

Technische Universität München

Lehrstuhl für Bauchemie

**Analyse der Mikrostruktur von Polycarboxylat-Fließmitteln,
hergestellt über Copolymerisation und Grafting und ihre
Auswirkung auf die Interaktion mit Zement**

Julia Pickelmann

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

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Corinna R. Hess

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann P. Plank
2. apl. Prof. Dr. Wolfgang Eisenreich

Die Dissertation wurde am 09.09.2015 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät für Chemie am 10.11.2015 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum Dezember 2011 bis September 2015 unter der Anleitung von Herrn **Prof. Dr. Johann Plank** am Lehrstuhl für Bauchemie der Technischen Universität München.

Für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und die fachliche Unterstützung gilt mein besonderer Dank

Herrn Prof. Dr. Johann Plank

Weiterhin gilt mein Dank der Firma Dow Chemical für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion und insbesondere Herrn Dr. Robert Baumann für die stets bereichernden Diskussionen und sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken:

Bei Dr. Oksana Storcheva für ihren stetigen Einsatz, ihre motivierenden Diskussionen und ihre fachliche Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit.

Bei Tim Dannemann und Anke Kloiber möchte ich mich für die Unterstützung bei organisatorischen Aufgaben bedanken.

Meinen ehemaligen Kollegen Dr. Tobias Kornprobst, Dr. Nan Zou, Dr. Elina Dubina, Dr. Geok Bee Serina Ng, Dr. Daniel Bülichen, Dr. Constantin Tiemeyer, Dr. Stefan Baueregger, Dr. Teresa

Piqué, Michael Glanzer-Heinrich sowie Herrn Richard Beiderbeck danke ich für die gute Zusammenarbeit und für die außergewöhnliche Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl.

Bei meinen Kollegen Markus Meier, Somruedee Klaithong, Johanna de Reese, Tom Pavlitschek, Maike Müller, Alex Lange, Thomas Hurnaus, Vipasri Kanchanason, Timon Echt, Mouala Moumin, Markus Schönlein, Lei Lei, Dagmar Lettrich, Dr. Ahmad Habbaba und Dr. Mei Zhang-Presse möchte ich mich für die gemeinsame Zeit am Lehrstuhl und für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen bedanken. Vor allem die weniger wissenschaftlichen Gespräche in den kreativen Pausen waren stets motivierend und haben den Arbeitsalltag immer wieder bereichert.

Besonders möchte ich mich bei meinen Freunden Andrea Schilcher, Franziska Edelman, Maximilian Schumacher, Maximilian Koch, Sebastian Kraus und Christian Dubiella für die schöne Zeit außerhalb der Uni bedanken, die einfach unverzichtbar ist, um motiviert zu bleiben und neue Eindrücke und Sichtweisen zu gewinnen.

Meinen Eltern und meiner Oma danke ich aus tiefstem Herzen, dass ich mir sicher sein kann, mich immer auf sie verlassen zu können, sie mich stets in meinen Entscheidungen unterstützt und mir dieses Studium ermöglicht haben.

Ever tried, ever failed, no matter.

Try again, fail again, fail better.

Samuel Beckett

Publikationen

J. Pickelmann, L. Huiqun, R. Baumann, J. Plank, *A ¹³C NMR Spectroscopic Study on the Repartition of Acid and Ester Groups in MPEG Type PCEs Prepared via Radical Copolymerization and Grafting Techniques*, in: V. M. Malhotra, P.R. Gupta, T.C. Holland (Eds.), 11th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), ACI SP-302, Ottawa (Canada), **2015**, 25-37.

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
APEG	Allyloxypolyethylenglykol
B ₀	Magnetfeld
bwoc	by weight of cement (bezogen auf Zementeinwaage)
γ	gyromagnetisches Verhältnis
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
C ₃ A	Tricalciumaluminat („Aluminat“)
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrat („Ferrit“)
CEM I	Portlandzement mit max. 5 % Nebenbestandteilen
cm	Zentimeter
COSY	correlation spectroscopy (Korrelationsspektroskopie)
C ₂ S	Dicalciumsilicat („Belit“)
C ₃ S	Tricalciumsilicat („Alit“)
dn/dc	Brechungsindexinkrement
EO	Ethylenoxid
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde(n)
I	Kernspinquantenzahl
HPEG	Isobutenoxypolyethylenglykol
k	Geschwindigkeitskonstante
L	Liter

LCST	lower critical solution temperature (untere kritische Lösungstemperatur)
LOI	loss on ignition
LS	Lichtstreuung
μ	Mikro
μ	magnetisches Moment
M	molar (mol pro Liter)
M.-%	Massenprozent
MAA	Methacrylsäure
mg	Milligramm
min	Minute(n)
mL	Milliliter
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n_{EO}	Anzahl an Ethylenoxideinheiten
nm	Nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance (magnetische Kernresonanz)
NPS	Natriumperoxodisulfat
P	Eigendrehimpuls
PCE	Polycarboxylatether/-ester
PDI	Polydispersitätsindex
PEG/PEO	Polyethylenglykol/Polyethylenoxid
PEG-MA	Polyethylenglykolmethacrylat
PO	Propylenoxid
Poly-DADMAC	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
ppm	parts per million
r	Copolymerisationsparameter

R _g	Gyrationsradius
R _h	hydrodynamischer Radius
RI	refractive index (Brechungsindex)
SK	Seitenkette
T	Temperatur
TOC	total organic carbon (Gehalt an organischem Kohlenstoff)
TPEG	Isopentenoxyethylenglykol
UpM	Umdrehungen pro Minute
w/z	Wasser zu Zement
XPEG	vernetzte Polycarboxylat-Fließmittel
XRD	x-ray diffraction (Röntgendiffraktometrie)
δ	chemische Verschiebung

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2	Theoretischer Hintergrund	5
2.1	Polycarboxylate als Dispergiermittel im Zement.....	5
2.1.1	Chemische Struktur von Polycarboxylaten	5
2.1.2	Allgemeiner Wirkmechanismus von Polycarboxylaten	10
2.1.3	Modelle zur Bestimmung der Lösungsstruktur von Polycarboxylaten	12
2.1.4	Löslichkeitsverhalten / Cloud point	16
2.2	Struktur-/Wirkbeziehung	21
2.2.1	Wechselwirkung von Polymeren mit Zement in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung	21
2.2.2	Analyse der Mikrostruktur mittels Kernresonanzspektroskopie	24
2.2.3	Struktur-/Wirkbeziehung in Abhängigkeit von der Mikrostruktur	30
2.3	Synthesemethoden von Methacrylsäure basierten Polycarboxylaten	32
2.3.1	Freie radikalische Copolymerisation.....	32
2.3.2	Veresterung/Grafting.....	36
3	Experimenteller Teil.....	38
3.1	Zementcharakterisierung	38
3.2	Polymerbehandlung und Charakterisierungsmethoden.....	39
3.2.1	Feststoffgehalt	39
3.2.2	Gefriertrocknung	39

3.2.3	Gelpermeationschromatographie	40
3.2.4	NMR-Spektroskopie.....	40
3.2.5	Anionische Ladungsmenge	41
3.2.6	Untere kritische Mischungstemperatur (LCST bzw. cloud point)	41
3.3	Synthesen.....	42
3.3.1	Radikalische Copolymerisation.....	42
3.3.2	Veresterung/Grafting.....	43
3.3.3	Einwaagen und Stoffmengen für die Polycarboxylat Synthesen	43
3.4	Untersuchungen zur Wechselwirkung von Fließmittel und Zement.....	45
3.4.1	Bestimmung der Adsorption mittels Total Organic Carbon Methode	45
3.4.2	Bestimmung des Ausbreitmaßes zur Untersuchung der Dispergierwirkung	45
4	Ergebnisse und Diskussion	46
4.1	Eigenschaften der Edukte für die Herstellung der PCE-Fließmittel.....	46
4.1.1	Molekulargewichte.....	46
4.1.2	Strukturelle Eigenschaften	50
4.1.3	Kurzzusammenfassung.....	55
4.2	Eigenschaften der copolymerisierten und gepfropften PCE-Polymere.....	56
4.2.1	Molekulargewicht und Umsatz	56
4.2.2	Ladungsdichte	59
4.3	Strukturanalyse der Polymere	60
4.3.1	Mikrostrukturelle Analyse mittels ¹³ C NMR-Spektroskopie	60
4.3.2	Lösungsstrukturen der PCE-Polymere	68
4.3.3	Molekülgröße und -gestalt	70
4.3.4	Bestimmung der unteren kritische Lösungstemperatur (LCST)	75
4.3.5	Kurzzusammenfassung.....	79

4.4	Wechselwirkung von copolymerisierten und gegrifteten PCEs mit Zement	79
4.4.1	Adsorptionsverhalten	79
4.4.2	Dispergierwirkung.....	83
4.4.3	Dauer der Fließwirkung	85
4.4.4	Kurzzusammenfassung.....	88
5	Zusammenfassung und Ausblick	90
5.1	Zusammenfassung	90
5.2	Ausblick	93
6	Summary	94
7	Anhang.....	97
8	Literaturverzeichnis	108

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Dispergier- bzw. Fließmittel zählen zu den wichtigsten Additiven im Zement. Der Erfolg ist auf die vielschichtigen Eigenschaften dieser Zusatzmittel zurückzuführen. So kann bei geringer Dosierung nicht nur der Wasseranspruch von Zement und Beton verringert werden, was sich dementsprechend positiv auf die Dauerhaftigkeit des Endprodukts auswirkt. Auch die Verarbeitbarkeit kann erheblich verbessert werden, wodurch ein leichteres Verpumpen des Betons ermöglicht wird und dieser somit auch an schwer zugänglichen Stellen eingebracht werden kann (**Abbildung 1**).



Abbildung 1: Verpumpen von Beton an schwer zugänglichen Einsatzgebieten unter Verwendung von Fließmitteln [1, 2].

Je nach Art des Fließmittels lassen sich unterschiedlich lange Verarbeitungszeiten einstellen. Dadurch werden mit dem Einsatz von Dispergiermitteln auch langanhaltende Fließwirkungen ermöglicht, wodurch längere Transportwege zurückgelegt werden können. Am effektivsten wirken sogenannte Polycarboxylate, welche von der japanischen Firma Nippon Shokubai in den 80er Jahren patentiert und in den Markt eingeführt wurden [3, 4]. Seitdem wurden bereits viele unterschiedliche Typen dieser hochwirksamen Polymere synthetisiert und untersucht [5-9].

Zu den am längsten bekannten Fließmitteln dieser Art gehören Polycarboxylatester (PCE). Aus diesem Grund werden sie häufig auch als Polycarboxylate der 1. Generation bezeichnet. Ihre Molekülarchitektur lässt sich je nach Anforderung individuell gestalten, ohne dabei die generellen Synthesebedingungen ändern zu müssen, was meist mit einem erheblichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden ist.

Der Nachteil von Fließmitteln ist jedoch ihre Sensitivität gegenüber äußeren Einflüssen. Somit wird ihre Wirkung nicht nur von dem jeweiligen verwendeten Bindemittel beeinflusst, auch minimale strukturelle Änderungen der Polymere, bedingt durch z.B. neue Syntheserouten oder qualitative Unterschiede der Edukte, können sich erheblich auf die Effektivität auswirken. Die Änderung in ihrem Verhalten wird aber meist nur empirisch ermittelt, da der Zusammenhang zwischen Struktur und Wirkung noch nicht hinreichend geklärt ist. Zwar gibt es umfangreiche Literatur im Hinblick auf die Makrostruktur der Fließmittel, d.h. Polymerzusammensetzung und die daraus resultierende Effektivität der Fließmittel, mikrostrukturelle Studien dagegen sind nur in sehr begrenzter Anzahl publiziert. Dies liegt vor allem an der schwer zu analysierenden Molekülarchitektur. Auch mathematische Ansätze, die dispergierende Wirkung von Fließmitteln vorherzusagen wie z.B. durch das *YODEL* Modell, konnten sich in der Praxis nicht durchsetzen [10-12].

1.2 Aufgabenstellung

Bisher sind die Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur von Polycarboxylaten und ihrem Einfluss auf die Wirkung im Zement auf Versuchsreihen mit zwei verschiedenen Polymeren beschränkt. Es existieren drei Arbeiten dazu.

Eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur von Polycarboxylat-Fließmitteln auf Basis von Methacrylsäure-Estern (MPEG) führten *Borget et al.* durch [13]. Mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie

wurden dabei über Dekonvolution die sequenzielle Abfolge der Comonomere in der Hauptkette der PCEs anhand bestimmter Sequenzen (Triaden bzw. Pentaden) bestimmt, um Aussagen über die Verteilung der Seitenketten bzw. Säuregruppen im Polymer treffen zu können. Für die hier über Polykondensation synthetisierten Fließmittel wurde anhand der ^{13}C NMR-spektroskopischen Analyse eine statistische Verteilung der Seitenketten gefunden. Die Auswirkungen dieser Mikrostruktur auf die Wechselwirkung der Fließmittel mit Zement wurden jedoch nicht untersucht. Die zweite Arbeit vergleicht die Mikrostruktur zweier MPEG-basierter Polycarboxylate, die beide über freie radikalische Copolymerisation hergestellt wurden, jedoch chemisch unterschiedliche Seitenketten besitzen. Während das erste Polymer ausschließlich Seitenketten aus methoxyterminierten Polyethylenglykolen enthält, besitzt das zweite Polymer hydroxyterminierte Seitenketten, die neben EO- auch PO-Einheiten aufweisen [14]. Überraschender Weise berichten die Autoren, dass beide Polymere unabhängig von der Art der Seitenkette eine statistische Verteilung der Monomere besitzen (was im Gegensatz zu anderen Studien steht), sich jedoch in der Taktizität der Methylgruppen in der Hauptkette unterscheiden. Das hydroxyterminierte EO/PO-Polymer wies deutlich größere Anteile an syndiotaktischen Bereichen auf als das entsprechende methoxyterminierte EO-Polymer. Betrachtet wurde anschließend unter anderem der Einfluss auf das Löslichkeitsverhalten und die Rheologie. Bezüglich der Löslichkeit wurden dabei für das Polymer mit hydroxyterminierten EO/PO-Seitenketten niedrigere cloud points ermittelt. Beim Vergleich der rheologischen Parameter konnten für das Fließmittel mit methoxyterminierten EO-Seitenketten zunächst höhere Schubspannungen gemessen werden, die sich nach 60 Minuten jedoch mit denen des hydroxyterminierten EO/PO-Fließmittels vergleichen ließen. In der dritten Arbeit wurden zwei auf Methacrylsäure-Estern basierende Fließmittel, die über unterschiedliche Syntheserouten hergestellt wurden, im Hinblick auf ihre Sulfatbeständigkeit untersucht [15]. Dabei wurde ein PCE mit Hilfe der RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) -Methode polymerisiert, die in der Industrie jedoch unüblich – da zu aufwendig – ist. Bei dieser Polymerisationsart wird ein gradientenartiger Einbau der Monomere erwartet. Dazu wurde ein Vergleichspolymer mittels freier radikalischer Copolymerisation hergestellt, wobei ein statistischer Einbau der Monomere angenommen wurde, was aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität der Monomere nicht unbedingt gegeben ist. Eine mikrostrukturelle Analyse wurde bei dieser Studie jedoch nicht durchgeführt.

