigkeit erreicht. Nachfolgende Arbeitsschritte, wie zum Beispiel das Aufbringen eines Bodenbelages, sind deshalb schon wenige Stunden nach der Applikation möglich. Bei einem reinen Portlandzementensystem wäre eine vergleichbare Festigkeit erst nach 28 Tagen gegeben.

Zusätzlich zu der schnellen Erhärtung ist dieses Bindemittelsystem aufgrund der gebildeten Hydratationsprodukte (vorwiegend Ettringit) schwindkompensiert. Dadurch wird eine spätere Rissbildung im ausgehärteten Mörtel, insbesondere bei sehr unterschiedlichen Schichtstärken, weitgehend vermieden.

1.3.2. Füll-/ Zuschlagstoffe

Die Füll- und Zuschlagstoffe bestimmen im Verbund mit den Bindemitteln die mechanischen und strukturellen Eigenschaften des Mörtels [7] [8]. Sie tragen ausserdem dazu bei, die frei werdende Hydratationswärme aufzunehmen und die Herstellungskosten für die Trockenmörtelrezeptur zu senken. Ein Produkt, das nur auf Bindemitteln und Zusatzstoffen basiert, würde weder die Materialanforderungen noch die geforderte Kosteneffizienz erfüllen. Als Zuschlag wird bei den Selbstverlaufsmassen Quarzsand verwendet. Folgende Substanzen kommen als Füllstoffe bei selbstnivellierenden Ausgleichsmassen zum Einsatz:

Kalksteinmehl, Silikastaub und Flugasche

Für die Einstellung optimaler physikalischer Eigenschaften wie Rheologie (Absetz- und Fliessverhalten) und Verarbeitbarkeit, Härte und Schwindverhalten ist die Korngrössenverteilung der Füllstoffe entscheidend. Die Korngrössenverteilung ist vom gewünschten Einsatzbereich des Trockenmörtels abhängig. So ist für eine Rezeptur, die in grösseren Schichtdicken eingebaut werden soll, gröberer Zuschlag erforderlich als für eine dünn aufgebrauchte Feinspachtelmasse. Die Füllstoffe beziehungsweise Zuschlagstoffe können entweder inert sein, wie Kalksteinmehl, oder reaktiv wie Silikastaub und Flugasche. Letztere beeinflussen die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte und somit auch die Festigkeit und Dauerhaftigkeit der erhärteten Spachtelmasse.

1.3.3. Fliessmittel

Das Fliessmittel verleiht der Spachtelmasse die Selbstverlaufseigenschaften und reduziert zugleich drastisch den Wasserbedarf des Mörtels. Dadurch ergeben sich wesentlich bessere Materialeigenschaften, wie zum Beispiel eine geringere Schwindrissbildung, höhere Druckfestigkeiten und geringere Abrieberscheinungen. Als Fliessmittel werden überwiegend folgende Substanzen eingesetzt:

- Casein
- Polycarboxylatether
- Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harze (MFS)
- Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harze (NSF)
- Lignosulfonate (für diese Anwendung mit geringer Bedeutung)

In den meisten Rezepturen wird bislang Casein als Fließmittel eingesetzt. Aufgrund der chemischen und mikrobiellen Zersetzung und sich daraus ergebenden Restriktionen für den Einsatz in einigen Ländern werden synthetische Fließmittel zunehmend bevorzugt. In den skandinavischen Ländern werden deshalb überwiegend Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harze in hohen Dosierungen verwendet. Das führt zu einer erhöhten Belastung der Raumluft mit Formaldehyd. Daher ist der Einsatz dieses Fließmittels für Anwendungen in Innenräumen ebenfalls problematisch. Ausserdem sind für eine ausreichende Verflüssigung hohe Dosierungen (etwa 1,5%) notwendig, wobei die positiven Eigenschaften des Caseins (insbesondere die Selbstheilungseigenschaft des Frischmörtels) nicht erreicht werden. In Zukunft werden daher verstärkt emissionsarme und zugleich hervorragend verflüssigende Fließmittel auf Polycarboxylatetherbasis zum Einsatz kommen.

1.3.4. Hydratationsbeschleuniger und Hydratationsverzögerer

Jede Bindemittelkomponente weist aufgrund ihrer Zusammensetzung charakteristische Erstarrungs- und Erhärungszeiten auf. In Selbstverlaufsmassen ist der gleichzeitige Einsatz von Verzögerern und Beschleunigern nötig, um die erforderliche Verarbeitungszeit und Endfestigkeit zu erreichen. Im Idealfall hält der Verzögerer die Fließfähigkeit der Selbstverlaufsmasse über eine ausreichend lange Zeit aufrecht, während der Beschleuniger anschliessend für rasche Aushärtung und schnelle Festigkeitszunahme sorgt.

Verzögerer für die Ettringitbildung (welche den Hydratationsprozess des ternären Systems dominiert) garantieren eine ausreichend lange Verarbeitungszeit (ca. 1 Stunde). Folgende Substanzen werden dafür verwendet:

- Hydroxycarbonsäuren, insbesondere Weinsäure und Citronensäure und deren Salze
- Zucker
- Proteine
- Phosphate

Als Beschleuniger werden Lithiumsalze eingesetzt. Diese beschleunigen selektiv nur den Tonderdeschmelzzement und sorgen so für eine hohe Frühfestigkeit.

1.3.5. Redispersionspulver

Redispersionspulver werden durch Sprühtrocknung von Dispersionen hergestellt, die zum Beispiel aus Polyvinylacetat-basierten Polymeren bestehen. Beim Redispersieren in Wasser zerfallen die Pulverteilchen wieder in die Latexpartikel. Man erhält die Teilchengrößenverteilung der Ausgangsdispersion zurück. Der Einsatz von redispergierbaren Polymeren in einer Spachtelmasseformulierung verbessert viele physikalische Eigenschaften sowohl des flüssigen Frischmörtels als auch des erhärteten Baustoffs.

Im flüssigen Zustand ergeben sich folgende Vorteile:

- verbesserte Kohäsion
- verbesserte Fließwirkung
- geringere Absetzneigung
- längere offene Zeit
- verbesserte Wasserretention

Im erhärteten Mörtel werden verbessert:

Haftung auf dem Untergrund

- Zug und Biegefestigkeit
- wasserabweisende Eigenschaften (bei hydrophoben Polymeren)
- Dauerhaftigkeit und Abriebbeständigkeit

Der Einbau des Polymers in die Zementmatrix erfolgt durch Bildung eines „weichen“ Polymerfilms im Zementstein. Es entsteht ein Kompositmaterial mit wesentlich besseren Eigenschaften [9].

1.3.6. Verdickungsmittel und Wasserretentionsmittel

Die Aufgabe eines Verdickers besteht darin, die rheologischen Eigenschaften der flüssigen Spachtelmasse zu beeinflussen. Die Spachtelmasse soll scherverdünnende Eigenschaften besitzen. Das bedeutet, dass die Mischung unter Krafteinwirkung durch Verarbeitungswerkzeuge fließfähiger wird und nach Beenden der Krafteinwirkung zur ursprünglichen Konsistenz zurückkehrt.

Wasserretentionsmittel sind für Spachtelmassen deshalb so wichtig, weil sie in geringen Schichtdicken auf grossen Flächen aufgetragen werden. Das hat zur Folge, dass der meist saugfähige Untergrund beziehungsweise die Oberflächenverdunstung den Wassergehalt soweit herabsetzen würden, dass eine vollständige Hydratation der Bindemittel nicht mehr gewährleistet ist. Dadurch wäre die Abriebresistenz (sandende Oberfläche) und die Festigkeit des erhärteten Mörtels reduziert.

Folgende Substanzklassen werden als Verdickungsmittel/ Wasserretentionsmittel eingesetzt:

- Celluloseether
- Polyethylenoxide
- Polysaccharide
- Bentonite

1.3.7. Entschäumer

Einige der oben genannten Zusatzmittel (insbesondere die Dispersionspulver und Celluloseether) haben den bei Spachtelmassen unerwünschten Nebeneffekt der Luftblaseneinführung. Um reduzierte Festigkeiten, unebene Oberflächen und geringere Beständigkeiten zu vermeiden, werden folgende Substanzklassen als Entschäumer eingesetzt:

- Polyalkylenglycole
- auf pyrogener Kieselsäure adsorbierte Fette und Wachse (z.B. Calciumstearat)
- Siliconöle

Der Wirkmechanismus der Entschäumer lässt sich durch Migration (Spreiten) der Substanzen in den Flüssigkeitsfilm der Blase und der daraus resultierenden Destabilisierung der Luftblase erklären [10] [11].

1.3.8. Gründe für den Caseinersatz

Bisher werden zementbasierte selbstverlaufende Ausgleichsmassen zum überwiegenden Teil mit dem Naturprodukt Casein verflüssigt [4]. Casein weist optimale Eigenschaften bezüglich Fliesswirkung und rheologischer Eigenschaften auf. Nach langjähriger Verwendung dieses Naturproduktes zeigten sich jedoch auch gravierende Nachteile. Das liegt zum einen daran, dass es sich bei Casein um ein Proteingemisch handelt, welches aus Kuhmilch durch

Säurefällung gewonnen wird. Bei Kontakt mit dem Zementleim, der einen pH- Wert > 12 hat, zersetzt sich das Proteingemisch und spaltet dabei Ammoniak ab. Die Ammoniakabspaltung führt über einen längeren Zeitraum nach der Applikation zu einer Innenraumlufbelastung, die der Forderung nach emissionsarmen Produkten für den Innenbereich widerspricht. Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Casein ergibt sich aus der mikrobiellen Zersetzbarkeit [11]. So kommt es in kaltfeuchten Klimazonen (wie in Skandinavien) vermehrt zu Schimmelbefall und bakterieller Zersetzung, was insbesondere unter Teppich- oder Holzböden zu einer starken Belastung der Wohnräume mit Schimmelsporen und Mykotoxinen führen kann. Weiterhin sind schwankende Produktqualität und Preise für die Hersteller bauchemischer Produkte ein grosser Nachteil. Insbesondere in Deutschland wurde die Caseindosierung schon vor vielen Jahren auf etwa 0,4 M-% reduziert, was durch den Einsatz von Redispersionspulvern ermöglicht wurde. In den USA hingegen sind auch heute noch bis zu 2 M-% Casein in den Rezepturen enthalten. Der bereits angesprochene Einsatz von Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harzen in Skandinavien erfolgt bei 1,5 M-% Dosierung. Mit neuen Polycarboxylatether-basierten Fließmitteln sind jedoch nur 0,2 – 0,4 M-% Dosierung nötig. Es werden also zahlreiche Versuche unternommen, Casein durch synthetische Fließmittel zu ersetzen. Bis heute wird jedoch mit diesen Produkten nicht dieselbe Wirkung wie mit Casein erzielt. Insbesondere Selbstheilung und geringe Neigung zum Absetzen der mineralischen Komponenten werden derzeit nur durch Kombination mit weiteren bauchemischen Additiven erreicht. Auch die mangelnde Verträglichkeit synthetischer Produkte mit dem Verzögerer Citrat verursacht häufig Probleme in der Anwendung.

2. Anorganische Bindemittel

2.1. Portlandzement

2.1.1. Definition und chemische Zusammensetzung

Portlandzement ist mit einer Weltproduktion von 2,1 Mrd. Tonnen im Jahr 2006 mengenmässig der wichtigste Zement. Reiner Portlandzement (CEM I) besteht zu 95-100 M-% aus Portlandzementklinker (ohne Berücksichtigung des CaSO_4 -basierten Abbindereglers). Der Portlandzementklinker ist für die Festigkeitsentwicklung des Portlandzements verantwortlich. Er bildet die Grundlage dieses hydraulischen Bindemittels, das sowohl an der Luft als auch unter Wasser erhärtet. Je nach Konzentration der im Portlandzement vorkommenden Elemente können diese unterteilt werden in Hauptelemente, welche im wesentlichen die Phasenzusammensetzung bestimmen, in Nebenelemente, die für bestimmte Eigenschaften des Klinkers verantwortlich sind, sowie Spurenelemente, welche hauptsächlich als Schadstoffe im Bezug auf Umweltbelastung und Arbeitshygiene relevant sind. Als wichtigster Vertreter der im Spurenbereich im Zement auftretenden Schadstoffe soll Chromat genannt werden, das bei häufigem Hautkontakt zur sogenannten Maurerkrätze führen kann. In der folgenden Übersicht sind die Bestandteile eines Portlandzementklinkers mit den üblichen Schwankungen im Gehalt dargestellt (**Abbildung 2**).

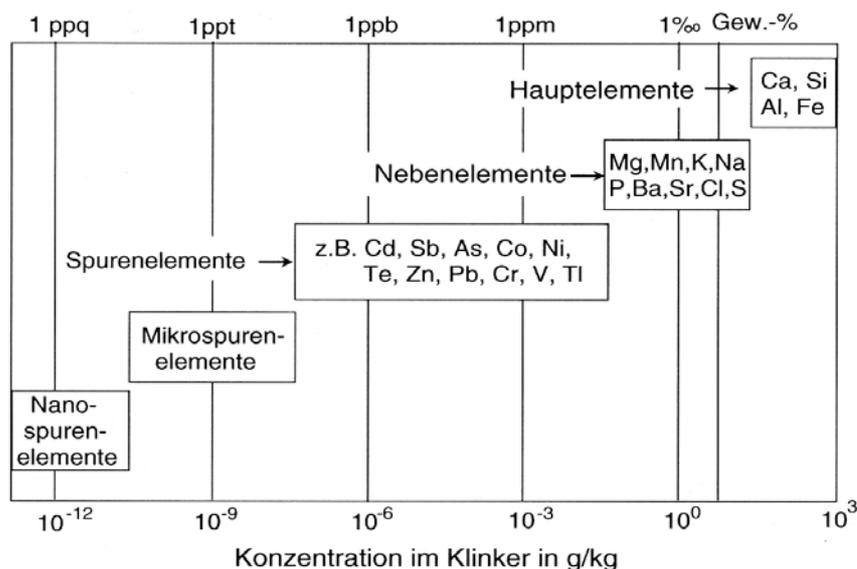


Abbildung 2: Bestandteile des Portlandzementklinkers [14]

Die chemische Zusammensetzung eines Portlandzementklinkers kann starken Schwankungen unterliegen (**Tabelle 2**). Die Ursache dafür liegt in der Zusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe und Brennstoffe, sowie der Prozessführung bei der Klinkerherstellung. Zur

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Klinkers werden im Rahmen einer Rohmischungsberechnung sogenannte Moduln und Kalkbindungsformeln verwendet. Die Basis der Klinkerherstellung bildet ein Gemisch von Kalksteinmehl und Tonen im Verhältnis 1:3, welches im Drehrohrföfen bei 1450°C gesintert wird.

Oxid	Anteil am Klinker in M-%
CaO	60.....69 %
SiO ₂	20.....25 %
Al ₂ O ₃	4.....7 %
Fe ₂ O ₃	0,2.....5 %
MgO	0,5.....5 %
Na ₂ O und K ₂ O	0,5.....1,5 %
SO ₃	0,1.....1,3 %

Tabelle 2: Oxide und ihr Anteil im Portlandzementklinker [14]

2.1.2. Mineralogische Zusammensetzung

Der Portlandzementklinker setzt sich aus unterschiedlichen Klinkerphasen zusammen, die in **Tabelle 3** mit der in der Zementchemie üblichen Nomenklatur und ihren wichtigsten Eigenschaften angegeben sind. Die Phasencharakterisierung erfolgt hauptsächlich mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und Dünnschliffmikroskopie. Dazu wird ein Zementkorn angeschliffen (**Abbildung 3**) und auf einem Projektträger poliert und eingefärbt. Beim Betrachten unter dem Auflichtmikroskop erscheinen die unterschiedlichen Phasen in verschiedenen Farben und mit unterschiedlicher Morphologie .

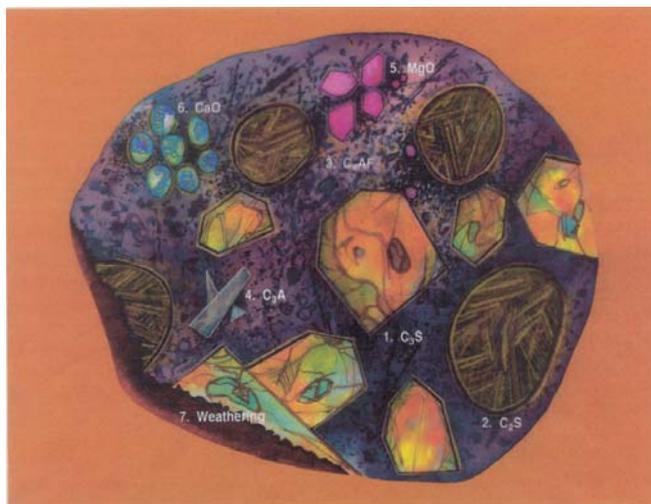


Abbildung 3: Auflichtmikroskopische Aufnahme eines Zementkorns [26] (Kantenlänge 30 µm) nach Anätzen und Einfärben mit 1,2 Cyclohexandiamin-N,N,N',N'- tetraessigsäure-di-Natrium-salz (CDTA).

Klinkerphase	Alit	Belit	Aluminatphase	Ferritphase
Zusammensetzung der reinen Phase	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ = C_3S	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ = C_2S	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ = C_3A	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ = C_4AF bzw. allg. $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$
wichtigste eingebaute Fremdoxide	$\text{MgO} = 0,3 \dots 2,1\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,4 \dots 1,8\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,2 \dots 1,9\%$	$\text{K}_2\text{O} = 0,1 \dots 1,9\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 0,1 \dots 0,8\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,5 \dots 3,0\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,4 \dots 2,7\%$	$\text{K}_2\text{O} = 0,1 \dots 3,1\%$ $\text{Na}_2\text{O} = 0,3 \dots 4,6\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,8 \dots 11,4\%$	$\text{SiO}_2 = 2,9 \dots 7,1\%$ $\text{MgO} = 0,4 \dots 2,2\%$ $\text{TiO}_2 \leq 3,5\%$
im technischen Klinker auftretende Kristallsysteme oder Modifikationen	monoklin (M II)	β -Belit, monoklin (seltener α' , α - C_2S)	kubisch orthorhombisch tetragonal	orthorhombisch
Kristallkorngrösse im Klinker	20....60 μm	10....30 μm	submikroskopisch bis makrokristallin	
Stabilität	< 1250°C bei sehr langsamer Kühlung Zerfall in $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO}$, besonders bei reduzierendem Brand. Reines C_3S stabil ab 1264°C	Umwandlung (Zerrieseln) in das nichthydraulische γ - C_2S < 500°C durch rasche Kühlung und Fremdioneneinbau vermeidbar	kristallisiert beim Kühlen < 1350°C aus der Klinkerschmelze	bei reduzierendem Brand teilweise oder vollständige Reduktion des Fe_2O_3 zu FeO oder Fe
Anteile im Klinker	40..80%, Durchschnitt 60%	0..30%, Durchschnitt 15%	3..15%, Durchschnitt 7%	4..15%, Durchschnitt 8%

Tabelle 3: Wichtige Eigenschaften der Hauptklinkerminerale [14]

2.1.3. Herstellung des Zementklinkers

Die hydraulischen Eigenschaften des Portlandzements sind vor allem durch den Tricalciumsilikatgehalt sowie in geringerem Mass, durch den β -Dicalciumsilikatanteil gegeben [15]. Um diese Verbindungen herzustellen bedarf es sehr reiner Ausgangsstoffe, die zudem in fein gemahlener Form bei Temperaturen über 1500°C gebrannt werden müssen. Die technische Klinkerherstellung verwendet jedoch billigere Rohstoffe, die durch ihren Gehalt an Al_2O_3 und

Fe_2O_3 die Bildung des Tricalciumsilikats in der Schmelze wesentlich fördern. Die erforderlichen Temperaturen senken sich dadurch auf einen Bereich zwischen 1350°C und 1500°C . Die abgekühlte und erstarrte Schmelze ist allerdings sehr hart, was dazu führt, dass beim Mahlen sehr viel Energie aufgewendet werden muss.

Calciumcarbonat, das als Calcit den Hauptbestandteil des Kalkgesteins bzw. der Kreide bildet, ist das Edukt für den Calciumoxidanteil, der mengenmässig am bedeutendsten für die Klinkerherstellung ist. Der CaCO_3 -Gehalt soll im Rohstoffgemisch möglichst konstant sein, da schon kleine Schwankungen das Verhältnis zwischen Tri- und Dicalciumsilikat stark verändern. Für SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 , welche die drei anderen wichtigen Oxide des Zementklinkers sind, wird Ton als Edukt verwendet. Tone bestehen zum überwiegenden Teil aus den Tonmineralien Illit, Kaolinit und in geringeren Mengen Montmorillonit. Die Tonminerale sind in der Regel SiO_2 -arm und Al_2O_3 -reich, weshalb dem Quarzanteil in den Tonen grosse Bedeutung zukommt. Der Quarzanteil beträgt üblicherweise bis etwa 30 Massenprozent. Bei zu geringem SiO_2 -Gehalt wird Quarzsand zugegeben. Neben der Verwendung von Kalkstein und Ton als Rohstoffe wird Kalksteinmergel verwendet, der ein natürliches Gemisch dieser Edukte ist und als Gestein vorkommt. Die Rohstoffe für die Klinkerherstellung können nach ihrer Zerkleinerung und der sog. Vorhomogenisierung, welche die natürlichen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung durch Mischen ausgleichen soll, auf zwei Arten weiterverarbeitet werden.

Bei der trockenen Aufbereitung werden die kalk- und tonhaltigen Komponenten bei einem geregelten Mischungsverhältnis in einer Mühle zu Rohmehl gemahlen, dem nach Bedarf Korrekturkomponenten, wie etwa der schon erwähnte Quarzsand, zudosiert werden. Während des Mahlvorgangs in den Kugel- beziehungsweise Wälzmühlen wird das Mahlgut mit angesaugtem Heissgas, das durch Abwärme aus den Ofenabgasen erhitzt wird, getrocknet.

Bei der Nassaufbereitung werden die Rohstoffe, die einen Wassergehalt von über 20% aufweisen, zum sog. Rohschlamm vermahlen. Die Nassaufbereitung spielt heute nur noch eine untergeordnete Bedeutung, da der sich anschliessende Trocknungsvorgang die Energiebilanz (**Tabelle 4**) für die Klinkerherstellung deutlich verschlechtert.

Brennverfahren	Brennstoffenergiebedarf kJ/kg Klinker
Nassverfahren	5500...6000
langer Trockendrehofen mit Einbauten	4500
kurzer Trockendrehofen mit 4-stufigem Zyklonvorwärmer	3300
Vorcalcinierofen mit 6-stufigem Zyklonvorwärmer	3000

Tabelle 4: Brennstoffenergiebedarf bei der Portlandzementklinkerherstellung nach unterschiedlichen Brennverfahren [14]

Rohmehl beziehungsweise Rohschlamm werden laufend analysiert und Schwankungen werden durch veränderte Dosierung der Rohstoffe weitgehend kompensiert. Verbleibende Schwankungen werden beim Rohmehl durch Homogenisierung in sog. Homogenisiersilos ausgeglichen. Beim Brennen nach dem Trockenverfahren wird das fast trockene Rohmehl in einem mit einem Klinkerkühler gekoppelten Brennsystem, bestehend aus einem kurzen Drehrohfen mit Zyklonvorwärmer und Calcinator, gebrannt. Der Calcinator entsäuert das calciumcarbonathaltige Rohmaterial, sodass im Drehrohfen im Wesentlichen die Klinkerbildung stattfindet. Im Klinkerkühler entstehen durch rasches Abkühlen die Klinkerphasen. Bei der heutigen Zementherstellung spielt insbesondere die Verwendung von sogenannten Sekundärbrennstoffen (zum Beispiel Altreifen, Altöl, Altholz) eine grosse Rolle für die Wirtschaftlichkeit. Man ist bemüht, den Energiebedarf für den Brennvorgang durch Kreislaufführung der Verbrennungsluft und Vorcalcinieren zu reduzieren. Im Folgenden Schema sind die Stoffströme und Temperaturverläufe bei der Klinkerherstellung angegeben (**Abbildung 4**).

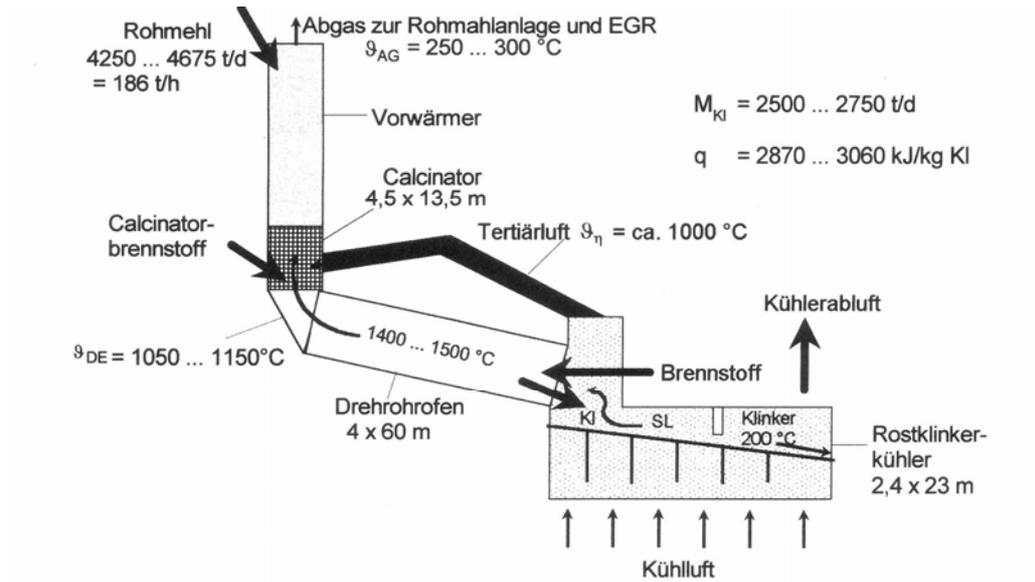


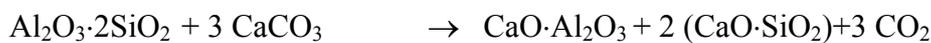
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Klinkerherstellung mit Vorcalciniierung Tertiärluftführung [14]

Die wichtigsten, bei der Klinkerherstellung ablaufenden und nach Temperaturen geordneten Reaktionen lauten wie folgt:

- 1.) **100-400°C:** Entfernung des Kristallwassers sowie von adsorbiertem Wasser
- 2.) **400-750°C:** Tonzersetzung unter Bildung von Metakaolin



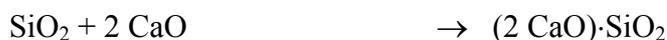
- 3.) **600-900°C:** Calciumcarbonat reagiert mit Metakaolin unter Bildung von Monocalciumsilikat und -aluminat



- 4.) **600-1000°C:** Entsäuerung des Kalksteins



- 5.) **1200-1300°C:** Bildung von Dicalciumsilikat aus hochreaktiven Oxiden



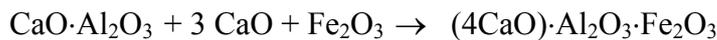
6.) **800-1300°C**: Bildung von Dicalciumsilikat durch Kalkaufnahme von Monocalciumsilikat



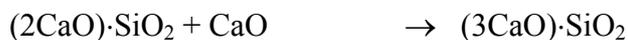
7.) **1000-1300°C**: Bildung von Tricalciumaluminat aus Monocalciumaluminat



8.) **1000-1300°C**: Bildung von Tetracalciumaluminatferrit



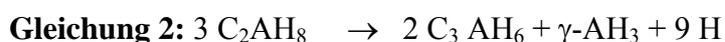
9.) **1250-1450°C**: Bildung von Tricalciumsilikat durch Kalkaufnahme von Dicalciumsilikat



2.2. Tonerdeschmelzzement

2.2.1. Chemische Zusammensetzung

Tonerdeschmelzzement besteht im Gegensatz zum silikatischen Portlandzement überwiegend aus Calciumaluminaten, weshalb er auch als Calciumaluminatzement bezeichnet wird [14][15][16]. Beim Anmachen mit Wasser erfolgt die Bildung von Calciumaluminathydraten, sie bedingen eine schnelle Erhärtung und liefern aussergewöhnliche Frühfestigkeiten. Die Anwendung von Tonerdeschmelzzementen für tragende Bauteile ist in Deutschland seit 1962 untersagt, da die festigkeitsbildenden Hydratationsprodukte CAH_{10} und C_2AH_8 bei Raumtemperatur metastabil sind und sich mit Feuchtigkeit nach folgenden Reaktionsgleichungen in stabilen Katoit (C_3AH_6) und Aluminiumhydroxid umwandeln:



Diese Umwandlungen und die damit einhergehende Volumenveränderung sowie Verminderung der Alkalität im Zementstein mit anschliessender Korrosion der Armierung sind

der Grund des Verbots für die Anwendung in tragenden Teilen. Dennoch ist Tonerdeschmelzzement ein wichtiges Bindemittel, das entweder als Zusatz (wie z.B. in Spachtelmassen) oder aber in Spezialanwendungen (wie z.B. in Feuerfestzustellungen aufgrund seiner Temperaturstabilität bis 1600°C) zum Einsatz kommt.

Tonerdezemente können in zwei Klassen eingeteilt werden:

- Tonerdezement 1. Art, einem Zement mit dunkelgrauer Farbe, dem Standardprodukt.
- Tonerdezement 2. Art, einem weissen Produkt, das für feuerfeste und dekorative Zwecke benutzt wird.

Die Zusammensetzung der beiden Arten unterscheidet sich im wesentlichen dadurch, dass der Tonerdezement 1. Art mehr eisenhaltige Phasen und der Tonerdezement 2. Art mehr aluminathaltige Phasen enthält. Die Ausgangsstoffe für Tonerdeschmelzzement sind Calciumcarbonat (aus Kalkstein) sowie Bauxit. Die Zusammensetzung einiger Tonerdeschmelzzemente ist in **Tabelle 5** angegeben.

Zementtyp	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	FeO+ Fe ₂ O ₃ [%]	FeO [%]	SiO ₂ [%]	TiO ₂ [%]	MgO [%]	K ₂ O+ Na ₂ O [%]	SO ₃ [%]
Zement Fondu	38-40	37-39	15-18	3-6	3-5	2-4	<1,5	<0,4	<0,2
40% Aluminium	40-45	42-48	<10	<5	5-8	~2	<1,5	<0,4	0,2
50% Aluminium	49-55	34-39	<3,5	<1,5	4-6	~2	~1	<0,4	0,3
50% Aluminium (geringer Fe- Gehalt)	50-55	36-38	<2	<1	4-6	~2	~1	<0,4	<0,3
70% Aluminium	69-72	27-29	<0,3	<0,2	<0,8	<0,1	0,3	<0,5	<0,3
80% Aluminium	79-82	17-20	<0,25	<0,2	<0,4	<0,1	<0,2	<0,7	<0,2

Tabelle 5: Massenprozentanteile der Oxide in unterschiedlichen Tonerdeschmelzzementen [14]

Die Zusammensetzung der Mineralphasen im Tonerdeschmelzzement enthaltenen verschiedenen Aluminatphasen, geht aus dem Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃-SiO₂ hervor (**Abbildung 5**).

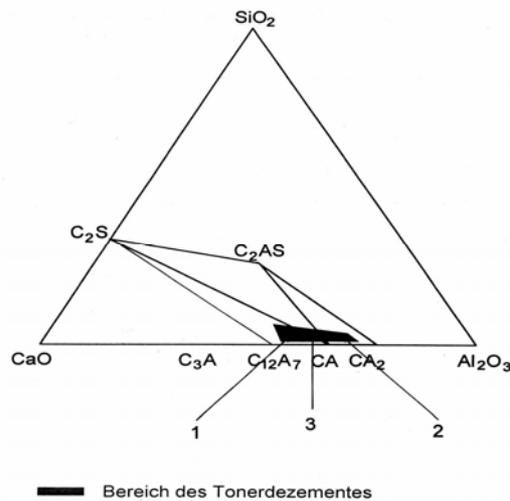
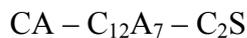


Abbildung 5: Die Lage der im Tonerdeschmelzzement enthaltenen Aluminatphasen im Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃- SiO₂.

Gemäss der Lage des Tonerdezementfeldes und den entsprechenden Konjugationsdreiecken existieren drei Kombinationen verschiedener Phasen, die jeweils verschiedene Tonerdeschmelzzemente ergeben [14].

Für Tonerdezement **1. Art:**



Für Tonerdezement **2. Art:**



Unerwünscht, da hydraulisch weniger aktiv:



Monocalciumaluminat CA ist der Hauptbestandteil aller Tonerdeschmelzzemente. Mit zunehmendem Al₂O₃- Gehalt verschiebt sich das Tonerdeschmelzzementfeld in das CA₂-Feld. Geringe Mengen an SiO₂ bilden entweder Dicalciumsilikat C₂S oder Gehlenit C₂AS. Das insbesondere in den Tonerdeschmelzzementen 1. Art enthaltene Eisenoxid kann Al₂O₃ in den Aluminaten teilweise substituieren und begünstigt Mischkristallbildung. Die Phasencharakterisierung der Tonerdeschmelzzemente ist wesentlich komplizierter als beim Portlandzement. Der Grund dafür ist, dass zum Beispiel bei der Röntgenbeugung die Interferenzen der Phasen koinzidieren und deren Lage aufgrund von Mischkristallbildung stark variiert. Bei der Berechnung der Zusammensetzung muss zudem berücksichtigt werden, dass

es sich bei den Kristallphasen um feste Lösungen handelt. Die Hauptklinkerphasen der Tonerdeschmelzzemente können jedoch in der Abfolge ihrer Anteile wie folgt angegeben werden:

CA	Monocalciumaluminat
CA ₂	Calciumdialuminat
C ₂ AS	Gehlenit
C ₁₂ A ₇	Mayenit
C ₂ S	Larnit, Belit
C ₄ AF	Brownmillerit
CT	Perowskit
C ₃ A	Tricalciumaluminat

Für die oben erwähnte schnelle Frühfestigkeit ist der CA- Gehalt verantwortlich. So wird beim Tonerdeschmelzzement 1. Art, mit einem CA-Gehalt von 60-70% nach einem Tag eine Festigkeit von 20 bis 60 N/mm² erreicht. Die CA- Phase kann bedeutende Anteile anderer Verbindungen in ihr Gitter einbauen. Mayenit C₁₂A₇ wirkt beschleunigend auf die Hydratationsgeschwindigkeit und bedingt einen höheren Hydratationsgrad des Calciumaluminats. Der Anteil von C₁₂A₇ beträgt in der Regel 2 bis 5%. C₁₂A₇ tritt selten in reiner Form auf. Das enthaltene Calciumdialuminat ist bei Raumtemperatur weniger reaktiv als Mayenit. Die anderen Komponenten spielen im Tonerdeschmelzzement 1. Art mengenmässig eine untergeordnete Rolle.

2.2.2. Herstellung von Tonerdeschmelzzement

Tonerdeschmelzzemente 1. Art, werden üblicherweise aus Bauxit und Kalkstein hergestellt [15]. Bauxit enthält gelförmiges Aluminiumhydroxid, Gibbsit γ -Al(OH)₃ sowie Diaspor α -AlOOH. Der Al₂O₃-Gehalt beträgt 50-70%, der Fe₂O₃-Gehalt 25%, der SiO₂- Anteil 2-30%. Der Klinkerbrand erfolgt in kohlenstaub- oder ölgefeuerten Wannenöfen mit Schachtvorwärmern bei 1450- 1600°C. Die Schmelze läuft kontinuierlich in flache Formen, in

denen sie abkühlt und auskristallisiert. Der Klinker wird zerkleinert und unter hohem Verschleiss der Mühlen bis zu einer Feinheit von $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen. In **Abbildung 6** ist die Herstellung von Tonerdeschmelzzement schematisch dargestellt.

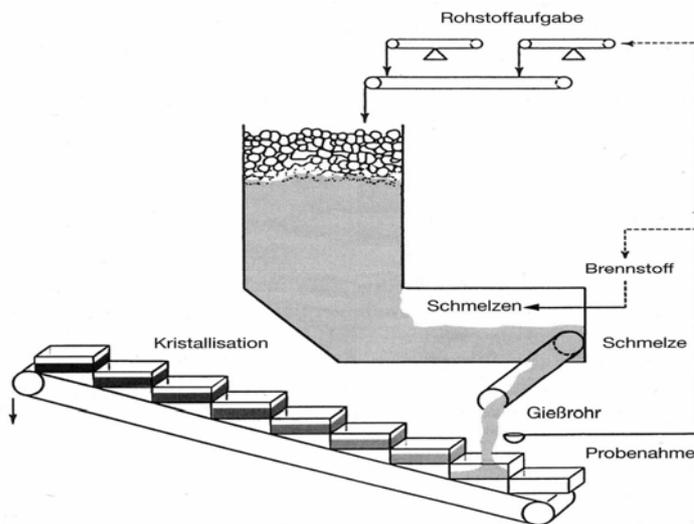
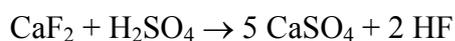


Abbildung 6: Wannenschmelzofen mit Schachtvorwärmer zur Tonerdeschmelzzementherstellung [15]

2.3. Synthetischer Anhydrit

Neben Naturanhydrit und REA- Anhydrit (aus Rauchgas-Entschwefelungs-Anlagen) hat sogenannter synthetischer Anhydrit Bedeutung in Trockenmörtelformulierungen erlangt [17]. Bei synthetischem Anhydrit handelt es sich meist um ein Nebenprodukt aus der Phosphorsäure- bzw. Flusssäureherstellung, wobei in Deutschland nur der Fluoroanhydrit eine Rolle spielt. Er entsteht bei der Umsetzung von Flussspat mit konzentrierter Schwefelsäure im Vorreaktor und Drehrohrofen (Gleichung 3). Eine Tonne Flussspat ergibt 1,75 t Fluoroanhydrit. Da in dem so erzeugten Anhydrit Schwefel- und Flusssäurereste verbleiben, wird der pH- Wert durch Kalkzusatz auf 10-12 angehoben. Somit enthält der synthetische Anhydrit bereits eine basische Anregerkomponente, welche die bei reinem Anhydrit sehr langsam ablaufende Hydratationsreaktion beschleunigt.



Gleichung 4: Herstellung von Fluoroanhydrit bei der Flusssäureproduktion

2.4. Hydratationsreaktionen des ternären Bindemittelsystems

Die Verwendung von Calciumaluminatzement zur Verkürzung der Erstarrungszeit von Portlandzement ist schon seit Jahrzehnten bekannt [18][19]. Ein Nachteil ist jedoch die geringe Endfestigkeit. Für spezielle Anwendungen kann eine Mischung mit weiteren Bindemitteln ausreichende Festigkeiten liefern. Im Folgenden werden die komplexen Reaktionen, die bei der Hydratation dieses ternären Bindemittelgemisches ablaufen, näher beschrieben. Bei der in dieser Arbeit eingesetzten Rezeptur wurde deshalb Portlandzement sowohl mit Tonerdeschmelzzement als auch mit Anhydrit kombiniert.

Calciumaluminatzement verleiht vielen Rezepturen (wie z.B. Quellzement und Selbstverlaufmassen) spezielle technische Eigenschaften. So lassen sich insbesondere Erstarrungszeit sowie Trocknungsdauer und Schwindkompensation durch den Tonerdeschmelzzementanteil beeinflussen. Die aus dem Dreistoffsystem Portlandzement, Tonerdeschmelzzement und Calciumsulfat bestehenden Rezepturen lassen sich durch ihre Lage im Ternärsystem charakterisieren. In **Abbildung 7** sind als Beispiele drei unterschiedliche Mischungen dieses Ternärsystems angegeben, von denen jede unterschiedliche Eigenschaften aufweist.

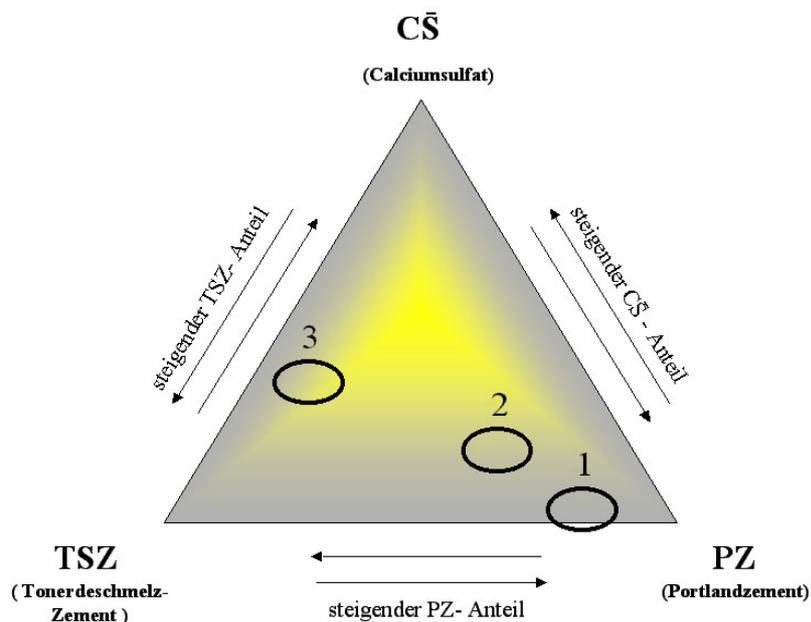


Abbildung 7: Beispiele für unterschiedliche Zusammensetzungen des ternären Bindemittelgemisches [18]

Die in dieser Arbeit eingesetzte Rezeptur entspricht dem System 2 (Portlandzement-reich mit Calciumsulfat-Zusatz). Dieses Bindemittelgemisch erstarrt schnell und bringt zusätzlich hohe Frühfestigkeit. Besonders wichtig für die Anwendung in Selbstverlaufsmassen ist die Schwindkompensation, die durch die Ettringitbildung auftritt. Die frühen Hydratationsreaktionen werden von der Ettringitbildung aus gelösten Aluminat-, Sulfat- und Calciumionen dominiert. In Portlandzementen verhindert Ettringitbildung die sofortige Erstarrung des Zementleims. In den Dreistoffsystemen wird die Ettringitbildung gesteuert, um die erwünschten Eigenschaften, wie Erstarrungskinetik und Kristallitgrößen einzustellen. Entgegen der früher vertretenen Ansicht, dass die Ettringitbildung (**Gleichung 5**) durch Oberflächenreaktionen zustande kommt, gilt heute als gesichert, dass sie durch Auflösung der Mineralphasen Tricalciumaluminat und Calciumsulfat und anschließende Fällung der in der Lösung befindlichen Ionen abläuft [15].



Gleichung 5: Bildung von Ettringit

Ettringit kristallisiert hexagonal prismatisch mit einem meist nadeligen Habitus (**Abbildung 10**). Die Struktur des Ettringits [20] besteht aus Säulen, die aus über gemeinsame Kanten verknüpften $\text{Al}(\text{OH})_6^-$ Oktaedern und 8-fach koordiniertem Calcium (CaO_8) bestehen (**Abbildung 8**). Die Säulen sind parallel zur c-Achse der hexagonalen Prismen ausgerichtet. Die Koordinationssphäre des Calciums wird durch Wasser und Sulfationen vervollständigt. Zwischen den Säulen sind die Sulfationen und Wassermoleküle eingelagert (**Abbildung 9**).

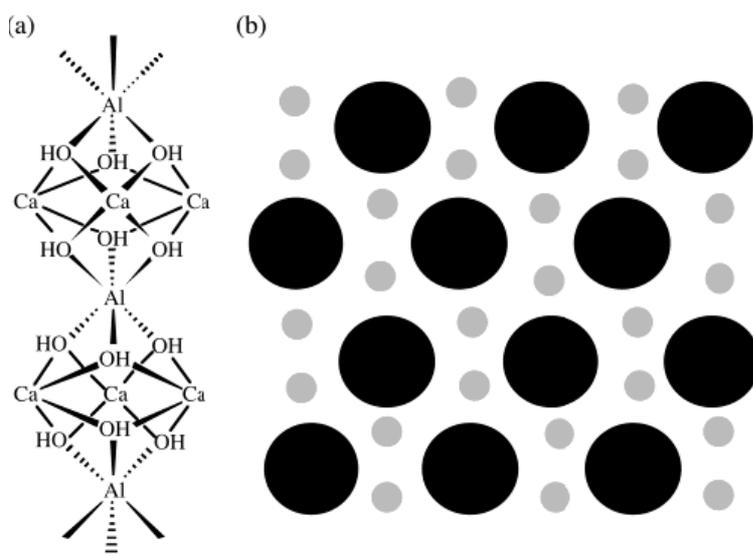


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von Ettringit;(a) säulenartiger Aufbau durch Calcium-/Aluminiumpolyeder (schwarze Punkte); zwischen den Säulen befinden sich die sulfat- und wasserhaltigen Kanäle (grau) [26]

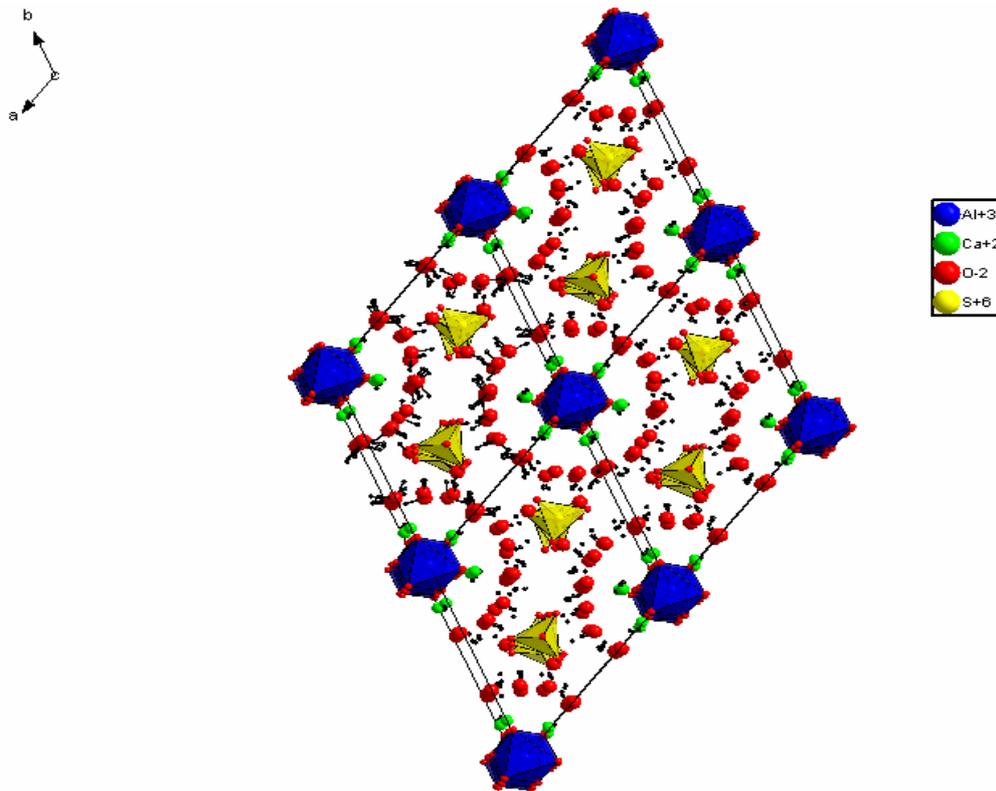
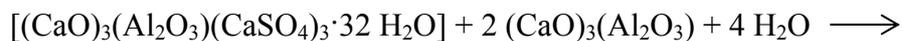


Abbildung 9: Kristallstruktur von Ettringit bei Betrachtung in Richtung der c- Achse [21]

Bei zu geringer Sulfatkonzentration reagiert Ettringit mit weiterem Calciumaluminat zum sogenannten Monosulfat $(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{CaSO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**Gleichung 6**).



Ettringit

Tricalciumaluminat



Monosulfat

Gleichung 6: Bildung von Monosulfat aus Ettringit

Das Löslichkeitsprodukt für Calciumaluminattrisulfat (Ettringit) beträgt $K_{\text{SP}} = 10^{-44,91}$ [22]. Der Wert basiert auf den nach **Gleichung 7** experimentell bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Ionen. Die Formel für das Löslichkeitsprodukt des Ettringits ist in **Gleichung 8** angegeben. Die Ionenaktivitäten (α) der einzelnen Ionen werden durch Multiplikation der jeweiligen Konzentrationen mit den Aktivitätskoeffizienten berechnet.



Gleichung 7: Auflösung von Ettringit

$$K_{SP} = (\alpha_{Ca^{2+}})^6 (\alpha_{Al(OH)_4^-})^2 (\alpha_{SO_4^{2-}})^3 (\alpha_{OH^-})^4$$

Gleichung 8: Berechnung des Löslichkeitsprodukts von Ettringit aus den Ionenaktivitäten

Die Rate für Kristallbildung und Kristallwachstum hängt unter anderem vom Löslichkeitskoeffizienten β ab. Er hängt mit der für die Kristallbildung verfügbaren Energie zusammen. Der Löslichkeitskoeffizient β ergibt sich aus dem Produkt der Ionenaktivitäten, geteilt durch das Löslichkeitsprodukt (**Gleichung 9**).

$$\beta = (\alpha_{Ca^{2+}})^6 (\alpha_{Al(OH)_4^-})^2 (\alpha_{SO_4^{2-}})^3 (\alpha_{OH^-})^4 / K_{SP}$$

Gleichung 9: Berechnung des Löslichkeitskoeffizienten β von Ettringit aus den Ionenaktivitäten

Damit die Kristallisation stattfinden kann, muss β grösser 1 sein. In der Praxis liegt β jedoch bei 1 und die Kristallkeimbildung ist sehr langsam [23]. Ist $\beta > 1$, steigt die Kristallbildungsrate extrem an. Anhand obiger Gleichung wird deutlich, dass β stark von der Calciumionenkonzentration in der Lösung abhängt, da die Aktivität von Ca^{2+} mit dem Exponenten 6 eingeht. Zusätzlich hängt β noch stark (mit dem Exponenten 4) von der Hydroxylionenkonzentration bzw. dem pH- Wert der Lösung ab. Die Bedeutung der Aluminat- und Sulfationenkonzentration ist mit den Exponenten 2 und 3 von geringerer Bedeutung.

Die einzelnen Ionenkonzentrationen können bei gleichem β verschieden sein. In diesen Fällen ist zwar die Kinetik der Kristallkeimbildung identisch, aber Kristallmorphologie und Geschwindigkeit des Kristallwachstums unterscheiden sich. Nach erfolgter Keimbildung wachsen die Kristalle durch weiteren Einbau von Ionen in den wachsenden Kristall. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt kommen entweder die Integration der Ionen an der Oberfläche des Kristalls oder die Diffusion der Ionen zur Oberfläche des Kristalls in Frage. Zu Beginn der Hydratation, also bei hoher Übersättigung der Lösung, ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (es sei denn, dass eine Diffusionsbarriere durch adsorbierte Additive oder eine Schicht von Hydratationsprodukten vorhanden ist). Im Kristallkeim haben die Flächen mit unterschiedlicher kristallographischer Ausrichtung verschiedene Energien und Zusammensetzungen. Deshalb hat jede Fläche des Kristalls eine eigene Kinetik des Ioneneinbaus, die durch die Adsorption von Additiven verändert werden kann. Diese Prozesse bestimmen die Morphologie des Kristalls, wobei die am langsamsten aufwachsenden Flächen dominieren. Dadurch ist es möglich, dass eine Phase mit konstanter

Kristallstruktur (zum Beispiel kubisch) unterschiedliche Morphologien (zum Beispiel Nadeln oder Plättchen) ausbilden kann.

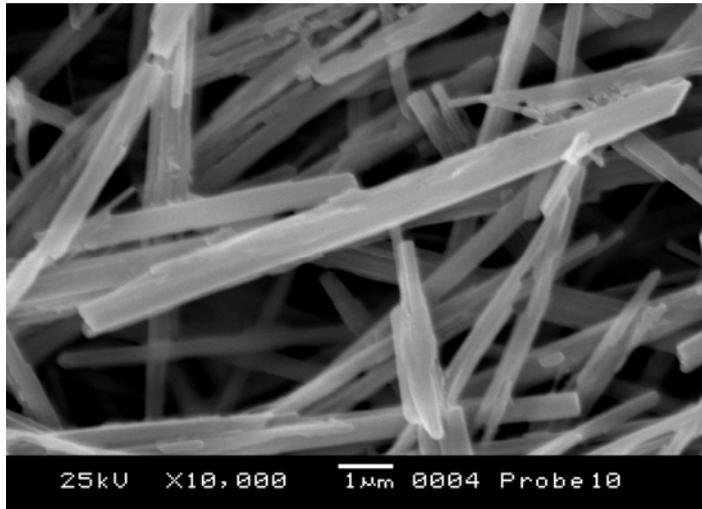


Abbildung 10: REM- Aufnahme von Ettringitkristallen mit nadeligem Habitus

Im ternären Bindemittelsystem reagieren die Sulfationen bevorzugt mit dem aus Tonerdeschmelzzement stammenden Aluminat zu Ettringit. Das im Portlandzement enthaltene hochreaktive Tricalciumaluminat C_3A , dessen Reaktivität im reinen Portlandzement durch Zusatz von Calciumsulfat unter Ettringitbildung vermindert wird, hat im ternären System zu wenig Sulfat zur Verfügung. Als Folge des reduzierten Sulfatangebots an der Oberfläche der Tricalciumaluminatpartikel entstehen aus C_3A bevorzugt Hydratationsprodukte der Zusammensetzung C_4AH_x (**Abbildung 11**). Somit wird Ettringit statt auf der Partikeloberfläche in der Porenlösung des ternären Systems gebildet.

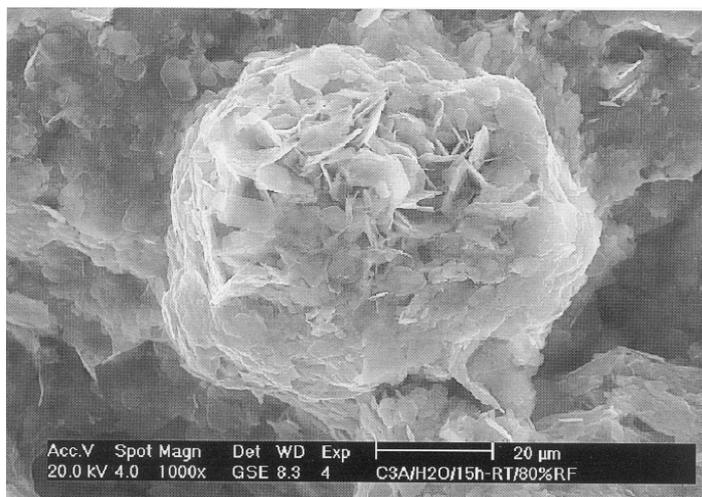


Abbildung 11: Auf ein C_3A - Partikel aufgewachsene Calciumaluminathydratkristalle [14]

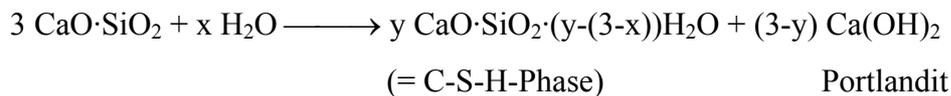
Durch massive Ettringitbildung im Porenwasser und gleichzeitige Ausbildung der Tricalciumaluminathydrate erstarrt das Gemisch frühzeitig und erreicht eine im Vergleich zum Portlandzement sehr hohe Frühfestigkeit.

Die wichtigsten Hydratationsreaktionen [6] des in dieser Arbeit untersuchten Systems 2 (PZ-reich) laufen mit dem aus dem Tonerdeschmelzzement stammenden Calciumaluminat ab:



Gleichung 10: Hydratationsreaktionen des Monocalciumaluminats

Daneben reagieren auch die silikatischen Bestandteile, insbesondere der Alit, aus dem Portlandzement zu den C-S-H -Phasen:



Gleichung 11: Bildung der CSH- Phasen aus Tricalciumsilikat

In **Abbildung 12** ist das Gefüge des ternären Bindemittelsystems nach einigen Stunden Hydratationsdauer dargestellt. Man erkennt sehr gut die dominierende Rolle des Ettringits.

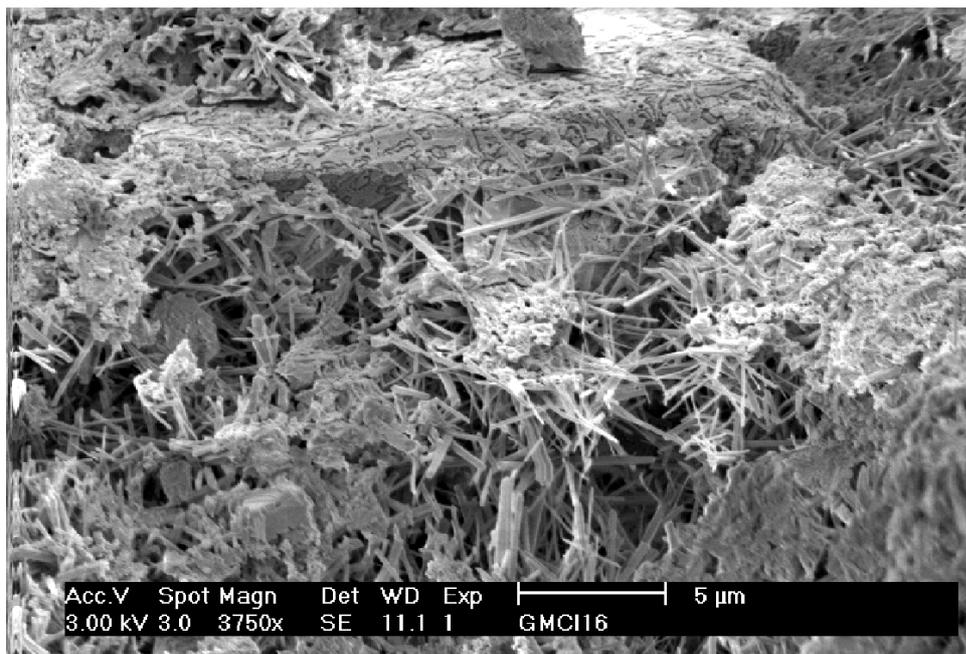


Abbildung 12: Ettringit im Gefüge des ternären Bindemittelsystems

3. Bauchemische Zusatzmittel

3.1. Zusatzmittelarten

Je nach Anwendung gibt es die unterschiedlichsten bauchemischen Zusatzmittel, um die gewünschten Materialeigenschaften in zement- und gipsbasierten Systemen zu erreichen [24]. Vor allem im Trockenmörtelbereich kommt eine Vielzahl von Zusatzmitteln zum Einsatz. Die Zusatzmittel lassen sich aufgrund ihrer Wirkweise in folgende Kategorien einteilen:

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

3.2. Fliessmittel

Der Einsatz von Fliessmitteln führt, ähnlich wie bei Verflüssigern, zu einer Konsistenzverbesserung des Mörtels oder Betons bei gleichzeitiger Wassereinsparung [25]. Dadurch werden niedrige w/z- Werte erzielt. Um die Gruppe der Fliessmittel von den weniger wirksamen Verflüssigern abzugrenzen, bezeichnet man sie auch als Superverflüssiger (engl. Superplasticizer). In **Tabelle 6** ist die erzielbare Wassereinsparung der verschiedenen Dispergiermittel angegeben.

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

Tabelle 6: Wassereinsparung für verschiedene Dispergiermittel [26]

3.2.1. Polykondensate

Die ersten synthetisch hergestellten Fließmittel gehören zur Gruppe der Polykondensate. Es handelt sich dabei um Polymere bzw. Oligomere, die unter Wasseraustritt (Kondensation) entstehen. Die in bauchemischen Anwendungen zum Einsatz kommenden Polykondensate sind:

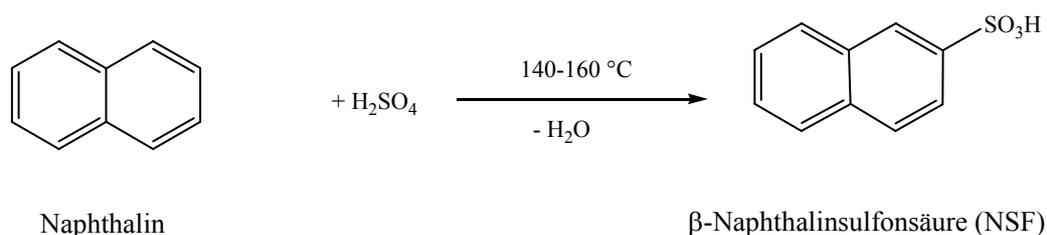
- β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate
- (NSF, engl. PNS = „polynaphthalene sulfonate“)
- Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate
- (MFS, engl. PMS = „polymelamine sulfonate“)
- Aceton-Formaldehyd-Sulfit-Kondensate (KFS = Keton-Formaldehyd-Sulfit-Harz)
- Sulfanilsäure-Phenol- bzw. Sulfanilsäure-Melamin-Formaldehyd-Cokondensate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

Bevorzugt eingesetzt werden die Salze von Melamin-Formaldehyd-Sulfit- und Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harzen. Ihre Molekulargewichte der Polykondensate liegen zwischen 1000 und 150000 Dalton. Sie weisen in der Regel sehr kurze Kettenlängen mit hoher anionischer Ladungsdichte auf. Die Einführung von geladenen funktionellen Gruppen erfolgt durch unterschiedliche Sulfonierungsreaktionen. Im Folgenden wird die Synthese der zwei wichtigsten Vertreter dieser Fließmittelgruppe erläutert.

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

Die ersten NSF-basierten Fließmittel wurden 1962 von der japanischen Firma Kao Soap entwickelt. Die Synthese von NSF erfolgt in vier Stufen:

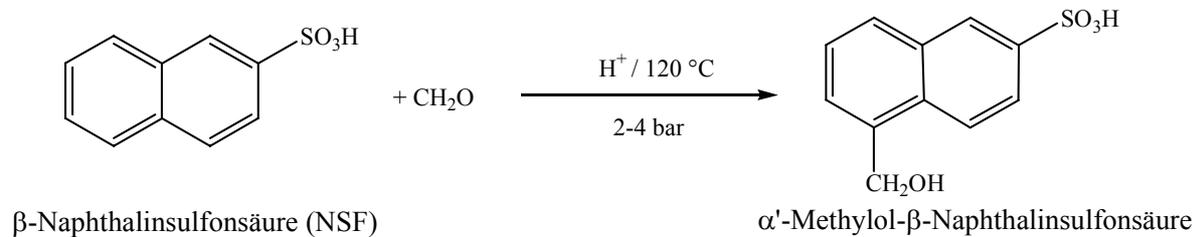
i) Sulfonierung von Naphthalin mit Oleum oder konz. Schwefelsäure



Gleichung 12: Sulfonierung von Naphthalin zur β -Naphthalinsulfonsäure

Die Reaktionsbedingungen werden gezielt so gewählt, dass die Sulfonierung überwiegend in β -Stellung erfolgt. Das ist wichtig, weil α -Naphthalinsulfonsäure sich schlechter methylieren lässt und eine geringere Fließwirkung beim Einsatz in Zementleimen ergibt.

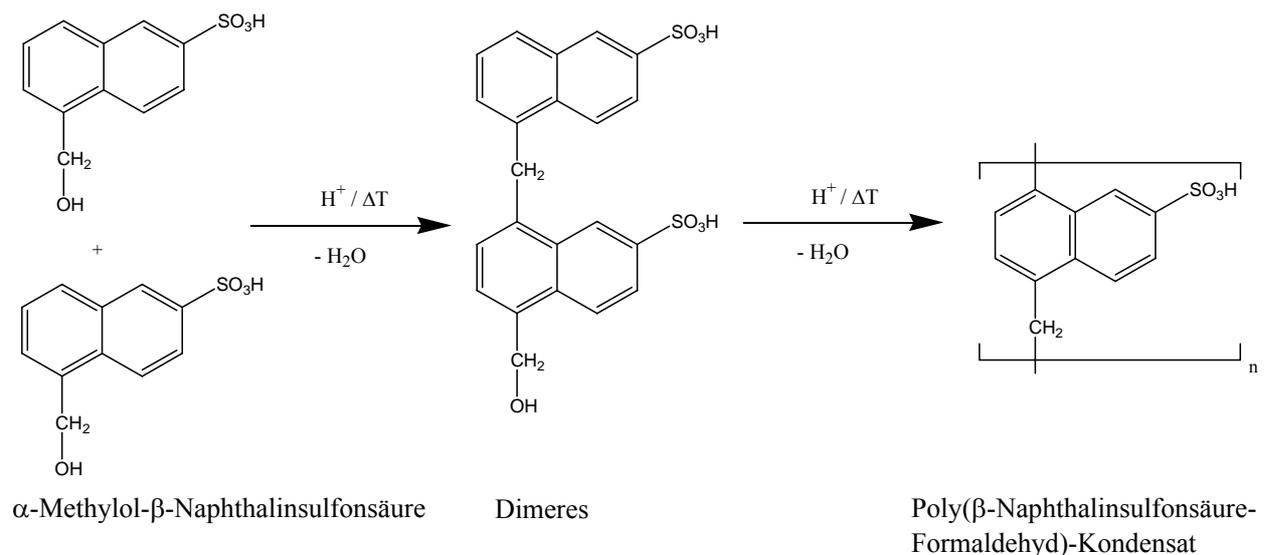
ii) Methylierung von NSF mit Formaldehyd am nicht substituierten Ring in α -Stellung



Gleichung 13: Methylierung von β -Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd

iii) Polykondensation

Das durch Methylierung erhaltene α' -Methylol-NSF wird bei Temperaturen zwischen 140 und 150°C im sauren pH- Bereich unter Wassergabe zunächst zum Dimeren kondensiert. Nach **Gleichung 14** erfolgt weitere Kondensation unter Bildung eines oligomeren NSF- Harzes. In der Literatur werden für den Kondensationsgrad Werte zwischen 3 und 7 angegeben, was einer molaren Masse zwischen 660 und 1550 Da entsprechen würde. Es gibt jedoch auch Angaben, wonach polymere Anteile mit einem Kondensationsgrad von bis zu 50 vorliegen.



Gleichung 14: Polykondensation von α' -Methylol-NSF zum NSF-Fließmittel

iii) Neutralisation

Das durch Polykondensation im Sauren erhaltene NSF- Harz wird durch Neutralisation mit Natronlauge oder Kalkmilch in das Natrium- bzw. Calciumsalz überführt. Bei Verwendung von Natronlauge entsteht Natriumsulfat, das später das Abbindeverhalten des Zements beeinflussen und zu falschem Erstarren führen kann. Ein Natrium NFS- Harz kann bis zu 3% Natriumsulfat enthalten. Bei der Neutralisation mit Kalkmilch wird Gips gebildet, der sich leicht abtrennen lässt.

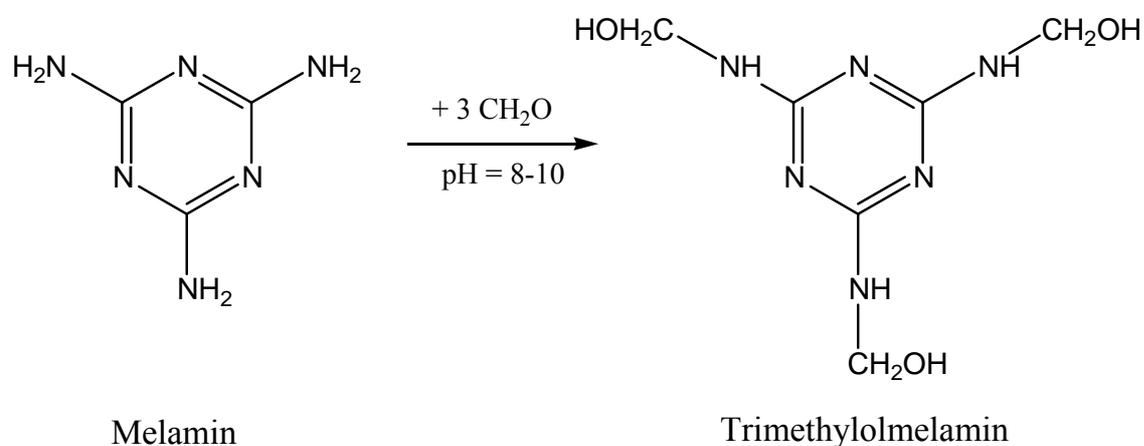
3.2.1.2. Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS)

Eine weitere, ebenfalls bedeutende Fließmittelart sind die MFS- Harze, die erstmalig 1962 bei der damaligen SKW Trostberg entwickelt wurden [24]. Bei kommerziellen Produkten liegt der Kondensationsgrad zwischen 4 und 10 und weist Molmassen zwischen 200 und 10000 Da auf. Auch bei diesen Polykondensaten sind deutlich höhere Molmassen mit bis zu 120000 Da bekannt.

Die Synthese der MFS- Polykondensate erfolgt in vier Schritten:

i) Methylolierung von Melamin

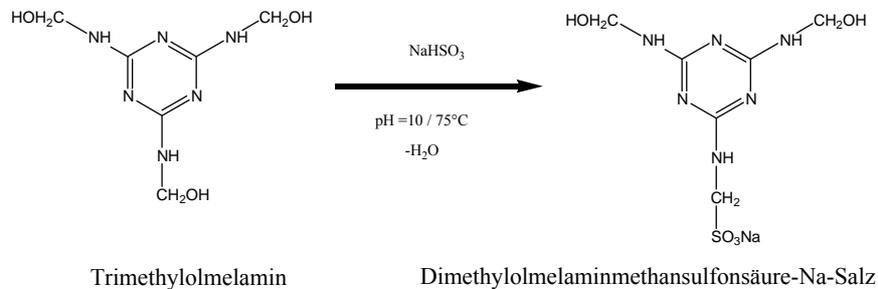
Im ersten Schritt wird Melamin bei 60°C und einem pH- Wert zwischen 8 und 10 mit Formaldehyd zum Trimethylolmelamin umgesetzt. Um ein Produkt mit guter Fließwirkung zu erhalten, ist die vollständige Methylolierung der drei NH₂- Gruppen erforderlich.



Gleichung 15: Methylolierung von Melamin

ii) Sulfittierung des Trimethylolmelamins

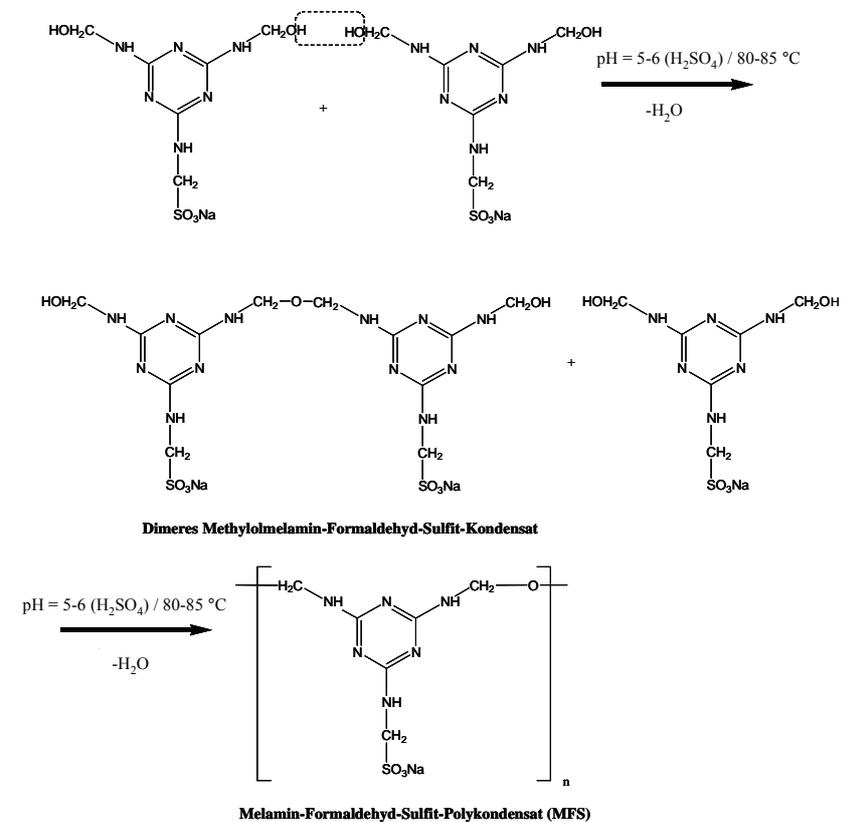
Das im ersten Reaktionsschritt erhaltene Trimethylolmelamin wird bei 75°C und pH 10 im Molverhältnis 1:1 mit NaHSO₃ zum Dimethylolmelaminmethansulfonsäure- Na- Salz umgesetzt.



Gleichung 16: Sulfittierung von Trimethylolmelamin

iii) Polykondensation

Durch Ansäuern mit Schwefelsäure auf pH 5-6 und bei 80-85°C findet die in **Gleichung 17** dargestellte Kondensationsreaktion statt. Dabei bilden sich zunächst wieder Dimere, die zu Trimeren und letztlich zu einer Kette weiterreagieren.



Gleichung 17: Kondensation des Dimethylolmelaminmethansulfonsäure- Na- Salz zum MFS-Harz

iii) Neutralisation

Zur Neutralisation der überschüssigen eingesetzten Schwefelsäure wird ausschliesslich Natronlauge verwendet, da MFS- Calciumsalze relativ schwerlöslich sind. Aus diesem Grund enthalten MFS- Harze üblicherweise 0,5- 2M.-% Na_2SO_4 . Sulfatarme oder -freie Produkte lassen sich durch Ansäuern mit z.B. Ameisensäure bei der Polykondensation erzielen [26].

3.2.2. Polycarboxylate

In den 1980iger Jahren wurde die hervorragende Fliesswirkung der Polycarboxylate entdeckt. Es handelt sich bei dieser Fliessmittelgruppe um radikalisch polymerisierte Kammpolymere mit Haupt- und Seitenketten von jeweils variierender Länge (**Abbildung 13**). Die am meisten eingesetzten Polycarboxylate sind Copolymere aus Methacrylsäure und ω -Methoxypolyethylen-glycolmethacrylat (MPEG- Methacrylat), das die Seitenketten enthält. Die radikalische Polymerisation der Monomere kann mit unterschiedlichen Initiatoren, wie z.B. Natriumperoxodisulfat oder Fenton's Reagenz ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2++}$) durchgeführt werden. Im Gegensatz zu Polykondensaten haben Polycarboxylate eine wesentlich geringere anionische Ladungsdichte in der Hauptkette. Polycarboxylate sind grosse Moleküle mit Molmassen zwischen 10000 und 200000 Da [3]. Nach UCHIKAWA ET AL [32] liegen die hydrodynamischen Radien der Polycarboxylate ungefähr zwischen 30 und 150 nm.

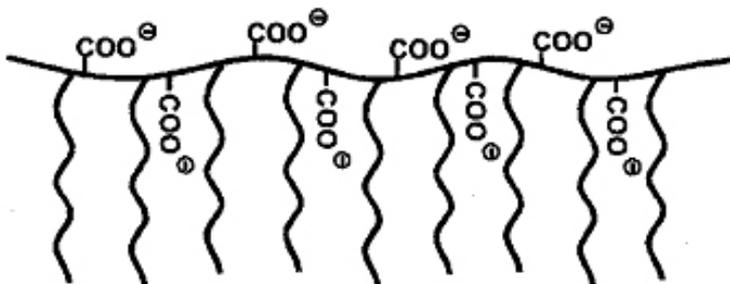


Abbildung 13: Kammstruktur von Polycarboxylat- Fliessmitteln

Von der Industrie wurden verschiedene Polycarboxylatgenerationen als Fliessmittel entwickelt:

1. Generation (1986): Die erste Generation der Polycarboxylate wurde von den japanischen Firmen Nippon Shokubai und Nisso Master Builders (NMB) entwickelt. Die Hauptkette besteht aus Acryl- bzw. Methacrylsäure und ihren Salzen [26]. Die Seitenketten bestehen aus ω -Methoxypolyethylenglykolen, die über eine Esterbindung mit der Hauptkette verknüpft sind

(Abbildung 14). Der Einsatz von Methacrylsäure anstelle von Acrylsäure führt dazu, dass das Copolymer auch bei den im Zementleim vorherrschenden alkalischen Bedingungen ziemlich verseifungsbeständig ist. Die Polymerisation der vorher getrennt synthetisierten Monomere erfolgt radikalisch. Die Länge der Hauptkette kann durch Variation der Polymerisationsbedingungen beeinflusst werden. Je nach Konzentrationsverhältnis der Monomere, der Temperatur und der Art des Kettentransferreglers wie z.B. Mercaptan oder Methallylsulfonsäure kann die Hauptkettenlänge verändert werden. Die in dieser Arbeit synthetisierten Polycarboxylate gehören dieser ersten Generation an.

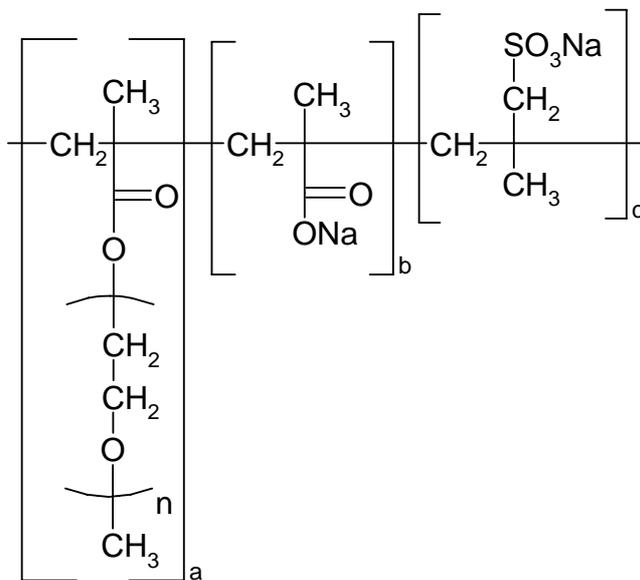


Abbildung 14: Chemische Struktur eines Polycarboxylates der ersten Generation [26]

2. Generation (1989):

Die zweite Generation wurde von der Firma Nippon Oil & Fats entwickelt. Typisch für diese Generation von Polycarboxylaten ist die Verkopplung der Seitenketten mit der Hauptkette über Etherbrücken. Das führt zu einer deutlich verbesserten Verseifungs- und Temperaturbeständigkeit im Vergleich zu Ester- basierten Produkten. Die Hauptkette kann aus unterschiedlichen Monomeren wie Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrol etc. bestehen (Abbildung 15). Die Seitenketten sind üblicherweise an Vinyl- oder Allylgruppen gebunden .

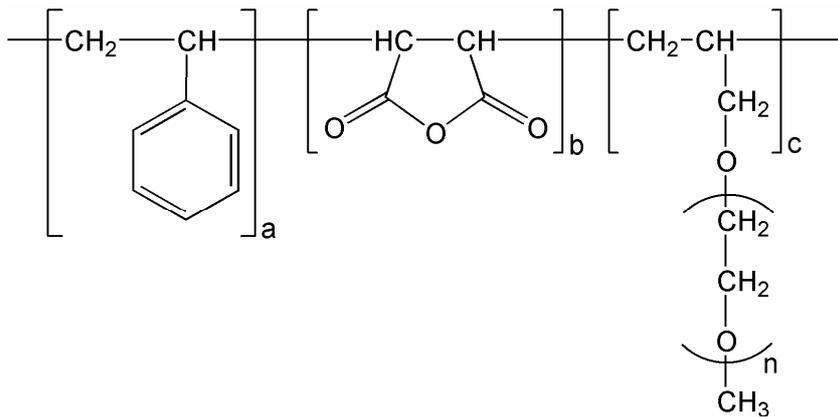


Abbildung 15: Chemische Struktur eines Polycarboxylates der zweiten Generation [26]

3. Generation (1989): Die dritte Generation der Polycarboxylate wurde von der amerikanischen Firma W. R. Grace entwickelt. Es handelt sich dabei um Polycarboxylate mit Amid- und Imid-verknüpften Seitenketten (

Abbildung 16). Im Unterschied zur ersten und zweiten Generation werden zur Synthese keine Makromonomere verwendet, sondern zunächst Acrylsäure und Methacrylsäure copolymerisiert und anschliessend die Seitenkette über eine Pfropfreaktion unter Amid- bzw. Imidbildung eingeführt.

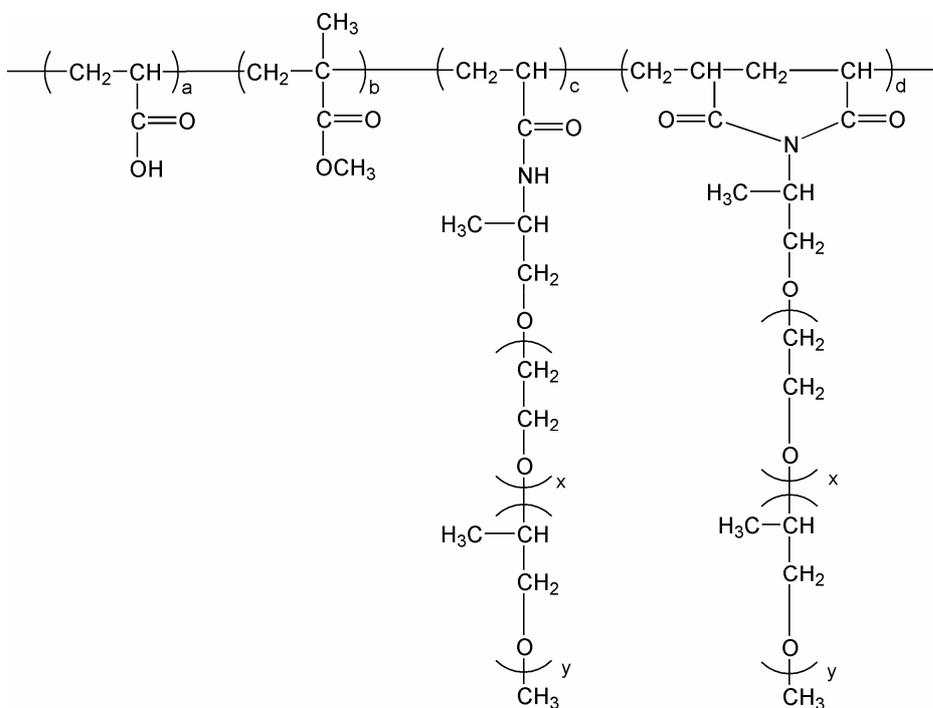


Abbildung 16: Chemische Struktur eines Polycarboxylates der dritten Generation [26]

4. Generation (2000): Die neueste Generation von Polycarboxylaten wurde von der Schweizer Firma Sika zusammen mit der japanischen Firma Toho entwickelt. Es handelt sich hierbei um zwitterionische Polymere mit Carboxylgruppen in der Hauptkette und Amidoaminen in den Seitenketten. Derartige Polycarboxylate zeichnen sich durch Verflüssigungswirkung bei extrem niedrigen w/z-Werten von bis zu 0,12 sowie durch niedrige Viskosität ihrer wässrigen Lösungen aus. Primäres Anwendungsgebiet für diese relativ teuren Fließmittel ist ultrahochfester Beton, da bei einem w/z – Wert von z.B. 0,15 extrem hohe Druckfestigkeiten erreicht werden können. Ein Strukturbeispiel dieser Fließmittelklasse mit Seitenketten aus Polyamidoamin-Polyethylenglykol ist in **Abbildung 17** dargestellt.