Im Gegensatz zu den bisherigen Veröffentlichungen zur Strukturanalyse von Polycarboxylaten sollten in dieser Arbeit die Untersuchungen nicht nur auf zwei ausgewählte Polymere beschränkt werden. Ziel der Arbeit war es deshalb, eine Reihe von Fließmitteln auf Methacrylsäure-Ester Basis mit variierender Zusammensetzung zu vergleichen, die mit Hilfe zweier unterschiedlicher Syntheserouten (freie radikalische Copolymerisation bzw. Veresterung) hergestellt wurden. Der Fokus lag dabei vor allem darauf, den Einfluss der unterschiedlichen Herstellungsarten auf die Mikrostruktur der Fließmittel zu ermitteln. Des Weiteren sollten als Synthesemethoden nur in der Industrie üblicherweise verwendete Herstellungsverfahren ausgewählt werden. Als dort gängige Methoden gelten die freie radikalische Copolymerisation und das sogenannte Grafting (= Veresterung). Zur Strukturaufklärung wurde insbesondere die ^{13}C NMR-Spektroskopie verwendet.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte das Verhalten der Polymere mit Zement untersucht werden, um eine Korrelation zwischen chemischer Feinstruktur, der Dispergierwirkung sowie der Wechselwirkung von Fließ- und Bindemittel zu entwickeln. Dafür wurde sowohl das Adsorptionsverhalten als auch die Fließwirkung der Polymere getestet.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Polycarboxylate als Dispergiermittel im Zement

2.1.1 Chemische Struktur von Polycarboxylaten

Das gemeinsame Merkmal aller Polycarboxylate ist die Struktur eines Kammpolymeren. Dieses besteht aus Carboxylatgruppen in der Hauptkette, an die mehrere ungeladene, hydrophile Seitenketten geknüpft sind. Strukturelle Unterschiede innerhalb der Polycarboxylate sind zwar meist nur minimal, können aber dennoch erheblichen Einfluss auf die Herstellkosten oder die Wirkung nehmen. Je nach Art der Verknüpfung zwischen Haupt- und Seitenkette wird zwischen Polycarboxylatestern oder -ethern unterschieden. Ein Vergleich dieser beiden Polymere ergab, dass Fließmittel mit Etherverknüpfungen eine höhere thermische Stabilität und Lagerbeständigkeit aufweisen als die entsprechenden Polymere mit Esterbindung. Da diese im Gegensatz zu Etherbindungen im alkalischen Milieu zur Hydrolyse neigen, kommt es in Folge dessen zur Abspaltung der Seitenketten innerhalb der Polymere, wodurch der sterische Dispergiereffekt verloren geht. Dagegen weisen Polycarboxylatester in Bezug auf ihre Dosierung und den Wasseranspruch meist eine höhere Effektivität auf, was sich auf eine höhere adsorbierte Menge an Polymer zurückführen lässt [16].

Inzwischen findet man auf dem Markt eine Vielzahl unterschiedlicher Polycarboxylate, die sich nicht nur durch ihre ladungstragenden Einheiten unterscheiden, sondern auch durch die Art der Seitenketten. Als Monomere, die Carboxygruppen enthalten, werden meist Methacrylsäure, Acrylsäure, Maleinsäureanhydrid oder auch Itaconsäure eingesetzt. Übliche Makromonomere, die für die Copolymerisation verwendet werden und später im Polymer die Seitenketten bilden, werden im Folgenden näher beschrieben.

Polyethylenglykolphmethacrylat

Polyethylenglykolphmethacrylat (PEG-MA) basierte Polymere können unter anderem über radikalische Copolymerisation synthetisiert werden. Für die Herstellung des entsprechenden Makromonomers (**Abbildung 2**) sind zwei unterschiedliche Syntheserouten bekannt.

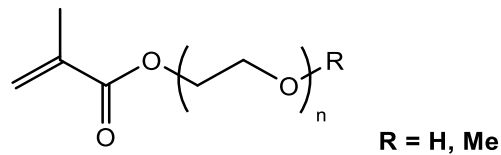


Abbildung 2: Chemische Struktur eines PEG-MA Makromonomers.

Eine Möglichkeit stellt eine zweistufige Reaktion dar (vgl. **Abbildung 3**), bei der zunächst aus Ethylenoxid (EO) und Methanol α -Methoxy- ω -Hydroxy-Polyethylenglykol hergestellt wird. Anschließend findet unter Verwendung von Katalysatoren wie z.B. Phosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) oder Schwefelsäure (H_2SO_4) die Veresterung mit Methacrylsäure (MAA) statt [17, 18]. Eine weitere Option ist, wie in **Abbildung 4** dargestellt, die alkalisch katalysierte, direkte Umsetzung von Methacrylsäure und Ethylenoxid [19, 20]. Dabei entsteht die hydroxyterminierte Variante des Makromonomers.

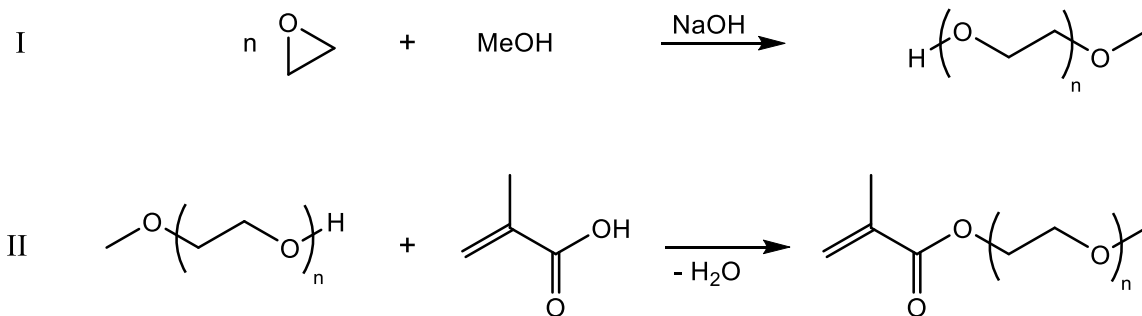


Abbildung 3: Herstellung des methoxyterminierten PEG-MA-Makromonomers über eine zweistufige Synthese (nach [20]).

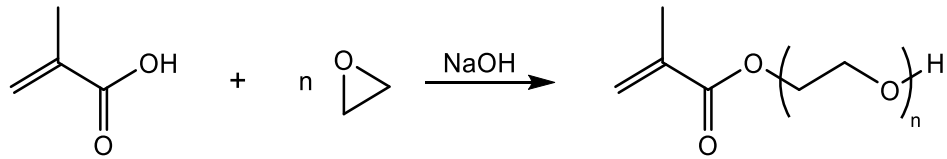


Abbildung 4: Herstellung des hydroxyterminierten PEG-MA-Makromonomers durch direkte Umsetzung von MAA und EO (nach [20]).

Auch wenn die direkte Umsetzung von Methacrylsäure und Ethylenoxid auf Grund der einstufigen Synthese die elegantere Methode zu sein scheint, muss berücksichtigt werden, dass bei dieser Variante unerwünschte Nebenprodukte entstehen können (siehe **Abbildung 5**). Die alkalischen Reaktionsbedingungen führen zu Hydrolyse- und Umesterungsreaktionen der entstandenen Ester, so dass neben dem Produkt auch Diester bzw. Diole gebildet werden [20].

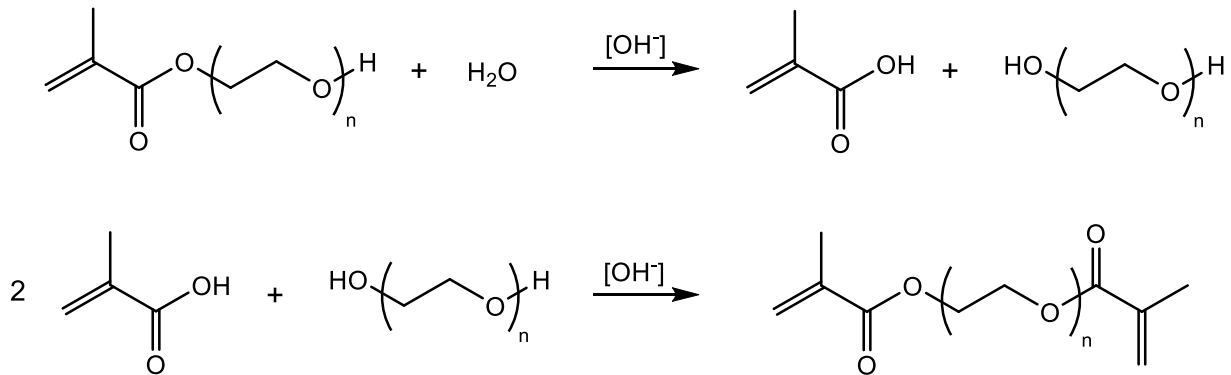


Abbildung 5: Mögliche Nebenreaktionen bei der einstufigen Makromonomersynthese (nach [20]).

Befinden sich Diole bzw. Diester als Verunreinigung in den Edukten, können bei der Synthese von PCEs neben den gewünschten Kammpolymeren auch miteinander vernetzte, hochmolekulare Polymere entstehen. Das Produkt weist dementsprechend eine breite Molekulargewichtsverteilung auf. Zwar führen die verbrückten Polymere zu einer länger anhaltenden Fließwirkung, die Dosierung ist dabei jedoch erheblich höher [21]. Um diese Verluste in der Dispergierwirkung zu vermeiden, sollte der Diester-Gehalt in den eingesetzten Makromonomeren unter 2,5 M.-% gehalten werden [22]. Bei speziellen Anwendungen, bei denen eine langanhaltende Fließwirkung

allerdings erwünscht ist, werden solche vernetzten Polymere bewusst eingesetzt [23]. Diese Fließmittel werden meist als *XPEG-PCEs* bezeichnet.

Einen Prozess, um dennoch hydroxyterminierte, Methacrylsäure-basierte Makromomere mit hohem Reinheitsgrad herzustellen, ließ sich Clariant 2006 patentieren [20]. Die Veresterung erfolgt in diesem Fall nicht in alkalischem Milieu, sondern mit Hilfe von Doppel-Metall-Cyanid-(DMC-)Katalysatoren. Da bei der Verwendung des Katalysators jedoch die Reaktivität von Methacrylsäure und EO eingeschränkt wird, wird die Säure zunächst mit ein bis vier Einheiten Propylenoxid (PO) verestert und anschließend weiter mit EO alkoxyliert.

α -Allyloxy- ω -methoxypolyethylenglykol

α -Allyloxy- ω -methoxypolyethylenglykol (APEG, vgl. **Abbildung 6**) basierte Polycarboxylate werden meist mit Maleinsäureanhydrid synthetisiert. Dabei kann je nach Kettenlänge sowohl in Substanz als auch in Lösung polymerisiert werden. Um auch bei langen Seitenketten möglichst hohe Umsätze zu erreichen, wird in solchen Fällen die Copolymerisation in Substanz der Lösungspolymerisation vorgezogen [24]. Da Allylether nicht homopolymerisieren, besitzen die entsprechenden Polymere eine sehr regelmäßige Struktur mit exakt alternierender Monomerabfolge. Dieser gleichmäßige Aufbau bedingt jedoch eine gewisse Steifigkeit der Polymerkette, weshalb APEG-Polymere dazu neigen eine nachverflüssigende Fließwirkung zu besitzen. Um dies zu vermeiden, werden oftmals sogenannte Spacer wie z.B. Styrol eingesetzt, um die Moleküle flexibler zu gestalten [6, 25].

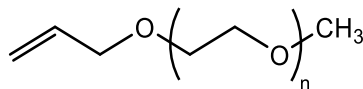


Abbildung 6: Chemische Struktur eines APEG-Makromonomers.

Isobutenoxypolyethylenglykol und Isopentenoxypolyethylenglykol

Polycarboxylate, die Isobutenoxypolyethylenglykol (HPEG) oder Isopentenoxypolyethylenglykol (als TPEG oder IPEG bezeichnet) als Makromonomer (vgl. **Abbildung 7**) enthalten,

werden seit 2009 vor allem in Japan und China verstärkt eingesetzt. Ihre Popularität lässt sich auf die vergleichsweise kostengünstige und einfache Herstellung zurückführen, wobei sie in Bezug auf Effektivität den MPEG-basierten PCEs häufig überlegen sind. Ihre bei bestimmten Zusammensetzungen beobachtete, kurze Wirkungsdauer kann jedoch durch Zugabe von entsprechenden Zusatzmitteln wie z.B. anderen Fließmitteln verbessert werden [26]. Häufig werden HPEG und TPEG mit Acrylsäure copolymerisiert, aber auch andere Monomere wie z.B. Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure können verwendet werden [27]. Zudem ist es möglich in Substanz zu synthetisieren, wodurch Lagerungs- und Konzentrationsprobleme vermieden werden können [28]. Die Darstellung der Makromonomere erfolgt über Polykondensation von Ethylenoxid und dem entsprechenden Alkohol, Methallylalkohol bzw. Isoprenol [16].



Abbildung 7: Chemische Struktur eines HPEG- (links) und eines TPEG-Makromonomers (rechts).

Vinyletherpolyethylenglykol

Der Vorteil von Vinylether basierten PCEs (VPEG, siehe **Abbildung 8**) ist, dass sie bereits bei niedrigen Temperaturen von $\sim 30^\circ\text{C}$ synthetisiert werden können. Als Comonomere werden häufig Dicarbonsäuren wie z.B. Maleinsäureanhydrid eingesetzt [29]. Die Herstellung der Makromonomere wie z.B. Methylpolyethylenglykolvinylether kann über die sogenannte *Reppe-Vinylierung* erfolgen. Dabei wird über eine basen-katalysierte Additionsreaktion Ethin mit dem entsprechenden Alkohol umgesetzt [30].

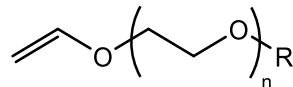


Abbildung 8: Chemische Struktur eines Vinylether basierten Makromonomers.

Seitenketten ohne Ethylenoxid-Einheiten

Der Nachteil der bisher genannten, PEO-haltigen Seitenketten ist vor allem die Interkalation in Tonmineralien, die als Verunreinigungen in den Gesteinskörnungen sowie in Kalksteinmehl auftreten können. Durch den Einbau in die Schichtstruktur des Tons gehen die Fließmittelmoleküle für die Adsorption am Zement verloren und besitzen damit eine geringere Fließwirkung [31-33].

Um dies zu vermeiden wurden spezielle PCEs entwickelt, die nicht die typischen, hydrophilen PEO-Ketten besitzen, sondern kurze hydrophobe Seitenketten. Damit lässt sich eine Interkalation in die Alumosilikat-Zwischenschichten vermeiden, so dass die Effektivität der Fließmittel nicht so stark beeinträchtigt wird. Als Makromonomere können beispielsweise 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE) oder 4-Hydroxypropylmethacrylat (HPMA) verwendet werden, die in **Abbildung 9** dargestellt sind [6, 34].



Abbildung 9: Struktur von 4-Hydroxybutylvinylether (HBVE, links) bzw. 4-Hydroxypropylmethacrylat (HPMA, rechts).

2.1.2 Allgemeiner Wirkmechanismus von Polycarboxylaten

Generell ist die Wirkung von Fließmitteln auf einen adsorptiven Wirkmechanismus und eine daraus resultierende Stabilisierung der Zementpartikel zurückzuführen [35]. Die Oberfläche der Zementkörner besitzt eine heterogene Ladungsstruktur, da sowohl negativ geladene Bereiche, wie z.B. C₂S und C₃S, als auch positiv geladene Bereiche, wie z.B. C₃A oder C₄AF vorliegen. Bei geringen w/z-Werten und somit kleinen Abständen zwischen den Partikeln ziehen sich die entgegengesetzt geladenen Oberflächenbereiche an, was zur Agglomeration der Zementkörner und zum Verklumpen der Zementschlämme führt. Durch die Zugabe von Fließmitteln kann diese Agglomeration verhindert werden. Die Säuregruppen der Fließmittel liegen bedingt durch die hohen pH-Werte im Zement (pH > 12) deprotoniert vor, weshalb die Polymere eine negative Ladung besitzen. Die Fließmittelmoleküle werden somit von den positiv geladenen Oberflächen

der Zementkörner angezogen, bedecken diese und bewirken dadurch eine Ladungsneutralisierung bzw. Umladung. Die auf diese Weise entstandene homogene Oberflächenladung der Zementkörner führt zu einer elektrostatischen Abstoßung der Partikel, wodurch die Verflüssigung des Zements hervorgerufen wird. Die Adsorption der Polymere ist dabei vor allem von der anionischen Ladung der Polymere und ihrer chemischen Struktur abhängig. Bei Polycarboxylaten trägt neben der elektrostatischen Stabilisierung ein weiterer Effekt zur Dispergierung der Zementkörner bei. Bedingt durch die Kammstruktur der Fließmittel bewirken die Seitenketten eine sterische Hinderung, die oftmals eine größere Bedeutung als die elektrostatische Stabilisierung besitzt (vgl. **Abbildung 10**) [36-38].

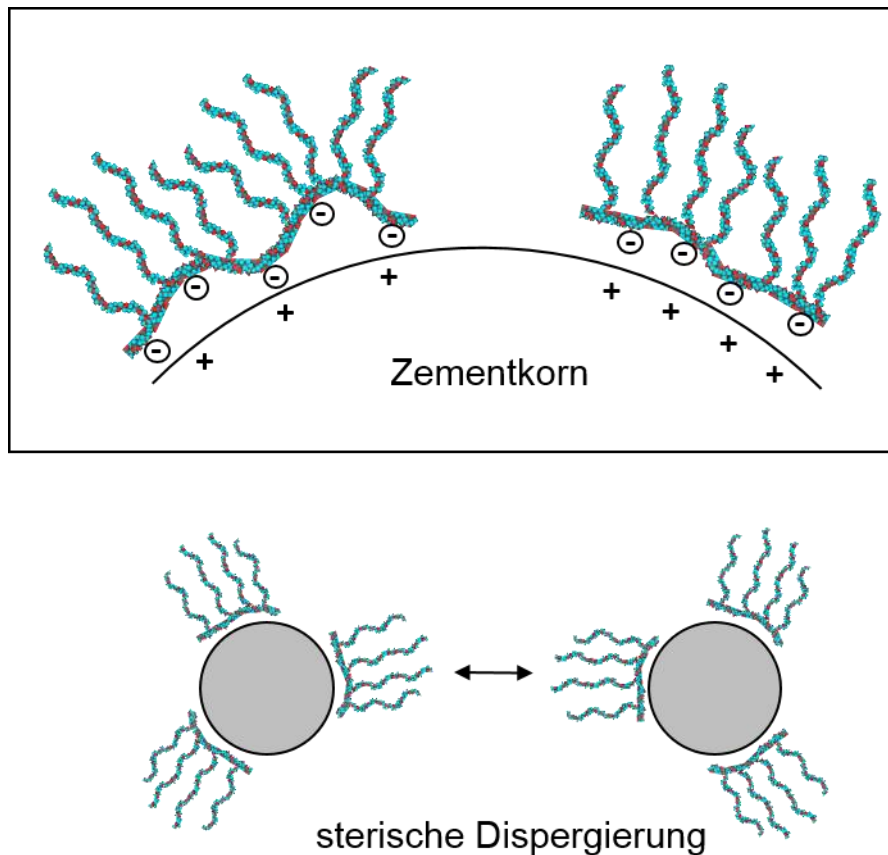


Abbildung 10: Adsorption von Fließmittelmolekülen am Zementkorn und sterische Stabilisierung (nach [39]).

Die Effektivität von Fließmitteln ist allerdings nicht nur von der Polymerstruktur abhängig (vgl. Kapitel 2.2), sondern wird unter anderem auch von Faktoren wie z.B. von Wechselwirkungen mit anderen Zusatzmitteln oder der Art des verwendeten Zements beeinflusst. Dabei werden oft Fließmittel-Unverträglichkeiten beobachtet, die vor allem durch konkurrierende Reaktionen mit anderen Polymeren oder auch Ionen verursacht werden. In Zementen spielt deshalb der Sulfat-Gehalt eine große Rolle. Bei hohen Sulfatkonzentrationen findet eine kompetitive Adsorption der divalenten Anionen mit den negativ geladenen Fließmittelmolekülen statt. Insbesondere Polymere mit geringer Ladungsdichte sind dabei benachteiligt und werden schnell von Sulfat verdrängt, was sich negativ auf den Dispergiereffekt auswirkt [40-42].

2.1.3 Modelle zur Bestimmung der Lösungsstruktur von Polycarboxylaten

Um die Lösungsstruktur von Polycarboxylaten in Abhängigkeit ihrer Molekülstruktur zu bestimmen, werden häufig die zwei nachfolgenden Modelle herangezogen.

Burchard Parameter

Das Modell nach *Burchard* verwendet für die Bestimmung der Lösungsstruktur eines Makromoleküls den *Burchard*-Parameter ρ [43]. Dieser ist definiert aus dem Quotienten von Gyrationradius (R_g) und hydrodynamischem Radius (R_h) (vgl. **Formel 1**).

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

Formel 1: Berechnung des *Burchard*-Parameters.

Der Gyrationradius stellt den Mittelwert der quadratischen Abstände der Segmente vom Molekülschwerpunkt dar und wird deshalb auch als Trägheitsradius bezeichnet. Der hydrodynamische Radius gibt an, wie tief das Lösungsmittel ungehindert in das Innere des

Polymerknäuels eindringen kann und wird daher auch Durchströmungsradius genannt. Je nach Verhältnis von Gyrationradius zu hydrodynamischem Radius können Polymere in unterschiedliche Lösungsstrukturen unterteilt werden. Locker gepackte Makromoleküle können bei gleichem Gyrationradius leichter vom Lösungsmittel durchdrungen werden als kompakte Moleküle (vgl. **Abbildung 11**). Ihr hydrodynamischer Radius ist damit kleiner und führt zu einem *Burchard*-Parameter $\rho > 1$.

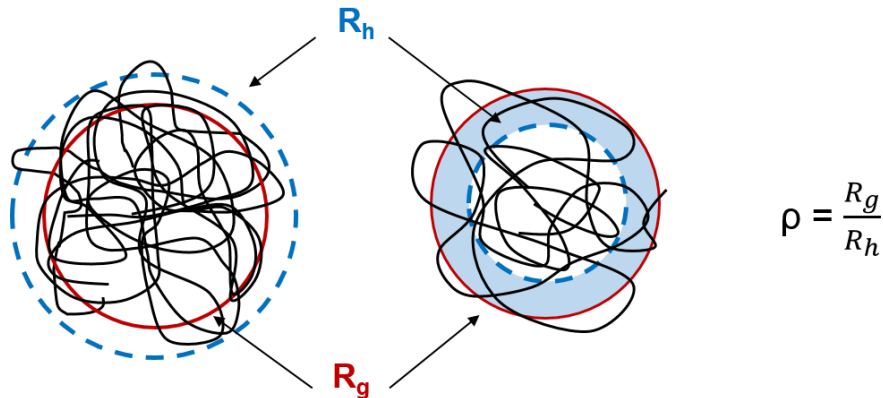


Abbildung 11: Gyrationradius und hydrodynamischer Radius eines kompakten und eines lockeren Polymerknäuels (nach [44]).

Der Zusammenhang zwischen Lösungskonformation und *Burchard*-Parameter ist in **Tabelle 1** dargestellt. Die Radien der Polymere können über dynamische bzw. statische Lichtstreuung ermittelt werden. Dabei gibt es bei der Bestimmung des Gyrationradius jedoch eine Größenlimitierung. Der Gyrationradius wird über statische Lichtstreuung bestimmt, indem die Intensität des an den Molekülen gestreuten Lichts winkelabhängig detektiert wird. Bei kleinen Polymeren wird das Licht jedoch in alle Richtungen mit gleicher Intensität gestreut, wodurch keine sinnvolle Bestimmung erfolgen kann. Somit ist es nicht möglich, den Gyrationradius von kleinen Molekülen ($2r < \lambda/20$) zu ermitteln.

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Lösungsstruktur und *Burchard*-Parameter [45].

Konformation	Burchard-Parameter
steife Ketten	2,2
Lineare, statistische Knäuel	1,5 - 2,05
sternförmig verzweigte Moleküle	1,0
kompakte Kugeln	0,778
Mikrogele, globulare Strukturen	0,3 - 0,5

Gay/Raphaël Modell

Das Modell nach *Gay* und *Raphaël* wurde ursprünglich für nicht-ionische Bürsten- bzw. Kammpolymere entworfen, kann aber näherungsweise auch für Polycarboxylate angewendet werden [46]. Die Klassifizierung der Polymere erfolgt danach an Hand drei verschiedener Parameter:

- ***M*** ***Anzahl an Segmenten entlang der Hauptkette***
Ein Segment spiegelt dabei die kleinste sich wiederholende Struktureinheit innerhalb des Polymers wieder. Der Parameter *M* entspricht damit der Anzahl an Seitenketten pro Molekül.
- ***N*** ***Anzahl an Monomeren pro Segment***
Der Parameter *N* ist ein Maß für die Ladungs- bzw. Seitenkettendichte eines Polycarboxylats.
- ***S*** ***Anzahl an EO-Einheiten pro Seitenkette***

Wie in **Tabelle 2** dargestellt, können den Polymeren entsprechend dieser Parameter fünf unterschiedliche Lösungsstrukturen zugeordnet werden. Die unterschiedlichen Lösungsstrukturen

in Abhängigkeit der drei oben beschriebenen Parameter werden in **Abbildung 12** verdeutlicht. Jedes Kammpolymer wird dabei in mehrere kugelförmige Segmente unterteilt, die sich gegenseitig abstoßen. Diese abstoßende Wechselwirkung der sogenannten „Blobs“ begründet die gewundene Form der DC, FBW und SBW Moleküle. Die Anzahl der „Blobs“ ist dabei abhängig von der Seitenkettendichte und –länge. Mit Hilfe der Flory-Huggins Theorie kann dann sowohl der Radius eines Segments als auch der Gyrationradius berechnet werden.

Tabelle 2: Zusammenhang zwischen Lösungsstruktur und Molekülarchitektur nach Gay und Raphaël [46].

Konformation	Definition	Beschreibung
DC (decorated chain)	$S < N$	lange Hauptkette, kurze Seitenkette, geringe Seitenkettendichte, keine Wechselwirkung zwischen den Seitenketten
FBW (flexible backbone worm)	$N < S < N^3$	flexible Hauptkette, Seitenketten nähern sich mit steigender Seitenkettenlänge und –dichte an und können miteinander wechselwirken
SBW (stretched backbone worm)	$N^3 < S, M > N$	gestreckte Hauptkette durch steigende Seitenkettenlänge und -dichte
SBS (stretched backbone star)	$N^3 < S, M > N$	sternförmiges Molekül mit gestreckter, kurzer Hauptkette, langen Seitenketten und hoher Seitenkettendichte
FBS (flexible backbone star)	$M < N$	sternförmiges Molekül mit flexibler Seitenkette, sehr kurze Hauptkette, sehr lange Seitenketten

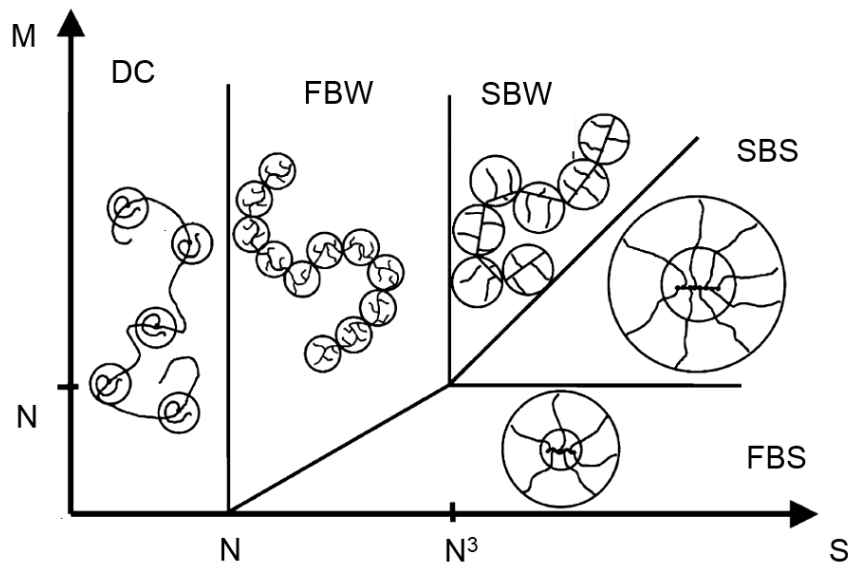


Abbildung 12: Darstellung der möglichen Lösungskonformationen in Abhängigkeit von M (Anzahl an Segmenten pro Hauptkette), S (Anzahl an Monomeren pro Segment) und N (Anzahl an EO-Einheiten pro Seitenkette) nach dem Modell von Gay und Raphaël [46].

2.1.4 Löslichkeitsverhalten / Cloud point

Einfluss der Temperatur

Bei Betrachtung der Massenanteile der unterschiedlichen Komponenten in PCEs zeigt sich, dass diese einen großen Anteil an Polyethylenglykol besitzen. Selbst bei Polymeren mit geringen Seitenkettendichten, wie z.B. 23PC10 ist der Anteil an PEG pro Molekül größer als 70 M.-%. Somit werden die Eigenschaften der Fließmittelmoleküle vor allem durch die der Polyethylenglykole beeinflusst. Diese sind durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen sehr gut in Wasser löslich und besitzen ein sogenanntes umgekehrtes Lösungsverhalten. Das bedeutet, dass die Löslichkeit der Polyethylenglykole beim Erhitzen abnimmt. Das gleiche Verhalten kann auch bei Polycarboxylat-Fließmitteln beobachtet werden. Ihre Löslichkeit wird durch das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) zwischen Polymeren und Wasser bedingt. Da diese aber labil gegenüber Temperaturerhöhung sind, werden die gerichteten Bindungen bei Wärmezufuhr aufgebrochen, wodurch die Löslichkeit verloren geht [47].

Polymere, die bei Temperaturänderung ihre Wasserlöslichkeit verlieren, weisen eine kritische Lösungstemperatur auf. Da Polycarboxylate bei Erhöhung der Temperatur unlöslich werden, besitzen sie eine sogenannte untere kritische Lösungstemperatur (LCST, lower critical solution temperature). Das bedeutet, dass die vormals hydrophilen Moleküle bei Temperaturerhöhung in einen hydrophoben Zustand übergehen. Die Löslichkeit der Polymere ist dabei abhängig von der Gibbs-Energie ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Das in Lösunggehen wird durch die Enthalpie (ΔH) begünstigt, die bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Solvens und Polymer gewonnen wird. Da die Wassermoleküle damit aber an Beweglichkeit verlieren, ist dies mit einem Entropieverlust (ΔS) verbunden, der bei geringen Temperaturen aber durch den Enthalpiegewinn kompensiert werden kann. Bei Wärmezufuhr wird der Entropieterm jedoch größer und überwiegt dementsprechend nach und nach den Enthalpiegewinn, bis der Lösungsprozess ab einer bestimmten Temperatur (= LCST) schließlich thermodynamisch ungünstig wird. Dies führt zur Phasentrennung bzw. Präzipitation der Polymere und damit zu einer reversiblen Trübung der Lösung. Der Moment der Trübung wird häufig auch als „cloud point“ bezeichnet und ist von der Polymerkonzentration weitestgehend unabhängig [48-50].