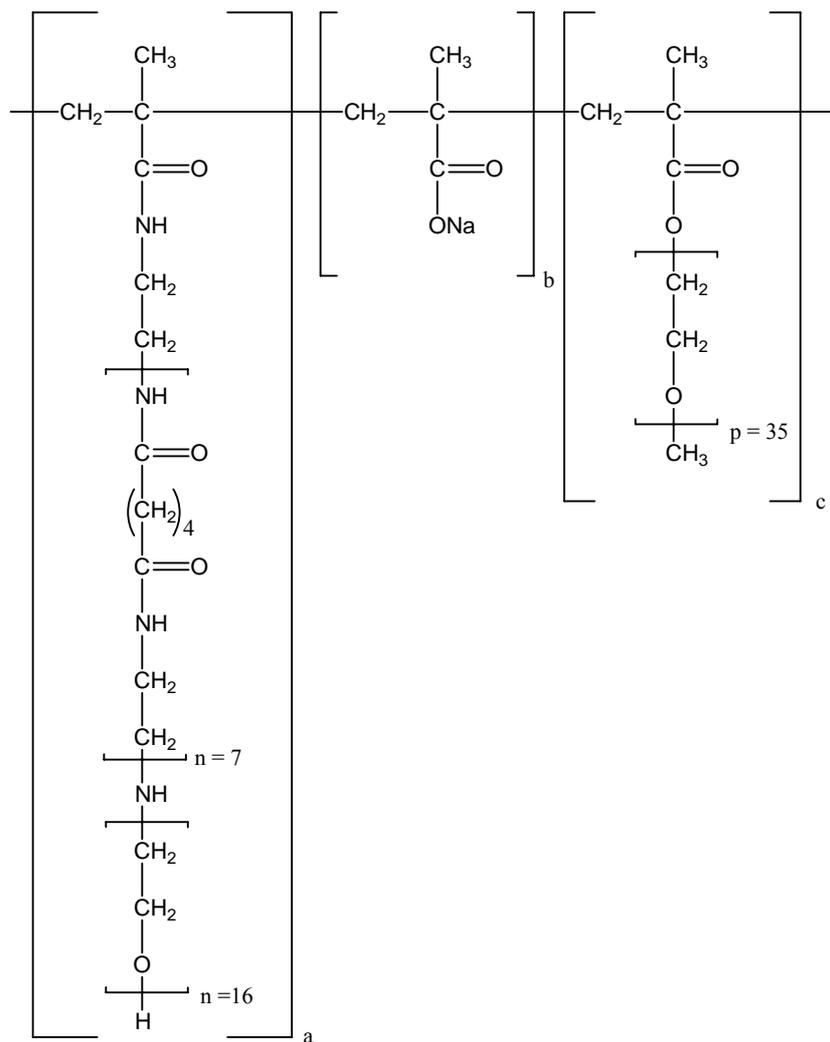


Abbildung 17: Chemische Struktur eines Polycarboxylates der vierten Generation [26]

3.2.3. Small Molecules

Gegen Ende der 1990iger Jahre wurde von den Firmen Lafarge und Chryso das Konzept der „Small Molecules“ entwickelt. Es handelt sich dabei um vergleichsweise kleine Moleküle, die aus einer Seitenkette und einer anionischen Ankergruppe bestehen (**Abbildung 18**). Letztere adsorbiert auf der Bindemitteloberfläche. Aufgrund ihrer sehr hohen anionischen Ladungsdichte erreichen diese Fließmittel selbst bei geringen Dosierungen (<0,1 M.-%. bezogen auf Zement) eine sehr gute Fließwirkung [24] [27].

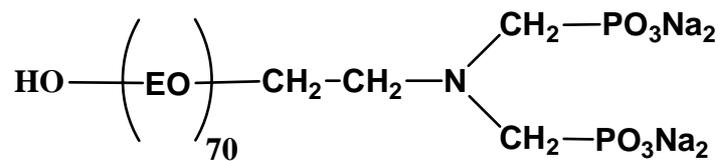


Abbildung 18: Chemische Struktur eines Diphosphonat-basierten Small Molecule-Fließmittels [28]

3.3. Wirkmechanismen von Fließmitteln

3.3.1. Wirkmechanismus von Polykondensaten

Die Wechselwirkungen von Polykondensat-basierten Fließmitteln mit hydratisierendem Zement sind heute in der Literatur ausreichend beschrieben [29] [30] [31]. Man geht aufgrund zahlreicher experimenteller Ergebnisse davon aus, dass der Wirkung von Polykondensaten ein adsorptiver Mechanismus zugrunde liegt. Die anionischen Polykondensate adsorbieren dabei auf den positiv geladenen Oberflächenbereichen der hydratisierenden Bindemittel bzw. auf deren Hydratationsprodukten. Dieser Vorgang der Physisorption führt dazu, dass die ursprünglich heterogen geladenen Partikel nach dem Adsorbieren der stark anionischen Polykondensatmoleküle insgesamt negativ geladen werden. Die Umladung der Partikeloberfläche konnte mit Hilfe von Zetapotentialmessungen eindeutig nachgewiesen werden. Während der Polykondensatzugabe fällt das Zetapotential immer weiter in den negativen Bereich ab. Durch die nun vollständig negativ geladenen Bindemittelpartikel kommt es aufgrund der elektrostatischen Abstossung zu einer sehr effektiven Dispergierung (**Abbildung 19**) [27] [32] [33]. Allerdings ergibt sich durch den sehr hohen Adsorptionsgrad der Polykondensate auch ein gravierender Nachteil. Nach Zugabe des Fließmittels wird zwar sofort die vollständige Dispergierwirkung erreicht, die adsorbierten Fließmittelmoleküle

werden jedoch durch sich bildende Hydrationsprodukte rasch überwachsen, wodurch die anfänglich hohe Dispergierwirkung relativ schnell zurück geht.

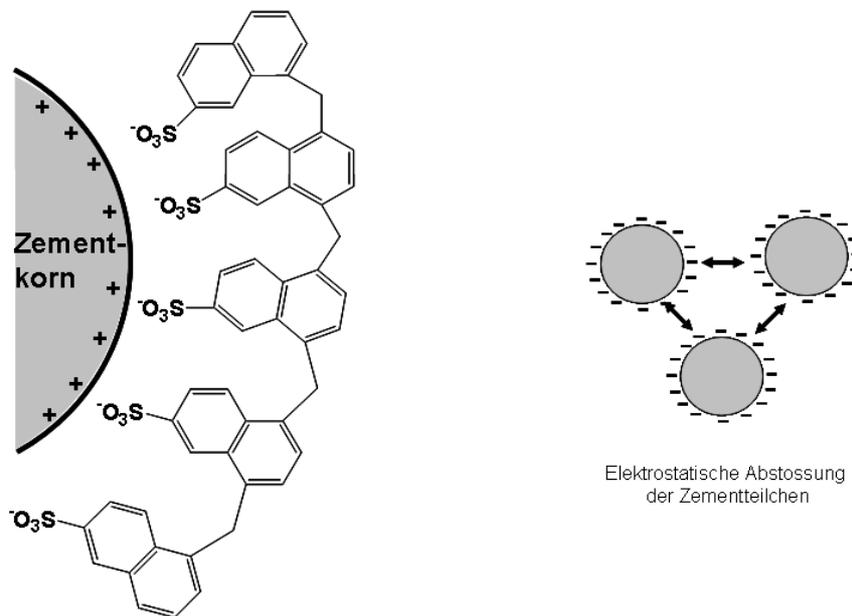


Abbildung 19: Schema zur Wirkweise von Polycondensaten am Beispiel NSF

3.3.2. Wirkmechanismus von Polycarboxylaten

Im Gegensatz zu den Polycondensat-basierten Fließmitteln beruht die Fließwirkung der Polycarboxylate nicht auf elektrostatischer Abstossung der dispergierten Bindemittelpartikel [34]. Vergleichende Zetapotentialmessungen mit Polycondensaten und Polycarboxylaten legen nahe, dass es sich bei dieser Art von Fließmittel um einen anderen Wirkmechanismus handeln muss. Während bei Polycondensaten generell die Ausbildung eines stark negativen Zetapotentials beobachtet wird, liegt das Zetapotential bei Zugabe von Polycarboxylaten zum Zementleim höchstens im schwach negativen bzw. sogar im leicht positiven Bereich nahe dem isoelektrischen Punkt. Bei Unterschieden im Zetapotential von weniger als 10 mV, kann davon ausgegangen werden, dass die Fließwirkung nur noch unwesentlich von einer elektrostatischen Repulsion der Partikel verursacht wird.

Adsorptionsstudien mit Polycarboxylaten konnten zeigen, dass ein adsorptiver Wirkmechanismus vorliegt. Ähnlich wie Polycondensate adsorbieren Polycarboxylate mittels ihrer negativ geladenen Ankergruppen an der positiv geladenen Partikeloberfläche. Die Dispergierwirkung lässt sich mit einem durch die langen Seitenketten hervorgerufenen

sterischen Effekt begründen [35]. Vergleichende Zetapotentialuntersuchungen mit Polykondensaten und Polycarboxylaten lieferten erste experimentelle Hinweise auf einen sterischen Effekt [3]. In **Abbildung 20** ist der sterische Effekt bei Annäherung zweier mit Polycarboxylatmolekülen belegten Partikeln schematisch dargestellt.

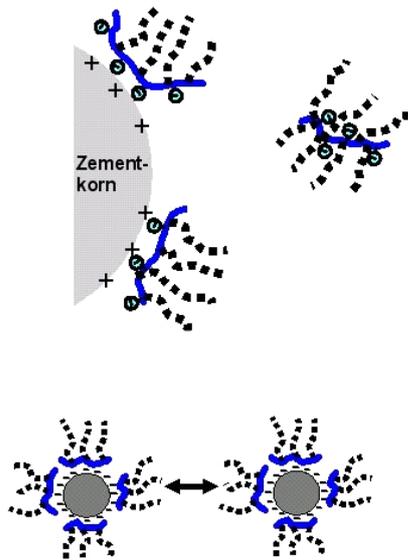


Abbildung 20: Schematische Darstellung des sterischen Effekts durch adsorbierte Polycarboxylat-Moleküle

Sterischer Effekt

Vor kurzer Zeit konnte gezeigt werden, dass die Länge der Seitenketten von Polycarboxylaten einen signifikanten Effekt auf das Zetapotential der dispergierten Partikel ausübt [36] [37]. Während der Potentialverlauf bei Polycarboxylaten mit kurzer Seitenkette mit dem eines Polykondensats vergleichbar ist, werden bei Polycarboxylaten mit steigender Seitenkettenlänge Werte nahe des isoelektrischen Punkts gemessen. Die Ursache für diesen Effekt lässt sich mit einer Verschiebung des Scherebenenabstands durch die Seitenketten der Polycarboxylate begründen. Je weiter die Seitenketten von der Partikeloberfläche in das umgebende Medium reichen, desto weiter verschiebt sich die Scherebene. Daraus resultieren deutliche Unterschiede beim Zetapotential für Polycarboxylate mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen [27] [36]. In **Abbildung 21** ist der Zusammenhang zwischen Seitenkettenlänge und resultierendem Zetapotential dargestellt.

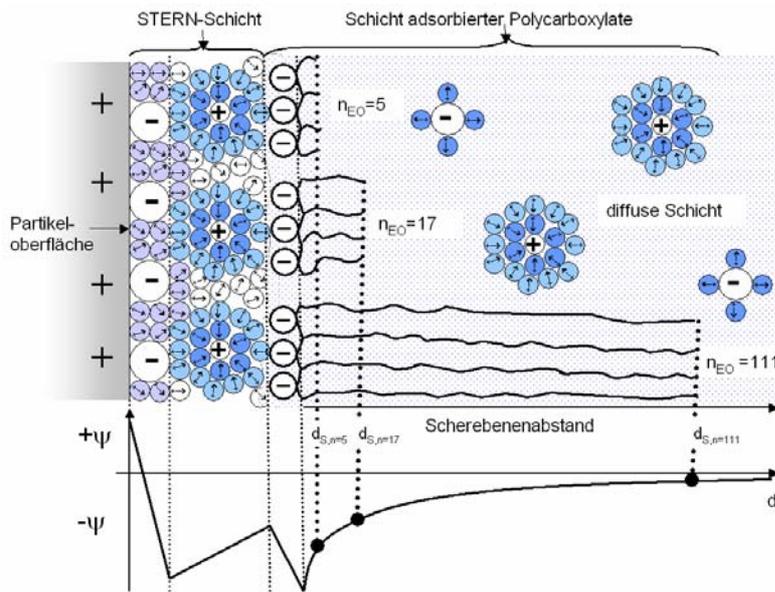


Abbildung 21: Abhängigkeit des Zetapotentials von der Seitenkettenlänge eines adsorbierten Polycarboxylates. Je länger die Seitenkette sind, desto weiter verschiebt sich die Scherebene in von der Partikeloberfläche weg.

In Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und Struktur können Polycarboxylate unterschiedlich stark und auf verschiedene Arten an den Bindemitteloberflächen adsorbieren [38]. Grundsätzlich hängt die Adsorptionsenergie von der GIBB'schen freien Enthalpie ab, die sich aus einem Enthalpie- und Entropie- Term zusammensetzt (Gleichung 18). Beim Adsorptionsvorgang nimmt die Entropie insgesamt ab, wenngleich die Abgabe von Solventmolekülen von der Oberfläche eine geringfügige Entropiezunahme bewirkt. Demnach kann die freie Enthalpie je Polymersegment (ΔG_{seg}) durch die Zunahme an DH_{seg} und die Abnahme an ΔS_{seg} berechnet werden. In Abhängigkeit von Polymerstruktur und Zusammensetzung (bei Polycarboxylaten insbesondere in Abhängigkeit von der Ladungsdichte der Hauptkette) sowie der Elektrolytkonzentration des umgebenden Mediums und der Temperatur können die adsorbierten Polymere die in **Abbildung 22** dargestellten Adsorptionsmodi einnehmen. Stark adsorbierende Polymere (e.g. mit hoher anionischer Ladungsdichte in der Hauptkette) werden vor allem im sog. „Train“-Modus adsorbieren, während schwach adsorbierende Polymere hauptsächlich im „Tail“- oder „Loop“- Modus auf der Oberfläche vorliegen [39].

$$\Delta G_{seg} = \Delta H_{seg} - T \Delta S_{seg}$$

Gleichung 18: Berechnung der freien Adsorptionsenergie je Polymersegment

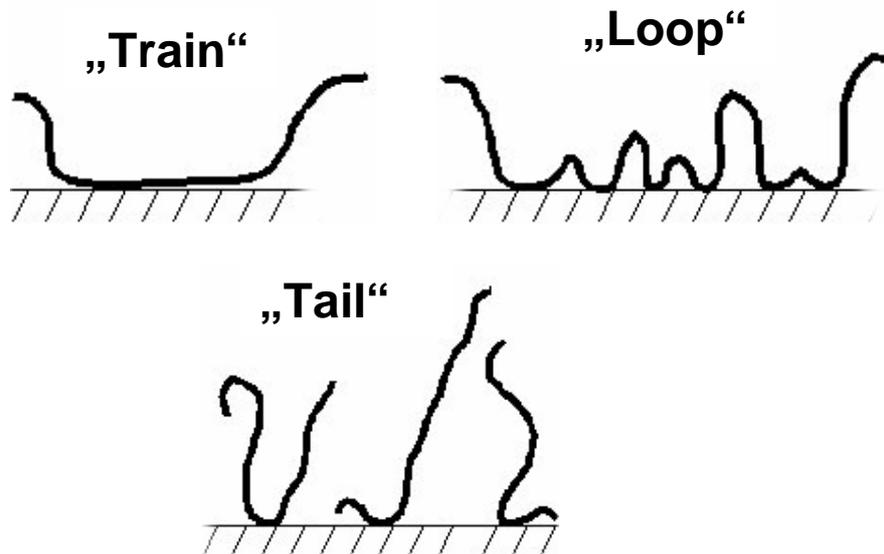


Abbildung 22: Unterschiedliche Adsorptionsarten von Polymeren [40]

Die Konformation von Polycarboxylaten ist zudem stark von der Elektrolytkonzentration im Solvens abhängig. Ein sehr bekanntes Beispiel hierfür ist der sogenannte „Sulfateffekt“ [3]. Beim Sulfateffekt tritt aufgrund der hohen Konzentration von Sulfationen eine Verknäuelung durch die abnehmende elektrostatische Abstossung zwischen den Carboxylgruppen auf. Die Fließwirkung nimmt im Zuge der Verknäuelung deutlich ab. Dieser Effekt ist reversibel. Auch bei Gegenwart anderer geladener Anionen tritt dieser Effekt auf [3] [41]. Zusätzlich zur Änderung der räumlichen Ausdehnung des Polymers zeigt sich auch noch eine mit den Polymermolekülen konkurrierende Adsorption von Sulfationen, welche den Adsorptionsgrad des Polymers und damit resultierend dessen Fließwirkung reduziert [44].

3.4. Das Biopolymer Casein

3.4.1. Proteine in der Kuhmilch

Milch ist eine biologisch äusserst komplexe Emulsion, die im Wesentlichen aus Wasser, Proteinen, Lactose, Fett und anorganischen Substanzen besteht. Fast alle dieser Substanzen spielen eine wichtige Rolle bei der Ernährung. Gleichzeitig dienen sie einer umfangreichen technischen Nutzung. In Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit bei pH 4,6 können die Milch-Proteine in die zwei Gruppen unlösliche Caseine und lösliche Molkeproteine unterteilt werden. **Tabelle 7** zeigt eine Übersicht der in Kuhmilch enthaltenen Proteine, ihrer Konzentration und spezifischer Eigenschaften [42].

Protein (Abkürzung)	Anteil in entfetteter Milch (g/l)	Genetische Varianten ¹	Molekulargewicht [Da]	Iso-ionischer Punkt ²	Iso-elektrischer Punkt	{A % 1 cm} ³	H _φ Ave ⁴ (kcal/res.)
α _{s1} Casein (α _{s1} - CN)	12-15	B	23.615	4,92- 5,05	4,44- 4,76	10,05	1170
		C	23.542	5,00- 5,35		10,03	1170
α _{s2} Casein (α _{s2} - CN)	3-4	A	25.226				1111
β- Casein (β-CN)	9-11	A	24.023	5,41			1322
		A	23.983	5,30	4,83- 5,07	4,6	1335
		B	24.092	5,53			1326
κ- Casein (κ-CN)	2-4	A	19.037	5,77	5,45- 5,77	4,7	1205
		B	19.006	6,07	5,3- 5,8		1224
β- Lactoglobulin (β-LG)	2-4	A	18.363	5,35	5,13	9,6	1211
		B	18.277	5,41	5,13	10,0	1217
α- Lactalbumin (α-La)	0,6-1,7	B	14.178		4,2- 4,5	20,1- 20,9	1120
Serum albumin (SA)	0,4	A	66.399	5,13	4,7- 4,9	6,3- 6,9	1120
Immunoglobulin G1 (IgG1)	0,3-0,6		161.000		5,5- 6,8	13,6	
Immunoglobulin G2 (IgG2)	0,05		150.000		7,5- 8,3	13,6	
Immunoglobulin A6 (IgM)	0,01		385.000- 417.000			12,1	
Immunoglobulin M (IgM)	0,09		1.000.000			12,1	
Sekretkomponente (SC)	0,02-0,1		63.750	7,48		15,5	
Lactoferrin (LF)	0,02-0,1		76.110	8,95	8,81	9,91	1053

¹ Hauptvarianten ² nach EIGEL et al.; ³ Absorption einer 1%igen Lösung, gemessen über 1 cm bei 280 nm; ⁴ durchschnittliche Hydrophobie, berechnet aus den freien Energien für den Übergang der Aminosäureseitenketten von einer organischen in eine wässrige Umgebung der Proteine (nach BIGELOW)

Tabelle 7: In der Kuhmilch enthaltene Proteine und ihre Eigenschaften [42]

3.4.2. Casein

Casein stellt ca. 80 M-% der in Kuhmilch vorhandenen Proteine dar. Der Caseinanteil der Kuhmilch liegt zwischen 2,4 und 2,9 M-%. Casein liegt in der Milch in kolloidal gelöster Form vor und besteht im Wesentlichen aus Caseinproteinen und Calciumphosphaten. Caseine aus

Kuhmilch wurden ursprünglich als Phosphoproteine, die aus entfetteter Rohmilch durch Ansäuern auf pH 4,6 bei 20°C präzipitieren, definiert (JENNESS et al., 1956). Später wurden die Caseine aufgrund ihrer unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilität in alkalischen Polyacrylamid- oder Stärkegelelen, die Harnstoff mit oder ohne Mercaptoethanol enthielten, unterteilt [43]. Einen Überblick über alle bisher identifizierten genetischen Caseinvarianten gibt **Tabelle 8**.

3.4.3. Protein- Fraktionen des Caseins

3.4.3.1. α_{s1} - Casein

Das Casein der Kuhmilch besteht zu etwa 40 M-% aus Proteinen der α_{s1} - Familie, die in den Varianten A-H vorkommt [42]. Besonders häufig sind die Varianten A und B, wobei Variante B meist als Referenzprotein angegeben wird. Die Variante B besteht aus einer Haupt- und einer Nebenkomponente. Diese beiden Proteine sind einkettige Polypeptide mit derselben Aminosäuresequenz und unterscheiden sich lediglich im Phosphorylierungsgrad [45] [46]. Die Nebenkomponente enthält zusätzlich einen phosphorylierten Serinrest auf Position 41 [47]. Das Referenzprotein für diese Familie ist das α_{s1} - CN B-8P, ein einkettiges Protein ohne Cysteinylreste. Es besteht aus 199 Aminosäuren: Asp₇, Asn₈, Thr₅, Ser₈, Ser P₈, Glu₂₅, Gln₁₄, Pro₁₇, Gly₉, Ala₉, Val₁₁, Met₅, Ile₁₁, Leu₁₇, Tyr₁₀, Phe₈, Lys₁₄, His₅, Trp₂ und Arg₆ mit einer berechneten Molmasse von 23.615 Da [45]. Die primäre Sequenz ist in **Abbildung 23** angegeben. ExPASy- Name und File- Nummer von α_{s1} - Casein sind CAS1_Bovin bzw. P02662. Die Polypeptidkette des α_{s1} - Caseins enthält zwei vorwiegend hydrophobe Bereiche (Aminosäuren 1-44 und Aminosäuren 90-199) und eine stark geladene polare Zone (Aminosäuren 45-89). Alle Phosphatgruppen sind bis auf eine in der polaren Zone lokalisiert. Neben der Variante A, welche in der Milch von Holsteiner Friesen, roten Holsteinern und deutschem Braunvieh dominant ist [48] [49] [50] und der Variante B, die dominant in der Milch von Bos taurus [47] ist, wurden in den letzten zwanzig Jahren weitere genetische Varianten gefunden. Die Primärstruktur von α_{s1} - Casein B und seiner Nebenkomponente ist in **Abbildung 23** dargestellt. Die Abweichungen in der Aminosäuresequenz der jeweiligen genetischen Varianten ist in **Tabelle 8** ausführlich dargestellt.

Protein ¹	Variante	Position und Aminosäure im Protein													
α_{s1} Casein (199 AS)		14-26				53		51-58		59		66		192	
	A	deleted													Glu
	B					<i>Ala</i>				<i>Gln</i>		<i>SerP</i>			Glu
	C														Gly
	D					ThrP									Glu
	E									Lys					Gly
	F												Leu		Glu
	G														Glu
H								deleted						Glu	
α_{s2} Casein (207 AS)		33		47				51-59						130	
	A	<i>Glu</i>		<i>Ala</i>										<i>Thr</i>	
	B	Complete sequenze not yet determined													
	C	Gly		Thr											Ile
D								deleted							
β Casein (209 AS)		18	25	35	36	37	67	72	88	93	106	122	137/	152	?
	A						His								
	A	<i>SerP</i>	<i>Arg</i>	<i>SerP</i>	<i>Glu</i>	<i>Glu</i>	<i>Pro</i>	<i>Gln</i>	<i>Leu</i>	<i>Met</i>	<i>His</i>	<i>Ser</i>	<i>Leu/</i>	<i>Pro</i>	<i>Gln</i>
	A										Gln				
	B						His					Arg			
	C			Ser		Lys	His								
	D	Lys													
	E				Lys										
	F						His								Leu
	G						His							Leu	
	H		Cys							Ile					
H							Glu				Leu			Glu	
I											Leu				
κ Casein (169 AS)			10			97	104	135	136			148	155		
	A		<i>Arg</i>			<i>Arg</i>	<i>Ser</i>	<i>Thr</i>	<i>Thr</i>			<i>Asp</i>	<i>Ser</i>		
	B								Ile			Ala			
	C					His									
	E												Gly		
	F												Val		
	F	His								Ile			Ala		
	G					Cys				Ile			Ala		
	G												Ala		
	H									Ile					
J						Ala						Ala	Arg		

¹ die Zahlen in der Klammer geben die Anzahl der Aminosäuren des Referenzproteins an; die Aminosäuren des Referenzproteins sind *kursiv* gedruckt

Tabelle 8: Unterschiede in den Aminosäuresequenzen der verschiedenen genetischen Varianten aller Casein-Proteine [42]

1	10	20
H-Arg-Pro-Lys-His-Pro-Ile-Lys-His-Gln-Gly-Leu-Pro-Gln-Glu-Val-Leu-Asn-Glu-Asn-Leu-		
21	30	40
Leu-Arg-Phe-Phe-Val-Ala-Pro-Phe-Pro-Glu-Val-Phe-Gly-Lys-Glu-Lys-Val-Asn-Glu-Leu-		
41	50	60
<u>Ser</u> -Lys-Asp-Ile-Gly- SeP -Glu- SeP -Thr-Glu-Asp-Gln-Ala-Met-Glu-Asp-Ile-Lys-Gln-Met-		
61	70	80
Glu-Ala-Glu- SeP -Ile- SeP - SeP - SeP -Glu-Glu-Ile-Val-Pro-Asn- SeP -Val-Glu-Gln-Lys-His-		
81	90	100
Ile-Gln-Lys-Glu-Asp-Val-Pro-Ser-Glu-Arg-Tyr-Leu-Gly-Tyr-Leu-Glu-Gln-Leu-Leu-Arg-		
101	110	120
Leu-Lys-Lys-Tyr-Lys-Val-Pro-Gln-Leu-Glu-Ile-Val-Pro-Asn- SeP -Ala-Glu-Glu-Arg-Leu-		
121	130	140
His-Ser-Met-Lys-Glu-Gly-Ile-His-Ala-Gln-Gln-Lys-Glu-Pro-Met-Ile-Gly-Val-Asn-Gln-		
141	150	160
Glu-Leu-Ala-Tyr-Phe-Tyr-Pro-Glu-Leu-Phe-Arg-Gln-Phe-Tyr-Gln-Leu-Asp-Ala-Tyr-Pro-		
161	170	180
Ser-Gly-Ala-Trp-Tyr-Tyr-Val-Pro-Leu-Gly-Thr-Gln-Tyr-Thr-Asp-Ala-Pro-Ser-Phe-Ser-		
181	190	199
Asp-Ile-Pro-Asn-Pro-Ile-Gly-Ser-Glu-Asn-Ser-Glu-Lys-Thr-Thr-Met-Pro-Leu-Trp-OH		

SeP steht jeweils für die phosphorylierten Serinreste, Ser symbolisiert den phosphorylierten Serinrest der Nebenkompone von α_{s1} - Casein B

Abbildung 23: Primärstruktur von α_{s1} -CN B-8P [45] [46] [53] [54] [55]

Die Primärstruktur von α_{s1} - Casein B wurde durch Aminosäuresequenzierung [45][46] bestimmt und durch c DNA- Sequenzierung [53] [54] sowie durch Sequenzierung der genomischen DNA [55] bestätigt. Das α_{s1} - Casein hat ein Molekulargewicht von 23.615 Da und eine Länge von 214 Aminosäuren.

Die Sekundärstruktur von α_{s1} - Casein wurde mit verschiedenen Methoden untersucht. Unter anderem kamen hierzu Circular-Dichroismus- und Ramanspektroskopie zum Einsatz, sowie Algorithmen, die auf der Sequenz basieren. Da das Protein nicht kristallisiert, konnte bislang keine dreidimensionale Struktur bestimmt werden. Auch NMR- Studien erwiesen sich aufgrund der intrinsischen Aggregation des Proteins als problematisch. Für die Tertiärstruktur wurde durch Kombination von vorhergesagten Sekundärstrukturen ein Modell mittels Molecular Modelling erstellt. Es wurde so angepasst, dass es mit der Summe aus den experimentell bestimmten Sekundärstrukturen übereinstimmt [56]. Die daraus resultierende Struktur (**Abbildung 24**) sollte als eine Art „Arbeitsmodell“ gesehen werden, welches die Haupteigenschaften des Proteins repräsentiert und eine mögliche Interpretation der Struktur ist. Seit der Entdeckung der genetischen Varianten wurde immer wieder versucht, die Milchcharakteristik oder Milchproduktion mit dem jeweiligen Genotypen zu korrelieren. Es konnte jedoch keine eindeutige Korrelationen ermittelt werden. So wurde z.B. der α_{s1} - Casein BB Phenotyp mit höherer Milchproduktion und daher höherer Proteinausbeute während der

Lactation in Verbindung gebracht [48] [57] [58]. Andere Studien ergaben jedoch, dass derselbe Phänotyp mit geringerer Proteinkonzentration in der Milch einhergehen kann [48] [59]. Es zeigte sich, dass Kühe, die G-Allele tragen, weniger α_{s1} - Casein und dafür mehr von den anderen Caseinen produzieren [60]. So produzieren z.B. homozygote (GG) Kühe 55% weniger α_{s1} - Casein.

Ein Vergleich der Eigenschaften der Varianten B und C zeigte, dass α_{s1} - Casein C zu einer verstärkten Selbstassoziation neigt und Käse aus Milch, die letzteres enthält, festere Klumpen bei der Herstellung ausbildet [61] [62]. Die entscheidenden Regionen mit anionischen Clustern und offensichtlicher Hydrophobie in der Primärstruktur deuten auf die Bildung von hydrophoben und polaren Domänen hin und stimmen mit den beobachteten chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie der starken Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration, dem pH- Wert und der ionischen Stärke überein [63] [64]. Die Charakteristik und die Bedeutung der anionischen Cluster für die Calciumbindung sind gut bekannt. Daneben können Zinkionen [65] und Eisen (III)- ionen [66] an diese Stellen binden. Der Effekt dieser Wechselwirkungen auf die Micellenstruktur und Stabilität ist nicht weiter bekannt.

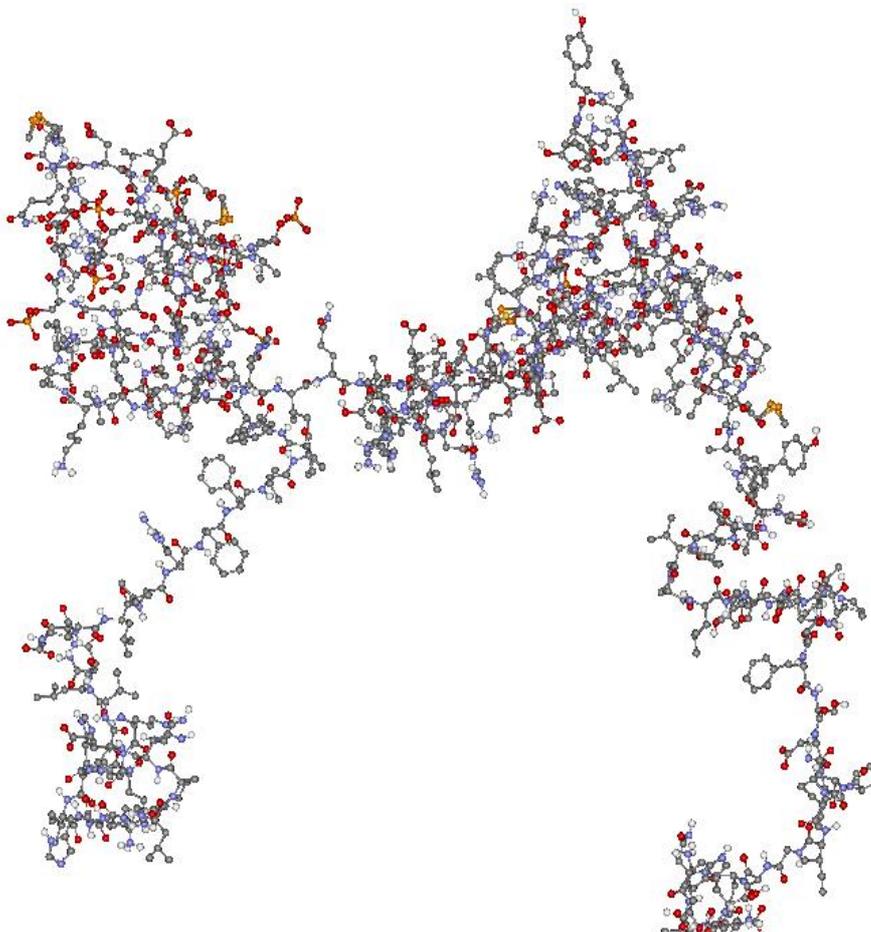


Abbildung 24: Berechnete dreidimensionale Raumstruktur von α_{s1} - Casein [67]

3.4.3.2. α_{s2} - Casein

Die Familie der α_{s2} - Caseine, ist bis zu 10 % im Casein der Kuhmilch enthalten. Sie besteht aus zwei Haupt- und mehreren Nebenkomponten, welche unterschiedliche post-translationale Phosphorylierungsgrade [64] und geringe Anteile intramolekularer Disulfidbindungen [68] aufweisen. Die häufigsten Formen enthalten eine intramolekulare Disulfidbrücke und unterscheiden sich nur im Phosphorylierungsgrad. Das Referenzprotein für diese Familie ist α_{s2} - Casein A-11P, ein einkettiges Polypeptid mit einer intramolekularen Disulfidbrücke. Es hat eine berechnete Molekülmasse von 25.226 Da und besteht aus 207 Aminosäureresten: Asp₄, Asn₁₄, Thr₁₅, Ser₆, Ser P₁₁, Glu₂₄, Gln₁₆, Pro₁₀, Gly₂, Ala₈, Cys₂, Val₁₄, Met₄, Ile₁₁, Leu₁₃, Tyr₁₂, Phe₆, Lys₂₄, His₃, Trp₂ und Arg₆ mit. Die Primärstruktur des Proteins ist in **Abbildung 25** wiedergegeben. Der ExpAsy- Name und die File- Nummer sind CAS2_Bovin und P02663.

1	10	20
H-Lys-Asn- <u>Thr</u> -Met-Glu-His-Val- SeP - SeP - SeP -Glu-Glu-Ser-Ile-Ile- SeP -Gln-Glu-Thr-Tyr-		
21	30	40
Lys-Gln-Glu-Lys-Asn-Met-Ala-Ile-Asn-Pro- SeP -Lys-Glu-Asn-Leu-Cys-Ser-Thr-Phe-Cys-		
41	50	60
Lys-Glu-Val-Val-Arg-Asn-Ala-Asn-Glu-Glu-Glu-Tyr-Ser-Ile-Gly- SeP - SeP - SeP -Glu-Glu-		
61	70	80
SeP -Ala-Glu-Val-Ala- <u>Thr</u> -Glu-Glu-Val-Lys-Ile-Thr-Val-Asp-Asp-Lys-His-Tyr-Gln-Lys-		
81	90	100
Ala-Leu-Asn-Glu-Ile-Asn-Gln-Phe-Tyr-Gln-Lys-Phe-Pro-Gln-Tyr-Leu-Gln-Tyr-Leu-Tyr-		
101	110	120
Gln-Gly-Pro-Ile-Val-Leu-Asn-Pro-Trp-Asp-Gln-Val-Lys-Arg-Asn-Ala-Val-Pro-Ile-Thr-		
121	130	140
Pro-Thr-Leu-Asn-Arg-Glu-Gln-Leu- SeP - <u>Thr</u> - SeP -Glu-Glu-Asn-Ser-Lys-Lys-Thr-Val-Asp-		
141	150	160
Met-Glu- SeP -Thr-Glu-Val-Phe-Thr-Lys-Lys-Thr-Lys-Leu- <u>Thr</u> -Glu-Glu-Glu-Lys-Asn-Arg-		
161	170	180
Leu-Asn-Phe-Leu-Lys-Lys-Ile-Ser-Gln-Arg-Tyr-Gln-Lys-Phe-Ala-Leu-Pro-Gln-Tyr-Leu-		
181	190	200
Lys-Thr-Val-Tyr-Gln-His-Gln-Lys-Ala-Met-Lys-Pro-Trp-Ile-Gln-Pro-Lys-Thr-Lys-Val-		
201	207	
Ile-Pro-Tyr-Val-Arg-Tyr-Leu-OH		

SeP steht jeweils für die phosphorylierten Serinreste; Thr symbolisiert Stellen im Protein, die phosphoryliert sein können

Abbildung 25: Primärstruktur von α_{s2} -CN A-11P [69] [70] [71] [72]

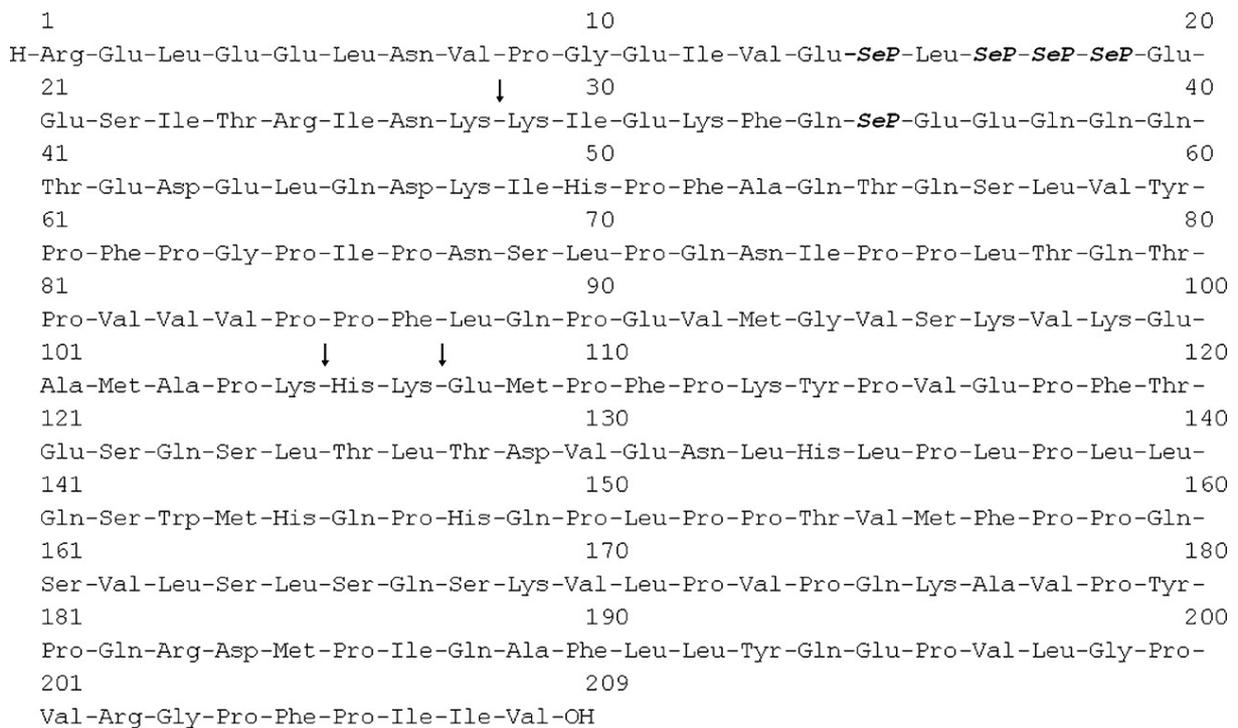
Aufgrund der drei Cluster von Phosphoserin- und Glutamylresten ist α_{s2} -Casein das hydrophilste aller Caseinfraktionen [42]. α_{s2} -Casein hat einen deutlich bipolaren Charakter,

wobei der relativ hydrophobe C- Terminus eine Nettoladung von +9,5 und der N-Terminus eine Nettoladung von ca. -21 bei nativem pH- Wert aufweisen. Bei neutralem pH- Wert und in Abwesenheit von Calciumionen neigt α_{s2} -Casein sehr stark zur Assoziation. Im Vergleich zum α_{s1} -Casein präzipitiert α_{s2} -Casein bei einer wesentlich niedrigeren Calciumionenkonzentration. Während α_{s1} -Casein bei einer Calciumionenkonzentration von 6 mmol/L ausfällt, präzipitiert α_{s2} -Casein bereits ab einer Calciumionenkonzentration von 2 mmol/L. Die unterschiedlichen genetischen Varianten sind α_{s2} - Casein A, B, C, und D [47]. Auf alkalischen Harnstoffelektrophoresegelel migrieren diese Proteine zwischen α_{s1} und β - Casein. Die häufigste Species, das α_{s2} -Casein A-11P dient als Referenz-Bande für alle Caseinproteine [43]. Sie kommt am häufigsten in den westlichen Rinderrassen vor.

3.4.3.3. β - Casein

Die Familie der β - Caseine, welche einen Anteil von 45% am Kuhmilchcasein hat, ist sehr komplex. Der Grund hierfür liegt in der in natürlicher Milch vorkommenden Protease Plasmin, die β - Casein in zahlreiche Fragmente abbaut [47], die als γ_1 - (29-209), γ_2 - (106-209) und γ_3 - (108-209) Casein bezeichnet werden.

Das Referenzprotein für diese Caseinfraktion ist β - Casein A- 5P, ein einkettiges Protein, welches aus 209 Aminosäuren ohne Cystein besteht. Es besteht aus Asp4, Asn5, Thr9, Ser11, Ser P5, Glu19, Gln20, Pro35, Gly5, Ala5, Val19, Met6, Ile10, Leu22, Tyr4, Phe9, Lys11, His5, Trp1 und Arg4 und hat eine berechnete Molekülmasse von 23.983 Da. Die am häufigsten als Referenz verwendete Variante A (**Abbildung 26**) heisst mit ExPASy- Name und file- Nummer CASB_Bovin bzw. P02666. β - Casein (**Abbildung 27**) ist das hydrophobste aller Caseine [42]. Praktisch die gesamte negative Ladung ist auf den N-Terminus des Proteins konzentriert. Aufgrund dieses stark amphoteren Charakters neigt β - Casein sowohl in An- als auch in Abwesenheit von Calciumionen zur Assoziation, die allerdings stark temperaturabhängig ist. Bei einer Temperatur von 1°C verbleibt β -Casein bis zu einer Calciumionenkonzentration von 400 mM in Lösung. Bei 37°C präzipitiert es jedoch bei Konzentrationen von 8-15 mM [74].



SeP steht jeweils für die phosphorylierten Serinreste; die Pfeile symbolisieren die Angriffspunkte der Protease Plasmin

Abbildung 26: Primärstruktur von *Bos* β-CN A² [46] [74]

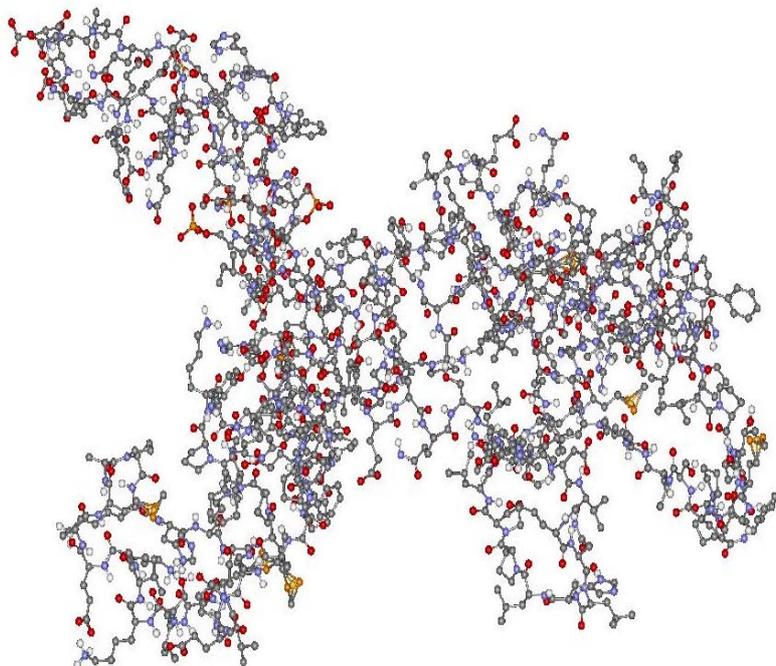


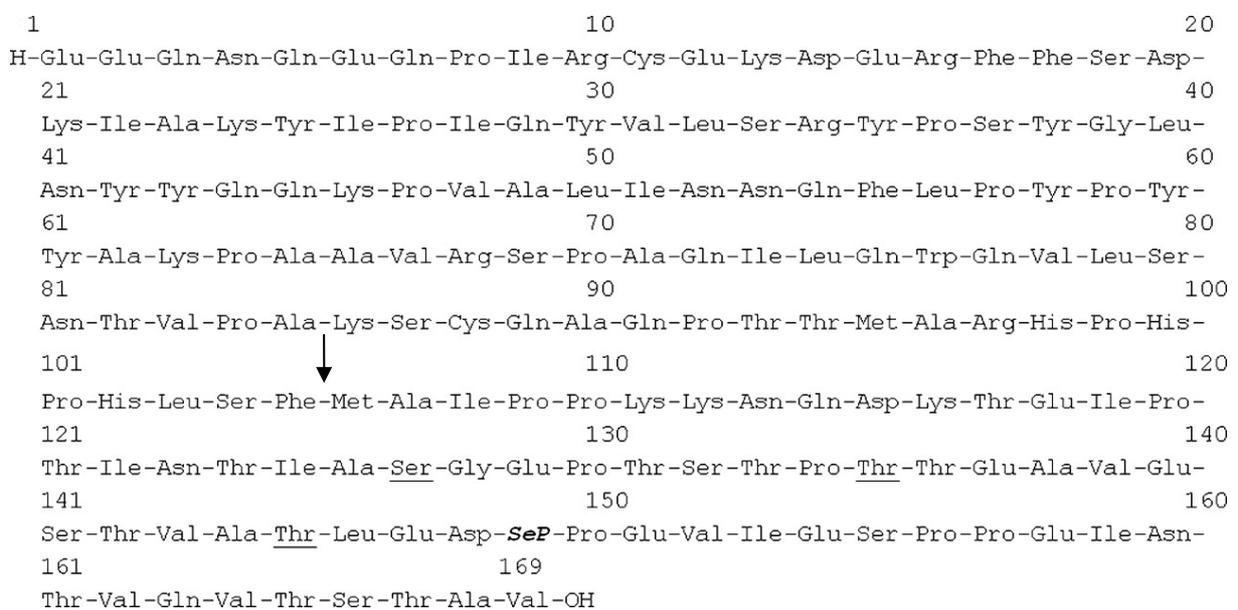
Abbildung 27: Berechnete dreidimensionale Raumstruktur von β- Casein [67]

3.4.3.4. κ - Casein

Die Familie der κ -Caseine besteht aus einer kohlenhydratfreien Haupt- und 6 Nebenkomponenten. Die 6 Nebenkomponenten, welche mittels PAGE in Harnstoff/ 2- Mercaptoethanol nachgewiesen wurden, haben einen unterschiedlichen Phosphorylierungs- und Glycosylierungsgrad [75] [76] [77] [78] [79].

Aus Milch isoliertes κ - Casein kommt in Form einer Mischung von Disulfid-verbrückten Dimeren bis hin zu Oktameren und höheren Polymeren vor [80]. Die Natriumdodecylsulfat-Gelelektrophorese zeigt, dass die native Form des κ - Caseins sowohl chemisch als auch physikalisch stark assoziiert ist [80] [81] [82]. Die Wärmebehandlung von nativem κ - Casein führt zu Assoziation durch den Austausch freier Thiolgruppen [83]. Die Reduktion und S-Carboxymethylierung von κ - Casein führt zu fibrillären Strukturen [84].

Das Referenzprotein der κ - Caseine ist das überwiegend kohlenhydratfreie κ - Casein A-1P; der ExPASy Name und die File Nummer sind CASK_Bovin und P02668. Die Primärstruktur dieses κ - Caseins ist in **Abbildung 28** dargestellt. Es besteht aus 169 Aminosäureresten: Asp₄, Asn₈, Thr₁₅, Ser₁₂, SerP₁ Pyroglu₁, Glu₁₂, Gln₁₄, Pro₂₀, Gly₂, Ala₁₄, Cys₂, Val₁₁, Met₂, Ile₁₂, Leu₈, Tyr₉, Phe₄, Lys₉, His₃, Trp₁, und Arg₅ mit einem berechneten Molekulargewicht von 19.037 Da.



SeP steht für den phosphorylierten Serinrest; Thr symbolisiert Stellen im Protein, die phosphoryliert sein können, der Pfeil symbolisiert den Angriffspunkt der Protease Chymosin

Abbildung 28: Primärstruktur von *Bos* κ -CN A-1P [88]

Es ist bis heute nicht völlig sicher, ob der N-terminale Pyroglutamylrest im nativen Protein auftritt, da während der Isolierung Cyclisierung (von Glu 1) auftreten kann [85]. Zusätzlich zur proteinchemischen Sequenzierung wurde die cDNA von κ -Casein sequenziert [54]. Die κ -Casein Gensequenz ist somit vollständig bekannt [86]. Die zwei häufigsten genetischen Varianten sind die Varianten A und B [77] [87]. κ -Casein B1-P unterscheidet sich von der Variante A durch die Substitution eines Ile- Restes durch einen Thr- Rest in Position 136 und durch die Substitution eines Ala- Restes durch Asp in Position 148 [88]. Bei der alkalischen Gelelektrophorese, in Gegenwart von Harnstoff und Mercaptoethanol, weisen beide Varianten mehrere Banden auf, wobei die Variante A die grössere Mobilität hat [89] [90]. Zusätzlich werden 9 weitere Varianten erwähnt (**Tabelle 8**).

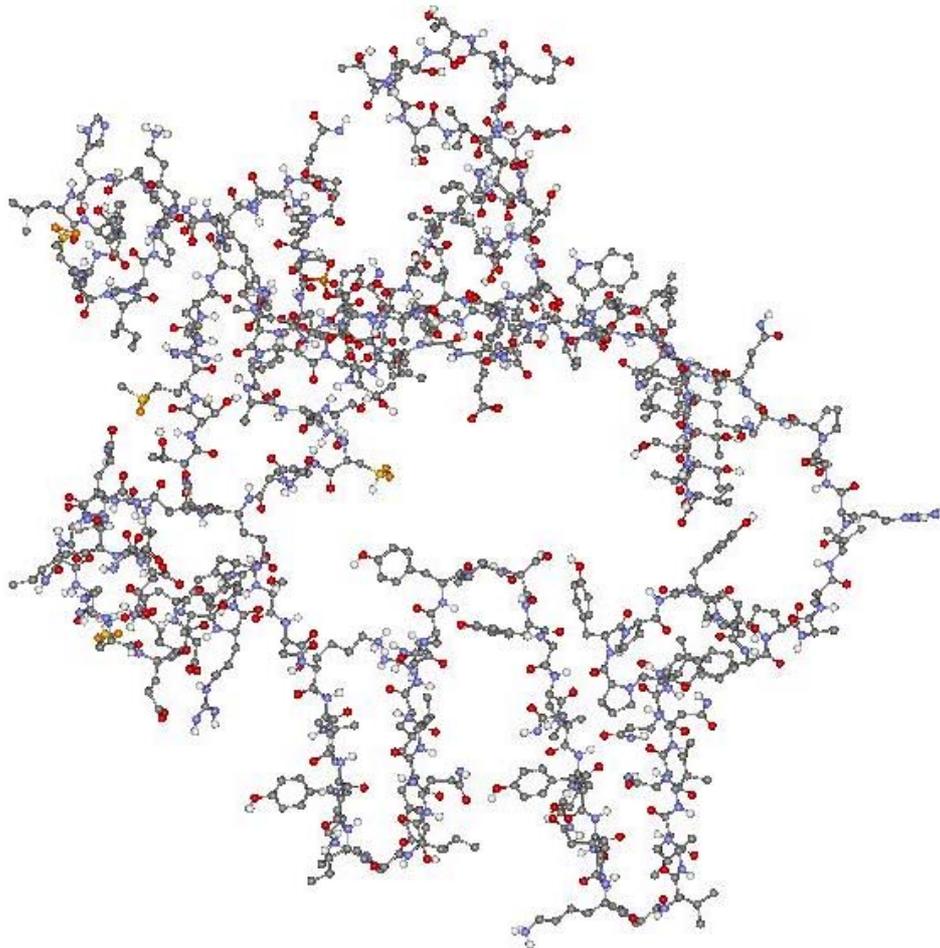


Abbildung 29: Berechnete dreidimensionale Raumstruktur von κ -Casein (Pferd- Reiter-Modell) [67]

Das Enzym Chymosin (Rennin) führt zur selektiven Spaltung durch Hydrolyse zwischen Phe 105 und Met 106 [91]. Die daraus gebildeten Hydrolyseprodukte sind dann das relativ

hydrophobe N-terminale para- κ - Casein (Glu1-Phe105) und das hydrophile C-terminale(glyko-) Makropeptid (Met106- Val169), das alle Kohlenhydrate des κ - Caseins enthält [92]. Para- κ - Casein enthält alle aromatischen Aminosäuren und bis auf drei Lysinreste alle basischen Aminosäuren des gesamten Moleküls [93].

DOI et al. [79] und VREEMAN et al. [78] [94] haben para- κ - Casein in aufgereinigtem κ -Casein nachgewiesen. Das ist der Beweis, dass hier eine chymosinähnliche Proteolyse stattgefunden haben muss. Es bedarf allerdings weiterer Untersuchungen, um zu beweisen, dass para- κ - Casein entweder ein natürlich vorkommender Milchbestandteil oder auf Verarbeitungsprozesse zurückzuführen ist [42].

Interessanterweise tauchen 8 der 11 bekannten κ - Casein Varianten in der distalen Region des Makropeptids relativ weit entfernt von der Stelle des Chymosinangriffs auf. Diese Mutationen kommen in der Region von 136 bis 155 vor, welche die Koagulation vor der Wirkung des Chymosins verhindert. Kleine Veränderungen in diesem Bereich des Moleküls beeinflussen die Käseherstellung praktisch nicht. Von grösserer Bedeutung sind die Veränderungen in den Varianten C, F² und G¹, die im para- κ - Casein-Bereich des Moleküls stattfinden. Die F² Variante ist funktionell identisch, da die Nettoladung gleich bleibt (Mutation Arg-10-His). Variante C ist diesbezüglich besonders interessant, da Arg 97 an einer möglichen Einsatzstelle von Chymosin an der Caseinmicelle eingebaut ist, wobei jedoch die positive Ladung durch die His 97 Substitution aufrechterhalten bleibt. Auf eine ähnliche Weise kann die G1 Variante, in der Arg 97 durch Cys 97 ausgetauscht ist, die Micellenstruktur beeinflussen. Der neu eingebrachte Thiolrest könnte ungewöhnliche Disulfidbrücken nahe der Chymosinschnittstelle ergeben.

Die Hauptkomponente (~50%) aller κ - Casein-Varianten wird generell als kohlenhydratfrei angesehen. Bei den Nebenprodukten, welche aufgrund posttranslationaler Modifikationen entstehen, handelt es sich um multiglycosilierte bzw. multiphosphorylierte Formen der κ -Hauptkomponente. VREEMAN et al. [78] [94] schlossen aufgrund von Untersuchungen durch Elution von DEAE- Cellulose darauf, dass die Hauptkomponenten des adsorbierten κ - Caseins keine Kohlenhydratreste und nur eine Phosphatgruppe haben. Die 6 Nebenkomponenten des κ -Caseins weisen sowohl einen variierenden Phosphorylierungs- als auch Glycosylierungsgrad auf. DOI et al. [79] folgerten aufgrund von Fraktionierung von κ - Casein auf DEAE- Cellulose, dass es unter den Nebenkomponenten des κ - Caseins wiederum 4 Hauptbestandteile und zwei Nebenbestandteile gibt, von denen jeder eine Phosphatgruppe und einen variierenden

Glykosilierungsgrad hat. Auch bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Hauptkomponente kohlenhydratfrei ist.

Verschiedene Wissenschaftler haben die Struktur der Zuckerreste untersucht [95] [96] [97] [98] [99] [100]. MOLLE und LEONIL [101] verwendeten Reverse Phase HPLC in Verbindung mit Online Elektrosprayionisation Massenspektrometrie (EIMS) um die Verteilung der Glykosylreste im Makropeptide der κ - Casein Variante A zu untersuchen. Dabei wurden über 14 glykosylierte Formen, eine glykosylierte, aber nicht phosphorylierte Form und auch mehrfach phosphorylierte Formen (1 Phosphatrest 78%, 2 Phosphatreste 20% und 3 Phosphatreste 2%) nachgewiesen, was insgesamt 18 Species mit posttranslationalen Modifikationen entspricht.

Von besonderem Interesse sind nach wie vor die Stellen, an denen die Glycosylketten angebunden sind. Aber auch hier besteht aufgrund der Heterogenität und den kleinen Mengen der einzelnen Varianten weiterer Forschungsbedarf. Die Thr- Reste an den Positionen 131, 133 oder 135 wurden ursprünglich als Verknüpfungspunkte der Oligosaccharidketten durch O-glykosidische Bindungen identifiziert [96][98][100][102]. Wenn ein Oligosaccharid an κ -Casein A-1P am Thr 136 gebunden ist, könnte die B Variante keinen Oligosaccharidrest an dieser Position haben, da in diesem Fall Thr durch Ile ersetzt ist (**Tabelle 8**). Bei den Zuckerresten handelt es sich meistens um N- Acetylneuraminsäure (NANA), Galaktose (Gal) sowie N- Acetylgalaktosamin (GalNac), die in Form von Tri- bzw. Tetrasacchariden an Thr und selten an Ser gebunden sind (**Abbildung 30**). Obwohl es Literatur [122] [123] gibt, in der von para- κ Casein mit Monosaccharideinheiten berichtet wird, ist grundsätzlich davon auszugehen, dass para- κ -Casein kohlenhydratfrei ist [42]. Es ist bekannt, dass monoglykosylierte Proteine künstlich gebildet werden können [101] [105]. Das Vorkommen von Kohlenhydrat in kolostralem κ - Casein ist wesentlich komplexer und variabler als in normaler Milch [47]. Auffallend ist jedoch, dass nur die Thr- Reste 131, 133 und 135 als Verknüpfungspunkte komplexer Oligosaccharide in kolostralem κ - Casein vorkommen [106]. Die vollständigste Studie wurde von PISANO et al. mit dem Ergebnis durchgeführt, dass es bis zu 6 Stellen zur O- Glycosylierung gibt [105]. In **Tabelle 9** ist eine Übersicht hierfür angegeben.

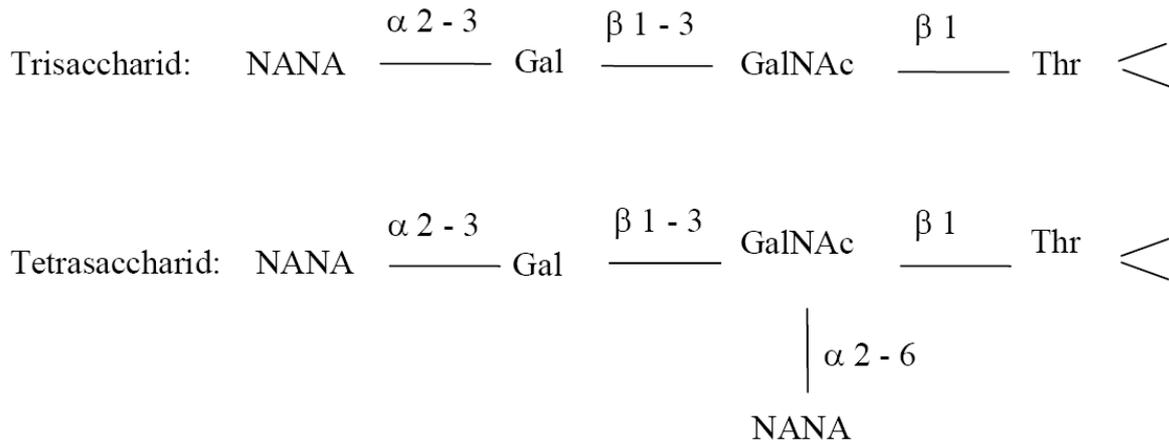


Abbildung 30: Bindung von Glykosylresten an Thr- Reste im κ - Casein [92] [107]

Position	Durchschnittlicher Glykosylierungsgrad	Referenzen
Thr 121	≤ 10%	PISANO et al. (1994)
Thr 131	40 bis 100%	JOLLES et al. (1972, 1973), FOURNET et al. (1975), KANAMORI et al. (1980) ZEVACO und RIBADEAU-DUMAS (1984), PISANO et al. (1994)
Thr 133	10 bis 80%	JOLLES et al. (1972, 1973), FOURNET et al. (1979), KANAMORI et al. (1980) ZEVACO und RIBADEAU-DUMAS (1984), PISANO et al. (1994)
Thr 135	nicht bestimmt	KANAMORI et al. (1980), ZEVACO und RIBADEAU-DUMAS (1984)
Thr 136	≤ 10%	KANAMORI et al. (1980), PISANO et al. (1994)
Thr 142	50 bis 100%	ZEVACO und RIBADEAU-DUMAS (1984), PISANO et al. (1994)
Thr 165	0 bis 100%	PISANO et al. (1994)
Thr 141	nicht bestimmt	ZEVACO und RIBADEAU-DUMAS (1984)

Tabelle 9: Zusammenfassung der Positionen für die O- Glycosylierung des κ - Caseinmakropeptids [42]

Bei Untersuchungen an Gesamtcasein sind die Hauptbanden von κ -Casein für die A- und B-Varianten (40-60%) nicht glykosyliert. Die Unterschiede in den Nebenbanden sind auf eine Vielzahl von verschiedenen Faktoren, nicht zuletzt auf genetische Variation zurückzuführen [101] [105].

Aufgrund der grossen Heterogenität und den geringen Konzentrationen der Nebenkompenten des κ -Caseins ist bislang eine komplette Aufzählung und Nomenklatur aller Komponenten noch nicht erfolgt [42]. Die Identifizierung erfolgt aufgrund der genetischen Variante der nichtglykosylierten Hauptkomponente und der Nummerierung von isolierten Fraktionen, die posttranslationale Modifikationen aufweisen, gemäss ihrer elektrophoretischen Mobilität in alkalischen Harnstoffgelen. Demnach wird unglycosiliertes κ -Casein A als κ^0 in den Chromatogrammen bezeichnet. Die weiteren, glykosylierten κ -Caseine werden dann fortlaufend durchnummeriert.

3.4.4. Makrostrukturen des Caseins

Der Proteinanteil in gewöhnlicher Kuhmilch beträgt etwa 3,5 M-%. Der Hauptanteil der Milchproteine tritt in Form von grossen, kolloidalen Partikeln, den Casein-Micellen auf. Deren Struktur und Eigenschaften werden im Folgenden beschrieben [108].

Zum Aufbau der Casein-Micelle wurden viele unterschiedliche Modellsysteme entwickelt. Dies war notwendig, da die komplexen und relativ grossen Caseinmicellen eine direkte und detaillierte Strukturbestimmung unmöglich machen. Die Mehrzahl der bisherigen Modelle basiert auf experimentellen Daten, welche nur einen begrenzten Teil der micellaren Eigenschaften abdecken [109]. Die derzeitigen Modelle lassen sich in die drei folgenden Kategorien unterteilen:

1. Hülle-Kern-Modelle
2. Untereinheiten-Modelle
3. Interne Strukturmodelle.

3.4.4.1. Hülle- Kern Modelle

Das erste Modell einer Casein- Micelle nach diesem Grundprinzip wurde von WAUGH und NOBLE [110] vorgeschlagen. Es basiert auf Löslichkeitsexperimenten der Caseine in

Gegenwart von Calciumionen und beschreibt die Bildung von Komplexen aus α - und κ -Casein in Abwesenheit von Calciumionen. Bei steigender Calciumionenkonzentration aggregieren die α - und β -Caseinmonomere, die einen negativ geladenen Phosphat-Loop (A) haben, bis zu einer gewissen Grösse und bilden den Caseinkern (Abbildung 31). Die Präzipitation der Ca-Caseinate hört auf, nachdem ein Monolayer aus α_{s1} - κ -Caseinkomplexen den Kern aus α - und β -Caseinen bedeckt hat. Die Oberfläche dieses Kern-Hüllen-Komplexes ist mit κ -Caseinen völlig bedeckt. Die Micellengrösse wird durch die verfügbare Menge an κ -Casein bestimmt. WAUGH's Modell ist in der Lage, sowohl die lyophile Natur des kolloidalen Caseinkomplexes als auch die Verfügbarkeit des κ -Casein für das Enzym Chymosin zu erklären [118][119].

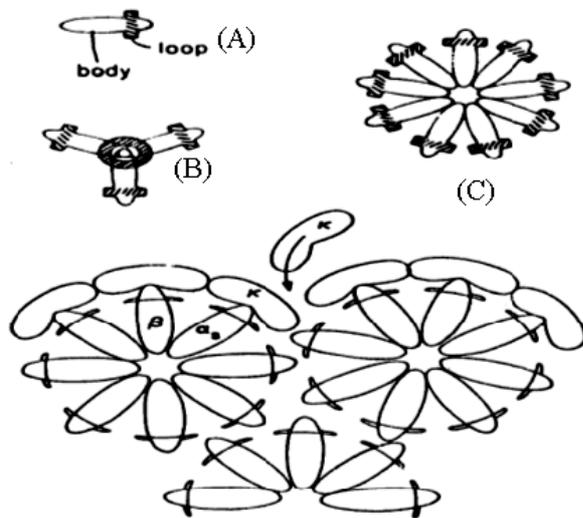


Abbildung 31: WAUGH'S Modell einer Casein- Micelle: (A) Schematische Darstellung von α_{s1} und β - Caseinmolekülen mit geladenem loop; (B) Tetramer von α_{s1} - Casein; (C) planares Modell für das Kernpolymer aus α_{s1} - und β -Caseinen; (D) Casein- Micelle mit Hülle aus κ -Casein [119]

Das zweite Kern-Schale-Modell wurde, basierend auf Experimenten zur Assoziation von Caseinen von PAYENS, vorgeschlagen [120]. Demnach besteht der Kern der Micelle aus stark gefalteten α_{s1} - Caseinmolekülen, die in ein loses Netzwerk von β -Caseinen eingebettet sind (Abbildung 32). Wie beim Modell nach WAUGH ist auch hier die Oberfläche mit κ - Casein angereichert. Im Gegensatz dazu befindet sich in diesem Fall das Calciumphosphat sowohl an der Oberfläche als auch im Inneren der Micelle [109].

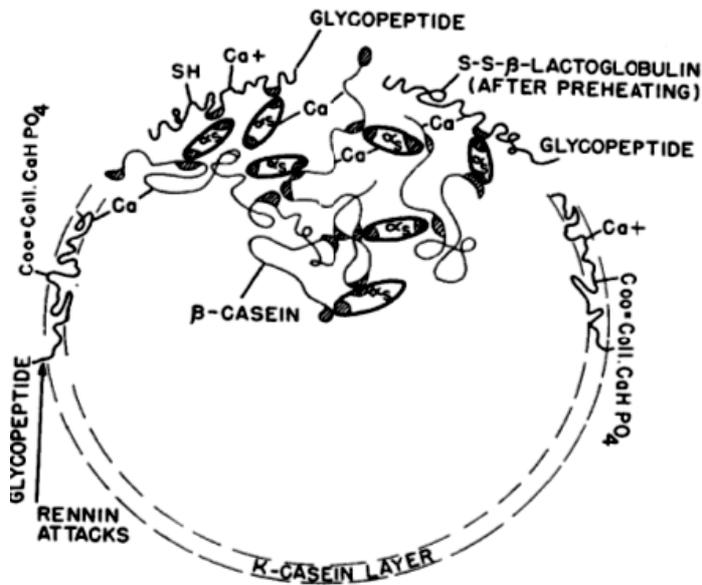


Abbildung 32: Schale- Kern- Modell nach PAYENS [109]

1969 versuchten PARRY und CARROLL, κ -Casein an der Oberfläche des von Waugh vorgeschlagenen Micellenmodells mittels Elektronenmikroskopie nachzuweisen. Dazu wurden ferritinhaltige κ - Caseinantikörper verwendet. Es konnte jedoch nur sehr wenig bzw. überhaupt kein κ - Casein nachgewiesen werden. Daraus folgerten sie, dass das κ -Casein im Inneren der Micelle lokalisiert ist. Es dient als Nukleationskern für die Assoziation der α_{s1} - und β -Caseine und wird durch kolloidales Calciumphosphat stabilisiert, (Abbildung 33). Die Oberfläche dieses Micellenmodells enthält α_{s1} - und β -Caseine, die durch geringe Mengen Calciumphosphat ergänzt sind [109] [119].

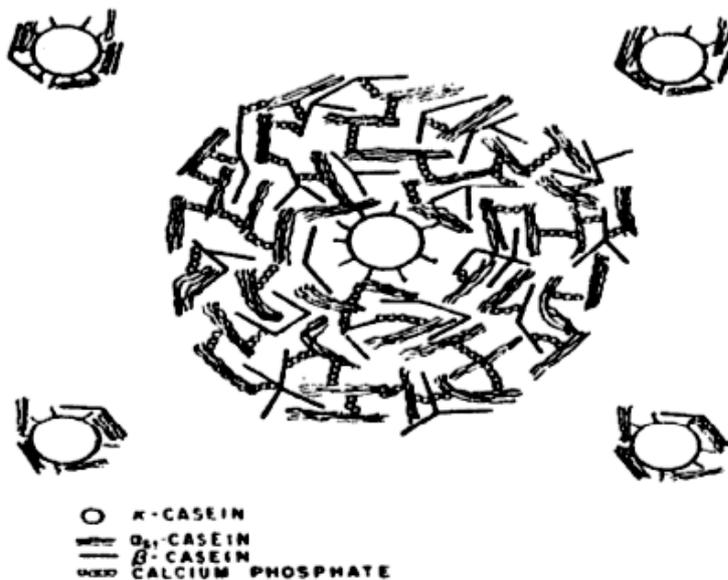


Abbildung 33: Modell einer Casein-Micelle nach PARRY und CARROLL [119]

3.4.4.2. Submicellen-Modelle

Das erste Submicellen-Modell wurde von MORR [111] vorgeschlagen **Abbildung 34**. Es basiert auf Ergebnissen zum Einfluss von Harnstoff und Oxalat auf den Abbau der Caseinmicellen. MORR postulierte, dass α_{s1} -, β - und κ - Casein kleine uniforme Submicellen ausbilden. Aus Untersuchungen zur Sedimentationsgeschwindigkeit wurde gefolgert, dass die Submicellen durch hydrophobe Wechselwirkungen und Calciumcaseinatbrücken stabilisiert werden. Die Submicellen wiederum aggregieren über kolloidale Calciumphosphatbrücken, wobei die Oberfläche mit α_{s1} - und κ - Casein bedeckt ist [109] [119].

Das zweite Modell einer Casein-Submicelle wurde von SLATTERY und EVARD [121] vorgeschlagen (**Abbildung 35**). Das Modell basiert auf Experimenten zum Einfluss von Calciumionen auf das Sedimentationsverhalten von Partikeln, die sich in Gemischen der einzelnen Caseinfraktionen bilden. SLATTERY und EVARD schlugen vor, dass die Caseinmonomere miteinander wechselwirken und dabei Submicellen mit variabler Zusammensetzung bilden. Einige der Untereinheiten in diesem Modell bestehen aus α_{s1} - und β - Casein, während der Rest auch κ - Casein beinhaltet. Die κ - caseinreichen Untereinheiten befinden sich hauptsächlich an der Oberfläche der Micelle, wo sie zu deren Stabilisierung beitragen. Andererseits werden κ - caseinarmer Untereinheiten in das Innere der Submicelle eingebaut, weil hier die hydrophoben Bereiche überwiegen. Es wird angenommen, dass die hydrophoben Bereiche den Zusammenhalt der Untereinheiten verbessern. Die dem wässrigen Medium exponierte Oberfläche der gesamten Micelle ist hingegen mit hydrophilen κ - caseinhaltigen Bereichen überzogen. Die Micellengröße wird somit durch die verfügbare Menge an κ - Casein bestimmt [109][119][122].

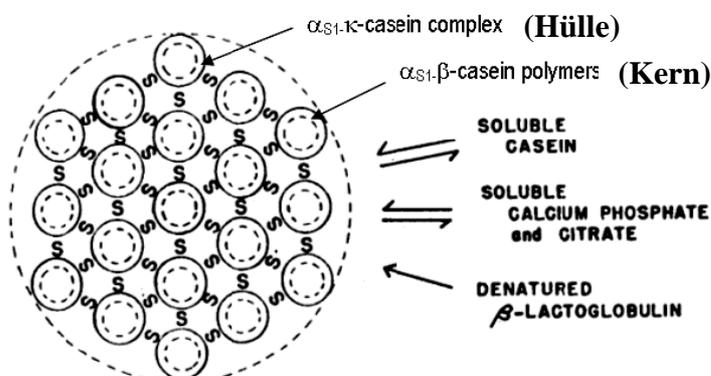


Abbildung 34: Caseinmicelle nach MORR, aufgebaut aus assoziierten Submicellen, die aus identischen Anteilen von α_{s1} - und β - Caseinpolymeren bestehen und mit Schichten aus α_{s1} - κ -Caseinkomplexen bedeckt sind. S steht für kolloidales Calciumphosphat [119]



Abbildung 35: Modell einer Caseinmicelle nach SLATTERY und EVARD. Die helleren Bereiche repräsentieren hydrophobe Bereiche aus α_{s1} - und β - Caseinpolymeren. Die dunklen Bereiche repräsentieren assoziierte κ - Caseinmoleküle; sie bedecken etwa ein Fünftel der Oberfläche [109] [122]

SCHMIDT [123] und PAYENS [119] haben ein weiteres Modell, das in dieses Schema passt, vorgeschlagen. Sie nahmen an, dass die Untereinheiten durch Calciumphosphat verbunden sind und ebenfalls einen hydrophoben Kern, umgeben von polaren Regionen, aufweisen. Die Zusammensetzung der Proteine in den Submicellen wurde nicht bestimmt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die κ - Caseine auf der Oberfläche der Micelle angereichert sind. 1980 erweiterte SCHMIDT [123] das Konzept von SLATTERY und EVARD [121] indem er vorschlug, dass einzig das Calciumphosphat für den Zusammenhalt der Submicellen verantwortlich ist (**Abbildung 36**).

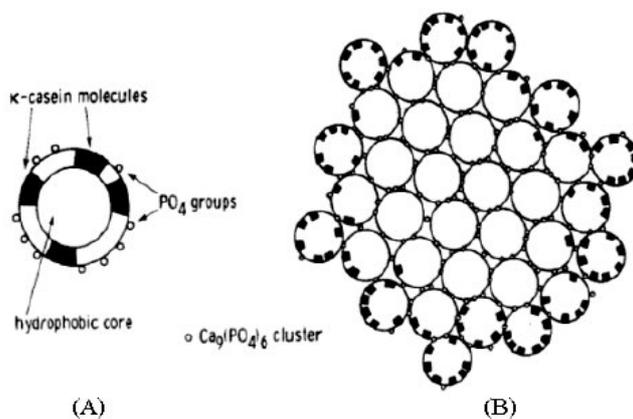


Abbildung 36: Casein- Micellenmodell nach SCHMIDT. (A) Submicelle, und (B) Caseinmicelle, bestehend aus Submicellen [109] [119]

In **Abbildung 37** ist das derzeit am meisten akzeptierte Modell einer Casein-Micelle mit Hülle-Kern-Struktur von WALSTRA [124] abgebildet. Bei diesem Modell bildet eine aus weitgehend sphärischen Submicellen aufgebaute Micelle die Grundlage. Die Zusammensetzung der Submicellen variiert, ihr Durchmesser beträgt 12- 15 nm [108]. Jede Submicelle besteht aus 20- 25 Caseinmolekülen. Die Submicellen werden durch Calciumphosphat und hydrophobe Wechselwirkungen zusammengehalten. Es gibt zwei Arten von Submicellen; eine besteht im Wesentlichen aus α - und β - Caseinen, wobei die

hydrophoben Regionen im Inneren der Submicelle sind; die andere Art besteht aus α - und κ -Casein und ist aufgrund der Zuckerreste hydrophiler. Die κ -Casein enthaltenden Submicellen sind bevorzugt auf der Oberfläche der Micelle angeordnet, wobei der hydrophile C-terminale Teil von der Micellenoberfläche als sog. 'hairy layer' wegsteht. Er verhindert durch sterische und elektrostatische Repulsion eine weitere Zusammenlagerung. Folglich sind die gebildeten Micellen stabil und flokkulieren nicht [125] [126].

1989 entwickelten ONO und OBATA [127] ein Micellenmodell aufgrund von Untersuchungen an künstlich erzeugten Micellen, die aus chromatographisch erhaltenen, calciumarmen Proteinfractionen hergestellt wurden. In diesem Modell besteht der Micellenkern aus α_{s1} - und β -Caseinen, wobei die Schale im Gegensatz zum Modell nach WALSTRA äquimolar aus α_{s1} - und κ -Casein besteht. Die Submicellen werden durch kolloidales Calciumphosphat gebunden. Das κ -Casein der Schalenfraktion befindet sich an der Oberfläche, wohingegen das darin enthaltene α_{s1} -Casein für die Bindung zum Kern der Micellen verantwortlich ist.

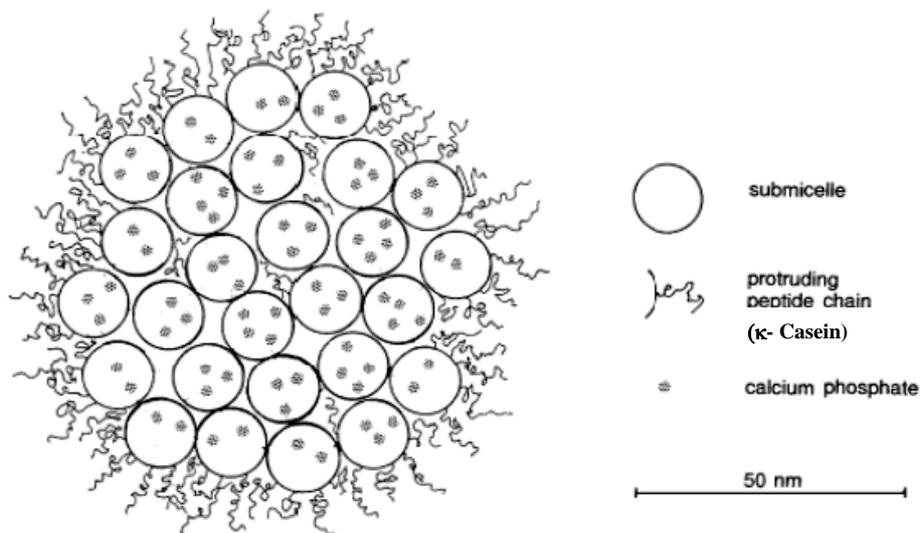


Abbildung 37: Modell einer Caseinmicelle nach dem Submicellenmodell von WALSTRA [125]

3.4.4.3. Interne Struktur-Modelle

Diese Caseinmodelle gründen auf der Beobachtung, dass Caseinmoleküle eine interne Struktur in der Micelle ausbilden [119]. Das erste interne Strukturmodell wurde von ROSE vorgeschlagen [112]. Grundlage seines Modells ist die bekannte Polymerisation von β -Casein. Daher vermutete er, dass β -Caseinmonomere sich zusammenlagern und dabei kettenartige

Polymere bilden. Anschliessend lagern sich α_{s1} - Caseinmoleküle an die β - Caseinpolymere an. Die κ - Caseine wiederum wechselwirken mit den α - Caseinen und bilden Aggregate mit definierter Grösse. Kolloidales Calciumphosphat wirkt als Stabilisierer und verbindet die Aggregate (Micellen) zu einem Netzwerk. Die Micellennetzwerke sind so orientiert, dass β - Casein nach innen und κ - Casein nach aussen gerichtet ist. Lediglich eine kleine Menge κ - Casein befindet sich in einer inneren Position, wie in **Abbildung 38** ersichtlich wird.

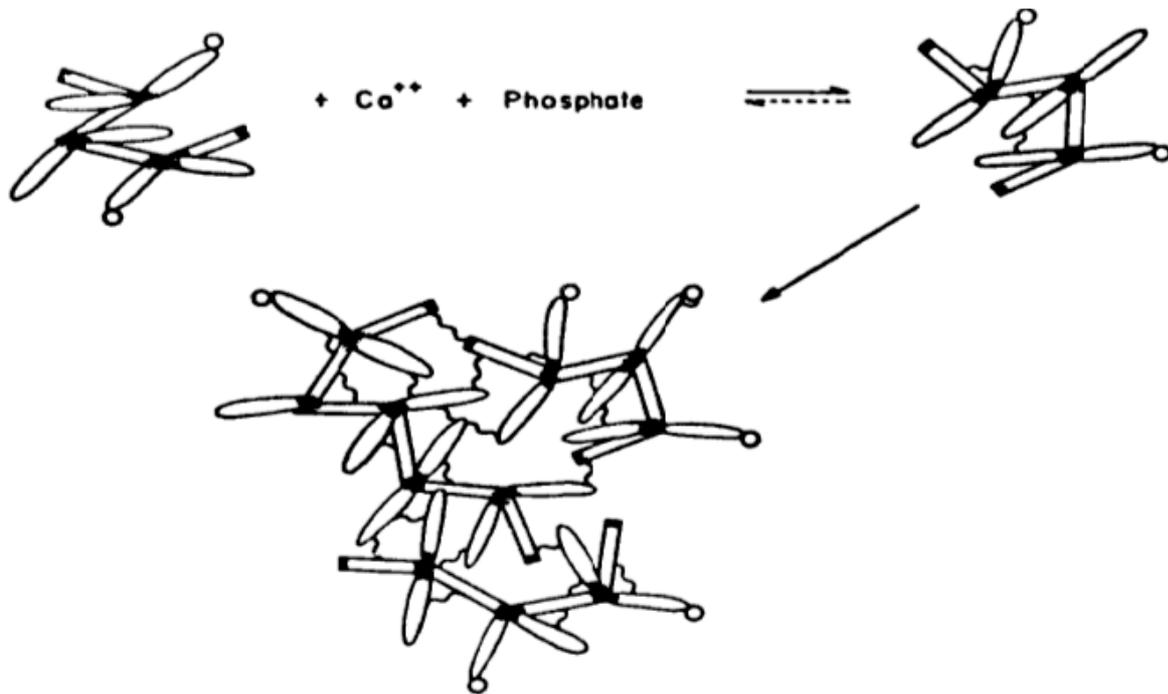


Abbildung 38: Darstellung einer Caseinmicelle mit interner Struktur nach ROSE. Schwarze Stäbchen stellen β - Casein, Ellipsen α_{s1} - Casein dar. Die schwarzen aussen liegenden Kreise repräsentieren κ - Casein. Die S-förmigen Linien symbolisieren Vernetzung [119]

Ausgehend von einer ganz anderen Zusammenlagerung der Caseine entwickelten GARNIER [118] und RIBADEAU-DUMAS [128] ein Caseinmodell, in dem die Betonung auf κ - Casein als Schlüsselkomponente für die Micellenstruktur liegt. Demnach besteht Casein aus einem porösen Netzwerk von Proteinaggregaten. κ -Caseintrimere fungieren als Knotenpunkte, an die drei kettenartige Zweige bestehend aus α - und β - Casein gebunden sind (**Abbildung 39**). In diesem Modell wird dem kolloidalen Calciumphosphat keine bedeutende Rolle zugesprochen, es wird nur von einer möglichen Bindung an das Netzwerk gesprochen [109] [119].