Bei PCEs ist der „cloud point“ abhängig von der PEO-Seitenkettenlänge, der Seitenkettendichte, dem pH-Wert und den anwesenden Ionen. Mit steigender Seitenkettenlänge bzw. -dichte, d.h. mit steigender Anzahl an EO-Einheiten im Molekül, erhöht sich die LCST bzw. der cloud point von Polycarboxylaten. Durch die höhere Anzahl an EO-Einheiten können zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, die somit zu einer höheren Enthalpie (ΔH) führen. Damit kann selbst bei großer Wärmezufuhr der Entropieverlust kompensiert werden, wodurch der Lösungsvorgang innerhalb eines breiten Temperaturbereichs begünstigt ist [51].

Einfluss des pH-Werts

Die Lösungsstruktur von Polymeren wird auch durch den pH-Wert des Mediums beeinflusst. Bei hohen pH-Werten liegen die Säuregruppen der PCEs vollständig deprotoniert vor. Durch die elektrostatische Abstoßung der anionischen Ankergruppen wird das Molekül somit weniger geknäult. Wird der pH-Wert der Lösung erniedrigt, steigt der Protonierungsgrad der Carboxylatgruppen. Die elektrostatische Abstoßung tritt in den Hintergrund, wodurch eine Knäuelung des Moleküls begünstigt wird.

Die Abhängigkeit der Lösungsstruktur vom pH-Wert kann durch Messung des hydrodynamischen Radius über dynamische Lichtstreuung untersucht werden. Dabei wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht. Es konnte gezeigt werden, dass in einem Bereich von $\text{pH} > 8$ der hydrodynamische Radius von Polycarboxylaten als auch von Polymethacrylsäure unabhängig vom pH-Wert ist [13, 52]. Zudem wurde nachgewiesen, dass neben intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymeren auch intermolekulare Wechselwirkungen bestehen, die zur Bildung von Aggregaten führen [53]. Die Entstehung dieser Polymerkomplexe konnte in allen pH-Bereichen beobachtet werden. Die stabilsten und größten Molekülstrukturen wurden aber vor allem bei pH-Werten unterhalb von 4,4 detektiert. In diesem Bereich liegen die Säuregruppen der Polymere vollständig protoniert vor und können somit Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der EO-Einheiten bilden. Durch diese intra- bzw. intermolekularen Wechselwirkungen stehen zum einen weniger Gruppen zur Verfügung, die mit den Wassermolekülen interagieren können, was eine Erniedrigung der Lösungstemperatur bewirkt. Zum anderen entstehen Polymeragglomerate, die je nach Größe unlöslich werden und präzipitieren und somit ebenfalls zu einer Erniedrigung des cloud points führen.

Bei steigendem pH-Wert werden die Säuregruppen zunehmend deprotoniert, weshalb keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen bzw. innerhalb der Polymere mehr möglich sind. Dennoch wurden auch bei höheren pH-Werten Agglomerate gefundenen, die jedoch wesentlich kleiner und auf Ionen-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sind [50, 51, 54].

In Abhängigkeit von der Verteilung der funktionellen Gruppen innerhalb des Moleküls, welche für die Wechselwirkungen entscheidend sind, kann die Anzahl der WBB variieren. Somit können Polymere mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur durchaus zu verschiedenen LCST führen. Dies konnte bereits für Polymere gezeigt werden, die auf Acrylsäure und N-Isopropylacrylamid basieren [55].

Literaturwerte

Die LCST von Polycarboxylaten wird sowohl von der Länge der PEO-Seitenkette als auch dem Verhältnis von PEG-MA zu MAA und dem pH-Wert beeinflusst. *Jones et al.* untersuchten unter anderem Copolymere aus MAA und drei unterschiedlichen PEG MA-Makromonomeren mit

jeweils 5 (PEG MA 300), 9 (PEG MA 500) und 23 (PEG MA 1100) EO-Einheiten [54]. Für 3 %-ige wässrige Lösungen der Homopolymere poly(PEG MA) wurde mit steigender Seitenkettenlänge ein Anstieg des cloud points beobachtet, wobei für poly(PEG MA 1100) bis 100°C keine Trübung festgestellt werden konnte. Der cloud point von poly(PEG MA 300) lag bei ca. 58°C und derjenige von poly(PEG MA 500) bei ca. 87°C. Des Weiteren wurde für zwei Polymere mit unterschiedlichem Verhältnis von MAA zu PEG MA 300 die Abhängigkeit des cloud points vom pH-Wert untersucht. Dabei konnte zum einen festgestellt werden, dass sowohl ein hoher PEG MA-Anteil als auch ein höherer pH-Wert die Löslichkeit des Polycarboxylats verbessern und somit die LCST ansteigt (vgl. **Abbildung 13**).

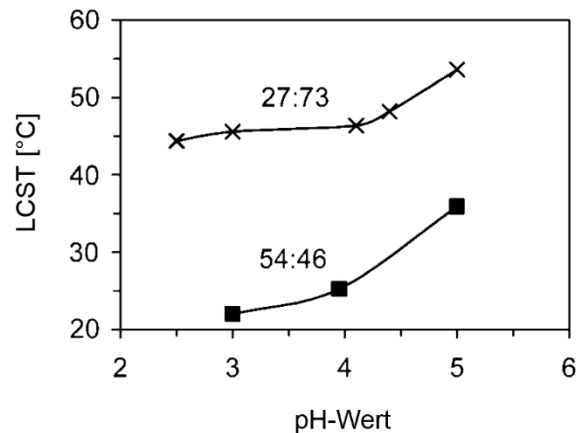


Abbildung 13: LCST in Abhängigkeit vom pH-Wert für 3 M.-%-ige wässrige Lösungen von Copolymeren aus MAA und PEG MA 300 mit Molverhältnissen von 54:46 und 27:73 [54].

Auch *Becer et al.* untersuchten Copolymere aus MAA und PEG-MA und erhielten vergleichbare Ergebnisse [51]. Dabei wurden ebenfalls die cloud points verschiedener Polymere bei variierendem Molverhältnis von PEG-MA zu MAA und unterschiedlichen pH-Werten ermittelt (vgl. **Abbildung 14**). Für Polycarboxylate, die als Fließmittel eingesetzt werden, ist dabei vor allem der Bereich bis zu einem Gehalt von 33 Mol-% PEG-MA (entspricht bei 23 EO-Einheiten einem 23PC2) interessant. Die Messungen zeigen, dass die LCSTs mit zunehmender Seitenkettendichte ansteigen. Die Abhängigkeit vom pH-Wert ist dabei vor allem bei Polymeren mit längerer Seitenkette deutlich ausgeprägt. Die cloud points liegen bei einem pH-Wert von 7 durchschnittlich um 15°C höher als im sauren Milieu (pH = 2).

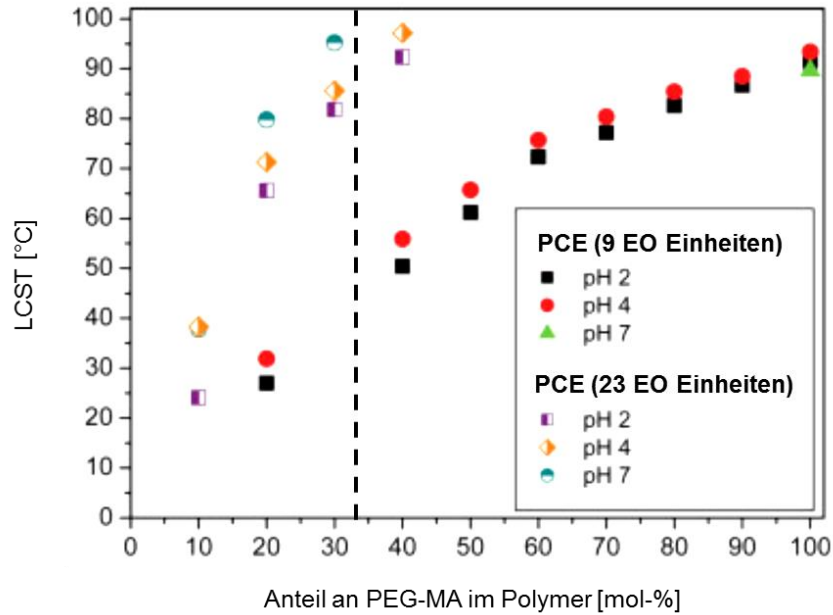


Abbildung 14: LCSTs von MPEG-Polycarboxylaten mit einer Seitenkettenlänge von 9 bzw. 23 EO-Einheiten und variierendem Molverhältnis von PEG-MA zu MAA bei verschiedenen pH-Werten [51].

Tabelle 3: Ermittelte cloud points verschiedener Homopolymere bei variierenden pH-Werten [51].

Polymer	M_n [g/mol]	Cloud point [°C]*		
		pH = 4	pH = 7	pH = 10
PMAA	6,020	n.b.	n.b.	n.b.
PMAA	11,080	n.b.	n.b.	n.b.
2PC0	6,280	nicht löslich	20,6	21,6
2PC0	20,380	nicht löslich	21,8	23,1
9PC0	9,310	97,0	93,7	96,6
9PC0	18,340	93,2	89,8	92,8
23PC0	14,560	n.b.	n.b.	n.b.

*n.b. = es wurde kein cloud point gefunden

Neben den Copolymeren wurden ebenfalls die entsprechenden Homopolymere bezüglich ihrer cloud points untersucht. Die Versuche zeigten, dass Polymethacrylsäure bei jeder Temperatur und jedem pH-Wert löslich war, ebenso wie das Homopolymer aus PEG MA 1100 (23PC0). Bei sehr kurzen Seitenketten (2PC0) dagegen konnte auf Grund der schlechten Löslichkeit bereits bei Raumtemperatur eine Trübung der Polymerlösung beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Entsprechend der bisherigen Untersuchungen konnten folgende Tendenzen festgestellt werden. Steigende Seitenkettendichten (niedriges Molverhältnis von MAA zu PEG-MA) als auch zunehmende Seitenkettenlängen wirken sich positiv auf die Löslichkeit aus und erhöhen somit den cloud point der Polycarboxylate. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die LCST der Copolymere bei steigendem pH-Wert zunimmt. Bei den Homopolymeren dagegen war der Einfluss des pH-Werts auf die Löslichkeit vergleichsweise gering.

2.2 Struktur-/Wirkbeziehung

2.2.1 Wechselwirkung von Polymeren mit Zement in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung

Viele Studien beschäftigten sich bereits mit dem Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und der resultierenden Wechselwirkung mit Zement. Diese Verknüpfung von Molekülarchitektur und Wirkung ermöglicht es Polymere gezielt zu synthetisieren, um verschiedenste Anforderungen und Bedürfnisse zu erfüllen. Dabei spielen vor allem folgende Faktoren eine Rolle:

- Seitenketten- und Hauptkettenlänge
- Seitenkettendichte bzw. Ladungsdichte
- Art der Ankergruppen
- Molekulargewicht
- Adsorptionskonformation

Betrachtet man nur die Seitenkettenlängen verschiedener Fließmittel, steigt bei gleicher Zusammensetzung, Dosierung und Seitenkettendichte die Fließfähigkeit der Zementschlämme mit zunehmender Anzahl an EO-Einheiten [56]. Dabei adsorbieren Polymere mit kurzen

Seitenketten zwar bevorzugt, zeigen aber in ihrer Wirkung gegenüber Polymeren mit langen Seitenketten eine geringere Effektivität [36]. Dementsprechend verhalten sich Polymere, die kurze Seitenketten besitzen, ähnlich wie Polykondensate. Durch ihre hohe anionische Ladung ist ihre Fließwirkung hauptsächlich auf einen elektrostatischen Dispergiereffekt zurückzuführen. Bei steigender Seitenkettenlänge hingegen tritt dieser Effekt zu Gunsten eines sterischen Effekts in den Hintergrund [57]. Beim Vergleich von Polycarboxylaten mit unterschiedlich langen Hauptketten zeigt sich, dass kurze Polymere oftmals eine bessere Fließwirkung erzielen als Polymere mit einer langen Hauptkette [25, 58, 59]. Allerdings ist dieser Zusammenhang nicht allgemein gültig, da ebenfalls Untersuchungen existieren, die nur einen geringen Einfluss des Molekulargewichts bzw. der Hauptkettenlänge auf die Fließfähigkeit des Zements zeigen [60]. Bei bestimmten Seitenkettenlängen konnte zudem eine höhere Effektivität von langkettigen Polymeren festgestellt werden [61].

Auch die Anzahl der Ladungsträger innerhalb eines Polymers beeinflusst die Wechselwirkung zwischen Fließmittel und Zement. Je höher die Ladungsdichte bzw. je niedriger die Seitenkettendichte eines Fließmittels ist, desto höher ist dessen Effektivität bezüglich der Dosierung. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Adsorptionsmenge wider, die mit zunehmender Anzahl an Ladungsträgern steigt [60].

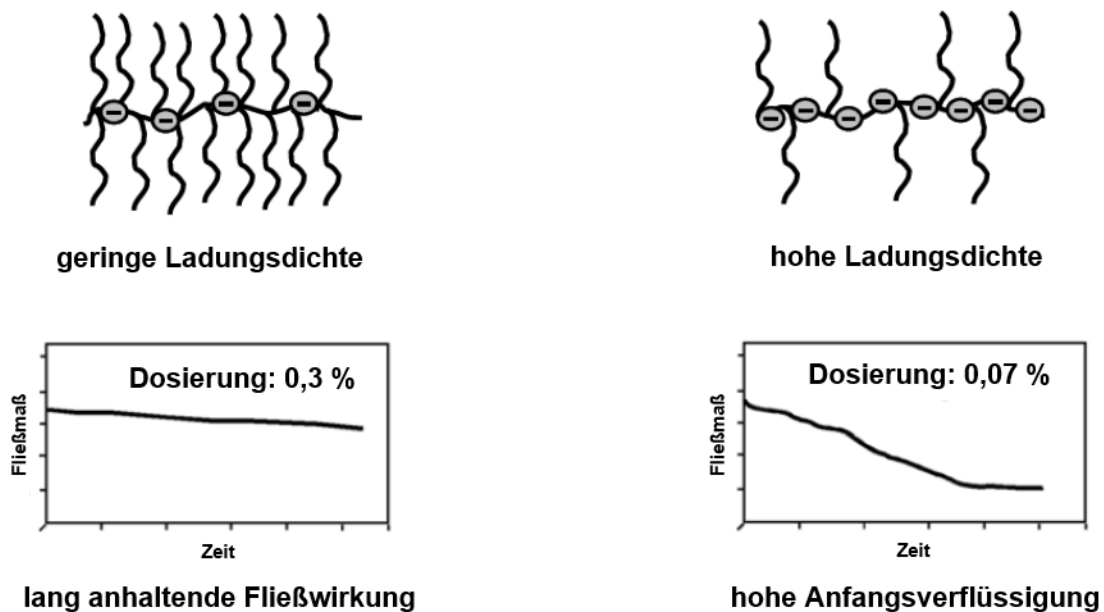


Abbildung 15: Zusammenhang zwischen Ladungs- bzw. Seitenkettendichte und dem Fließverhalten von PCEs [3].

Da Fließmittel mit niedriger Ladungsdichte eine geringere Affinität besitzen auf Zementpartikeln zu adsorbieren, führt dies zu einer langsameren Physisorption. Dadurch bleibt eine gewisse Anzahl von Fließmittelmolekülen in der Porenlösung, die somit für eine spätere Adsorption an neu gebildeten Hydratphasen zur Verfügung stehen. Dieser „Depot-Effekt“ bewirkt eine langanhaltende Fließwirkung (vgl. **Abbildung 15**) und ist vor allem beim Einsatz von Transportbeton erwünscht [62]. Nicht nur die Anzahl an Ladungsträgern innerhalb eines Polymers ist ausschlaggebend für die Adsorption, auch die Art der anionischen funktionellen Gruppen beeinflusst die Wechselwirkung mit der Zementkornoberfläche. Häufig verwendete Ankergruppen sind Sulfonate (z.B. in Polykondensaten, wie Naphthalin-Sulfonsäure-Formaldehydharz), Carboxylate und Phosphonate. Letztere besitzen dabei die größte Affinität zu den positiv geladenen Oberflächenbereichen, wohingegen Sulfonate zu den schwächeren Ankergruppen gehören. Da die Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikeloberfläche hauptsächlich über Ca^{2+} -Ionen stattfindet, ist die Stärke der Ankergruppen vor allem von der Stabilität des Ca^{2+} -Fließmittel-Komplexes abhängig [63, 64].

Je nach Art und Anzahl der Ankergruppen bzw. Länge und Dichte der Seitenketten, kann die Adsorption auf unterschiedliche Weise erfolgen. Dies führt dazu, dass die Polymere verschiedene Strukturen auf der Zementkornoberfläche ausbilden, wobei man zwischen drei Adsorptionskonformationen unterscheidet. Besetzen nahezu alle negativ geladenen Gruppen des Polymers die Partikeloberfläche, spricht man von einem „train“-Modus. Bei einer hohen Seitenkettendichte ist diese Anordnung jedoch aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Die Adsorption solcher Polymere erfolgt nur partiell und wird entweder als „loop“- oder „tail“-Konformation bezeichnet (siehe **Abbildung 16**).

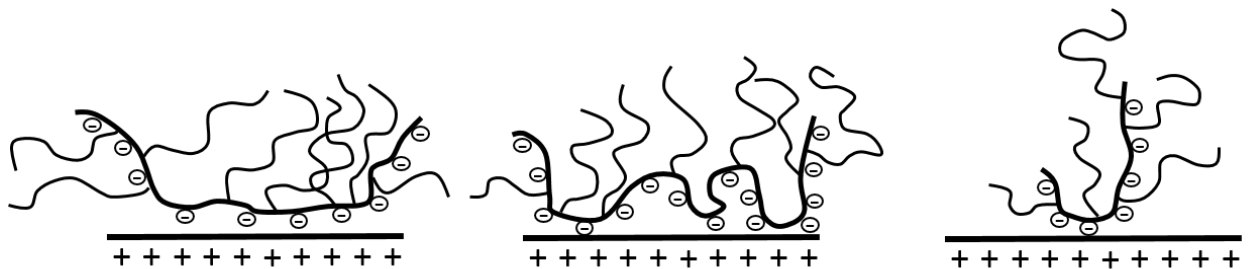


Abbildung 16: Darstellung möglicher Adsorptionskonformationen von Polycarboxylaten: „train“ (links), „loop“ (mitte) und „tail“ (rechts) [61].

Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Struktur der Polymere nicht nur die Konformation beeinflusst, sondern ebenfalls den Bedeckungsgrad. Die größte Fläche auf der Zementkornoberfläche nehmen dementsprechend Moleküle ein, die im „train“- oder „loop“-Modus adsorbieren, wohingegen Moleküle in „tail“-Konformation nur einen geringen Teil der Partikel bedecken können [65-67].

Des Weiteren nimmt auch das Molekulargewicht der Polycarboxylate Einfluss auf die Wirkung im Zement. So weisen höhermolekulare Polymere gegenüber niedermolekularen Polymeren bei geringen Konzentrationen eine bevorzugte Adsorption auf. Dies konnte sowohl bei unterschiedlichen Polymerproben nachgewiesen werden als auch innerhalb einer Polymerprobe durch Analyse der Molekulargewichtsverteilung vor und nach der Adsorption [68]. Diese Beobachtung ist auf thermodynamische Effekte zurückzuführen, da die Adsorption von kleineren Molekülen zu einem stärkeren Entropieverlust führt und somit benachteiligt ist [69].

2.2.2 Analyse der Mikrostruktur mittels Kernresonanzspektroskopie

Wie im vorhergehenden Kapitel verdeutlicht, wurden bereits viele Ergebnisse zur Molekülarchitektur von Fließmitteln publiziert. Dabei wurde vor allem die Makrostruktur der Polymere untersucht. Mikrostrukturelle Eigenschaften wie z.B. die Taktizität oder die Anordnung der Seitenketten entlang der Hauptkette wurden aber oftmals nicht berücksichtigt. Dies liegt an der Komplexität einer solchen Analyse bzw. an der Limitierung der Analysemöglichkeiten. Eine geeignete Methode, um die Struktur von Polymeren aufzuklären stellt die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) dar.

Theoretische Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Jeder Atomkern besitzt eine Kernspinquantenzahl oder vereinfacht einen Kernspin I , der größer oder gleich Null ist und ein Vielfaches von $\frac{1}{2}$ darstellt. Spektroskopisch detektierbar und somit interessant sind nur Kerne mit einem Kernspin von $I \neq 0$. Zu diesen Kernen gehören u.a. die Isotope ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si und ^{31}P , die alle einen Spin von $\frac{1}{2}$ besitzen. Jeder dieser Kerne weist einen Eigendrehimpuls P auf. Durch die Rotation des Kernspins entsteht ein magnetischer Dipol bzw. ein magnetisches Moment μ , das in direkter Proportionalität zum Drehimpuls steht (vgl.

Formel 2). Das gyromagnetische Verhältnis γ stellt dabei die Proportionalitätskonstante dar, die für jedes Isotop charakteristisch ist [70, 71].

$$\mu = \gamma P$$

Formel 2: Zusammenhang zwischen Eigendrehimpuls eines Kerns und dem magnetischen Moment.

Der Kernspin I kann mehrere Orientierungen m (= Quantenzahl) annehmen. Die Anzahl der erlaubten Zustände entspricht $m = 2I + 1$. Bei den oben genannten Isotopen, die einen Spin von $I = \frac{1}{2}$ besitzen, sind entsprechend zwei Zustände erlaubt ($+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$), die energetisch entartet sind. Wird der Kern nun in ein Magnetfeld B_0 gebracht, wird die Entartung aufgehoben. Wie in **Abbildung 17** dargestellt wird, ist die Energieaufspaltung dabei abhängig von der Stärke des Magnetfeldes.

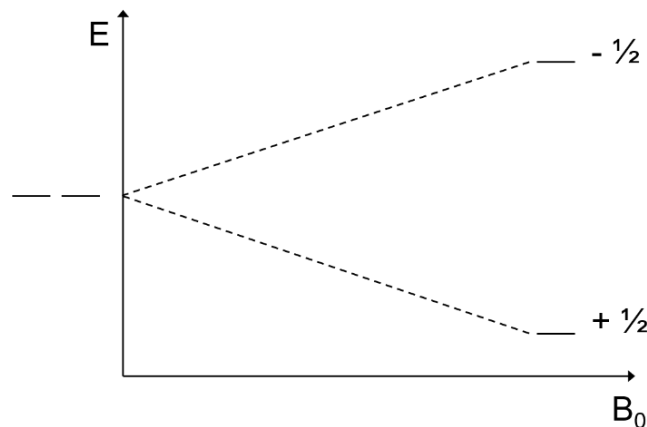


Abbildung 17: Aufspaltung der Energieniveaus in Abhängigkeit der Stärke des Magnetfeldes B_0 (nach [70]).

Die Proportionalität zum Magnetfeld ist wiederum abhängig von der Proportionalitätskonstante γ . Das heißt, je größer γ ist, desto höher ist die Empfindlichkeit des Kerns für die spektroskopische Untersuchung. Durch das äußere Magnetfeld präzedieren/kreisen die Kerne mit der sogenannten *Lamor-Frequenz* um die z-Achse, die der Richtung des Magnetfeldes entspricht (vgl. **Abbildung 18**).

Die Besetzung der Energieniveaus erfolgt nach der *Boltzmann*-Verteilung, wobei ein geringer Überschuss im energieärmeren Zustand vorherrscht. Durch Einstrahlung von elektromagnetischen Wellen können Übergänge in den energiereichen Zustand erzeugt werden, was letztendlich als Signal wiedergegeben wird. Der Übergang ist jedoch nur möglich, wenn die sogenannte Resonanzbedingung erfüllt ist, bei der die Frequenz der eingestrahlten elektromagnetischen Welle ν_1 der *Lamor*-Frequenz ν_L entsprechen muss [71].

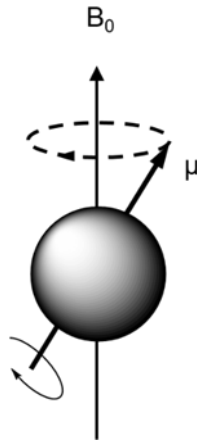


Abbildung 18: Präzedierender Kern im magnetischen Feld B_0 (nach [71]).

Die Frequenz zur Anregung ist dabei nicht nur von der Art des Isotops abhängig, sondern ebenfalls von der elektronischen bzw. chemischen Umgebung des Kerns, die z.B. durch induktive oder mesomere Effekte beeinflusst wird. Dabei spielt vor allem eine Rolle, wie stark die zu messenden Kerne von Elektronen bzw. anderen Kernen abgeschirmt werden. Generell gilt, je stärker ein Kern abgeschirmt wird, desto geringer ist die jeweilige Resonanzfrequenz. Alkylgruppen, die einen positiven induktiven Effekt auf benachbarte Kerne ausüben, zählen zu den Elektronen donierenden Gruppen. Diese führen in der Umgebung des zu messenden Kerns zu einer Abschirmung und somit zu niedrigeren Resonanzfrequenzen, wohingegen stark elektronenziehende Gruppen (z.B. Ether-, Säuregruppen etc.) zu einer Entschirmung der Kerne beitragen und somit zu hohen Resonanzfrequenzen führen [72]. Die Darstellung der Signale erfolgt dann in einem Spektrum an Hand eines relativen Maßstabs, wobei für die sogenannte chemische Verschiebung die Größe δ verwendet wird. Diese beinhaltet die Differenz $\Delta \nu$ zwischen den Frequenzen der Resonanzsignale der Probe und der Frequenz einer Referenzsubstanz, die vor jeder Messung zugegeben wird (vgl. **Formel 3**).

$$\delta_{\text{Substanz}} [\text{ppm}] = \frac{\Delta\nu [\text{Hz}]}{\nu_{\text{Referenz}} [\text{MHz}]}$$

Formel 3: Definition der chemischen Verschiebung δ .

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in parts per million (ppm), wobei im NMR-Spektrum das Signal von schwach abgeschirmten Kernen dann bei hohen ppm-Werten (= Tieffeld), das von stark abgeschirmten Kernen bei niedrigen ppm-Werten (= Hochfeld) widergegeben wird [70].

Analyse der Mikrostruktur mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie

Die Analyse mit Hilfe der ^1H NMR-Spektroskopie ist bei Polymeren nur sehr eingeschränkt möglich, vor allem im Hinblick auf die Mikrostruktur. Dies liegt zum einen an der komplexen Auswertung der Spektren auf Grund von Spin-Spin-Kopplungen und dadurch entstehenden Multiplizitäten als auch an Informationen, die durch häufig auftretende Signalüberlappungen verloren gehen und somit oftmals nur zu einer ungenauen Analyse führen.

Eine Alternative dazu bietet die ^{13}C NMR-Spektroskopie. Die Häufigkeit der ^{13}C -Atome ist im Vergleich zur Häufigkeit der ^1H -Atome nahezu 100 Mal geringer (1,11 % zu 99,98 %). Dadurch ergeben sich für ^{13}C -Atome keine homonuklearen ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen, wodurch die Auswertung der Spektren vereinfacht wird. Hinzu kommt, dass bei der ^{13}C NMR-Spektroskopie meist eine ^1H -Breitband-Entkopplung durchgeführt wird, indem zusätzlich zur Resonanzfrequenz der ^{13}C -Atome die Protonen-Resonanzfrequenz eingestrahlt wird. Dadurch wird eine Signalaufspaltung auf Grund von ^1H - ^{13}C -Kopplungen vermieden und jedes Kohlenstoffatom-Signal nur als Singulett dargestellt.

Zwar ist durch das geringe Vorkommen der ^{13}C -Atome die Sensitivität der Messung im Vergleich zur ^1H NMR-Spektroskopie eingeschränkt, dies kann aber durch längere Messzeiten ausgeglichen werden. Nachteilig wirkt sich dagegen die geringe Empfindlichkeit der ^{13}C -Atome auf die Intensität der Signale aus. Insbesondere die Signale von quartären Kohlenstoffatomen, wie z.B. in Carbonsäure- oder Ester-Gruppen, die für die Auswertung von Polycarboxylaten von

großer Bedeutung sind, weisen eine geringe Intensität auf. Dagegen werden Signale von ^{13}C -Kernen, die an ^1H -Atome gebunden sind, durch den bei einer ^1H -Entkopplung auftretenden *Kern-Overhauser* Effekt verstärkt. Da bei diesem Effekt nicht alle Intensitäten der Kohlenstoffatome proportional erhöht werden, ist es nicht möglich durch Integration der Signale quantitative Aussagen zu treffen, wie z.B. bei der Auswertung von ^1H NMR-Spektren [71].

Trotz dieser Einschränkungen stellt die ^{13}C NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode dar, um die Mikrostruktur von Polymeren zu bestimmen. *Halverson et al.* identifizierten an Hand dieser Messmethode die Sequenzen von Carboxylat-Gruppen in hydrolysiertem Polyacrylamid und konnten somit zeigen, dass je nach Hydrolysebedingung entweder Blöcke oder eine zufällige Verteilung von Carboxylat-Gruppen entlang der Hauptkette entstehen [73]. Für die Analyse der Sequenzen werden je nach Auflösung der Spektren unterschiedlich große Einheiten von Monomeren innerhalb der Polymerkette betrachtet. Bei Sequenzen von drei Monomeren spricht man von sogenannten Triaden. Je nach chemischer Umgebung des zentralen Monomers innerhalb der Triade, werden unterschiedliche Verschiebungen für diese Sequenzen im ^{13}C NMR-Spektrum beobachtet. Entsprechend der Intensität der jeweiligen Triade können somit Aussagen über die Häufigkeit der vorkommenden Sequenzen und somit über die Verteilung von funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette getroffen werden. Da es sich bei den Signalen der Triaden um die gleiche funktionelle Gruppe handelt, die nur auf Grund unterschiedlicher Nachbarn aufgespalten ist, ist hier eine quantitative Bestimmung möglich.

Bei einem typischen Polycarboxylat, polymerisiert aus Methacrylsäure (A) und Polyethylenglykolmethacrylat (E), können folgende Triaden auftreten: AAA, AAE (entspricht EAA), EAE, EEE, AEE (entspricht EEA) und AEA. Dabei spiegeln alle Sequenzen, die Methacrylsäure im Zentrum der Triade beinhalten, das Signal der Carboxylat-Gruppe von 183-189 ppm wider (vgl. **Abbildung 19**, links).