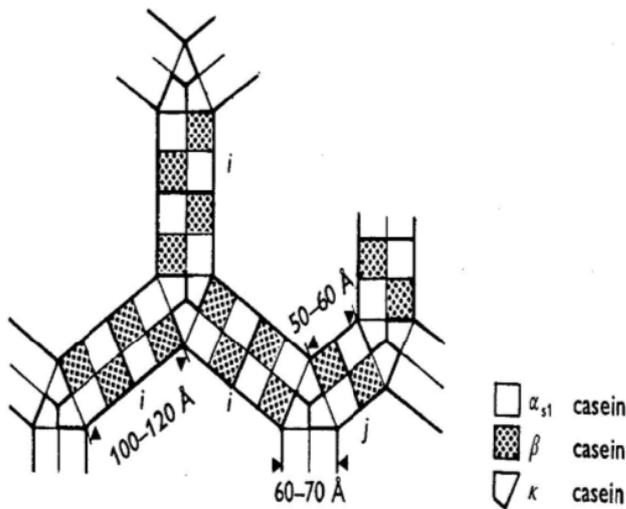


Abbildung 39: Ausschnitt aus dem Proteinnetzwerk einer Caseinmicelle nach dem internen Strukturmodell von GARNIER und RIBADEAU- DUMAS [109] [119]

Obwohl das aktuelle Modell, von WALSTRA (1999) mit Casein-Submicellen weitgehende Akzeptanz gefunden hat, wurden von HOLT (1992) und von HORNE (1998) zwei weitere Modelle entwickelt. HOLT beschreibt die Caseinmicelle als ein verflochtenes Gebilde von flexiblen Caseinnetzwerken. Diese bilden eine gelartige Struktur mit mikrogranularem kolloidalem Calciumphosphat in der C- terminalen Region von κ - Casein als 'hairy layer' aus (**Abbildung 40**). Die zwei Hauptbestandteile dieses Modells sind das kolloidale Calciumphosphat als Bindeglied sowie die 'hairy layer' von κ -Casein an der Oberfläche. Zusätzlich werden die Caseinmicellen durch folgende zwei Faktoren stabilisiert: Erstens elektrostatisch durch das Zetapotential von etwa -20mV bei pH 6,7 und zweitens sterisch aufgrund der abstehenden κ - Casein 'Härchen' [115] [130] [131].

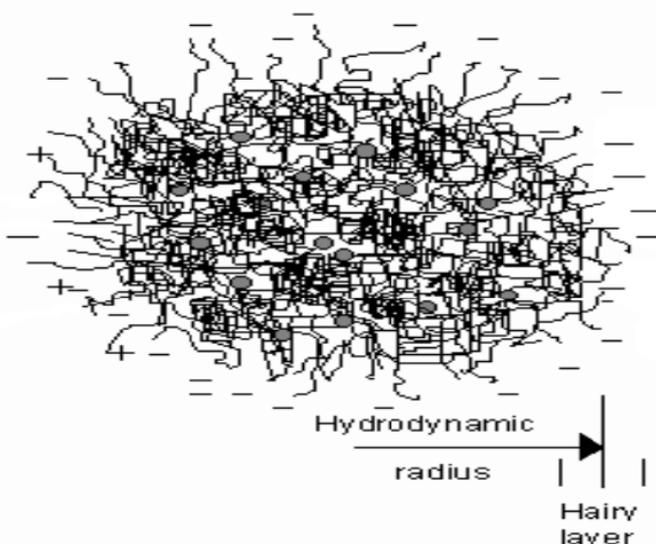


Abbildung 40: Modell einer „Hairy Caseinmicelle“ nach HOLT. Eine netzartige Polypeptidstruktur wird in ihrem Kern durch Calciumphosphat Nanocluster (kolloidales Calciumphosphat, **graue Kreise**) vernetzt. Die Hülle mit geringerer Proteindichte wird aus den negativ geladenen c-terminalen Bereichen des κ - Caseins gebildet (sog. „hairy layer“). [129].

Neuerdings wurde ein duales Bindungsmodell von HORNE [117] vorgeschlagen, welches ebenfalls in dieses Schema der Caseinmodelle passt. Es geht davon aus, dass die Proteine in den Caseinmicellen durch zwei verschiedene Arten von Bindungen zusammengehalten werden, wobei es sich um eine Balance zwischen hydrophoben Wechselwirkungen und elektrostatischer Repulsion handelt. Hydrophobe Assoziationen sind nach dieser Vorstellung die Triebkraft für die Bildung der Caseinmicellen, wohingegen elektrostatische Abstossungen die Grösse der Polymere, oder mit anderen Worten, den Polymerisationsgrad bestimmen. Die Konformation der α - und β - Caseine auf den hydrophoben Verbindungsstellen entspricht einer „train-loop-train“ und einer „tail-train“ Struktur wie in **Abbildung 41** dargestellt.

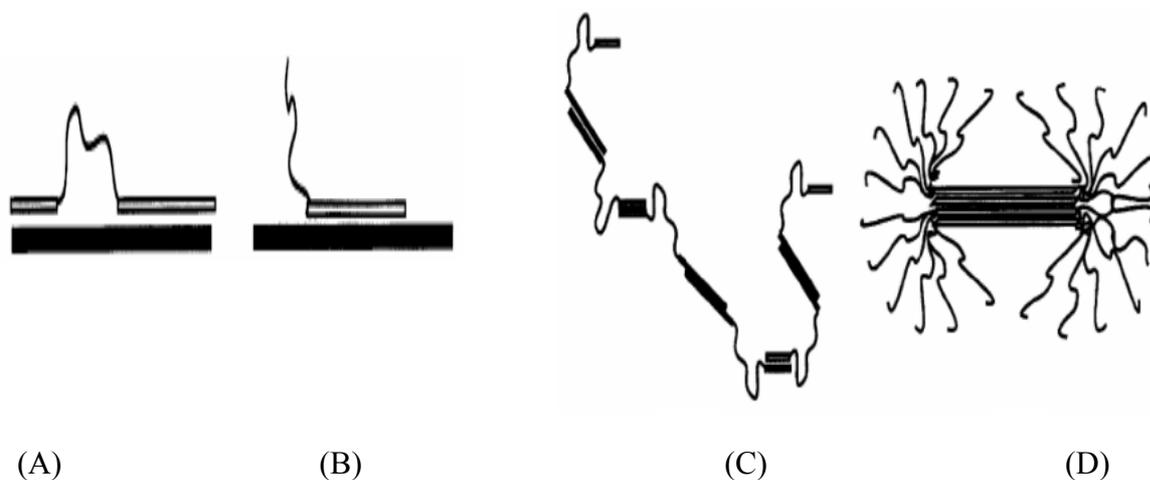


Abbildung 41: (A) α_{s1} - Casein in einer „train-loop-train“-Konformation und (B) β - Casein in einer „tail-train“-Konformation auf hydrophoben Schnittstellen adsorbiert. Polymerstrukturen von α_{s1} - (C) und β - Caseinen (D). Die Verknüpfungen sind jeweils auf hydrophobe Wechselwirkungen zurückzuführen [117]

α - und β -Caseine polymerisieren bzw. lagern sich durch hydrophobe Wechselwirkungen zusammen. Calciumphosphat-Nanocluster fungieren als Bindeglied zwischen den Caseinmicellen und den für die negativ geladenen Phosphoserinresten notwendigen Gegenionen. Folglich wird die elektrostatische Abstossung zwischen den Micellen vermindert, während die hydrophoben Wechselwirkungen erhalten bleiben. Daraus resultiert ein stärkerer Proteinverbund. Die Bindung zwischen den Caseinen erfolgt primär über die hydrophoben Bereiche, welche in **Abbildung 42** als rechteckige Streifen dargestellt sind. Da κ - Caseine (nur ein Phosphoserin) nicht an Calcium binden, verhindern sie ein weiteres Wachstum der Micelle.

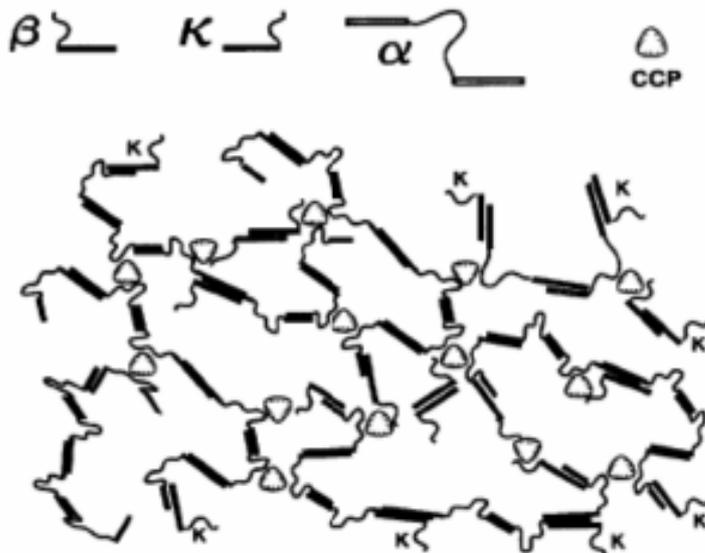


Abbildung 42: Duales Bindungsmodell einer Caseinmicelle. Die Bindung erfolgt über stäbchenförmig dargestellte hydrophobe Regionen und kolloidale Calciumphosphat-Cluster (CCP) zwischen phosphoserinhaltigen hydrophilen Bereichen [117]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass in den letzten drei Jahrzehnten zahlreiche Modelle für die Struktur der Caseinmicelle entwickelt wurden. Diese lassen sich, basierend auf den physikochemischen Eigenschaften der Micellen, in drei Kategorien einteilen: Hülle- Kern-Modell, das Submicellen- Modell und das interne Struktur- Modell. Die Vielzahl der Modelle zeigt, dass die tatsächliche Struktur des Caseins bei weitem noch nicht vollständig bekannt ist. Reale Caseinmicellen haben wahrscheinlich eine Struktur, die zwischen den Modellen von WALSTRA [124], HOLT [115] und HORNE [117] liegt. Die oben beschriebenen Modelle sind jedoch durchaus hilfreich, um Bildung, Struktur und Eigenschaften der Caseinmicellen und insbesondere deren Verhalten bei äusseren Einflüssen zu erklären [108]. Es besteht jedoch kein Zweifel, dass hier noch weitere Forschungsarbeit nötig ist.

3.5. Hydratationsverzögerer

Wie oben beschrieben, ist eine praxisgerechte Verarbeitungszeit des in dieser Arbeit verwendeten ternären Bindemittelsystems erst durch den Zusatz von Hydratationsverzögerern möglich. Das unverzögerte System erstarrt innerhalb weniger Minuten. Man spricht deshalb auch von einem Löffelbinder. Verzögerer verlängern die Zeit bis zum Ansteifen, Erstarren und Erhärten eines hydratisierenden Bindemittels bzw. Mörtels [24]. In **Abbildung 43** ist die zeitliche Änderung der Viskosität eines Bindemittels während des Abbindens (Ansteifen, Erstarren, Erhärten) dargestellt.

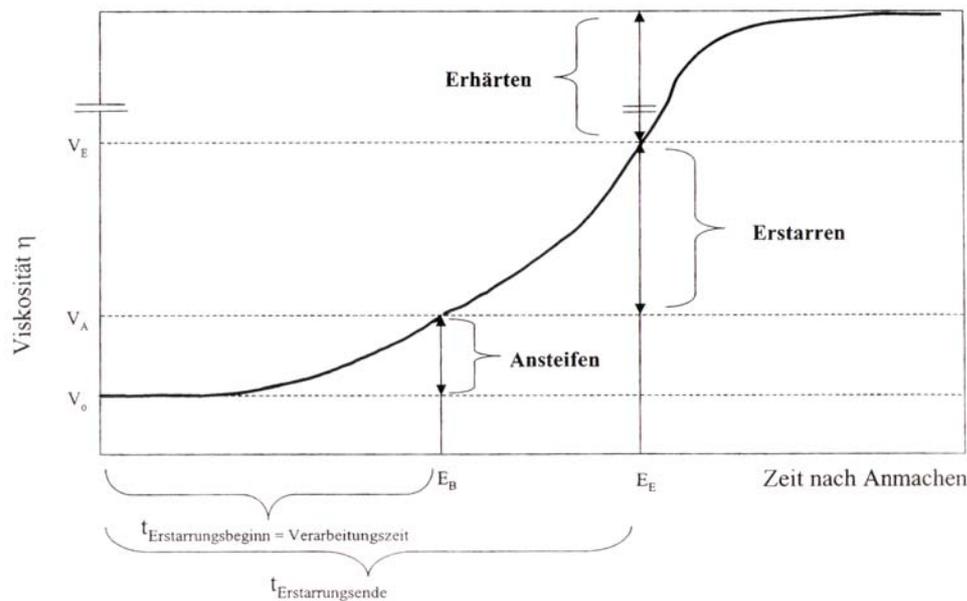


Abbildung 43: Zeitlicher Verlauf der Viskosität während des Abbindens eines Bindemittels [24]

Je nach Anwendungsbereich steht eine Vielzahl von Hydratationsverzögerern zur Verfügung. Im Folgenden werden zunächst die wichtigsten Verzögerer und ihre Anwendungen beschrieben. Anschliessend soll auf die grundlegenden Wirkprinzipien von Hydratationsverzögerern eingegangen werden.

3.5.1. Wirkmechanismen von Hydratationsverzögerern

Die Hydratation von Bindemitteln ist ein exothermer Vorgang. Die Abbindezeit eines Systems bzw. dessen Verarbeitbarkeit lassen sich durch Zusatz geeigneter Verzögerer einstellen. Eines der bedeutendsten Beispiele ist der Sulfatzusatz zum Portlandzementklinker. Ohne Zusatz eines Sulfatträgers wäre die Verarbeitbarkeit des Massenprodukts Portlandzement nicht möglich. Schon nach wenigen Minuten würde ein derartiges Bindemittel erstarren. Auch im Trockenmörtelbereich ist der Einsatz von Hydratationsverzögerern von grosser Bedeutung. So wird z.B. beim Gipsputz ein Verzögerer zugesetzt, um eine ausreichend lange Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Bindemittelsystem handelt es sich um ein hochreaktives, Ettringit-bildendes System, das ohne Verzögerer sofort erstarren würde. In der Praxis wird Citronensäure bzw. deren Salze als Verzögerer eingesetzt. Kalium- /Natriumtartrat verzögert deutlich besser, führt jedoch zu schlechteren Endfestigkeiten des Mörtels.

Die Wirkmechanismen der jeweiligen Verzögerer sind äusserst komplex. Sie beeinflussen u.a. die folgenden, für die Hydratation wichtigen Parameter und Prozesse [20]:

- Ionenhaushalt im Bindemittelleim
- Adsorption an Hydratphasen bzw. Bindemittel
- Kristallkeimbildung und -wachstum

Nach YOUNG [132] gibt es generell vier grundlegend verschiedene Wirkmechanismen von Hydratationsverzögerern:

- Verringerung der Calciumionenkonzentration in Lösung durch Komplexbildung
- Oberflächenadsorption des Verzögerers an den Bindemittelpartikeln und Bildung einer Schutzhülle, welche den weiteren Hydratationsvorgang behindert
- Inhibierung der Nukleation/ Kristallkeimbildung durch Adsorption
- Oberflächenadsorption und Bildung von schwer löslichen Niederschlägen auf der Bindemitteloberfläche

Aufgrund dieser Wirkmechanismen muss es sich bei Verzögerern also um Stoffe handeln, die entweder in der Lage sind, im Bindemittelleim enthaltene Calciumionen zu komplexieren oder schwerlösliche Niederschläge zu bilden [133]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass verzögernde Substanzen in der Lage sind, auf dem hydratisierenden Bindemittel zu adsorbieren und dadurch die weitere Hydratation durch Bildung einer Schutzhülle zu erschweren.

Die unterschiedlichen Verzögerer können in der Regel anhand ihrer chemischen Struktur einem der oben genannten Wirkmechanismen zugeordnet werden. Aufgrund der Komplexität der Systeme liegen jedoch häufig Kombinationen mehrerer Mechanismen vor. Im Folgenden sollen die verschiedenen Wirkmechanismen anhand von unterschiedlichen Verzögerern beschrieben werden.

3.5.2. Anorganische Verzögerer

Seit langer Zeit ist bekannt, dass Borate, Phosphate, Arsenate, Fluorosilikate und Verbindungen mit den Kationen von Zink, Blei, Kupfer und Zinn die Zementhydratation verzögern [134] [135] [136] [137] [138] [139].

In der Praxis übliche anorganische Verzögerer sind im wesentlichen Tetrakaliumpyrophosphat und Trinatriumpolyphosphat. Sie werden hauptsächlich im Betonbereich eingesetzt [140][141]. Der Wirkmechanismus der anorganischen phosphatbasierten Verzögerer beruht darauf, dass die Hydratation der Calciumaluminat- und -silikate durch Bildung von schwerlöslichem Calciumphosphat auf der Bindemitteloberfläche behindert wird. Das gleiche Prinzip gilt für die oben erwähnten Schwermetallsalze, die allerdings ohne praktische Bedeutung sind. Auch in diesem Fall werden schwer lösliche Verbindungen an der Bindemitteloberfläche gebildet, die den Zutritt von Wasser, den Ionenaustausch und damit auch die weitere Hydratation blockieren [142].

3.5.3. Organische Verzögerer

Aufgrund der kaum überschaubaren Anzahl und Anwendungsgebiete der organischen Verzögerer sollen an dieser Stelle nur die bedeutendsten Vertreter (**Abbildung 44**) genannt und kurz beschrieben werden.

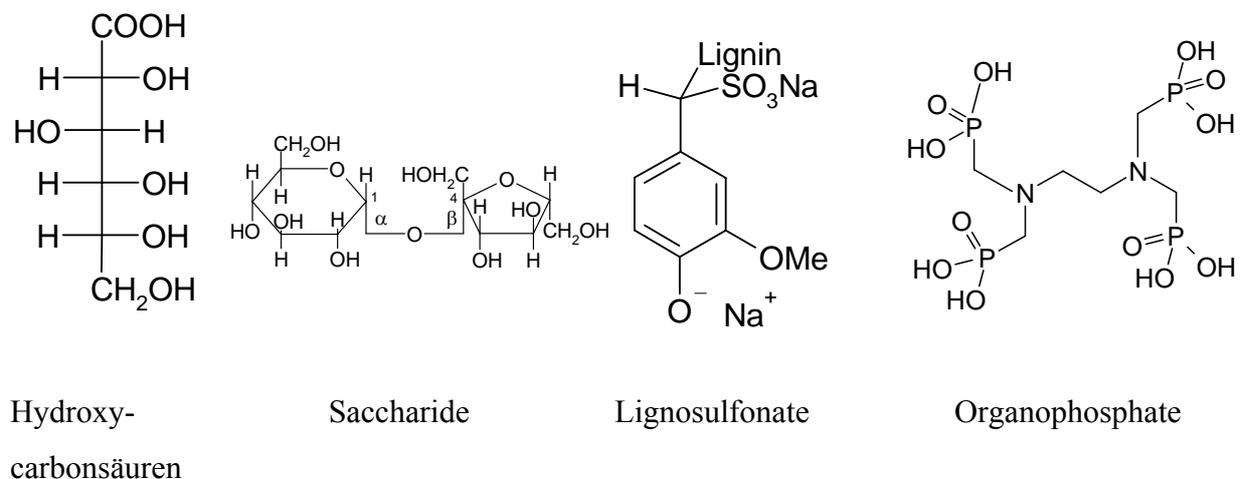


Abbildung 44: Chemische Struktur wichtiger organischer Hydratationsverzögerer [133]

3.5.3.1. α -Hydroxycarbonsäuren

Als Hydratationsverzögerer wird eine Vielzahl von meist natürlich vorkommenden Hydroxycarbonsäuren verwendet. Hydroxycarbonsäuren werden üblicherweise als fein gemahlene Feststoffe in Form der freien Säure, der Anhydride sowie der Alkalisalze den Mörtelformulierungen zugesetzt, um die gewünschte verzögernde Wirkung zu bewirken. Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse und ihre Anwendungen sind im Folgenden beschrieben.

3.5.3.1.1. Citronensäure

Bei der Citronensäure (2-Hydroxy-1,2,3-Propantricarbonsäure) handelt es sich um eine α -Hydroxytricarbonsäure (**Abbildung 45**). Ursprünglich wurde sie aus dem Saft reifer Zitronen hergestellt. Heute wird Citronensäure grosstechnisch überwiegend biochemisch mit Hilfe einer transgenen Variante des Schimmelpilzes *Aspergillus Niger* produziert [143]. Für bauchemische Anwendungen werden sowohl das Monohydrat der Säure, als auch das Anhydrid und verschiedene Alkalisalze eingesetzt. Wichtige Einsatzgebiete für diesen Verzögerer sind Calciumsulfat-basierte Bindemittel und Portlandzement [144]. Für das in dieser Arbeit verwendete ternäre Bindemittelsystem werden hauptsächlich Citronensäure und ihre Salze eingesetzt.

Citronensäure hat prinzipiell 4 acide Protonen, von denen die drei Protonen der $-COOH$ Gruppen relativ leicht dissoziieren [145]. Das deutlich schwächer acide Hydroxylproton wird erst bei höherem pH- Wert abgespalten (**Tabelle 10**).

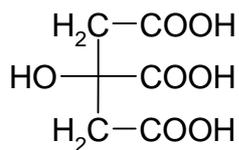


Abbildung 45: Chemische Struktur von Citronensäure

Deprotonierungsreaktion	pH- Wert
H_3Cit	0 – 2,5
$\text{H}_3\text{Cit} \leftrightarrow \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$	3,5
$\text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{HCit}^{2-} + \text{H}^+$	5
$\text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+$	8,5
$\text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Cit}^{4-} + \text{H}^+$	10,5- 11,2

Tabelle 10: Deprotonierungsstufen der Citronensäure in Abhängigkeit vom pH- Wert [146]

Citronensäure und ihre Salze bilden über die drei Carboxyl- und eine Hydroxylgruppe mit vielen Metallionen Chelate. Für die Anwendung als Hydratationsverzögerer ist die Komplexierung von Calciumionen von Bedeutung. In **Tabelle 11** sind die Komplexbildungsreaktionen unterschiedlich geladener Citratanionen zusammen mit den jeweiligen Komplexbildungskonstanten dargestellt. Die nach RUDY und RAUSCH [147] sich bildenden, gut löslichen Calciumcitrat-Chelate (**Abbildung 46**) sind jedoch nicht stabil und wandeln sich in das thermodynamisch stabile, relativ schwerlösliche Calciumcitrat- Tetrahydrat um [141] [168]. Dessen Löslichkeit beträgt 849,6 mg/l bei 18°C [150]. Über weitere, ebenfalls

denkbare Calciumcitrat-Komplexe wie z.B. $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{Cit})_2]$ oder $[\text{Ca}(\text{HCit})_2]^{2-}$ finden sich in der Literatur erstaunlicherweise keinerlei Angaben. Es fällt auf, dass das Gebiet der Calciumcitrat-Komplexe in der wissenschaftlichen Literatur bisher nur ungenügend bearbeitet wurde.

Komplexbildungsreaktion	pH- Wert	lgK- Wert
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{Cit}^+$	3,5	1,10- 1,15
$\text{Ca}^{2+} + \text{HCit}^{2-} \leftrightarrow \text{CaHCit}$	5,0	3,05- 3,09
$\text{Ca}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{CaCit}^-$	8,5	4,68- 4,90

Tabelle 11: Komplexbildungsreaktionen und -konstanten der verschiedenen Citratspezies mit Calciumionen [146]

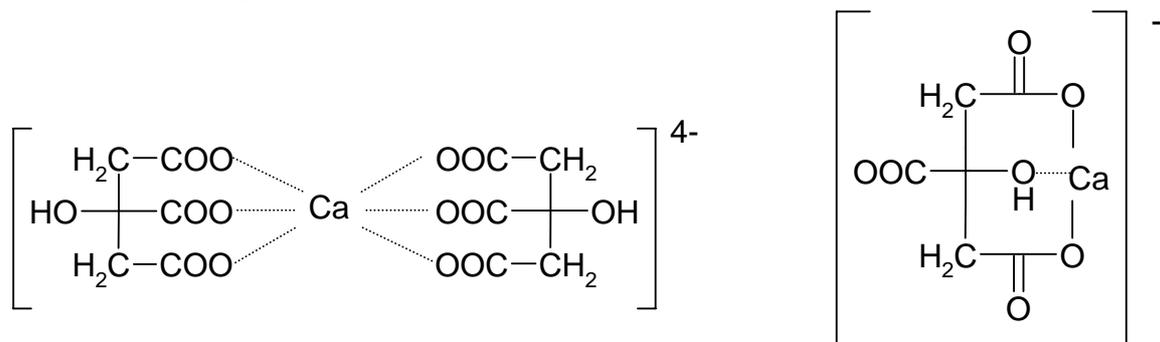


Abbildung 46: Chemische Strukturen des Calciumdicitrat-Komplexes (links), und des Calciummonocitrat-Komplexes (rechts) nach [148]

Die chelatisierende Wirkung der Citronensäure führt dazu, dass die in Lösung vorhandenen Calciumionen komplexiert werden und für die weiteren Hydratationsreaktionen nicht zur Verfügung stehen [132]. Die mögliche Bildung von schwerlöslichem Calciumcitrat (Ca_3Cit_2) legt jedoch auch einen Mechanismus nahe, der auf der Ausbildung eines schwerlöslichen Niederschlags auf der Bindemitteloberfläche beruht. Bislang wurde in der Literatur erstaunlicherweise keine Kristallstruktur von Tricalciumcitrat- Tetrahydrat veröffentlicht. Ursache ist, dass die Kristalle stets Verzwillingung aufweisen. Lediglich die Zellparameter sind seit längerer Zeit publiziert [151].

3.5.3.1.2. Weinsäure

Bei der Weinsäure (2,3-Dihydroxybutandisäure) handelt es sich um eine α - Hydroxycarbonsäure, die in der Natur überwiegend als linksdrehende L(+)- Weinsäure (**Abbildung 47**) vorkommt. Die Herstellung erfolgt durch Fällung von Calciumtartrat aus Rückständen der Weinproduktion. Dabei fällt das schwerlösliche Calciumtartrat aus. Durch Umsetzen mit Schwefelsäure kann die Weinsäure wieder freigesetzt werden. In der Bauchemie wird Weinsäure sowohl in Form der freien

Säure, als auch ihrer Alkalisalze (Tartrate) als Hydratationsverzögerer eingesetzt. Es ist bekannt, dass Weinsäure mit vielen zweiwertigen Metallionen schwerlösliche Tartrate bildet [152]. Bereits relativ geringe Calciumkonzentrationen reichen aus, um sofort schwerlösliches Calciumtartrat-Tetrahydrat auszufällen. Dessen Löslichkeit beträgt nur 185 mg/L bei 18°C [150]. Die verzögernde Wirkung der Weinsäure beruht daher mit grosser Wahrscheinlichkeit auf einer Oberflächenadsorption und Bildung eines schwer löslichen Niederschlags auf der Bindemitteloberfläche. Das schlecht lösliche Calciumtartrat- Tetrahydrat behindert dann die weitere Hydratation der Bindemittelpartikel.

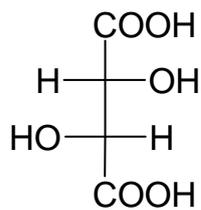


Abbildung 47: Chemische Struktur der natürlichen L(+)- Weinsäure

Die Kristallstruktur von Calciumtartrat- Tetrahydrat ist seit langem bekannt. Nach AMBADY handelt es sich um orthorhombische Kristalle, in denen die Calciumionen in 8- facher Koordination vorliegen [153]. Das Koordinationspolyeder entspricht einem verzerrten Dodecaeder (**Abbildung 48**). Die Tartratmoleküle befinden sich in Kanälen, die durch Calciumionen verknüpft sind. Die Ausrichtung der Tartratmoleküle erfolgt parallel zur ab- Ebene, wobei das System durch Wasserstoffbrückenbindungen der Tartrat- und Wassermoleküle stabilisiert wird.

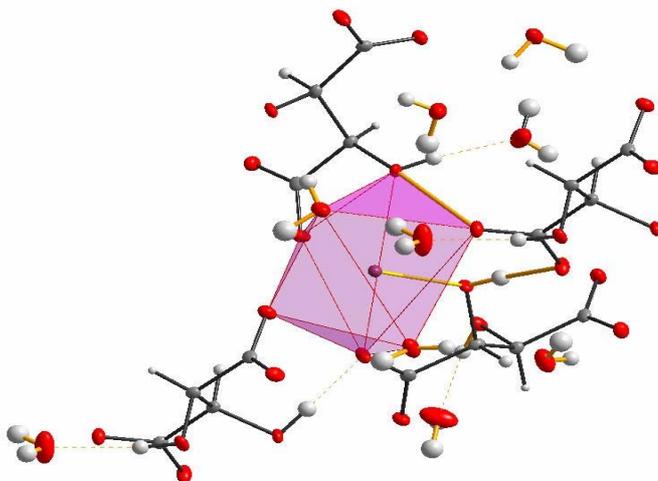


Abbildung 48: Koordinationspolyeder von Ca^{2+} in Calciumtartrat- Tetrahydrat; rot: Sauerstoff, dunkelgrau: Kohlenstoff, weiss: Wasserstoff, dunkelrot im Zentrum: Calcium [153]

3.5.3.1.3. Lignosulfonate

Lignosulfonate werden aus den Rückständen der Zellstoffherstellung durch Sulfitierung hergestellt [133]. Da es sich bei der Ausgangssubstanz um ein Naturprodukt handelt, ist die chemische Zusammensetzung sehr von der Herkunft abhängig. **Abbildung 49** zeigt einen Ausschnitt aus der experimentell bestimmten Struktur eines Fichtenholzignins [133]

In der Bauchemie werden Lignosulfonate als preiswerte Verflüssiger vor allem im Beton eingesetzt [24]. Bei hoher Dosierung wirken Lignosulfonate jedoch gleichzeitig als Verzögerer. Diese Kombination von verflüssigender und verzögernder Wirkung ist nicht immer erwünscht. Es konnte gezeigt werden, dass Lignosulfonate sehr stark auf die Bindemitteloberflächen adsorbieren. Das Zetapotential der Zementteilchen sinkt dabei deutlich in den negativen Bereich ab [154].

Ausserdem ergaben Untersuchungen, dass Lignosulfonate in der Lage sind, Calcium zu komplexieren. Es wird daher ein Wirkmechanismus vermutet, der einerseits auf der Komplexierung von Calciumionen in Lösung, sowie andererseits auf der Adsorption der Moleküle auf den Bindemitteloberflächen beruht. Die Adsorption erfolgt dabei vor allem an den Hydratationsprodukten des Calciumaluminats [132].

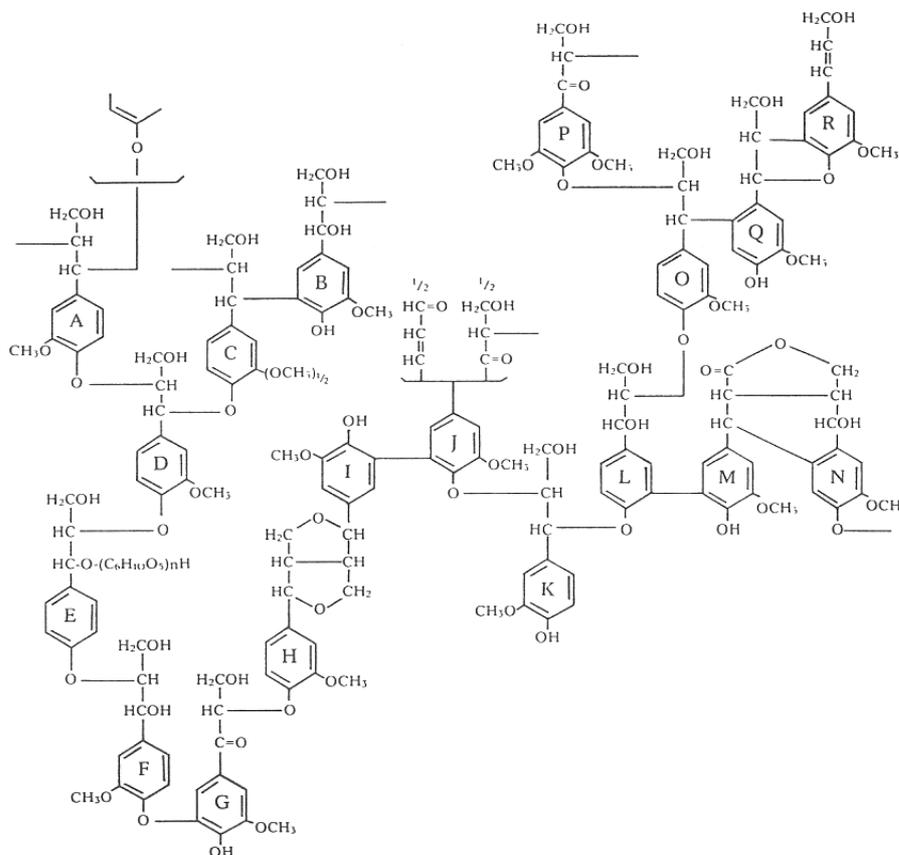


Abbildung 49: Strukturausschnitt von Fichtenholzignin [133]

3.5.3.1.4. Organophosphonate

Es gibt zahlreiche unterschiedliche Organophosphonate, die in der Bauchemie als Verzögerer eingesetzt werden. Organophosphate werden unter anderem als Recyclinghilfe für Transportbeton sowie als Langzeitverzögerer z.B. bei der Tiefbohrzementierung eingesetzt [134]. RAMACHANDRAN beschreibt die Abhängigkeit der verzögernden Wirkung von der Anzahl der Phosphonatgruppen im jeweiligen Molekül [155]. Am Beispiel von Nitrilotris(methylen)triphosphonat (**Abbildung 50**) konnte gezeigt werden, dass zunächst Phosphonat Calcium aus dem Bindemittel herauslöst [20]. Die gebildeten metastabilen Calciumphosphonate zerfallen jedoch kurz nach ihrer Bildung. Dadurch präzipitiert Calciumphosphonat auf den hydratisierenden Calciumaluminaten im Zement. Die so gebildete „Schutzhülle“ um die reaktive Bindemitteloberfläche blockiert den weiteren Zutritt von Wasser bzw. Sulfat (**Abbildung 51**). Organophosphonate sind die stärksten bekannten Hydratationsverzögerer. Mit Vertretern dieser Stoffklasse kann die Hydratation von Portlandzement sogar über einige Monate weitgehend gestoppt werden [24].

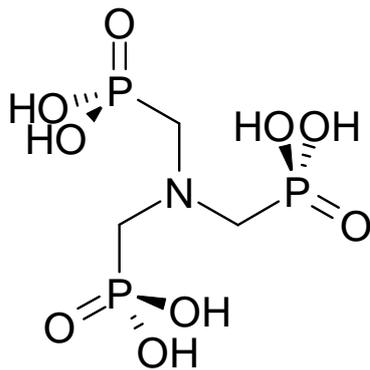


Abbildung 50: Nitrilotris(methylen)triphosphonat

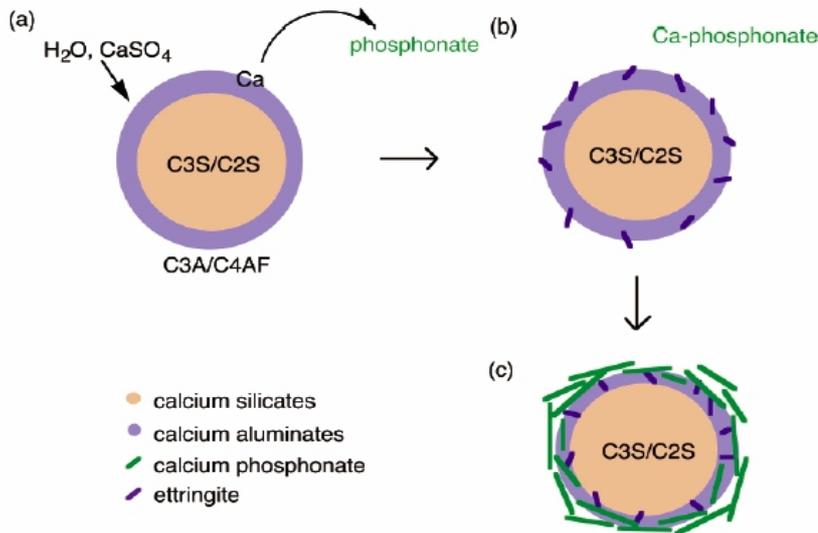


Abbildung 51: Schematische Darstellung zum Mechanismus der verzögernden Wirkung von Phosphonaten auf die Hydratation von Portlandzement [20]

4. Analytische Methoden

4.1. Ionenchromatographie

Die in dieser Arbeit notwendige Parallelbestimmung von Hydratationsverzögerern und Fließmitteln erfordert neben der TOC- Methode ein zweites analytisches Verfahren, um Zusatzmittel quantitativ nebeneinander bestimmen zu können. Für die eingesetzten Hydroxycarbonsäure-basierten Verzögerer bietet sich für die Ionenchromatographie als hochempfindliche Methode an. Deren Grundprinzip wird im Folgenden beschrieben [156][157].

Bei der Ionenaustauschchromatographie werden Ionen aufgrund ihrer unterschiedlich starken Affinität zum Säulenmaterial getrennt. In dieser Arbeit wurde ein so genannter pellicularer Anionentauscher verwendet. Bei diesem Typ besteht die stationäre Phase aus einem chemisch inerten, sulfonierten Styrol/Dinylbenzol- Latexteilchen mit Teilchendurchmessern zwischen 5 und 25 μm . An diese Latexpartikel sind die eigentlichen Anionenaustauschergruppen in Form von tertiären Aminverbindungen über elektrostatische- und Van der Waals- Wechselwirkungen gebunden (**Abbildung 52**).

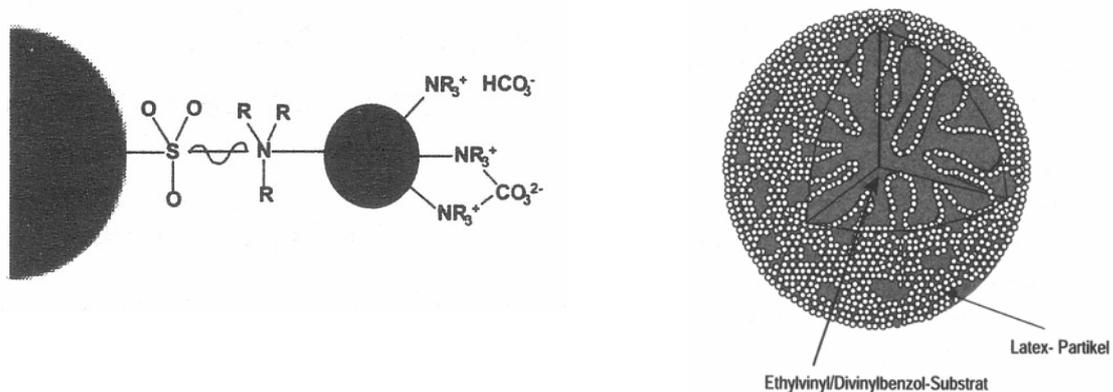
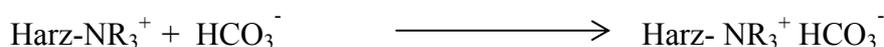


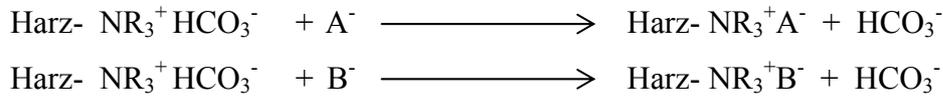
Abbildung 52: Molekularer und makroskopischer Aufbau eines pellicularen Ionentauschers [157]

Wird der Anionenaustauscher von einer Elutionslösung durchströmt, die z.B. das Anion HCO_3^- enthält, dann befinden sich die kationischen Austauschergruppen $-\text{NR}_3^+$ ausschliesslich in der Hydrogencarbonatform.



Gleichung 19: Bindung des Hydrogencarbonations an die Austauschergruppe

Wird eine Lösung von zwei zu bestimmenden Anionen A^- und B^- auf die Säule aufgegeben, dann werden diese in einem Gleichgewichtsprozess nach **Gleichung 20** und **Gleichung 21** ausgetauscht:



Gleichung 20: Gleichgewichtsprozess

Die Trennung der Anionen erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase in einem durch den Selektivitätskoeffizienten K beschriebenen Gleichgewichtsprozess.

$$K = \frac{[X^-]_s \cdot [HCO_3^-]_m}{[HCO_3^-]_s \cdot [X^-]_m} \quad [X^-]_s = \text{Konzentration des Probeions in der stationären bzw. mobilen Phase.}$$

$$[HCO_3^-]_{s,m} = \text{Hydrogencarbonatkonzentration in der stationären bzw. mobilen Phase.}$$

Gleichung 21: Selektivitätskoeffizient K

Wie eingangs erwähnt, benötigt man für die Leitfähigkeitsdetektion ein Suppressorsystem, welches die hohe Grundleitfähigkeit des Eluenten vor der Detektionszelle herabsetzt und zugleich die zu bestimmenden Anionen in eine stärker leitfähige Form überführt. Wird zur Trennung von Chlorid und Sulfat z.B. Natriumhydroxidlösung als Eluent verwendet, so erfolgt der Kationenaustausch sowohl für den Eluenten als auch für die zu detektierenden Anionen durch den der Leitfähigkeitsmesszelle vorgeschalteten Suppressor (**Abbildung 53**). Der Suppressor besteht aus einem sauren Kationenaustauscherharz, das üblicherweise kontinuierlich regeneriert wird. Als Ergebnis der Suppressorreaktion gelangen die korrespondierenden Säuren der Eluent- als auch der Analytanionen in die Leitfähigkeitsmesszelle. Dort können sie anhand unterschiedlicher Retentionszeiten auf der Ionenaustauschersäule unterschieden und anschliessend quantifiziert werden.

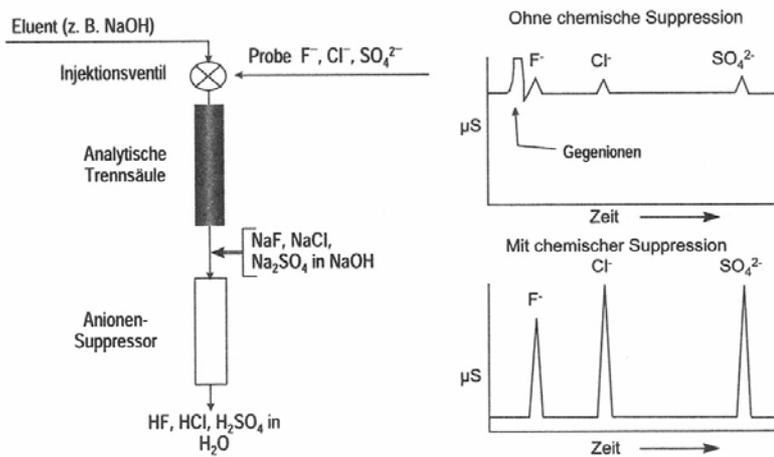


Abbildung 53: Funktion und Wirkung der chemischen Suppression bei der Ionenchromatographie[156]

Durch den Kationenaustausch wird die Natronlauge neutralisiert und die Grundleitfähigkeit des Eluenten sowie der absolute Temperatureinfluss auf die Leitfähigkeit nehmen stark ab. Die höhere Leitfähigkeit der korrespondierenden Säuren der Analytione resultiert vor allem aus der höheren Leitfähigkeit der H_3O^+ -Ionen ($349,8 \mu\text{S}$) im Vergleich zu für Na^+ ($50,1 \mu\text{S}$). Ausserdem werden, wie in **Abbildung 53** dargestellt, die in der Probenlösung mitenthaltenen Kationen fast vollständig gegen Protonen ausgetauscht. Dadurch werden Interferenzen mit Kationen und eine mögliche Koelution von Schwermetallen mit anorganischen Anionen ausgeschlossen.

4.2. Total Organic Carbon (TOC)- Methode

Die TOC- Methode stellt ein wichtiges Verfahren zur Bestimmung des Adsorptionsgrades von organischen Zusatzmitteln an anorganischen Bindemittelmatrixen dar. Mit der TOC- Methode lässt sich die Konzentration des Zusatzmittels im Bindemittelleimfiltrat durch Vergleich mit vorher gemessenen Zusatzmittelleichlösungen bestimmen. Durch Differenzbildung zur ursprünglich eingesetzten Zusatzmittelmenge kann dann der Adsorptionsgrad berechnet werden. Zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts in einer Probe wird diese in einem katalysierten Hochtemperaturprozess oxidiert und der enthaltene Kohlenstoff zu Kohlendioxid verbrannt. Dazu wird die flüssige Probe zunächst mit Salzsäure angesäuert, um den in Form von anorganischen Carbonaten vorliegenden Kohlenstoff als Kohlendioxid

auszutreiben. Die so aufbereitete Probe wird dann in einem mit Platinkatalysator gefüllten Glasrohr bei einer Temperatur von 680- 1000°C mit synthetischer Luft oxidiert. Das gebildete Kohlendioxid wird getrocknet, in einer NDIR (Non-Dispersive-Infrared)-Zelle detektiert und nach einer Kalibrierung über die Gerätesoftware in den entsprechenden Kohlenstoff-Gehalt in der Probe umgerechnet.

4.3. Parallele Bestimmung von Fließmitteln und Verzögerer im Bindemittelleimfiltrat

Zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Hydratationsverzögerer und Fließmittel sind Adsorptionsstudien zu den beiden Komponenten von zentraler Bedeutung. Dazu musste deshalb eine Methode erarbeitet werden, mit welcher die parallele quantitative Bestimmung von Verzögerer und Fließmittel möglich ist. Der Adsorptionsgrad eines Zusatzmittels ist definiert als die Differenz zwischen der ursprünglich im Anmachwasser eingesetzten und der später im Filtrat wiedergefundenen Konzentration an Zusatzmittel, umgerechnet in ein prozentuales Verhältnis. Um Verzögerer und Fließmittel gleichzeitig bestimmen zu können, wurde eine Kombination aus Ionenchromatographie und TOC- Methode gewählt. Mittels Ionenchromatographie kann die Konzentration der Verzögerer Citrat und Tartrat im Filtrat gemessen werden. Durch Umrechnung der ermittelten Verzögererkonzentration in den entsprechenden TOC- Wert kann durch Differenzbildung der TOC- Anteil des Fließmittels und somit dessen Konzentration im Filtrat berechnet werden (**Abbildung 54**).



Abbildung 54: Schema zur parallelen Bestimmung von Verzögerern und Fließmitteln im Bindemittelleimfiltrat

4.3.1. Ionenchromatographischer Nachweis der Verzögerer im Bindemittelleimfiltrat

Die aus dem ternären Bindemittelsystem erhaltenen Filtrate weisen einen hohen Elektrolytgehalt auf und bilden nach kurzer Zeit ein deutlich sichtbares Präzipitat, das aus schwerlöslichen Hydratphasen besteht. Um diese Niederschläge zu vermeiden, muss das Filtrat mit einer Mineralsäure angesäuert werden. Dadurch ergibt sich bei der ionenchromatographischen Bestimmung der Verzögerer das Problem, dass Säureanionen und Analytanion in einem extremen Missverhältnis zueinander stehen. Neben einer sehr hohen Konzentration an störenden Säure-Anionen muss eine sehr kleine Konzentration des Analyten nachgewiesen werden. Bei den Citratproben stellt dies aufgrund der sehr unterschiedlichen Retentionszeiten von Chlorid (6,2 min) und Citrat (28,36 min) kein weiteres Problem dar. In **Abbildung 55** ist zur Erläuterung das Chromatogramm einer Citratprobe aus dem Bindemittelleimfiltrat sowie der verwendete KOH- Gradient dargestellt.

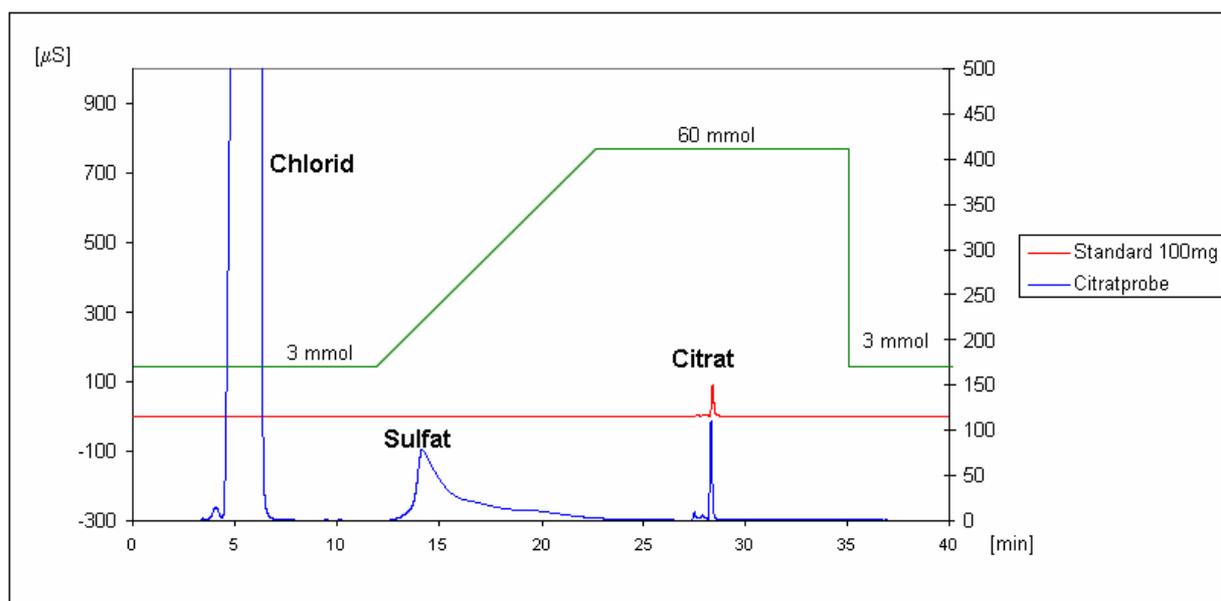


Abbildung 55: Chromatogramm zur quantitativen Bestimmung von Citrat im Bindemittelleimfiltrat (die gepunktete Linie entspricht dem KOH- Gradienten in [mmol])

Deutlich schwieriger gestaltet sich die Bestimmung von Tartrat im Bindemittelleimfiltrat. Zunächst wurden die Tartratproben genauso wie die Citratproben vorbehandelt. Im resultierenden Chromatogramm (**Abbildung 56**) ist jedoch aufgrund der Überlappung mit dem Chloridpeak kein Tartratpeak erkennbar.

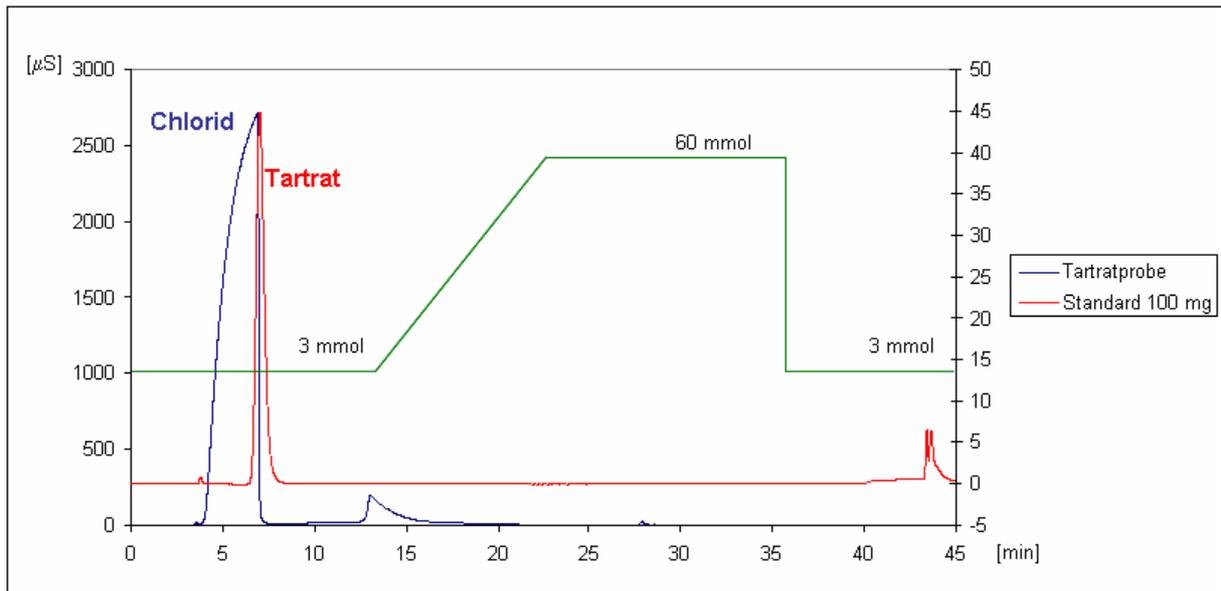


Abbildung 56: Chromatogramm zur quantitativen Tartratbestimmung im Bindemittelfiltrat, angesäuert mit HCl (die grüne Linie entspricht dem KOH- Gradienten in [mmol])

Um den Tartratpeak auflösen und von den Säureanionen unterscheiden zu können, wurde mit Salpetersäure angesäuert. Dadurch und nach einer Verdünnung im Verhältnis 1:50 ist der Tartrat- Peak (7,23 min) vom Nitrat- Peak (7,67 min) getrennt. In **Abbildung 57** ist das Chromatogramm einer mit Salpetersäure angesäuerten Tartratprobe aus Bindemittelfiltrat aufgetragen. Die Elution erfolgte im Fall von Tartrat isokratisch bei einer KOH- Konzentration von 5 mmol/L.

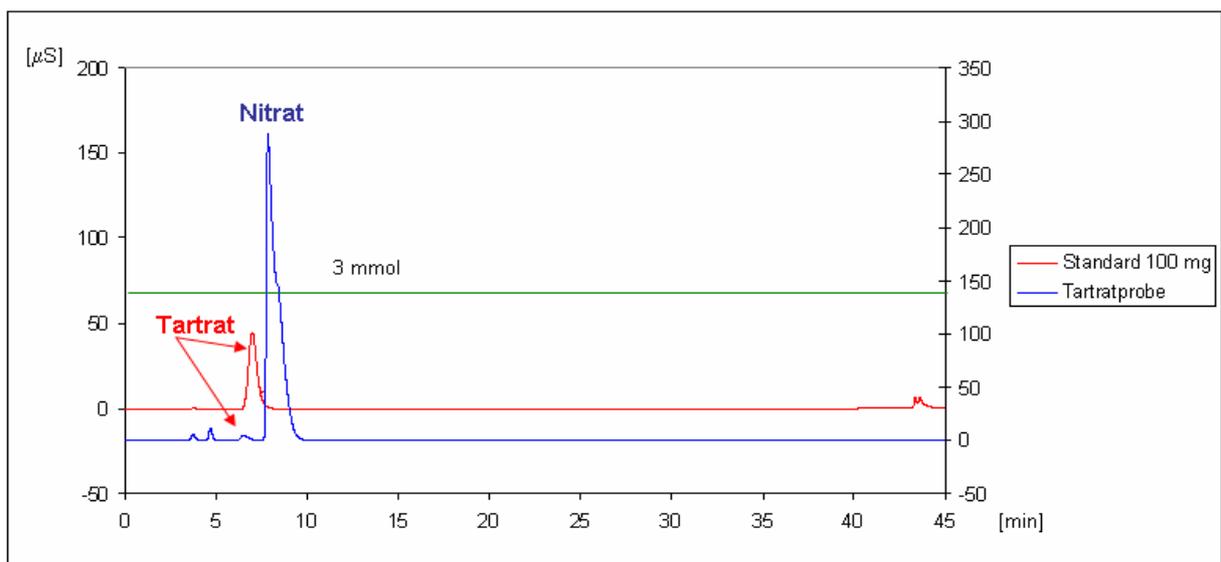


Abbildung 57: Chromatogramm zur quantitativen Tartratbestimmung im Bindemittelfiltrat, angesäuert mit HNO₃ (die grüne Linie entspricht dem KOH- Gradienten in [mmol])

4.4. Zetapotentialmessungen

Die Bestimmung des Zetapotentials ist eine wichtige Methode um den Einfluss von Zusatzmitteln auf die Oberflächenladung von Bindemittelpartikeln nachweisen zu können [158]. Die für diese Arbeit benötigten Messungen erfolgten mit dem Gerät DT 1200 der Firma Dispersion nach dem elektroakustischen Prinzip. Bei dieser Messmethode werden die Lösungsmittelmoleküle, nicht jedoch die trägen Bindemittelpartikel mit Ultraschall in Bewegung versetzt. Durch die Relativbewegung zwischen flüssigen Medium und Partikeln wird die diffuse Schicht um die Partikel in Bewegungsrichtung teilweise abgestreift (**Abbildung 58**, rechte Grafik). Dadurch bildet sich um jedes Partikel ein kleiner Dipol, der summiert über alle suspendierten Partikel ein messbares alternierendes elektrisches Feld ergibt. Mit zwei Elektroden in der Messsonde (**Abbildung 58**, linke Grafik) kann der so genannte kolloidale Vibrationsstrom CVI gemessen und anschliessend in das Zetapotential umgerechnet werden. Bei hohen Elektrolytkonzentrationen wird zusätzlich der so genannte Ionenvibrationsstrom gemessen. Die vektorielle Addition von kolloidalem Vibrationsstrom und Ionenvibrationsstrom ergibt den totalen Vibrationsstrom TVI. Der Ionenvibrationsstrom wird durch die Gerätesoftware vom gemessenen Signal subtrahiert CVI [159].

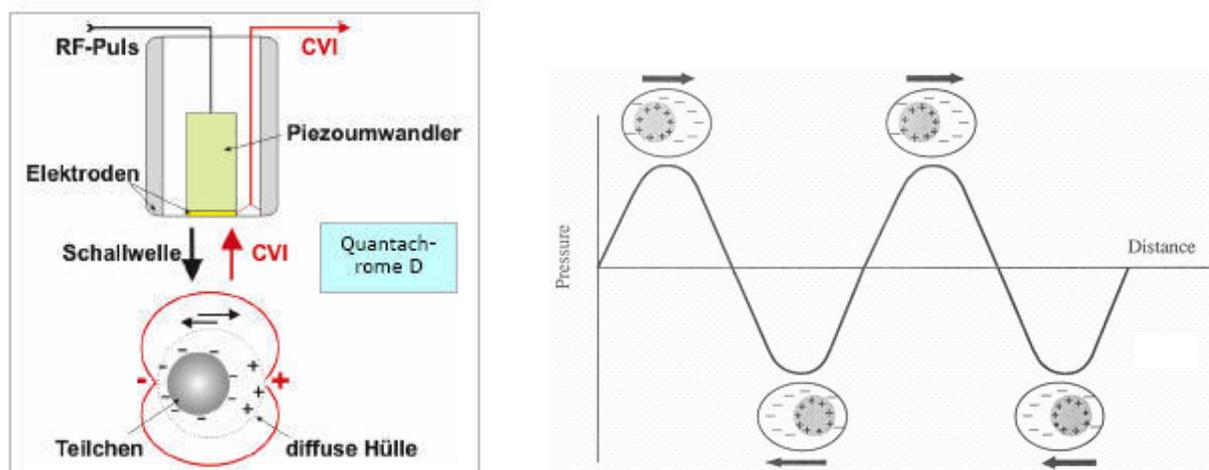


Abbildung 58: Elektroakustisches Messprinzip zur Bestimmung des Zetapotentials von Kolloidsuspensionen (links) und Ausbildung eines Dipols um die Partikel durch Einwirkung einer Ultraschallwelle [160]

4.5. Bestimmung der anionischen Ladungsmenge

Die Bestimmung der anionischen Ladungsmenge von Polymeren ist für die Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen Zusatzmitteln und z.B. deren Adsorptionsverhalten von entscheidender Bedeutung [161]. Für diese Arbeit wurde die anionische Ladungsmenge durch Titration mit einem kationischen Titer (Poly- diallyl- dimethylammoniumchlorid, kurz: Poly DADMAC) bestimmt. Das Erreichen des Äquivalenzpunkts wird durch Messung des Stömungspotentials festgestellt. Die zu titrierende Polymerlösung wird in einen Teflonzylinder gefüllt. Ein sich bewegender Kolben schert durch die verursachte Strömung die diffuse Schicht der an der Teflonwandung adsorbierten Polymermoleküle. Das daraus resultierende Potential wird mit zwei Elektroden abgegriffen (**Abbildung 59**). Die spezifische anionische Ladungsmenge des Polymeren kann nach **Gleichung 22** berechnet werden.

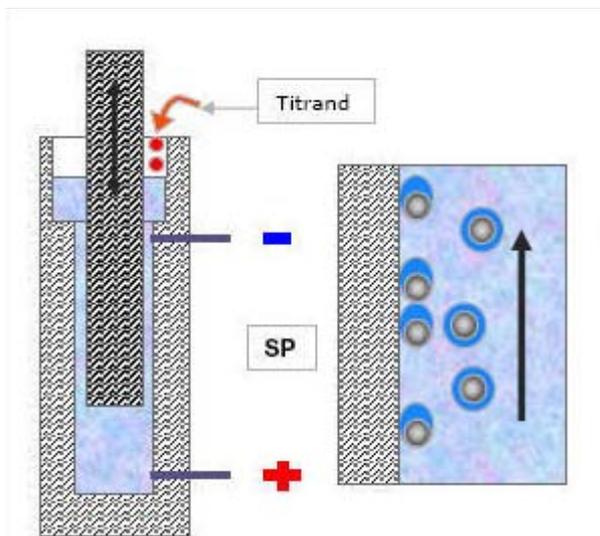


Abbildung 59: Messung des Strömungspotentials zur Bestimmung der anionischen Ladungsmenge eines Polymeren [162]

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

q = spezifische Ladungsmenge [Eq/g]

V = Volumen des verbrauchten

Titrationmittels [ml]

c = Konzentration des Titrationmittels [Eq/ml]

m = Feststoffgehalt des eingesetzten polymeren Fließmittels [g]

Gleichung 22: Berechnung der spezifischen Ladungsmenge

4.6. Gelpermeationschromatographie GPC

Zur Bestimmung der zahlen- und gewichtsmittleren Molmassen der in dieser Arbeit verwendeten polymeren Fließmittel wurde eine Gelpermeationschromatographie-Anlage (GPC) Model Waters Alliance 2695 mit Waters microstyragel Säulen (Porengrößen $10^5, 10^4, 10^3$ Å), kombiniert mit Brechungsindexdetektor (Model Waters 2414), statischem Lichtstreuendetektor (Wyatt Technology, Model Dawn EOS) sowie dynamischen Lichtstreuendetektor (Wyatt Technology, Model Quels) eingesetzt. Die Messungen wurden bei 25 °C in Wasser bei einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. In **Abbildung 60** ist die Auftrennung von Polymeren nach ihrer Molekülgröße mittels GPC schematisch dargestellt [163].

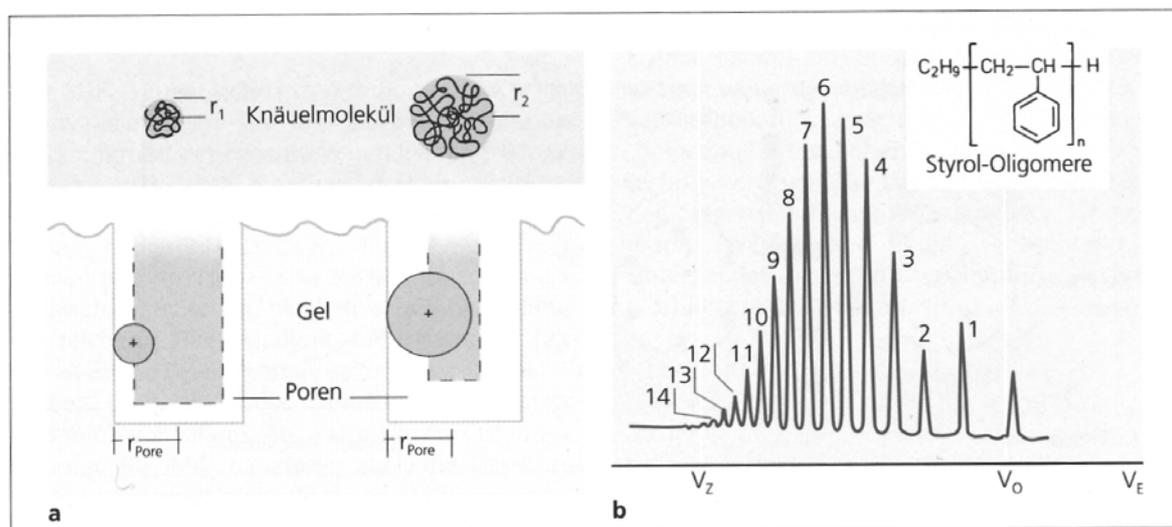


Abbildung 60: Trennprinzip bei der Gelpermeationschromatographie am Beispiel von Styrol Oligomeren [163]

Zur Bestimmung der Konformation gelöster Polymere wird der so genannte BURCHARD-Parameter (**Gleichung 23**) verwendet. Er ist durch das Verhältnis von Gyration- zu hydrodynamischem Radius definiert und kann durch Messung mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung erhalten werden. In **Tabelle 12** ist der Zusammenhang zwischen Polymerkonformation und BURCHARD-Parameter [164] wiedergegeben.

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

Gleichung 23: BURCHARD Parameter

ρ BURCHARD-Parameter

rg_z z-mittlerer Gyrationradius

R_h hydrodynamischer Radius

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

Tabelle 12: Zusammenhang zwischen BURCHARD-Parameter und Konformation eines gelösten Polymeren

Der Verzweigungsgrad eines Polymers kann mit Hilfe des Kontraktionsfaktors bestimmt werden. Er ist das Verhältnis der Gyrationradien des verzweigten und des unverzweigten Polymers (**Gleichung 24**). Ein kleiner Kontraktionsfaktor weist auf einen hohen Verzweigungsgrad des Polymers hin. Bei einem Kontraktionsfaktor $g_M = 1$ liegt ein unverzweigtes Polymer vor.

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

Gleichung 24: Ermittlung des Verzweigungsgrades eines Polymers aus dem Kontraktionsfaktor g_M

4.7. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung mineralischer Bindemittel [165] [166]. Ausserdem wurde die Struktur der Calciumkomplexe der Verzögerer mit dieser Methode untersucht. Im Folgenden sind deshalb kurz die theoretischen Grundlagen dieser analytischen Methode beschrieben.

Kristalle stellen für elektromagnetische Strahlung, deren Wellenlänge in der Grössenordnung der Netzebenenabstände eines Kristalls liegt, aufgrund ihres periodischen Aufbaus ein Beugungsgitter dar. Da die Netzebenenabstände in der Regel sehr klein sind, wird für solche Untersuchungen Röntgenstrahlung eingesetzt. Die benötigte Röntgenstrahlung wird dabei in einer Röntgenröhre erzeugt. Dabei werden von einer Glühkathode freie Elektronen emittiert und in einem elektrischen Feld (Spannung 20-50 kV) stark beschleunigt. Die Elektronen werden beim Auftreffen auf die Anode durch die positiv geladenen Atomrümpfe abgebremst, wobei elektromagnetische Strahlung emittiert wird (Röntgenbremsstrahlung). Bei ausreichender Energie können die auftreffenden Elektronen einzelne Elektronen aus den

inneren Atomschalen herauschlagen. Die so entstandene Lücke wird durch Elektronenübergänge aus höheren Schalen kompensiert, wobei eine für das Anodenmaterial charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben wird. In **Abbildung 61** ist das Spektrum einer Röntgenröhre (Anodenmaterial: Kupfer) dargestellt.

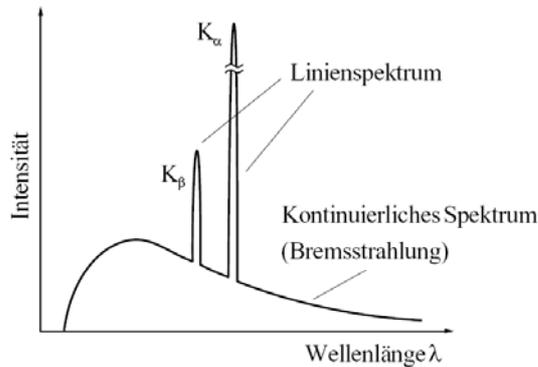


Abbildung 61: Röntgenspektrum von Kupfer [165]

Mittels eines Kristallfilters werden die unerwünschten Linien des Röntgenspektrums ausgeblendet und man erhält nahezu monochromatische Röntgenstrahlung (hauptsächlich K_{α} -Strahlung).

Treffen Röntgenstrahlen auf ein Atom, so werden die Elektronen in der Hülle des Atoms zu Schwingungen angeregt, wobei wiederum Röntgenstrahlen der gleichen Energie in irgendeine Richtung emittiert werden. Der Röntgenstrahl wird also gestreut. Die von den Atomen an den Punkten A und D benachbarter Netzebenen gestreuten Strahlen zeigen Interferenz (**Abbildung 62**). Falls der Gangunterschied des am Punkt D gestreuten Röntgenstrahls ein Vielfaches seiner Wellenlänge ist, so tritt konstruktive Interferenz auf. Die Wegdifferenz $BD + BC$ ist daher vom Netzebenenabstand d_{hkl} (h, k, l sind die sog. MILLER-Indices) und vom Glanzwinkel θ der einfallenden Röntgenstrahlung abhängig. In der BRAGG'schen Gleichung (**Gleichung 25**) wird der Zusammenhang zwischen Wegdifferenz der an den Netzebenen reflektierten Röntgenstrahlen und der Wellenlänge mathematisch beschrieben.

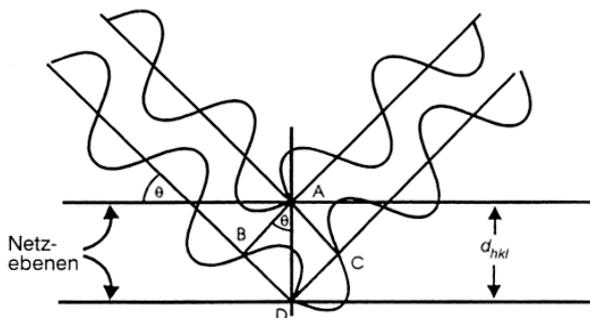


Abbildung 62: Illustration zur Herleitung der BRAGG'schen Gleichung [165]

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

Gleichung 25: BRAGG'sche Gleichung

Da in einer polykristallinen Pulverprobe die Orientierung der Kristallite statistisch verteilt ist, wird ein einfallender Röntgenstrahl in alle nach der BRAGG'schen Gleichung möglichen Winkel reflektiert. Das führt für jede Netzebenenschar zu einem Beugungsmaximum, deren Position bezüglich θ von den Kristallparametern und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängt. Mit Hilfe der MILLER'schen Indices (hkl) kann für jede im Kristall vorkommende Netzebenenschar bei bekannter Gitterkonstante a der Netzebenenabstand und daraus der Glanzwinkel θ berechnet werden. Für ein kubisches Gitter gilt z.B **Gleichung 26** :

$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

Gleichung 26: Berechnung des Netzebenenabstands mit Hilfe der Millerschen Indices für ein kubisches Gitter

Zur Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms wird der Detektor (GEIGER- MÜLLER- Zählrohr oder Szintillationszähler) um die Probe auf einer Kreisbahn bewegt (**Abbildung 63**). Dabei werden die jeweiligen Beugungskegel detektiert (**Abbildung 64**). Man erhält ein Pulverdiffraktogramm, welches die Positionen und Intensitäten der Reflexe in Abhängigkeit des Detektorwinkels 2θ angibt. Die so erhaltenen Reflexe sind charakteristisch für die jeweiligen kristallinen Substanzen.

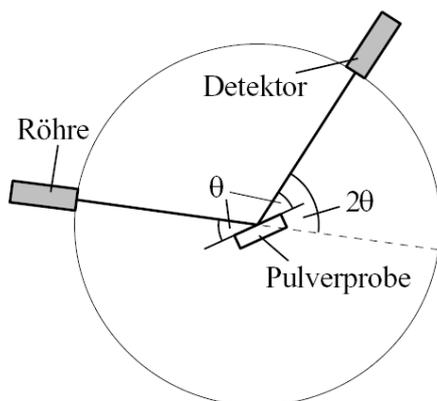


Abbildung 63: Schematischer Aufbau eines Diffraktometers [165]

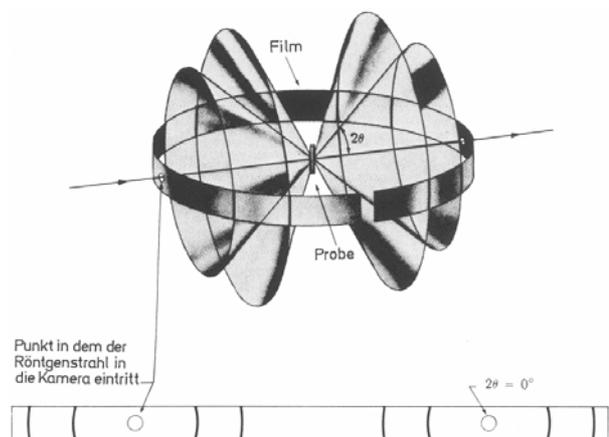


Abbildung 64: Entstehung von Beugungskegeln bei der Röntgendiffraktometrie [165]

4.8. Thermoanalyse

Die Thermoanalyse [163] stellt eine einfache Methode dar, um z.B. Rückschlüsse auf die Zusammensetzung (insbesondere Kristallwassergehalt) von Probensubstanzen zu bekommen. In dieser Arbeit wurde z.B. das synthetisierte Tricalciumdicitrat mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) und Thermogravimetrie untersucht. Dabei wird die Probe in einem definierten Temperaturprogramm erhitzt und die daraus resultierende Massenänderung aufgezeichnet. Die Massenänderungen können dabei physikalischer oder chemischer Natur sein. Man erkennt anhand einer TG- Kurve beispielsweise z.B., dass die vollständige Trocknung einer Probe zu einem stabilen Produkt führt. Treppenstufen im Kurvenverlauf deuten auf das Vorhandensein mehrerer stabiler Formen hin, während ein ungleichmässiger Verlauf auf eine thermisch instabile Verbindung hinweist. Die physiko-chemischen Grundlagen der Thermogravimetrie sind insbesondere die GIBB'sche Fundamentalgleichung sowie die CLAUSIUS- CLAPEYRON'sche Gleichung.

4.9. Kalorimetrie

Zur Messung des Wärmeflusses während der Hydratationsreaktion des ternären Bindemittelsystems wurde ein isothermes Wärmeflusskalorimeter der Firma TAM Air eingesetzt [167]. Das Gerät misst den von der eingesetzten Probe ausgehenden Wärmefluss bei einer konstanten Temperatur von 20°C. Die Temperaturschwankungen betragen 0,02 °C und der Messbereich kann wahlweise 60 oder 600 mW betragen. In jedem Probenkanal des Geräts befindet sich jeweils unter der zu messenden Probe und unter der Referenz ein Seebeckwärmefluss-Sensor (**Abbildung 65**). Die Wärmeabgabe der Probe geschieht zum überwiegenden Teil über den Sensor. Die Umsetzung des Wärmeflusses in eine messbare Spannung geschieht aufgrund des Seebeckeffekts. Der Seebeck-Effekt tritt dann auf, wenn zwei Metalle mit unterschiedlicher Elektronegativität miteinander in Kontakt kommen. Dabei tritt eine temperaturabhängige Kontaktspannung auf. Im Kalorimeter tritt diese Temperaturdifferenz zwischen dem jeweiligen Probenkanal und dem Referenzkanal auf. Die Spannungswerte können ausgewertet, in einen Wärmefluss umgerechnet und gegen die Messzeit aufgetragen werden. Der nach aussen wärmeisolierte Innenraum des Kalorimeters wird dabei mit einem grossen Peltierelement thermostatisiert.

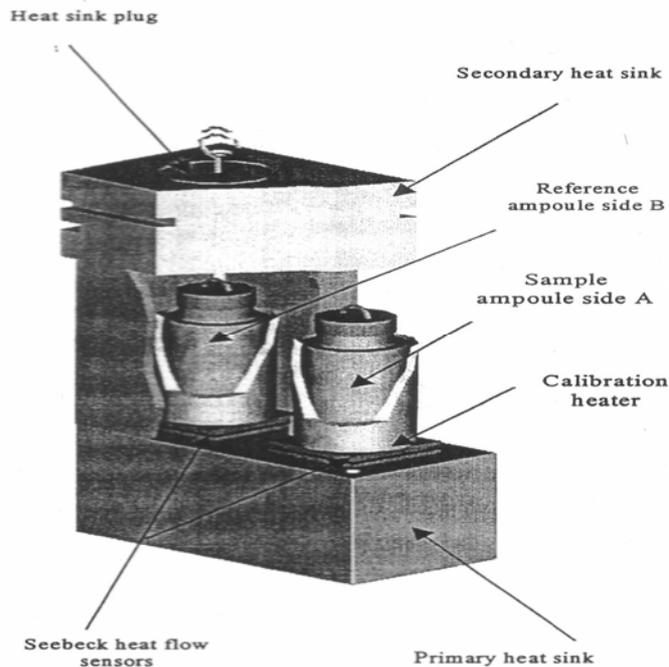


Abbildung 65: Schnitt durch den Probenkanal eines Wärmekalorimeters, der die Zwillingskonstruktion mit Proben- und Referenzkanal zeigt [167].

4.10. Proteinchromatographie mittels FPLC Technik

Proteine sind komplexe Biomoleküle, die während ihrer Isolierung zahlreichen veränderten Umgebungsbedingungen unterworfen sind [168]. Diese Änderungen, wie z.B. Zusatz chaotroper Reagenzien, Änderung des pH-Milieus, enzymatischer Abbau durch Proteasen etc. können zum Verlust des Proteins bzw. dessen biologischer Aktivität führen.

Die Isolierung/Aufreinigung von Proteinen gleicht daher immer einem Wettlauf mit der Zeit und man benötigt schnelle Verfahren mit hoher Ausbeute. Innerhalb der letzten 15 Jahre wurde jedoch eine Methode entwickelt, die es möglich macht, chromatographische Proteintrennungen im grossen Massstab durchzuführen. Diese Technik bezeichnet man als "Fast Protein Liquid Chromatography" (FPLC). Nur mit dieser Technik war es möglich, die einzelnen Caseinfraktionen in ausreichender Menge und Reinheit zu isolieren und somit für alle folgenden Untersuchungen zugänglich zu machen. Bei herkömmlichen chromatographischen Säulenmaterialien ist die Diffusion im Partikel des Säulenmaterials von immanenter Bedeutung für die dynamische Kapazität und Auflösung der Säule. Da Proteine bis zu 30-mal langsamer als kleine Moleküle diffundieren, resultiert bei porösen chromatographischen Partikeln und hohen Flussraten eine deutliche Bandenverbreiterung bzw. geringere Auflösung, sowie eine geringere dynamische Säulenkapazität. Für effiziente Säulenmaterialien gilt, dass die Diffusionsstrecke in den Partikeln möglichst klein ist. Eine schnelle Auftrennung erfordert

daher eine Methode, die mit geringer Diffusionszeit oder, noch besser, ohne Diffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt auskommt. Inzwischen gibt es verschiedene unterschiedliche Lösungsansätze, die in **Abbildung 66** zusammengefasst sind.

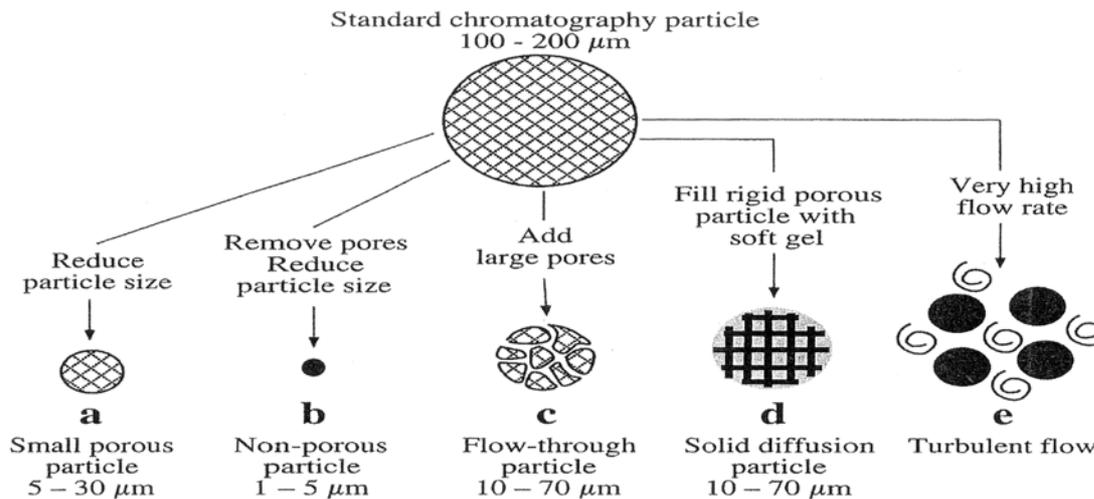


Abbildung 66: Aufbau verschiedener Säulenmaterialien für die FPLC- Technik [168]

Durch die Einführung nicht porösen Säulenmaterials kann die Geschwindigkeit der chromatographischen Auftrennung rapide gesteigert werden. Das Problem der langsamen Diffusion der Proteine in das Partikelinnere existiert dann nicht mehr. Der Nachteil von nichtporösen Säulenmaterialien ist die geringere Kapazität, da im Gegensatz zu den porösen Medien nur die äussere Oberfläche zur Proteinbindung zur Verfügung steht. Am Anfang der Entwicklung nicht poröser Chromatographiemedien Ende der 1960iger Jahre wurden Glaspartikel mit derivatisierter Oberfläche in einem Grössenbereich zwischen 50 und 100 μm eingesetzt. Etwa 20 Jahre später wurden Partikel mit Durchmessern zwischen 1 und 10 μm verwendet, um die Kapazität aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche zu steigern (**Abbildung 67**). Inzwischen bestehen die Partikel in der Regel aus mechanisch und chemisch sehr stabilen Divinylbenzol/ Styrol- Copolymerisaten derivatisierter Oberfläche. Eine neuere Entwicklung kombiniert die Vorteile von porösen und nicht porösen Chromatographiemedien. Es handelt sich dabei um poröse Partikel mit einer bimodalen Porengrössenverteilung, welche aufgrund von grossen Transportporen und kleineren Diffusionsporen zustande kommt. Der Vorteil dieser Partikel liegt darin, dass der Stofftransport über die grösseren Transportporen ins Innere der Partikel sehr rasch erfolgt, wohingegen der langsame Transport in den Diffusionsporen nur über kurze Entfernungen erfolgen muss. Das Resultat ist ein Chromatographiemedium, welches einen sehr niedrigen Strömungswiderstand und zugleich hervorragende Effizienz erreicht. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Trägermaterial nach

diesem Konzept verwendet. Es handelt sich um nahezu monodisperse Divinylbenzol/Styrol-Copolymerisate (Partikelgrösse 30µm). Die Oberfläche dieser Polymer-Beads ist über lange hydrophile Spacer mit quaternären Ammoniumverbindungen als Anionenaustauscher derivatisiert.