Befinden sich in der Umgebung einer Carboxylatgruppe andere Carboxylatgruppen (entsprechend Sequenz AAA), weist das ^{13}C -Atom des zentralen Monomers eine geringere Elektronendichte auf, wodurch das Signal der entsprechenden Triade tieffeldverschoben wird. Je weniger Säuregruppen sich in unmittelbarer Nachbarschaft zum zentralen Monomer befinden, desto höher ist die Elektronendichte des ^{13}C -Atoms, wodurch die Tieffeldverschiebung abnimmt.

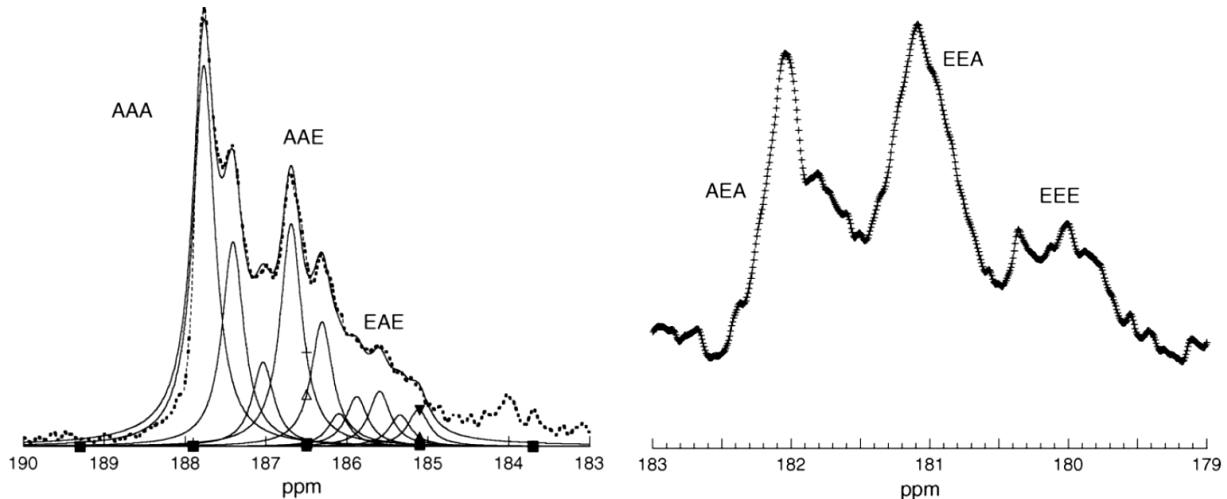


Abbildung 19: ^{13}C NMR-Signale von Carboxylat-Gruppen (links) und Ester-Gruppen (rechts) mit Zuordnung von Triaden, wobei A für die Säure-Gruppe und E für die Ester-Gruppe steht, aufgenommen bei $\text{pH} = 8$ [13].

Die Sequenzen mit zentralem PEG-MA weisen die für Ester-Gruppen typischen chemischen Verschiebungen von 179-182 ppm auf (vgl. **Abbildung 19**, rechts). Auch hier ist die Verschiebung der Triaden abhängig von der Anzahl an benachbarten Carboxylatgruppen. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Aspekt ist der pH-Wert der zu messenden Substanz. Dabei ist zu beachten, dass vor allem die chemische Verschiebung der Säuregruppen pH-abhängig ist und mit zunehmender Deprotonierung bzw. zunehmendem pH-Wert eine Tieffeldverschiebung der Signale stattfindet. Die chemischen Verschiebungen der Ester-Gruppen dagegen sind pH-unabhängig [13].

Um überlagerte Signale zu entfalten und somit eine detailliertere qualitative Analyse durchführen zu können, kann eine Dekonvolution mit Hilfe von Lorentz-Profilfunktionen durchgeführt werden [13]. Über das Verhältnis der Intensität einer Triade zur Intensität aller Triaden kann dann der Anteil an der jeweiligen Sequenz im Polymer berechnet werden. Je nach Auflösung der Spektren können nicht nur Triaden sondern auch Tetraden, Pentaden etc. analysiert werden.

2.2.3 Struktur-/Wirkbeziehung in Abhängigkeit von der Mikrostruktur

Einen Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur von Polymeren und ihren Eigenschaften konnten *Rozzoni* und *Bellotto* an Hand zweier über Copolymerisation hergestellter MPEG-Polycarboxylate zeigen, die sich nur geringfügig in ihrer Struktur unterscheiden [14]. Während die Seitenketten des einen Polymers (Polymer A) ausschließlich EO-Einheiten und als Endgruppe eine Methoxygruppe aufweisen, besitzen die Seitenketten des anderen Polymers (Polymer B) sowohl PO- als auch EO-Einheiten und eine Hydroxygruppe am Kettenende. Durch ^{13}C NMR-Messungen wurde deutlich, dass sich die Unterschiede in der Terminierung und in den Wiederholungseinheiten innerhalb der Seitenkette auf die Taktizität der Polymere auswirken.

Generell lassen sich bei der Betrachtung von Triaden eines Polycarboxylats drei Fälle bezüglich der Taktizität unterscheiden (vgl. **Abbildung 20**). Besitzt die Methylgruppe des zentralen Monomers die gleiche Konfiguration wie die benachbarten Methylgruppen, wird von einer isotaktischen Triade gesprochen. Weisen die benachbarten Methylgruppen die entgegengesetzte Konfiguration der zentralen Methylgruppe auf, handelt es sich um eine syndiotaktische Triade. Als heterotaktische Triade bezeichnet man eine Sequenz, bei der die Konfigurationen der benachbarten Methylgruppen entgegengesetzt sind.

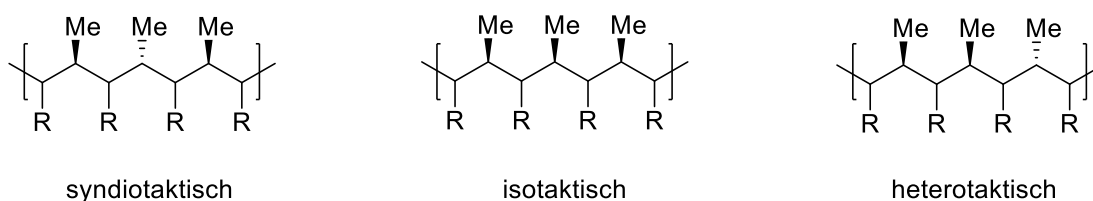


Abbildung 20: Mögliche Taktizitäten von Triaden innerhalb eines Polycarboxylats, wobei zur Vereinfachung die Säure- bzw. Estergruppen einheitlich als R dargestellt wurden.

Um die Taktizität der Sequenzen zu bestimmen, wurde das Signal des quartären Kohlenstoffatoms innerhalb der Hauptkette mittels Spektrenentfaltung (Dekonvolution) analysiert. Dabei zeigte sich, dass Polymer B (EO-/PO-Einheiten, OH-terminiert) einen wesentlich höheren Anteil an syndiotaktischen Bereichen enthält als Polymer A (74 % zu 59 %). Dementsprechend besitzt Polymer B einen ebenfalls geringeren Anteil an iso- bzw.

heterotaktischen Bereichen als Polymer A. Bezüglich der Sequenzen, d.h. der Verteilung der Monomere innerhalb der Polycarboxylate, konnten dagegen keine wesentlichen Unterschiede beobachtet werden. Die Analyse des Signals der Säuregruppen ergab, dass sowohl Polymer A als auch Polymer B einen Anteil von über 50 % an sich wiederholenden Säuregruppen (Sequenz AAA) besitzen. Da aus der Publikation nicht eindeutig hervorgeht, welches Monomerverhältnis bei der Synthese eingesetzt wurde, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob es sich entsprechend der ermittelten Sequenzen um eine statistische bzw. gradientenartige Anordnung der Seitenketten innerhalb des Polymers handelt.

Die Unterschiede in der Taktizität spiegeln sich unter anderem im Lösungsverhalten der Polymere bzw. in unterschiedlichen LCSTs in Anwesenheit von Sulfat-Ionen wider. Bei pH-Werten unterhalb von 6,6 zeigen zwar beide Polymere bereits bei Raumtemperatur eine Trübung. Bei höheren pH-Werten weist jedoch das Polymer mit einem höheren Anteil an syndiotaktischen Bereichen (Polymer B) stets niedrigere LCSTs auf. Bei einem pH-Wert von 12 wurde dabei der größte Unterschied beobachtet. Während Polymer B eine LCST von 69 – 70°C aufweist, konnte diese bei Polymer A erst ab einer Temperatur von 86°C beobachtet werden.

Pourchet et al. untersuchten die Auswirkung unterschiedlicher Mikrostrukturen von MPEG-Polycarboxylaten auf die Sulfatbeständigkeit. Dazu wurden zwei Polymere an Hand zwei verschiedener Methoden synthetisiert, die laut Autoren je nach Synthesart zu Polymeren mit unterschiedlicher Seitenkettenverteilung führen. Für eine statistische Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette wurde eine freie radikalische Copolymerisation durchgeführt, bei der alle Monomere im Reaktionsgefäß vorgelegt wurden. Außerdem wurde über kontrollierte RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) Polymerisation ein Fließmittel mit einer Gradientenverteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette hergestellt. Es zeigte sich, dass Polymere mit Gradientenstruktur stärker adsorbieren, vor allem in Gegenwart von Sulfationen [15]. Die Angaben zur Mikrostruktur basierten dabei aber lediglich auf Annahmen bzw. Simulationen und wurden nicht mit analytischen Methoden, wie z.B. ^{13}C NMR-Spektroskopie überprüft.

Auch *Zouaoui* verglich in ihrer Arbeit zwei Polymere, die über unterschiedliche Synthesewege hergestellt wurden [74]. Ein Fließmittel wurde dabei über Pfropfung synthetisiert, das andere über radikalische Copolymerisation, wobei wie bei *Pourchet* ebenfalls alle Edukte vorgelegt

wurden. Beide Moleküle wiesen eine Seitenkettenlänge von 17 EO-Einheiten und einen Veresterungsgrad von 25 % auf und hatten somit die gleiche chemische Zusammensetzung. Der Fokus dieser Arbeit lag vor allem auf der Untersuchung der unterschiedlichen Wechselwirkung mit Anhydrit. Es zeigte sich, dass das copolymerisierte Fließmittel eine deutlich bessere Verflüssigungswirkung aufwies als das entsprechende gegraftete Polymer. Die mikrostrukturellen Eigenschaften dieser Polymere wurden allerdings nicht näher betrachtet.

2.3 Synthesemethoden von Methacrylsäure basierten Polycarboxylaten

Polycarboxylate, die auf Methacrylsäure basieren, können mit Hilfe zweier unterschiedlicher Methoden hergestellt werden. Diese werden im Folgenden näher beschrieben.

2.3.1 Freie radikalische Copolymerisation

Bei der radikalischen Copolymerisation von PCEs der ersten Generation werden als Monomere meist ungesättigte Carbonsäuren und ungesättigte Carbonsäureester eingesetzt. Die Carbonsäure fungiert dabei als Ladungsträger, der Carbonsäureester enthält die Seitenkette.

Die Polymerisation wird durch den thermisch induzierten Zerfall des Initiators gestartet. Das entstandene Radikal greift die Doppelbindung eines Monomers an, wodurch ein um eine Einheit vergrößertes Radikal gebildet wird. Durch Anlagerung weiterer Monomere wächst die Polymerkette, bis die Polymerisation durch das Aufeinandertreffen zweier Radikale abgebrochen wird (vgl. **Abbildung 21**). Die Terminierung kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bei der Kombination zweier Radikale findet eine Addition beider Moleküle statt. Bei der Disproportionierung dagegen entstehen zwei Polymere, von denen eines durch Abgabe eines Protons eine Doppelbindung bildet, das andere durch Protonenaufnahme nur gesättigte Kohlenstoffbindungen aufweist [75].

Wie bereits die unterschiedlichen Reaktionen des Kettenabbruchs zeigen, besitzen Polymere, die über eine freie radikalische Copolymerisation synthetisiert wurden, meist kein einheitliches Molekulargewicht bzw. keine einheitliche Hauptkettenlänge. Vielmehr besitzen diese Polymere eine breite Molekulargewichtsverteilung, die mit Hilfe des sogenannten Polydispersitätsindex (PDI) beschrieben wird.

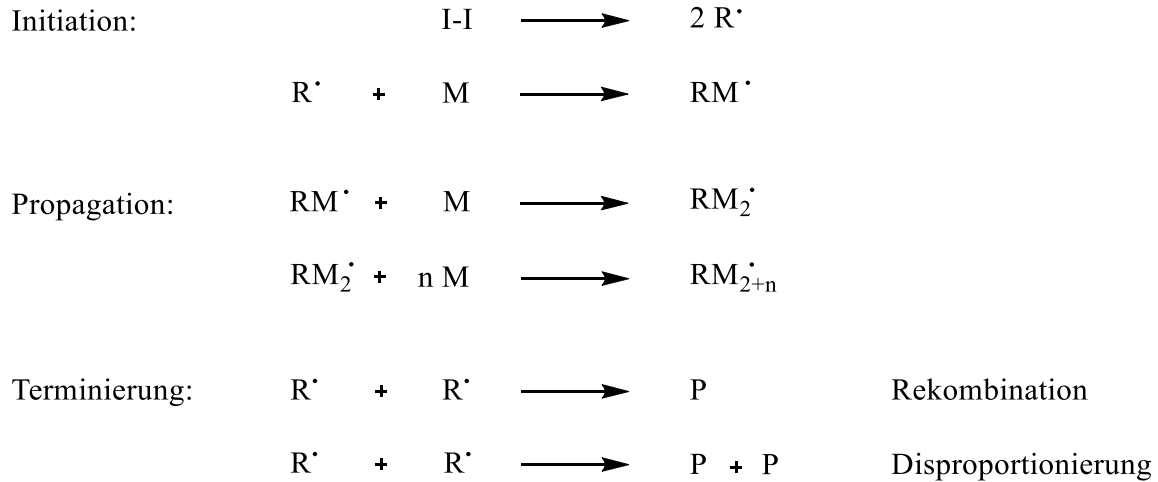


Abbildung 21: Reaktionsschema der freien radikalischen Polymerisation (nach [76]).

Allerdings hängt die Größe der Moleküle nicht ausschließlich von der Art der Terminierung ab, sondern auch von den Reaktionsbedingungen wie z.B. Monomer- und Initiatorkonzentration, Temperatur, Viskosität und Art der Syntheseapparatur. Zudem können Kettenregler, wie z.B. Thiole, eingesetzt werden, um die Molekülgröße zu kontrollieren [77, 78].

Die Vorgehensweise bei der Synthese kann bezüglich der Zugabe der Monomere variieren. Eine Möglichkeit dabei ist, alle Monomere vorzulegen, wobei der Initiator sukzessive zugegeben wird [15, 19, 59]. Bei einer anderen Methode werden sowohl Comonomere als auch der Radikalstarter kontinuierlich über eine gewisse Zeit dem Reaktionsgefäß zugeführt [79]. Unterschiede bei den Endprodukten der jeweiligen Methode sind vor allem in Bezug auf die Molekulargewichtsverteilung zu beobachten. Durch die Zugabe aller Monomere vor dem Start der Polymerisation werden PCEs mit einer sehr breiten Molekulargewichtsverteilung erzeugt, was sich in einem PDI von weit über 2,0 widerspiegelt. Für eine strukturelle Analyse sind diese Polymere aufgrund ihrer sehr inhomogenen Zusammensetzung ungeeignet, weshalb in dieser Arbeit die radikalische Copolymerisation ausschließlich durch kontinuierliche Zugabe der Reaktanden initiiert wurde.