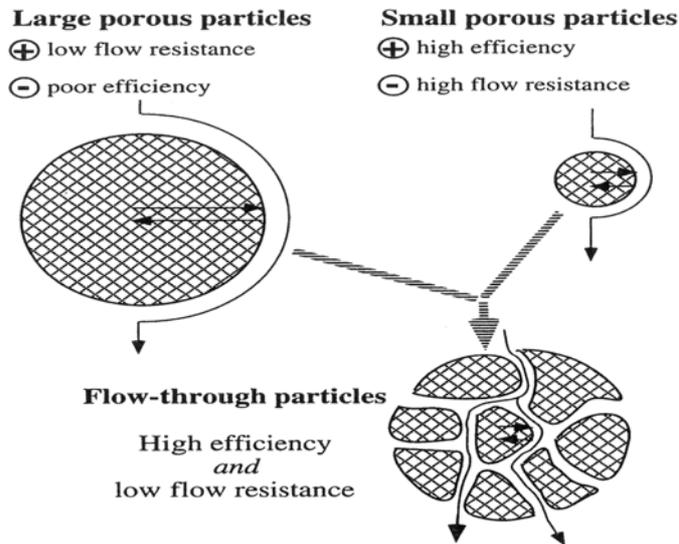


Abbildung 67: Schematische Darstellung der Eigenschaften von Säulenmaterial mit bimodaler Porengrößenverteilung in der FPLC- Technik [168].

4.11. Ionenaustauschchromatographie

Die Wasserlöslichkeit von Proteinen wird zum grossen Teil durch die auf der Proteinoberfläche vorhandenen geladenen Gruppen bestimmt [169]. Beim physiologischen pH- Wert des Proteins sind sowohl positiv als auch negativ geladene Gruppen vorhanden. Da sich Proteine in ihrer Aminosäuresequenz unterscheiden, ist die Nettoladung eines Proteins beim physiologischen pH- Wert von der Balance zwischen positiv und negativ geladenen Gruppen, bzw. dem isoelektrischen Punkt abhängig. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Caseinen handelt es sich um überwiegend anionische Proteine.

Die Ionenaustauschchromatographie trennt Proteine aufgrund ihrer relativen Ladungsstärke, die von schwach bis stark anionisch reichen kann. Das Grundprinzip bei der Ionenaustauschchromatographie ist der freie Austausch von geladenen (Molekül-)ionen mit gleichnamig geladenen Ionen. Dabei ist die Masse der Ionen irrelevant. Dadurch ist es möglich, grosse Molekülionen, wie Proteine, gegen z.B. Chloridionen auszutauschen. Dieser Prozess wird dazu verwendet, um die an das Säulenmaterial gebundenen Proteine mittels Chloridionen zu eluieren. Dabei wird in der Regel das in **Abbildung 68** dargestellte Elutionsprofil verwendet [170]. In einem ersten Schritt wird dabei das Säulenmaterial mit dem jeweiligen Puffersystem äquilibriert. Dann erfolgt der Probenauftrag auf das Säulenmaterial. Schwach gebundene Proteine werden noch vor Beginn des Gradienten eluiert. Die eigentliche Trennung der

Proteine erfolgt dann durch das Durchlaufen eines Chloridgradienten, der die Proteine in Abhängigkeit von ihrer Nettoladung unterschiedlich schnell vom Säulenmaterial eluiert. Nach dem Gradienten folgt üblicherweise ein Waschschrift mit 100% des chloridhaltigen Puffers, um auf dem Säulenmaterial noch gebundene Proteine möglichst vollständig abzulösen. Im letzten Schritt erfolgt die Reäquilibration des Säulenmaterials zu den Ausgangsbedingungen.

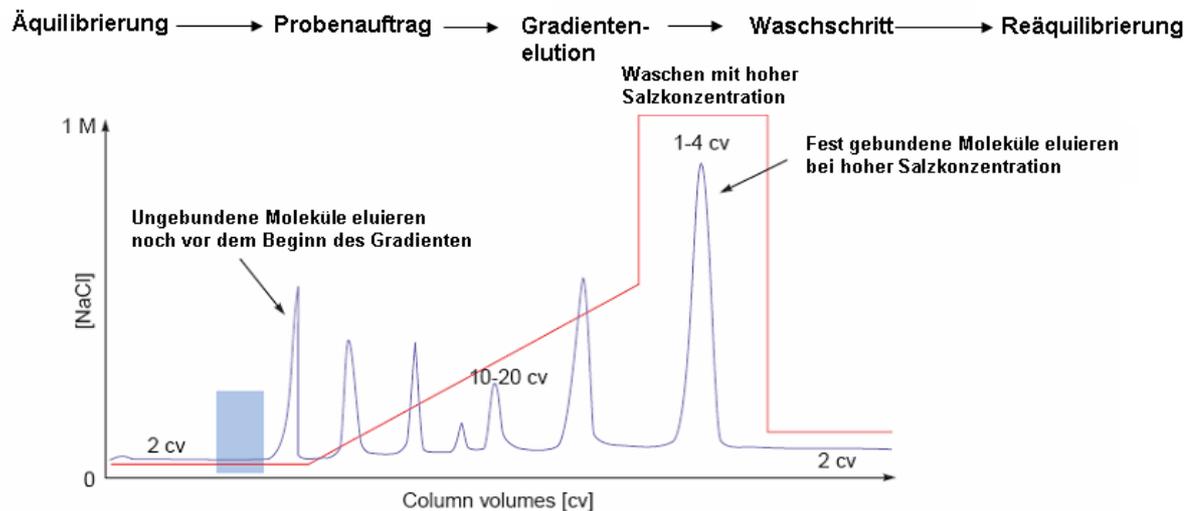


Abbildung 68: Typisches Elutionsprofil einer Proteintrennung mittels Ionenaustauschchromatographie [170]

4.11.1. Tangentialfluss oder Cross-Flow-Filtration

Die nach der Auftrennung mittels FPLC-Technik erhaltenen Proteinfractionen sind sehr schwach konzentriert. Sie enthalten aufgrund der Probenpräparation und des verwendeten Laufmittels bzw. Eluenten eine hohe Salzfracht und andere niedermolekulare Substanzen [171] [172]. Insbesondere das in dieser Arbeit verwendete chaotrophe Agens Harnstoff kann Proteine relativ schnell durch Carbamoylierung abbauen. Deshalb müssen die erhaltenen Proteinfractionen unmittelbar nach dem Chromatographieschritt aufkonzentriert und entsalzt werden, was sich am besten und schonendsten mit der Tangential- Fluss- Filtration durchführen lässt. Dabei wird -im Gegensatz zu einer konventionellen Filtration- die zu filtrierende Lösung rezykliert und tangential über eine semipermeable Membran mit definiertem Porendurchmesser geleitet (**Abbildung 69**).

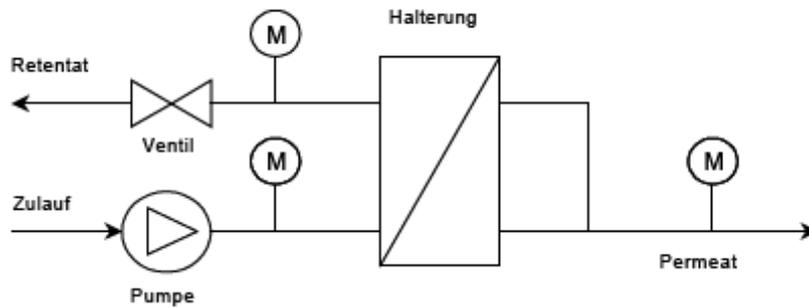


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Cross- Flow- Filtration zur Aufkonzentration und Entsalzung von Proteinlösungen. **M:** Druckmess- Ventil [171]

Der Porendurchmesser ist so gewählt, dass kleine Moleküle die Membran ungehindert passieren können, während grosse im Retentat zurückgehalten werden. Die Porengröße wird durch den sogenannten MWCO- Wert (Molecular Weight Cut Off) charakterisiert, der das Molekulargewicht angibt, bei dem 90% der Proteine zurückgehalten werden. Der Tangentialfluss erzeugt Turbulenzen an der Membranoberfläche und minimiert auf diese Weise die Konzentrationspolarisation.

Während der Filtration wird das Retentat kontinuierlich rezykliert, wobei das Lösungsmittel und die niedermolekularen Bestandteile langsam ins Permeat übergehen. Dadurch ergibt sich eine Aufkonzentrierung der Proteine. Gleichzeitig sinkt die Salzfracht im Retentat. Die so aufkonzentrierte und teilweise entsalzte Proteinlösung wird in einem zweiten Schritt mit dem siebenfachen Volumen an Reinstwasser diafiltriert, was zu einem annähernd salzfreien Retentat führt. Der Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit, grosse Volumina an sehr verdünnten Proteinlösungen in relativ kurzer Zeit aufkonzentrieren und entsalzen zu können.

4.12. Isoelektrische Fokussierung von Proteinen (IEF)

Zur Bestimmung der Reinheit, der in dieser Arbeit mittels FPLC- Technik gewonnenen Caseinfraktionen bietet sich die so genannte isoelektrische Fokussierung an [173][174]. Bei dieser Methode werden Proteine aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladung voneinander getrennt. In dieser Arbeit wurden dazu handelsübliche reduzierende Harnstoffgele verwendet. Sie müssen vor der eigentlichen isoelektrischen Fokussierung rehydratisiert werden. Diese Gele bestehen aus Poylacrylamid und enthalten ein Gemisch aus synthetisch hergestellten, amphoteren Polyaminocarbonsäurederivaten, die sich anhand ihres isoelektrischen Punkts unterscheiden. Bei der Herstellung des Gels werden diese so genannten Trägerampholyte durch Anlegen eines elektrischen Feldes entsprechend ihres isoelektrischen Punkts ausgerichtet. Das

Resultat ist ein Gel mit einem pH- Gradienten, wobei an der Kathode der höchste und an der Anode der niedrigste pH- Wert vorliegen. Die Proteinprobe wird in der Mitte des Gels aufgetragen und anschliessend ein elektrisches Feld angelegt. Da es sich bei den zu trennenden Proteinen ebenfalls um Zwitterionen handelt, deren isoelektrischer Punkt vom pH- Wert abhängig ist, wandern sie solange in Richtung Anode oder Kathode, bis ihre Nettoladung gleich Null ist (**Abbildung 70**).

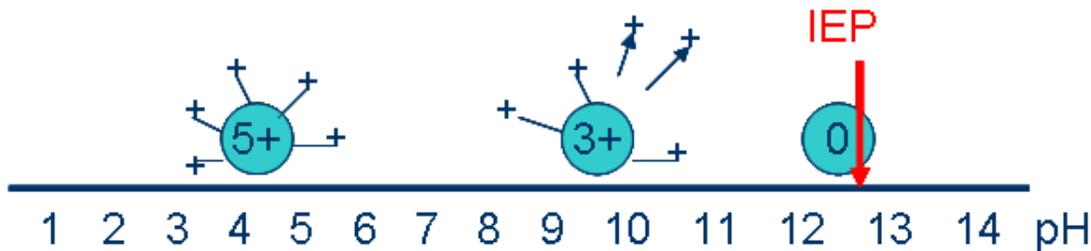


Abbildung 70: Abhängigkeit der Proteinladung vom pH- Wert; am isoelektrischen Punkt (IEP) ist die Nettoladung 0 [175]

Am isoelektrischen Punkt kann aufgrund von Diffusionsvorgängen eine weitere Bewegung der Proteine stattfinden. Aufgrund des dort veränderten pH- Bereichs wird das Protein erneut elektrisch geladen und bewegt sich zu der Stelle zurück, an der es seinen isoelektrischen Punkt erreicht hat (**Abbildung 71**). Dieser Vorgang wird als Fokussierung bezeichnet. Je nach den zu trennenden Proteinproben werden Gele mit verschiedenen pH- Gradienten und Puffermedien verwendet. Während der Elektrophorese muss das Gel aufgrund der durch den Ohmschen Widerstand verursachten Erwärmung ausreichend gekühlt werden.

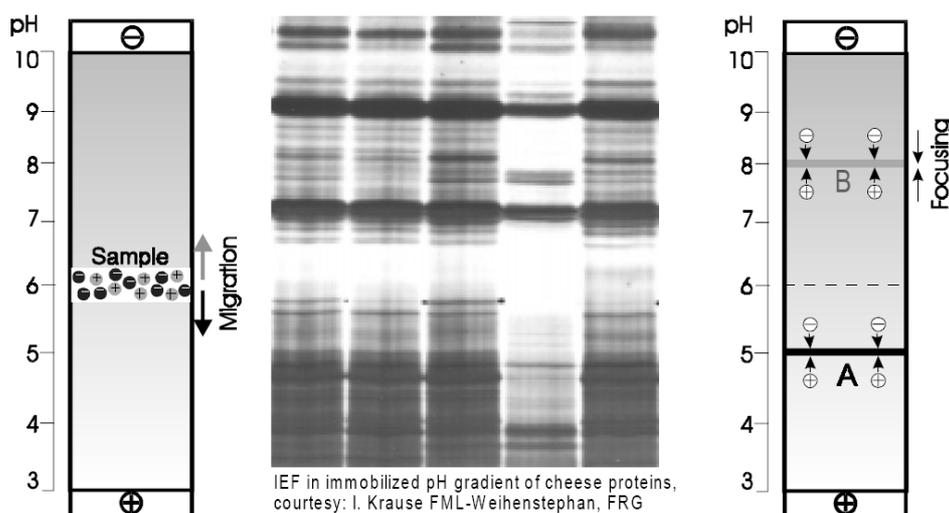


Abbildung 71: Schematische Darstellung zur isoelektrischen Fokussierung von Proteinen. Die Proteine migrieren bis zum jeweiligen isoelektrischen Punkt. Durch Fokussierung werden scharfe Proteinbanden erreicht (Mitte) [174]

Nach der isoelektrischen Fokussierung werden die Proteine durch Waschen mit Trichloressigsäure fixiert und anschliessend entweder mit Coomassie- Brilliant- Blau (**Abbildung 72**) oder Silbernitrat eingefärbt. Durch Vergleich mit parallel gelaufenen Proteinstandards kann die Reinheit der Probe beurteilt werden.

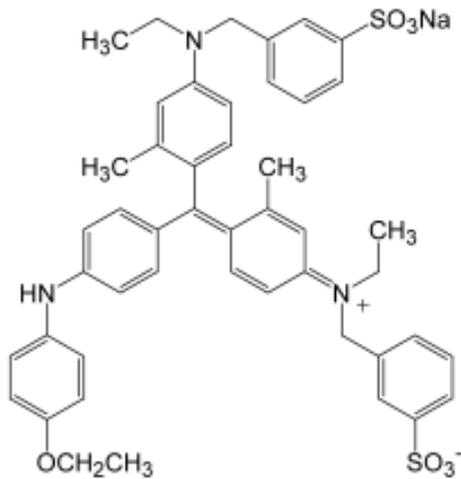


Abbildung 72: Chemische Struktur von Coomassie- Brilliant- Blau zum Anfärben der Proteinbanden

5. Physikochemische Grundlagen bauchemischer Stoffsysteme

5.1. Elektrische Doppelschicht und Oberflächenladung von Kolloidpartikeln

Voraussetzung für die Adsorption anionischer Zusatzmittel ist die Ausbildung einer positiven Oberflächenladung auf den Bindemittelpartikeln bzw. Hydratphasen [176]. Das Zetapotential ist eine Messmethode, mit der die Oberflächenladung indirekt und näherungsweise bestimmt werden kann. Sie ermöglicht eine Aussage über die Stabilität von Bindemitteldispersionen. Generell gilt, dass ein vom Betrag her grösseres Zetapotential eine stabilere Dispersion bedeutet. Im Folgenden werden die physikochemischen Modelle zur Beschreibung der Grenzfläche fest/flüssig und die Messprinzipien zur Bestimmung des Zetapotentials beschrieben.

5.1.1. Die elektrochemische Doppelschicht

Partikel in wässrigen Systemen tragen fast immer eine elektrische Ladung [158]. Diese Ladung kommt dadurch zustande, dass Verbindungen an der Partikeloberfläche dissoziieren oder bestimmte Ionen an der Partikeloberfläche adsorbieren (**Abbildung 73**). Die elektrische Ladung ist aus diesen Gründen fast immer an der Oberfläche des Partikels zu finden und nicht im Teilcheninneren. Die Oberflächenladung wird durch eine entsprechende Anzahl an Gegenionen im umgebenden Fluid ausgeglichen. Die Gesamtladung nach aussen ist beim System fest-flüssig aufgrund der Ladungsneutralität null.

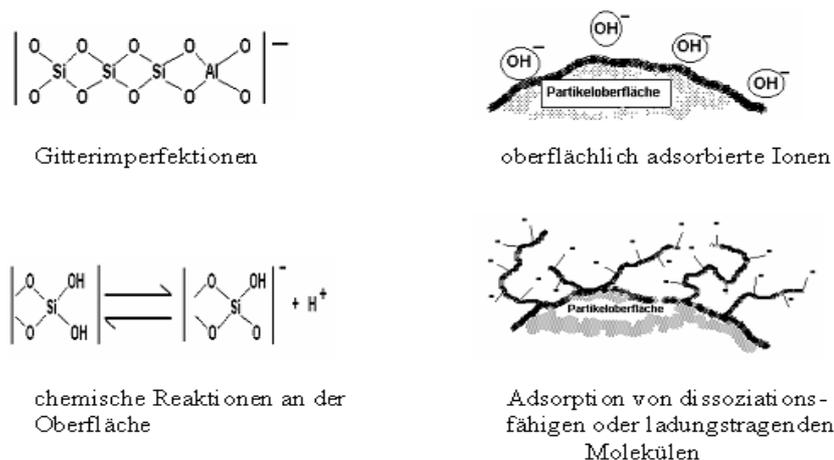


Abbildung 73: Beispiele für die Entstehung von Oberflächenladung auf Kolloidpartikeln [177]

Das einfachste System zur Beschreibung des Potentialverlaufs an Fest-Flüssig-Grenzflächen ist ein in elektrolytfreiem Wasser dispergiertes Partikel mit dissoziationsfähigen Gruppen an der Oberfläche. Bei protonenabgebenden Gruppen, wie z.B. Carboxylgruppen, bildet sich eine negative Oberflächenladung aus. Inzwischen gibt es mehrere Modelle zur Beschreibung des Potentialverlaufs bzw. des Schichtenaufbaus an der Phasengrenze fest-flüssig. Sie ermöglichen inzwischen auch die Erklärung der sehr komplexen Oberflächenphänomene in konzentrierten Partikelsuspensionen mit hohem Elektrolytgehalt und dynamischer Zusammensetzung, wie sie in Baustoffsystemen sehr häufig vorkommen.

5.1.1.1. Modell nach HELMHOLTZ

Dieses Modell geht von der Kompensation der Partikelladung durch eine Schicht aus Gegenionen aus [178]. Die Partikel besitzen auf ihrer Oberfläche eine starre elektrochemische Doppelschicht, die in ihrem Aufbau einem Plattenkondensator gleicht, bei dem sich zwei entgegengesetzt geladene Schichten an der Phasengrenzfläche gegenüberstehen (**Abbildung 74**). Bei diesem Modell handelt es sich um eine stark vereinfachte Darstellung der Verhältnisse. Aufgrund der thermischen Bewegung in realen Systemen ist die Vorstellung einer starren Doppelschicht nicht vertretbar. Vielmehr wird sich aufgrund der statistischen Verteilung der umgebenden Gegenionen eine diffuse Ionenwolke ausbilden. Der Vorteil dieses frühen Modells liegt in der einfachen mathematischen Beschreibung der Ionenverteilung (**Gleichung 27**).

$$c_+ - c_- = c_0 \left[\exp\left(\frac{-e\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{+e\psi}{kT}\right) \right]$$

Gleichung 27: Boltzmannverteilung der Ionenkonzentration in der Helmholtz- Schicht

- c+/c- Ionenkonzentration
- k Boltzmannkonstante
- T absolute Temperatur
- ψ elektrisches Potential

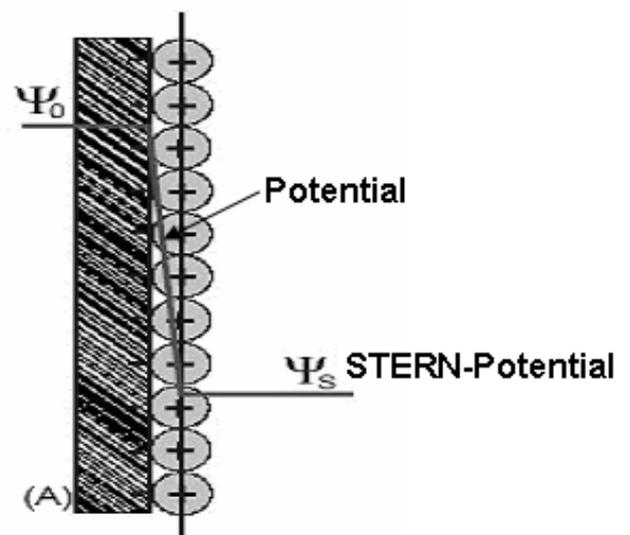


Abbildung 74: Potentialverlauf innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht auf der Oberfläche eines Kolloidpartikels nach HELMHOLTZ [158]

5.1.1.2. Modell nach Gouy und Chapman

GOUY und CHAPMAN haben voneinander unabhängig das Modell der diffusen Ionenschicht entwickelt (**Abbildung 75**) [179] [180]. Es stellt eine gute Näherung für elektrolytfreies Wasser dar; es ist jedoch für hohe Elektrolytkonzentrationen nicht zutreffend und berücksichtigt keine Ionenradien. Die mathematische Beschreibung des Modells basiert auf der Poissongleichung (**Gleichung 28**) und der Boltzmannverteilung (**Gleichung 29**).

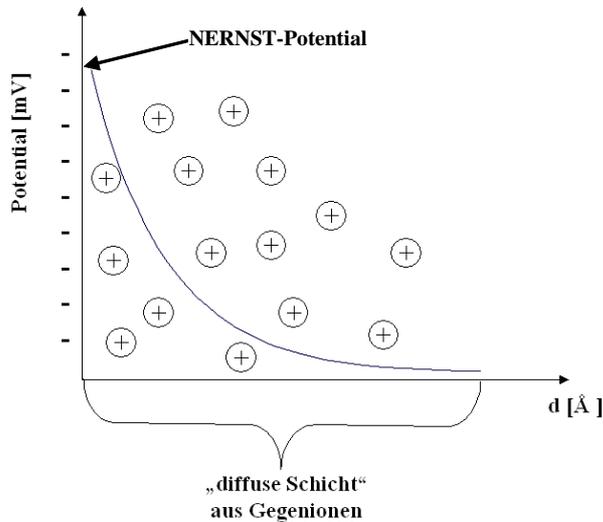


Abbildung 75: Potentialverlauf in der diffusen Schicht [158]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon}$$

Gleichung 28: Poissongleichung

- ρ Raumladungsdichte
- ψ elektrisches Potential
- ε Dielektrizitätskonstante

$$n_+ = n_{+0} e^{\frac{v_+e\psi}{kT}}$$

$$n_- = n_{-0} e^{\frac{v_-e\psi}{kT}}$$

Gleichung 29: BOLTZMANN Verteilung für Kation/Anion Konzentrationen in der diffusen Schicht.

- $n_{+(-)}$ Konzentration der Ionen in der diffusen Schicht
- $n_{+(-)0}$ Konzentration der Ionen im umgebenden Medium
- $v_{+(-)}$ Wertigkeit der Ionen
- k BOLTZMANN Konstante
- e Elementarladung
- T absolute Temperatur

5.1.1.3. Modell nach STERN

Bei diesem Modell wird die Theorie einer starren Doppelschicht (HELMHOLTZ) mit der diffusen Doppelschicht (GUY- CHAPMAN) kombiniert [158]. Zusätzlich dazu wird der Raumbedarf der Ionen mitberücksichtigt. In **Abbildung 76** ist schematisch das Modell von STERN für Partikel mit negativer Oberflächenladung dargestellt. An der negativ geladenen Oberfläche adsorbieren Anionen und bilden die innere HELMHOLTZ-Schicht. Ihre Bindung erfolgt über kurzreichende Van der Waals- Kräfte, welche die elektrostatische Abstossung überwiegen. Da Anionen keine oder im Vergleich zu Kationen wesentlich kleinere Hydrathüllen haben, ist eine für die Ausbildung von Van der Waals- Bindungen mit der Partikeloberfläche nötige räumliche Annäherung möglich. Im Gegensatz dazu ist eine ausreichende Annäherung von Kationen an die Partikeloberfläche aufgrund ihrer meist sehr grossen Hydrathülle nicht möglich. Die innere Helmholtzschicht besteht also aus stark fixierten, dehydratisierten Anionen.

Auf die innere HELMHOLTZ-Schicht folgt eine Monoschicht aus ebenfalls relativ stark fixierten Kationen. Im Gegensatz zu den Anionen streifen die Kationen ihre Hydrathülle nicht ab. Aufgrund des grösseren Abstands zur Partikeloberfläche erfolgt die Bindung daher überwiegend durch elektrostatische Anziehung. Diese auch als äussere HELMHOLTZ-Schicht bezeichnete zweite Schicht besteht also überwiegend aus hydratisierten, stark fixierten Kationen und bildet zusammen mit der inneren HELMHOLTZ-Schicht die sogenannte STERN-Schicht oder STERN'sche Doppelschicht. Sie weist eine Dicke von einigen Angström auf.

Wichtig für den weiteren Potentialverlauf beim STERN'schen Modell ist die Tatsache, dass Kationen mit ihrer voluminösen Hydrathülle einen wesentlich höheren Raumbedarf als Anionen haben. Das führt dazu, dass die zur Kompensation der negativen Ladung der inneren HELMHOLTZ-Schicht nötige Anzahl an adsorbierten Kationen nicht erreicht wird. Somit bildet sich eine diffuse Ionenwolke um das Partikel aus. Die restlichen, zur Kompensation der negativen Ladung erforderlichen Gegenionen sind nicht fixiert und unterliegen der Diffusion. Die auf die Gegenionen wirkende elektrostatische Anziehung und der daraus resultierende Potentialverlauf gehen aufgrund des Coulombgesetzes asymptotisch gegen Null. In **Abbildung 76** ist der Potentialverlauf nach dem STERN- Modell, ausgehend von einem negativ geladenen Partikel dargestellt. Innerhalb der STERN-Schicht verläuft das Potential linear. In der ersten HELMHOLTZ-Schicht wird es aufgrund adsorbierter Anionen negativer. Die äussere HELMHOLTZ-Schicht bedingt aufgrund von adsorbierten Gegenionen einen Potentialabfall. In der diffusen Ionenschicht nimmt das Potential exponentiell ab. Die Dicke

der diffusen Schicht entspricht dem reziproken Wert des DEBYE-HÜCKEL-Parameters ($1/\kappa$), der nach **Gleichung 30** berechnet werden kann:

$$\kappa = (8\pi e^2 N_A / 1000 \epsilon k T)^{1/2} I^{1/2}$$

Gleichung 30: Berechnung des Debye Hückel Parameters

κ DEBYE-HÜCKEL-Parameter

e Elementarladung

N_A Avogadrozahl

ϵ Dielektrizitätskonstante

k Boltzmannkonstante

T absolute Temperatur (K)

I Ionenstärke

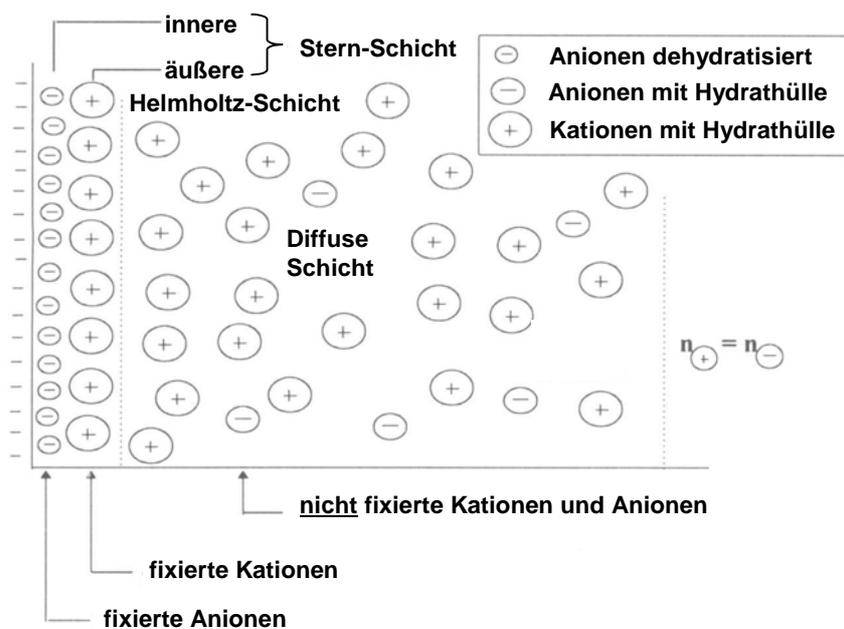


Abbildung 76: Aufbau und Potentialverlauf der elektrochemischen Doppelschicht um ein Kolloidteilchen nach STERN [177]

5.1.1.4. Modell nach BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER

Dieses Modell (**Abbildung 77**) ist eine weitere Anpassung des Modells der elektrischen Doppelschicht an reale Begebenheiten. Wesentliche Verbesserung im Vergleich zu den Vorgängermodellen ist die Berücksichtigung von Wassermolekülen in der Doppelschicht. Prinzipiell gleicht der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht dem Modell von STERN. In der inneren Helmholtzschicht werden nach diesem Modell jedoch zusätzlich zu den über

VAN DER WAALS- Bindungen fixierten Anionen orientierte Wasserdipole eingelagert. In der äusseren HELMHOLTZ-Schicht befinden sich zusätzlich zu den Gegenionen (etwas weniger) ausgerichtete Wasserdipole. Die Beschreibung der diffusen Schicht ist analog zum STERN'schen Modell.

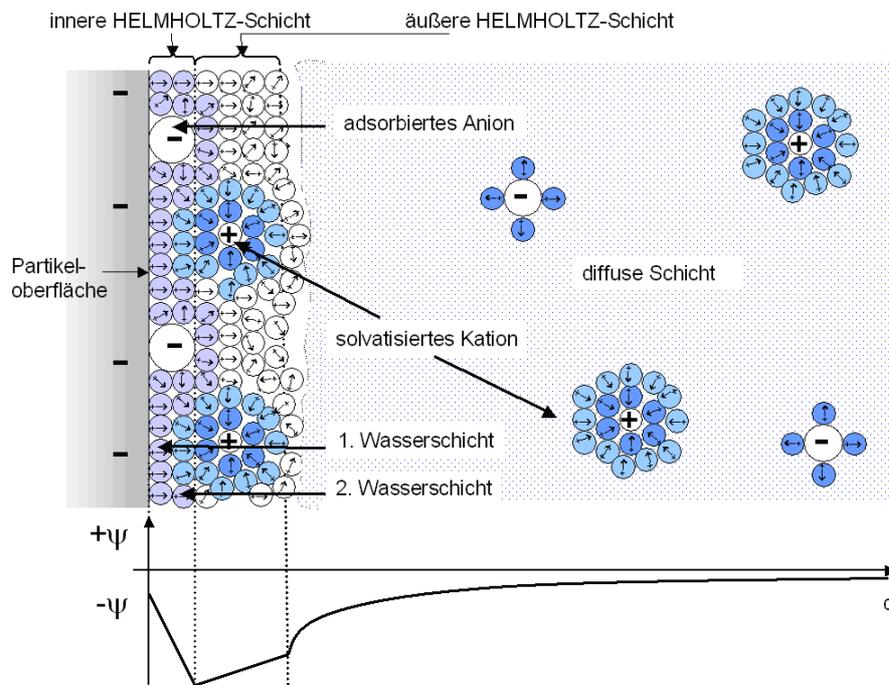


Abbildung 77: Aufbau und Potentialverlauf der elektrochemischen Doppelschicht um ein Kolloidteilchen nach BOCKRIS, DEVANATHAN und MÜLLER [37]

5.1.2. Zeta-Potential

Das Zetapotential ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der thermodynamischen Stabilität von Kolloidsuspensionen, die in Baustoffsystemen sehr häufig vorliegen. In **Abbildung 76** ist der Potentialverlauf um ein Kolloidteilchen mit Oberflächenladung dargestellt. Aufgrund der Diffusionsbewegung des Teilchens kommt es zum Abstreifen eines Teils der beweglichen Ionen in der diffusen Schicht. Durch die dann fehlende Kompensation der negativen Ladung auf der Teilchenoberfläche ist das Teilchen nach aussen nicht mehr neutral. Es entsteht eine Potentialdifferenz zwischen der in **Abbildung 76** dargestellten Scherebene S, an der das Zeta-Potential gemessen wird, und dem Ende der diffusen Schicht. Die genaue Position der Scherebene ist nicht genau bekannt. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sie sich nicht sehr weit entfernt von der äusseren Helmholtzschicht befindet. HUNTER und ALEXANDER [181] haben die Scherebene im Abstand von 1 nm von einer Kaolinoberfläche bestimmt und VAN OLPHEN [182] gibt für die Stärke der Sternschicht bei Tonmineralien 0,5 nm an. Furlong [183] nimmt für den Abstand zwischen Scherebene und

Sternschicht einen Wert von 0,5 nm an. Es bleibt festzuhalten, dass sich das Zeta-Potential ζ vom STERN-Potential φ unterscheidet. Auch die häufig anzutreffende Gleichsetzung mit dem Potential an der Partikeloberfläche ist nicht zutreffend.

Für den Wert des Zetapotentials ist dessen Abhängigkeit von der Elektrolytart und -konzentration in der Suspension von grosser Bedeutung. Befindet sich ein Partikel in stark verdünnten Elektrolytlösungen, so ist die Konzentration von Gegenionen zur Ladungskompensation des STERN-Potentials gering. Die diffuse Schicht hat eine sehr grosse Dicke. Eine hohe Elektrolytkonzentration bewirkt hingegen, dass das STERN-Potential schon in sehr kurzem Abstand neutralisiert wird. Die diffuse Schicht wird daher wesentlich dünner. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Kompression der diffusen Schicht bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration [158].

Neben der Elektrolytkonzentration beeinflusst auch die Wertigkeit der Gegenionen die Stärke der diffusen Ionenschicht. So wird die Dicke $1/\kappa$ deutlich verringert, wenn die Wertigkeit der Gegenionen steigt und umgekehrt. Die Stärke der diffusen Schicht hat ihrerseits nun wieder einen erheblichen Einfluss auf das Zeta-Potential. In **Abbildung 78** ist der Potentialverlauf für verschiedene Elektrolytkonzentrationen dargestellt. Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen ist die diffuse Schicht sehr dick. Das Potential geht sehr langsam gegen Null. Das gemessene Zetapotential ist also in etwa identisch mit dem STERN-Potential. Je höher die Elektrolytkonzentration wird, desto schneller und steiler fällt das Potential der diffusen Schicht ab. Daraus ergeben sich signifikante Unterschiede beim gemessenen Zetapotential.

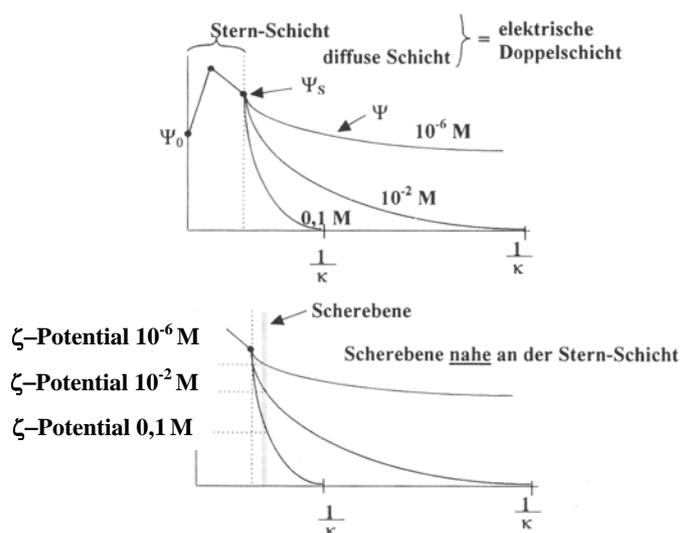


Abbildung 78: Potentialverlauf und die daraus resultierende Schichtdicke $1/\kappa$ in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration (0,1-0,6 M). Nur bei sehr niedrigen Elektrolytkonzentration ist das Sternpotential gleich dem gemessenen Zetapotential [158]

in das umgebende Medium ragen. Es handelt sich dabei um räumlich sehr anspruchsvolle Reste bzw. Polymerketten, die bei der Annäherung zweier dispergierter Partikel einen Anstieg der Gibbsschen freien Enthalpie verursachen und somit zu einer Repulsion der Partikel führen. Aufgrund von Zetapotentialmessungen konnte der sterische Effekt bei polycarboxyltbasieren Fliessmitteln nachgewiesen werden. Die mathematische Beschreibung dieses Effekts kann mit dem von Ottewill und Walker [188] eingeführten Potential für den sterischen Effekt V_S (**Gleichung 31**) erfolgen. Das resultierende Gesamtpotential V_T ergibt sich dann nach Gleichung 32.

$$V_s = \left(\frac{4 \pi C_a^2 kT}{3 V_1 \rho^2} \right) (\psi_1 - \chi_1) \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right)$$

- C_a Konzentration des Tensids in der adsorbierten Schicht
- V_1 molekulares Volumen der Solventmoleküle
- ρ_2 Dichte der adsorbierten Substanz
- ψ_1 Entropieparameter
- χ_1 Tensid- Solvent Wechselwirkungsparameter

Gleichung 31: Energiepotential der sterischen Repulsion

$$V_T = V_s + V_R + V_A$$

- V_s sterisches Potential
- V_R abstossendes Potential
- V_A anziehendes Potential

Gleichung 32: Resultierendes Gesamtpotential bei der sterischen Repulsion [187]

Die sterische Stabilisierung hat zahlreiche Vorteile gegenüber der elektrostatischen Stabilisierung. Im Gegensatz zur elektrostatischen Stabilisierung ist die sterische Stabilisierung unempfindlich gegenüber der Elektrolytkonzentration des umgebenden Mediums. Sie kann sowohl in wässrigen als auch nichtwässrigen Systemen mit stark variierendem Feststoffgehalt zum Einsatz kommen.

5.2.3. Verarmungsstabilisierung

Bei der Verarmungsstabilisierung (**Abbildung 79iii**) liegt im Gegensatz zur elektrostatischen und sterischen Stabilisierung ein nicht adsorptiver Mechanismus zugrunde. Bei der Annäherung zweier Partikel in einer Dispersion werden Tensidmoleküle zwischen den Partikeln in das umgebende Medium gedrängt. Es kommt zu einem Anstieg der Gibbsschen freien Enthalpie. Die Verarmungsstabilisierung tritt bei Polymeren auf, die im Solvent löslich sind und keine zur Adsorption nötigen Ankergruppen besitzen.

5.3. Adsorption von Fließmitteln

Bei der Adsorption handelt es sich um einen Vorgang, bei dem Substanzen an der Oberfläche oder in Zwischenräumen angelagert werden. Im Gegensatz dazu wird bei der Absorption eine Substanz im Feststoff eingebaut. Es konnte gezeigt werden, dass die Wirkweise von polymeren Fließmitteln überwiegend auf der Adsorption an die Bindemitteloberfläche basiert.

Die Adsorption reduziert die Gesamtenergie des Systems und kann in zwei unterschiedliche Varianten eingeteilt werden.

Die erste ist die sogenannte Physisorption und basiert auf Van der Waals, Ion- Dipol- und Dipol- Dipol- Wechselwirkungen. Dieser Vorgang erfolgt rasch, ist reversibel und ermöglicht eine mehrschichtige Anlagerung des Sorptivs.

Die zweite Möglichkeit ist die Chemisorption, die auf Ionen- oder kovalenten Bindungen beruht. Die dabei frei werdende Reaktionsenthalpie ΔH_{Ad} ist in der Größenordnung von >100 kJ/mol und somit wesentlich grösserer als die der Physisorption. Die Chemisorption erfordert eine deutliche Aktivierungsenergie und führt maximal zu einer adsorbierten Monoschicht des Sorptivs.

Die Beschreibung der Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration des adsorbierenden Stoffes in der Flüssigphase bei konstanter Temperatur erfolgt mittels einer Adsorptionsisotherme. Es existieren unterschiedliche Modelle zur mathematischen Beschreibung von Adsorptionsisothermen, deren Gültigkeit vom jeweils zu beschreibenden System abhängt. Im Folgenden sollen die drei wichtigsten Modelle für Adsorptionsisothermen beschrieben werden.

5.3.1. LANGMUIR- Isotherme

Nach diesem Modell wird maximal eine Monoschicht adsorbiert. Ausserdem liegt eine homogene Adsorbensoberfläche vor, die definierte, völlig gleichwertige und sich gegenseitig bei der Adsorption nicht beeinflussende Bindungsstellen hat.

Der Verlauf der LANGMUIR- Isotherme ist im niedrigen Konzentrationsbereich weitgehend linear. Bei höheren Konzentrationen des Adsorbens verläuft sie asymptotisch bis zur Maximalbelegung (**Abbildung 80**). Die Maximalbelegung ergibt sich aus der vollständigen Ausbildung einer Monoschicht unter Belegung aller zur Verfügung stehenden Bindungsstellen [187]. Bei niedrigen Konzentrationen ist die adsorbierte Menge proportional zur Konzentration des Adsorbens. Sie kann nach

Gleichung 33 berechnet werden.

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

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

Gleichung 33: Berchnung der adsorbierten Menge einer Substanz nach dem Modell der LANGMUIR- Isotherme



Abbildung 80: Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR

5.3.2. FREUNDLICH- Isotherme

Hängt die Adsorptionenthalpie vom Belegungsgrad der Oberfläche ab, dann ist die empirisch gefundene FREUNDLICH- Isotherme das geeignete Modell (**Abbildung 81**). Die FREUNDLICH- Isotherme gilt für Systeme, bei denen kontinuierlich neue Adsorptionsschichten gebildet werden [187]. Die FREUNDLICH- Isotherme bringt meistens nur im niedrigen Konzentrationsbereich eine gute Übereinstimmung mit der Praxis. Die mathematische Beschreibung dieser Isotherme erfolgt nach **Gleichung 34**.

$$a = c_1 \cdot c^{c_2}$$

a adsorbierte Menge

c_1 und c_2 empirisch bestimmte Stoffkonstanten

c Konzentration des Adsorbens

Gleichung 34: Berechnung der adsorbierten Menge einer Substanz nach dem Modell der FREUNDLICH- Isotherme



Abbildung 81: Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH

5.3.3. BRUNAUER- EMMETT- TELLER- Isotherme

Eine wesentliche Einschränkung beim LANGMUIR Isothermen- Modell ist die Beschränkung auf eine adsorbierte Monoschicht, was den Verhältnissen in der Praxis häufig nicht gerecht wird. Es tritt häufig eine Kombination aus Chemisorption und Physisorption auf, die zur Ausbildung von mehreren Adsorptionsschichten führen kann. Diesem Sachverhalt wird das Modell von Brunauer Emmett und Teller (BET) deutlich besser gerecht. Die BET-Isotherme (**Abbildung 82**) erweitert das Modell der LANGMUIR- Isotherme um die Annahme, dass sich Multiadsorptionsschichten

ausbilden können. Es wird davon ausgegangen, dass die Adsorptionenthalpie der ersten Monoschicht deutlich grösser ist als die der nachfolgenden Schichten, deren Adsorptionenthalpien als identisch betrachtet werden [187][189]. In **Gleichung 35** ist die linearisierte Form der BET- Gleichung wiedergegeben.

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

- n_{sorb} sorbierte Stoffmenge pro Gramm Sorbens
- c Konzentration des Sorbats
- c_s Löslichkeit des Sorbats
- N_{max} Monolagenkapazität
- k Sorptionskonstante

Gleichung 35: Berechnung der adsorbierten Menge einer Substanz nach dem Modell der BET-Isotherme

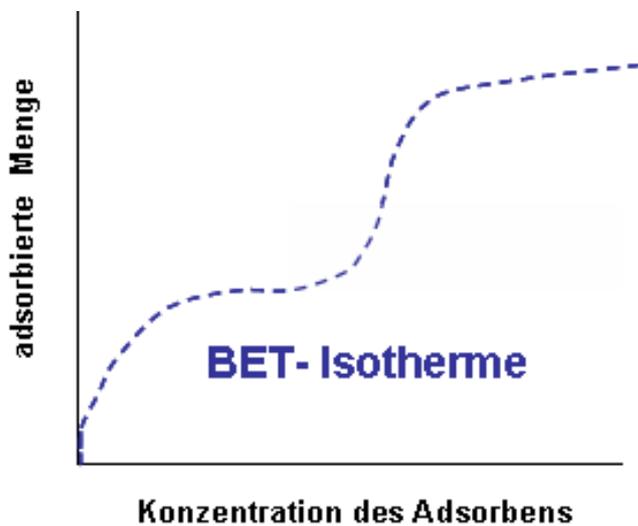


Abbildung 82: Adsorptionsisotherme nach BRUNAUER EMMET und TELLER

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Charakterisierung des ternären Bindemittelsystems

6.1.1. Physikalische Eigenschaften

Die dem ternären Bindemittelsystem zugrundeliegenden Bindemittel wurden zunächst bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften charakterisiert (**Tabelle 13**). Sowohl Dichte als auch die durchschnittliche Partikelgrösse (D_{50}) und Blaine-Werte der beiden Zemente sind relativ vergleichbar. Der eingesetzte Fluoroanhydrit hat jedoch eine wesentlich kleinere Partikelgrösse im Vergleich zu den beiden Zementen. Sein Blaine-Wert liegt mit $6010 \text{ cm}^2/\text{g}$ beinahe doppelt so hoch.

Parameter	Portlandzement CEM I 42,5 R (Milke)	Tonerdeschmelzzement (Fondu Lafarge)	Fluoroanhydrit (Solvay)
Durchschnittliche Partikelgrösse (D_{50})	9,36 μm	10,82 μm	3,12 μm
Dichte	3,18 g/cm^3	3,18 g/cm^3	2,96 g/cm^3
Blaine-Wert	3392 cm^2/g	3246 cm^2/g	6010 cm^2/g

Tabelle 13: Durchschnittliche Partikelgrösse (D_{50}), Dichte und Blaine- Wert der eingesetzten Bindemittel

Die Bestimmung der durchschnittlichen Partikelgrösse (D_{50}) erfolgte durch nasstdispergierte (Isopropanol) Lasergranulometrie. In **Abbildung 83-Abbildung 85** ist die Teilchengrössenverteilung der Bindemittel dargestellt.

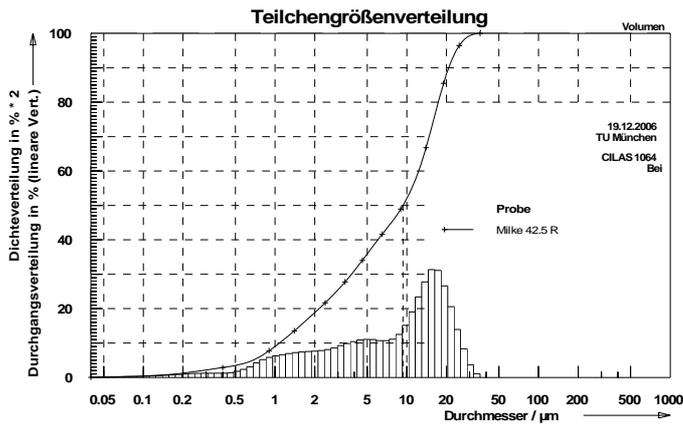


Abbildung 83: Teilchengrößenverteilung des Portlandzements CEM I 42,5R (Milke)

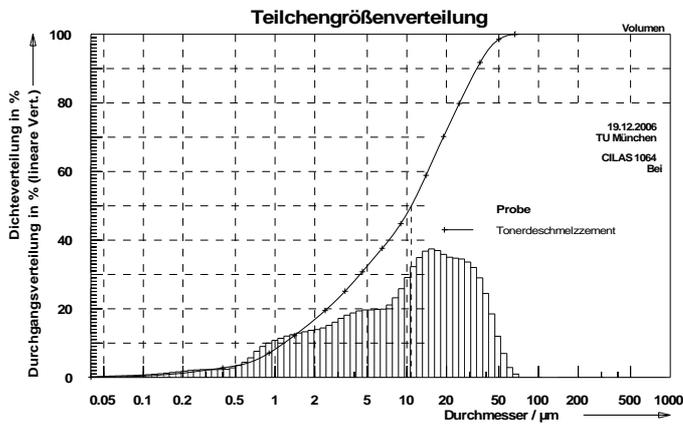


Abbildung 84: Teilchengrößenverteilung des Tonerdeschmelzzements (Fondu Lafarge)

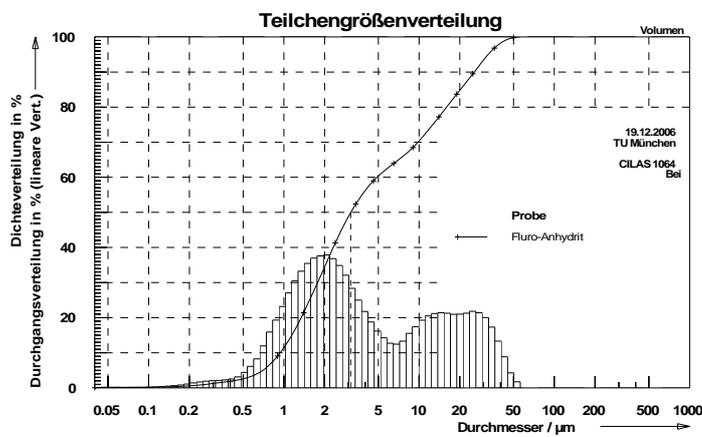


Abbildung 85: Teilchengrößenverteilung des Fluoroanhydrits (Solvay)

6.1.2. Analyse der Phasenzusammensetzung der Bindemittel nach RIETVELD

Um Informationen über die Phasenzusammensetzung der Bindemittel zu bekommen, wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und RIETVELD-Analyse der Anteil der jeweiligen mineralischen Phasen bestimmt. Die Bestimmung des Freikalks erfolgte nach der FRANKE-Methode. Die Anteile der Sulfatträger wurden ebenfalls mittels RIETVELD-Analyse bestimmt. Diese Methode liefert im Vergleich zur Thermogravimetrie relativ ungenaue Werte, was jedoch aufgrund der Gegenwart von grossen Mengen an Anhydrit in diesem ternären System unbedeutend ist. Daher ist eine genauere Quantifizierung nicht notwendig. In **Tabelle 14** ist die Phasenzusammensetzung des verwendeten Portlandzements angegeben.

Phase	Anteil (M.-%)
C ₃ S, monoklin	71
C ₂ S, monoklin	12
C ₃ A, kubisch	5,2
C ₃ A, orthorhombisch	2,1
C ₄ AF, orthorhombisch	2,5
Freikalk (CaO)	0,1
Periklas (MgO)	0
Anhydrit (CaSO ₄)	2,5
Halbhydrat (CaSO ₄ · ½ H ₂ O)	0,2
Gips (CaSO ₄ · 2 H ₂ O)	0,4
Calcit (CaCO ₃)	3,3
Quartz (SiO ₂)	0,7
Arkanit (K ₂ SO ₄)	0,1

Tabelle 14: Nach RIETVELD berechnete Phasenzusammensetzung des Portlandzements CEM I 42,5R (*Milke*), ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

Die in **Tabelle 15** gezeigte Phasenzusammensetzung des eingesetzten Tonerdeschmelzzements stimmt mit den Angaben in **Tabelle 5** zur allgemeinen Zusammensetzung von Tonerdeschmelzzementen gut überein. Hauptbestandteil ist demnach Monocalciumaluminat. Der mit 10% relativ hohe Anteil an Brownmillerit ist für die dunkelgraue Farbe dieses Zements verantwortlich.

Phase	Anteil (M.-%)
Monocalciumaluminat CA	71
Gehlenit C ₂ AS	10
Brownmillerit C ₄ AF	10
Korund Al ₂ O ₃	4,9
Mayenit C ₁₂ A ₇	3,9
Freikalk (CaO)	0

Tabelle 15: Nach RIETVELD berechnete Phasenzusammensetzung des Tonerdeschmelzzements *Fondu Lafarge*, ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

Der verwendete Fluoroanhydrit besteht fast ausschliesslich aus Anhydrit. Spuren von Fluorit und Portlandit zeugen von seiner Herkunft aus der Flusssäureproduktion und anschliessende Neutralisation mit Kalkmilch (**Tabelle 16**).

Phase	Anteil (M.-%)
Anhydrit (CaSO ₄)	97
Fluorit (CaF ₂)	1,9
Portlandit (Ca(OH) ₂)	0,7

Tabelle 16: Nach RIETVELD berechnete Phasenzusammensetzung des Fluoroanhydrits (*Solvay*), ermittelt durch Röntgendiffraktometrie

6.2. Wechselwirkungen der Verzögerer Citrat und Tartrat mit dem ternären Bindemittelsystem

Wie unter 3.5.1 beschrieben, können Hydratationsverzögerer auf mehrere unterschiedliche Arten wirken [20]. Ein möglicher Wirkmechanismus basiert auf der Adsorption. Daher wurde zuerst der Adsorptionsgrad der beiden in dieser Arbeit eingesetzten Hydratationsverzögerer bestimmt. Es zeigte sich, dass bzgl. des Adsorptionsverhaltens zwischen Citrat und Tartrat ein deutlicher Unterschied besteht. Während Tartrat mit einem Adsorptionsgrad von 87% nahezu vollständig adsorbiert, liegt der Wert beim Citrat mit 55% deutlich niedriger (**Abbildung 86**).

Auch die Präsenz von Fließmitteln hat keinen nennenswerten Einfluss auf diese Werte. Die differierenden Adsorptionswerte legen die Vermutung nahe, dass die beiden Verzögerer nach einem unterschiedlichen Wirkprinzip agieren.

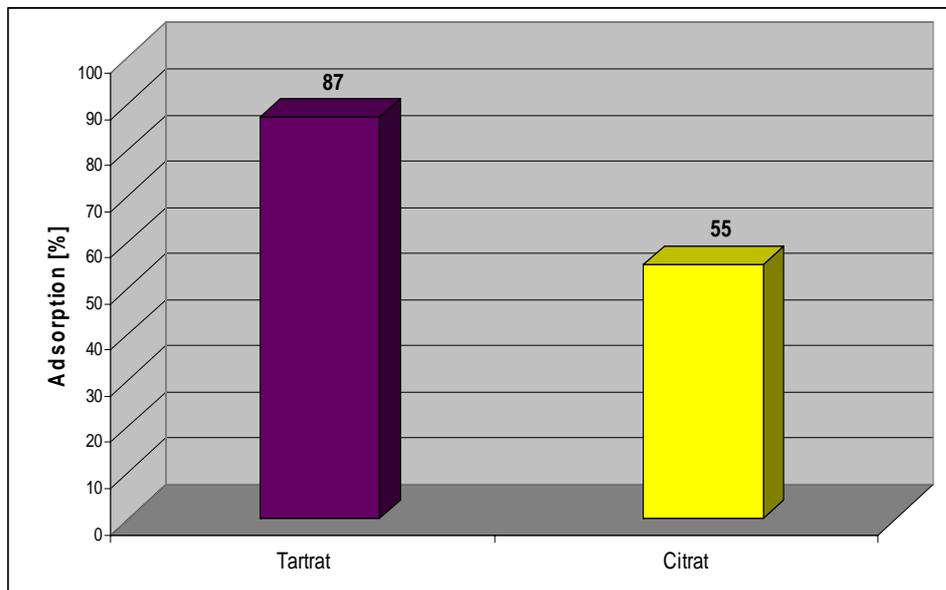


Abbildung 86: Adsorptions der Verzögerer Citrat und Tartrat im ternären Bindemittelsystem

Einen weiteren Beweis für diese Vermutung liefert die Messung des Zetapotentials während der Titration von Portlandzement mit den jeweiligen Verzögererlösungen (**Abbildung 87**). SINGH et. al. haben bereits nachgewiesen, dass das Zetapotential von Portlandzement in Gegenwart von Citrat deutlich negative Werte annimmt [192]. Sie schlossen deshalb auf einen adsorptiven Wirkmechanismus. Dieses Ergebnis konnte durch Zetapotentialmessungen an einer Portlandzement-Suspension in Gegenwart der Verzögerer in dieser Arbeit bestätigt werden. Eine Zetapotentialmessung im ternären System wäre aufgrund der raschen Erstarrung nicht möglich. Zusätzlich zeigten die Messergebnisse einen deutlichen Unterschied beim Zetapotential zwischen Tartrat und Citrat. Während im Fall von Tartrat das Zetapotential des Portlandzements Werte von etwa -10 mV annimmt, werden in Gegenwart von Citrat mit -15 mV deutlich negativere Werte erreicht. Noch deutlicher wird der Unterschied im Zetapotential bei Messungen an einer Calciumcarbonat-Suspension (**Abbildung 88**).

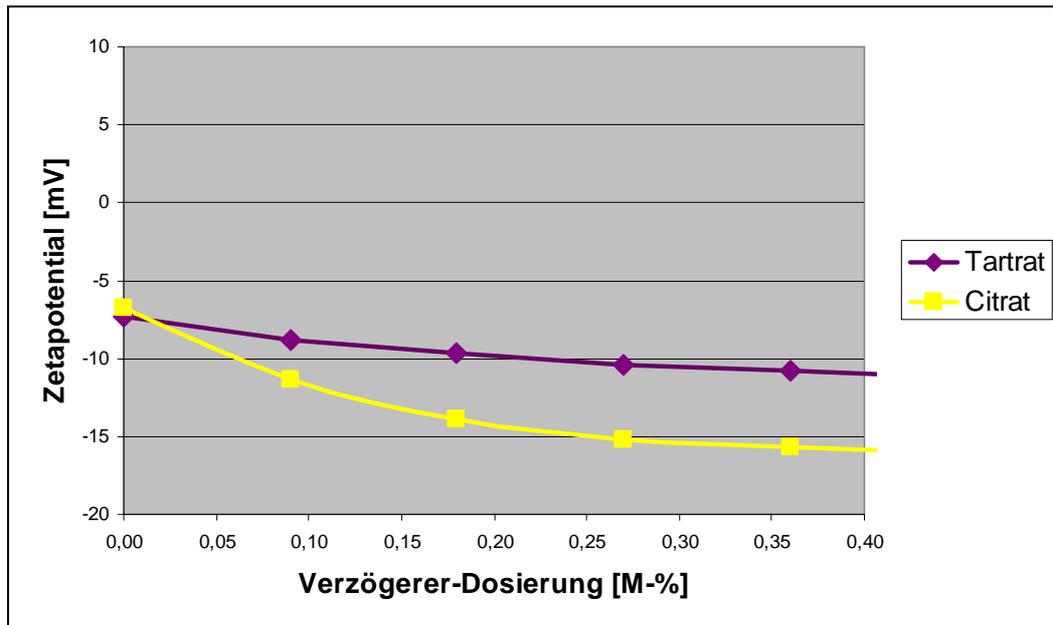


Abbildung 87: Zetapotential einer Portlandzement-Suspension bei Zutitration wässriger Lösungen der Verzögerer Citrat und Tartrat

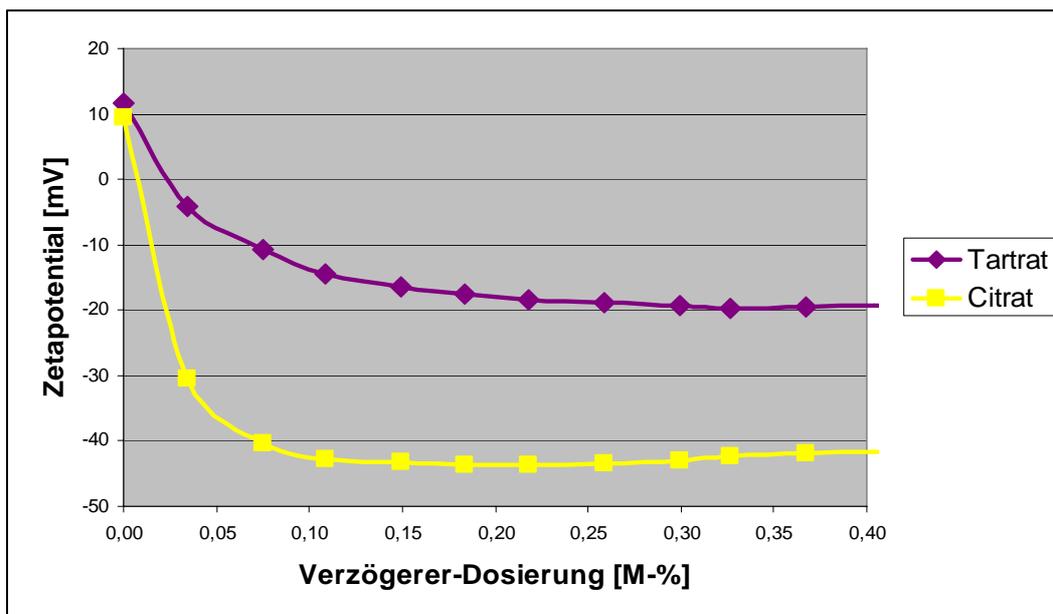


Abbildung 88: Zetapotential einer Calciumcarbonat-Suspension bei Zutitration wässriger Lösungen der Verzögerer Citrat und Tartrat

Bei der Zetapotentialmessung in CaCO_3 -Suspensionen sind praktisch keine freien Calciumionen in Lösung vorhanden, wodurch der Unterschied zwischen den beiden Verzögerern noch deutlicher wird. Bei der Titration mit Tartrat sinkt das Zetapotential von anfangs +10 mV auf fast -20 mV. Citrat kommt mit einem Wert von unter -40 mV wesentlich weiter in den negativen Bereich. Bei der Messung mit Portlandzement wird also die negative Ladung durch Calciumionen bereits merklich reduziert. Die unterschiedliche Zetapotentialeentwicklung der beiden Verzögerer ist in völliger Übereinstimmung mit der

Chemie dieser Verbindungen. Im Gegensatz zum Tartrat mit zwei Carboxylgruppen hat Citrat drei Carboxylgruppen und zusätzlich eine acide Hydroxylgruppe, die bei pH- Werten > 12 deprotoniert wird.

Tartrat und Citrat zeigen nicht nur deutliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten und beim Zetapotential, sondern sie beeinflussen auch den Calciumionenhaushalt im Bindemittelleimfiltrat unterschiedlich stark. Während das Filtrat der Bindemittelmischung nur eine äusserst geringe Calciumionenkonzentration aufweist (**Abbildung 89**), verursacht die Präsenz der Verzögerer eine sehr hohe Calciumkonzentration im Filtrat (**Abbildung 90**). Im Fall von Tartrat werden Werte von 337 bis 400 mg/l gemessen. Citrat führt zu deutlich höheren Calciumkonzentrationen zwischen 790 und 881 mg/l. Fließmittel ändern an der gelösten Calciumkonzentration nur sehr wenig. Es zeichnet sich ein deutlicher Trend für die beiden Verzögerer ab, der durch Fließmittel kaum beeinflusst wird

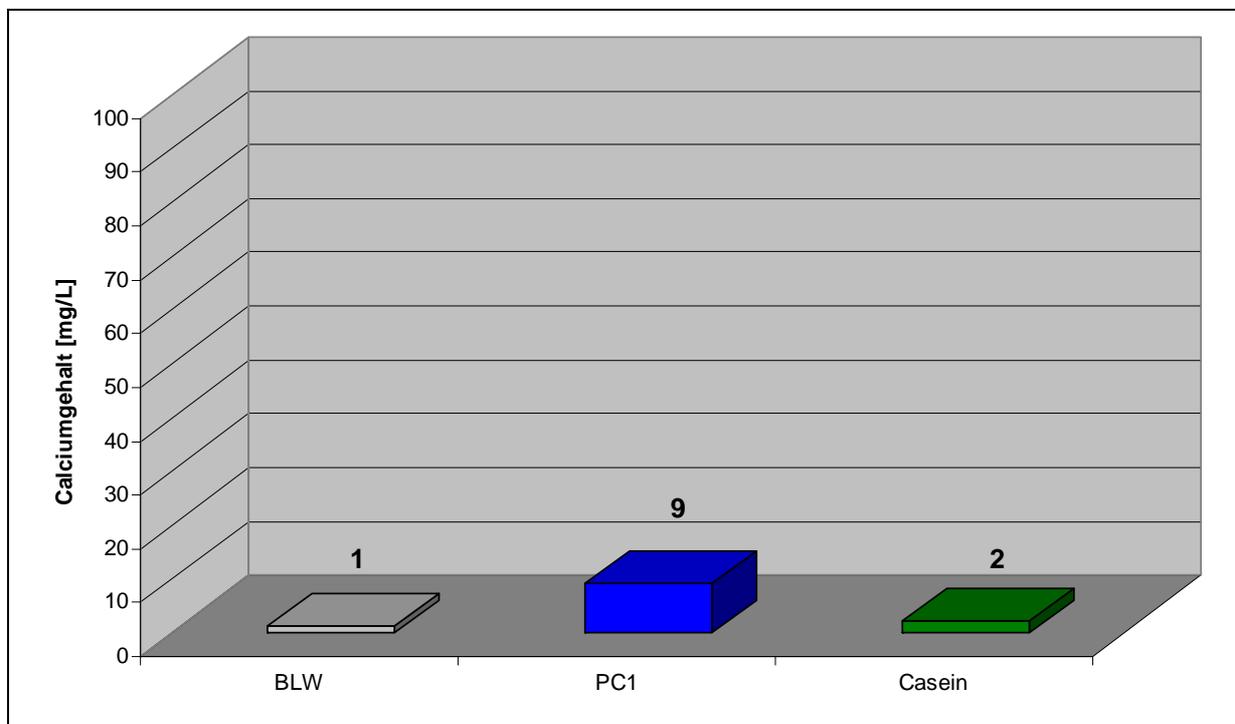


Abbildung 89: Calciumionenkonzentration im Filtrat des ternären Bindemittelgemisches ohne und mit Fließmittel-Zusatz (BLW= Blindwert)

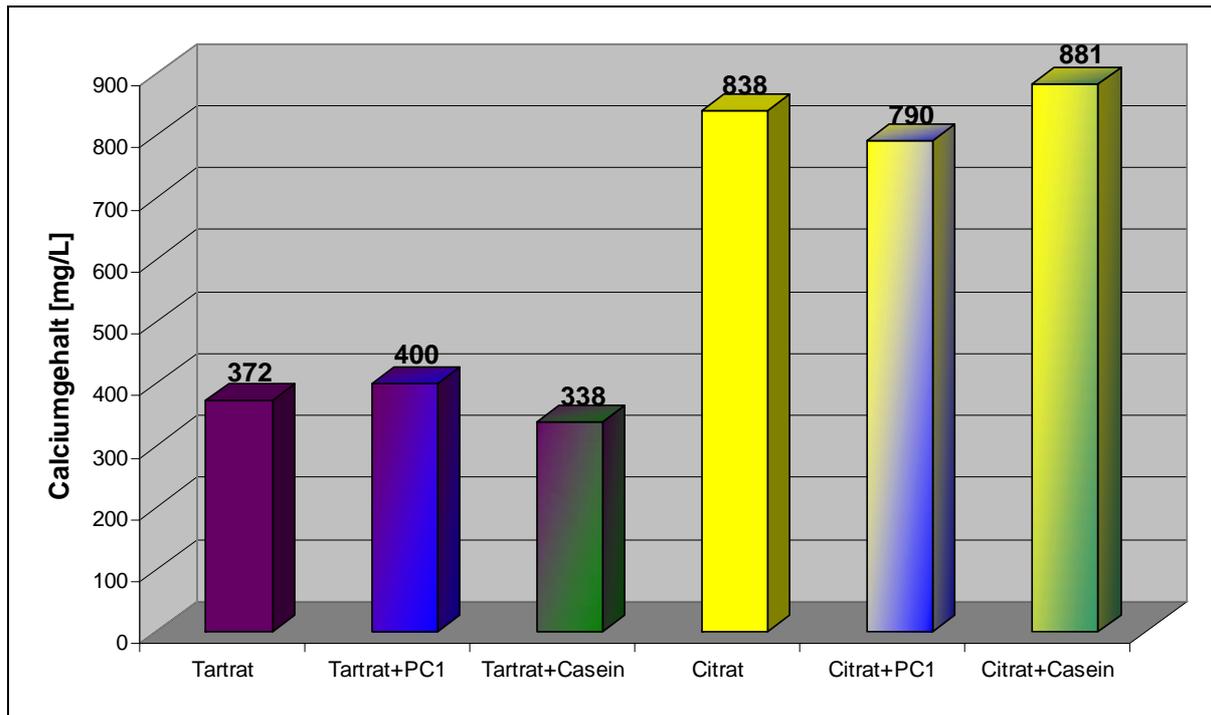


Abbildung 90: Calciumionenkonzentration im Filtrat in Abhängigkeit von Verzögerer/Fliessmittel

Weiterhin wurde gefunden, dass Tartrat im ternären Bindemittelsystem der bessere Verzögerer im Vergleich zu Citrat ist. Thermokalorimetrische Untersuchungen zeigen einen deutlichen zeitlichen Unterschied in der Freisetzung der Hydrationswärme in Abhängigkeit vom verwendeten Verzögerer. Demnach wird bei Verwendung von Citrat das Maximum der Hydrationswärme bereits nach einer halben Stunde erreicht, wohingegen mit Tartrat erst nach eineinhalb Stunden das Maximum auftritt (**Abbildung 91**).

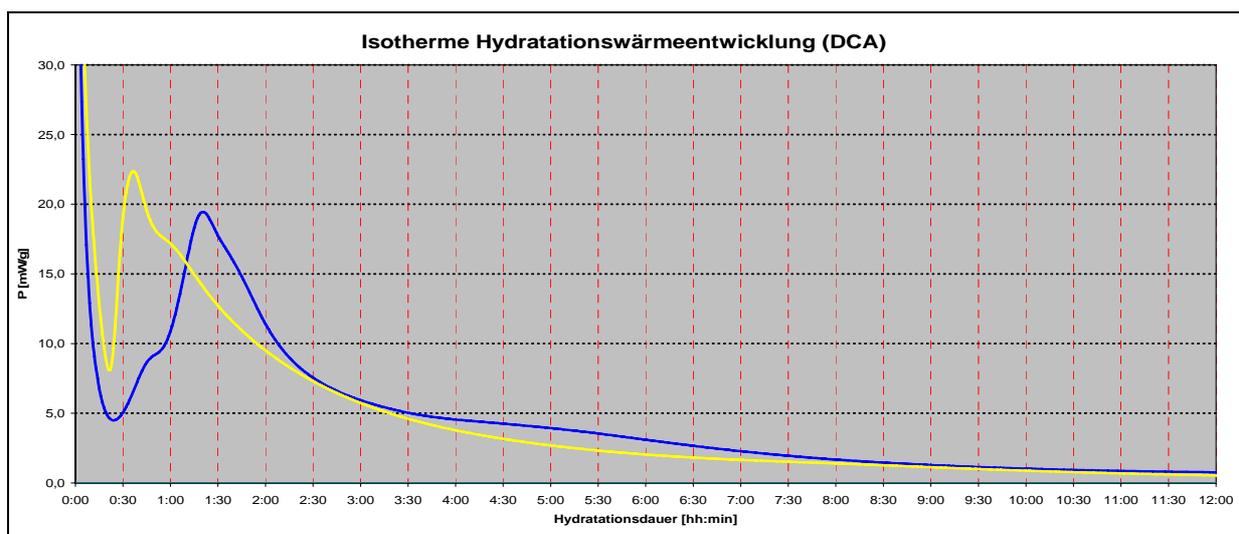


Abbildung 91: Isotherme Hydrationswärmeentwicklung des ternären Bindemittelgemisches bei Zusatz der Verzögerer Citrat und Tartrat

Die Ergebnisse aus den Adsorptionsuntersuchungen, Zetapotentialmessungen und der Bestimmung des gelösten Calciumgehalts, sowie die chemischen Eigenschaften der beiden Verzögerer ermöglichten es, Modelle zum Wirkmechanismus von Citrat und Tartrat zu entwickeln. Diese werden im Folgenden beschrieben.

6.2.1. Modell zum Wirkmechanismus von Tartrat als Hydratationsverzögerer

Tartrat bildet mit Calcium schwerlösliches Calciumtartrat, das wahrscheinlich insbesondere an den Stirnflächen der im Wachstum begriffenen Ettringitkristalle adsorbiert. Dadurch wird zunächst ein negatives Zetapotential verursacht. Das weitere Kristallwachstum wird durch die Bildung einer schwerlöslichen Schutzschicht aus Calciumtartrat stark verlangsamt (**Abbildung 92**). Diese Schutzschicht blockiert den Kontakt des heranwachsenden Ettringitkristalls zur umgebenden Porenlösung, welche die für das weitere Wachstum benötigten Ionen Ca^{2+} , SO_4^{2-} sowie $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ enthält. Der signifikante Anstieg der Calciumionenkonzentration im Filtrat in Gegenwart der Verzögerer lässt sich mit der deutlich unterschiedlichen Löslichkeit von Ettringit (Ca^{2+} -Gehalt einer gesättigten Lösung: 8,9 mg/L) und Calciumtartrat (Ca^{2+} -Gehalt einer gesättigten Lösung: 36 mg/L) erklären. Calciumtartrat ist im Vergleich zum Ettringit besser löslich. Daher bringt Tartrat wesentlich mehr Calciumionen in Lösung, als im unverzögerten System vorhanden sind. Beim unverzögerten System ist die Calciumionenkonzentration vor allem deshalb sehr gering, da es sich hier um ein dynamisches Gleichgewicht handelt. Die durch Hydrolyse freigesetzten Calciumionen werden sofort in die Ettringitkristalle eingebaut. Gleichzeitig erklärt der Unterschied der Löslichkeiten, weshalb Ettringit zwar am Wachstum gehindert werden kann, aber nach seiner Bildung durch Tartrat nicht wieder aufgelöst werden kann.

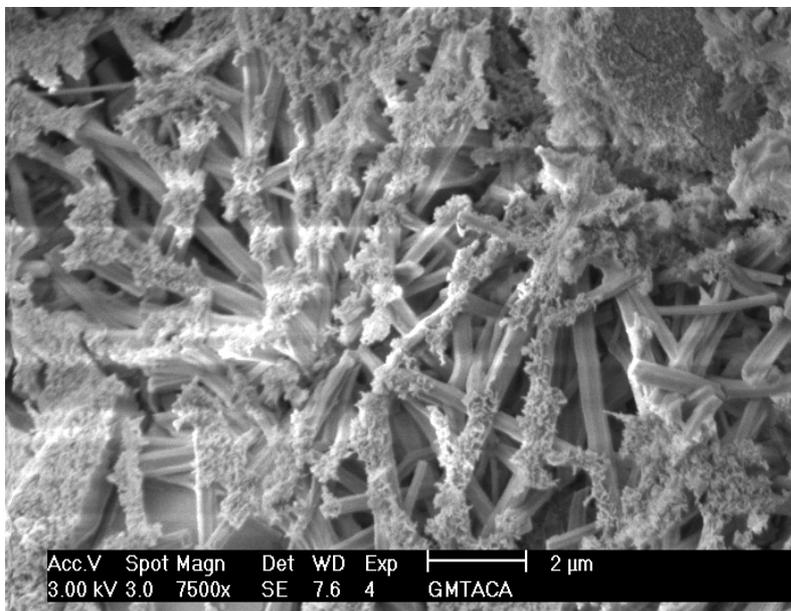


Abbildung 92: Ettringitkristalle im frisch hydratisierten System; in Gegenwart von Tartrat werden gut erkennbare Beläge an den Ettringitkristallen ausgebildet.

(Hydratationsdauer: 2 Stunden)

6.2.2. Modell zum Wirkprinzip von Citrat als Hydratationsverzögerer

Citrat unterscheidet sich von Tartrat durch das Vorhandensein dreier Carboxylgruppen und einer aciden Hydroxylgruppe. Dieser Unterschied wird bei der Messung des Zetapotentials deutlich. Die erhaltenen Werte sind im Vergleich zum Tartrat deutlich negativer. Die geringere Adsorption und die deutlich höhere Calciumionenkonzentration im Filtrat bei Anwesenheit von Citrat legen einen im Vergleich zum Tartrat unterschiedlichen verzögernden Mechanismus nahe.

Es ist bekannt, dass Citrat mit Calciumionen einen gut löslichen, negativ geladenen Dicitratokomplex bildet [148]. Es ist davon auszugehen, dass sich dieser Komplex auch im Zementporenwasser bildet. Dadurch lässt sich der im Vergleich zum Tartrat stark erhöhte Calciumgehalt im Filtrat erklären. Citrat bildet gut lösliche Chelatkomplexe mit den im Wesentlichen aus der Hydrolyse der Silikatphasen des Portlandzements stammenden Calciumionen. Diese Chelatisierung stellt eine Konkurrenzreaktion zur Ettringitbildung dar, die hauptsächlich für die Erstarrung des Systems verantwortlich ist. Die Calciumdicitratokomplexe sind jedoch thermodynamisch instabil und werden in das relativ schwerlösliche Tricalciumdicitrat-Tetrahydrat umgewandelt [150]. Im Gegensatz zum Tartrat ist im Fall von Citrat kein Belag auf den Ettringitkristallen erkennbar (**Abbildung 93**). Somit bewirkt Citrat verzögernde Wirkung lediglich durch In- Lösunghalten von Calciumionen. Eine wie im Fall von Tartrat beobachtete Ausbildung von schwerlöslichen Belägen auf den heranwachsenden Ettringit-Kristallen konnte nicht gefunden werden.

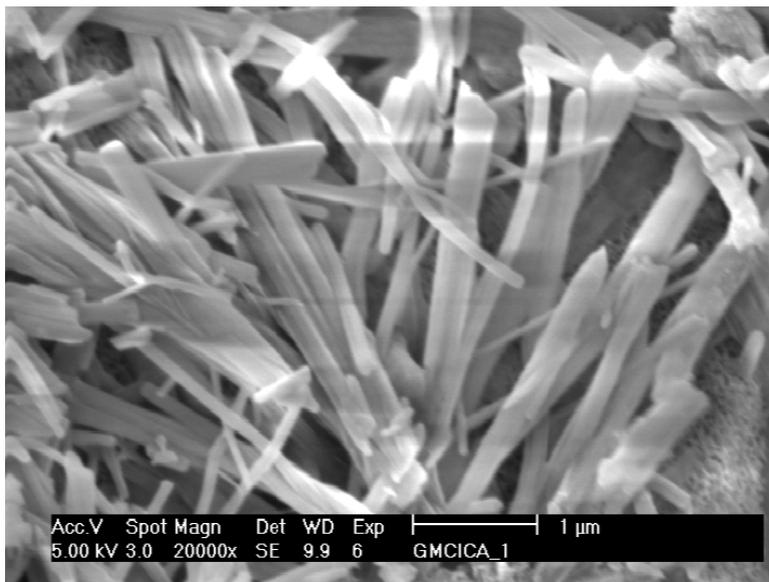


Abbildung 93: Ettringitkristalle im ternären Bindemittel bei Zusatz von Citrat
(Hydratationsdauer: 2 Stunden)

Es ist jedoch nicht völlig auszuschliessen, dass schwerlösliches Tricalciumcitrat-Tetrahydrat bei den ESEM-Aufnahmen aufgrund der sehr kleinen Kristallitgrössen nicht erkennbar ist. Deshalb wurde versucht, diese Verbindung zu synthetisieren und charakterisieren.

6.2.3. Synthese von Tricalciumdicitrat- n- Hydrat

Die Kristallstruktur von Tricalciumdicitrat- Tetrahydrat ist bis heute nicht bestimmt. Gibt man zur Citronensäure oder deren Salze lösliche Calciumverbindungen, dann fällt nach Überschreiten des Löslichkeitsprodukts sofort ein farbloser, gallertartiger Niederschlag aus. Die erhaltene Substanz wurde röntgenographisch vermessen. Obwohl die Kristallinität des Produktes gut war, konnte keine Einheitszelle bestimmt werden. Ein Vergleich zu literaturbekannten Daten von Tricalciumcitrat- Tetrahydrat ergab keine Übereinstimmungen (**Abbildung 94**).

SHELDRIK [190] hat 1974 die Struktur von Calciumhydrogencitrat ($\text{CaC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bestimmt, indem er bei pH 4 eine Mischung aus Calciumchlorid und Trinatriumcitrat langsam präzipitieren liess. Der Versuch, durch Fällung bei neutralem pH- Wert aus den beiden genannten Verbindungen Tricalciumcitrat- Tetrahydrat herzustellen, gelang jedoch nicht. Es konnte zwar ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen werden, die beobachteten Reflexe stimmen aber nicht mit denen vom Earlandit überein. Deshalb wurde in einem weiteren Experiment in Analogie zu einem in der Literatur beschriebenen Mangan-/ Calciumcitrat $\text{MnCa}_2(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ [191], versucht $\text{Ca}_3(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ mittels Hydrothermalverfahren herzustellen. Aus der Synthese wurden recht grosse, stark anisotrope, nadelförmige Kristalle erhalten. Einige dieser Kristalle wurden auf einem Einkristalldiffraktometer vermessen. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass alle untersuchten Kristalle Zwillinge waren. Auf den röntgenographischen Aufnahmen zeigte sich eine sehr schwache Aufspaltung der Reflexe, jedoch nur in einer ganz bestimmten Orientierung. Die Mehrzahl der Reflexe überlappte miteinander. Daher war es bislang nicht möglich, ein Zwillingsgesetz aufzustellen, um aus den vorhandenen Einkristalldaten eine Strukturlösung zu erarbeiten und zu verfeinern.

Von der hydrothermal hergestellten Probe wurde auch ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen (**Abbildung 94**). Dieses Röntgenpulverdiffraktogramm stimmt ebenso weder mit den von POGAINIS 1957 gemessenen röntgenographischen Daten [151] noch mit dem Eintrag des Earlandits (Tricalciumdicitrat- Tetrahydrat), *ICDD 28-2003* überein. Unklar ist, ob es sich bei dem selbst synthetisierten Calciumcitrat um eine andere kristalline Modifikation handelt, oder bei den Literaturdaten kein Tricalciumdicitrat- Tetrahydrat vermessen wurde.

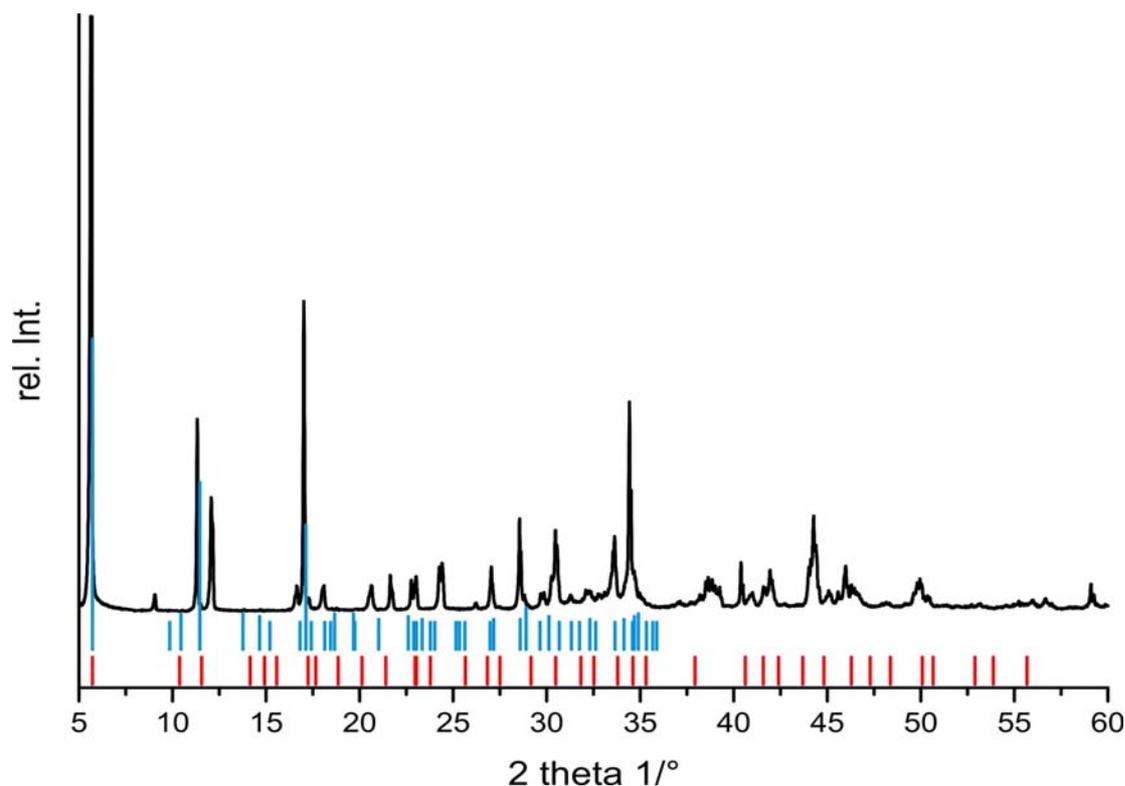


Abbildung 94: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von Calciumcitrat-Tetrahydrats aus der Hydrothermalsynthese mit Literaturdaten, blau: ICDD 28-2003 und rot: nach POGAINIS [151]

Mittels Thermogravimetrie und Elementaranalyse (**Tabelle 17**) konnte das synthetisierte Tricalciumdicitrat- Tetrahydrat jedoch bezüglich seiner Zusammensetzung eindeutig zugeordnet werden. Das TG- Signal (**Abbildung 95**) spiegelt sehr schön die Zusammensetzung des hydrothermal synthetisierten Calciumcitrat-tetrahydrats wieder. In der ersten Stufe wird Kristallwasser bei zwei unterschiedlichen Temperaturen abgegeben. In der nächsten Stufe wird der Citratrest oxidiert. In der dritten Stufe wird das verbleibende Calciumcarbonat zu CaO entsäuert (**Tabelle 18**).

Element	Theoretischer Anteil [M-%]	Bestimmter Anteil [M-%]
Calcium	21,0	22,6
Kohlenstoff	25,3	25,2
Wasserstoff	3,2	3,1
Sauerstoff	50,5	49,1

Tabelle 17: Elementaranalyse des mittels Hydrothermalsynthese erhaltenen Tricalciumdicitrat-Tetrahydrats

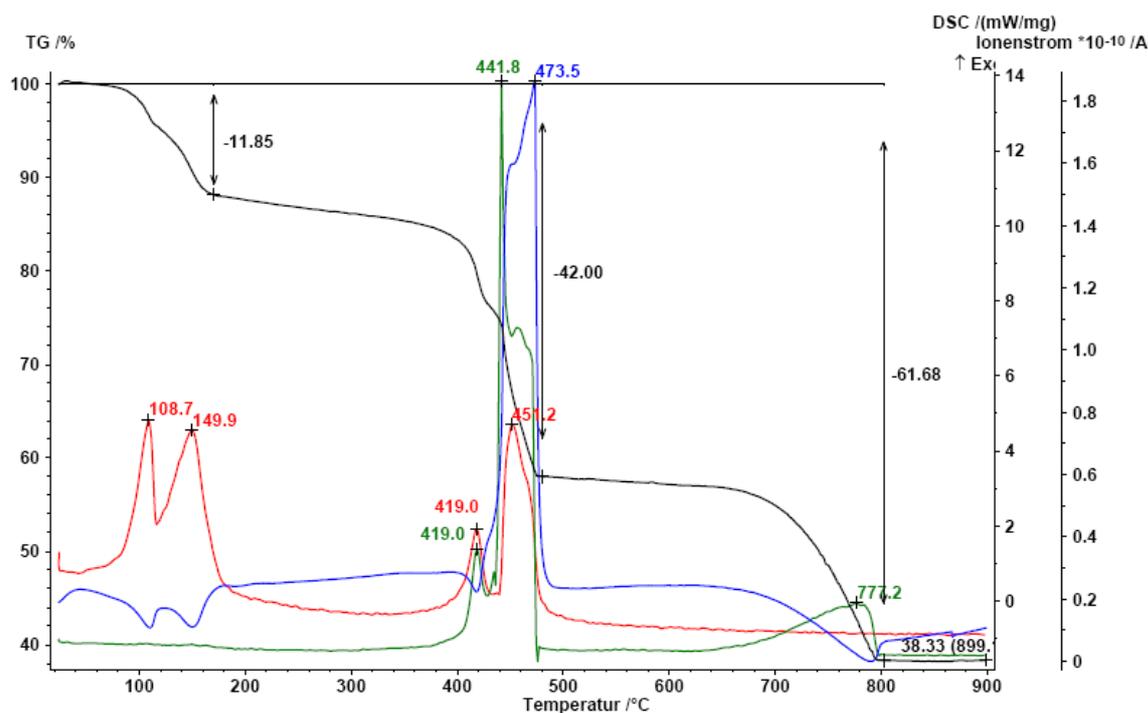


Abbildung 95: Thermogravimetrische Untersuchung (Heizrte: 10 K/min) des aus der hydrothermalen Synthese erhaltenen Calciumcitrats; rote Linie: Massenspur $m/z = 18$ (H_2O), grüne Linie: Massenspur $m/z = 44$ (CO_2), blaue Linie: DSC- Signal (mW/mg); schwarze Linie: prozentuelle Massenänderung

Masseänderung [%]	Temperatur [°C]	Vorgang	Masseänderung [%] (theoretisch)
-11,85	108,7	Abgabe von Kristallwasser	-12,62
	149,9		
- 30,15	419	Wasser- und CO_2 -Abgabe infolge thermischer Zersetzung des Citrats	-34,73
	451,2		
- 19,68	777,2	CO_2 - Abgabe, infolge Entsäuerung von $CaCO_3$	-23,15
38,33 (Restmasse)	> 777,2	CaO verbleibt	29,5

Tabelle 18: Übersicht über die Vorgänge bei der thermischen Zersetzung des hydrothermal synthetisierten Tricalciumcitrat-Tetrahydrats

6.3. Wechselwirkungen kommerzieller Polycarboxylate mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem

Die Wechselwirkung zwischen Hydratationsverzögerern und Fließmitteln in zementären Selbstverlaufmassen wurden zunächst anhand von zwei kommerziellen, pulverförmigen Polycarboxylaten untersucht. Es handelt sich dabei um Fließmittel, die auch in der Praxis in Selbstverlaufmassen eingesetzt werden.

6.3.1. Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie

Bei den kommerziellen Produkten handelt es sich um die unter 3.3.2 erwähnten Polycarboxylate der zweiten Generation mit etherverknüpften Seitenketten. Die Grundstruktur dieser Polymere ist in **Abbildung 96** wiedergegeben. Der Unterschied zwischen PC 1 und PC 2 ist der wesentlich höhere Anteil von Acrylsäure in PC 2.

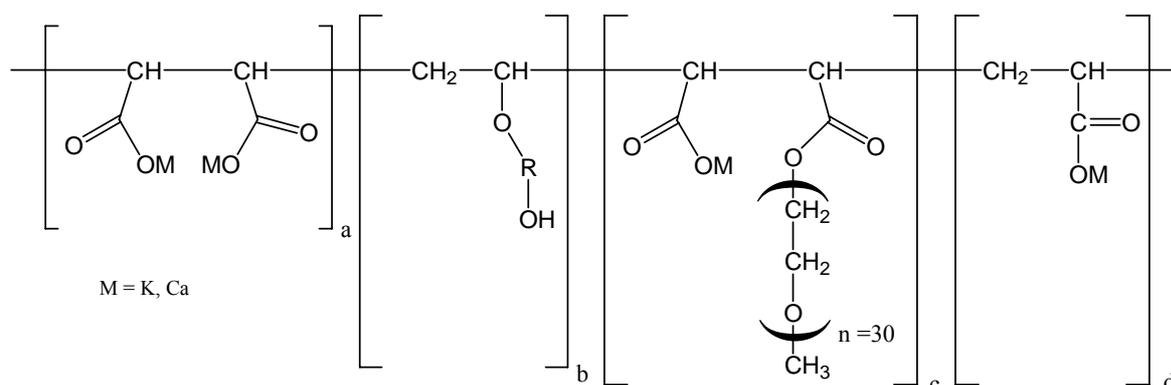


Abbildung 96: Molekülstruktur der pulverförmigen Polycarboxylate, PC1 und PC2

Die beiden Produkte wurden mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. In **Tabelle 19** sind Umsatz, Molmassen und Polydispersitätsindex angegeben. Aus den mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung erhaltenen Gyrationen- und hydrodynamischen Radien wurde der oben beschriebene BURCHARD-Parameter berechnet (**Tabelle 20**).

Polymer	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _z [g/mol]	Polydispersität M _w /M _n
PC1	65,00	20390	62610	155300	3,07
PC2	80,12	30190	114900	1526000	3,81

Tabelle 19: Molekulargewichte (M_w, M_n, M_z), Polydispersitätsindex und Umsatz von PC 1 und PC 2

Polymer	Rz [nm]	Rh(z) [nm]	BURCHARD-Parameter
PC1	25,7	11,5	2,23
PC2	26,3	16,7	1,57

Tabelle 20: BURCHARD- Parameter von PC 1 und PC 2, berechnet aus R_z und $R_{h(z)}$

Aus den berechneten BURCHARD-Parametern ergibt sich für PC1 eine Konformation, die einer steifen Kette entspricht. Die Konformation von PC2 würde demnach einem linearen statistischen Knäuel entsprechen.

Die GPC-Chromatogramme sind in **Abbildung 97** und **Abbildung 98** dargestellt. Die **blaue Kurve** stellt den Brechungsindex (RI) dar. Dabei wird deutlich, dass die Elutionszeit von der Molekülmasse abhängt. Durch Integration des RI-Signals wird der Umsatz berechnet. Bei ca. 30 min werden die Salze eluiert. Die **rote Kurve** stellt die statische Lichtstreuung, die **rot gestrichelte Kurve** die dynamische Lichtstreuung (bei einem 90°- Winkel) dar. Die aus den Chromatogrammen erhaltenen Molmassen sind in **Tabelle 19** angegeben.

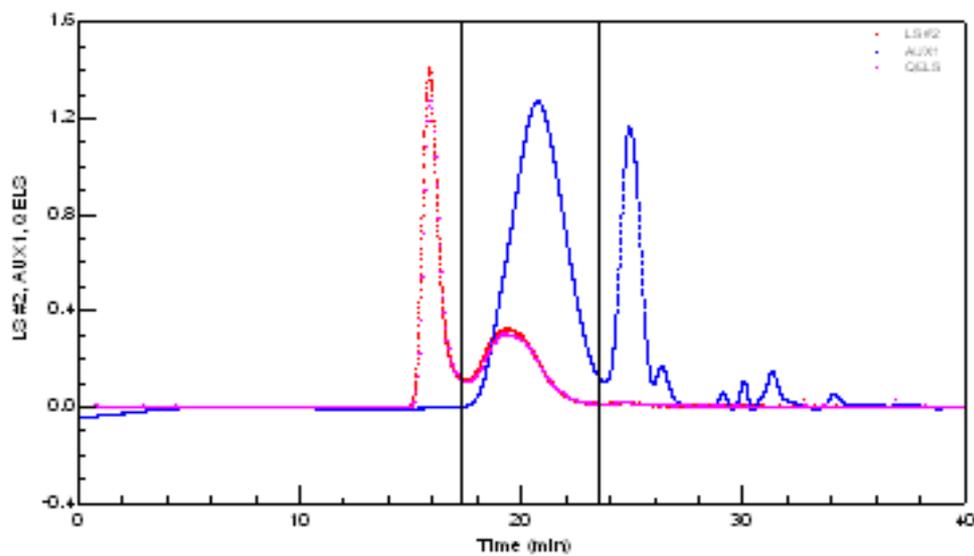


Abbildung 97: GPC- Chromatogram von PC 1

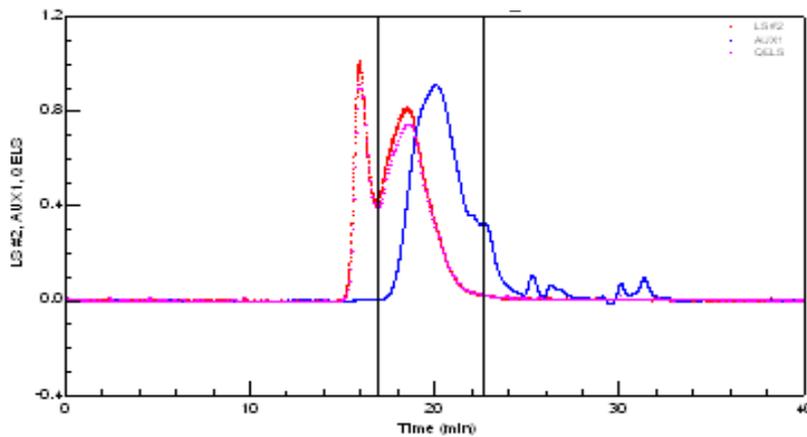


Abbildung 98: GPC- Chromatogram von PC 2

6.3.2. Verflüssigungswirkung im ternären System

Für das Produkt PC 1 wurde eine deutlich ausgeprägte Unverträglichkeit mit dem Verzögerer Citrat festgestellt. In **Abbildung 99** ist das Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 1 dargestellt. Wird PC 1 mit Tartrat kombiniert, so ergibt sich ein Fließmass von etwa 15 cm. Dieser Wert bleibt für etwa eine Stunde erhalten und ermöglicht somit eine ausreichende Verarbeitungszeit. In Gegenwart von Citrat stellt sich die Situation vollkommen anders dar. Das Fließmass erreicht Werte von nur 10 cm. Dies ist für die Applikation der Selbstverlaufsmasse ein viel zu geringer Wert.

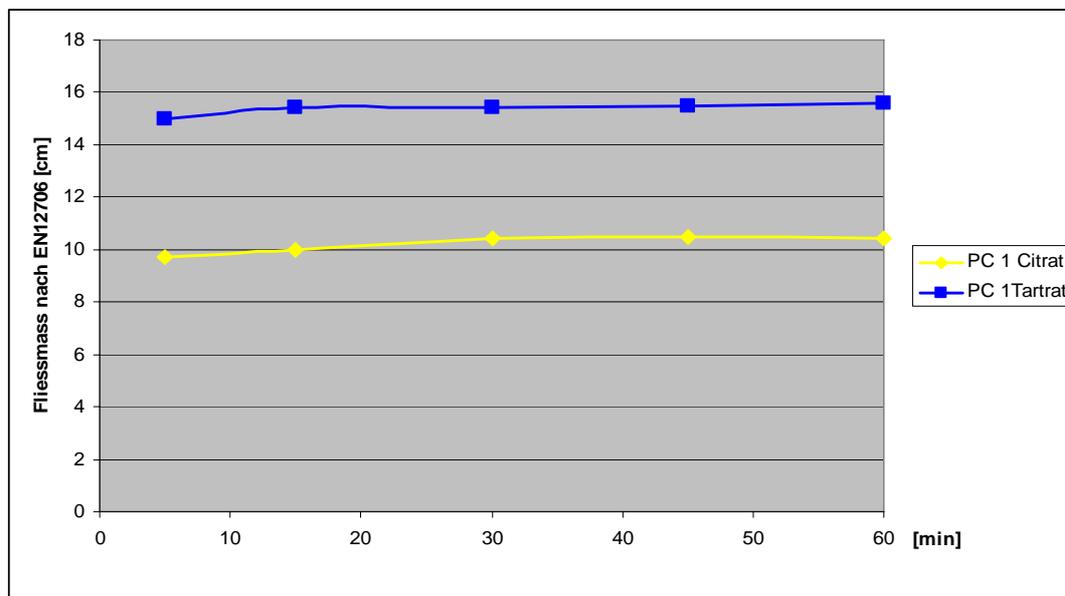


Abbildung 99: Zeitlicher Verlauf des Fließmasses der Selbstverlaufsmasse bei Zusatz von PC 1 und Verzögerern

In einer weiteren Versuchsreihe wurde ein weiterentwickeltes Polycarboxylat (PC 2) getestet. Der zeitliche Verlauf des Fließmasses (**Abbildung 98**) lässt erkennen, dass PC 2 im Gegensatz

zu PC 1 keinen wesentlichen Unterschied mit verschiedenen Verzögerern zeigt. Sowohl im Fall von Citrat als auch Tartrat wird mit PC2 ein durchschnittliches FlieSSmass von 15-16 cm erreicht, was den Anforderungen aus der Praxis entspricht.

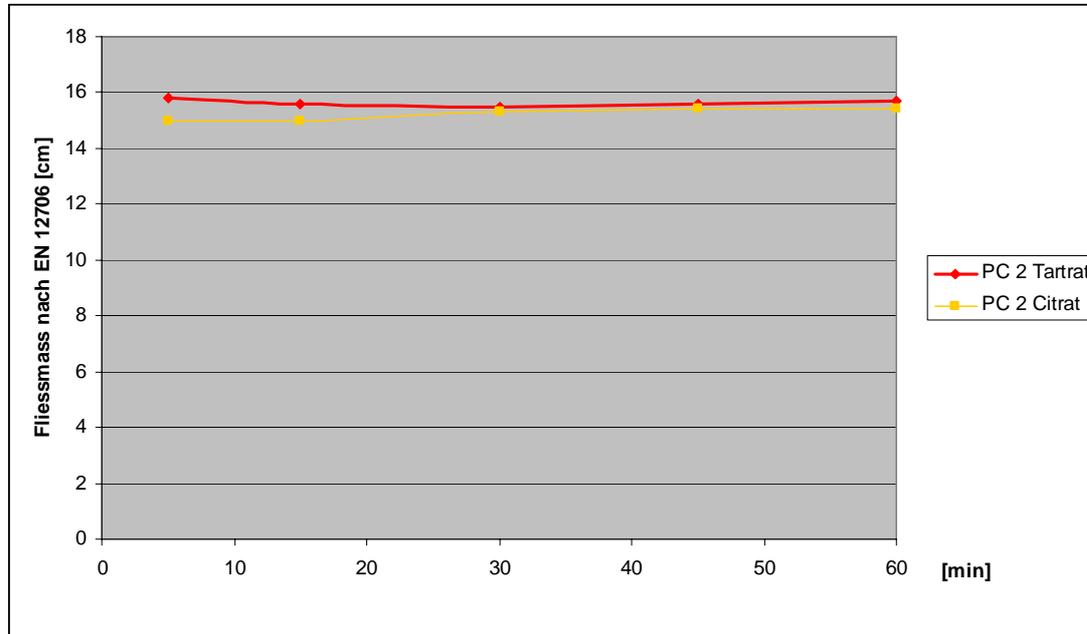


Abbildung 98: Zeitlicher Verlauf des FlieSSmasses der Selbstverlaufsmasse bei Zusatz von PC 2 und Verzögerern

6.3.3. Adsorptionsverhalten der kommerziellen Polycarboxylatpulver im ternären System

Unter 5.3 wurde bereits erwähnt, dass die Wirksamkeit eines FlieSSmittels zu einem grossen Teil von dessen Fähigkeit, an die Bindemitteloberflächen zu adsorbieren, abhängt. Deshalb wurden die beiden Pulverprodukte PC 1 und PC 2 auf ihr Adsorptionsverhalten wie folgt untersucht:

- alleinige Zugabe des FlieSSmittels zum ternären Bindemittelsystem
- Zugabe zusammen mit dem jeweiligen Hydratationsverzögerer
- zeitlich versetzte Zugabereihenfolge von Verzögerer und FlieSSmittel

In **Abbildung 100** ist die Adsorption der Produkte PC 1 und PC 2 bei alleiniger Zugabe dargestellt. Die Werte betragen 66% für PC 1 und 82% für PC 2. es liegt zwar ein Unterschied zwischen den beiden Polycarboxylaten vor, er liegt jedoch in einer Grössenordnung, die keine allzu grossen Unterschiede in der Wirksamkeit vermuten lässt.

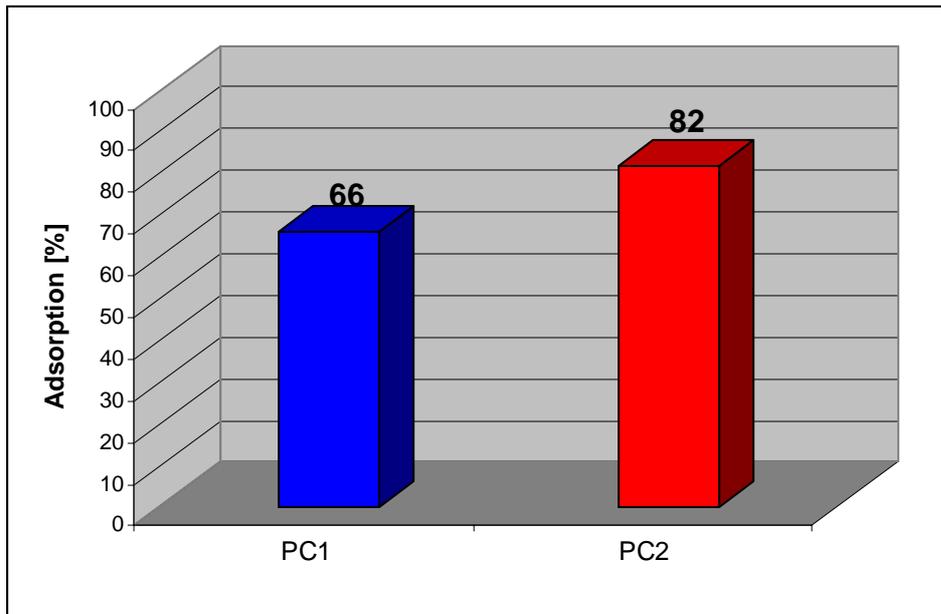


Abbildung 100: Adsorption der beiden Polycarboxylate PC 1 und PC 2 bei alleiniger Zugabe zum ternären Bindemittelsystem

Der Unterschied im Adsorptionsverhalten zwischen PC 1 und PC 2 wird erst in Gegenwart der Verzögerer offensichtlich (**Abbildung 101**). Während PC 1 bei alleiniger Zugabe zu 66% adsorbiert, nimmt dieser Wert bei Zusatz von Tartrat auf 20% ab. Noch drastischer ist die Veränderung bei Verwendung von Citrat. Bei dieser Kombination fällt die Adsorption sogar auf 7% ab. Dieser Befund erklärt die schlechte Kompatibilität von PC 1 mit Citrat. Die Anwesenheit von Citrat verhindert, dass das Fließmittel PC 1 eine für eine gute Verflüssigung ausreichende Adsorption erreicht.

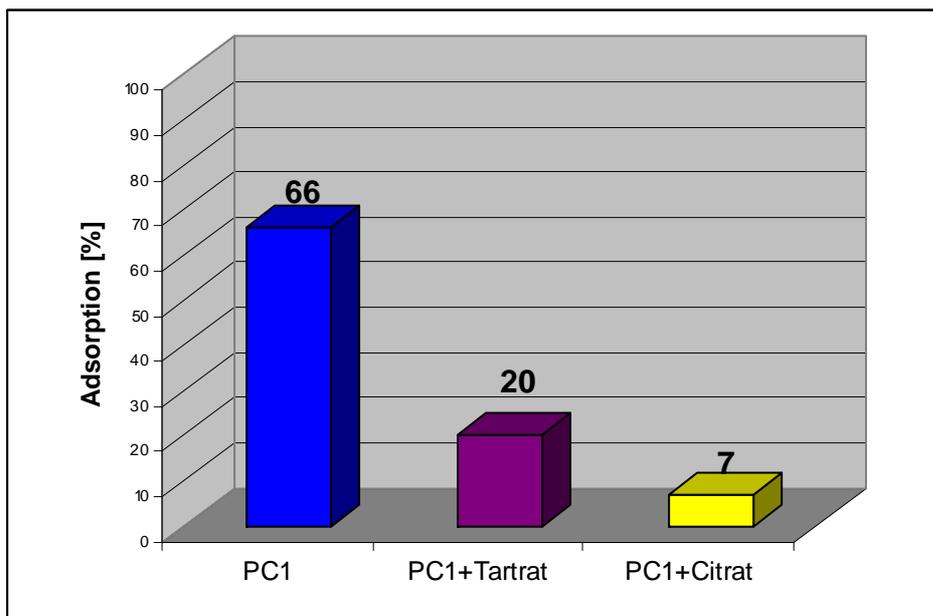


Abbildung 101: Adsorption von PC 1 im ternären Bindemittelsystem bei Anwesenheit der Verzögerer Tartrat und Citrat

Das Polycarboxylat PC 2 verhält sich wesentlich 'robuster', was die Kombination mit den Hydratationsverzögerern anbetrifft (**Abbildung 102**). Zwar nimmt auch bei diesem Fließmittel der Adsorptionsgrad in Gegenwart der Verzögerer spürbar ab; der Rückgang ist jedoch im Vergleich zu PC 1 wesentlich geringer. Wenn PC 2 zusammen mit Tartrat eingesetzt wird, reduziert sich die Adsorption auf 55%. Im Fall von Citrat wird immerhin noch ein Wert von 43% gefunden. Dieser Sachverhalt ist in völliger Analogie zur Fließwirkung von PC 2. Die bei Anwesenheit von Citrat drastisch reduzierte Adsorption von PC 1 bedingt eine ungenügende Fließwirkung. Im Gegensatz dazu verbleibt die Adsorption von PC 2 auch in Gegenwart von Citrat auf einem hohen Niveau. Die Fließwirkung bleibt deshalb unbeeinträchtigt.

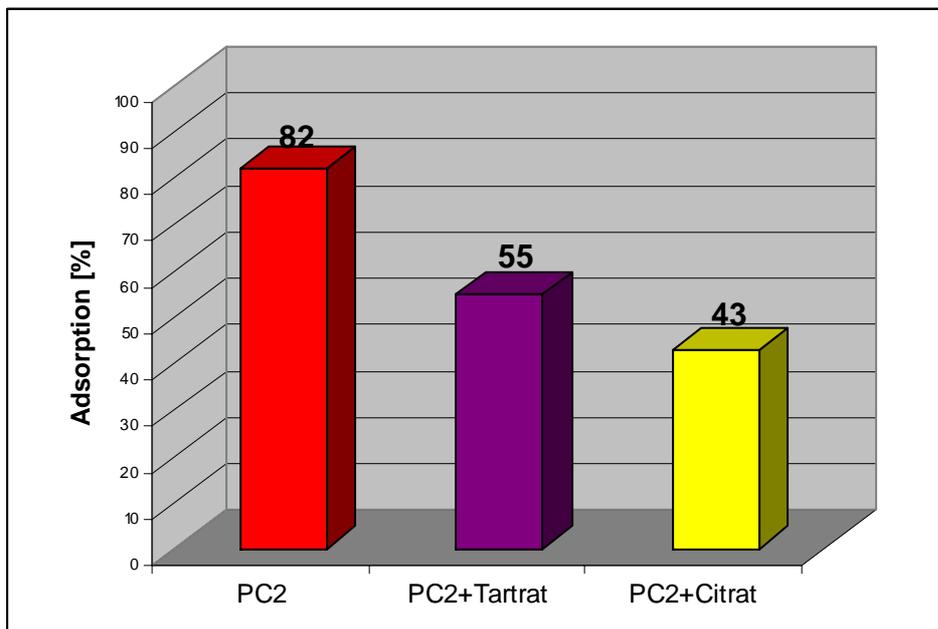


Abbildung 102: Adsorption von PC 2 im ternären Bindemittelsystem bei gleichzeitiger Zugabe der Verzögerer Citrat und Tartrat

Das Adsorptionsverhalten der beiden untersuchten Polycarboxylate (insbesondere von PC 2) legt die Vermutung nahe, dass die eingesetzten Zusatzmittel um die freien Adsorptionsstellen konkurrieren. Um diese Vermutung experimentell zu bestätigen, wurden in einer Versuchsreihe Verzögerer und Fließmittel zeitlich versetzt zugegeben. Die Ergebnisse sollten Aufschluss darüber geben, ob ein Zusatzmittel das andere Verdrängen kann. In **Abbildung 103** sind die Adsorptionswerte für PC 1 in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge wiedergegeben.

Wird zum Bindemittelsystem zuerst Citrat und anschliessend PC 1 zugegeben, dann adsorbiert dieses Fließmittel nur noch zu 10%. Kehrt man die Zugabereihenfolge jedoch um und gibt zuerst PC 1 und anschliessend Citrat zu, so bleibt der ursprüngliche Adsorptionswert für PC 1

von 66% nahezu erhalten. Auch bei Kombination mit Tartrat wird die gleiche Tendenz, wenn auch in abgeschwächter Form erkennbar. Auch hier ist die Adsorption von PC 1 bei Zugabe vor dem Verzögerer unverändert. Wird jedoch zuerst Tartrat zugesetzt, dann geht der Adsorptionsgrad auf 26% zurück.

Die Ergebnisse lassen sich mit dem Prinzip der *kompetitiven Adsorption* erklären [193]. Das Zusatzmittel mit der höheren Affinität zur Bindemitteloberfläche (hier: das Zusatzmittel mit der höheren anionischen Ladung) adsorbiert bevorzugt. Dadurch reduziert es die Adsorption des konkurrierenden Zusatzmittels mit der geringeren Affinität deutlich. Im Gegenzug beeinflusst die Zugabe eines Zusatzmittels mit grösserer Affinität (hier der Verzögerer) zu einem System mit einer bereits adsorbierten Komponente geringerer Affinität dessen Adsorptionsgrad sehr wenig. In einer Kombination konkurrieren die Zusatzmittel um die freien Adsorptionsplätze. Ein bereits adsorbiertes Zusatzmittel kann das andere an der Adsorption deutlich hindern.

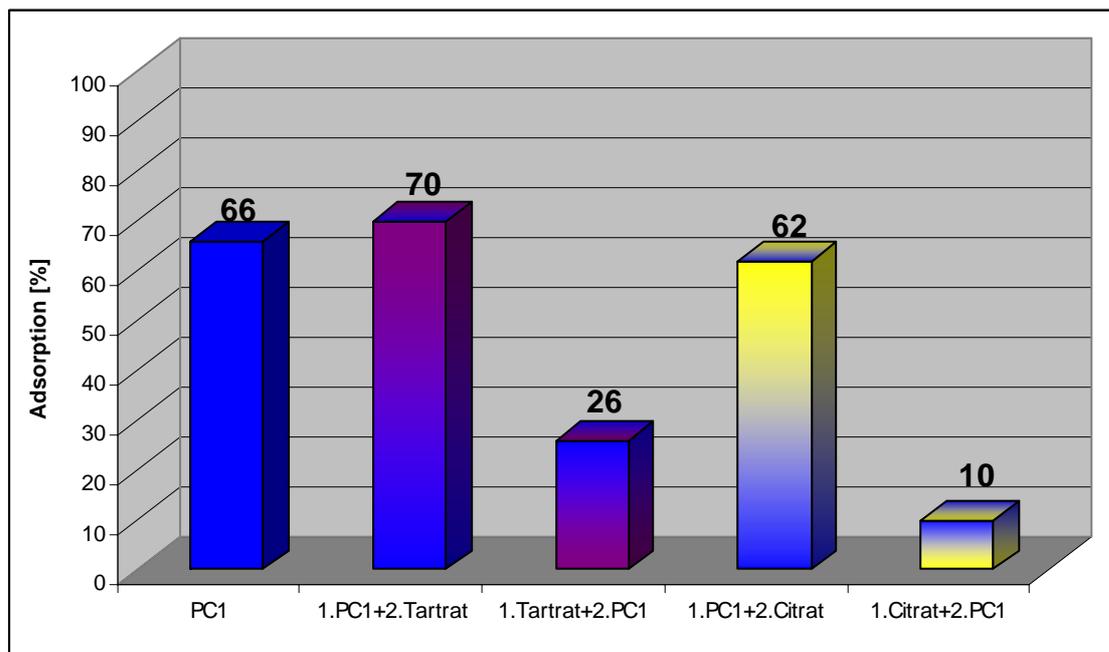


Abbildung 103: Adsorption von PC 1 ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Fließmittel und Verzögerer

Dasselbe Experiment wurde auch mit dem Polycarboxylat PC 2 durchgeführt (**Abbildung 104**). Erwartungsgemäss ändert sich auch hier die Adsorption des Fließmittels mit der Zugabereihenfolge. Wird der Verzögerer zuerst zugesetzt, so sinkt die Adsorption von PC 2 im Fall von Citrat auf 33% und im Fall von Tartrat auf 38%. Wird PC 2 zuerst zugegeben, so ändert sich dessen Adsorption kaum.

Es ergibt sich also auch bei zeitlich versetzter Zugabe ein deutlicher Unterschied im Adsorptionsverhalten zwischen PC 1 und PC 2. Während PC 1 bei bereits zugegebenem Citrat fast nicht mehr an der Bindemitteloberfläche adsorbieren kann, wird mit PC 2 ein immer noch ausreichender Wert von 33% erzielt. Das Fließmittel PC 2 ist also aufgrund seiner molekularen Zusammensetzung wesentlich besser Citrat-verträglich. Die Versuche zeigen auch, dass bezüglich Fließmittel und Verzögerer kein dynamisches Adsorptionsgleichgewicht vorliegt. Einmal adsorbiertes Fließmittel wird durch nachträglich zugesetzte Verzögerer nicht mehr desorbiert.

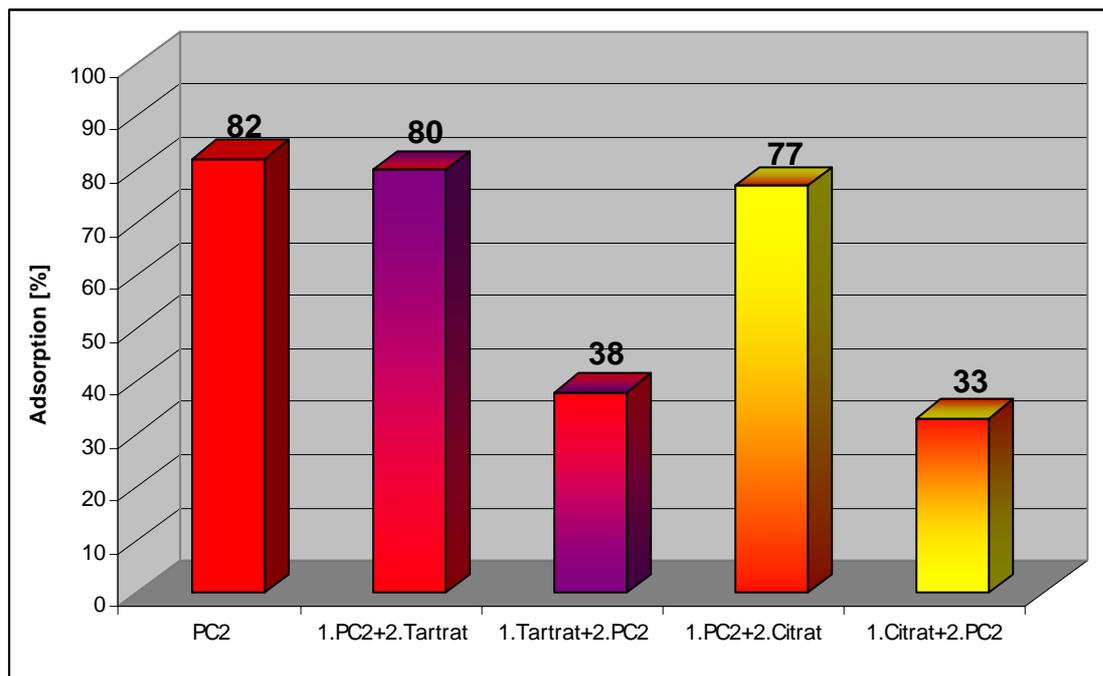


Abbildung 104: Adsorptionsverhalten von PC 2 bei zeitlich versetzter Zugabe von PC 2 und Verzögerer zum ternären Bindemittelsystem

6.3.4. Anionische Ladungsmenge der Polycarboxylate

Ein sehr wichtiger Stoffparameter der untersuchten Zusatzmittel ist ihre experimentell bestimmbare anionische Ladungsmenge. Im Folgenden wurden die Polycarboxylate PC 1 und PC 2 auf ihre Ladungsdichte untersucht (**Abbildung 105**). Bei der Messung in Reinstwasser ergaben sich für die beiden Industrieprodukte relativ kleine Unterschiede (PC 1: 1221 $\mu\text{eq/g}$ im Vergleich zu 1377 $\mu\text{eq/g}$). Bei der Bestimmung der Ladungsmenge im Bindemittelleimfiltrat des ternären Systems zeigt sich jedoch ein starker Unterschied. PC 2 weist unter diesen Bedingungen eine um 50% höhere anionische Ladung auf, als das schlecht Citrat-verträgliche

PC 1. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass PC 2 grundsätzlich ein stärker anionisches Fließmittel ist als PC 1.

Die Wahl des Mediums hat also einen deutlichen Einfluss auf die Ladungsmenge der untersuchten Polyelektrolyte. In Abhängigkeit vom pH- Wert und der Elektrolytkonzentration zeigen die Polymere unterschiedliche anionische Ladungsmengen.

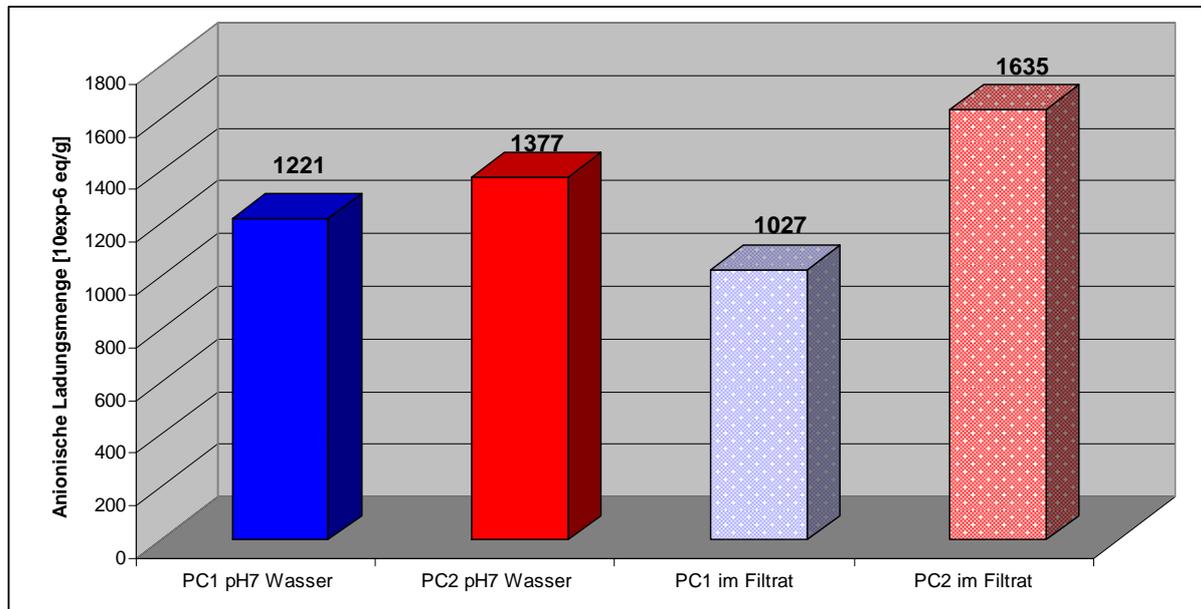


Abbildung 105: Anionische Ladungsmenge von PC 1 und PC 2 in Reinstwasser und im Bindemittelleimfiltrat

6.3.5. Zetapotentialmessungen

Die deutlich verschiedenen anionischen Ladungsmengen in PC 1 und PC 2 sollten auch bei der Messung des Zetapotentials einen deutlichen Effekt zeigen. Bei der Titration von wässrigen Lösungen der Polycarboxylatpulver PC 1 und PC 2 ist jedoch kaum ein Unterschied erkennbar (**Abbildung 106**). Der Wert des Zetapotentials liegt mit ca. +5 mV bei beiden Polymeren knapp oberhalb des isoelektrischen Punktes. Ursache ist der sterische Effekt der langen Seitenketten, der zu praktisch gleichen Zetapotentialen führt (siehe **Abbildung 21**).

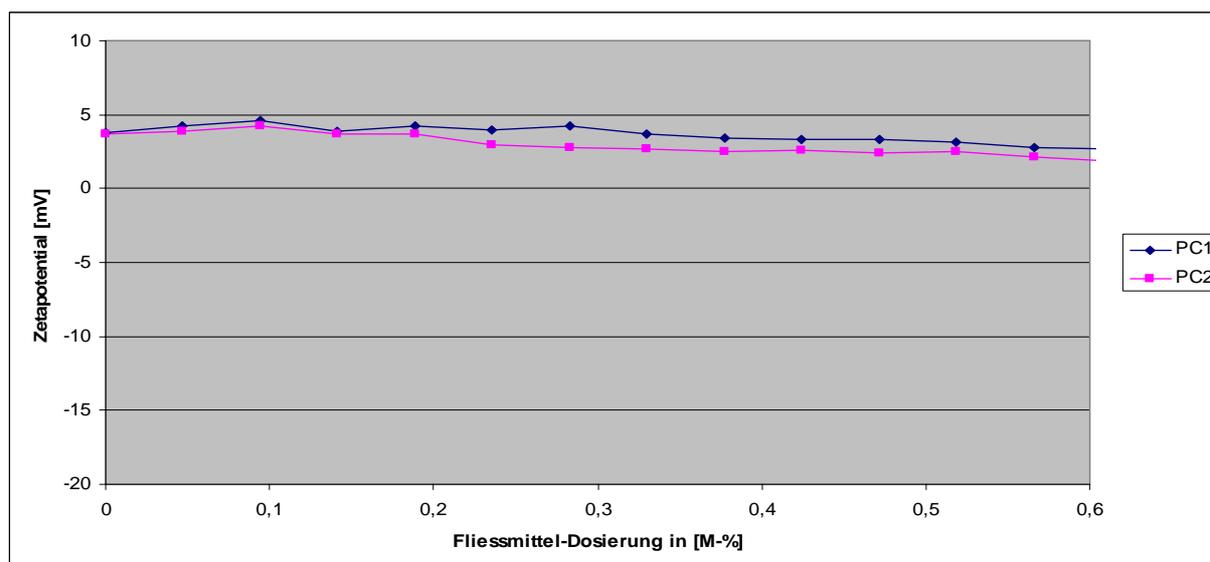


Abbildung 106: Zetapotentialmessung einer Portlandzementsuspension bei Zutitration der Polycarboxylate PC 1 und PC 2

6.4. Wechselwirkungen eines kommerziellen Melaminharzes mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem

Um festzustellen, ob die mit Polycarboxylaten erhaltenen Ergebnisse auch auf andere Fließmittel übertragbar sind, wurden die unter 6.3 beschriebenen Experimente auch mit einem kommerziellen Melaminharz-basierten Fließmittel durchgeführt. Polykondensate erreichen ihre Dispergierwirkung aufgrund von elektrostatischer Abstossung, da ihre anionische Ladungsmenge wesentlich höher ist als bei den Polycarboxylaten. Daraus sollte auch eine bessere Verträglichkeit von Polykondensaten mit Verzögerern resultieren.

6.4.1. Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie

Das Melaminharz wurde mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. In **Tabelle 21** sind Umsatz, Molmassen und Polydispersitätsindex angegeben. Aus dem mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung erhaltenen Gyrationen- und hydrodynamischen Radien wurde der BURCHARD-Parameter berechnet (**Tabelle 22**).

Polymer	Umsatz [%]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	Polydispersitätsindex Mw/Mn
MFS- Harz	91,95	17780	86780	305600	4,88

Tabelle 21: Molekulargewichte (M_w , M_n , M_z), Polydispersitätsindex und Umsatz des MFS-Harzes

Polymer	R _Z [nm]	R _{h(z)} [nm]	BURCHARD-Parameter
MFS- Harz	9,7	7,2	1,35

Tabelle 22: BURCHARD- Parameter des MFS- Harzes, berechnet aus R_Z und R_{h(z)}

Der erhaltene BURCHARD- Parameter deutet auf ein durchspültes, nicht verzweigtes Knäuel hin. In **Abbildung 107** ist im RI-Signal (blaue Linie) bei 20 min der Peak des MFS- Harzes erkennbar, wohingegen die beiden Schulterpeaks bei 24 min auf Oligomere zurückzuführen sind. Bei 30 min erscheint der Salzpeak.

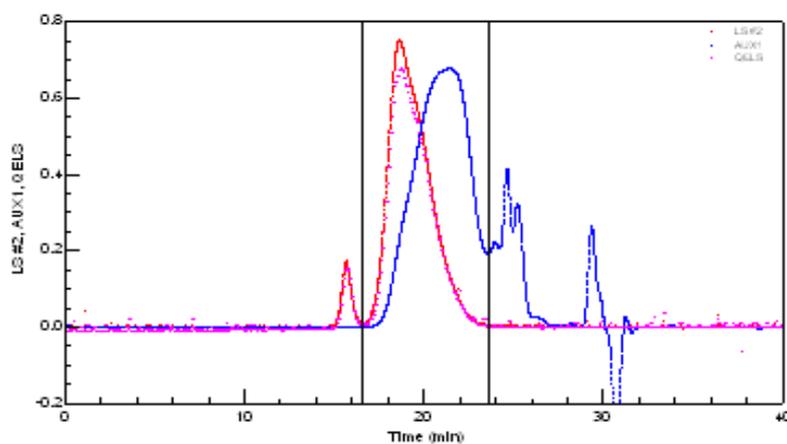


Abbildung 107: GPC- Chromatogram des MFS- Harzes

6.4.2. Verflüssigungswirkung im ternären System

In **Abbildung 108** ist das Fließmass des mit 0,4 M-% versehenen ternären Bindemittelsystems in Abhängigkeit vom Verzögerer dargestellt. Man erkennt, dass bei Kombination mit Tartrat ein ausreichendes Fließmass über einen Zeitraum von ca. 40 Minuten gegeben ist. Bei Kombination des MFS mit Citrat wird ein spürbar geringeres Fließmass von 12 cm erreicht, welches bereits nach nur 20 Minuten drastisch abfällt. Die Versuche belegen wiederum, dass Citrat generell eine geringere Verzögerungswirkung als Tartrat ergibt.

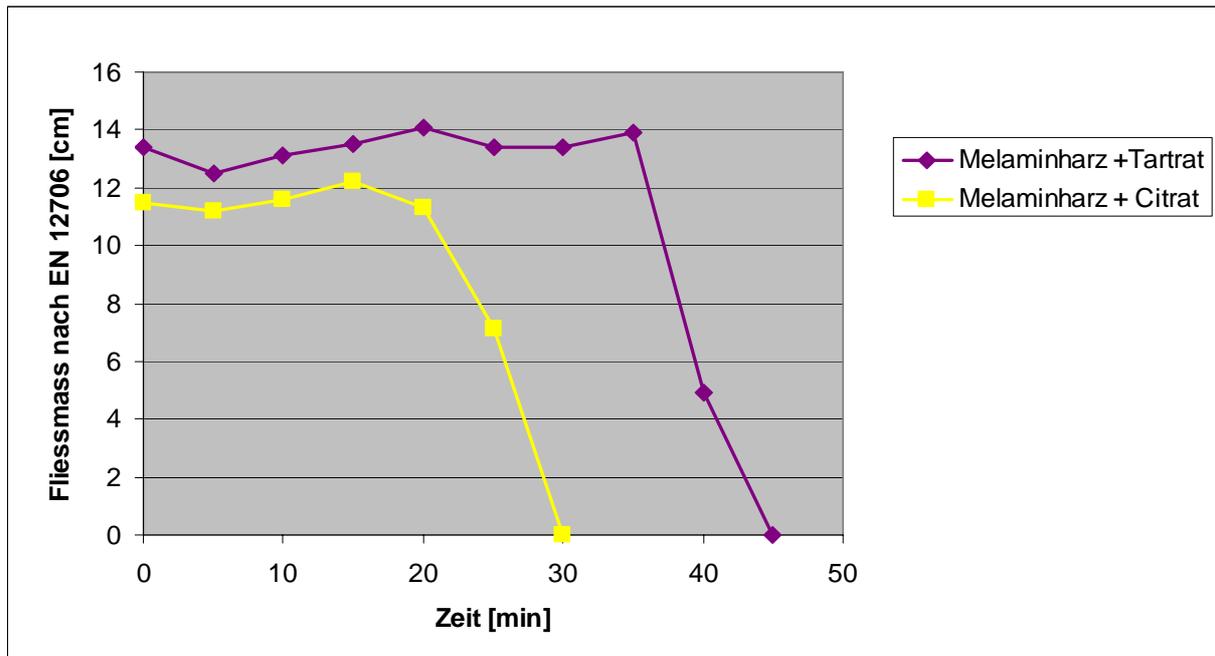


Abbildung 108: Zeitlicher Verlauf des FlieBmasses des ternären Bindemittelsystems mit Melaminharz und Verzögerern

6.4.3. Adsorptionsverhalten des kommerziellen Melaminharzes im ternären System

Das Melaminharz zeigt bei alleiniger Zugabe zum ternären Bindemittelsystem erwartungsgemäss eine hohe Adsorption von 72%. Durch Verzögerer wird auch bei dieser FlieBmittelart der Adsorptionsgrad spürbar herabgesetzt. Im Fall von Tartrat geht der Wert auf 40% und im Fall von Citrat sogar auf 24% zurück (**Abbildung 109**). Dieses Ergebnis stimmt mit der deutlich reduzierten FlieBwirkung der Kombination mit Citrat sehr gut überein.

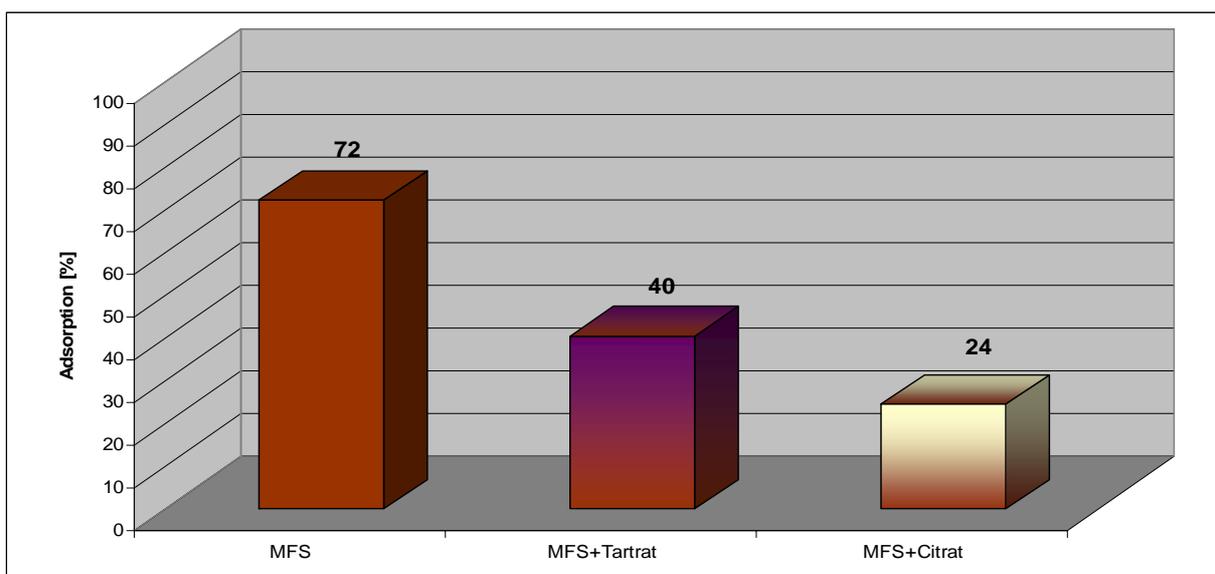


Abbildung 109: Adsorption des Melaminharzes im ternären Bindemittelsystem bei gleichzeitiger Zugabe der Verzögerer Tartrat und Citrat

Bei zeitlich versetzter Zugabe von Verzögerer und Melaminharz setzt sich der bei den Polycarboxylaten PC 1 und PC 2 gefundene Trend fort. Wird der Verzögerer erst nachträglich zugegeben, so ändert sich die Adsorption des Melaminharzes praktisch nicht. Werden jedoch Tartrat oder Citrat zuerst zugegeben, so reduziert sich die Adsorption des MFS-Harzes auf 18%. Tartrat oder Citrat hindern demnach MFS- Moleküle ebenso wie PC-Moleküle an ihrer Adsorption (**Abbildung 110**). Insgesamt ähnelt das Verhalten des MFS-Harzes mehr demjenigen des stärker anionischen Polycarboxylats PC 2.

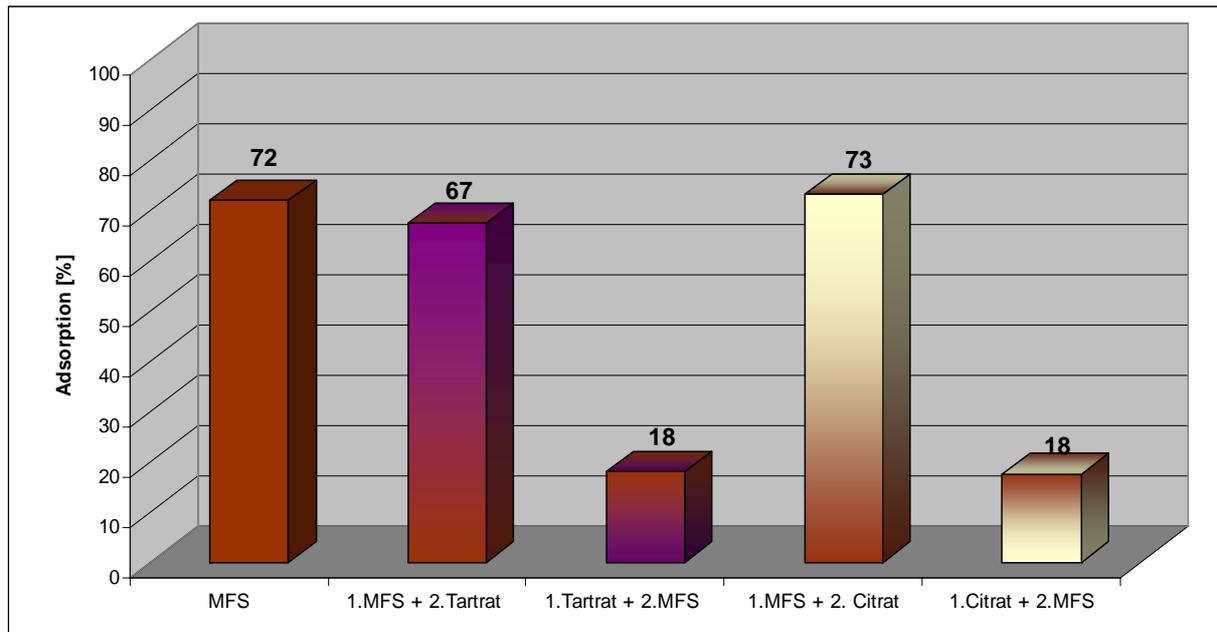


Abbildung 110: Adsorptionsverhalten des Melaminharzes bei zeitlich versetzter Zugabe von MFS und Verzögerer zum ternären Bindemittelsystem

Im Ergebnis bleibt festzuhalten, dass bei gleichzeitiger Zugabe von MFS und Verzögerer das Melaminharz nur gering adsorbiert. Gleiches ist der Fall, wenn der Verzögerer zuerst und anschliessend MFS zugegeben wurde. Wird hingegen die Zugabereihenfolge umgedreht (MFS zuerst, Verzögerer danach), dann zeigt das MFS hohe Adsorption.

6.4.4. Anionische Ladungsmenge

Bei der Bestimmung der anionischen Ladungsmenge wird deutlich, dass das MFS- Harz im Vergleich zu den oben erwähnten Polycarboxylaten mit ca. 3300 $\mu\text{eq/g}$ mehr als die doppelte Ladungsmenge besitzt (**Abbildung 111**). Geht man von einer direkten Abhängigkeit der Citratverträglichkeit eines Fließmittels von dessen anionischer Ladungsmenge aus, dann sollte das MFS- Harz besser verflüssigen als die Polycarboxylate. Das konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht nachgewiesen werden. Trotz seiner wesentlich höheren anionischen

Ladungsmenge erbringt das MFS- Harz eine im Vergleich zu PC2 schlechtere Fließwirkung in Gegenwart von Citrat. Ursache dafür ist der zusätzliche sterische Effekt bei den Polycarboxylaten. Das MFS-Harz wirkt hingegen ausschliesslich elektrostatisch.

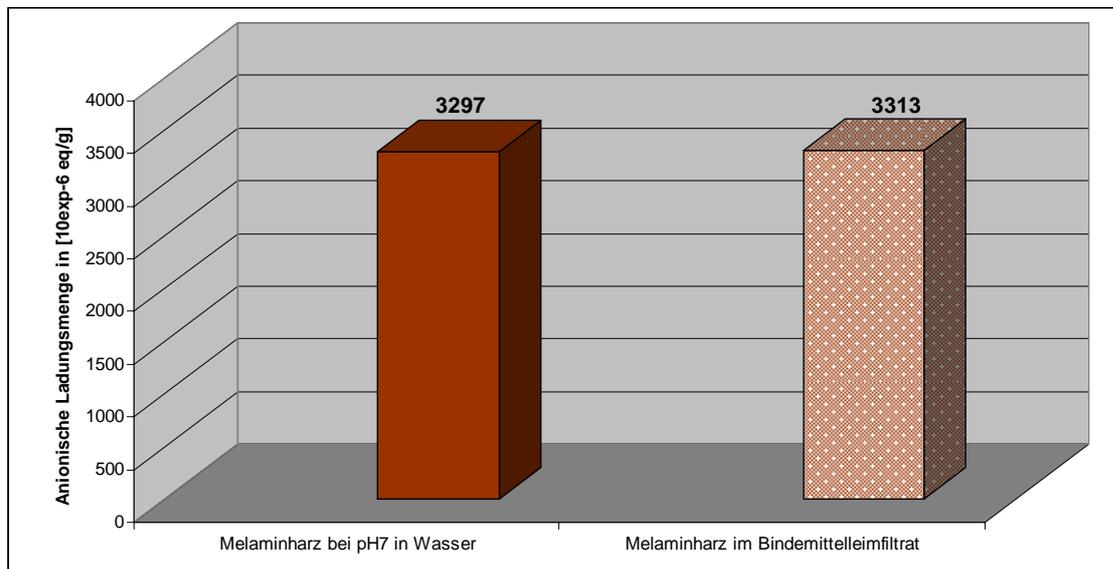


Abbildung 111: Anionische Ladungsmenge des MFS- Harzes in Reinstwasser und im Bindemittelleimfiltrat

6.4.5. Zetapotentialmessungen

Bei der Messung des Zetapentials (**Abbildung 112**) von Portlandzementsuspension mit MFS-Harz wird dessen elektrostatische Wirkweise gut erkennbar. Reiner Portlandzement weist ein leicht positives Zetapential von knapp + 5 mV auf. Bei Zugabe des Polykondensats fällt der Wert sofort in den stark negativen Bereich ab. Erst bei einer Zugabe von 0,5 M-% (bezogen auf die Zementeinwaage) nähert sich das Zetapential asymptotisch seinem Endwert von -22 mV.

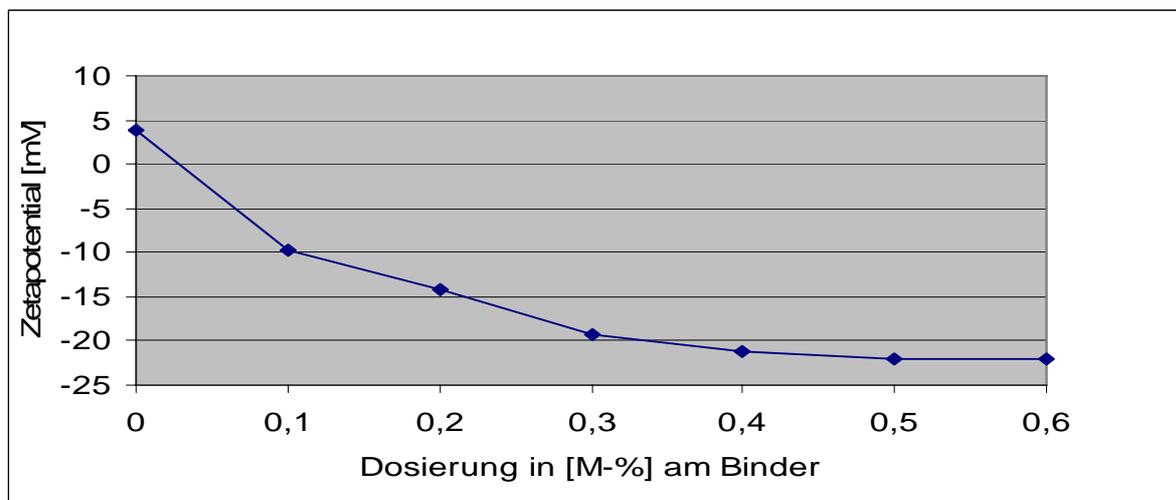


Abbildung 112: Zetapentialmessung durch Titration von Portlandzement mit dem MFS-Harz

6.5. Wechselwirkungen selbst synthetisierter Polycarboxylatester mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem

Die unter 6.3 verwendeten kommerziellen Polycarboxylate zeigten bereits sehr ordentlich den Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge und Adsorptionsverhalten bzw. Fließwirkung und damit der Kompatibilität eines Fließmittels mit den Hydratationsverzögerern Citrat und Tartrat.

Da die molekulare Zusammensetzung der pulverförmigen Industrieprodukte PC 1 und PC 2 nicht im Detail bekannt war, wurden in einer weiteren Versuchsreihe selbst synthetisierte Polycarboxylatester der ersten Generation (3.2.2) für die Verträglichkeitsuntersuchungen eingesetzt. Erst bei genau bekannter Zusammensetzung der Polycarboxylate können allgemein gültige Aussagen über den Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Verzögerer-Verträglichkeit gemacht werden.

6.5.1. Synthese der Polycarboxylatester

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Polycarboxylate der ersten Generation synthetisiert. Es handelt sich hierbei um Copolymere, bestehend aus Methacrylsäure (MAS) und Methoxypolyethylen- Methacrylat-Estern (MPEG- Ester) (Abbildung 113). Die Polycarboxylate wurden mittels radikalischer Polymerisation unter Verwendung von Methallylsulfonsäure als Kettentransfer-Agens synthetisiert. In Tabelle 23 ist die Zusammensetzung der unterschiedlichen Polymere angegeben. Die Nomenklatur der synthetisierten Polymere erfolgte anhand von zwei Parametern. Die Zahl n steht für die Länge der Seitenkette, während a und c das Verhältnis zwischen Methacrylsäure und MPEG- Ester angibt. Bei den Synthesen wurden wässrige Polymerlösungen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt (7-29%) erhalten.

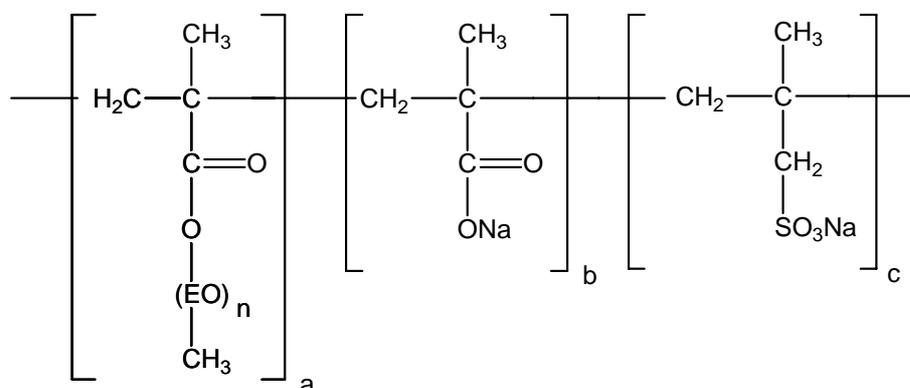


Abbildung 113: Chemische Zusammensetzung der synthetisierten Polycarboxylatester

Bezeichnung	Molverhältnis MAS : MPEG Ester	Seitenkettenlänge n_{EO}	Feststoffgehalt der Polymerlösungen [%]
PC 11	1 : 1	17	29,34
PC 5a	1,5 : 1	5	20,0
PC 5c	6 : 1	5	14
PC 6a	1,5 : 1	17	14,2
PC 6c	6 : 1	17	18,7
PC 8a	1,5 : 1	111	7,3
PC 8c	6 : 1	111	7,85

Tabelle 23: Zusammensetzung und Bezeichnungen der synthetisierten Polycarboxylatester

6.5.2. Polymercharakterisierung mittels Gelpermeationschromatographie

Die synthetisierten Polycarboxylate wurden mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert. In **Tabelle 24** ist der Umsatz, die bestimmten Molmassen und die daraus resultierende Polydispersität angegeben. Aus den mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung erhaltenen Gyrations- und hydrodynamischen Radien wird der BURCHARD-Parameter berechnet (**Tabelle 25**).

Polymer	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_z [g/mol]	Polydispersitäts- index M_w/M_n
PC 5a	100	9493	111400	1074000	11,73
PC 5c	100	9245	46260	131200	5,00
PC 11	85,25	70200	393800	1234000	5,61
PC 6a	76,2	33540	136200	325300	4,06
PC 6c	99,6	9217	63110	371200	6,85
PC 8a	74,13	736600	3872000	9128000	5,25
PC 8c	69,66	319000	2064000	5080000	6,47

Tabelle 24: Molekulargewichte (M_w , M_n , M_z), Polydispersitätsindex und Umsatz der synthetisierten Polycarboxylate

Polymer	Rz [nm]	Rh(z) [nm]	BURCHARD-Parameter	Polymerkonformation in Lösung
PC 5a	28,7	17,6	1,63	Lineares, statistisches Knäuel
PC 5c	11,6	8,1	1,43	Sternförmig verzweigte Moleküle
PC 11	25,0	11,9	2,10	Steife Kette
PC 6a	12,8	9,7	1,32	Sternförmig verzweigte Moleküle
PC 6c	16,7	11,5	1,45	Sternförmig verzweigte Moleküle
PC 8a	110,6	33,8	3,27	Steife Kette
PC 8c	84,7	29,8	2,84	Steife Kette

Tabelle 25: BURCHARD- Parameter der synthetisierten Polycarboxylate, berechnet aus R_z und $R_{h(z)}$

In **Abbildung 114** bis **Abbildung 120** sind die zu dem jeweiligen Polycarboxylat gehörenden GPC-Chromatogramme dargestellt.

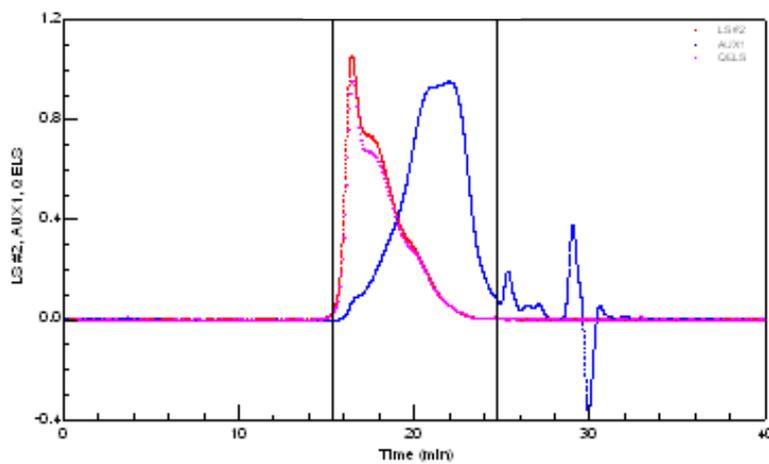


Abbildung 114: GPC- Chromatogramm des Polycarboxylats PC 5a

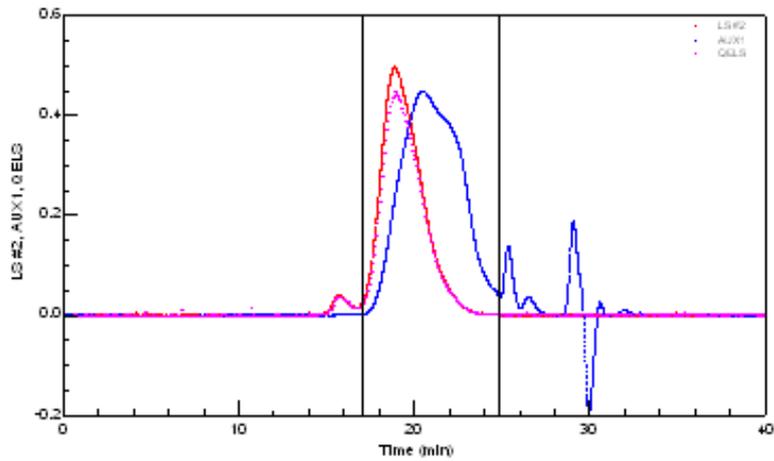


Abbildung 115: GPC- Chromatogramm des Polycarboxylats PC 5c

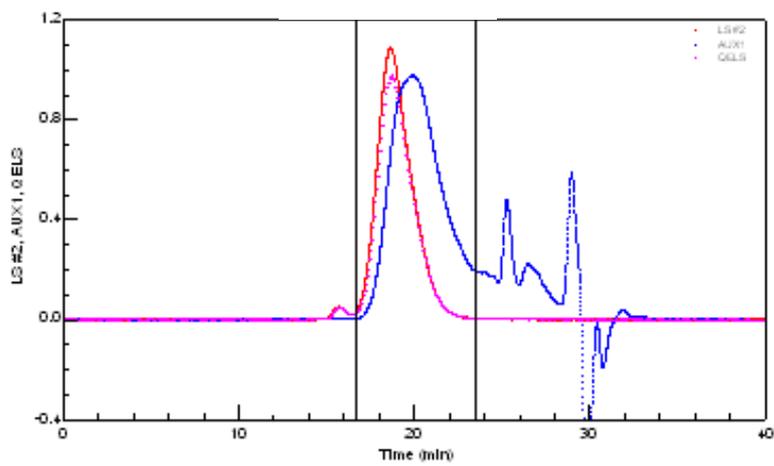


Abbildung 116: GPC- Chromatogramm des Polycarboxylats PC 6a

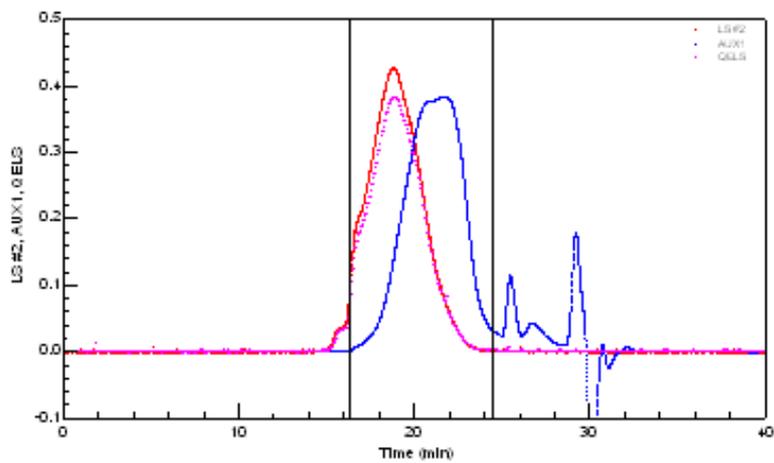


Abbildung 117: GPC- Chromatogramm des Polycarboxylats PC 6c

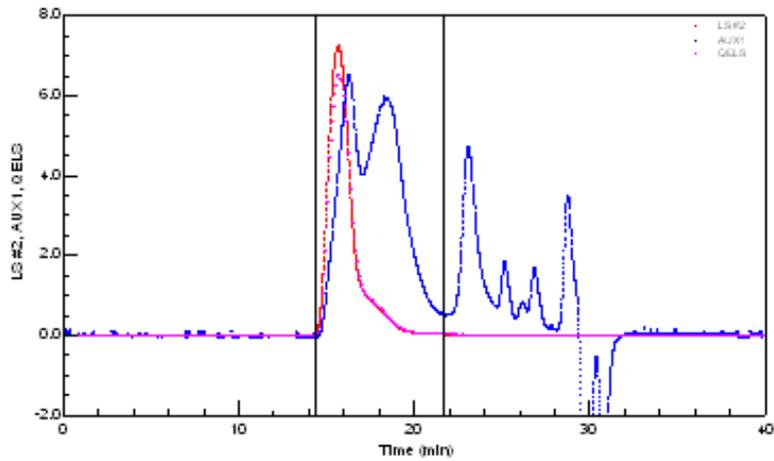


Abbildung 118: GPC- Chromatogramm des Polycarboxylats PC 8a

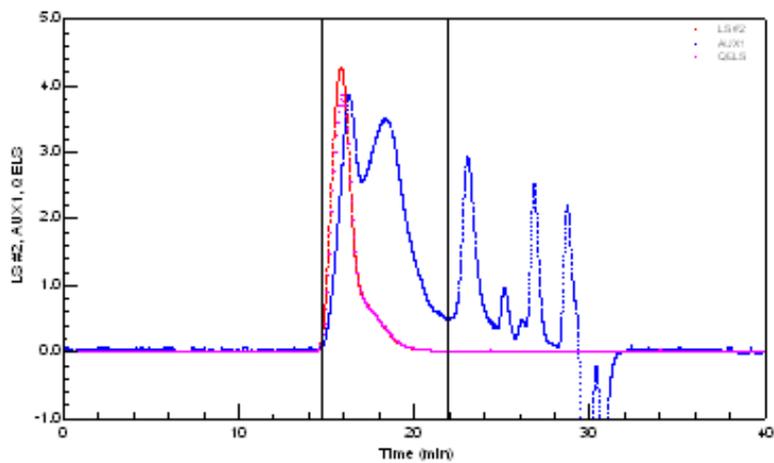


Abbildung 119: GPC- Chromatogramm des Polycarboxylats PC 8c

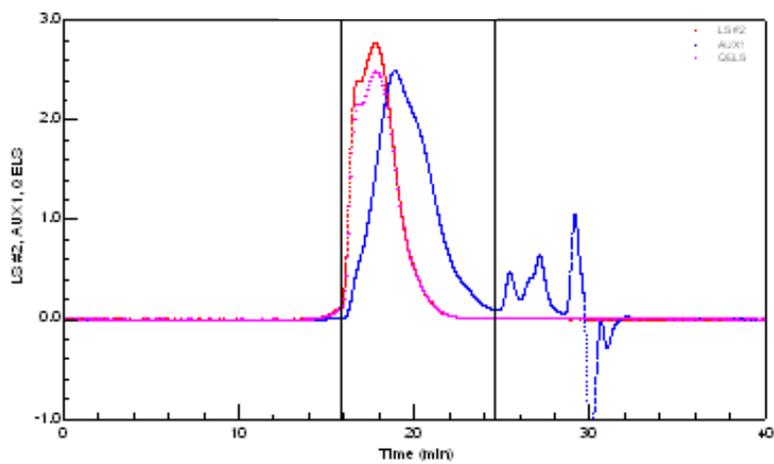


Abbildung 120: GPC- Chromatogramm von PC 11

6.5.3. Verflüssigungswirkung im ternären System

Die Fliesswirkung von PC 5a (**Abbildung 121**) ist deutlich vom Verzögerer abhängig. Während in Gegenwart von Tartrat sehr gute Werte über einen Zeitraum von 50 Minuten erzielt werden, liegt beim Citrat der Anfangswert nur knapp über 10 cm und fällt bereits nach etwa 20 min auf einen Konsistenzbereich ohne jegliche Verarbeitbarkeit ab. Ähnlich wie das MFS-Harz ist PC 5a mit Citrat sehr schlecht kombinierbar. Das Polycarboxylat PC 5c, welches sich vom PC 5a durch den höheren Anteil an Methacrylsäure und damit durch einen deutlich höheren anionischen Charakter unterscheidet, zeigt praktisch unabhängig vom Verzögerer die gleiche Fliesswirkung über einen Zeitraum von 50 Minuten (**Abbildung 122**). Ausserdem verflüssigt dieses Polycarboxylat besser als PC 5a.

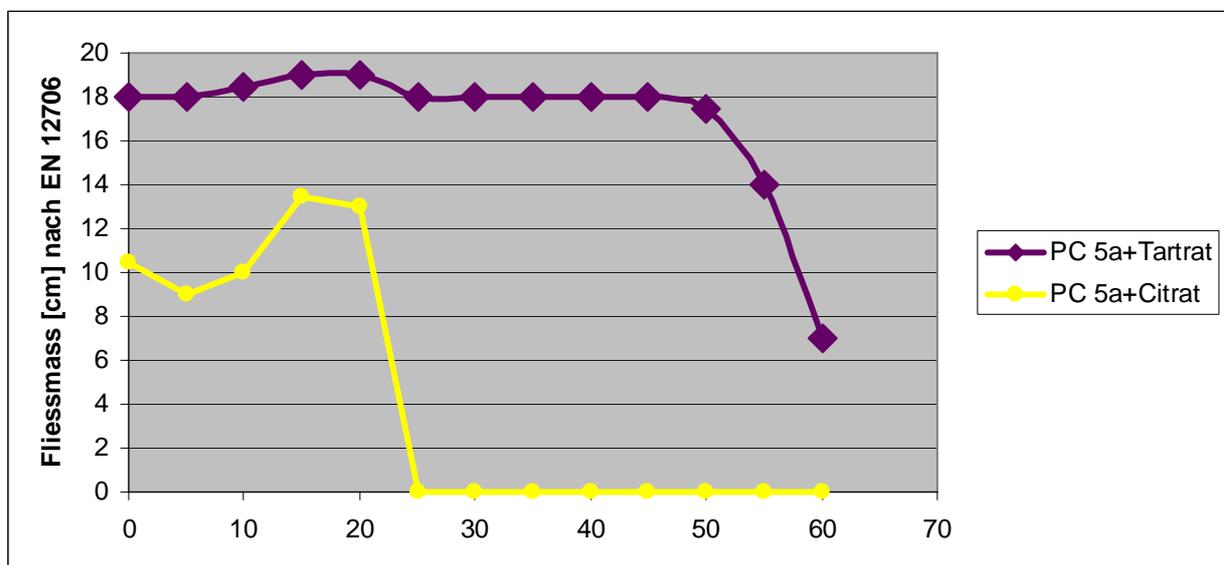


Abbildung 121: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 5a

Überhaupt zeigt PC 5c von allen selbst synthetisierten Polycarboxylaten die mit Abstand beste Fliesswirkung in Gegenwart der Verzögerer. Nach 50 Minuten kann die Fliesswirkung des Polycarboxylats, die aufgrund des Erstarrungsbeginns eintretende Viskositätssteigerung nicht mehr kompensieren. Beim Tartrat erfolgt der Viskositätsabfall nach 50 min langsamer als beim Citrat. Bemerkenswert ist, dass die Verträglichkeit mit Citrat nur bei PC 5c gegeben ist. Das Homologe PC 5a mit dem geringeren Methacrylsäureanteil und geringerer anionischer Ladungsmenge versagt jedoch völlig in Kombination mit Citrat.

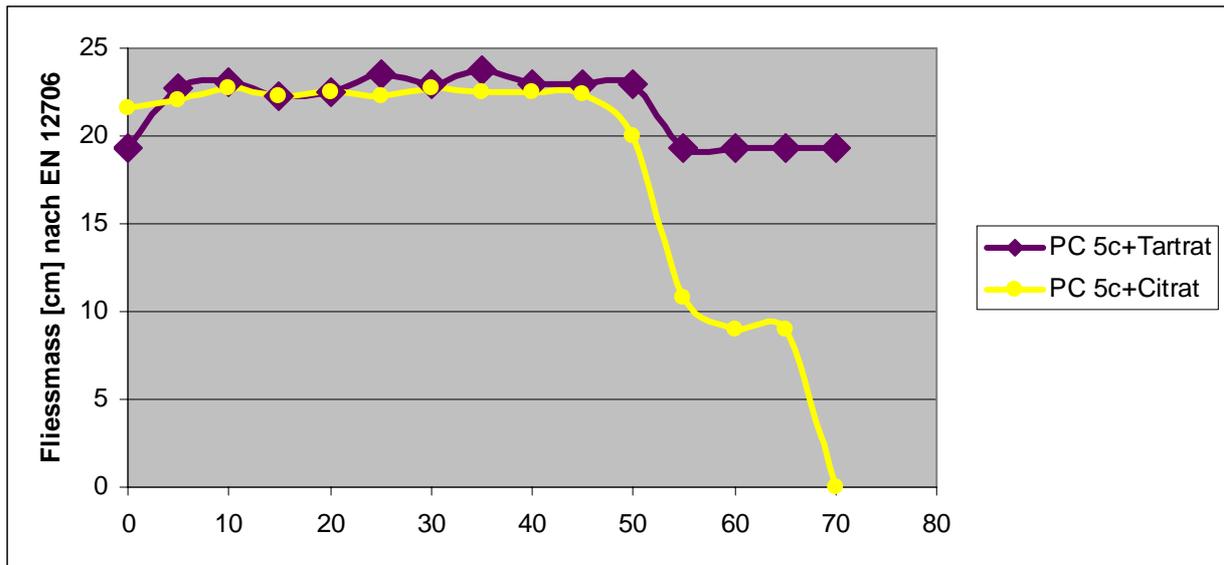


Abbildung 122: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 5c

Mit dem Polycarboxylat PC 11 sollte ein Fließmittel mit besonders geringer anionischer Ladungsdichte und mittlerer Seitenkettenlänge ($n_{EO}=17$) getestet werden. Die Fließwirkung (**Abbildung 123**) ist erwartungsgemäss stets geringer als die der stärker anionischen Polymeren PC 6a und PC 6c.

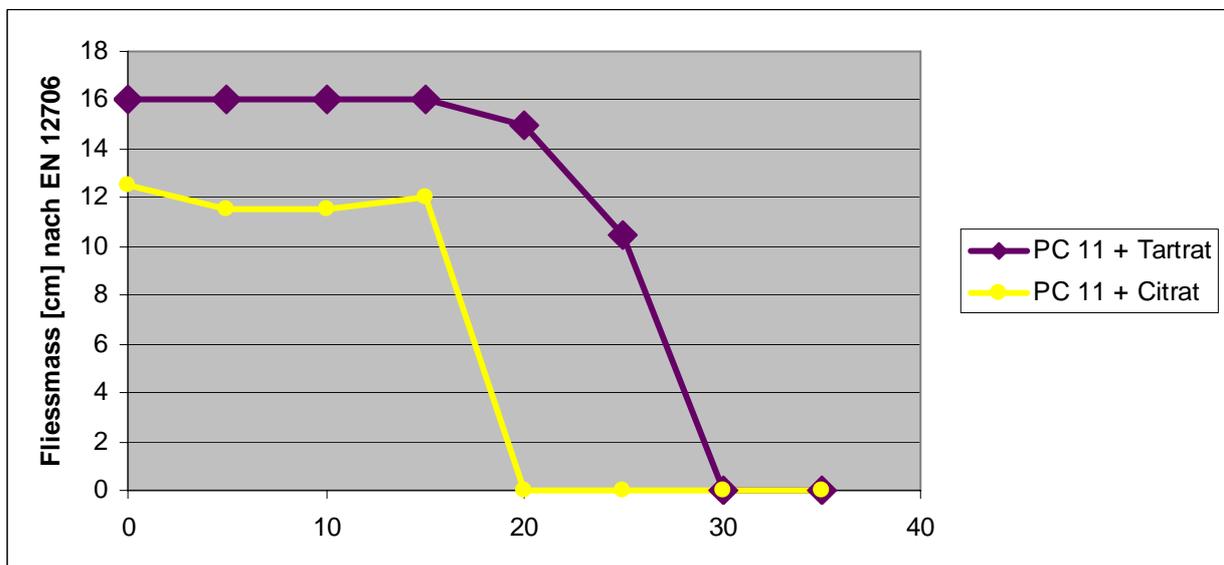


Abbildung 123: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 11

Bei den Polycarboxylaten der Serie PC 6 (Seitenkettenlänge $n_{EO}=17$) zeigt sich in der Tendenz ein ähnliches Verhalten wie bei der Serie PC 5. Das geringer anionische PC 6a verflüssigt schlechter als PC 6c (**Abbildung 124** und **Abbildung 125**). In beiden Fällen bleibt die Verarbeitbarkeit bei Zusatz von Tartrat wesentlich länger erhalten als mit Citrat.