Des Weiteren wird die Struktur der Polymere von der Reaktivität der Comonomere beeinflusst bzw. vom sogenannten Copolymerisationsparameter r . Dieser ist definiert als das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{12} , wobei eine davon die Reaktion von Radikal A

mit Monomer A beschreibt, die andere die Reaktion von Radikal A mit Monomer B (vgl. **Abbildung 22**). Die Reaktivität wird dabei unterschiedlich stark sowohl von der Polarität als auch von der Resonanzstabilisierung und den sterischen Effekten der Monomere beeinflusst (Resonanzstabilisierung > Polarität > sterische Hinderung) [75].

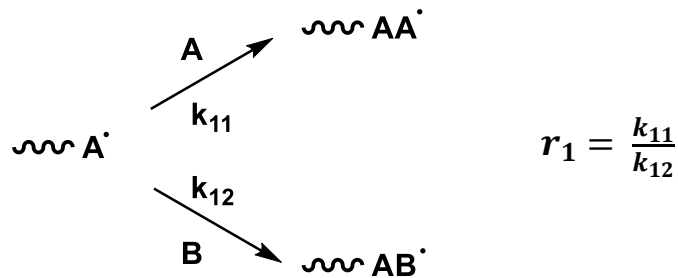


Abbildung 22: Definition des Copolymerisationsparameters r (nach [80]).

Je nach Reaktivität bzw. Größe des Parameters r (vgl. **Tabelle 4**) können Polymere mit einer blockartigen, alternierenden bzw. statistischen oder einer gradientenartigen Verteilung der Monomere entstehen (siehe **Abbildung 23**). Sind die Reaktivitäten beider Monomere nahe 1, reagiert jedes Molekül mit gleicher Präferenz mit sich selbst als auch mit dem Fremdmonomer. In diesem Fall entsteht ein Copolymer mit statistischer Verteilung (b). Weisen beide Monomere Reaktivitäten von weit über 1 auf, besitzen diese die Tendenz zu homopolymerisieren, was zu einer blockartigen Struktur führt (a).

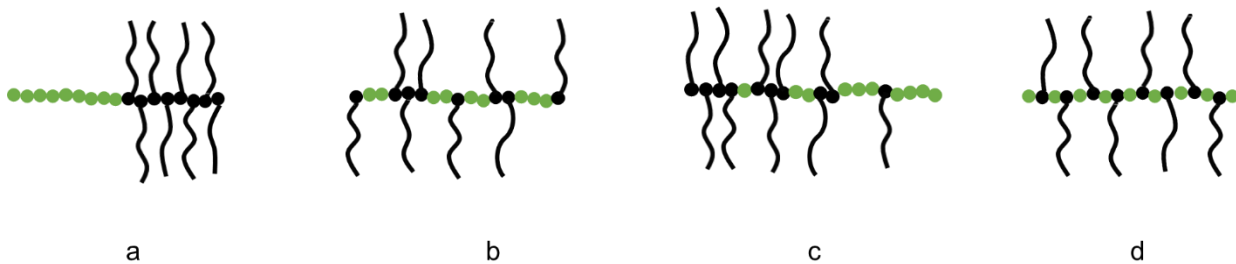


Abbildung 23: Mögliche Mikrostruktur von Polymeren: (a) blockartige Struktur, (b) statistische Verteilung, (c) Gradientenstruktur, und (d) alternierende Struktur (nach [50]).

Bei sehr niedrigen Reaktivitäten dagegen reagiert ein Monomer bevorzugt mit dem Fremdmonomer anstatt mit sich selbst, woraus eine alternierende Abfolge der Comonomere resultiert (c). Gradienten-Copolymere stellen eine Zwischenstufe von statistischer Verteilung und Blockstruktur dar. Diese Art von Polymer wird gebildet, wenn Monomer A zur Homopolymerisation neigt und Monomer B ebenfalls bevorzugt Monomer A anlagert, wobei die jeweiligen Tendenzen nicht zu stark ausgebildet sind [50, 75, 80].

Tabelle 4: Polymerstruktur in Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter (nach [75]).

Reaktivitäten	Erklärung	Polymerstruktur
$r_{1,2} \approx 1$	beide Monomere werden mit gleicher Wahrscheinlichkeit eingebaut	statistische Verteilung
$r_{1,2} \gg 1$	das gleiche Monomer wird bevorzugt angelagert (Homopolymerisation)	Blockstruktur
$r_{1,2} \ll 1$ bzw. $r_{1,2} \approx 0$	ausschließliche Anlagerung des anderen Monomers	alternierende Struktur
$r_1 > 1, r_2 < 1$	gleiches Monomer wird bevorzugt, aber nicht ausschließlich eingebaut; anderes Monomer wird bevorzugt, aber nicht ausschließlich angelagert	Gradientenstruktur

Für PEG-MA und MAA wurden die Copolymerisationsparameter in D₂O bereits von *Smith* und *Klier* bestimmt [81]. Die Polymerisation wurde dabei bei 60°C durchgeführt, wobei alle Monomere inklusive des Initiators vorgelegt wurden. Die Bestimmung der Reaktivitäten ergab Werte von $0,98 < r_1 < 1,18$ und $0,97 < r_2 < 1,25$, weshalb eine statistische Verteilung der Monomere innerhalb des Polymers angenommen wurde. Zudem wurde die gleiche Reaktion in einem 50 : 50 Gemisch aus Ethanol und D₂O durchgeführt. Dies führte zu Parametern, die wesentlich größer als 1 waren ($1,9 < r_1 < 2,1$ bzw. $3,3 < r_2 < 3,9$) und somit für eine blockartige Polymerstruktur sprechen. Die Unterschiede der Copolymerisationsparameter verdeutlichen die Bedeutung der Wahl des Lösungsmittels als auch den Einfluss von Polaritäten auf die Struktur des Polymers. Aus diesem Grund spielt auch der pH-Wert während der Synthese eine wichtige

Rolle. Wie aus früheren Arbeiten des Lehrstuhls für Bauchemie hervorgeht, wurde im Gegensatz zu *Smith* und *Klier* eine deutliche Präferenz für die Copolymerisation des Esters festgestellt [82]. Auch hier wurden alle Monomere vorgelegt, wobei die Reaktion jedoch bei einem pH-Wert von 9,2 durchgeführt wurde und damit das entscheidende Kriterium für die unterschiedliche Reaktivität darstellt.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Synthesemethode weicht sowohl bezüglich der Reaktionsbedingungen als auch der Durchführung von der von *Klier* und *Smith* verwendeten Methode ab. Zum einen erfolgte die Zugabe der Monomere kontinuierlich, was letztendlich eine Änderung des pH-Werts während der gesamten Synthese nach sich zieht. Zum anderen wurde die Polymerisation bei höheren Reaktionstemperaturen (85°C statt 60°C) durchgeführt. Beide Faktoren beeinflussen mit hoher Wahrscheinlichkeit die Löslichkeit und dementsprechend auch die Reaktivität der Monomere. Somit ist zu erwarten, dass die Copolymerisationsparameter und demzufolge auch die Polymerstruktur von den von *Smith* und *Klier* gefundenen Ergebnissen abweichen.

2.3.2 Veresterung/Grafting

Neben der radikalischen Copolymerisation können PCEs der 1. Generation auch über eine Kondensations- bzw. Veresterungsreaktion, dem sogenannten Grafting, hergestellt werden [83, 84]. Dabei wird eine Polycarbonsäure, die als Polymerrückgrat dient, mit PEO verestert, das die Seitenkette bildet (siehe **Abbildung 24**). Dieses sollte jedoch an nur einem Kettenende hydroxyterminiert sein, um Vernetzungen von mehreren Polymeren auszuschließen. Als Katalysatoren für die Veresterung werden sowohl Basen, wie z.B. LiOH, als auch Säuren wie z.B. H₂SO₄ eingesetzt. Die Reaktion erfolgt bei niedrigen Drücken bzw. im Vakuum und bei Temperaturen von weit über 100°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird währenddessen kontinuierlich über azeotrope Destillation entfernt. Die Veresterung der Säuregruppen erfolgt statistisch, wodurch die Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette regelmäßig ist [13].

Im Gegensatz zur radikalischen Copolymerisation wird die Reaktion in Substanz und somit ohne Verwendung von Lösungsmittel durchgeführt. Die Molekülgröße wird durch das Molekulargewicht der Haupt- und Seitenketten bestimmt. Folglich ist die Molekulargewichtsverteilung hauptsächlich von der Polydispersität der Ausgangsstoffe abhängig.

Bei hoher Reinheit der Edukte weisen alle Polymere die gleiche Kettenlänge auf, was zu sehr einheitlichen Molekülen und damit zu einer engen Molekulargewichtsverteilung des Produktes führt.

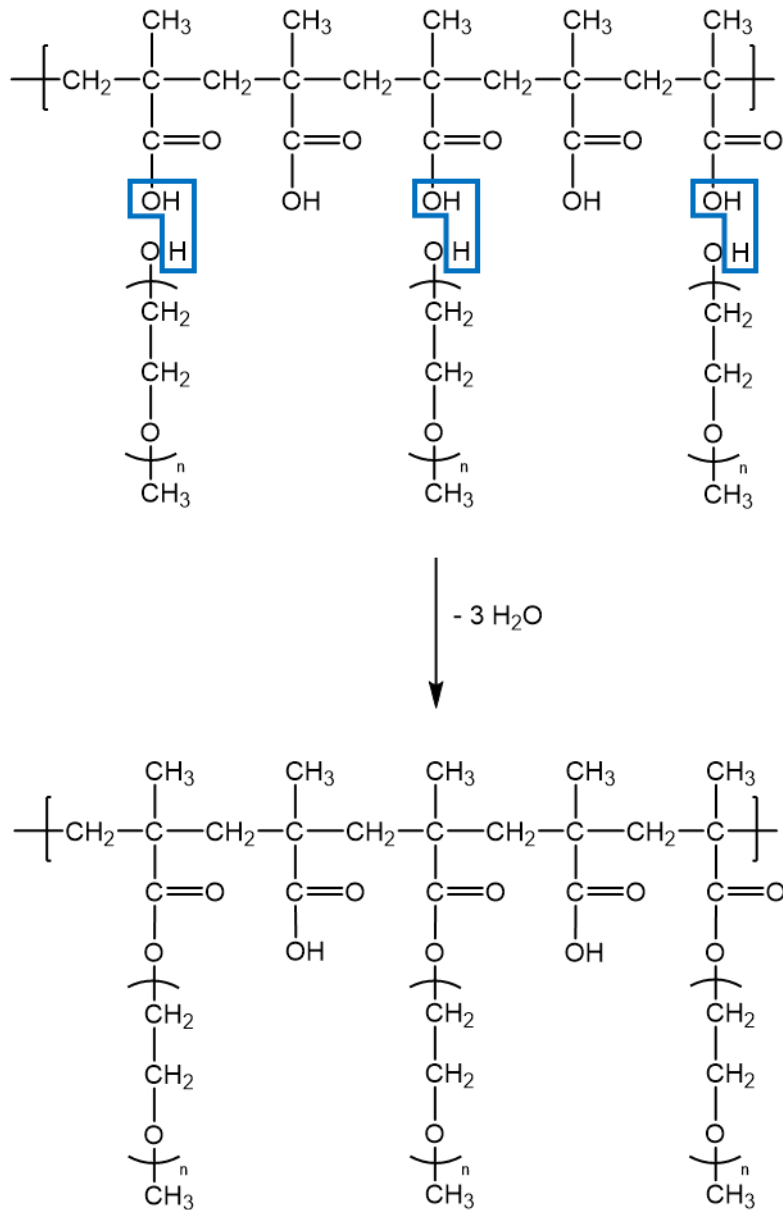


Abbildung 24: Reaktionsschema zur Veresterung von Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglykol.

3 Experimenteller Teil

3.1 Zementcharakterisierung

Für die Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen Polycarboxylaten und Zement wurde ein Portlandzement CEM I 52,5 N („Milke classic“, Heidelberg Zement, Deutschland) verwendet. Die Phasenzusammensetzung wurde mittels XRD (*Bruker axs D8 Advance*, Bruker, Karlsruhe/Deutschland) und anschließender *Rietveld* Verfeinerung quantifiziert [85] und ist in **Tabelle 5** dargestellt. Der Freikalkgehalt wurde nach der Methode von *Franke* bestimmt [86].

Tabelle 5: Phasenzusammensetzung des Zements CEM I 52,5 N (Heidelberg Zement), bestimmt über *Rietveld* Verfeinerung.

Mineralische Phase	Anteil [%]
C_3S_m	52,0
C_2S_m	27,6
C_3A_c	4,4
C_3A_o	3,6
C_4AF_o	4,3
Freikalk (Franke)	0,1
$CaSO_4$	2,1
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O^*$	0,7
$CaSO_4 \cdot 2 H_2O^*$	0,4
Calcit	3,3
Quartz	0,8
Arkanit	0,5
LOI	0,01

*bestimmt über Thermogravimetrie

Die oxidische Zusammensetzung wurde über Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (*Axios*, PANalytical GmbH, Kassel/Deutschland) analysiert und ist in **Tabelle 6** aufgelistet.

Die mittlere Korngröße (d_{50} -Wert) wurde mit Hilfe von Lasergranulometrie (*Cilas 1064*, Cilas, Orleans/Frankreich) ermittelt und beträgt 10,2 μm . Die über Heliumpyknometrie gemessene spezifische Oberfläche nach *Blaine* beträgt 3.316 cm^2/g .

Tabelle 6: Oxidische Zusammensetzung des Zements CEM I 52,5 N (Heidelberg Zement).

Oxide [M.-%]									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI	Summe
59,7	18,4	0,8	2,3	4,0	2,3	0,1	0,1	12,1	99,8

3.2 Polymerbehandlung und Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Feststoffgehalt

Der Feststoffgehalt der Polymerlösungen wurde mit einer Trocknungswaage (*Sartorius MA35*, Sartorius Group, Göttingen/Deutschland) bestimmt. Dazu wurden ca. 1,0 g der Lösung auf die Waage gegeben und für 15 min bei 90°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der zurückbleibende Feststoff stellt den Polymergehalt in der Lösung dar. Streng genommen trifft dies allerdings nur bei einem Reaktionsumsatz von 100 % zu, da nicht umgesetztes Polyethylenglykol bei diesen Temperaturen nicht verdampft und somit fälschlicherweise zum Polymerfeststoffgehalt beiträgt. Zur Vereinfachung wird dies im Folgenden nicht berücksichtigt und der bestimmte Feststoffgehalt als Polymergehalt angenommen.

3.2.2 Gefriertrocknung

Um für die in **3.2.4** beschriebenen kernresonanzspektroskopischen Messungen entsprechend hohe Polymerkonzentrationen in deuteriertem Lösungsmittel zu erhalten, wurden die

Polymerlösungen mit Hilfe einer Gefriertrocknungsanlage (*Christ alpha 1-4 LD plus*, Martin Christ Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Osterode am Harz/Deutschland) in Pulver überführt.

3.2.3 Gelpermeationschromatographie

Molekulargewichte (M_n , M_w), Polymerradien $R_{h(z)}$, Polydispersitätsindizes (PDI) und Umsätze der Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Dazu wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 10 g/L hergestellt und mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters (0,2 μm) filtriert. Die Messungen wurden mit Hilfe eines *Waters 2695 Separationsmoduls* (Waters, Eschborn/ Deutschland) durchgeführt, wobei die Trennung durch drei *UltrahydrogelTM* Säulen (120, 250, 500) und einer *UltrahydrogelTM* Vorsäule (Waters, Eschborn/Deutschland) erfolgte. Mit Hilfe eines Brechungsindexdetektors (*RI 2414*, Waters, Eschborn/Deutschland), eines dynamischen Lichtstredetektors (*QELS*, Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, CA/USA) und eines statischen Lichtstredetektors (3 Winkel, *mini Dawn*, Wyatt Technology Corp., Santa Barbara, CA/USA) wurden die Polymere charakterisiert. Für die Berechnung der Molekulargewichte wurde der dn/dc Wert von 0,135 mL/g verwendet, welcher dem Wert für Polyethylenoxid entspricht [87]. Als Laufmittel wurde eine 0,1 M NaNO_3 -Lösung verwendet, die mit 0,2 g/L NaN_3 versetzt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 12 eingestellt wurde. Die Flussrate während der Messung betrug 1,0 mL/min.