Bemerkenswert ist lediglich der rasche Rückgang der Fließfähigkeit bei der Kombination von PC 6c mit Citrat (**Abbildung 125**).

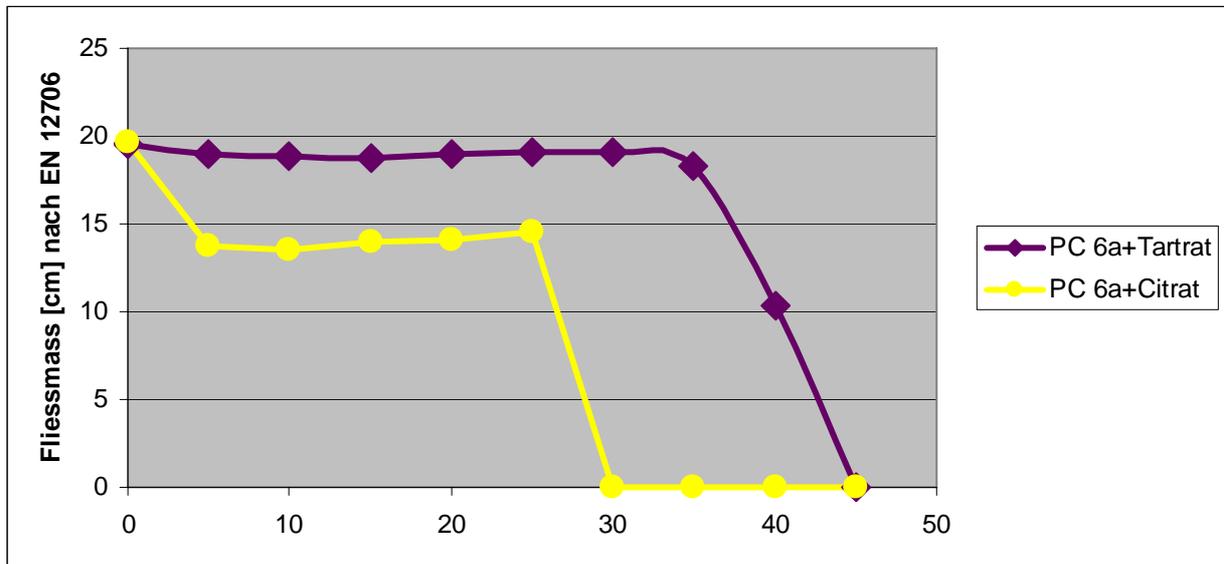


Abbildung 124: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 6a

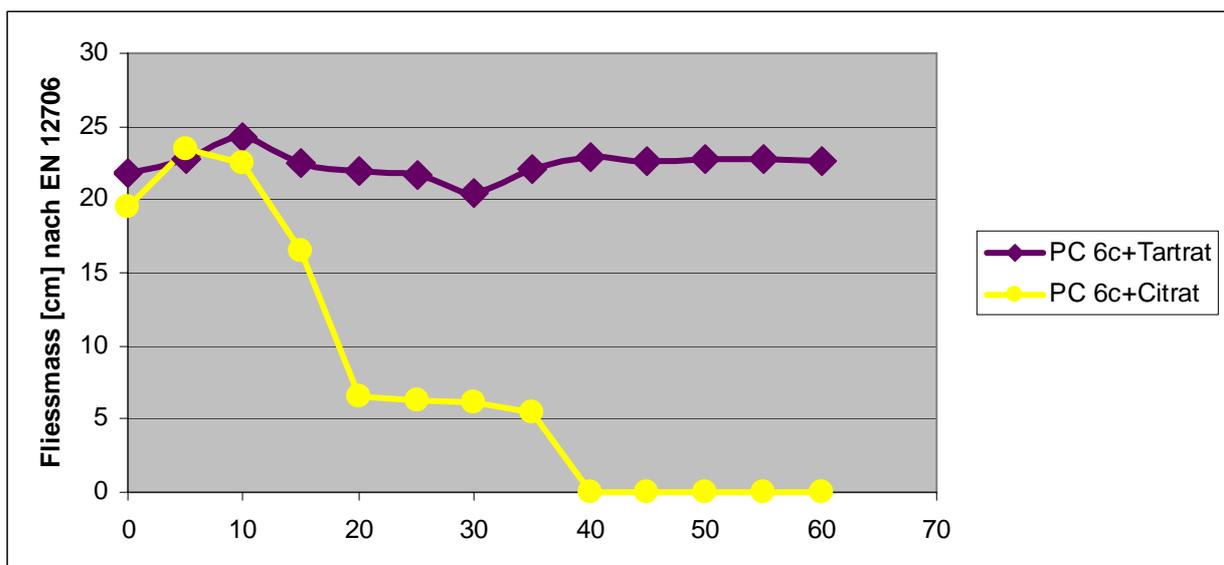


Abbildung 125: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 6c

Die Polymere mit den längsten Seitenketten ($n_{\text{Ethylenoxid}} = 111$) verflüssigen im Unterschied zu den bisher diskutierten Polycarboxylaten deutlich schlechter. So ergibt PC 8a in Kombination mit Tartrat ein maximales Fließmass von nur noch 13 cm, das ausserdem bereits nach 20 Minuten auf den Ausgangswert abfällt (**Abbildung 126**). In Kombination mit Citrat verflüssigt dieses Polymer praktisch überhaupt nicht mehr. Anders als bei den Polycarboxylaten der Reihe PC 5 und PC 6 zeigt sich in der Reihe 8 kein Unterschied in der Fließwirkung des Methacrylsäure-reicheren Polymeren PC 8c (**Abbildung 127**).

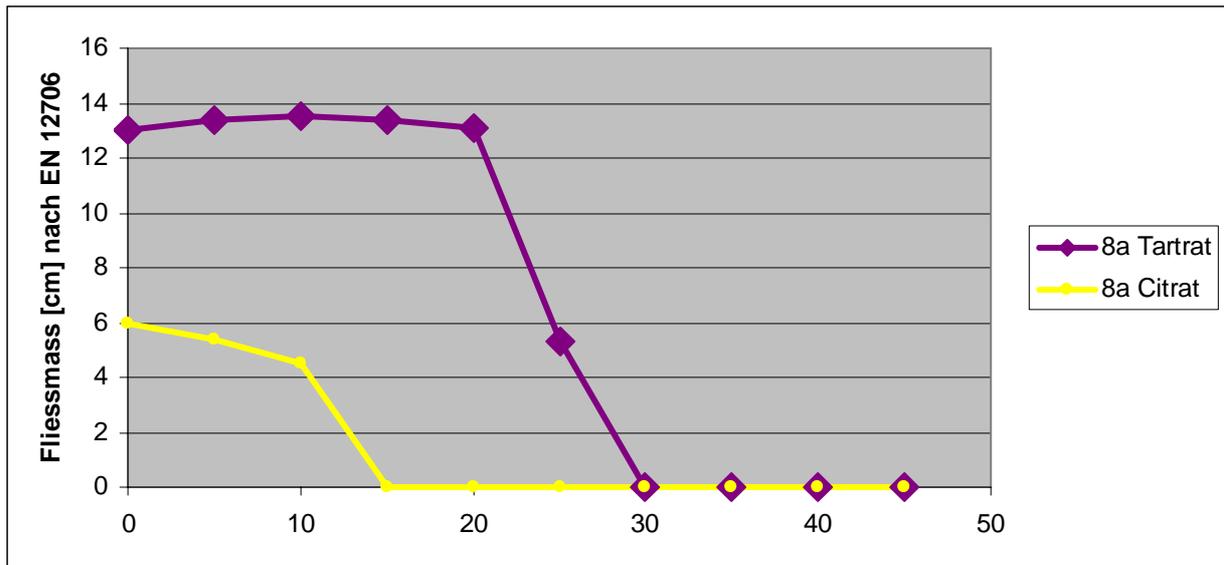


Abbildung 126: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 8a

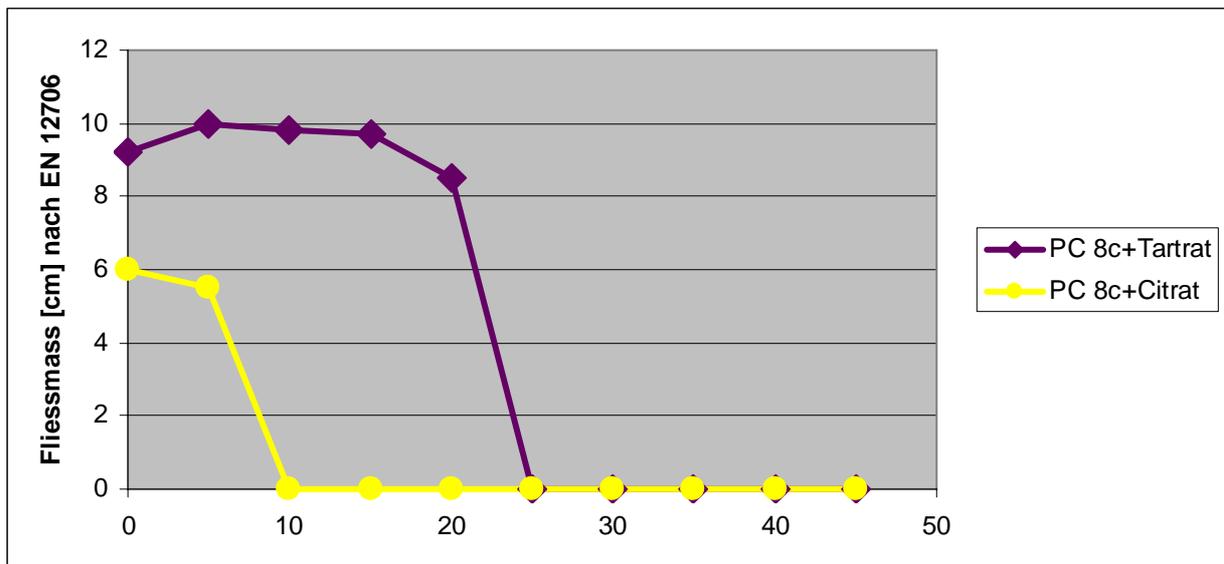


Abbildung 127: Fließmass über die Zeit des Polycarboxylats PC 8c

Im Endergebnis bleibt festzuhalten, das Polycarboxylate mit hohem Methacrylsäure-Anteil stärker verflüssigen und eine bessere Verträglichkeit mit Citrat zeigen. Optimal sind ausserdem kurze bis mittlere Seitenkettenlängen ($n_{EO}=5$ bzw. 17)

6.5.4. Adsorptionsverhalten der selbst synthetisierten Polycarboxylate im ternären System

Zunächst wurde die Adsorption der selbst synthetisierten Polycarboxylate bei Zugabe zum ternären Bindemittelsystem ohne Verzögerer bestimmt (**Abbildung 128**). Dabei wird der Einfluss der molekularen Zusammensetzung der Polymere auf das Adsorptionsverhalten

erkennbar. Innerhalb der Reihe PC 5 mit sehr kurzer Seitenkettenlänge ($n_{EO} = 5$) zeigt sich kein Unterschied im Adsorptionsverhalten. Sowohl bei hohem (PC 5c) als auch bei niedrigem Methacrylsäureanteil (PC 5a) und somit geringerer Ladungsdichte ist der Adsorptionsgrad nahezu identisch. Offensichtlich spielt bei dieser Reihe der Unterschied in der anionischen Ladungsmenge keine Rolle.

Ganz anders ist das Verhalten innerhalb der Reihe PC 6. Bei dieser Seitenkettenlänge ($n_{EO} = 17$) spielt das unterschiedliche Verhältnis von MPEG- Ester zu Methacrylsäure eine grosse Rolle. Die Adsorption von PC 6a mit geringem Methacrylsäureanteil ist mit 48% deutlich niedriger als die von PC 6c mit knapp 88% (**Abbildung 128**). Dieser Unterschied ist auch bei der Reihe PC 8 deutlich erkennbar. Hier adsorbiert das Polycarboxylat mit der geringeren Ladungsdichte zu 57%, während das stärker anionisch geladene PC 8c einen Adsorptionsgrad von 70% erreicht. PC 11 mit der geringsten anionischen Ladungsdichte adsorbiert ähnlich gering wie PC 6a.

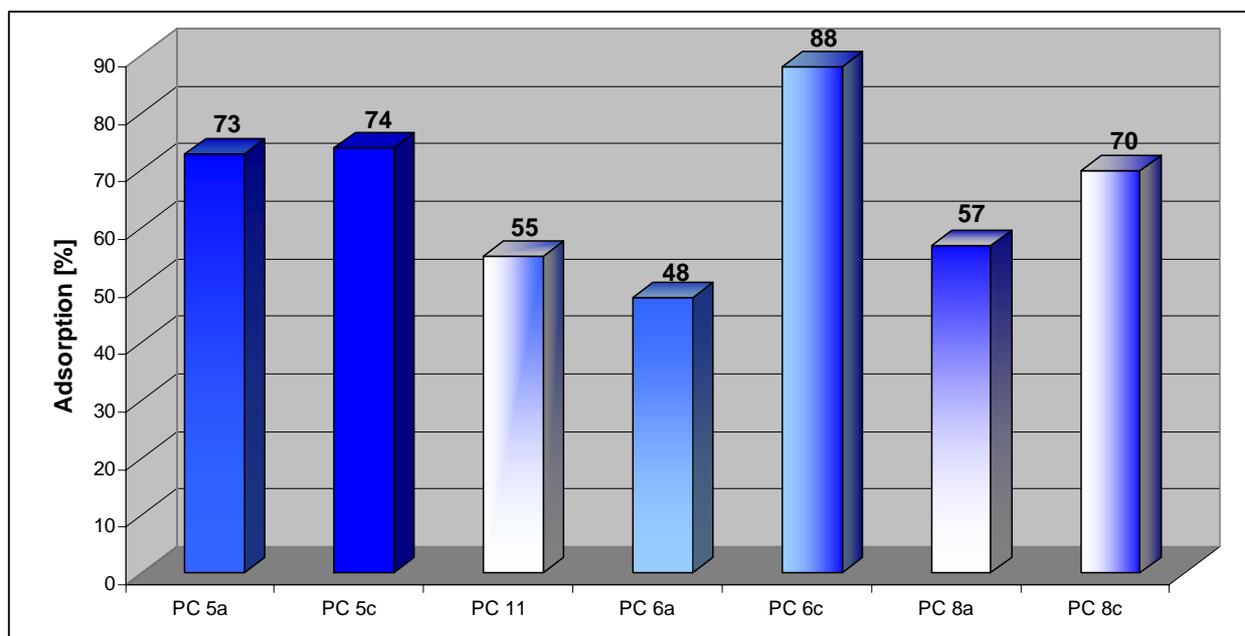


Abbildung 128: Adsorptionsverhalten der synthetisierten Polycarboxylate im ternären Bindemittelsystem

6.5.4.1. Adsorption der Polycarboxylate in Gegenwart der Verzögerer Citrat und Tartrat

Ziel der Versuche war es, einen möglichen Zusammenhang zwischen Adsorption und der im vorigen Abschnitt beschriebenen Verflüssigungswirkung aufzuzeigen. Bei Kombination mit den Verzögerern fällt der Adsorptionsgrad aller Polycarboxylate deutlich ab (**Abbildung 129-Abbildung 135**). Bei Verwendung von Tartrat als Verzögerer ist der Rückgang der Adsorption in den meisten Fällen geringer. Ein Zusammenhang zwischen Adsorptionsgrad und

Verflüssigungswirkung konnte jedoch nicht bei allen Polycarboxylaten gefunden werden. Eine Erklärung dafür ist, dass die selbst synthetisierten Polycarboxylate im Gegensatz zu den pulverförmigen Industrieprodukten PC1 und PC2 in flüssiger Form dem Anmachwasser zugegeben wurden. Der Verzögerer wurde hingegen stets in Pulverform dem Binder zugegeben. Liegen die Fließmittel bereits gelöst im Anmachwasser vor, sind sie schneller in der Lage, an der Bindemitteloberfläche zu adsorbieren. Der Verzögerer muss dagegen erst in Lösung gehen, bevor eine Interaktion mit dem Bindemittel stattfinden kann. Dadurch zeigen die selbst synthetisierten Polycarboxylate in Gegenwart von Verzögerern generell eine höhere Adsorption als die pulverförmigen Industrieprodukte PC1 und PC2.

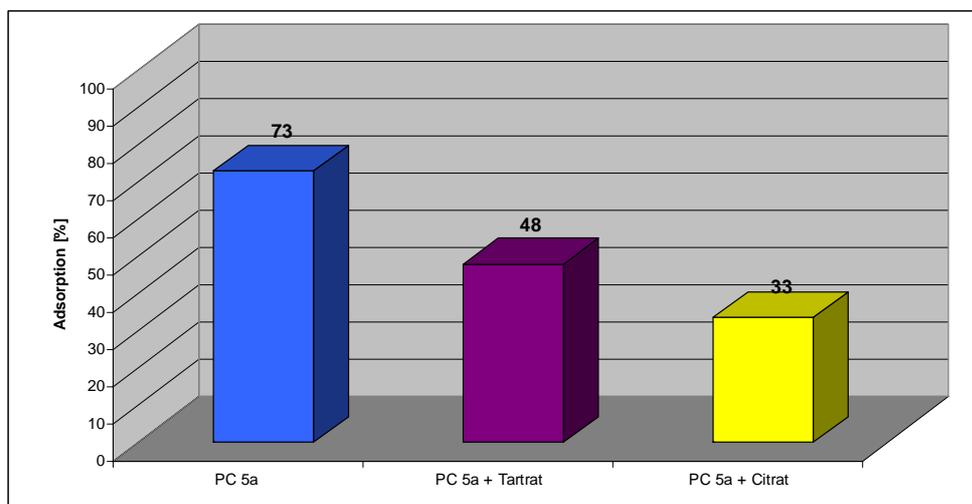


Abbildung 129: Adsorption von PC 5a am ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

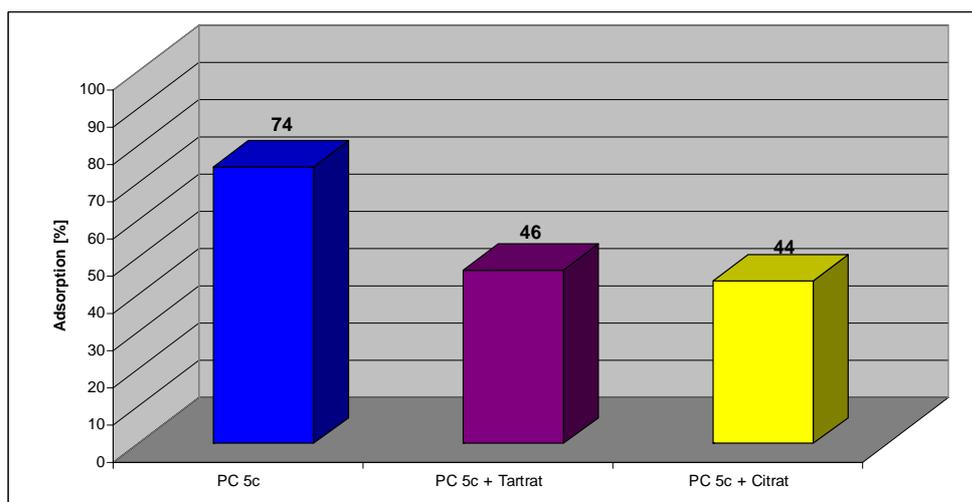


Abbildung 130: Adsorption von PC 5c am ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

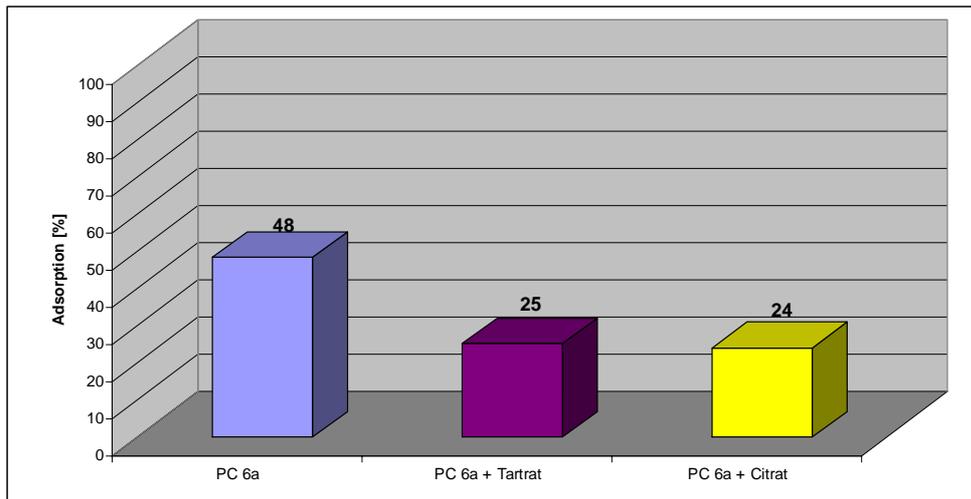


Abbildung 131: Adsorption von PC 6a am ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

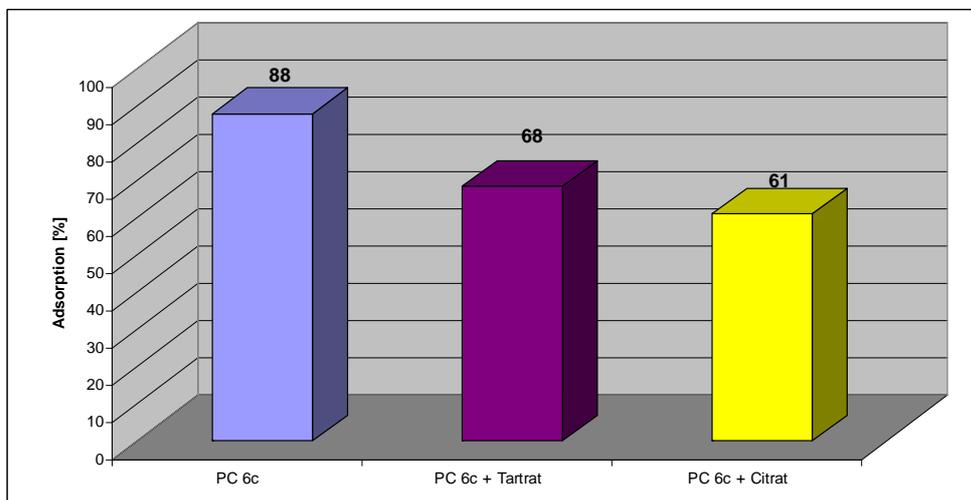


Abbildung 132: Adsorption von PC 6c am ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

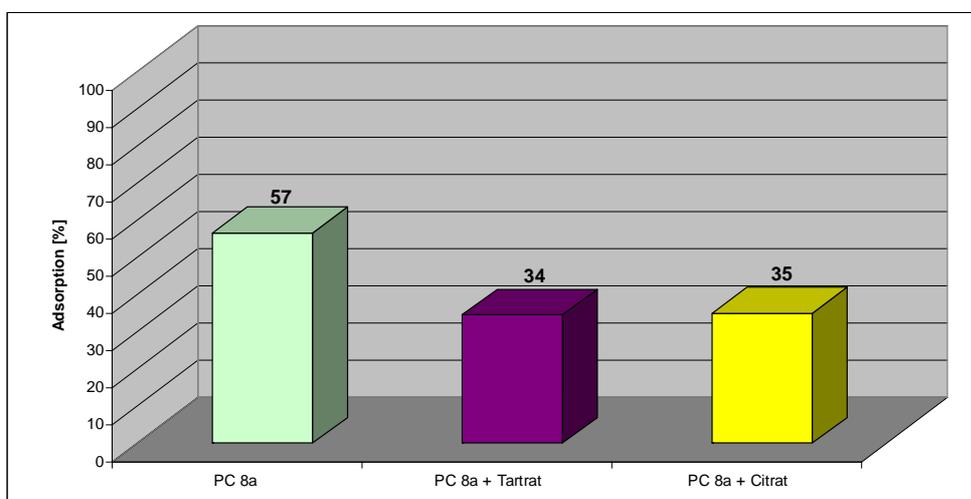


Abbildung 133: Adsorption von PC 8a am ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

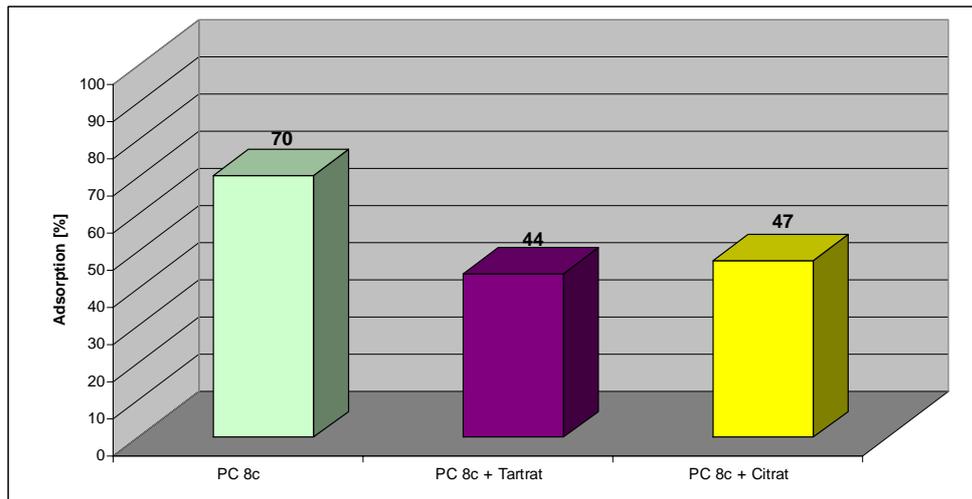


Abbildung 134: Adsorptionsverhalten von PC 8c in Kombination mit den beiden Verzögerern bei Zugabe zum ternären Bindemittelsystem

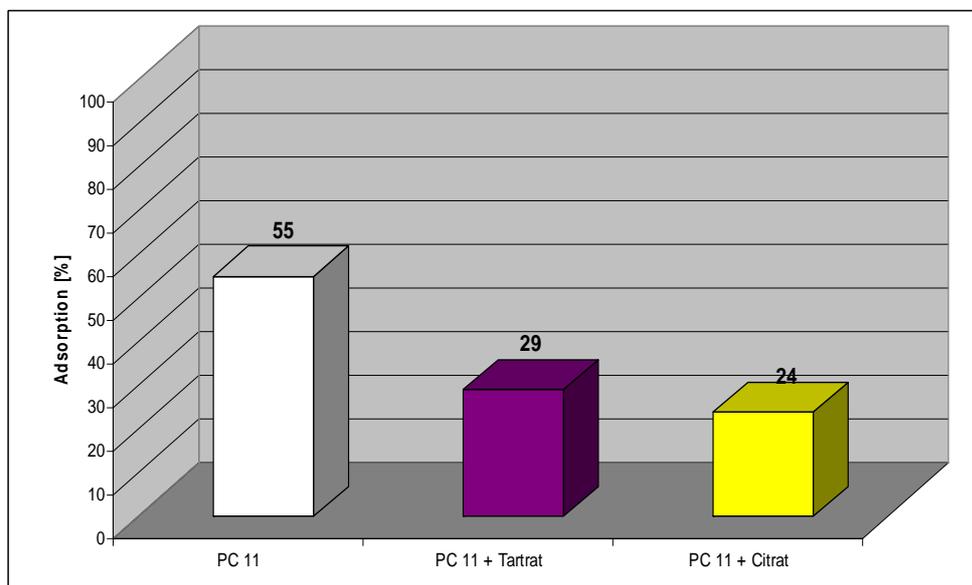


Abbildung 135: Adsorption von PC 11 am ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

6.5.4.2. Adsorption bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Fließmittel und Verzögerer

Ähnlich wie bei den kommerziellen Polycarboxylaten zeigt sich auch bei den selbst synthetisierten Polymeren, dass eine Zugabe des Fließmittels vor dem Verzögerer generell zu höheren Adsorptionswerten führt (**Abbildung 136 -Abbildung 142**). Im Gegensatz zu PC 5a nimmt bei dem stärker anionischen Polymer PC 5c die Adsorption wesentlich stärker ab, wenn der Verzögerer zuerst zugegeben wird. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu früheren

Befunden, wonach stärker anionische Polymere von Verzögerern weniger beeinträchtigt werden (6.3.3).

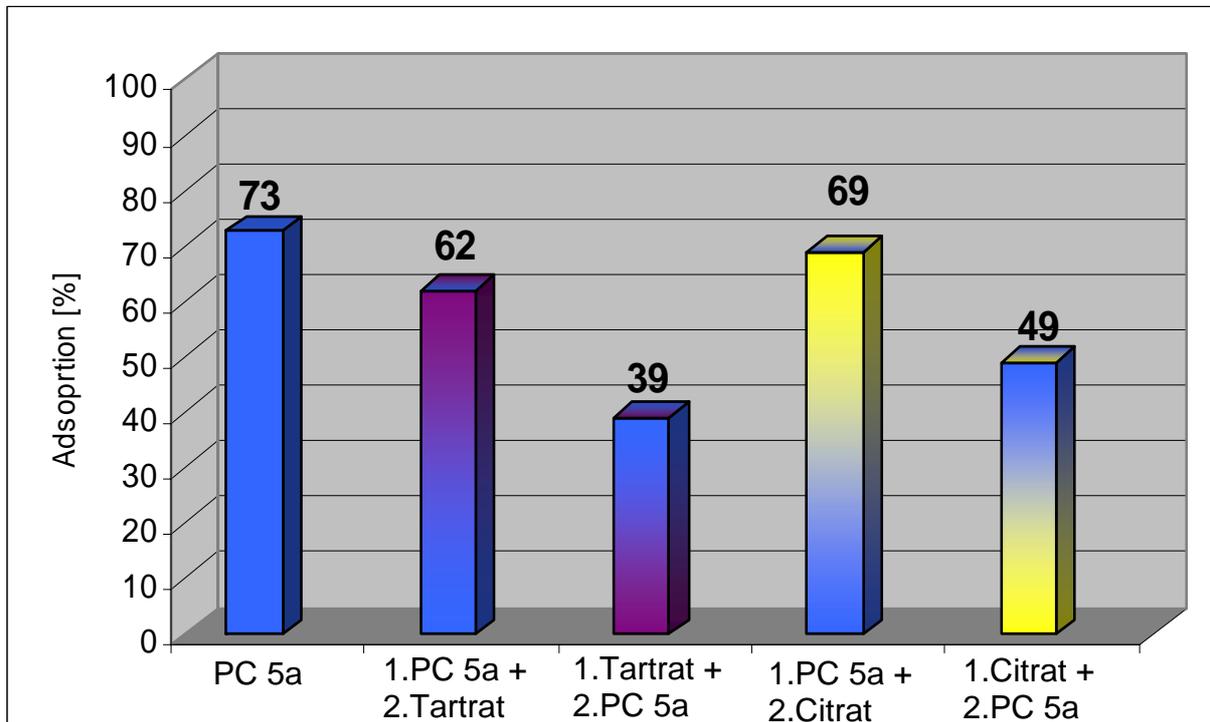


Abbildung 136: Adsorption von PC 5a im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern Citrat und Tartrat

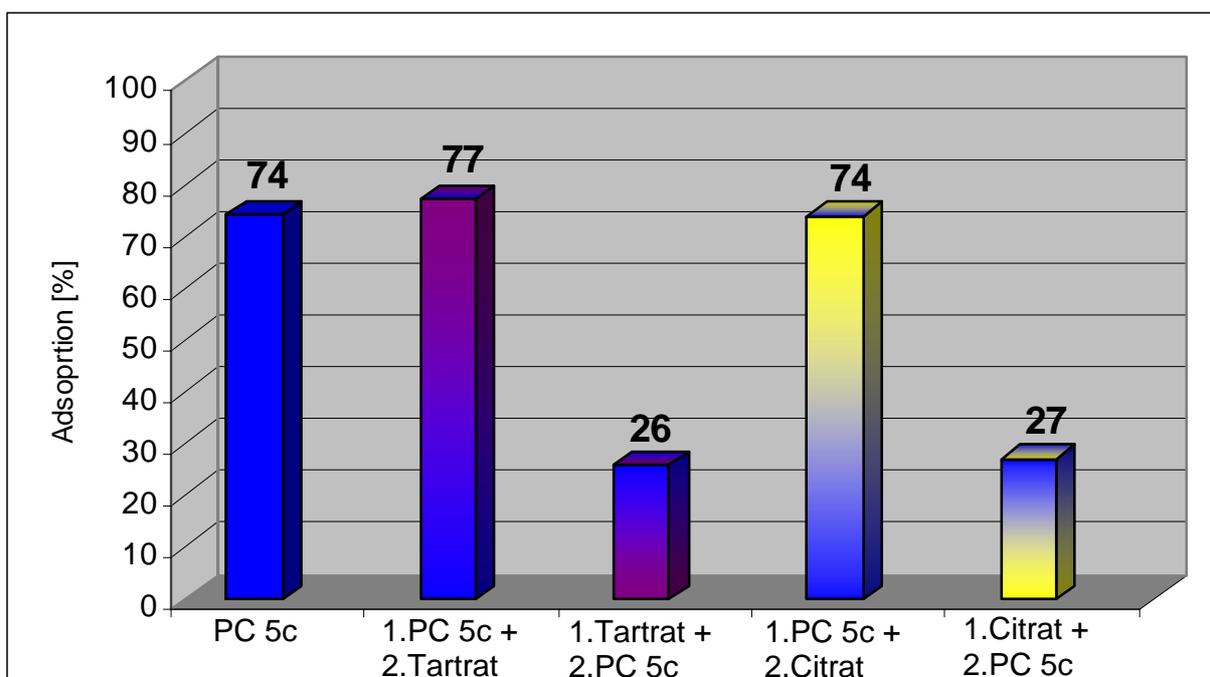


Abbildung 137: Adsorption von PC 5c im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern Citrat und Tartrat

Bei den Polymeren PC 6a und PC 6c ist ein deutlicher Unterschied im Adsorptionsverhalten festzustellen. Das schwächer anionische Polymer PC 6a (Abbildung 138) adsorbiert ohne Verzögerer mit 48% deutlich geringer als das Polymer PC 6c (88%) (Abbildung 139). Wird der Verzögerer zuerst zugegeben, dann nimmt sowohl bei PC 6a, als auch bei PC 6c der Adsorptionsgrad deutlich ab.

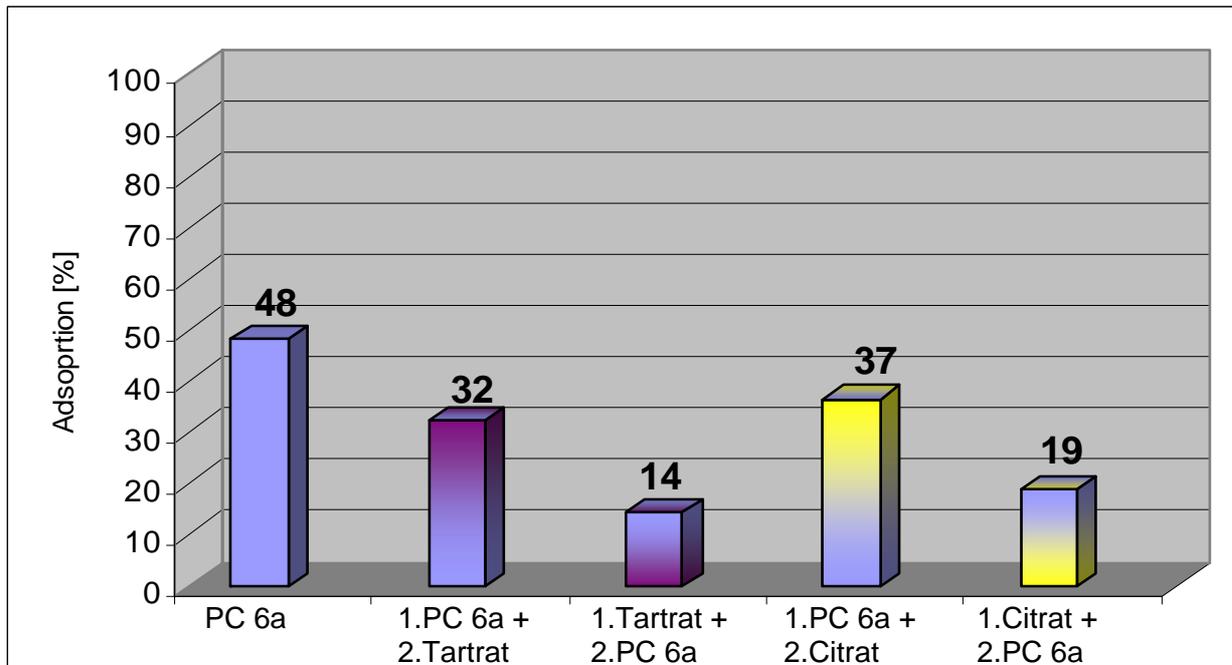


Abbildung 138: Adsorption von PC 6a im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern Citrat und Tartrat

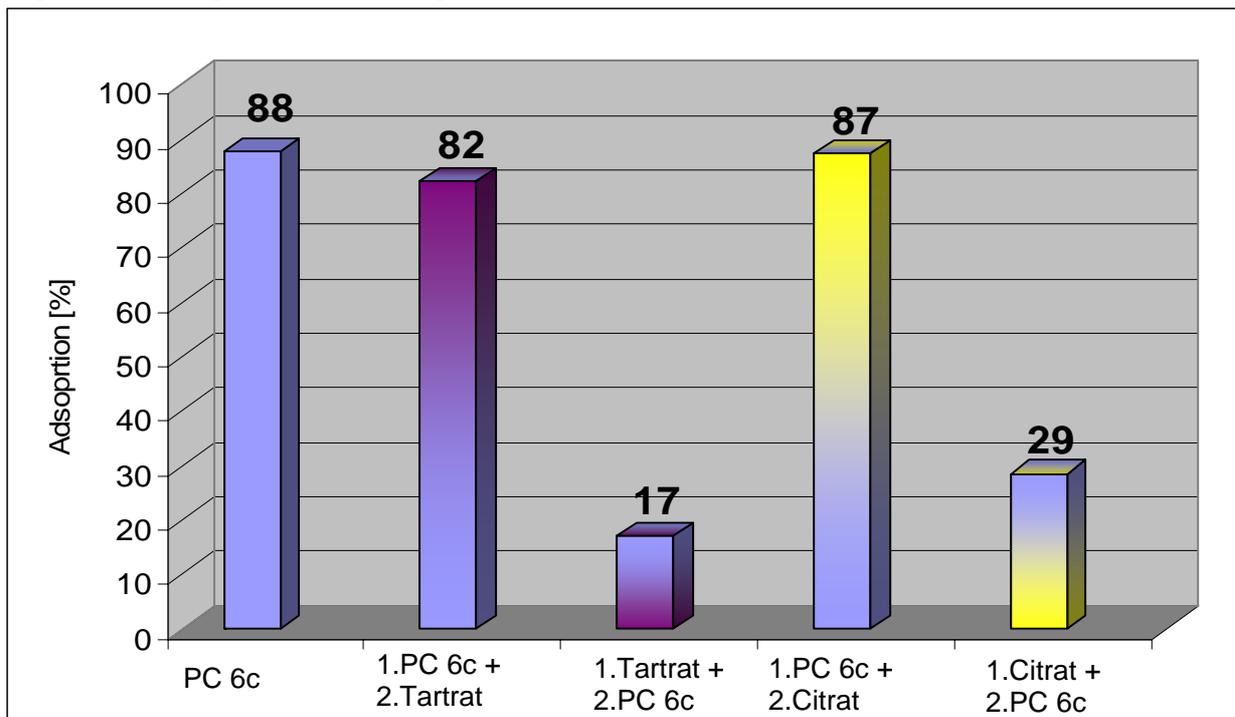


Abbildung 139: Adsorption von PC 6c im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern Citrat und Tartrat

Die Adsorption der Polymere PC 8a und PC 8c ist ebenfalls stark von der Zugabereihenfolge abhängig. Werden die Fließmittel zuerst zugegeben, ändert sich deren Adsorption nur gering. Bei Zugabe nach dem Verzögerer nimmt die Adsorption erwartungsgemäss auch bei diesen Polymeren ganz deutlich ab (Abbildung 140 und **Abbildung 141**).

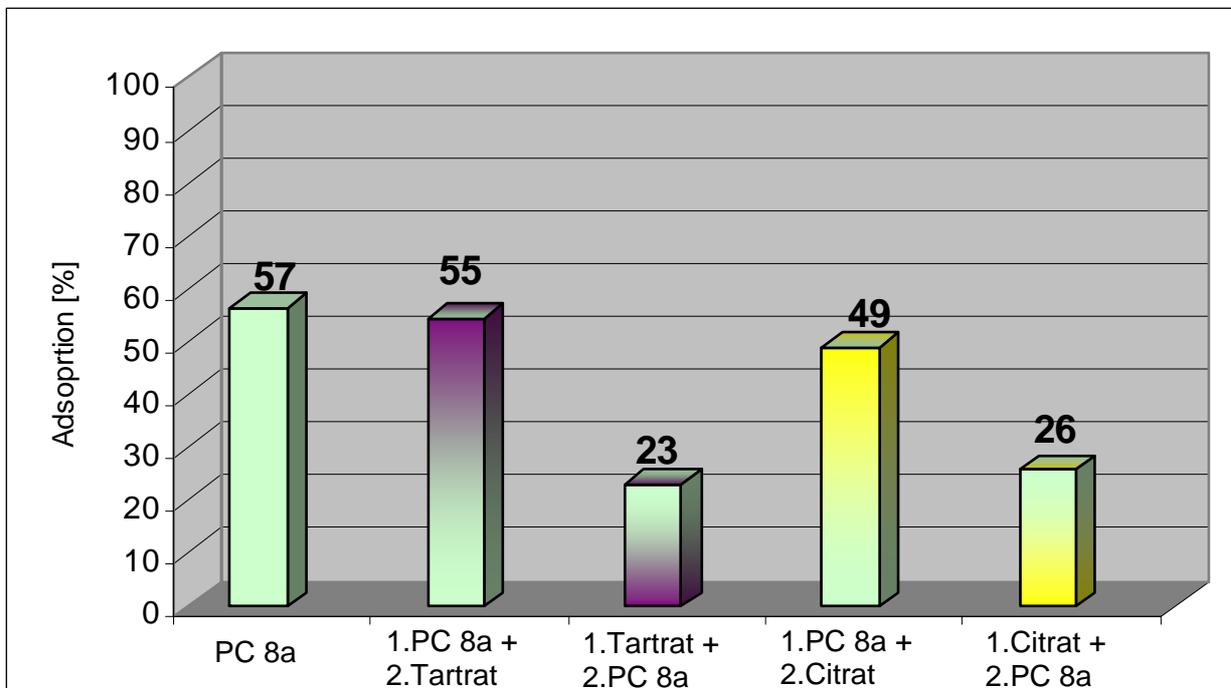


Abbildung 140: Adsorption von PC 8a im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern Citrat und Tartrat

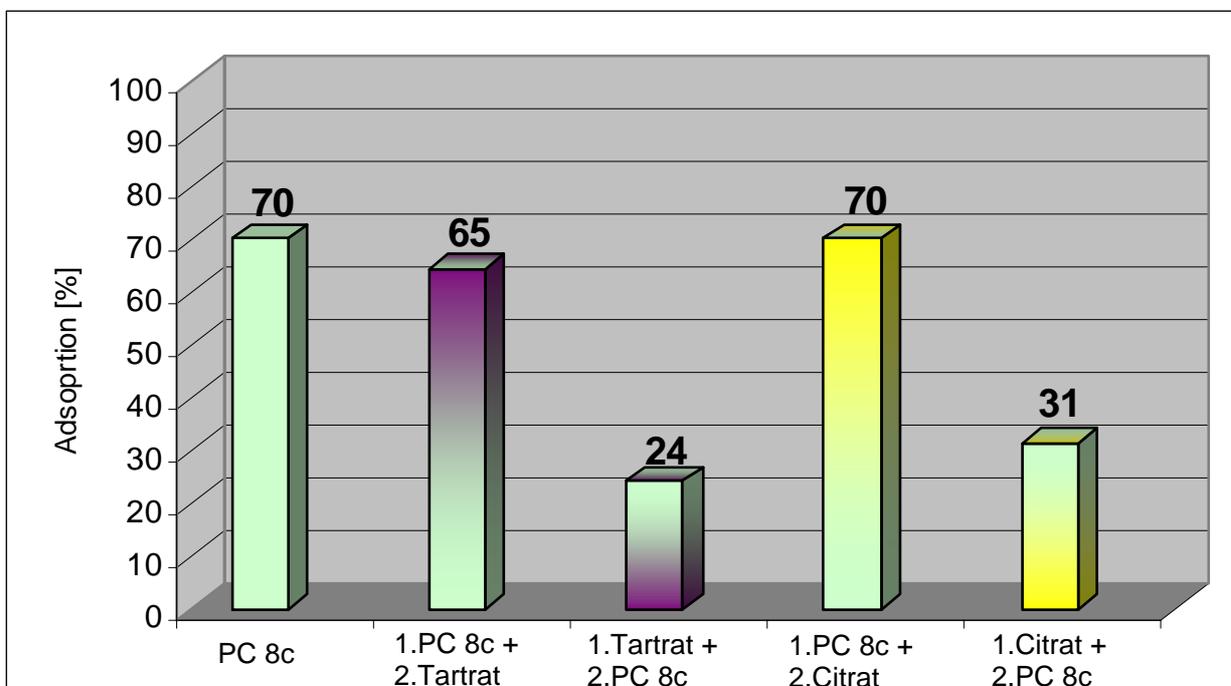


Abbildung 141: Adsorption von PC 8c im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern Citrat und Tartrat

Bei PC 11 bleibt der Adsorptionsgrad, ebenso wie bei allen anderen Polycarboxylaten, durch die nachträgliche Verzögererzugabe weitgehend unbeeinträchtigt (**Abbildung 142**). Die umgekehrte Zugabereihenfolge führt jedoch insbesondere bei Citrat zu einer sehr geringen Adsorption. PC 11 besitzt die geringste anionische Ladungsmenge und kann bei Zugabe nach dem Hydratationsverzögerer praktisch nicht mehr adsorbieren. Der Adsorptionsgrad fällt deshalb bei Kombination mit Citrat auf nur noch 11% ab, die Verflüssigungswirkung geht verloren. Bei dem Polycarboxylat PC 11 stimmen demnach die Adsorptionsergebnisse bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Verzögerer und Fließmittel mit den Fließmassergebnissen hervorragend überein. Bei den anderen Polymeren ist zwar stets ein deutlich erkennbarer Rückgang der Adsorption bei nachträglicher Zugabe des Polycarboxylates feststellbar. Eine Korrelation zwischen Fließwirkung und Adsorptionsgrad bei Anwesenheit von Verzögerer ist jedoch nicht klar erkennbar.

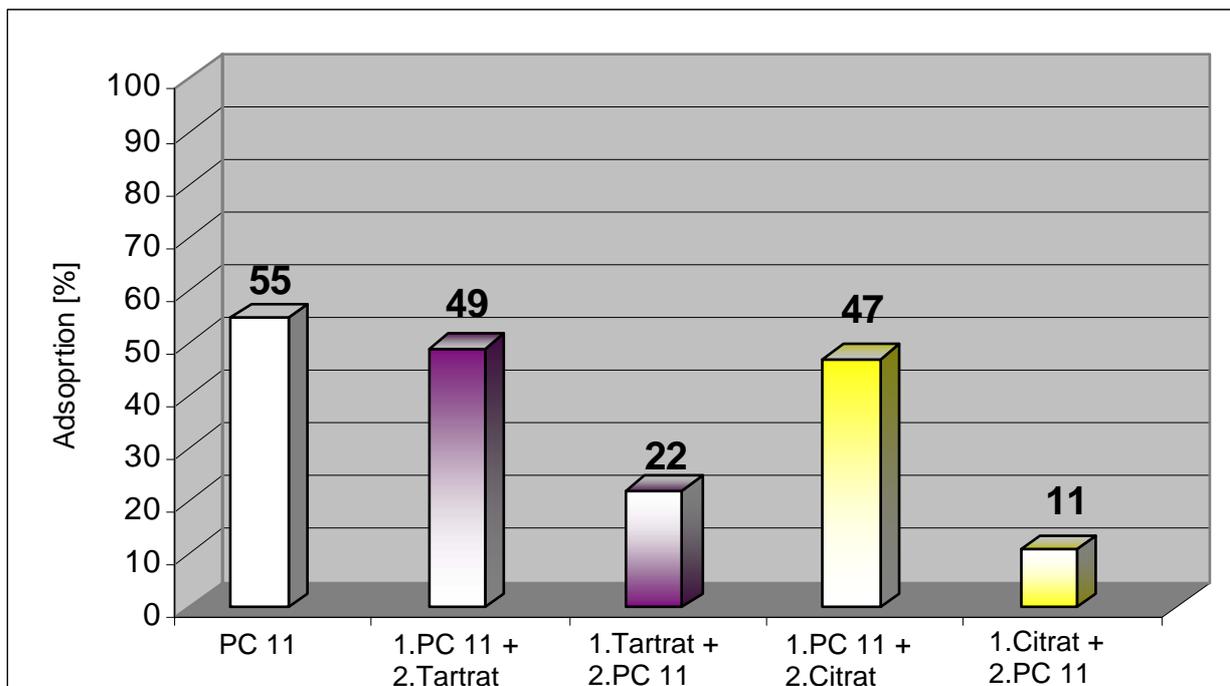


Abbildung 142: Adsorptionsverhalten von PC 11 bei zeitlich versetzter Zugabe von Polycarboxylat und Verzögerer zum ternären Bindemittelsystem

6.5.5. Anionische Ladungsmenge der selbst synthetisierten Polycarboxylate

Die anionischen Ladungsmengen der in dieser Arbeit synthetisierten Polycarboxylate wurden sowohl in Reinstwasser, als auch im Filtrat des ternären Bindemittelsystems bestimmt (**Abbildung 143**). Bei den Messungen in Reinstwasser ist ein klarer Zusammenhang zwischen Polymerzusammensetzung und anionischer Ladungsmenge erkennbar. PC 5c (Seitenkettenlänge $n_{EO} = 5$ und Verhältnis Methacrylsäure/MPEG-Ester = 6:1) besitzt mit über

6000 $\mu\text{eq/g}$ etwa die doppelte anionische Ladungsmenge von PC 5a (Verhältnis Methacrylsäure/MPEG- Ester = 1,5:1). In der Reihe PC 6 (Seitenkettenlänge $n_{\text{EO}} = 17$) ist der Unterschied noch gravierender. PC 6c (Verhältnis Methacrylsäure/MPEG- Ester = 6:1) hat mit 3700 $\mu\text{eq/g}$ mehr als die dreifache anionische Ladungsmenge von PC 6a (Verhältnis Methacrylsäure/MPEG- Ester = 1,5:1). In der Reihe PC 8 (Seitenkettenlänge $n_{\text{EO}} = 111$) nimmt die anionische Ladungsmenge stark ab. PC 8a (Verhältnis Methacrylsäure/MPEG- Ester = 1,5:1) und PC 8c (Verhältnis Methacrylsäure/ MPEG- Ester = 6:1) besitzen mit 457 $\mu\text{eq/g}$ bzw. 572 $\mu\text{eq/g}$ bereits sehr niedrige Ladungsmengen. PC 11 sollte aufgrund seiner Zusammensetzung (Verhältnis Methacrylsäure/MPEG- Ester = 1:1) die niedrigste anionische Ladungsmenge aller synthetisierten Polymere haben. Mit einem Wert von knapp 985 μeq liegt es jedoch deutlich über den Werten der Reihe PC 8.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die anionische Ladungsmenge zwar massgeblich von der Zusammensetzung des Polymers abhängt, aber auch in geringem Umfang von dessen Konformation in Lösung beeinflusst wird.

Die Messwerte im ternären Bindemittelleimfiltrat zeigen exakt den gleichen Trend wie in Reinstwasser. Allerdings liegen die anionischen Ladungsmengen bei allen Polymeren erheblich über den Werten in Reinstwasser. PC 5c ist mit 8718 $\mu\text{eq/g}$ das Polycarboxylat mit der höchsten anionischen Ladungsmenge. Dieser Sachverhalt erklärt die hervorragende Verflüssigungswirkung und Citratverträglichkeit dieses Polymers.

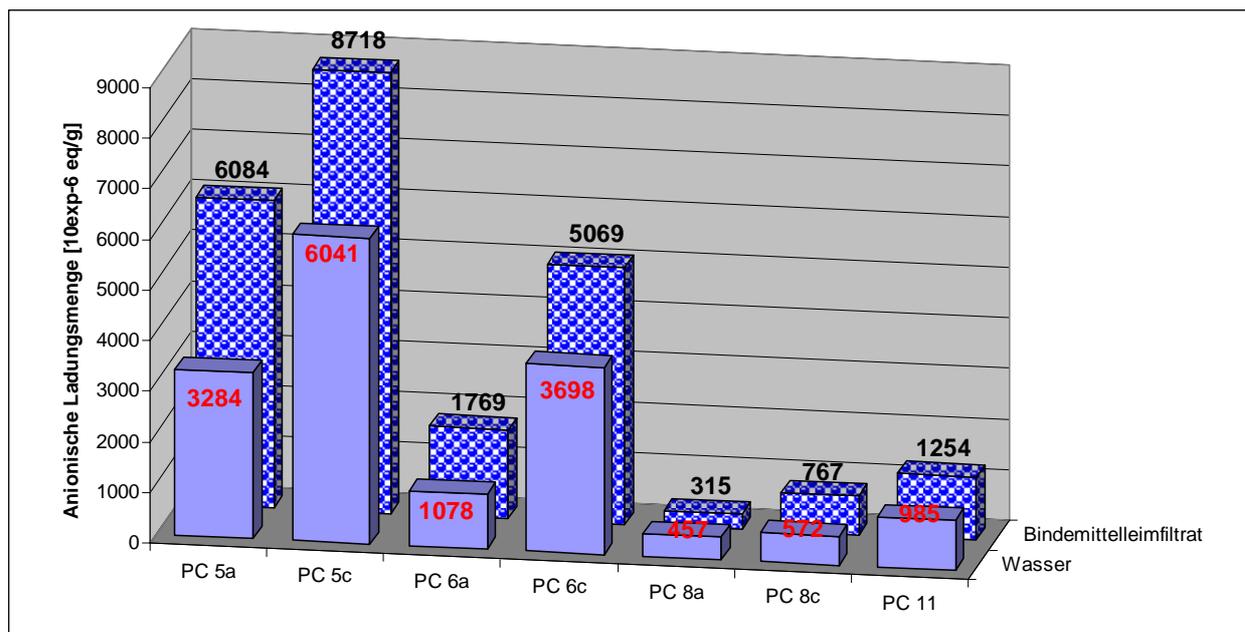


Abbildung 143: Anionische Ladungsmengen der selbst synthetisierten Polycarboxylate in Reinstwasser und im Bindemittelleimfiltrat

6.5.6. Zetapotentialmessungen

Zetapotentialmessungen (**Abbildung 144**) der Polycarboxylate an Portlandzement bestätigen die bereits bei den Adsorptionsmessungen und der Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge gefundene Tendenz. Das am besten verflüssigende Polycarboxylat PC 5c hat auch das mit Abstand negativste Zetapotential (-50 mV). Im Vergleich dazu erreicht PC 5a nur -10 mV. PC 6c weist mit -20 mV ein ebenfalls recht negatives Zetapotential auf. Die Polymere PC 6a und PC 8a bewirken aufgrund ihrer langen Seitenketten ($nEO = 111$) und der damit verbundenen, in **3.3.2** beschriebenen Verschiebung des Scherebenenabstandes ein Zetapotential um den isoelektrischen Punkt. Das Polymer 8a zeigt sogar ein positives Zetapotential, was auf Adsorption in "Tail"-Konformation zurückzuführen ist. Dabei bildet sich eine zweite elektrochemische Doppelschicht durch Adsorption von Ca^{2+} -Ionen auf der Hülle adsorbierter PC 8a- Moleküle [195].

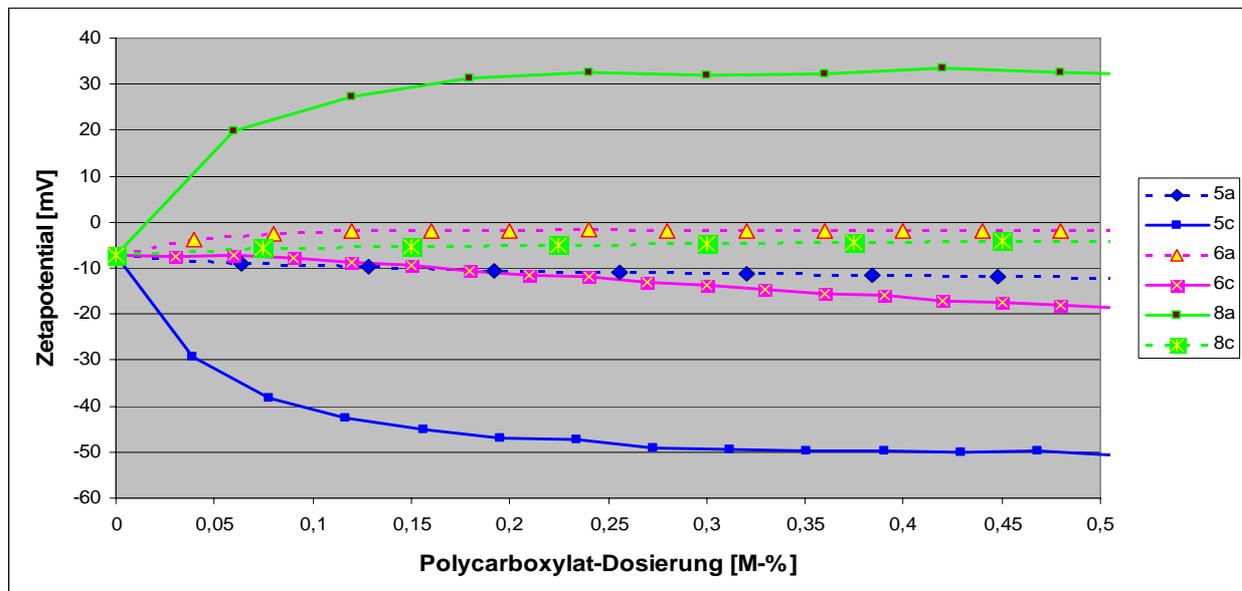


Abbildung 144: Zetapotentiale bei Zutitration der Polycarboxylatlösungen [36]

6.6. Präparative Fraktionierung von Casein mittels FPLC

Ziel war, mindestens 10 g einer jeden Caseinfraction rein zu erhalten, um anwendungsrelevante Versuche durchführen zu können und den Wirkmechanismus zu verstehen. Ausgehend von Säurecaseinpulver wurden mittels FPLC-Technik die darin enthaltenen Caseinfractionen isoliert, aufgereinigt und anschliessend vollentsalzt. Die so erhaltenen Caseinfractionen waren Ausgangsmaterial für alle weiteren Untersuchungen. Für die ersten Chromatographieversuche wurde ein Casein aus dem Lebensmittelbereich (Molkerei Lauingen) verwendet, das im Vergleich zu den Baucaseinen unter schonenderen Bedingungen hergestellt wurde und daher nicht so stark denaturiert ist. Das Ausgangsprodukt ist in Wasser bei neutralem pH Wert praktisch vollkommen unlöslich. Daher wird Harnstoff als chaotropes Agens zugesetzt. Ein chaotropes Agens bricht z.B. Wasserstoffbrückenbindungen auf oder stört hydrophobe Interaktionen und bewirkt dadurch eine Solubilisierung der Proteine. Nach der Methode von KRAUSE [194] wird die Probe in einem reduzierenden Harnstoffpuffer gelöst und anschliessend zentrifugiert. Der klare Überstand wird dann mit einem Whatmanfilter filtriert und kann danach auf die Chromatographiesäule der FPLC- Anlage aufgetragen werden. In einem Säulenscouting wurde zunächst das für diese Methode am besten geeignete Säulenmaterial ermittelt. Dabei wurden zahlreiche Säulenmaterialien auf ihre Tauglichkeit im Bezug auf die Trennung der Caseine untersucht. Die Ergebnisse mit den zwei erfolgreichsten Materialien sind im Folgenden anhand ihrer resultierenden Chromatogramme (**Abbildung 145** und **Abbildung 146**) dargestellt:

1. Capto Q von GE- Healthcare (Anionenaustauscher auf Basis von Agarose)

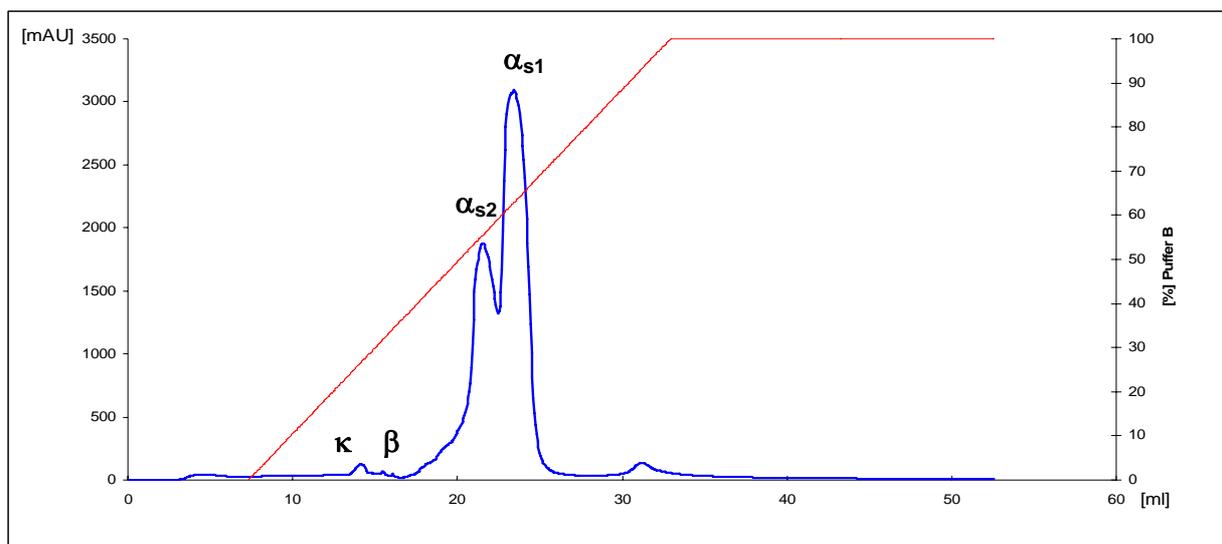


Abbildung 145: Trennwirkung des Chromatographiemediums Capto Q für Molkerei-Casein

2. Source 30Q (Anionenaustauscher auf Basis Divinylbenzol/ Styrolcopolymerisat)

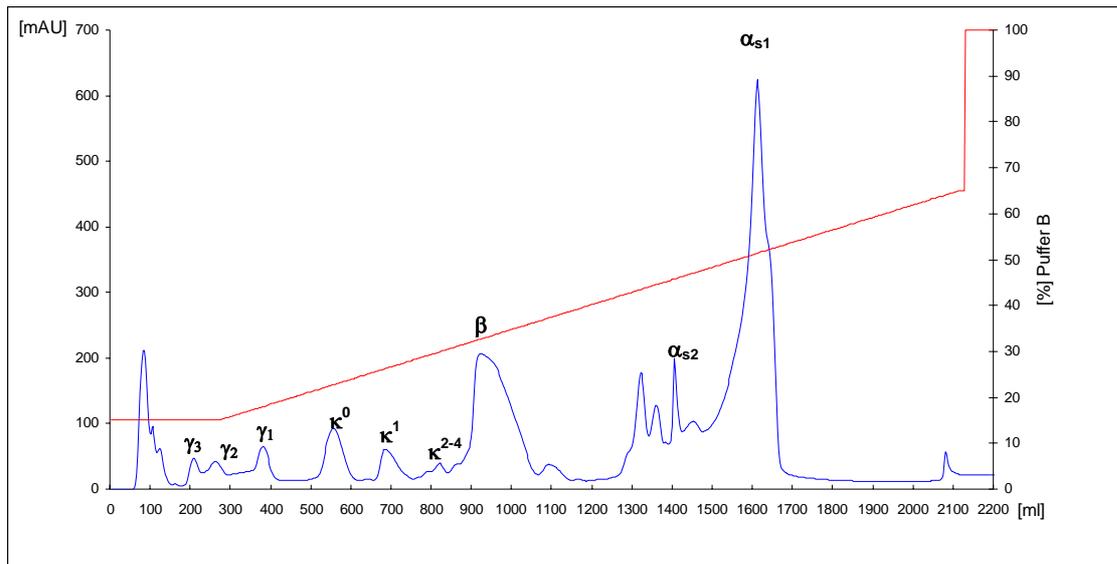


Abbildung 146: Trennwirkung des Chromatographiemediums Source Q; für Molkerei-Casein

Es wird deutlich, dass mit dem Anionenaustauscher Source 30Q die einzelnen Proteinfractionen wesentlich besser voneinander getrennt werden. Während im Fall von Copto Q die κ -Caseine gerade noch als ein Peak erkennbar sind, erfolgt mit Source Q eine relativ gute Auftrennung der verschiedenen κ -Caseine. Der Vergleich mit einem Musterchromatogramm zur Casein-Fraktionierung nach KRAUSE zeigt eine recht gute Übereinstimmung der einzelnen Peaks (**Abbildung 147**) [154].

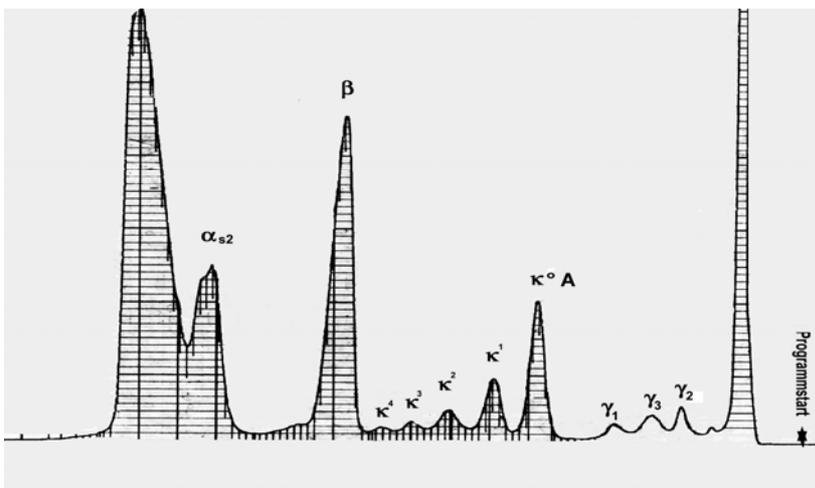


Abbildung 147: Elutionschromatogramm eines Gesamtcaseins nach KRAUSE [154]

Aufgrund der Ergebnisse aus dem Säulenscouting wurde Source 30 Q als Säulenmaterial für die weitere Anionenaustauschchromatographie verwendet. Im nächsten Schritt wurde versucht, die Ergebnisse aus dem Säulenscouting in den präparativen Massstab umzusetzen. Dazu

wurden für die jeweiligen Caseinfraktionen verschiedene Methoden entwickelt, um die gewünschte Fraktion im präparativen Massstab zu isolieren. Es ist leicht einzusehen, dass die sich deutlich unterscheidenden prozentualen Anteile der jeweiligen Proteine eine rein chromatographische Auftrennung sehr schwierig machen. Sie erfordern eine Serie von Chromatographieschritten, um das jeweilige Produkt in ausreichender Quantität und Reinheit zu isolieren. Beim κ -Casein, das einen Massenanteil von nur etwa 10% am Gesamtcasein hat, ist vor der eigentlichen Chromatographie eine Aufkonzentrierung notwendig. Die unter 3.4.2 beschriebenen Eigenschaften der jeweiligen Caseine legen dazu die Nutzung der stark unterschiedlichen Löslichkeiten in Gegenwart von Calciumionen nahe.

6.6.1. Isolierung von κ -Casein

Zur Anreicherung von κ -Casein wird das Gesamtcasein in Wasser suspendiert und mit verdünnter Natronlauge neutralisiert. Dadurch wird das Säurecasein weitgehend solubilisiert und man erhält eine klare, opake Lösung. Durch Zugabe von Calciumchloridlösung bei 30°C werden α - und β -Casein sofort unlöslich und präzipitieren in Form von dicken, weissen, tropfenartigen Klumpen. Das Präzipitat wird durch mehrfache Zentrifugation abgetrennt und verworfen. Der Überstand ist nun deutlich mit κ -Casein angereichert und bildet die Grundlage für die eigentliche chromatographische Trennung.

Abbildung 148 zeigt das Elutionschromatogramm des vorangereicherten κ -Caseins. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anteile an α - und β -Casein stark abgenommen haben.

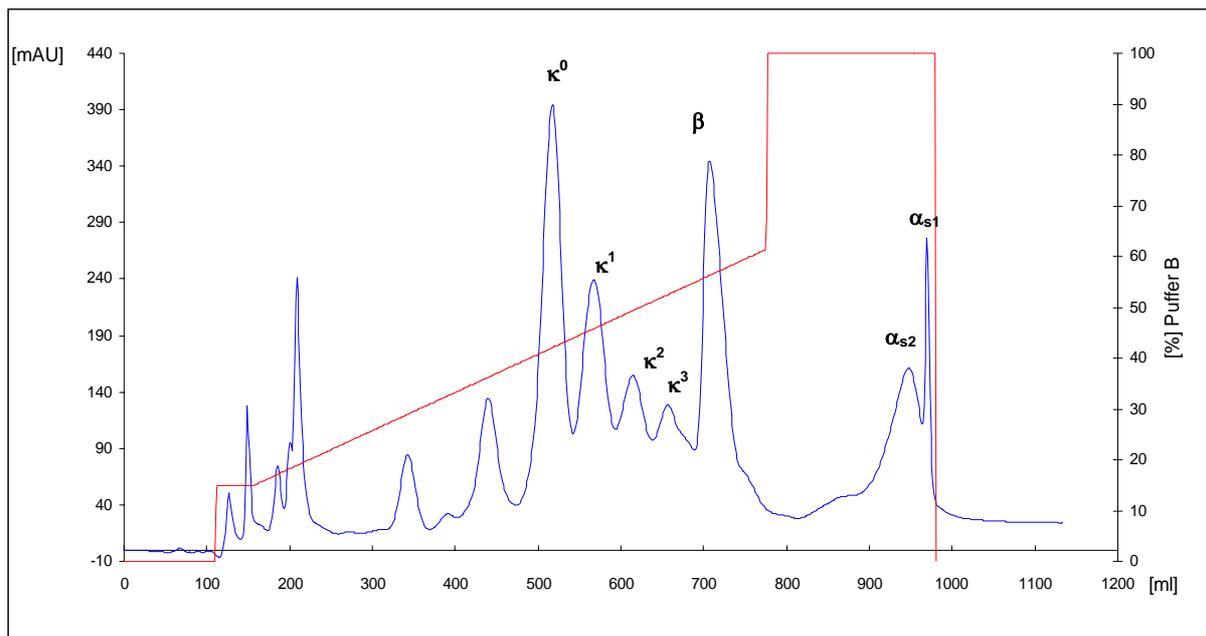


Abbildung 148: Elutionschromatogramm des vorangereicherten κ -Caseins (Molkerei)

Im nächsten Schritt wurde das vorher verwendete chromatographische Trennverfahren massstabvergrößert und zur präparativen Isolierung von κ -Casein eingesetzt. Das daraus resultierende Chromatogramm ist in **Abbildung 149** dargestellt. Man sieht, dass die κ -Caseine aufgrund der sehr hohen Säulenbeladung weniger gut aufgetrennt werden. Bei diesem Schritt soll jedoch die κ -Fraktion als Ganzes abgetrennt und anschliessend einer weiteren Aufreinigung unterworfen werden. Deshalb ist die hier erzielte Trennwirkung völlig ausreichend.

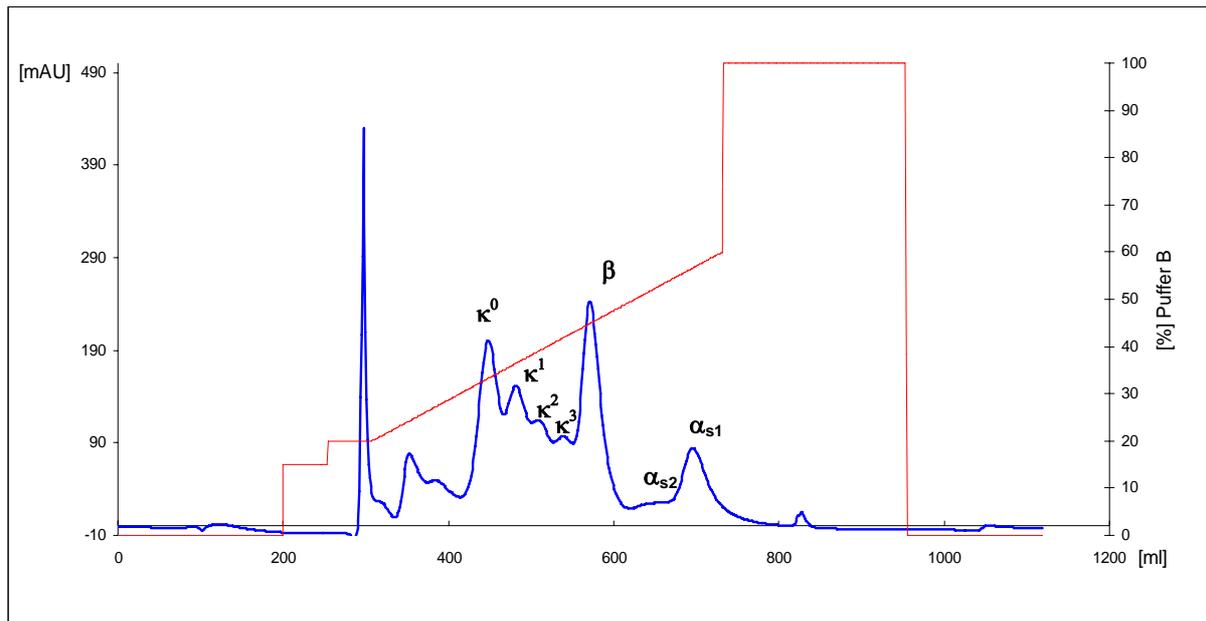


Abbildung 149: Elutionschromatogramm des vorangereicherten κ -Caseins (Molkerei) bei Massstabsvergrößerung

Da das Ziel der Caseinfractionierung die Untersuchung der Wechselwirkungen einzelner, isolierter Caseinfractionen mit dem ternären Bindemittelsystem war, wurde im Folgenden ein typisches kommerzielles Baucasein eingesetzt. Baucasein ist im Vergleich zum Lebensmittelcasein von anderer Qualität, da die Herstellung häufig aus Molkereiabfällen erfolgt. Ausserdem ist es aufgrund der Trocknung bei hohen Temperaturen bereits deutlich denaturiert (bräunlich-gelbe Farbe im Vergleich zum fast weissen Molkereicasein). **Abbildung 150** zeigt das Elutionschromatogramm des vorangereicherten κ -Baucaseins. Im Vergleich zum Molkereicasein ist eine deutlich schlechtere Auflösung der einzelnen Proteinfractionen erkennbar. Weiterhin wird deutlich, dass ein erheblicher Anteil der aufgegebenen Probe bereits vor Gradientenbeginn auf der Säule durchbricht.

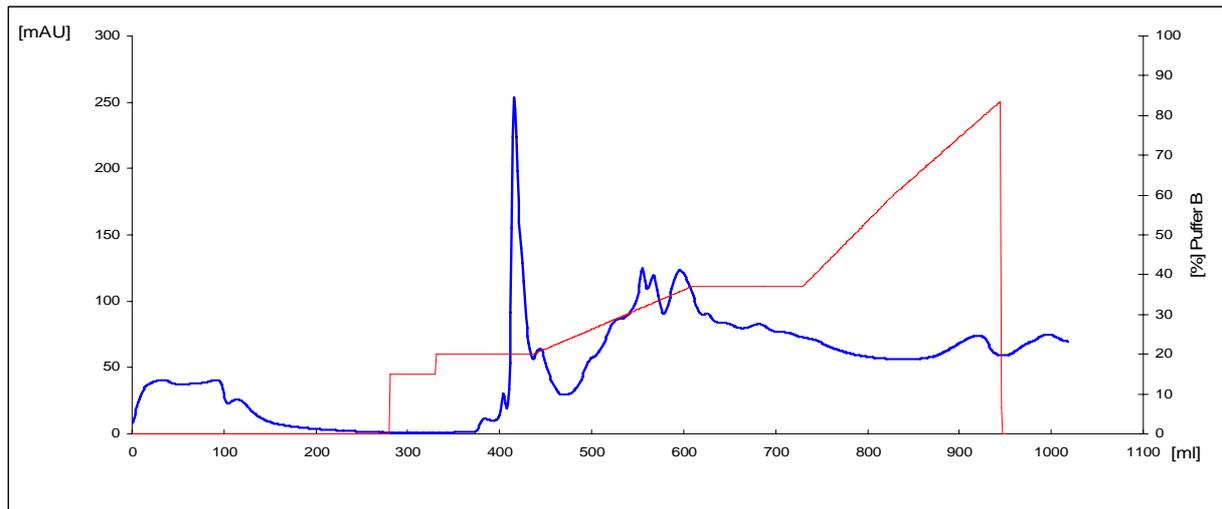


Abbildung 150: Elutionsdiagramm des vorangereicherten κ - Baucaseins bei hoher Säulenbelastung

Durch einen langsam von 0 auf 100 % ansteigenden Salzgradienten gelang es jedoch, κ - Casein aus Baucasein mit ausreichender Reinheit abzutrennen (**Abbildung 151**).

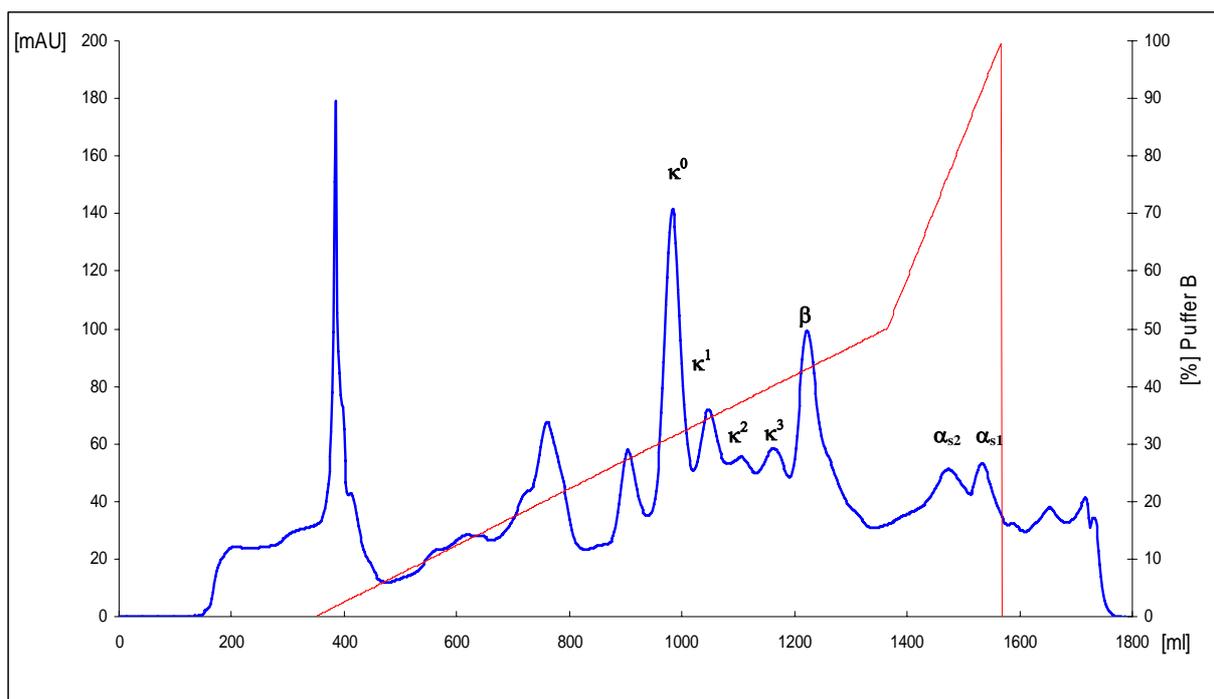


Abbildung 151: Elutionschromatogramm von vorangereichertem κ - Baucasein mit langsam ansteigendem Salzgradienten

Die so erhaltene κ - Fraktion vom Baucasein wird mittels Crossflow- Filtration entsalzt und zur Abtrennung von Verunreinigungen in einem weiteren Chromatographieschritt gereinigt. Das

Chromatogramm von (Abbildung 152) zeigt, dass erhebliche Verunreinigungen enthalten waren.

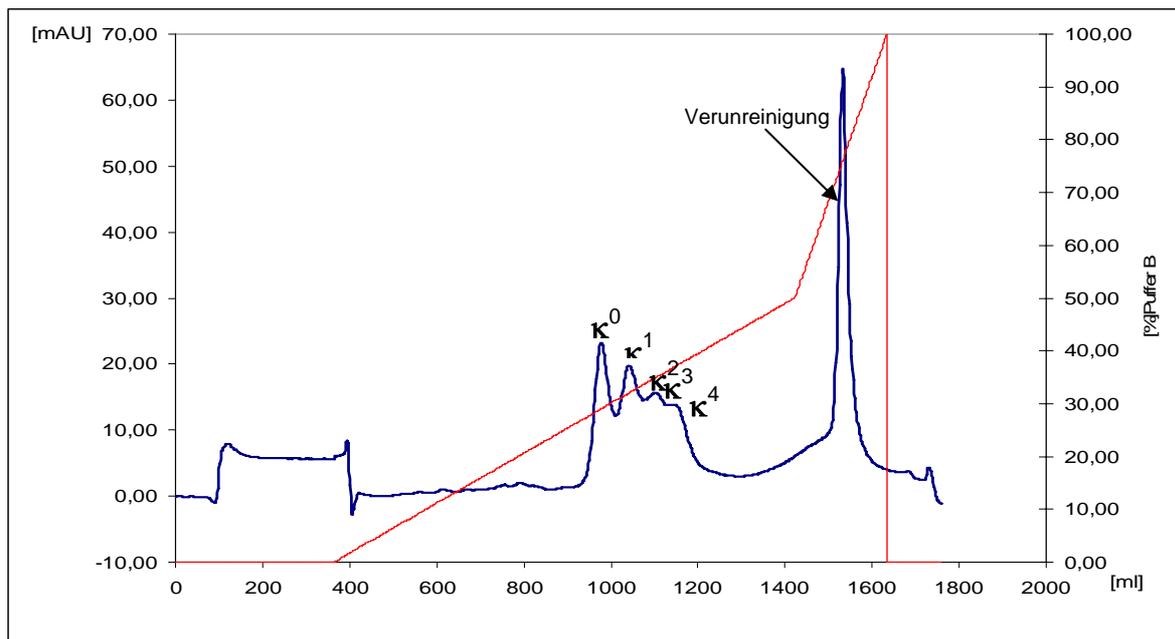


Abbildung 152: Elutionschromatogramm des isolierten κ - Baucaseins; es sind noch Verunreinigungen enthalten

Die Rechromatographie der im vorigen Schritt abgetrennten gereinigten Probe zeigt, dass sie keine weiteren Verunreinigungen mehr enthält. (Abbildung 153).

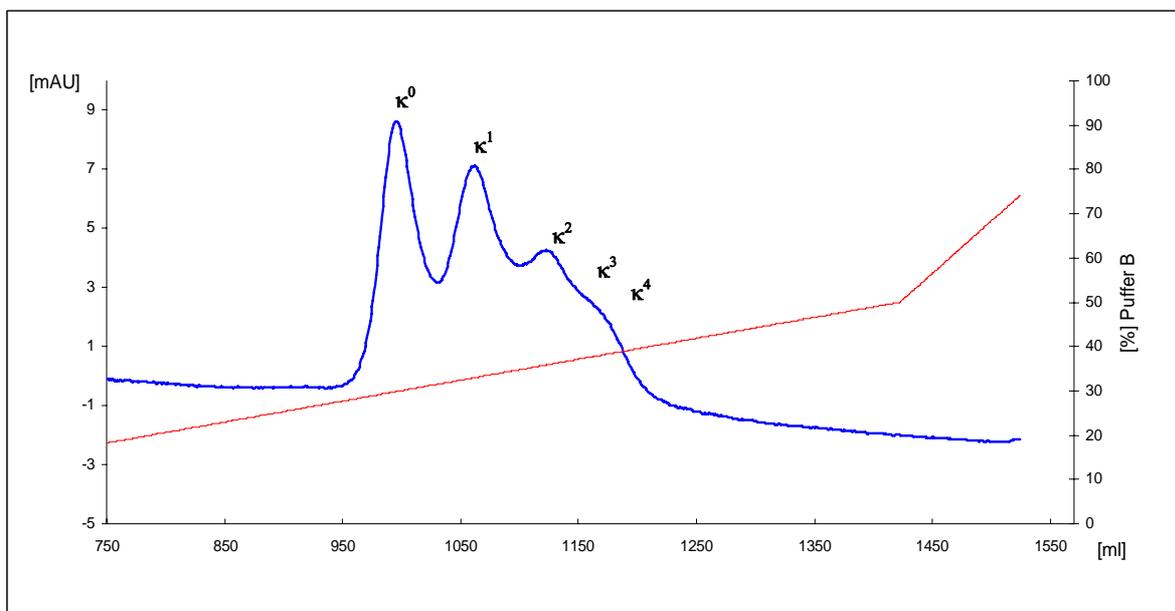


Abbildung 153: Rechromatographie der erhaltenen Reifraktion des κ - Baucaseins

6.6.2. Isolierung von α - und β - Casein

α - und β - Casein bilden die Hauptbestandteile im Gesamtcasein. Sie erfordern deshalb im Gegensatz zu κ -Casein keine besonderen Aufkonzentrierungsschritte. Ihre Isolierung ist somit hinsichtlich Probenvorbereitung und Chromatographie wesentlich weniger aufwendig. Die Proben werden mit der von KRAUSE beschriebenen Methode (8.13.2) gelöst und anschliessend chromatographiert. **Abbildung 154** zeigt ein Musterchromatogramm für die Isolierung von α - bzw. β - Baucasein.

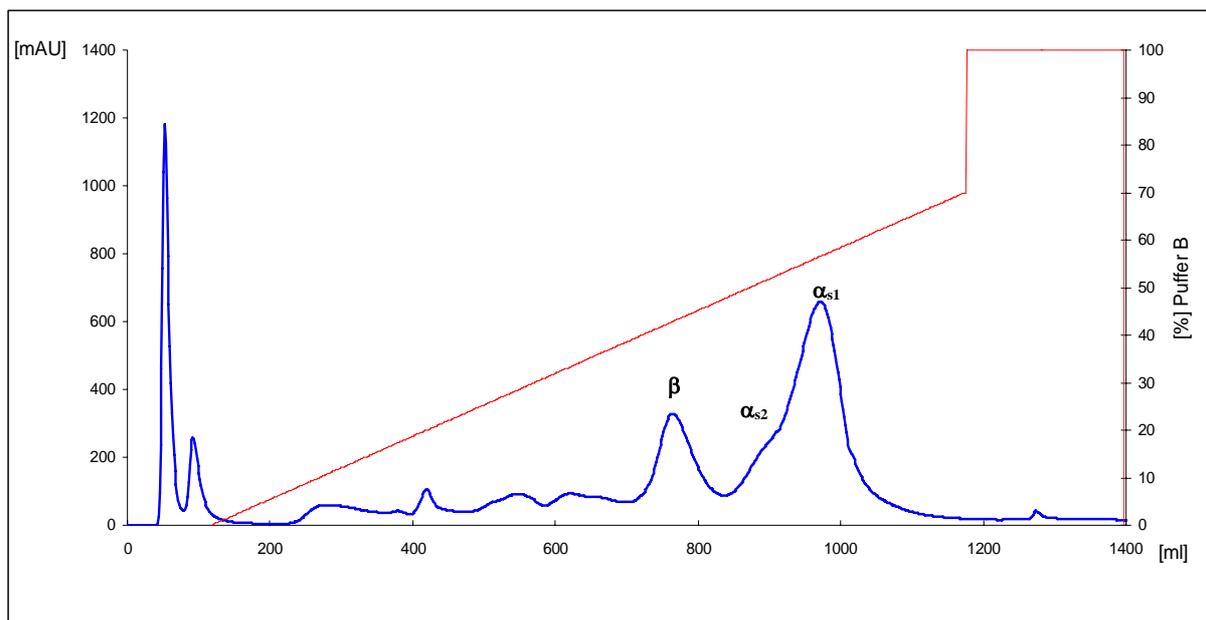


Abbildung 154: Elutionschromatogramm zur präparativen Auftrennung von α - bzw. β - Casein aus Baucasein

Wie bei der präparativen Isolierung von κ - Casein beschrieben, werden auch die abgetrennten α - bzw. β - Fraktionen rechromatographiert, um einen Anhaltspunkt bezüglich der Reinheit der erhaltenen Proteinfractionen zu bekommen. Bei der α - Caseinfraktion ist nur der UV- Peak mit der für die α - Caseine charakteristischen Retentionszeit erkennbar (**Abbildung 155**). Eine Aufspaltung in α_{s1} - und α_{s2} - Casein ist nicht zu erkennen. Verunreinigungen sind ebenfalls nicht mehr zu finden.

Bei der isolierten β - Caseinfraktion ist einzig der für β - Casein charakteristische UV- Peak erkennbar (**Abbildung 156**). Lediglich im Bereich der γ - Caseine, die ja Abbauprodukte des β - Caseins sind, kann man einen weiteren breiten Peak mit im Vergleich zum Hauptpeak deutlich verminderter Intensität beobachten.

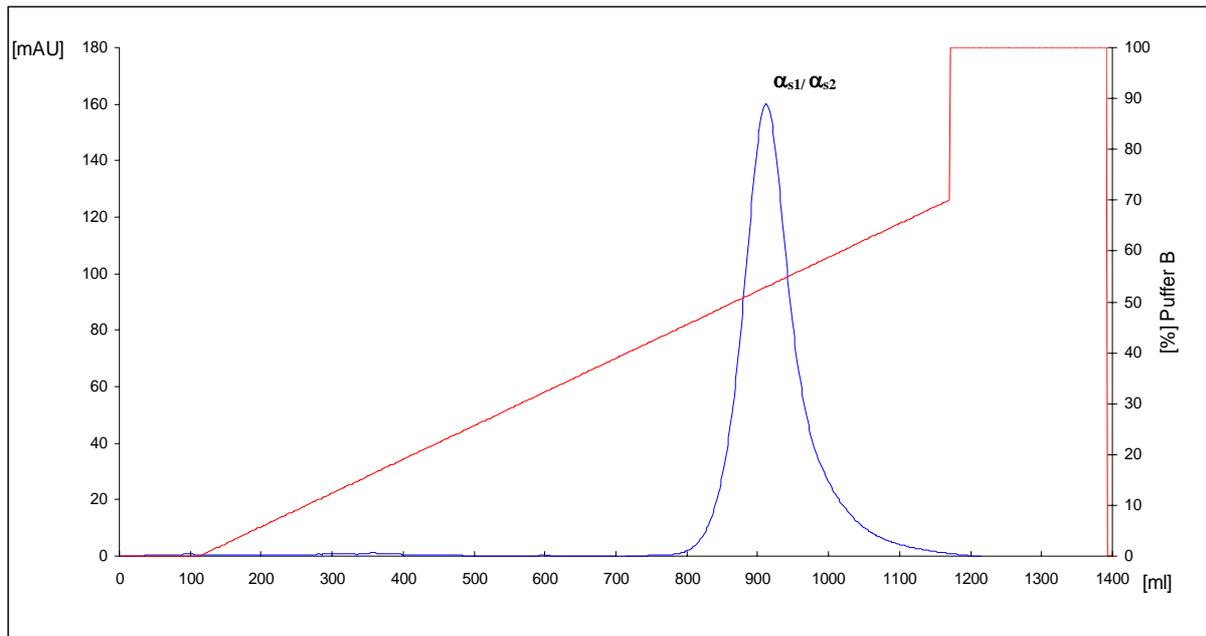


Abbildung 155: Elutionschromatogramm zur Reinheitskontrolle des isolierten α - Caseins

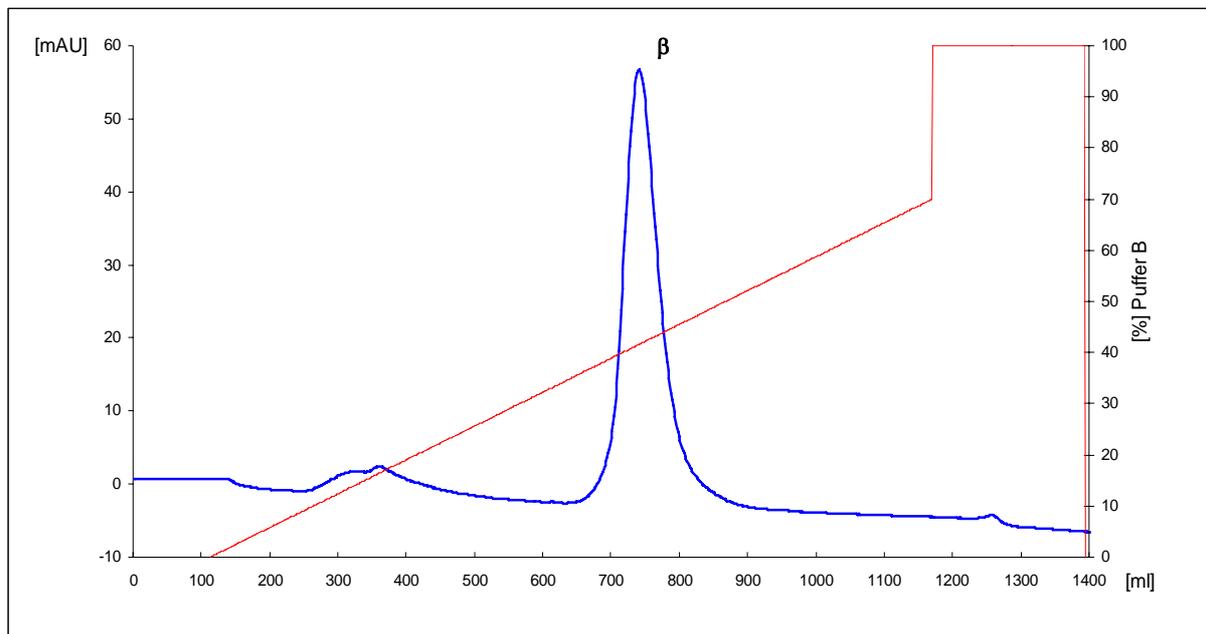


Abbildung 156: Elutionschromatogramm zur Reinheitskontrolle des isolierten β - Caseins

6.6.3. Kontrolle der Reinheit der isolierten Proteinfractionen mittels isoelektrischer Fokussierung (IEF)

Zur weiteren Kontrolle der Reinheit der isolierten Caseinfractionen wurde noch eine isoelektrische Fokussierung der erhaltenen Proteinproben durchgeführt [194]. Durch den Vergleich charakteristischer Banden mit einem Caseinstandard kann die Identität der Proteinfractionen nachgewiesen werden. **Abbildung 157** zeigt einen Vergleich der vorher isolierten α - und β - Fractionen mit einem Caseinstandard (Marker) und dem Gesamtcasein. Bei der α - Fraction ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Banden der Caseine α_{s0} B, α_{s1} B und α_{s1} C zu erkennen. Als geringfügige Verunreinigung treten einige Banden der β -Caseine mit geringer Intensität sowie mit sehr geringer Intensität die Bande von unglycosyliertem κ A (κ_0).

Auch beim β - Casein ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Banden β A¹, β A², β A³ und β B ersichtlich. Als geringfügige Verunreinigungen sind hier das durch enzymatischen Abbau von β - Casein gebildete γ_2 -, sowie eine Bande von α_{s2} - Casein zu erkennen.

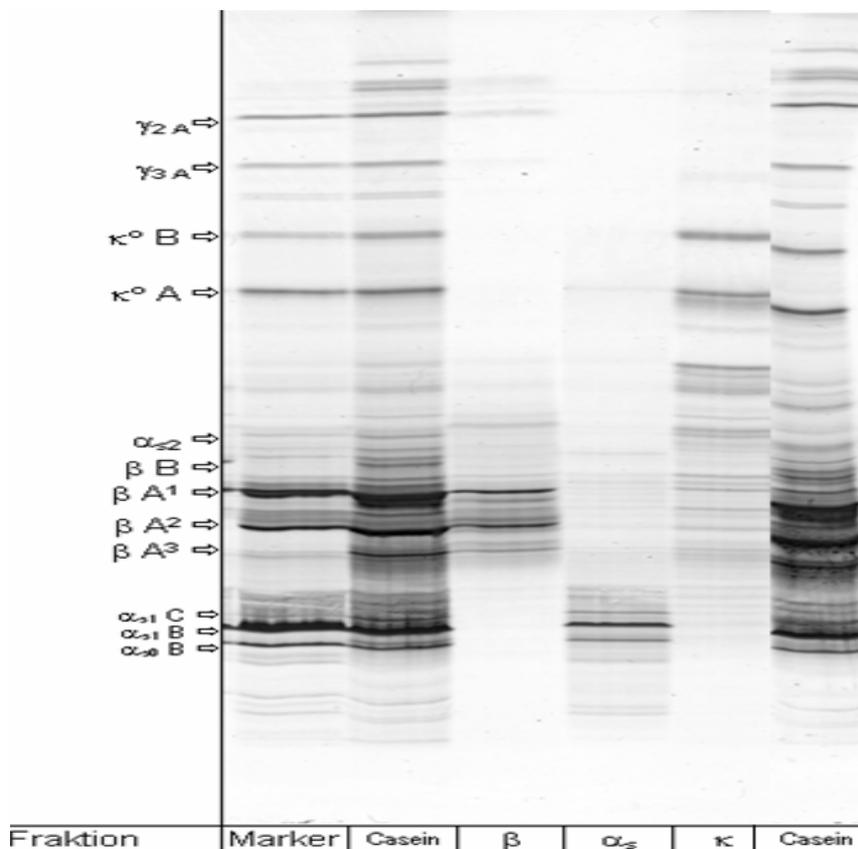


Abbildung 157: Ergebnis der isoelektrischen Fokussierung der α - und β - Caseinfractionen, im Vergleich zum Casein-Marker und Gesamtcasein

In **Abbildung 158** sind die Ergebnisse aus der isoelektrischen Fokussierung der κ -Caseinfraction dargestellt. Man erkennt, dass beim isolierten κ -Casein sowohl die Bande für Variante A als auch Variante B auftritt. Links auf dem IEF-Gel ist zum Vergleich κ -Casein aus Milch mit ausschliesslich Variante B zu erkennen.

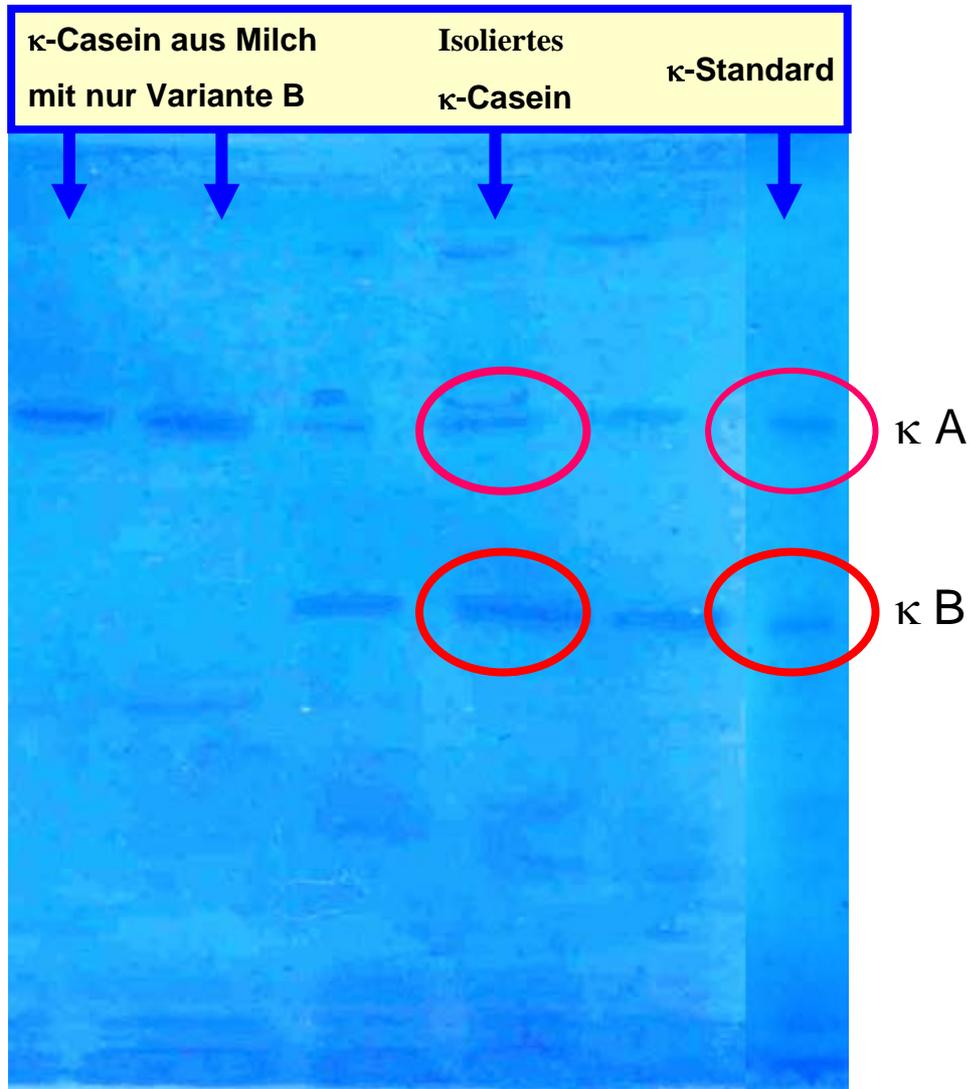


Abbildung 158: Ergebnis der isoelektrischen Fokussierung der isolierten κ -Caseinfraction im Vergleich zum κ -Casein Standard und zu κ -Casein aus Milch mit ausschliesslich Variante B

6.7. Wechselwirkungen der Caseine mit Hydratationsverzögerern im ternären Bindemittelsystem

6.7.1. Fließmassbestimmungen am ternären System in Gegenwart der verschiedenen Caseine

Zur Beurteilung der Verflüssigungswirkung der unterschiedlichen Caseinproteine wurde eine Fließmassbestimmung am ternären Bindemittelsystem (trotz des hohen Verbrauchs an reinen Caseinfraktionen!) durchgeführt. Wie bei den synthetischen Fließmitteln wurden Kombinationen der Caseinfraktionen mit den Verzögerern Citrat und Tartrat nach DIN EN-12706 getestet.

Das isolierte α -Casein zeigt die mit Abstand beste Fließwirkung aller Caseinproteine über die Zeit (**Abbildung 159**). In Kombination mit Tartrat werden über 40 Minuten Fließmasse von über 16-18 cm erreicht. Kombiniert man α -Casein hingegen mit Citrat, fällt die Fließwirkung ebenso wie beim Gesamtcasein bereits nach wenigen Minuten, allerdings relativ langsam ab. α -Casein zeigt von allen Caseinfraktionen die beste Verträglichkeit mit Citrat. Alle anderen Caseinproteine verlieren in Gegenwart von Citrat unmittelbar nach dem Anrühren schlagartig ihre Fließfähigkeit.

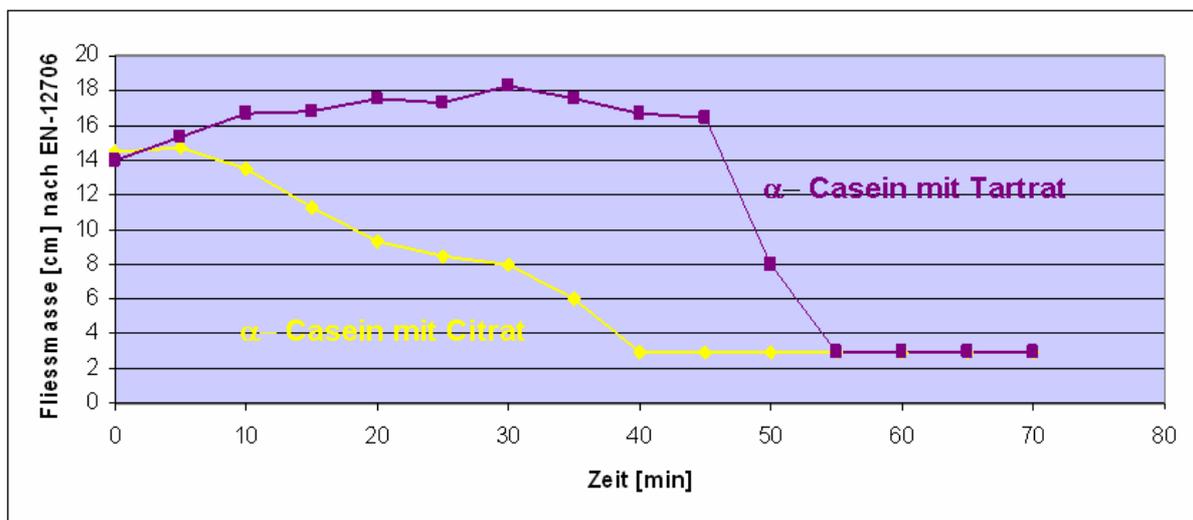


Abbildung 159: Zeitlicher Verlauf des Fließmasses im ternären Bindemittelsystem bei Zusatz von isoliertem α -Casein mit Tartrat bzw. Citrat

β -Casein (Dosierung: 0,4 M-%) weist in Kombination mit Tartrat im Vergleich zu α -Caseinen eine deutlich schlechtere Fließwirkung auf (**Abbildung 160**). Das maximal erreichte Fließmass liegt bei 14 cm und nimmt schon nach 20 min deutlich ab. In Gegenwart von Citrat ist die Wirkung noch wesentlich schlechter. Praktisch unmittelbar nach dem Anrühren geht das

Fliessmass von 12 cm innerhalb von 25 min auf den Ausgangswert des Bindemittels, d.h. es liegt keine Fließfähigkeit mehr vor.

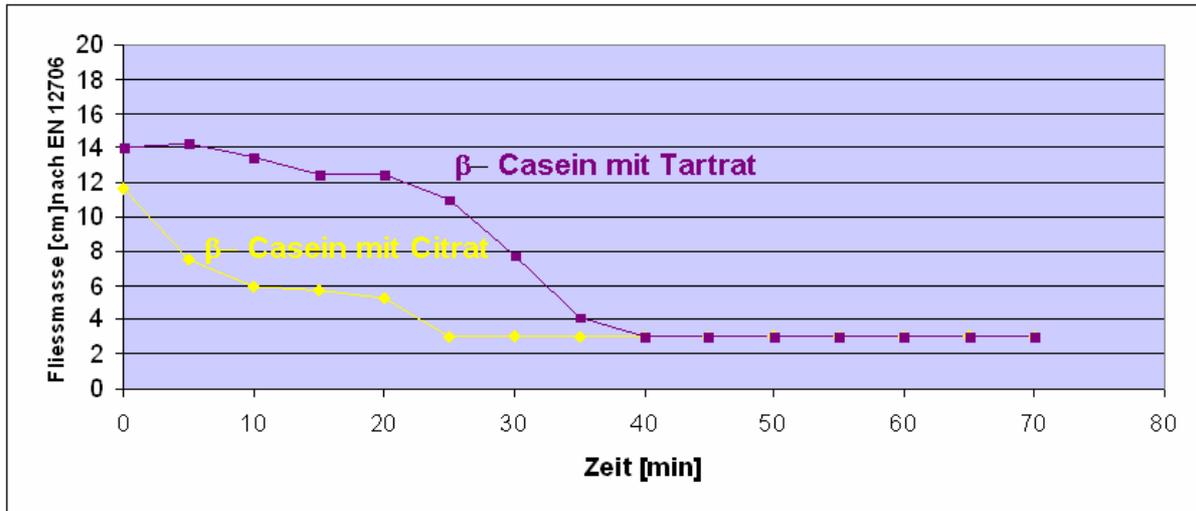


Abbildung 160: Zeitlicher Verlauf des Fließmasses im ternären Bindemittelsystem bei Zusatz von isoliertem β - Casein mit Tartrat bzw. Citrat

Die mit Abstand am schlechtesten verflüssigende Caseinfraction ist das isolierte κ - Casein (Dosierung: 0,4%) (**Abbildung 161**). Auch bei Verwendung von Tartrat als Hydratationsverzögerer werden nie Fließmasswerte über 10 cm erreicht. Diese schlechte Fließwirkung endet zudem bereits nach 30 min. Die Kombination mit Citrat führt zu einer noch schnelleren Abnahme der Fließwirkung als bei den anderen untersuchten Caseinfractionen. Die Fließwirkung endet nach knapp 10 Minuten.

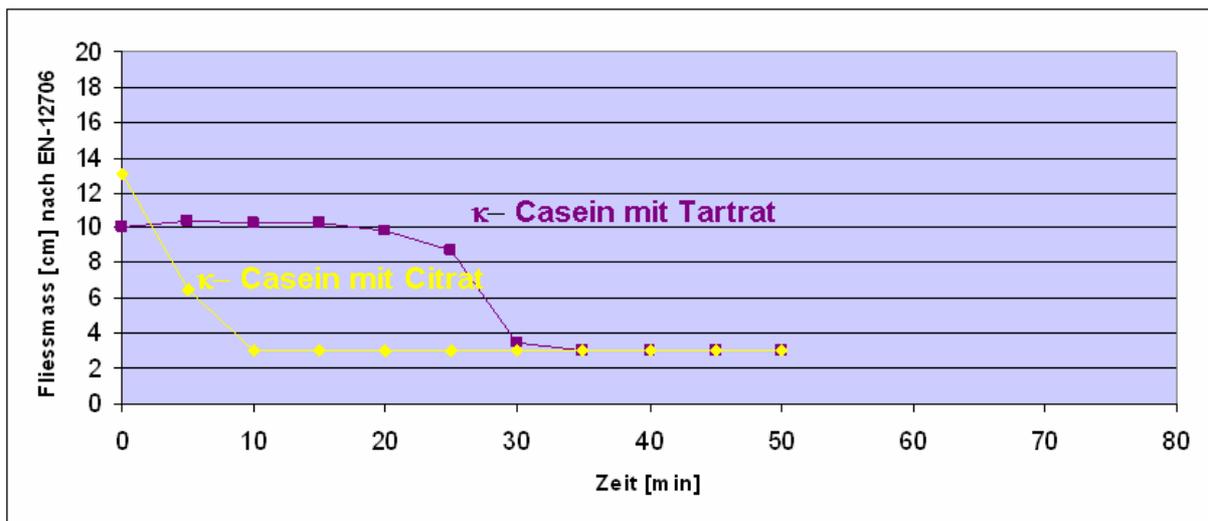


Abbildung 161: Zeitlicher Verlauf des Fließmasses im ternären Bindemittelsystem bei Zusatz von isoliertem κ - Casein mit Tartrat bzw. Citrat

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass alle Caseinfraktionen in Gegenwart von Tartrat bessere Verflüssigungswirkung zeigen. Die beste Wirkung ergab α -Casein. Damit unterscheidet sich dieses Casein deutlich von den anderen Caseinproteinen. Auch mit Citrat liefert dieses Caseinprotein die besten Fließmasse, die allerdings unter den Werten mit Tartrat liegen. Deutlich geringer ist die Fließwirkung von β -Casein, das zusammen mit Tartrat mässige Werte liefert. Die Komponente mit der schlechtesten Fließwirkung ist das κ -Casein. In Gegenwart von Tartrat wird nur geringe Verflüssigung erreicht, mit Citrat bricht die Fließwirkung innerhalb weniger Minuten völlig zusammen. Demnach ist α -Casein die Fraktion, die im Wesentlichen für die Verflüssigungswirkung von Casein verantwortlich ist.

6.7.2. Adsorptionsverhalten der Caseine im ternären System

Wie in 5.2 beschrieben, wird davon ausgegangen, dass die verflüssigende Wirkung eines Fließmittels eng mit dessen Adsorptionsfähigkeit gekoppelt ist. Daher sollten sich die unter 6.7.1 gefundenen Ergebnisse bei der Fließwirkung mit dem Adsorptionsgrad der Caseine korrelieren lassen. Betrachtet man die Adsorption der isolierten Caseine ohne Verzögerer, lässt sich folgende Tendenz erkennen:

Die Adsorption des Gesamtcaseins am ternären Bindemittelsystem beträgt 91%, die von α -Casein 84%. Diese beiden Caseine zeigen auch die beste Fließwirkung und Citratverträglichkeit. β -Casein hingegen, das im Bezug auf die Fließwirkung und Citratverträglichkeit geringer einzustufen ist, zeigt eine Adsorption von nur 58%. Derselbe Trend setzt sich beim κ -Casein fort. Dieses Casein mit den schlechtesten verflüssigenden Eigenschaften hat mit 52% auch den niedrigsten Adsorptionsgrad (**Abbildung 162**). Diese Ergebnisse bestätigen somit, dass die sehr gute Verflüssigungswirkung von α -Casein auf dessen hohe Adsorption zurückzuführen ist.

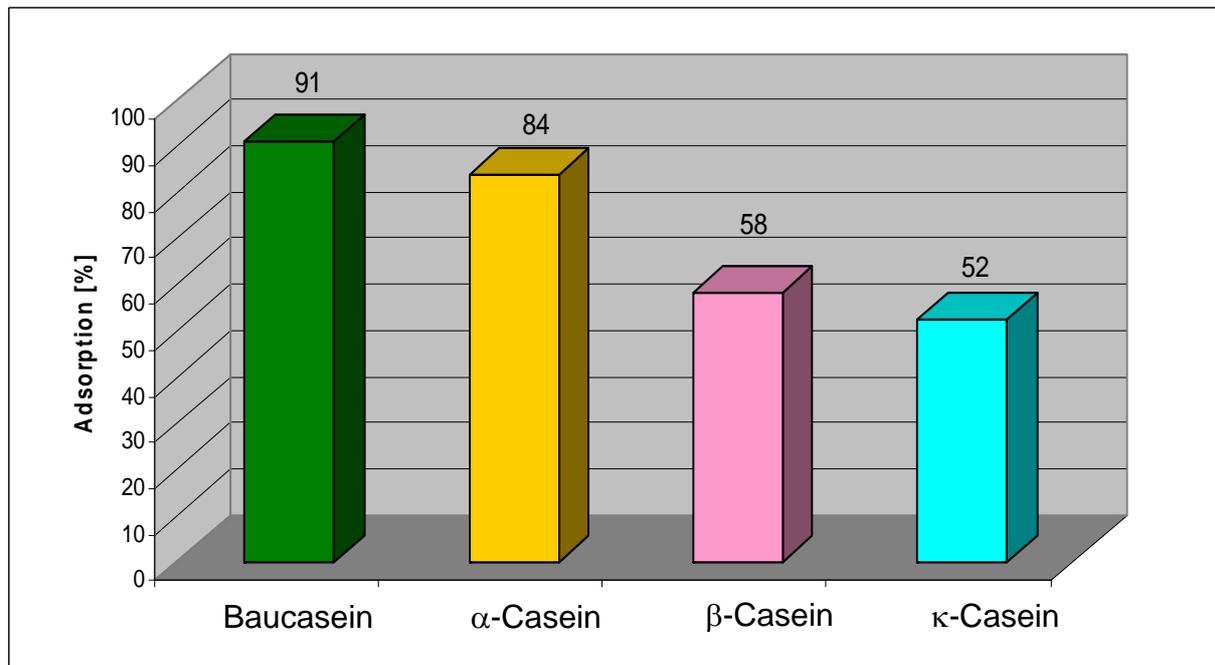


Abbildung 162: Adsorptionsverhalten von Gesamtcasein und von isoliertem α -, β -, κ -Casein im ternären Bindemittelsystem

Im Folgenden wird das Adsorptionsverhalten der einzelnen Caseinfraktionen in Gegenwart von Verzögerern geschildert. Die Adsorption des Gesamtcaseins geht in Gegenwart von Verzögerern merklich zurück. Sie nimmt in Gegenwart von Tartrat auf 62% und in Kombination mit Citrat sogar auf 47% ab (**Abbildung 163**).

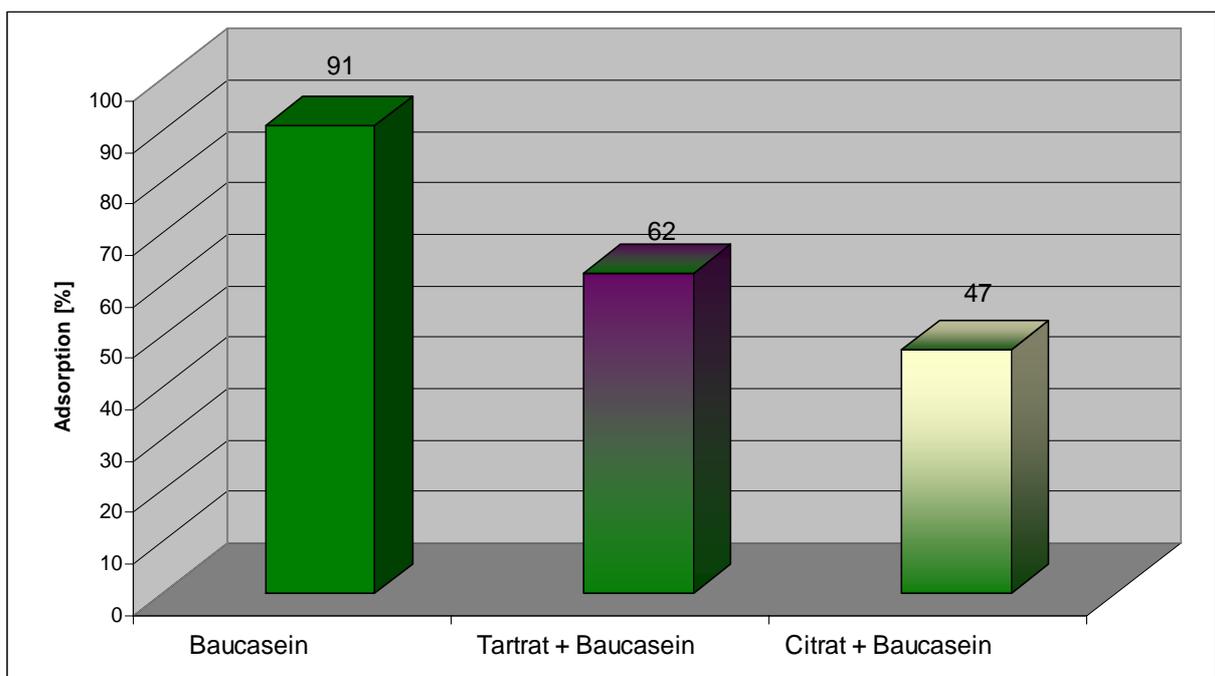


Abbildung 163: Adsorption von Baucasein im ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

Bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Verzögerer und Casein zeigt sich sehr schön, dass die jeweilige Adsorption stark vom Zugabezeitpunkt abhängt (**Abbildung 164**). Gibt man zuerst Casein und anschliessend den Verzögerer hinzu, so unterscheiden sich sowohl im Fall von Citrat als auch Tartrat die Werte nur unwesentlich. Der Adsorptionsgrad des Gesamtcaseins bleibt ähnlich hoch (Citrat 83%, Tartrat 89%) wie in Abwesenheit von Verzögerern. Ganz anders ist die Situation hingegen, wenn der Verzögerer zuerst zugegeben wird. Dann fällt der Adsorptionsgrad des Gesamtcaseins bei Tartrat auf 60% und bei Citrat auf 45%. Wie bereits früher bei den Polycarboxylaten (**6.3.3**) wird klar erkennbar, dass es sich hier um eine *kompetitive Adsorption* handeln muss [193]. Während die nachträgliche Zugabe des Verzögerers die Adsorptionswerte des Caseins nur geringfügig verändert, so erhält man bei Zugabe des Verzögerers vor dem Casein deutlich niedrigere Werte. In diesem Fall zeigt sich, dass der bereits adsorbierte Verzögerer auch das Casein bei der Adsorption blockiert. Insgesamt verhält sich das Baucasein im Bezug auf die Citratverträglichkeit jedoch deutlich robuster als die Mehrzahl der synthetischen Polycarboxylat-basierten Fließmittel.

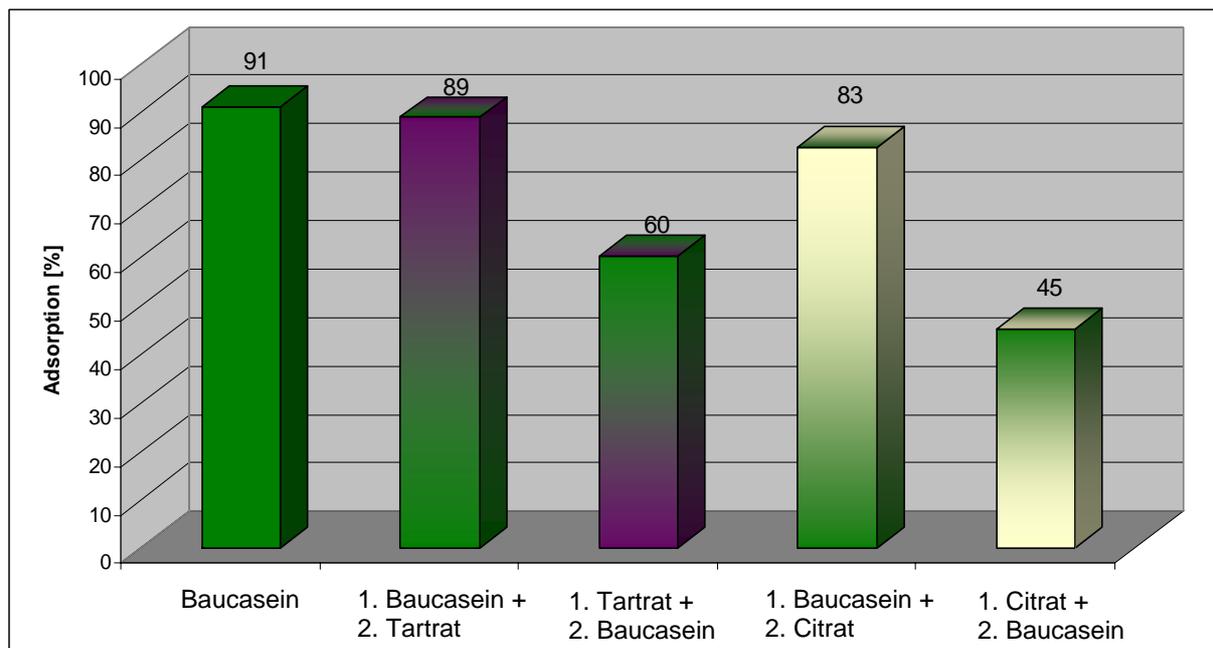


Abbildung 164: Adsorption von Baucasein im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Casein und Verzögerer

α -Casein, das am besten verflüssigende Caseinprotein, zeigt in Gegenwart von Verzögerern ein sehr ähnliches Adsorptionsverhalten wie das Gesamtcasein (**Abbildung 165**). In Kombination mit Tartrat ist ein moderater Rückgang der Adsorption auf 71% und bei Verwendung von Citrat auf 42% zu beobachten. Wie bereits bei den kommerziellen Polycarboxylaten (**6.3.3**), liefert auch ein Adsorptionsgrad von 42% noch eine sehr gute Verflüssigungswirkung.

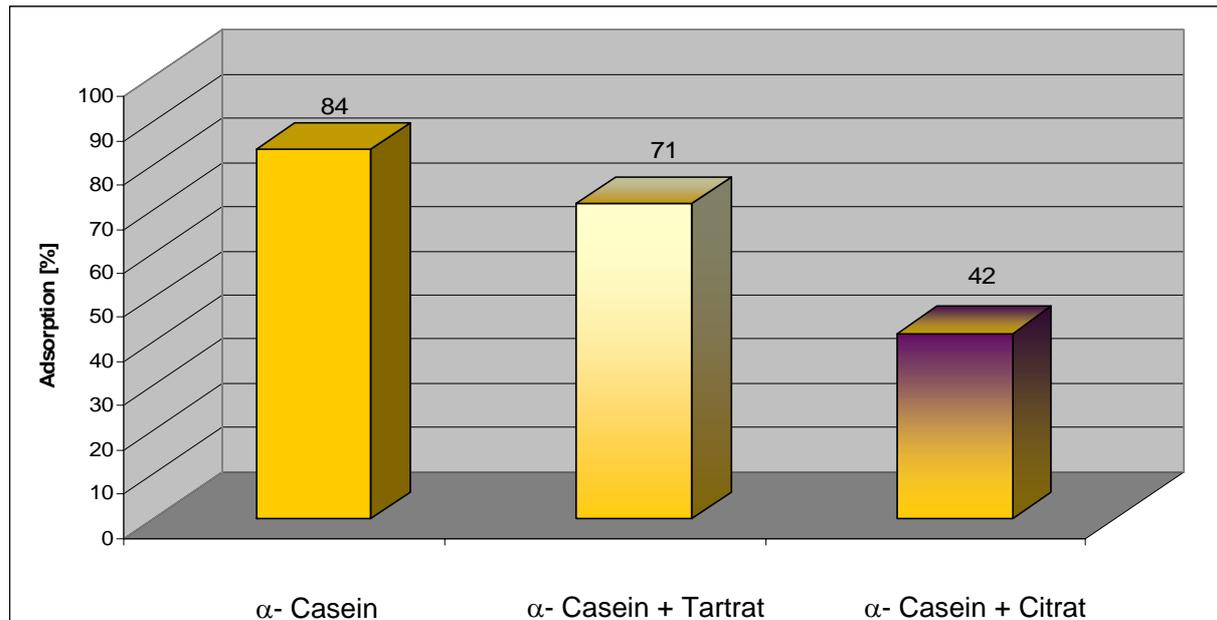


Abbildung 165: Adsorption von isoliertem α - Casein im ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

Auch die Adsorption bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Casein und Verzögerer spiegelt die gute Citratverträglichkeit von α - Casein wieder (**Abbildung 166**). Wird α - Casein zuerst zugegeben, ändert sich der Adsorptionsgrad nur geringfügig. Die Adsorptionswerte bleiben auch bei Zugabe nach dem Verzögerer sehr hoch (Citrat 58%, Tartrat 62%). Selbst wenn Citrat zuerst zugegeben wird, liegt der Adsorptionsgrad des nachträglich zugegebenen α -Caseins mit 58% noch auf einem sehr hohen Niveau. Die Adsorptionswerte bestätigen somit die gute Citratverträglichkeit der α - Caseinfraktion.

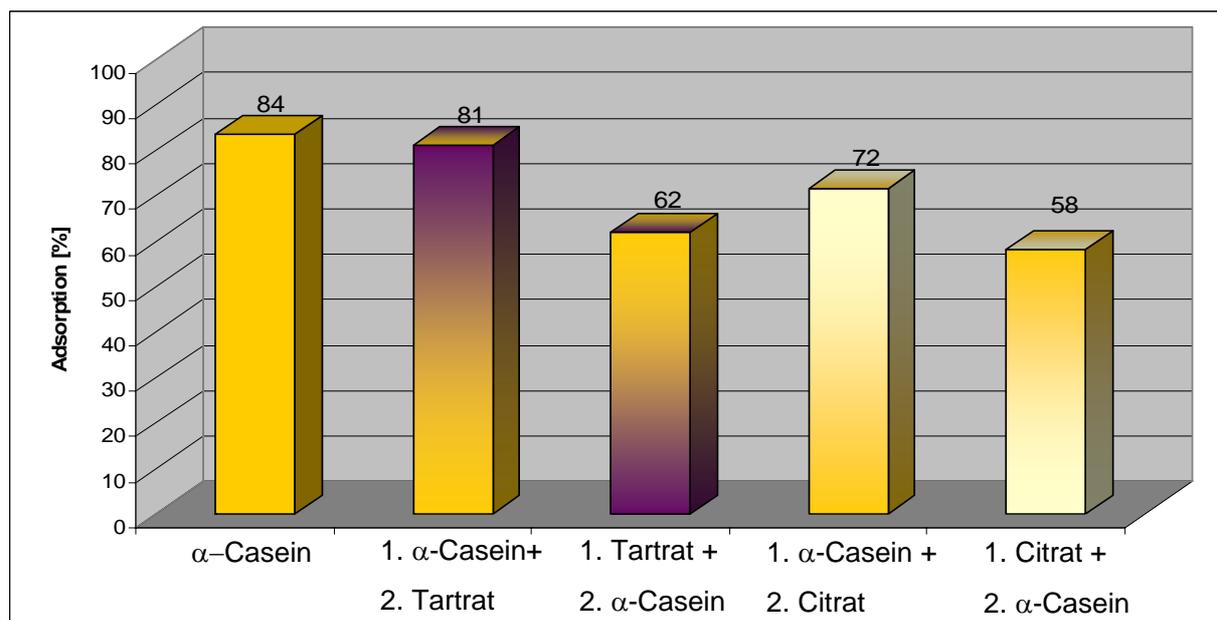


Abbildung 166: Adsorption von isoliertem α - Casein im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Casein und Verzögerer

Beim β - Casein ergibt sich aufgrund der unter 6.7.1 beschriebenen schlechteren Fließwirkung ein deutlicher Unterschied im Adsorptionsverhalten im Vergleich zu α - Casein. Die Adsorption geht von 58% ohne Verzögerer auf 31% in Kombination mit Citrat zurück (**Abbildung 167**).

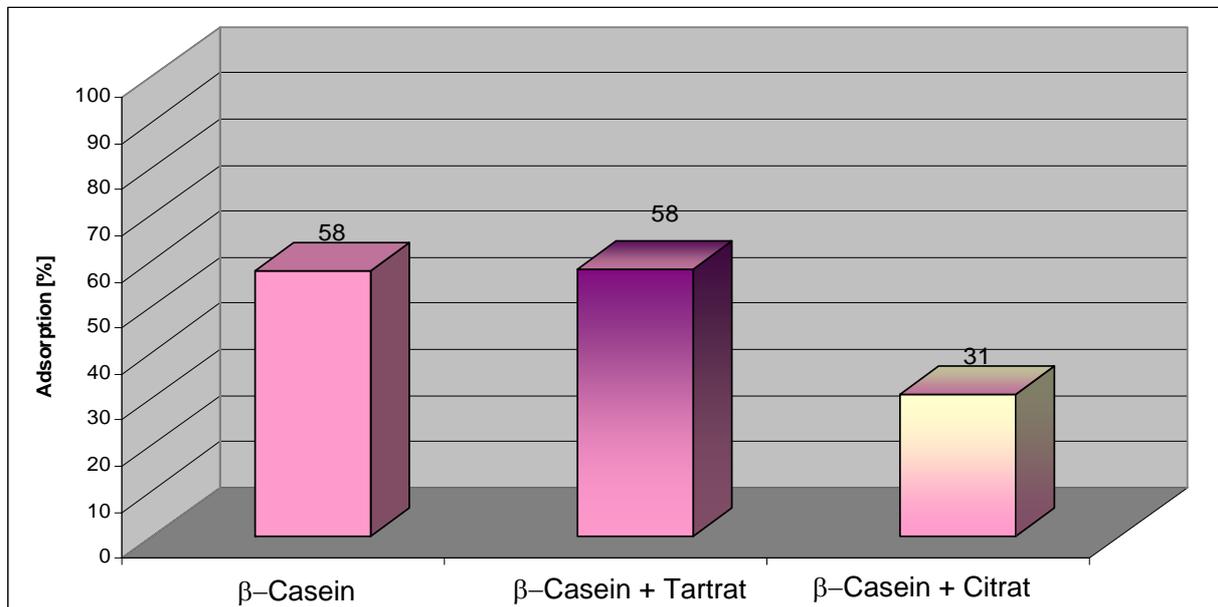


Abbildung 167: Adsorption von isoliertem β - Casein im ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

Bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von β - Casein und Verzögerer zeigt dieses Caseinprotein erstaunlicherweise nur eine geringe Änderung der Adsorption (**Abbildung 168**). Damit unterscheidet es sich stark vom α -Casein. Allerdings liegen die Adsorptionswerte grundsätzlich deutlich niedriger als beim α -Casein.

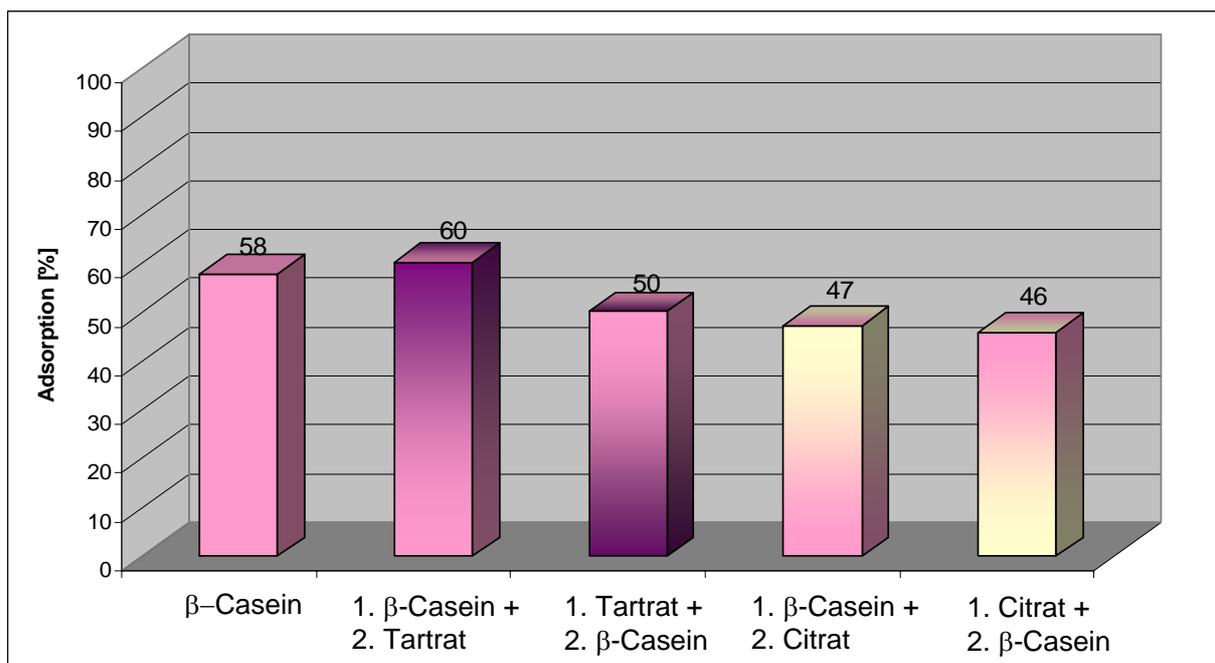


Abbildung 168: Adsorption von isoliertem β - Casein im ternären Bindemittelsystem bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge von Casein und Verzögerer

Wird κ -Casein, das am schlechtesten verflüssigende Casein, mit Verzögerern kombiniert, dann zeigen sich praktisch keine Änderungen im Adsorptionsgrad (**Abbildung 169**). Die Adsorption in Gegenwart von Tartrat bleibt unverändert bei 52%. In Kombination nimmt die Adsorption nur um 10% ab. Noch ungewöhnlicher sind die Adsorptionswerte von κ -Casein bei unterschiedlicher Zugabereihenfolge mit den Verzögerern (**Abbildung 170**). Im Gegensatz zu allen bisher getesteten Caseinen und Polycarboxylaten spielt die Zugabereihenfolge für die Adsorption von κ -Casein praktisch keine Rolle.

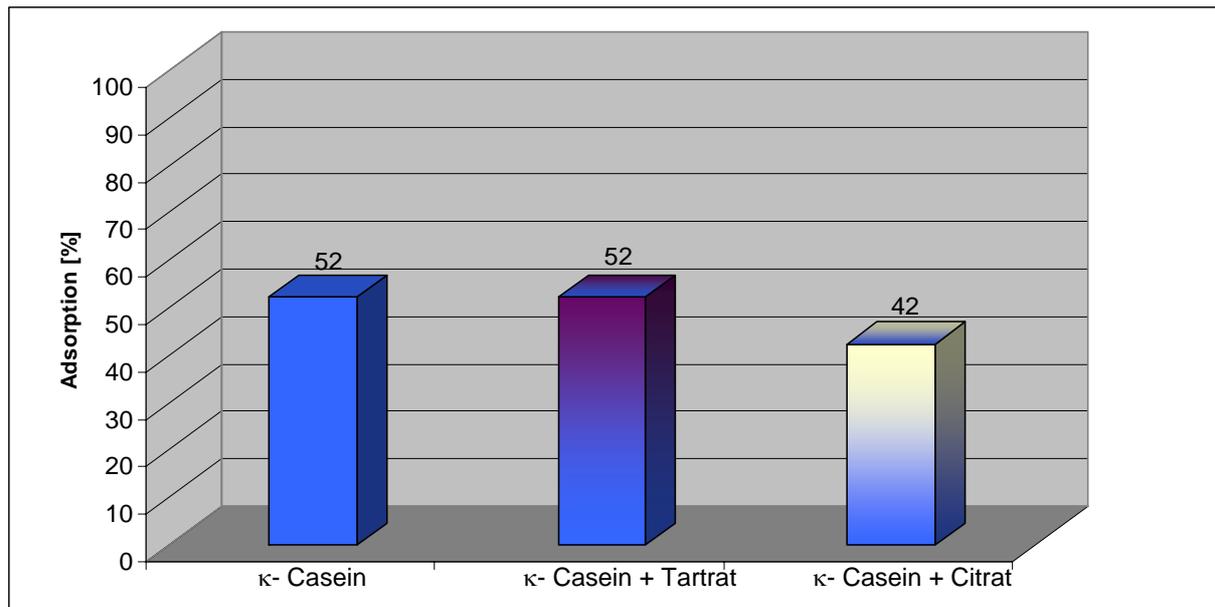


Abbildung 169: Adsorption von isoliertem κ - Casein im ternären Bindemittelsystem bei Kombination mit Tartrat und Citrat

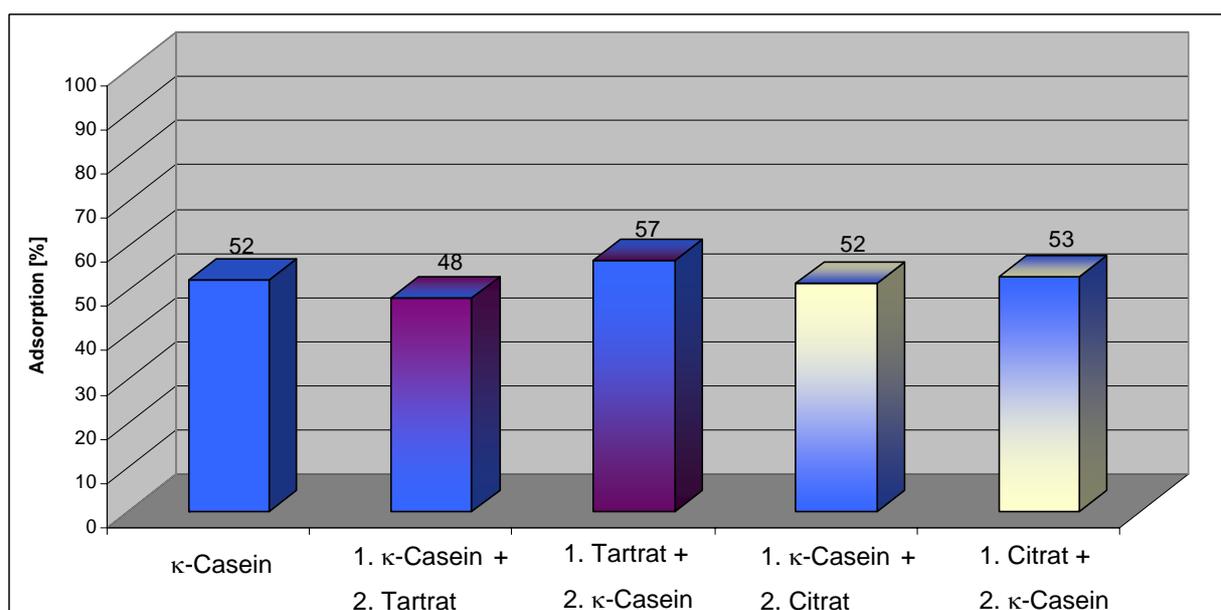


Abbildung 170: Adsorptionsverhalten von κ - Casein bei zeitlich versetzter Zugabe von κ -Casein und Verzögerer zum ternären Bindemittelsystem

Trotz der weitgehend konstanten Adsorption erzielt κ -Casein im ternären Bindemittelsystem keine gute Fließwirkung. Eine Erklärung dafür könnte die geringe Nettoladung des κ -Caseins im Vergleich zu den anderen Caseinen sein. Es ist denkbar, dass κ -Casein weniger aufgrund seines anionischen Charakters sondern vielmehr aufgrund von Van der Waals- Kräften adsorbiert. Daraus resultiert ein geringerer Adsorptionsgrad, der auch in Gegenwart von Verzögerern mehr oder weniger unverändert bleibt. Die Molekülstruktur des κ -Caseins scheint für die unter 5.2 beschriebene Dispergierwirkung nicht geeignet zu sein. Es findet zwar eine Adsorption statt, aber der verflüssigende Effekt bleibt gering.

6.7.3. Anionische Ladungsmenge der Caseinproteine

Da es sich bei den Caseinproteinen um Moleküle mit anionischen Gruppen handelt, wurde die Ladungsmenge in Abhängigkeit vom pH- Wert gemessen. In **Abbildung 171** ist die anionische Ladungsmenge von Baucasein bei unterschiedlichen pH-Werten aufgetragen. Aus den gemessenen Werten wird die Abhängigkeit der Ladungsmenge vom pH- Wert erkennbar. Bei pH 9 beträgt die anionische Ladungsmenge 760 $\mu\text{eq/g}$. Sie steigt auf 2391 $\mu\text{eq/g}$ bei pH 13 an. Letzterer ist auch der pH- Wert des ternären Bindemittelsystems. Das Gesamtcasein ist also im schwach alkalischen Milieu relativ schwach negativ geladen und benötigt erst eine „alkalische Aktivierung“, um seine anionische Ladung in vollem Umfang zu entwickeln. Erst dann wird der gewünschte verflüssigende Effekt des Caseins erreicht. Die hohen Werte für die anionischen Ladungsmengen korrelieren sehr gut mit den hohen Adsorptionswerten im ternären Bindemittelsystem.

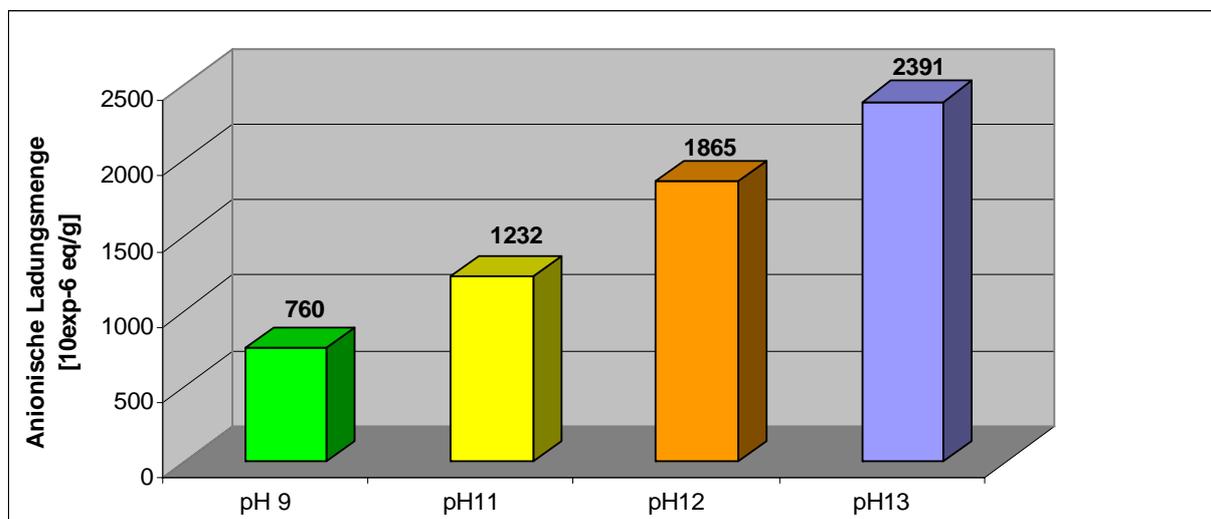


Abbildung 171: Anionische Ladungsmenge von Baucasein in Abhängigkeit vom pH-Wert

Auch das isolierte α - Casein weist eine deutliche Abhängigkeit der anionischen Ladungsmenge vom pH- Wert auf (**Abbildung 172**). Die Ausgangsladung dieser Caseinfraktion mit 804 $\mu\text{eq/g}$ (pH 9) höher als beim Gesamtcasein. Bei pH-11 findet dann ein regelrechter Sprung auf 1539 $\mu\text{eq/g}$ statt. Mit steigendem pH- Wert nimmt die Ladungsmenge des α -Caseins nicht mehr weiter zu. Sie liegt unter derjenigen des Gesamtcaseins. Die gefundene Abhängigkeit der anionischen Ladungsmenge vom pH- Wert stimmt auch sehr gut mit dem Löslichkeitsverhalten des hydrophoben α - Caseins überein. Mit zunehmendem pH- Wert steigt die Polarität des Moleküls und die Wasserlöslichkeit nimmt zu.

Aufgrund der unter **3.4.3.1** beschriebenen Eigenschaften des α - Caseins würde man für α - Casein einen vom Betrag her deutlich höheren Wert für die anionische Ladungsmenge erwarten. Nach [42] hat α_{s2} - Casein die höchste Nettoladung aller Caseine. Es ist jedoch nicht bekannt, wie effektiv die negative Ladung der jeweiligen Caseine in Lösung exprimiert wird. Abhängig von der räumlichen Anordnung des Caseinmoleküls und dem Grad der Verknäuelung kann sich die nach aussen wirksame Ladung verändern.

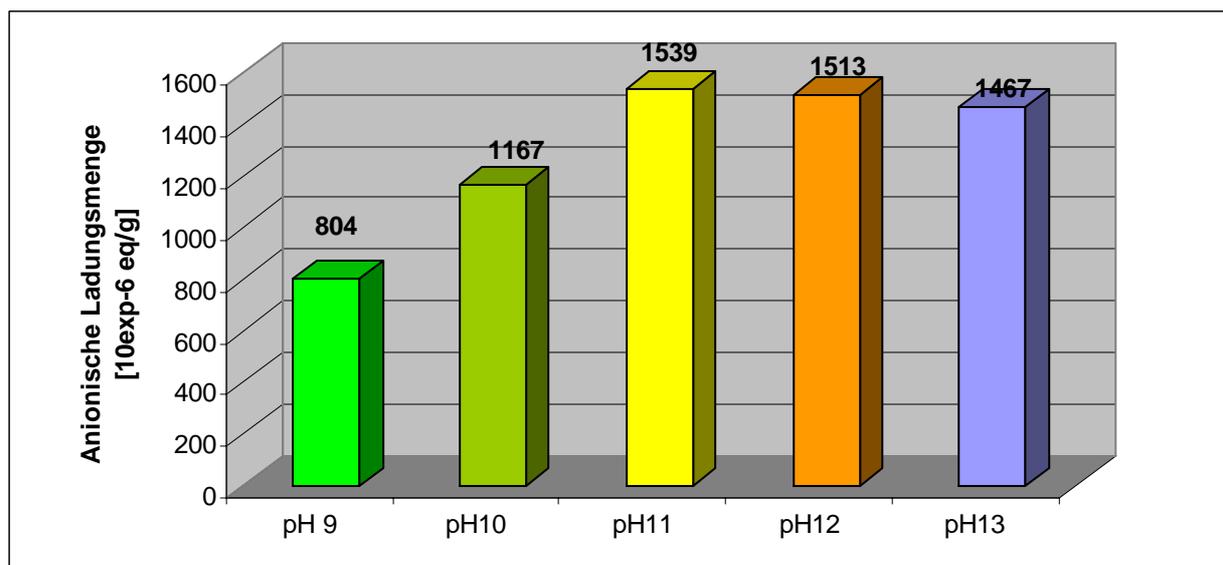


Abbildung 172: Anionische Ladungsmenge von isoliertem α - Casein in Abhängigkeit vom pH-Wert

In guter Übereinstimmung mit den Fließmassuntersuchungen und den Adsorptionswerten zeigt das isolierte β - Casein eine wesentlich niedrigere anionische Ladungsmenge (**Abbildung 173**). Bei pH 9 wird ein Wert von nur 248 $\mu\text{eq/g}$ gemessen, der bei pH 11-13 um 600 $\mu\text{eq/g}$ (pH 13) verharrt. Die geringe Ladungsmenge in β -Casein erklärt die schlechtere Citratverträglichkeit dieser Caseinfraktion. Im Falle einer kompetitiven Adsorption mit den Verzögerern kann das gering anionische β -Casein nicht mehr adsorbieren.

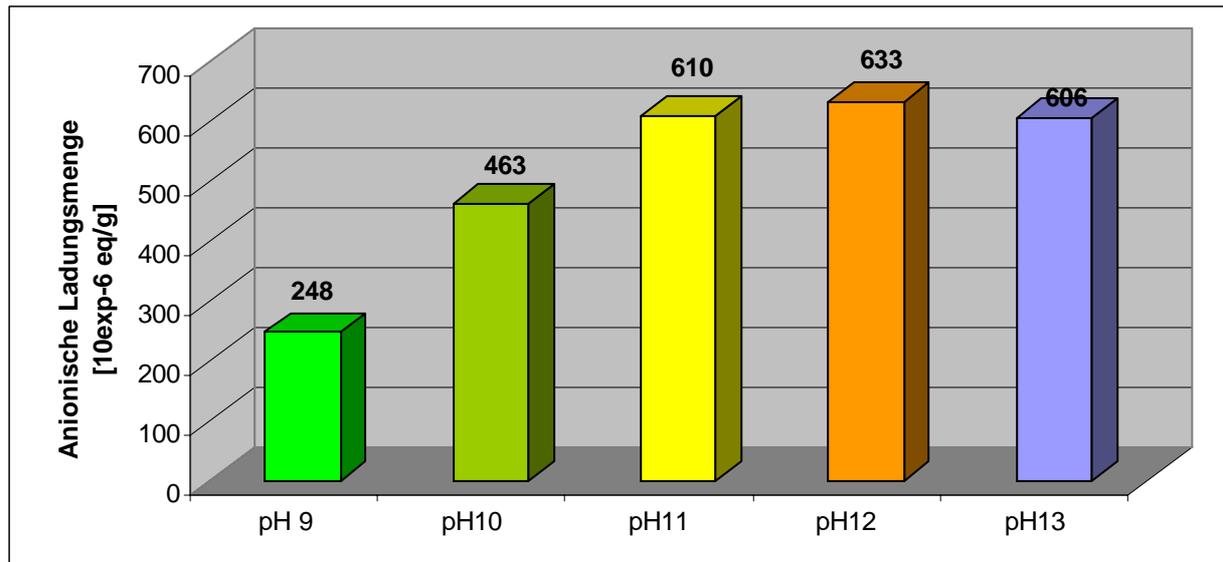


Abbildung 173: Anionische Ladungsmenge von isoliertem β - Casein in Anhängigkeit vom pH-Wert

Auch beim isolierten κ - Casein korrelieren die Werte der anionischen Ladungsmengen sehr gut mit den Ergebnissen aus den Adsorptionsstudien und Fließmassbestimmungen (**Abbildung 174**). κ - Casein besitzt die geringste Fließwirkung und die niedrigsten Adsorptionswerte. Es zeigt keine Citratverträglichkeit. In Übereinstimmung damit zeigt κ - Casein bei der anionischen Ladungsmenge die niedrigsten Werte aller Caseinproteine. Da es sich beim κ - Casein um ein recht hydrophiles Protein handelt, konnte die anionische Ladungsmenge zusätzlich auch bei neutralem pH- Wert bestimmt werden. Mit $28 \mu\text{eq/g}$ liegt bei neutralem pH-Wert kaum eine anionische Ladung des Moleküls vor. Wie bei den anderen Caseinproteinen, nimmt auch beim κ - Casein die anionische Ladungsmenge mit steigendem pH- Wert zu. Das Maximum wird bei pH 11 mit $147 \mu\text{eq/g}$ erreicht. Beim Vergleich mit den anderen Caseinfraktionen, die bei pH 12 Ladungsmengen von 600 bis $1900 \mu\text{eq/g}$ zeigen, wird deutlich, weshalb diese Caseinfraktion keine nennenswerte verflüssigende Wirkung bringt. Der merkliche Rückgang in der anionischen Ladungsmenge ab pH 11 könnte auf einen Abbau des κ - Caseins im Alkalischen zurückzuführen zu sein.

Schliesslich wurde noch die anionische Ladungsmenge der Caseinfraktionen im ternären Bindemittelfiltrat bestimmt. Da sich die Fließwirkung des Caseins in diesem Medium entfaltet, ist ein Vergleich der darin gemessenen anionischen Ladungsmengen mit den Werten von Wasser bei pH 12 besonders interessant. Wie bei den Polycarboxylaten wurde gefunden, dass die Werte der anionischen Ladungsmengen hier generell höher sind als in Wasser mit vergleichbarem pH- Wert. Insbesondere beim α - Casein wird dieser Unterschied deutlich

sichtbar. Während in Wasser bei pH 12 ein Wert von 1513 $\mu\text{eq/g}$ festgestellt wurde, erreicht man im Filtrat eine anionische Ladungsmenge von 2523 $\mu\text{eq/g}$. Demnach erreicht α -Casein auch im Bindemittelleimfiltrat den mit Abstand höchsten Betrag in der anionischen Ladungsmenge (**Abbildung 175**). Dieser Befund ist in hervorragendem Einklang mit allen früheren Ergebnissen zum Adsorptionsverhalten und zur Verflüssigungswirkung.

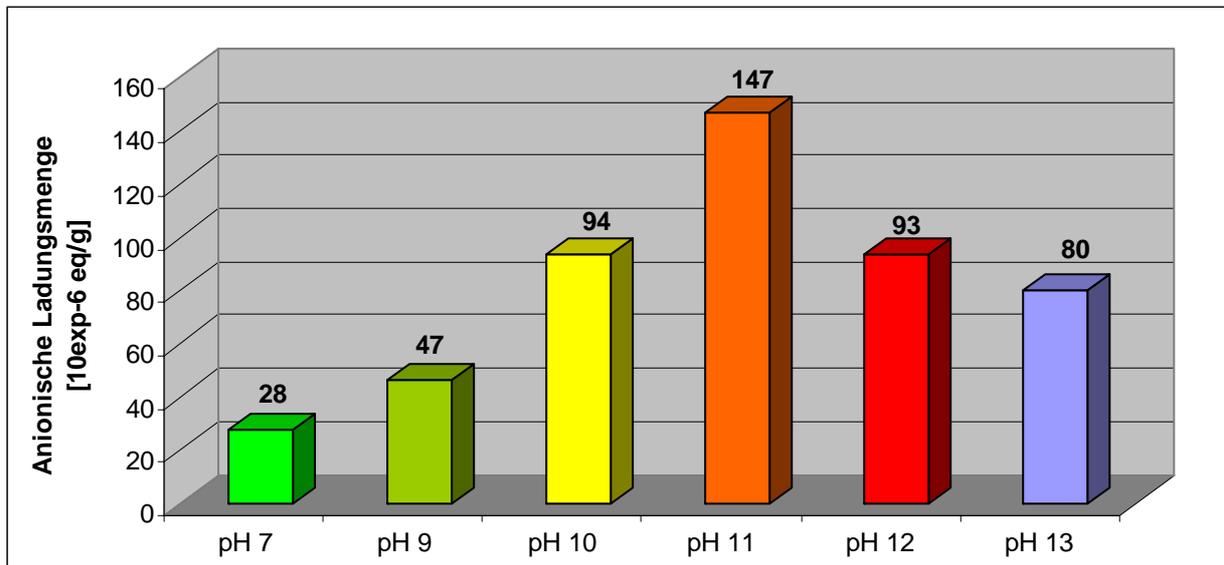


Abbildung 174: Anionische Ladungsmenge von κ -Casein im alkalischen Milieu

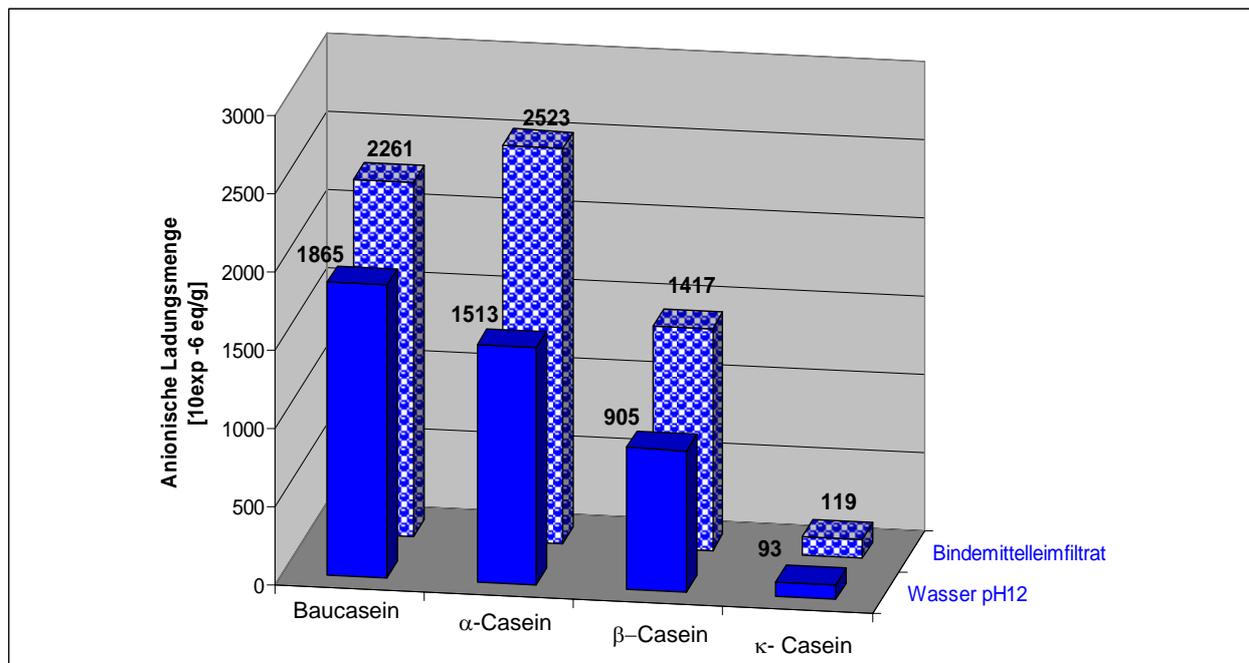


Abbildung 175: Vergleich der spezifischen anionischen Ladungsmenge verschiedener Caseinfraktionen in Wasser (pH12) und im Filtrat des ternären Bindemittelsystems

6.7.4. Zetapotentialmessungen

Die Zetapotentialkurve des Baucaseins in Portlandzementsuspension zeigt Analogie zu der von Polykondensat-basierten Fließmitteln (**Abbildung 176**). Schon nach Zugabe von 0,1 M-% (bezogen auf die Zementeinwaage) wird ein Zetapotential von -15 mV erreicht. Dieses Ergebnis lässt auf eine elektrostatisch begründete Dispergierwirkung des Caseins schließen. Wie oben gezeigt, sollte α -Casein die Fraktion mit dem negativsten Zetapotential sein. Bei den hier durchgeführten Zetapotentialmessungen unter Verwendung von Lösungen der Caseinfraktionen erfolgt jedoch ein Verdünnungseffekt, der Ursache für das weniger negative Zetapotential von α -Casein sein könnte. Eine direkte Messung des Zetapotentials im ternären Bindemittelsystem ist aufgrund der raschen Erstarrung (ohne Zusatz von Hydratationsverzögerer) in der Praxis nicht möglich. Dennoch wird mit α -Casein das negativste Zetapotential aller Caseinfraktionen erreicht.

Der deutliche Unterschied in den anionischen Ladungsmengen der Caseinfraktionen zeigt sich auch bei den Zetapotentialen. β -Casein verursacht ein Zetapotential, von nur noch -5 mV. Diese Tatsache bestätigt, dass zwischen den einzelnen Caseinfraktionen und den Verzögerern eine kompetitive Adsorption stattfindet. Mit geringer werdender negativer Ladung wird die Adsorption der Caseine in Gegenwart der stärker negativ geladenen Verzögerer immer schwieriger. κ -Casein zeigt sogar ein positives Zetapotential um den isoelektrischen Punkt.

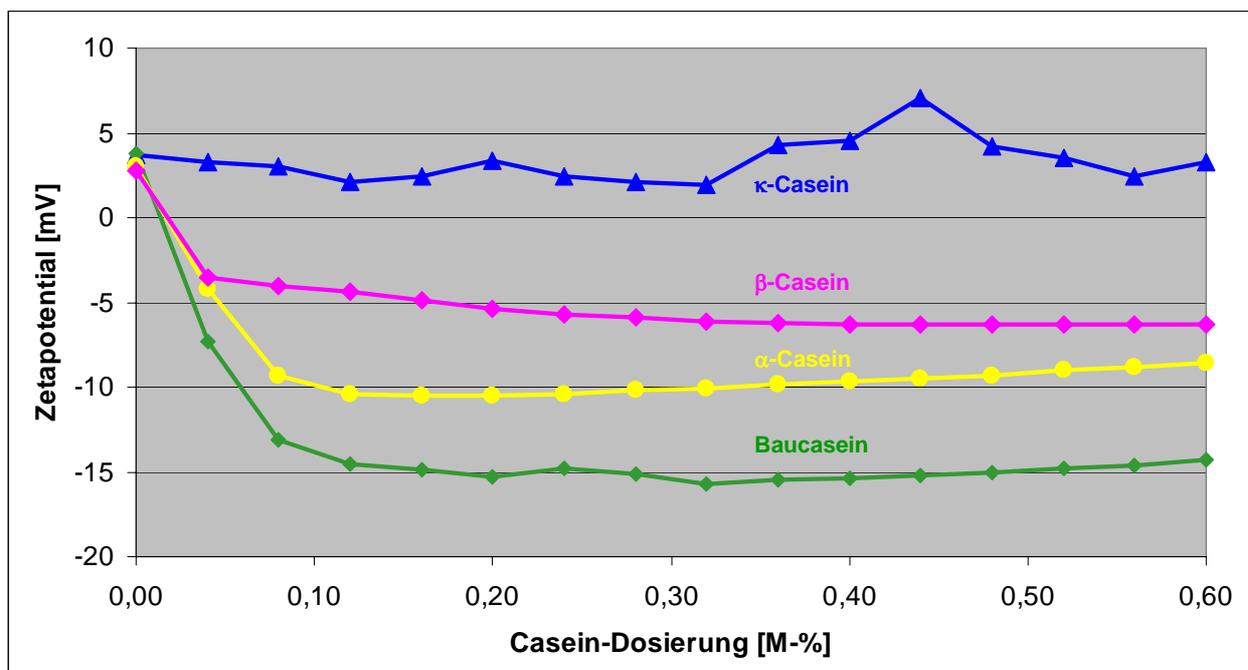


Abbildung 176: Zetapotential einer Portlandzementsuspension bei Zusatz alkalischer Lösungen der isolierten Caseinfraktionen

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

Zement-basierte Selbstverlaufsmassen sind ein Musterbeispiel für die in der heutigen Trockenmörteltechnologie eingesetzten komplexen Multikomponentensysteme. Die Grundlage dieser Trockenmörtelformulierungen bildet eine für diese Anwendung optimierte mineralische Bindemittelmischung. Neben den Zuschlags- und Füllstoffen enthalten derartige Formulierungen eine Vielzahl von unterschiedlichen bauchemischen Zusatzmitteln. Diese verbessern sowohl die Eigenschaften des Frischmörtels als auch die Materialeigenschaften im ausgehärteten Zustand. Aus der Praxis ist bekannt, dass die Kombination von Zusatzmitteln unter Umständen zum völligen Wirkungsverlust eines oder mehrerer Zusatzmittel führen kann. Die Ursachen hierfür sind in vielen Fällen weitgehend unbekannt. Die Zusatzmittel werden meist aufgrund empirischer Tests eingesetzt. Ziel dieser Arbeit war deshalb, die Wechselwirkung von Hydratationsverzögerern mit Fließmitteln am Beispiel von zementären Selbstverlaufsmassen zu untersuchen.

Bislang wurde in Selbstverlaufsmassen überwiegend Säurecasein als Fließmittel verwendet. Es ist jedoch bekannt, dass sich Casein in der erhärteten Selbstverlaufsmasse aufgrund des alkalischen Milieus unter feuchtkalten Klimabedingungen zersetzen kann. Damit geht eine unerwünschte Raumluftbelastung mit Zersetzungsprodukten (insbesondere NH_3) und häufig starke Schimmelbildung einher. Als Alternative zum Casein werden Polycarboxylat-basierte Fließmittel geprüft. Diese hervorragend verflüssigenden Polymere zeigen jedoch in Gegenwart des Verzögerers Citrat eine deutlich reduzierte Fließwirkung. Im Gegensatz dazu zeigt Casein auch zusammen mit Citrat eine ausreichende verflüssigende Wirkung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst die Adsorption von kommerziellen Polycarboxylaten und Casein in Gegenwart der Verzögerer Citrat und Tartrat gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption aller Fließmittel in Gegenwart dieser Verzögerer abnimmt. Der Rückgang der Adsorption ist jedoch bei den untersuchten Polycarboxylaten stärker als beim Casein. Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden dieselben Adsorptionsuntersuchungen mit selbst synthetisierten Polycarboxylaten durchgeführt. Auch hier nimmt die Adsorption in Gegenwart der Verzögerer deutlich ab. Der Rückgang ist bei fast allen Polycarboxylaten in Kombination mit Citrat wesentlich stärker als in Kombination

mit Tartrat. Polycarboxylate, die in Gegenwart von Citrat eine gute verflüssigende Wirkung zeigen, haben auch einen entsprechend hohen Adsorptionsgrad.

Im nächsten Schritt wurde die Ursache für die gute bzw. schlechte Verträglichkeit der Fließmittel mit dem Verzögerer Citrat untersucht. Ergebnisse aus der Bestimmung der anionischen Ladungsmenge und vergleichende Zetapotentialmessungen lassen auf einen Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge im Polymer und Citratverträglichkeit schließen. Dieser Zusammenhang wird dadurch bestätigt, dass das Polycarboxylat mit der höchsten anionischen Ladungsmenge auch die beste Fließwirkung mit Citrat erreicht. Adsorptionsstudien, in denen die Zugabereihenfolge von Fließmittel und Verzögerer geändert wurde, sollten zu einem besseren Verständnis der topochemischen Vorgänge bei der Adsorption der beiden Zusatzmittel führen.

In den Versuchsreihen zeigte sich, dass die Adsorption der stärker anionisch geladenen Verzögerer-Moleküle durch die Präsenz der Fließmittel nicht beeinträchtigt wird. Bei den Fließmitteln ist jedoch genau das Gegenteil der Fall. Werden Fließmittel vor dem Verzögerer zum Bindemittel gegeben, dann bleibt die Adsorption unverändert hoch. Wird jedoch zuerst der Verzögerer und dann das Fließmittel zugegeben, nimmt die Adsorption des Fließmittels deutlich ab. Diese Befunde deuten auf eine *kompetitive Adsorption* zwischen Verzögerer und Fließmittel hin. Das Zusatzmittel mit der höheren Affinität zum Bindemittel adsorbiert bevorzugt und hindert das Zusatzmittel mit der geringeren Affinität an dessen Adsorption.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit waren Untersuchungen zu den Wirkmechanismen der Verzögerer Citrat und Tartrat. Mittels isothermer Kalorimetrie zeigt sich ein deutlicher Wirkungsunterschied zwischen Citrat und Tartrat. Das Maximum der Hydratationswärmeentwicklung des ternären Bindemittelsystems tritt bei Tartrat deutlich später als bei Citrat auf. Tartrat ist somit ein wesentlich besserer Verzögerer.

Eine Untersuchung der im Bindemittelleim gebildeten Verzögererspezies ist aufgrund der Komplexität des Systems schwer möglich. Aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass Tartrat und Citrat gegenüber von Calciumionen ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigen.

Tartrat bildet zusammen mit Calciumionen ein schwerlösliches Calciumtartrat-Tetrahydrat. In ESEM-Aufnahmen des hydratisierten Bindemittels war ein charakteristischer Belag auf den

Ettringitkristallen erkennbar. Schwerlösliches Calciumtartrat behindert demnach das weitere Kristallwachstum durch Ausbildung einer Schutzschicht. Sie blockiert die für das Kristallwachstum nötige Zufuhr von Ionen aus der Lösung. Damit geht eine lange Verzögerungswirkung einher. Im Unterschied dazu ist bei Citrat bekannt, dass es gut lösliche, negativ geladene Dicitratokomplexe bildet. Diese Tatsache wurde durch Messung des Calciumgehalts in der Porenlösung bestätigt. Zetapotentialmessungen zeigten ein stark negatives Potential in Gegenwart von Citrat. Gemäss Literatur bildet sich letztlich jedoch aus dem Dicitratokomplex das stabilere Dicalciumcitrat-Tetrahydrat. Dessen Zellparameter sind zwar literaturbekannt, es gibt jedoch keine publizierte Kristallstruktur. Deshalb wurde Dicalciumcitrat-Tetrahydrat im Hydrothermalverfahren selbst hergestellt und röntgenographisch untersucht. Eine Bestimmung der Kristallstruktur scheiterte jedoch aufgrund der scheinbar unvermeidbaren Verzwillingung der Kristalle.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit war die Aufklärung der hervorragenden Verflüssigungswirkung von Casein. Dieses Biopolymer besteht aus einem äusserst komplexen Gemisch von teilweise glykosylierten Phosphoproteinen. Im ersten Schritt wurde eine Methode entwickelt, die es ermöglicht, das Proteingemisch im präparativen Massstab aufzutrennen. Mittels auf Anionenaustausch basierender Fast Protein Liquid Chromatography ist es gelungen, die drei Caseinfraktionen (α -, β - und κ - Casein) im 10 g- Massstab zu isolieren und somit für bauchemische Untersuchungsmethoden zugänglich zu machen.

Es konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Fraktion der α - Caseine im ternären Bindemittelsystem die beste Fliesswirkung erreicht. Adsorptionsuntersuchungen liefern eine Bestätigung für dieses Ergebnis. Bei der Bestimmung der anionischen Ladungsmenge zeigte sich ausserdem, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen anionischer Ladungsmenge (gemessen im Porenwasser) und der Verflüssigungswirkung gibt. Ähnlich wie bei den oben erwähnten Polycarboxylaten zeigen die Caseinfraktionen mit der höchsten anionischen Ladung im Molekül gleichzeitig auch die beste Fliesswirkung. Dieser Befund passt gut zu Literaturdaten über die Zusammensetzung der jeweiligen Caseinproteine. Daraus geht hervor, dass α_{S1} - Casein aufgrund seiner 8 Phosphoserylgruppen die höchste anionische Ladung aller Caseine hat. β -Casein ist geringer anionisch und zeigt deshalb eine deutlich geringere Fliesswirkung. Das kaum geladene κ -Casein war in dieser Versuchsreihe praktisch wirkungslos. Bei dem in einer Selbstverlaufsmasse vorliegenden pH-Wert zwischen 12 und 13 ist zu erwarten, dass sich die micellaren Strukturen des Caseins auflösen und die einzelnen

Proteine freigesetzt werden. α - Casein ist dann die Schlüsselkomponente für die Entfaltung der verflüssigenden Wirkung von Casein.

7.2. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Prinzipien zur Wirkweise und zur Wechselwirkung zwischen Verzögerern und Fließmittel untersucht. Gegenstand zukünftiger Arbeiten können weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung der verflüssigenden Wirkung von Casein sein. Dabei ist in erster Linie an die Aufstellung einer Korrelation zwischen Fließwirkung und Proteinzusammensetzung des Caseins zu denken. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung wurde bereits in dieser Arbeit mit der Identifizierung von α - Casein als Schlüsselkomponente für die Fließwirkung vollzogen. Derartige Ergebnisse könnten die bislang rein empirisch bestimmte Tauglichkeit von Caseinen durch eine präzise Vorhersage aufgrund von Ergebnissen einer quantitativen Proteinanalytik des jeweiligen Caseinmusters ersetzen.

Auch die Isolierung und Untersuchung weiterer Caseinkomponenten ist ein interessantes Thema. So kann beispielsweise eine weitere Auftrennung der α - Fraktion mit einer Unterscheidung zwischen α_{S1} - und α_{S2} -Casein wertvolle Informationen über die Spezies mit der besten verflüssigenden Wirkung liefern. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das Verhalten des Gesamtcaseins im Mörtel. So stellt sich die Frage, wie schnell sich die Caseinmicellen unter diesen Konditionen auflösen und die verschiedenen Protein-Fractionen freisetzen.

8. Experimenteller Teil

8.1. Durchführung der Polycarboxylatsynthesen

Zuerst werden im 1 - Liter - Fünfhalskolben etwa 100 ml Wasser vorgelegt. Anschließend wird die Methacrylsäure zugegeben und der pH – Wert mit 30% - iger Natronlauge auf 9,0 eingestellt. Dann werden das zweite Monomer, der Kettenregler und das restliche Wasser zugegeben und der pH – Wert auf 9,2 eingestellt. Die Reaktionslösung wird nun unter Rückfluß auf 60°C erhitzt und während dessen ständig mit Stickstoff begast. Die wäßrige Lösung des Starters wird, sobald die Reaktionsmischung eine konstante Temperatur von 60°C erreicht hat, mit Hilfe einer Schlauchpumpe über 1,5 Stunden hinweg zugegeben. Im Anschluß daran wird für weitere 30 Minuten bei 60°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang hochgeheizt. Maximal sollen in dieser Zeit 80°C erreicht werden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Polymerlösung in ein Aufbewahrungsgefäß gefüllt.

Bei Polycarboxylaten, die MPEG – Methacrylat mit $n \sim 111$ enthalten, wird eine kleinere Mengen an Edukten vorgelegt und auch während der Zugabe des Starters noch zusätzlich Wasser hinzugefügt, da sonst die Viskosität des entstehenden Polymers zu hoch wird.

Bez.	MAS [g]	MPEG-Meth. [g]	n	MASS [g]	H ₂ O [g]	Starter		Zusätzl. H ₂ O [g]
						Starter [g]	H ₂ O [g]	
PC 5a	6,46	15	5	1,582	262,50	2,500	15	0
PC 5c	25,83	15	5	1,582	262,50	2,500	15	0
PC 6a	6,46	81,8	17	1,582	262,50	2,500	15	0
PC 6c	25,83	81,8	17	1,582	262,50	2,500	15	0
PC 8a	1,61	125	111	0,396	65,63	0,625	3,75	700
PC 8c	6,46	125	111	0,396	65,63	0,625	3,75	700
PC 11	17,218	150	17	3,163	262,5	2,500	15	0

Tabelle 26: Edukte und deren Stoffmengen zur Synthese der Polycarboxylate

Nach der Synthese wird der Feststoffgehalt der auf Raumtemperatur abgekühlten Produkte mittels IR Waage bestimmt.

8.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Dazu wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 10 mg/ml (bezogen auf den vorher bestimmten Polymerfeststoffgehalt) hergestellt. Als Lösungsmittel wurde das eingesetzte Laufmittel (0,1 mol/l NaNO₃-Lösung; pH = 12,0; eingestellt mit NaOH) verwendet. Jede Probe wird zunächst in 2-ml-GPC-Probenfläschen mittels einer Spritze mit Vorsatzfilter (0,2µm) injiziert. Die GPC-Anlage injiziert dann aus diesen Probenfläschen jeweils 100 µl in das System. Demnach beträgt die pro Messung benötigte Polymermenge 1,0 mg.

8.3. Bestimmung der spezifischen Ladungsmenge

Die anionischen Ladungsdichten der polymeren Zusatzmittel wurden sowohl in Reinstwasser als auch im ternären Bindemittelleimfiltrat bestimmt.

Die Konzentrationen der zu titrierenden Zusatzmittellösungen sind je nach Analyt verschieden. Es wurden zunächst Vorversuche durchgeführt, um den optimalen Konzentrationsbereich für die Messung zu finden. Das Gerät kann bis zu einem Potential von +/-2000 mV messen.

Für die eigentliche Messung wurden 10 ml der jeweiligen Polymerlösung eingesetzt. Als Titer wurde eine 0,01 n Polydimethyldiallylammoniumchlorid (DADMAC)- Lösung verwendet.

Der endgültige Wert wurde jeweils aus dem Mittelwert dreier Messungen bestimmt.

8.4. Bestimmung des Zetapotentials

Die Auswirkungen der verschiedenen Zusatzmittel auf das Zetapotential von Portlandzement wurden durch Titration des Zementleims mit den Zusatzmittellösungen bestimmt. Dazu wurden 400 g Zement nach der unter 8.6 beschriebenen Methode mit 200 g Wasser (entsprechend einem w/z- Wert von 0,5) angerührt. Als mittlere Korngröße des Zements wurde der mittels Lasergranulometrie (Cilas 1064; Firma Cilas) ermittelte D50-Wert angegeben. Die für die Berechnung des Zetapotentials notwendigen Stoffparameter sind in einer Access- Datenbank hinterlegt, auf die die Gerätesoftware zugreifen kann.

8.5. Vereinfachte Bindemittelmischung

Die in **Tabelle 27** dargestellte vereinfachte Bindemittelmischung bildet die Grundlage für alle Experimente, die mit dem ternären Bindemittelsystem durchgeführt wurden.

Bindemittel/Zuschlagstoff	Anteil in [g]
Portlandzement	52
Tonerdeschmelzzement	36
Synthetischer Anhydrit	21
Beschleuniger (Lithiumcarbonat)	0,3
Verzögerer (K-/Na- Tartrat, Trinatriumcitrat)	0,44
Fliessmittel	0,44
Wasser (w/z-Wert von 0,5)	55,5

Tabelle 27: Zusammensetzung der vereinfachten Bindemittelmischung

8.6. Filtratgewinnung

Die unter **8.5** beschriebene Pulvermischung wird nach dem folgenden Schema angerührt:

1. 1 min Einstreuen
1 min Sumpfen lassen
2 min rühren
2. 2 min Stehen lassen
zweite Komponente zugeben
2 min Rühren

Die zweite Komponente ist entweder der jeweilige Verzögerer oder das jeweilige Fliessmittel. Bei gleichzeitiger Zugabe oder der Zugabe nur einer Komponente entfällt der zweite Teil der Vorschrift. Das Fliessmittel wird mit dem Anmachwasser vorgelegt. Es werden die oben beschriebenen Fliessmittellösungen mit dem jeweiligen Feststoffgehalt verwendet.

Der angerührte Zementleim wird möglichst vollständig in die Auspresszelle (Eigenkonstruktion, siehe **Abbildung 177**) eingefüllt. Diese enthält einen Filter aus Glasfaser, um organischen Kohlenstoff in den Filtraten zu vermeiden. Der Stahlstempel wird eingesetzt,

ohne ihn dabei zu verkanten bzw. den Neopren O- Ring zu beschädigen. Die beladene Presszelle kommt nun in eine Hydraulikpresse (P/O/Weber, Modell PW 40) und wird manuell eingespannt. Dann wird eine Kraft von 200 kN angelegt und solange beibehalten, bis kein Filtrat mehr aus der Auslassöffnung tropft (Dauer etwa 1,5 Minuten).

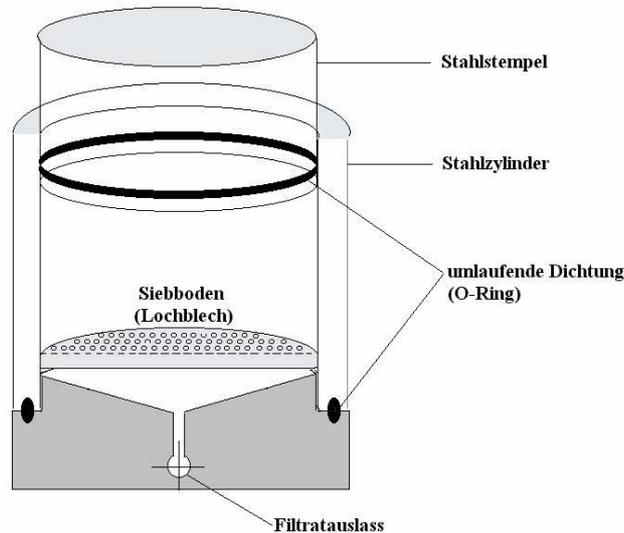


Abbildung 177: Auspresszelle zur Gewinnung von Bindemittelleimfiltrat

8.7. Fließmassbestimmungen

Die Bestimmung des Fließmasses erfolgte in Anlehnung an die DIN EN 12706. Die unter 8.5 beschriebene Formulierung wird innerhalb einer Minute langsam und gleichmäßig in 55,5 g entionisiertes Wasser, das in einer Kasserolle vorgelegt wurde, eingestreut. Nach einer Sumpfzeit von einer Minute wird das Gemisch zwei Minuten lang gerührt. Dieser Bindemittelleim wird anschließend in einen auf einer trockenen, fettfreien, ebenen Glasplatte stehenden Messingkonus (Abmessungen des Konus: $h = 30$ mm, $d = 50$ mm) randgleich eingegossen. Der Messingkonus wird sofort nach dem Einfüllen etwa 2 cm hochgehoben und für etwa fünf Sekunden über den sich ausbreitenden Bindemittelleim gehalten.

Der Durchmesser des ausgebreiteten Bindemittelleims wird mit der Schieblehre an zwei senkrecht zueinander liegenden Achsen auf 0,1 cm genau bestimmt. Das arithmetische Mittel dieser beiden Messwerte ergibt das Fließmass in [cm].

8.8. Ionenchromatographie

8.8.1. Probenvorbereitung

Für die Ionenchromatographie werden je 1 mL der Tartratprobe mit 50 mL Reinstwasser und je 2 mL der Citratproben mit 10 mL Reinstwasser verdünnt. Etwa 5 mL der Verdünnungen werden über einen 0,2 µm Spritzenfilter in die für die Messungen vorgesehenen Vials gegeben.

Allgemeine Systemparameter:

unteres Drucklimit	1,4 MPa
oberes Drucklimit	20,6 MPa
Zell- Temperatur	35.0°C
Säulen- Temperatur	30.0°C
Suppressor Typ	ASRS 2mm
Suppressor Strom	57 mA
Fluss	0.38 mL/min

8.8.2. Messung

Zur ionenchromatographischen Verzögererbestimmung mit der Dionex Serie ICS 2000 mit Probensamplern AS 40 wird entsprechend dem jeweiligen Gradienten elektrochemisch erzeugte Kalilauge mit einer Fließgeschwindigkeit von 0,38 mL/min als Eluent eingesetzt. Für Tartrat und Citrat werden unterschiedliche Hydroxidgradienten (**Abbildung 178/Abbildung 179**) während der ionenchromatographischen Messung verwendet. Zur Kalibrierung werden Standards der Verzögerer verwendet, wobei die Konzentrationen so gewählt werden, dass sie in etwa dem Probengehalt entsprechen. Hier wurden Standards mit 100 mg/L, 150 mg/L und 200 mg/L an Citrat und 20 mg/L, 50 mg/L und 100 mg/L an Tartrat verwendet.

8.8.3. Elutionsparameter für die Citratbestimmung

Die ionenchromatographische Bestimmung von Citrat erfolgte mit dem in **Tabelle 28** dargestellten Hydroxidgradienten. In **Abbildung 178** ist der zeitliche Verlauf des Hydroxidgradienten dargestellt.

Zeit [min]	KOH- Konzentration [mmol]
0-12	3,00
12-22	3,00 → 60,00
22-35	60,00
35-35,5	60,00 → 3,00
35,5-45	3,00

Tabelle 28: Gradientenprogrammierung für die Citratbestimmung

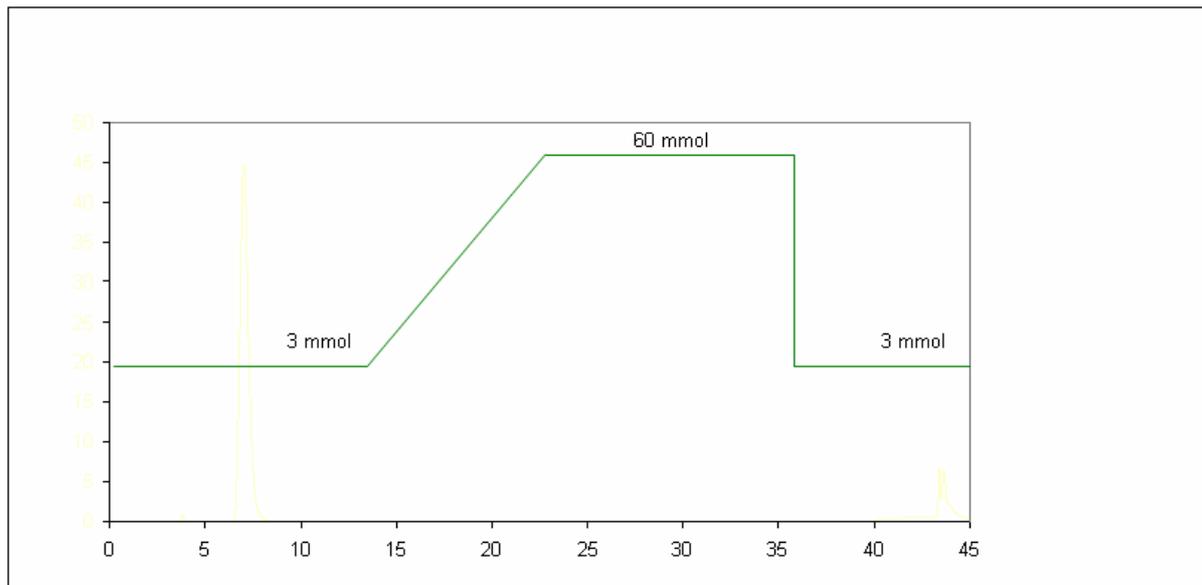


Abbildung 178: Hydroxidgradient für die Citratbestimmung

8.8.4. Elutionsparameter für die Tartratbestimmung

Die ionenchromatographische Bestimmung von Citrat erfolgte mit dem in **Tabelle 29** dargestellten Hydroxidgradienten. In **Abbildung 179** ist der zeitliche Verlauf des Hydroxidgradienten dargestellt.

Zeit [min]	KOH- Konzentration [mmol]
0-35	5,00
35-40	80,00
40-45	5

Tabelle 29: Gradientenprogrammierung für die Tartratbestimmung

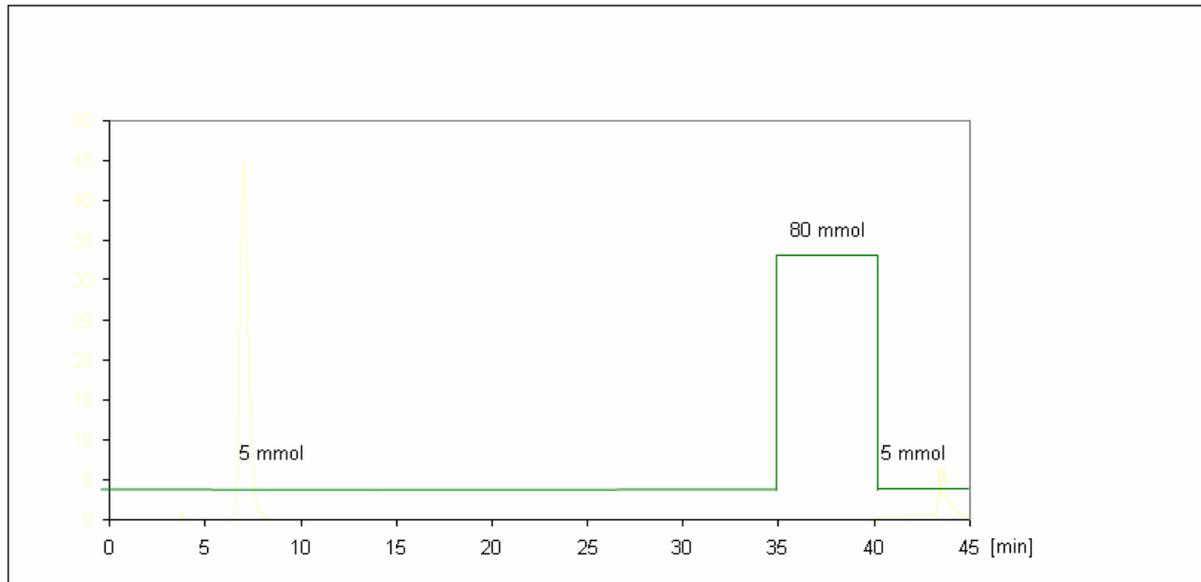


Abbildung 179: Hydroxydgradient für die Citratbestimmung

8.9. TOC- Bestimmung

8.9.1. Probenvorbereitung

Für die TOC-Messungen wird je 1 mL Filtratprobe mit 50 mL Reinstwasser verdünnt. Das Probenvolumen beträgt so nach der Verdünnung 51 ml, was verhindert, dass der automatische Probenwechsler im TOC- Gerät Luft mit ansaugt. Bei trüben Proben wird ein Rührfisch verwendet.

8.9.2. Messungen

Um Vergleichswerte zu haben, wird zusätzlich der Kohlenstoffgehalt von Standards der verschiedenen Fließmittel ($c = 200 \text{ mg/L}$) bestimmt.

8.10. Thermokalorimetrie

Für die Messungen im TAM Air von *Thermometric* wurden 4 g Probengemisch mit 2 g Wasser in den versiegelbaren Standardgefäßen angerührt. Die Proben mit Citrat wurden bei einer Kalibration des Gerätes auf maximal 600 mW/g gemessen, während alle anderen Proben bei einer Kalibration auf maximal 60 mW/g gemessen wurden.

8.11. Röntgendiffraktometrie (Messparameter)

Die Röntgendiffraktogramme des synthetisierten Tricalciumdicitrat-Tetrahydrats wurden mit dem Gerät D8 Advance von *Bruker* unter den folgenden Bedingungen gemessen:

Messspannung: 40 kV
Messstromstärke: 30 mA
Röntgenstrahlung: Cu $K\alpha_{1/2}$

8.12. Synthese von Tricalciumdicitrat-Tetrahydrat im Hydrothermalverfahren

Die Synthese von Tricalciumdicitrat-Tetrahydrat erfolgte in Analogie zur Herstellung von $[\text{MnCa}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ [191]. Dazu wurden 1,0 mmol CaCO_3 , 1,95 mmol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und 2,0 mmol Citronensäuremonohydrat zu 15 ml Wasser gegeben und aufgelöst.

Diese Lösung wurde in einem Teflongefäß mit einem freien Volumen von 23 ml versiegelt und bei 160°C für drei Tage in einen Druckautoklaven gegeben. Danach wurden sehr feine, farblose, nadelige Kristalle erhalten, die als Ausgangssubstanz für Röntgenbeugungsexperimente dienen.

8.13. Fraktionierung von Casein

8.13.1. Probenvorbereitung/ Herstellung der Puffer [194]

Die zur chromatographischen Isolierung der Caseinfraktionen verwendeten Puffer wurden nach der folgenden Vorschrift hergestellt:

Puffer A: 0,02 M Imidazol/HCl-Puffer pH 7,0 mit 3,3 M Harnstoff, reduzierend

6,808 g Imidazol und 991 g Harnstoff in ca. 4500 mL Wasser lösen, mit verd. HCl auf pH 7.0 einstellen, 10 ml Thioglycerin zugeben und auf 5000 mL auffüllen. Vor Gebrauch nochmals 1 mL Thioglycerin je L zugeben.

Puffer B: 0,02 M Imidazol/HCl-Puffer pH 7,0 mit 3.3 M Harnstoff und 0,5 M NaCl

6,808 g Imidazol, 146.11 g NaCl und 991 g Harnstoff in ca. 4500 ml Wasser lösen, mit verd. HCl auf pH 7.0 einstellen, 10 ml Thioglycerin zugeben und auf 5000 mL auffüllen. Vor Gebrauch nochmals 1 mL Thioglycerin je L zugeben.

8.13.2. Probenvorbereitung zur Gewinnung der α - und β - Caseine

1,5 g Säurecasein, 4,3 g Harnstoff, 50 mg EDTA (Titriplex III) und 60 mg Dithiothreitol (DTT, ersatzweise 120 μ l 2-Mercaptoethanol) in 12 mL Puffer A lösen, 0,5 mL Thioglycerin (2-Mercapto-1,3-Propandiol) zugeben und mit verd. NH_3 auf pH 7.0 einstellen. Die Probe anschliessend zweimal für je 20 Minuten zentrifugieren. Sollte sich die Probe nur schlecht lösen, so kann der Anteil von Puffer A erhöht werden, bis die Lösung klar opak wird (maximal verdoppelt). Der Überstand nach der Zentrifugation wird mit einem Whatmanfilter filtriert und kann anschliessend auf die Chromatographiesäule aufgetragen werden.

8.13.3. Probenvorbereitung zur Gewinnung der κ - Caseine

4 g Säurecasein werden in 40 ml Wasser suspendiert und auf 30- 37 °C erwärmt. Durch Titration mit Natronlauge wird der pH- Wert der Suspension auf 7 bis 7,5 eingestellt. Es wird solange nachtitriert bis der pH- Wert stabil bleibt.

Zum Ausfällen der α - und β - Caseine werden 2,1 mL 5 molare Calciumchloridlösung zugegeben bis die Calciumkonzentration 0,25 mol/L erreicht hat. Die Lösung mit den präzipitierten α - und β - Caseinen wird bei 37°C unter Rühren für 30 min inkubiert. Die milchig-weiße Lösung mit sahnartiger Konsistenz wird zweimal für 20 Minuten zentrifugiert. Der Überstand sollte klar, opak sein und darf keine sichtbare Trübung mehr aufweisen (Verstopfungsgefahr von Probenpumpe und Chromatographiesäule, bzw. Schlauchsystem und Ventil- Ports).

8.13.4. Präparative chromatographische Isolierung der Caseine

Die im Folgenden beschriebenen chromatographischen Trennungen der Caseinfraktionen wurden mehrfach wiederholt, um die für weitere Untersuchungen benötigten Mengen der einzelnen Fraktion zu bekommen.

8.13.5. Gewinnung von reinem α - und β - Casein

Der unter 8.13.2 erhaltene Überstand wird als Ausgangsmaterial zur chromatographischen Abtrennung von α - und β - Casein aus dem Gesamtcasein verwendet. Von dem unter 8.13.2 gelösten Gesamtcasein wurden 10 mL pro Chromatographielauf auf die Säule gegeben (dies entspricht einer theoretischen Säulenbeladung von 1200 mg Casein). Die chromatographische

Abtrennung von α - bzw. β - Casein wurde mit dem folgenden Gradienten (**Abbildung 180**) durchgeführt:

Volumen [ml]	Vorgang/ Systemparameter
0,00 ml - 31,95 ml	Säule mit Puffer A äquilibrieren / Fluss: 30mL/min
31,95 ml - 41,95 ml	Probenauftrag Sample Pump Fluss: 10ml/min aufgetragenes Gesamtvolumen: 10 mL
41,95 ml - 94,92 ml	Ungebundene Probe von der Säule waschen, Fluss: 30 mL/min
147,84 ml - 1206,78 ml	Linearer Gradient 0- 70% Puffer B; Fluss: 30 ml/min, Peakfraktionierung (UV 280 nm)
1206,78 ml -1418,45 ml	Konzentration 100% Puffer B, Fluss: 30 mL/min
1418,45 ml - 1429,75 ml	Konzentration 0% Puffer B; Fluss 30 mL/min

Tabelle 30: Programmablauf bei der quantitativen chromatographischen Isolierung von α - und β - Casein mittels FPLC

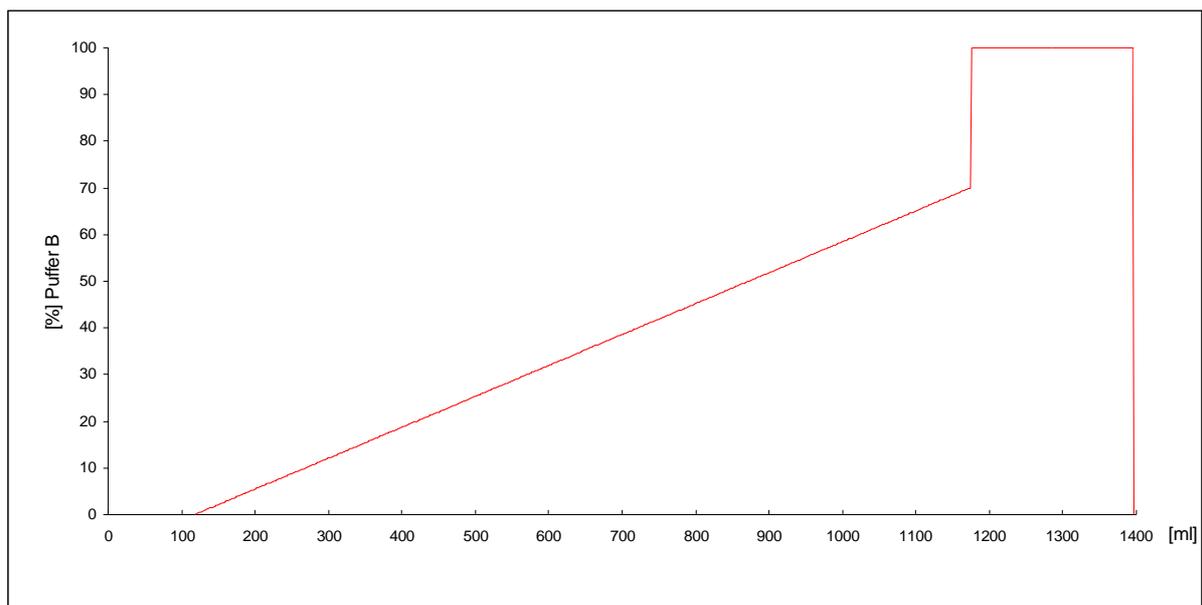


Abbildung 180: Gradientenverlauf (rot: Puffer B) bei der Abtrennung von α -/ bzw. β - Casein. Ausgehend von 7500 mg Gesamtcasein wurden nach Chromatographie, Entsalzung und Lyophilisierung 2850 mg α - Casein bzw. 2240 mg β - Casein erhalten.

8.13.6. Gewinnung von reinem κ - Casein

10 ml des unter **8.13.3** erhaltenen Zentrifugats wurden vor der chromatographischen Trennung im Verhältnis 1:5 mit Reinstwasser verdünnt. Das verdünnte Zentrifugat wurde jeweils für einen Chromatographielauf auf die Säule gegeben (entsprechend einer

theoretischen Säulenbeladung von 1200 mg κ -Casein). Die chromatographische Abtrennung von κ -Casein wurde mit dem folgenden Gradienten (**Abbildung 181**) durchgeführt:

Volumen [ml]	Vorgang/ Systemparameter
0,00 mL - 63,26 mL	Säule mit Puffer A äquilibrieren / Fluss: 25mL/min
63,26 mL – 263,26 mL	Probenauftrag Sample Pump Fluss: 25mL/min aufgetragenes Gesamtvolumen: 250 mL
263,26 mL – 316,22 mL	Konzentration 15% Puffer B, Fluss: 25 mL
316,22 mL – 369,14 mL	Konzentration 20% Puffer B, Fluss: 25 mL
369,14 mL – 792,97 mL	Linearer Gradient 20- 60% Puffer B; Fluss: 30 mL/min, Peakfraktionierung (UV 280 nm)
792,97 mL – 1004,66 mL	Konzentration 100% Puffer B, Fluss: 25 mL
1004,66 mL– 1182,17 mL	Konzentration 0% Puffer B; Fluss 25 mL/min

Tabelle 31: Programmablauf bei der quantitativen chromatographischen Isolierung von κ -Casein mittels FPLC

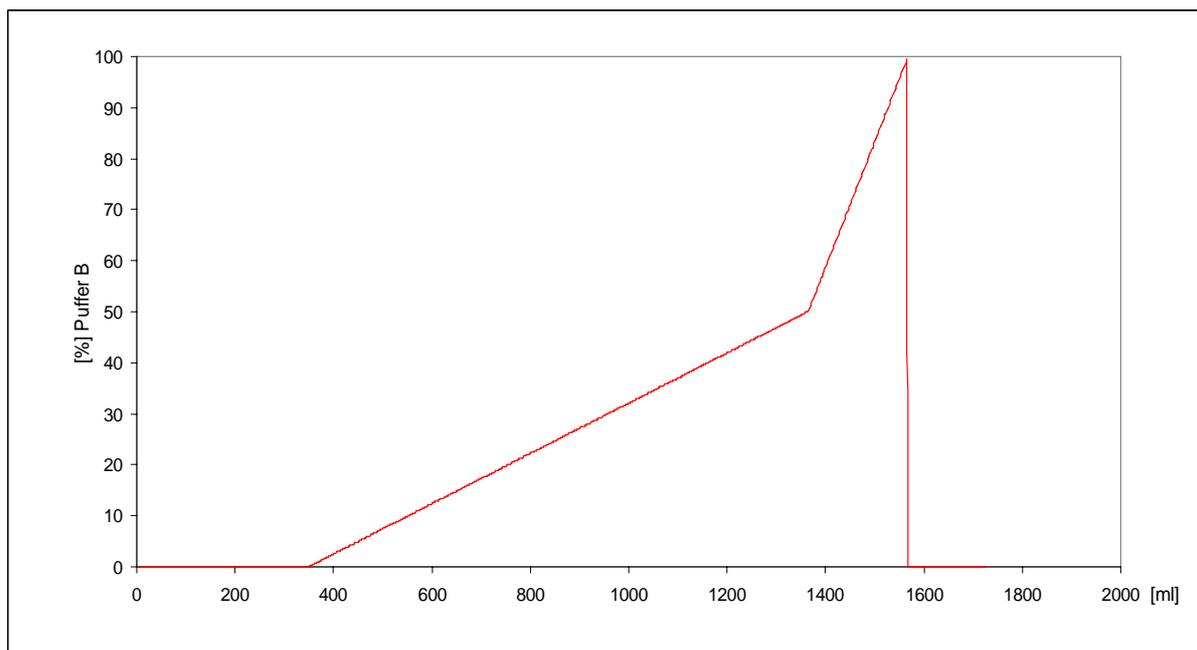


Abbildung 181: Gradientenverlauf (rot: Puffer B) bei der Abtrennung von κ -Casein

Ausgehend von 7500 mg Gesamtcasein wurden nach Chromatographie, Entsalzung und Lyophilisierung 620 mg κ -Casein erhalten.

8.13.7. Entsalzung mittels Cross- Flow Filtration [196]

Zu Beginn des Experiments wird die Proteinlösung, welche eine der im vorigen Abschnitt hergestellten Caseinfraktionen enthält, zunächst konzentriert. Sie wird dazu permanent in einem Kreislauf gepumpt. Dabei sollte der maximale Systemdruck zwischen 30 und 40 psi (entsprechend 0,207- 0,275 MPa) liegen, um eine Beschädigung der Hohlfasermembran auszuschließen. Der Puffer, der die Poren passieren kann, wird dabei abgeführt (Permeat = Filtrat), während die Proteine im Kreislauf verbleiben.

Nach der Aufkonzentrierung der Proteinlösung wird durch Anschluss einer Puffervorlage (hier Reinstwasser) die Diafiltration gestartet. Das Volumen an salzhaltigem Puffer, das weiterhin abgeführt wird, wird nun durch Wasser ersetzt. Das Probenvolumen und die Konzentration des Proteins bleiben nun konstant, aber es findet eine kontinuierliche Verdünnung des salzhaltigen Puffers statt. Nach Austausch von ca. 8 Probenvolumina ist die Proteinlösung (Retentat) praktisch salzfrei und kann im Anschluss lyophilisiert werden.



Abbildung 182: Cross-Flow Filtrationseinheit QuixStand Benchtop System (GE- Healthcare Biosciences)

8.13.8. Isoelektrische Fokussierung

Vor der eigentlichen isoelektrischen Fokussierung wurden die IPG- Gele für zwei Stunden bei Raumtemperatur mit 17,5 mL einer Lösung mit 8 mol/L Harnstoff, 15% Glycerin, 0,1% Dithiothreitol und 2,5% Ampholine pH 4- 6,5 rehydratisiert [173]. Zur Probenvorbereitung wurden 40 mg Proteinäquivalent mit 5 ml der Rehydratisierlösung, die zusätzlich 5mg Dithiothreitol/ mL enthält für zwei Stunden gerührt. Die Proben wurden anschliessend 15 min lang zentrifugiert. Von der dadurch erhaltenen klaren Probenlösung wurden 15 µl mittels IEF- Applikator Streifen in einem Abstand von 1mm zueinander und 10mm von der Anode aufgegeben. Die Platinelektroden wurden direkt auf die Gele mit einem Abstand von 10 cm gesetzt. Nach dem Probeneintrag von 30 min bei 200 V, wurde die eigentliche isoelektrische Fokussierung bei 3500 V und 2,5 mA für 6 Stunden durchgeführt. Die Probenapplikatorstreifen wurden nach 2 Stunden abgenommen und die überstehende Flüssigkeit wurde vorsichtig vom Gel entfernt. Anschliessend wurden die separierten Proteine mit Coomassie Blue bzw. Silbernitrat angefärbt.

9. Anhang

9.1. Reagenzien und Chemikalien

Bindemittel:	Portlandzement CEM I 42,5 R <i>Milke, Geseke</i> Tonerschmelzzement <i>Fondu Lafarge, Oberursel</i> Fluoroanhydrit <i>Solvay Fluor und Derivate, Bad Wimpfen</i>
Lithiumcarbonat (techn.):	<40 μm <i>Chemetall, Frankfurt a.M</i>
Trinatriumcitrat-Dihydrat:	<i>Sigma-Aldrich, Taufkirchen</i>
K-/Na Tartrat (98% rein):	<i>Merck, Darmstadt</i>
Polycarboxylat PC1 und PC2:	<i>Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg</i>
Melaminformaldehydsulfitharz:	<i>Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg</i>
Casein:	Casein für die Vorversuche zur Fraktionierung mit der FPLC-Methode: <i>Molkerei Lauingen, Lauingen</i> Casein für die präparative Fraktionierung und die bauchemischen Untersuchungen: <i>Ardex, Witten</i>
2-Mercapto-1,3-Propandiol (Thioglycerin):	<i>Merck, Darmstadt</i>
Dithiothreitol (DTT):	<i>Merck, Darmstadt</i>
Harnstoff (granuliert, technisch)	<i>SKW, Piesteritz</i>
Imidazol:	<i>Merck, Darmstadt</i>

Natriumchlorid:	<i>Merck, Darmstadt</i>
NaOH – Plätzchen, rein	<i>Merck, Darmstadt</i>
Natriumperoxodisulfat	<i>Merck, Darmstadt</i>
Methacrylsäure	<i>Sigma-Aldrich, Taufkirchen</i>
Methallylsulfonsäure, Na-Salz	<i>Sigma-Aldrich, Taufkirchen</i>
MPEG – Methacrylat Mw ~ 300, n ~ 5	<i>Sigma-Aldrich, Taufkirchen</i>
MPEG – Methacrylat Mw ~ 818, n ~ 17	<i>Degussa, Essen</i>
MPEG – Methacrylat Mw ~ 2080, n ~ 45	<i>Sigma-Aldrich, Taufkirchen</i>
MPEG – Methacrylat Mw ~ 5000, n ~ 111	<i>Degussa, Essen</i>
Natriumhydroxid	<i>Merck, Darmstadt</i>
Natriumperoxodisulfat	<i>Merck, Darmstadt</i>
Salpetersäure	<i>Merck, Darmstadt</i>
Salzsäure (32 %)	<i>Merck, Darmstadt</i>

9.2. Geräte

Laborpresse zur Bindemittelfiltratgewinnung:	Modell PW 40, <i>Weber GmbH, Remshalden</i>
TOC-Gerät:	High TOC II , <i>Elementar, Hanau</i>
Ionenchromatographie:	<i>DIONEX, Idstein</i> , bestehend aus: ICS 2000 Säule AS 14 HC mit Vorsäule AG 11 HC (4mm) Suppressor ASRS- Ultra (4mm) Probenwechsler
Zetapotential:	DT 1200, <i>Dispersion Technology INC., Bedford Hills</i>
Ladungsmengetitration:	PCD von <i>Mütek Analytic GmbH, Diessen</i>
ESEM:	FEI XL30 ESEM FEG, <i>FEI Company, Eindhoven</i>
Röntgendiffraktrometer:	Bruker AXS D8 Advance, <i>Bruker, Rheinstetten</i>
Lasergranulometer:	CILAS 1064, <i>Cilas, Orleans</i>
Thermoanalyse:	TG/DSC-Anlage STA 409PC, <i>Netzsch, Selb</i>
GPC:	Alliance 2695, <i>Waters Deutschland GmbH, Eschborn</i>
Zentrifuge:	Biofuge primo R, <i>Heraeus, Langenselbold</i>
FPLC-Anlage:	<i>GE- Healthcare Biosciences, Chalfont St. Giles</i> , bestehend aus: Äkta Explorer 100 Air Säule FineLine Pilot 35 column Säulenmaterial Source 30Q

	Probenwechsler Frac-950
Cross FlowFiltration:	Von <i>GE- Healthcare Biosciences, Chalfont St. Giles</i> , bestehend aus: Quix Stand SYS Sanitary Filterkartusche UFP-3-C-3X2MA (MWCO 3kDa) Sowie zusätzlich: Peristalticpumpe 520S, <i>Watson- Marlow</i> , <i>Rommerskirchen</i>
Isoelektrische Fokussierung:	Immobiline Dry Plates pH 4-7, <i>GE- Healthcare Biosciences Chalfont St. Giles</i> Multiphor II, <i>GE- Healthcare Biosciences, Chalfont St. Giles</i> Macrodrive XL Stromversorgung, <i>GE- Healthcare Biosciences, Chalfont St. Giles</i> Phast System, <i>GE- Healthcare Biosciences, Chalfont St. Giles</i>
Lyophilie:	Scientific Freeze Dryer, <i>Schrader, Friedland</i>
IR-Feuchtebestimmungs- waage:	MA-30, <i>Sartorius, Goettingen</i>
AAS:	1100 B, <i>Perkin Elmer, Monza</i>
Kalorimeter:	TAM Air, <i>Thermometric, Järfälla</i>

9.3. Software

Software-Name / Version	Verwendungszeck	Hersteller
Chromleon 6.50	Ionenchromatographie	Dionex
High TOC II	TOC-Messungen	Elementar
Dispersion Technology, Inc. Zetapotential	Zetapotential	Dispersion Technology, Inc.
Unicorn 5.10	FPLC	GE- Healthcare
Empower	Datenaufnahme GPC	Waters Deutschland GmbH
Astra 4.9.8	Datenaufnahme / Auswertung GPC	Wyatt Technologies
Picolog Release 5.15.6	Kalorimeter	TAM AIR
EVA 9.0 rev.0 Bruker AXS TOPAS, Version 3	XRD Messung / Auswertung	Bruker
Isis- Draw	Chemiezeichenprogramm	Elsevier MDL
QU 5.60	Auswertung Lasergranulometrie	Quantachrome GmbH
Proteus 4.0	Auswertung Thermoanalyse	Netzsch

Tabelle 32: Verwendete Software

10. Literaturverzeichnis

- [1] BAYER, R.; LUTZ, H., Trockenmörtel, Ullmann's Enzyklopädie der Industriellen Chemie, Wiley- VCH Verlag, **2002**.
- [2] PLANK, J.; WINTER, Ch., Adsorption von Fließmitteln an Zement in Gegenwart von Verzögerern, GDCh-Monographie Band 27, **2003**, 55-64.
- [3] YAMADA, K.; OGAWA, S., HANEHARA, S.; MATSUSHITA, M.; Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, Cem. Concr. Res. 31, **2001**, 375-383.
- [4] STRAUSS, W., Verwendung von pulverförmigen Polycarboxylat-Ethern als Fließmittel für Casein-freie selbstverlaufende zementäre Fließbodenspachtel- und Ausgleichsmassen, in: Proceedings des 3. Bauchemie-Kongress, Vincentz Verlag, Nürnberg, 5. April **2001**.
- [5] HARBRON, R., A General Description of Flow- Applied Floor Screeds- An important Application for Complex Formulations Based on CAC in: Proceeding of the International Conference on Aluminate Cement (CAC), held at Heriot-Watt University, Edinburgh, 16-19 July **2001**.
- [6] BIER, T. A.; AMATHIEU, L., Calcium Aluminate Cement in Building Chemistry formulations, Technical paper Lafarge calcium aluminates, **1997**.
- [7] DOSKOV, K.; BIER, T. A.; WÖHRMEYER, C., Formulating Dry- Mix Mortars with Calcium Aluminate Cements, Lafarge Aluminates Technical Paper presented at Workshop on Dry Mortars, St Petersburg, April 13- 15 **1999**.
- [8] HOLMBERG, L.; ENGSTRAND, J., Peramin Cementitious Handbook, Perstorp Construction Chemicals, **1999**.
- [9] HOFFMANN, A., Effect of Redispersible Powders on the Properties of Self-Levelling Compounds, Technical Paper, Wacker Polymer Systems, Burghausen.
- [10] CLARK, D., Foam Control Agents for Surface Coatings, Technical Paper, Wolff Walsrode AG, **1999**.
- [11] KELLEY, E. L.; HARRISON, R. W.; HARRIS, B. B., Defoamers: Their Theory and Application with Regard to the Paint Industry, Polymer Paint and Colour Journal, August **1978**.
- [12] Maier, M., Verflüssigung und Stabilisierung kaseinfreier, selbstverlaufender, zementärer Bodenspachtelmassen, 16. ibausil, Bauhaus-Universität Weimar, Tagungsband 2, **2006**, 305-311.

- [13] [http://www.bdzement.de/852.109.html?&tx_mwbdzstatistik_pi3\[file\]=ZD04ZPWZ](http://www.bdzement.de/852.109.html?&tx_mwbdzstatistik_pi3[file]=ZD04ZPWZ)
HTM
- [14] STARK, J.; WICHT, B., Zement und Kalk: der Baustoff als Werkstoff, Birkhäuser Verlag, Berlin, **2000**.
- [15] LOCHER, F. W., Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik, Düsseldorf, **2000**.
- [16] HEWLETT, P. C., Lea's Chemistry of Cement and Concrete, John Wiley & Sons Inc., New York Toronto, **1998**.
- [17] Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., Gips-Datenbuch, Darmstadt, **1995**.
- [18] AMATHIEU, L; BIER, T A; SCRIVENER, K. L., Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC); Edinburgh; Scotland; 16-19 July **2001**, 303-317.
- [19] BENSTED J., High Alumina Cement- Present state of knowledge, ZKG, 46, **1996**, 560-566.
- [20] BISHOP, M.; BOTT, S.G.; BARRON, A.R., A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene)triphosphonate, Chem. Mater., 15 (16), **2003**, 3074 – 3088.
- [21] BERLINER, R., Hexacalcium Bis(hexakis(deuteriooxo)aluminate) Tris(sulfate(VI)) 25.9- dideuteriohydrate, XRD-Datenbank ICSD-90823.
- [22] WARREN, C. J.; REARDON, E. J., The Solubility of Ettringite at 25°C, Cem. Concr. Res. 24 (8), **1994**, 1515-1524.
- [23] BOISTELLE R., Mineral Crystallization from Solution, Estudios Geol., 38, **1982**, 135- 153.
- [24] PLANK, J., Vorlesungen Prof. Dr. J. Plank, TU-München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2003**.
- [25] PLANK, J., Applications of Biopolymers in Construction Engineering, in: Biopolymers, Vol. 10 General Aspects and Special Applications, (Herausgeber: A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 29-95.

- [26] PLANK, J.; STEPHAN, D.; HIRSCH, CH., Bauchemie - in: Winnacker/Küchler: Chemische Technik - Prozesse und Produkte, Wiley-VCH, Weinheim, Band 7 (Industrieprodukte), 5. Auflage, **2004**, 1-168.
- [27] PLANK, J., Current Developments on Concrete Admixtures in Europe, Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete" Dalian / China August 8-11, **2004**, 13-27.
- [28] MOSQUET, M.; MAITRASSE, P.; GUICQUERO, J.-P., Ethoxylated Di-Phosphonate: An extreme Molecule for extreme Applications, Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete (Editor V.M. Malhotra), Supplementary Papers, ACI, Berlin, **2003**, 161 - 176.
- [29] CHANDRA, S.; BJÖRNSTRÖM, J., Influence of cement and superplasticizers type and dosage on the fluidity of cement mortars – Part I, Cem. Concr. Res. 32, **2002**, 1605-1611.
- [30] FLATT, R. J.; HOUST, Y.F., A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, Cem. Concr. Res. 31, **2001**, 1169-1176.
- [31] HEKAL, E. E.; KISHAR, E. A., Effect of sodium salt of naphthalene-formaldehyde polycondensate on ettringite formation, Cem. Concr. Res. 29, **1999**, 1535 – 1540.
- [32] UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S., Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste, Proc.10th International Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, **1997**, 3iii001, 8pp.
- [33] BLASK, O.; HONERT, D., The Electrostatic Potential of Highly Filled Cement Suspensions Containing Various Superplasticizers and Other Chemical Admixtures, Proceedings of the 8th International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures, Ed. Malhotra, V.M., Berlin, **2003**, 87-101.
- [34] PLANK, J.; HIRSCH, CH.; WINTER, CH.; CHATZIAGORASTOU, P., Neues zur Wirkungsweise von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln, 15. ibausil, Bauhaus-Universität Weimar, Tagungsband 1, **2003**, 1393-1408.
- [35] UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S.; SAWAKI, D., The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cem. Concr. Res. 27, **1997**, 37-50.
- [36] SCHWERD, R., Der Einfluss der Molekülstruktur von Fließmitteln auf Polycarboxylat – Basis auf das Zetapotential an der Bindemitteloberfläche, Diplomarbeit Technische Universität München, Lehrstuhl für Bauchemie, **2004**.

- [37] PLANK, J.; SCHWERD, R.; VLAD, D.; BRANDL, A.; CHATZIAGORASTOU, P. Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten, GDCh-Monographie Band 31, **2004**, 58-69.
- [38] YAMADA, K.; TAKAHASHI, T.; HANEHARA, S.; MATSUSHITA, M., Effects of the chemical structure on properties of polycarboxylate-type superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 30, **2000**, 197-207.
- [39] ANDERSEN, P. J.; ROY, D. M., The effects of adsorption of superplasticizers on the surface of cement, *Cem. Concr. Res.* 17, **1987**, 805 - 813.
- [40] http://www.cellulose-papier.chemie.tu-darmstadt.de/Deutsch/Vorlesung_und_Veranstaltungen/Vorlesungen/Grundlagen/Texte/Kolloid.pdf
- [41] OHTA, A.; UOMOTO, T., Study on the dispersing mechanism of polycarboxylate-based dispersants, *JCA Proceedings of Cement and Concrete* 52, **1998**, 72-76.
- [42] FARRELL, H. M., Jr.; JIMENEZ-FLORES; R., BLECK; G. T., BROWN; E. M., BUTLER; CREAMER, J. E; HICKS, L. K. C. ; HOLLAR, L.; NG-KWAI-HANG, C. M.; SWAISGOOD, K. F.; SWAISGOOD, H. E., Nomenclature of the Proteins of Cows' Milk—Sixth Revision , *J. Dairy Sci.* 87, **2004**,1641-1674.
- [43] WHITNEY, R. M.; BRUNNER, J. R.; EBNER, K. E. ; FARRELL, H. M. Jr.; JOSEPHSON, R. V.; MORR, C. V.; SWAISGOOD, H. E., Nomenclature of the proteins of cow's milk: Fourth revision, *J. Dairy Sci.* 59, **1976**, 795–815.
- [44] PLANK, J.,VLAD, D., Untersuchungen zur Wirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln in sulfatisch angeregtem Anhydrit-Fließestrich", *ZKG* 4, **2006**, 28-39.
- [45] MERCIER, J.-C.; GROSCLAUDE, F. ; RIBADEAU- DUMAS, B., Structure primaire de la caseine α_{s1} bovine. Sequence complete, *Eur. J. Biochem.* 23, **1971**, 41–51.
- [46] GROSCLAUDE, F.; MAHE, M. F. ; RIBADEAU- DUMAS, B., Structure primaire de la caseine α_{s1} -et de la caseine β -bovine. *Eur. J. Biochem.* 40, **1973**, 323–324.
- [47] EIGEL, W. N.; BUTLER, J. E.;ERNSTROM, C. A., FARRELL, H. M. Jr.; HARWALKAR, V. R.; JENNESS, R.;WHITNEY, R. M., Nomenclature of proteins of cow's milk: Fifth revision, *J. Dairy Sci.* 67, **1984**,1599–1631.
- [48] NG-KWAI-HANG, K. F.; GROSCLAUDE, F., Genetic polymorphism of milk proteins, *Advanced Dairy Chemistry-1 Proteins*, P. F. Fox, ed. Elsevier Applied Science, NewYork, **1992**, 405–455.

- [49] GROSCLAUDE, F., Le polymorphisme genetique des principales lactoproteines bovines. Relations avec la quantité, la composition et les aptitudes fromageres du lait, INRA Prod. Anim. 1, **1988**, 5–17.
- [50] ERHARDT, G., A new α_{S1} -casein allele in bovine milk and its occurrence in different breeds, Anim. Genet. 24, **1993**, 65–66.
- [51] MARIANI, P.; RUSSO, V., Varianti genetiche delle α proteine del latte nella razza Rendena, Riv. Zootec. Vet. 3, **1975**, 345–348.
- [52] GROSCLAUDE, F.; MAHE, M. F.; MERCIER, J.-C.; BONNEMAIRE, J.; TEISSIER, J. H., Polymorphisme des lactoproteines de bovines Nepalais. Polymorphisme des caseine α_{S2} -mineurs, Ann. Genet. Sel. Evol. 8, **1976**, 461–479.
- [53] NAGAO, M.; MAKI, M.; SASAKI, R.; CHIBA, H., Isolation and sequence analysis of bovine α_{S1} -casein cDNA clone, Agric. Biol. Chem. 48, **1984**, 1663–1667.
- [54] STEWART, A. F.; WILLS, I. M.; MACKINLAY, A. G., Neucleotide sequence of bovine α_{S1} - and κ -casein cDNA's. Nucleic Acid Res. 12, **1984**, 3895–3907.
- [55] KOCZAN, D.; HOBOM, G.; SEYFERT, H. M., Genomic organization of the bovine α_{S2} -casein gene, Nucleic Acids Res. 19, **1991**, 5591–5596.
- [56] KUMOSINSKI, T. F.; KING, G.; FARRELL, H.M. Jr., An energy minimized three dimensional working model for casein submicelles, J. Prot. Chem. 13, **1994**, 681–700.
- [57] ALEANDRI, R.; BUTTAZZONI, L. G.; SCHNEIDER, J. C.; CAROLI, A.; DAVOLI, R., The effects of milk protein polymorphisms on milk components and cheese-producing ability, J. Dairy Sci. 73, **1990**, 241–255.
- [58] SANG, B. C.; AHN, B. S.; SANG, B. D.; CHO, Y. Y.; DJAJANEGARA, A., Association of genetic variants of milk proteins with lactation traits in Holstein cows, in 7th AAAP Anim. Sci. Congr. Proc, **1994**, 211–217.
- [59] NG-KWAI-HANG, K. F.; HAYES, J. F.; MOXLEY, J. E.; MONARDES, H. G., Relation ships between milk protein polymorphisms and major milk constituents in Hoistein-Friesian cows, J. Dairy Sci. 69, **1986**, 22–26.
- [60] MARIANI, P.; SUMMER, A.; ANGHINETTI, A.; SENESE, C.; DI GREGORIO, P.; RANDO, P.; SERVENTI, P., Effects of the α_{S1} -CN G allele on the percentage distribution of caseins α_{S1} -, α_{S2} -, β -, and κ - in Italian Brown cows, Ind. Latte 31, **1995**, 3–13.
- [61] SCHMIDT, D. G., Differences between the association of the genetic variants B, C and D of α_{S2} -casein, Biochim. Biophys. Acta 221, **1970**, 140–142.

- [62] SWAISGOOD, H. E., The caseins, *CRC Crit. Rev. Food Technol.* 3, **1973**, 375–414.
- [63] SWAISGOOD, H. E., Chemistry of milk proteins, *Developments in Dairy Chemistry-1: Proteins*. P. F. Fox, ed. Applied Science Publishers, New York, **1982**, 1–59.
- [64] SWAISGOOD, H. E., Chemistry of the caseins, *Advanced Dairy Chemistry-I: Proteins*. P. F. Fox, ed. Elsevier Applied Science, New York, **1992**, 63-110.
- [65] SINGH, H.; FLYNN, A., FOX, P.F., Binding of zinc to bovine and human milk proteins, *J. Dairy Res.* 56, **1989**, 235–248.
- [66] REDDY, M. I.; MAHONEY, A.W., Binding of Fe(III) to bovine α_{S1} -casein, *J. Dairy Sci.* 74 (Suppl), D58, **1991**.
- [67] KUMOSINSKI, T. F.; BROWN, E. M.; FARRELL, H. M. Jr., Three-dimensional molecular modeling of bovine caseins: an energy-minimized β -casein structure, *J. Dairy Sci.* 76, **1993**, 931–945.
- [68] RASMUSSEN, L. K.; HOJRUP, P.; PETERSEN, T.E., Localization of two interchain disulfide bridges in dimers of bovine α_{S2} -casein, *Eur. J. Biochem.* 203, **1992**, 381–386.
- [69] BRIGNON, G.; RIBADEAU-DUMAS, B.; MERCIER, J.-C.; PELISSIER, J.-P; DAS, B. C., The complete amino acid sequence of bovine α_{S2} -casein, *FEBS Lett.* 76, **1977**, 274–279.
- [70] MAHE, M. F.; GROSCLAUDE, F., Polymorphisme de la caseine α_{S2} des bovines, Characterization du variant C du yak (*Bos grunniens*), *Ann. Genet. Sel. Anim.* 14, **1982**, 401–416.
- [71] STEWART, A. F. ; BONSING, J. ; BEATTI, C. W. ; SHAH, F. ; WILLIS, I. M. ; MACKINLAY, A. G., Complete nucleotide sequences of bovine α_{S2} - and β -casein cDNAs: Comparisons with related sequences in other species, *Mol. Biol. Evol.* 4, **1987**, 231–241.
- [72] GROENEN, M. A. M.; DIJRKHOF, R. E. M.; VERSTEGE, A. J. M.; VAN DER POEL, J. J., The complete sequence of the gene encoding bovine α_{S2} -casein, *Gene* 123, **1993**, 187–193.
- [73] FARRELL, H. M. Jr.; KUMOSINSKI, T.F.; PULASKI, K.; THOMPSON, M.P., Calcium-induced associates of the caseins: a thermodynamic linkage approach to precipitation and resolubilization, *Arch. Biochem. Biophys.* 265, **1988**, 146-158:

- [74] RIBADEAU-DUMAS, B. ; BRIGNON, G. ; GROSCLAUDE, F., MERCIER, J.-C., Structure primaire de la casein β bovine, *Eur. J. Biochem.* 25, **1972**, 505–514.
- [75] MACKINLAY, A. G.; WAKE, R. G., Fractionation of S-carboxymethyl- κ -casein and characterization of the components, *Biochim. Biophys. Acta* 104, **1965**, 167–180.
- [76] PUJOLLE, J.; RIBADEAU-DUMAS, B.; GARNIER, J.; PION, R., A study of κ - casein components. I. Preparation. Evidence for a common C-terminal sequence, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 25, **1966**, 285–290.
- [77] WOYCHIK, J. H.; KALAN, E. B.; NOELKEN, M. E., Chromatographic isolation and partial characterization of reduced κ -casein components, *Biochemistry* 5, **1966**, 2276–2282.
- [78] VREEMAN, H. J.; BOTH, P.; BRINKHUIS, J. A.; VAN DER SPEK, C., Purification and some physicochemical properties of bovine κ -casein, *Biochim. Biophys. Acta* 491, **1977**, 93–103.
- [79] DOI, H.; IBUKI, F.; KANAMORI, M., Heterogeneity of reduced bovine κ -casein, *J. Dairy Sci.* 62, **1979**, 195–203.
- [80] GROVES, M. L.; DOWER, H. J.; FARRELL, H. M. Jr., Reexamination of the polymeric distributions of κ -casein isolated from bovine milk, *J. Prot. Chem.* 11, **1992**, 21–28.
- [81] SWAISGOOD, H. E.; BRUNNER, J. R., Characteristics of κ -casein in the presence of various dissociating agents, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 12, **1963**, 148–151.
- [82] FARRELL, H. M. Jr.; KUMOSINSKI, T. F.; COOKE, P. H.; KING, G.; HOAGLAND, P. D.; WICKHAM, E. D.; DOWER, H. J.; GROVES, M. L., Particle sizes of purified κ -casein: Metal effect and correspondence with predicted three-dimensional structures, *J. Prot. Chem.* 15, **1996**, 435–445.
- [83] GROVES, M. L.; WICKHAM, E. D.; FARRELL, H. M. Jr H. M., Environmental effects on disulfide bonding patterns of bovine in κ -casein, *J. Prot. Chem.* 17, **1998**, 73–84.
- [84] FARRELL, H. M. Jr.; QUI, P. X.; BROWN, E. M.; COOKE P. H.; TUNICK, M. H. WICKHAM, E. D.; UNRUH, J. J., Molten globule structures in milk proteins: Implications for potential new structure-function relationships, *J. Dairy Sci.* 85, **2002**, 459–471.
- [85] SWAISGOOD, H. E.; LARSON, B. L.; KALAN, E. B.; BRUNNER, J. R.; MORR, C. V.; HANSEN, P. M. T., Methods of Gel Electrophoresis of Milk Proteins, *Am. Dairy Sci. Assoc., Champaign, IL*, **1975**.

- [86] ALEXANDER, L. J.; STEWART, A. F.; MACKINLAY, A. G.; KAPELINSKAYA, T. V.; TKACH, T. M.; GORODETSKY, S. I., Isolation and characterization of the bovine κ -caseingene, *Eur. J. Biochem.* 178, **1988**, 395–401.
- [87] NEELIN, J. M., Variants of κ -casein revealed by improved starch gel electrophoresis, *J. Dairy Sci.* 47, **1964**, 506–509.
- [88] MERCIER, J.-C.; BRIGNON, G.; RIBADEAU-DUMAS, B., Structure primaire de la caseine κ -bovine B. Sequence complete. *Eur. J. Biochem.* 35, **1973**, 222–235.
- [89] MACKINLAY, A. G.; HILL, R. J.; WAKE, R. G., The action of rennin on κ -casein. The heterogeneity and origin of the insoluble products, *Biochim. Biophys. Acta* 115, **1966**, 103–112.
- [90] SWAISGOOD, H. E., Primary sequence of kappa-casein, *J. Dairy Sci.* 58, **1975**, 583–592.
- [91] DELFOUR, A.; JOLLES, J.; ALAIS, C.; JOLLES, P., Caseino-glycopeptides: Characterization of a methionine residue and of the N-terminal sequence, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 19, **1965**, 452–455.
- [92] BÖHM, A., Untersuchungen zur Proteolyse von para- κ -Casein: vom Modell zum Käse, Dissertation TU Dresden, **2003**.
- [93] JOLLES, P., Structural aspects of the milk clotting process. Comparative features with the blood clotting process, *Molecular & Cellular Biochem.* 7, **1975**, 73-84.
- [94] VREEMAN, H. J.; VISSER, S.; SLANGEN, C. J.; VAN RIEL, J. A. M., Characterization of bovine κ -casein fractions and the kinetics of chymosin-induced macropeptide release from carbohydrate-free and carbohydrate-containing fractions determined by high-performance gel permeation chromatography, *Biochem. J.* 240, **1986**, 87–97.
- [95] TRAN, V. D.; BAKER, B. E., Casein. IX. Carbohydrate moiety of κ -casein, *J. Dairy Sci.* 53, **1970**, 1009–1021.
- [96] FIAT, A.-M.; ALAIS, C.; JOLLES, P., The amino-acid and carbohydrate sequences of a short glycopeptide isolated from bovine κ -casein, *Eur. J. Biochem.* 27, **1972**, 408–412.
- [97] JOLLES, J.; SCHOENTGEN, J. F.; ALAIS, C.; FIAT, A.-M.; JOLLES, P., Studies on the primary structure of cow κ -casein. Structural features of para- κ -casein: N-terminal sequence of κ -caseino-glycopeptide studied with a sequencer, *Helv. Chim. Acta* 55, **1972**, 2872–2883.

- [98] FOURNET, B.; FIAT, A.-M.; MONTREUIL, J.; JOLLES, P., The sugar part of κ -caseins from cow milk and colostrum and its microheterogeneity, *Biochimie* 57, **1975**, 161–165.
- [99] JOLLES, P.; LOUCHEUX-LEFEBVRE M. H.; HENSCHEN, A., Structural relatedness of κ -casein and fibrinogen γ -chain, *J. Mol. Evol.* 11, **1978**, 271–277.
- [100] JOLLES, J.; FIAT, A.-M.; ALAIS, C.; JOLLES, P., Comparative study of cow and sheep κ -caseino-glycopeptides: Determination of the N-terminal sequences with a sequencer and the location of the sugars, *FEBS Lett.* 30, **1973**, 173–176.
- [101] MOLLE, D.; LEONIL, J., Heterogeneity of the bovine κ -casein caseino-macropptide, resolved by liquid chromatography on-line with electrospray ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 708, **1995**, 223–230.
- [102] KANAMORI, M.; KAWAGUCHI, N.; IBUKI, F.; DOI, H., Attachment sites of carbohydrate moieties to peptide chain of bovine κ -casein from normal milk, *Agric. Biol. Chem.* 44, **1980**, 1855–1861.
- [103] WHEELOCK, J. V.; SINSKINSON, G., Identification of 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose in bovine κ -casein, *Biochim. Biophys. Acta* 194, **1969**, 597–599.
- [104] WHEELOCK, J. V.; SINSKINSON, G., Carbohydrates of bovine κ -casein, *J. Dairy Res.* 40, **1973**, 413–420.
- [105] PISANO, A.; PACKER, N. H.; REDMOND, J. W.; WILLIAMS, K. L.; GOOLEY, A. A., Characterization of O-linked glycosylation motifs in the glycopeptide domain of bovine κ -casein, *Glycobiology* 4, **1994**, 837–844.
- [106] DOI, H.; KOBATAKE, H.; IBUKI, F.; KANAMORI, M., Attachment sites of carbohydrate portions to peptide chain of κ -casein from bovine colostrum, *Agric. Biol. Chem.* 44, **1980**, 2605–2611.
- [107] CHEFTEL, J.C.; CUQ, J. L.; LORIENT, D., *Lebensmittelproteine: Biochemie – Funktionelle Eigenschaften – Ernährungsphysiologie – Chemische Modifizierung*, Behr's Verlag, Hamburg, **1992**, 193–207.
- [108] PHADUNGATH, C., Casein micelle structure: a concise review, *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 27 (1), **2005**, 201–212.
- [109] ROLLEMA, H. S., 1992. Casein association and micelle formation, *Advanced Dairy Chemistry—1: Proteins*. P. F. Fox, ed. Elsevier Appl. Sci., London, **1992**, 111–140.
- [110] WAUGH DF, NOBLE RW JR., CASEIN MICELLES. FORMATION AND STRUCTURE. II. *J. Am. Chem. Soc.* 87, **1965**; 2246–2257.

- [111] MORR, C. V., Effect of oxalate and urea upon ultracentrifugation properties of raw and heated skim milk casein micelles, *J. Dairy Sci.* 50, **1967**, 1744–1751.
- [112] ROSE, D., A proposed model of micelle structure in bovine milk, *Dairy Sci. Abstr.* 31, **1969**, 171–175.
- [113] PAQUIN, P.; BRITTEN, M.; LALIBERTE, M.-F.; BOULET, M., Interfacial properties of milk casein proteins, *Proteins at Interfaces*. J. L. Brash and T. A. Horbett, Am.Chem. Soc., Washington, DC, **1987**, 677-686.
- [114] WALSTRA, P., On the Stability of Casein Micelles, *J. Dairy Sci.* 73, **1990**, 1965-1979.
- [115] HOLT, C.; HORNE, D.S., The hairy caseinmicelle: Evolution of the concept and its implications for dairy technology, *Neth. Milk Dairy J.* 50, **1996**, 85-111.
- [116] MCMAHON; DONALD, J.; MC MANUS; WILLIAM, R., Rethinking Casein Micelle Structure Using Electron Microscopy, *J. Dairy Sci.* 81, **1998**, 2985-2993.
- [117] HORNE, D.S., Casein interactions: casting light on the black boxes, the structure in dairy products, *Int. Dairy J.*, 8 **1998**, 171-177.
- [118] GARNIER, J., Models of casein micelle structure, *Neth. Milk Dairy J.*, 27, **1973**, 240-247.
- [119] WONG, N.P., *Fundamental of Dairy Chemistry*, 3rd edn., Van Nostrand Reinhold, New York, **1988**, 481-492.
- [120] PAYENS, TA., Association of caseins and their possible relation to structure of the casein micelle, *J. Dairy Sci.* 49(11), **1966**, 1317-24.
- [121] SLATTERY, C. W.; EVARD, R., A model for the formation and structure of casein micelles from subunits of variable composition, *Biophys Chem.* 6(1), **1976**, 59-64.
- [122] BRUNNER, J.R., Milk proteins, In *Food Proteins* (ed. J.R. Whitaker and S.R. Tannenbaum), AVI Publishing Company, Inc., Connecticut, **1977**, 175-208.
- [123] SCHMIDT, D. G.; BUCHHEIM, W., Elektronenmikroskopische Untersuchung der Feinstuktur von Caseinmicellen in Kuhmilch, *Milchwissenschaft* 25, **1970**, 596–600.
- [124] WALSTRA, P.; JENNESS, R., *Casein micelles*, Dairy Chemistry and Physics, John Wiley & Sons, **1984**.

- [125] WALSTRA, P., Casein sub-micelles: do they exist? *Int. Dairy J.*, 9, **1999**, 189-192.
- [126] WALSTRA, P., GEURTS, T.J.; NOOMEN, A.; JELLEMA, A.; VAN BOEKEL, M. A. J. S., *Dairy Technology: Principles of Milk Properties and Processes*. Marcel Dekker, Inc., New York **1999**.
- [127] ONO, T.; Obata, T., A model for the assembly of bovine casein micelles from F2 and F3 subunits, *J. of Dairy Res.* 56, **1989**, 453pp.
- [128] RIBADEAU- DUMAS, B.; GARNIER, J., Structure of casein micelle. The accessibility of subunits to various reagents, - *J. Dairy Res* 37, **1970**, 493pp.
- [129] <http://www.foodsci.uoguelph.ca/deicon/casein.html>
- [130] HOLT, C.;HORNE, D.S., The hairy casein micelle: Evolution of the concept and its implications for dairy technology, *Neth. Milk Dairy J.*, 50, **1996**, 85-111.
- [131] MALIN, E. L.; ALAIMO, M. H.; BROWN, E. M.; FARRELL, H. M., JR.; GERMANN, M. W.; DUDLEY, R. L.; MCSWEENEY, P. L. H.; FOX, P. F., Solution structures of casein peptides: NMR, CD, FTIR, and molecular modeling studies of α s1- casein , *Book of Abstracts*, 216th ACS National Meeting, Boston, August 23-27 , 1998, 1-23 .
- [132] YOUNG, J.F., A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures. *Cem. Concr. Res.* 2, **1972**, 415-433.
- [133] REUL, H., *Handbuch Bauchemie*, Verlag für chem. Industrie, H. Ziolkowsky KG, Augsburg, **1991**, 123-157.
- [134] RICKERT, J., Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphorsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente, *Dissertation Bauhaus- Universität Weimar*, **2004**.
- [135] FORSEN, L., Über die chemische Wirkung von Gips und anderen Abbindeverzögerern auf Portlandzementklinker, *Zement* 19, **1930**, 1130-1155.
- [136] KÜHL, H., *Zementchemie Bnd. III*. VEB Verlag Technik Berlin, 3. Aufl., **1961**, 302-303.
- [137] SEILER, K., Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluorhaltiger Verbindungen. *RWTH Aachen, Dissertation*, **1969**.

- [138] LIEBER, W., Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. ZKG 2, **1973**, 75-79.
- [139] YOUNG, J.F. ; TONG, H.S.; BERGER, R.L., Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes. Jour. Amer. Cer. Soc. 60 , **1977**, 193-198.
- [140] DEUTSCHE BAUCHEMIE E.V. (Hrsg.): Betonzusatzmittel und Umwelt, Sachstandsbericht Mai **1999**, 3. Ausgabe, BAUCOM, Böhl-Iggelheim.
- [141] MÜLLER, L., Verzögerter Beton, Beton-Informationen (3) , **1999**, 11-14.
- [142] LIEBER, W., Einfluss von Zink auf Calciumsilikathydrate, ZKG, 26 **1973**, 75-79.
- [143] SCHMID, R. D., Taschenatlas der Biotechnologie und Gentechnik. 2., akt. u. erw. Aufl.. Wiley VCH, **2006**.
- [144] KOSLOWSKI, T., Zitronensäure, ein Verzögerer für Gips, Dissertation T. H. Aachen, **1983**.
- [145] HENNING, O.; BROCKNER, O., Zur optimalen Verzögererwirkung von Citronensäure auf die Gipshydratation, ZKG Int. 43 (7), **1990**, 357-60.
- [146] MARTELL, A.; SILLEN, L.G., Stability constant of metalion- complexes London **1964**, 754.
- [147] CHABEREK, S.; MARTELL, A. E., Organic Sequestering Agents, John Wiley & Sons Inc. New York, **1959**.
- [148] RUDY, H.; RAUSCH, J., Citronensäure, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, München Berlin, **1954**, 599-614.
- [149] http://dc2.uni-bielefeld.de/dc2/citrone/c_t6.htm
- [150] DATABASE CROSSFIRE, Beilstein Informationssysteme GmbH, **2006**.
- [151] POGAINIS, E. M.; SHAW, E. H. JR., The unit-cell dimensions of tricalcium citrate tetrahydrate, Proc. S. Dakota Acad. Sci. 36, **1957**, 56-59.
- [152] JANDER, L. G.; BLASIUS E., Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 14- Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig, **1989**, 219-220.
- [153] AMBADY, G. K., The crystal and molecular structures of strontium tartrate trihydrate and calcium tartrate tetrahydrate, Acta Cryst., B24, **1968**, 1548-1557.

- [154] PAURI, M.; BALDINI, G.; COLLEPARDI, M., Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure portland clinker compounds hydration, *Cem. Concr. Res.* 1, **1971**, 301-306.
- [155] RAMACHANDRAN, V.S.; LOWERY, M.S.; WISE, T.; POLOMARK, G.M., The role of phosphonates in the hydration of Portland cement, *Mat. and Structures* 26, **1993**, 425-432.
- [156] WEISS, J., *Ionenchromatographie*, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim **2001**.
- [157] JENSEN, D., *Grundlagen der Ionenchromatographie*, Dionex GmbH, Idstein, **2000**.
- [158] MÜLLER, R. H., *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1996**.
- [159] DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J., *Ultrasound for Characterizing Colloids*, Elsevier Science B. V., **2002**, 153 - 176.
- [160] <http://www.particle-matrix.de/jjeo/pimages/ladung3.JPG>
- [161] *Bedienungsanleitung Partikelladungsdetektor PCD 03 pH*, Müttek Analytic GmbH, Herrsching, Deutschland, **2000**.
- [162] <http://www.particle-matrix.de/jjeo/pimages/ladung4.JPG>
- [163] SCHWEDT, G., *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Thieme Verlag Stuttgart, **1995**, 161 – 177 u. 293 - 345.
- [164] BURCHARD, W., “Static and Dynamic Licht Scattering from Branched Polymers and Biopolymers”, *Adv. Polymer Sci.* 48, **1983**, 1-184.
- [165] <http://www.uni-stuttgart.de/imtk/lehrstuhl2/Scripte/DF-2002.pdf>
- [166] WELLER, M. T., *Anorganische Materialien*, VCH, Weinheim, **1996**, 20-50.
- [167] *Thermokalorimetrie, Instruction Manual for 3114/ 3236 TAM Air Isothermal Calorimeter*, Thermometric, Version 2.1.
- [168] GUSTAVSSON, P-E.; LARSSON, P.-O., *Fast Chromatography of Proteins*, in: B. Mattiason, R. Hatti-Kaul; *Isolation and Purification of Proteines*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**, 423-454.

- [169] KUMPALUME, P.; GHOSE, S., Chromatography: The High-Resolution Technique for Protein Separation in: in: B. Mattiason, R. Hatti-Kaul; Isolation and Purification of Proteines, Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**, 29-54.
- [170] Protein Purification Handbook, GE- Healthcare (18113229AC.pdf), **2001**.
- [171] RUBANT, S., Molekulare Wirkmechanismen rekombinant hergestellter Chemokinrezeptor-Antagonisten auf entzündungsrelevante Immunzellen, Dissertation TU- Darmstadt, **2005**.
- [172] ULBER, R.; PLATE, K.; REIF, O.-W.; MELZNER, V, Membranes for Protein Isolation and Purification, in: B. Mattiason, R. Hatti-Kaul; Isolation and Purification of Proteines; Marcel Dekker, Inc., New York, **2003**, 101-223.
- [173] MIRALLES, B.; KRAUSE, I.; RAMOS, M.; AMIGO, L., Comparison of capillary electrophoresis and isoelectric focusing for analysis of casein/caseinate addition in processed cheeses, Int. Dairy J. 16, **2006**,1448-1453.
- [174] Guide to Isoelectric Focusing, GE- Healthcare (iefproto.pdf), **1998**.
- [175] http://www.uni-saarland.de/student/fspharma/downloads/files/seminare/biochem/ss_/IEF.ppt
- [176] HIRSCH, Ch.; Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation, Dissertation TU- München, **2005**.
- [177] NITZSCHE, R., Malvern Short Course Zetapotential, Malvern Instruments GmbH.
- [178] HELMHOLTZ, H., Lieb. Ann. 7, **1897**, 337.
- [179] GOUY, G., J., J. Physique 9, **1910**, 457.
- [180] CHAPMAN, D. L., Phil. Mag. 25, **1913**, 475.
- [181] HUNTER, R.J. and Alexander, A.E., Colloid Sci. 18, **1963**, 820.
- [182] DELAHAY, P., "Double Layer and Electrode Kinetics", Wiley, New York, **1966**, 33.
- [183] FURLONG, D.N., YATES, D. E. and HEALY, T.W., "Electrodes of Conductives Metallic Oxides", Part B, Elsevier, Amsterdam, **1981**, 367.

- [184] DÖRFLER, H.-D., Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Springer Verlag, Berlin, **2002**, 10 – 150.
- [185] DERJAGUIN, B. V.; LANDAU, L., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Acta Phys. Chem. USSR 14, **1941**, 633-662, in russisch.
- [186] VERWEY, E. J. W.; OVERBEEK, J. T. G., Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, New York, **1965**.
- [187] ATKINS, P.W., Physikalische Chemie, VCH Verlagsgruppe mbh, Weinheim, **1996**.
- [188] OTTEWILL, R.H., "Emulsion Polymerization" (I. Piirma, ed.), Academic Press, New York, **1982**.
- [189] KAHLER- JENETT, E., Adsorption von Schwermetallen an fluviatilen Sedimenten der Lahn, der Ohm und des roten Wassers, Dissertation Universität Marburg, **1985**.
- [190] SHELDRIK, B., Calcium Hydrogen Citrate Trihydrate, Acta Cryst., B30, **1975**, 2056-2057.
- [191] WENGUO, W. ; XIAOFENG, Z. ; FENG, C. ; CHENGBING, M. ; CHANGNENG, C. ; QIUTIAN, L. ; DAIZHENG, L. ; LICUN, L., Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes : Syntheses, crystal structures and magnetic properties, Polyhedron 24, **2005**, 1656-1668.
- [192] SINGH, N. B.; SINGH, A. K.; PRABHA SINGH, S., Effect of citric acid on the hydration of portland cement, Cem. Concr. Res. 16, **1986**, 911-920.
- [193] BRANDL, A.; VLAD, D.; CHATZIAGORASTOU, P.; PLANK, J., Kompetitive Adsorption von anionischen Zusatzmitteln am Beispiel Fließmittel - Verzögerer - Wasserretentionsmittel", GDCh-Monographie Band 31, **2004**, 189-193.
- [194] KRAUSE, I.; persönliche Mitteilung, **2005**.
- [195] PLANK, J.; SACHSENHAUSER, B., Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α -allyl- ω -methoxypolyethylene glycol – maleic anhydride superplasticizers, J. Adv. Concr. Techn. 4 (2), **2006**, 233-239.
- [196] Anleitung zur Cross Flow Filtration mit ÄKTAprime, Konzentrierung und Diafiltration von Proteinen, GE- Healthcare, **2006**.