3.2.4 NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C NMR-Spektren wurden an einem *Bruker AV 500cryo* Spektrometer (Bruker, Karlsruhe/Deutschland) bei 500 MHz und 25°C aufgenommen. Bei jeder Messung wurden 512 Scans durchgeführt, wobei die Relaxationszeit 8 s betrug. Die Probenkonzentration entsprach 30 mg/mL in D_2O . Die chemische Verschiebung δ ist in [ppm] angegeben, wobei als Referenz das charakteristische Kohlenstoffsignal von PEO (69,5 ppm) diene. Um die Auflösung zu verbessern, wurden die FIDs zudem mit einer Exponentialfunktion apodisiert.

Die ^1H -NMR Spektren wurden an einem *Bruker AV 400* Spektrometer (Bruker, Karlsruhe/Deutschland) mit 16 Scans bei 400 MHz und 22°C aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde D_2O verwendet, welches gleichzeitig als interner Standard diene. Die chemische Verschiebung δ ist in [ppm] angegeben.

3.2.5 Anionische Ladungsmenge

Die spezifische anionische Ladungsmenge der Polymere wurde mit Hilfe eines *Particle Charge Detectors PCD 03 pH* (Mütek Analytic, Herrsching/Deutschland) bestimmt. Dazu wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 0,2 g/L hergestellt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Die Titration erfolgte gegen eine wässrige Lösung (0,162 g/L) an kationischem PolyDADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid). An Hand des Verbrauchs an PolyDADMAC wurde über **Formel 4** die anionische Ladungsmenge des Polycarboxylats berechnet.

$$\text{Ladungsmenge} \left[\frac{\text{eq}}{\text{g}} \right] = \frac{c_{\text{pDADMAC}} \left[\frac{\text{eq}}{\text{L}} \right] \cdot V_{\text{pDADMAC}} [\text{L}]}{m_{\text{PCE}} [\text{g}]}$$

Formel 4: Berechnung der anionischen Ladungsmenge eines Polycarboxylats.

3.2.6 Untere kritische Mischungstemperatur (LCST bzw. cloud point)

Für die Bestimmung der LCST wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. Dafür wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 10 g/L und einem pH-Wert von 2 hergestellt und in einem Wasserbad kontinuierlich erhitzt. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermometers überwacht und notiert, sobald eine Trübung der Lösung sichtbar wurde. Bei Versuchen bei einem pH-Wert von 7 konnte keine Trübung und somit keine LCST der Polymere festgestellt werden. Der untersuchte pH-Bereich von 2 ist natürlich nicht mit den Bedingungen eines zementären Systems vergleichbar. Da in der Zementporenlösung pH-Werte von > 12 erreicht werden, ist jedoch davon auszugehen, dass trotz hohem Ionengehalt hier kein cloud point zu beobachten wäre.

Für eine genauere Bestimmung wurde die Messung mit Hilfe eines Peltier Elements (*Varian Cary Single Cell Peltier Accessory*, Varian, Palo Alto, CA/USA), über UV-vis Spektroskopie (*Varian Cary 50 Scan*, Varian, Palo Alto, CA/USA) wiederholt. Dabei wurde die Transmission der Polymerlösung bei 500 nm und steigender Temperatur bestimmt, wobei bei jedem Messpunkt

die Temperatur für 3 min gehalten wurde. Die LCST entspricht dabei der Temperatur, bei der die Transmission der Probe bei 80 % liegt.

3.3 Synthesen

3.3.1 Radikalische Copolymerisation

In einem 500 mL Fünfhalskolben, der mit einem Rückflusskühler und einem KPG-Rührer ausgestattet ist, werden 50 mL Wasser vorgelegt. Dieses wird auf 85°C erhitzt und 20 min mit Stickstoff gespült. Es werden zwei Lösungen hergestellt. Lösung I enthält die Monomere Polyethylenglykoldimethacrylat (Clariant, Gendorf/Deutschland) und Methacrylsäure (Sigma Aldrich, Steinheim/Deutschland), Wasser und Mercaptopropionsäure (abcr, Karlsruhe/Deutschland) als Kettenregler. Lösung II enthält eine wässrige Lösung (80 mL) des Radikalstarters Natriumperoxodisulfat (Merck, Darmstadt/Deutschland), welche während der Synthese durchgehend im Eisbad gekühlt wird. Beide Lösungen werden gleichmäßig mit Hilfe von Schlauchpumpen (VWR, Radnor/USA) zudosiert, wobei die Zugabe der Monomere über vier Stunden erfolgt, die Zugabe des Initiators über fünf Stunden. Nach erfolgter Zugabe wird das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 85°C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Natronlauge (30 M.-%) neutralisiert. Die Polymerlösungen besitzen einen Feststoffgehalt von 30 M.-%, sind hellgelb und leicht viskos. Die Reaktionsgleichung der Copolymerisation ist in **Abbildung 25** dargestellt.

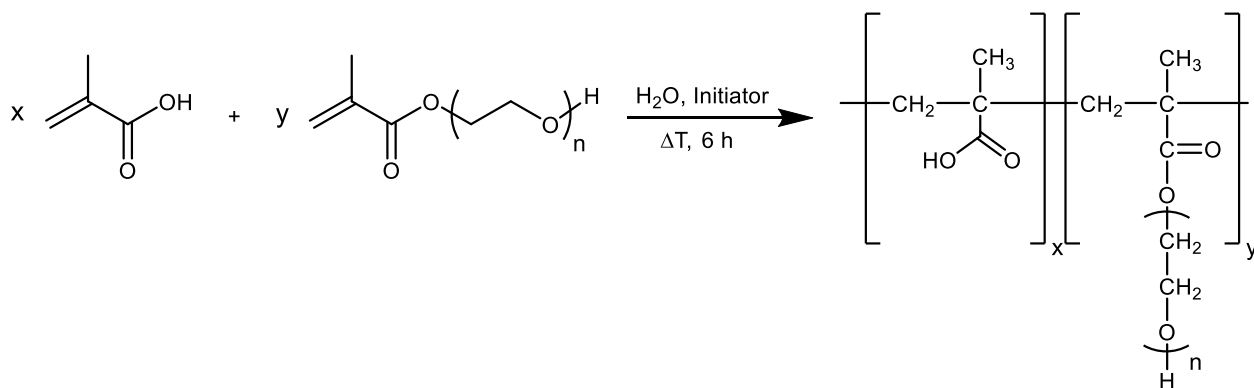


Abbildung 25: Radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure und Polyethylenglykoldimethacrylat.

3.3.2 Veresterung/Grafting

Polymethacrylsäure (Dow Chemical, Walsroden/Deutschland) und Methoxypolyethylenglykol (Clariant, Gendorf/Deutschland) werden mit ca. 50 mL Wasser in einem 250 mL Rundkolben eingewogen und bei 95°C gerührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Anschließend wird das Wasser mittels Vakuum (0,1 mbar) wieder entfernt und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Um die Veresterungs- bzw. Kondensationsreaktion zu starten, wird das Reaktionsgemisch auf 175°C erhitzt. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in **Abbildung 26** dargestellt. Nach beendeter Reaktion wird die Polymerschmelze abgekühlt, mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 30 M.-%, verdünnt und auf einen pH-Wert von ~ 7 eingestellt. Die erhaltene Polymerlösung ist leicht viskos und farblos.

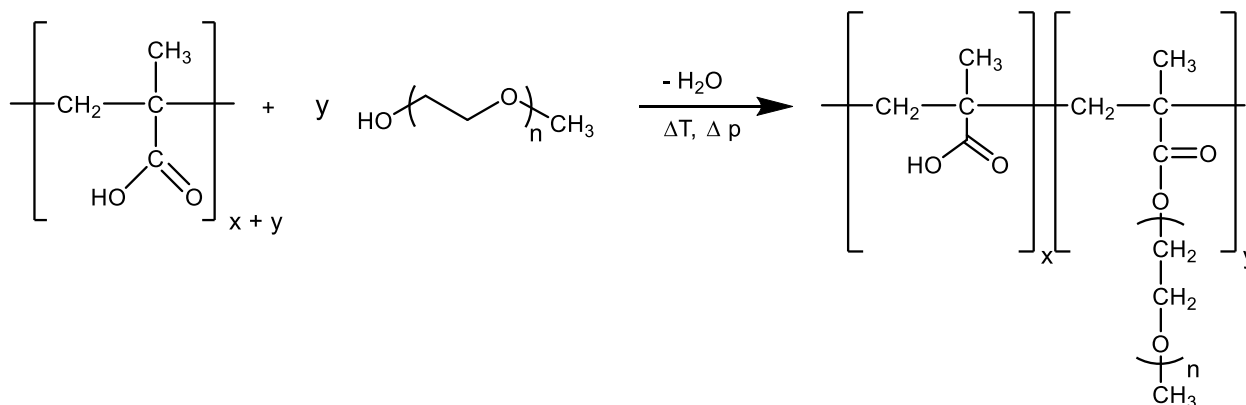


Abbildung 26: Reaktionsgleichung zur Veresterung von Polymethacrylsäure mit Methoxypolyethylenglykol.

3.3.3 Einwaagen und Stoffmengen für die Polycarboxylat Synthesen

Die eingesetzten Massen und Stoffmengen der Edukte für die graftedeten und copolymerisierten Polymere sind in **Tabelle 7** und **8** zusammengefasst. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden für die copolymerisierten PCEs je nach Seitenkettenlänge die Abkürzungen 23PCx bzw. 45PCx verwendet. x bezeichnet dabei das Verhältnis von MAA zu Seitenkette und ist somit ein Maß für die Seitenkettendichte. Die über Grafting hergestellten PCEs wurden zusätzlich mit einem „G“ gekennzeichnet (Bsp. G-45PC6).

Tabelle 7: Eingesetzte Massen und Stoffmengen der Edukte für die Copolymerisation und Pfropfung von PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO Einheiten.

Verhältnis -COOH zu SK	Copolymerisierte PCEs					Gepfropfte PCEs	
	MAA	PEG MA 1000	MPS	Wasser	NPS	PMAA	MPEG
0	-	35,0 g 18 mmol	0,35 g 3,3 mmol	40,0 g	0,30 g 1,3 mmol		
2	10,0 g 116 mmol	58,1 g 58 mmol	1,23 g 12 mmol	42,0 g	1,38 g 5,8 mmol	15,5 g 180 mmol	60,0 g 60 mmol
3	15,0 g 174 mmol	58,1 g 58 mmol	1,64 g 15 mmol	45,0 g	1,22 g 5,2 mmol	15,5 g 180 mmol	45,0 g 45 mmol
5	20,0 g 232 mmol	46,5 g 46 mmol	1,97 g 19 mmol	46,0 g	1,48 g 6,2 mmol	25,8 g 300 mmol	50,0 g 50 mmol
6	25,0 g 290 mmol	48,4 g 48 mmol	2,40 g 23 mmol	48,0 g	1,79 g 7,5 mmol	36,2 g 420 mmol	60,0 g 60 mmol
10	30,0 g 348 mmol	34,8 g 35 mmol	4,07 g 38 mmol	40,0 g	3,04 g 12,8 mmol	47,3 g 550 mmol	50,0 g 50 mmol

Tabelle 8: Eingesetzte Massen und Stoffmengen der Edukte für die Copolymerisation und Pfropfung von PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO Einheiten.

Verhältnis -COOH zu SK	Copolymerisierte PCEs					Gepfropfte PCEs	
	MAA	PEG MA 2000	MPS	Wasser	NPS	PMAA	MPEG
0	-	49,5 g 25 mmol	0,18 g 1,7 mmol	41,0 g	0,20 g 0,8 mmol		
1,5	3,0 g 35 mmol	46,5 g 23 mmol	0,41 g 4 mmol	30,0 g	0,46 g 1,9 mmol	4,3 g 50 mmol	40,0 g 20 mmol
3	6,0 g 70 mmol	46,5 g 23 mmol	0,66 g 6 mmol	32,0 g	0,74 g 3,1 mmol	8,6 g 100 mmol	50,0 g 25 mmol
5	10,0 g 116 mmol	46,5 g 23 mmol	0,99 g 9 mmol	34,0 g	1,11 g 4,6 mmol	15,5 g 180 mmol	60,0 g 30 mmol
6	8,0 g 93 mmol	31,0 g 15 mmol	0,77 g 7 mmol	24,0 g	0,86 g 3,6 mmol	12,1 g 140 mmol	40,0 g 20 mmol
8	10,0 g 116 mmol	29,04 g 14 mmol	1,39 g 13 mmol	24,0 g	1,04 g 1,1 mmol	15,5 g 180 mmol	40,0 g 20 mmol

3.4 Untersuchungen zur Wechselwirkung von Fließmittel und Zement

3.4.1 Bestimmung der Adsorption mittels Total Organic Carbon Methode

Für die Bestimmung der Adsorptionsisothermen der Polymere wurden 30,0 g Zement und 9,0 g Polymerlösung in ein 50 mL Zentrifugenröhrchen gegeben und für 2 min mit Hilfe eines Wobblers (VWR International, Darmstadt/Deutschland) bei 2.400 UpM homogenisiert und anschließend für 10 min bei 8.500 UpM zentrifugiert (*Biofuge Primo R*, Heraeus). Das Zentrifugat wurde abgetrennt, filtriert (0,2 μm , VWR International, Darmstadt/Deutschland) und mit 0,1 M HCl um einen Faktor von 15 verdünnt. Die reinen Polymerlösungen wurden ebenfalls mit 0,1 M HCl versetzt und dienten als Referenzen. Der Kohlenstoffgehalt der Lösungen wurde anschließend mit einem High TOC II Instrument (Elementar Analysensysteme, Hanau/Deutschland) bestimmt. Über die Differenz des Kohlenstoffgehalts aus Referenz und Zentrifugat wurde die adsorbierte Menge an Polymer pro Gramm Zement berechnet. Hierbei wurde der organische Anteil des Zements berücksichtigt, der u.a. durch Mahlhilfsmittel hervorgerufen werden kann. Um diesen zu ermitteln, wurde der TOC-Gehalt der Zementleimzentrifugate aus einer Blindprobe aus 30,0 g Zement und 9,0 g Wasser bestimmt.

3.4.2 Bestimmung des Ausbreitmaßes zur Untersuchung der Dispergierwirkung

Zur Bestimmung der Fließwirkung der Polycarboxylate wurden „Mini-Slump“-Tests durchgeführt. Hierfür wurden 105 g Wasser mit der entsprechenden Menge an Polymer in einer Porzellankasserolle vorgelegt und über 1 min langsam 350 g Zement (w/z-Wert = 0,3) zugegeben. Nach einer Sumpfzeit von einer weiteren Minute wurde für 2 min mit einem Löffel intensiv gerührt, so dass eine homogene Schlämme entsteht. Diese wurde in einen auf einer Glasplatte platzierten *Vicat*-Ring (Höhe: 40 mm, oberer Durchmesser: 70 mm, unterer Durchmesser: 80 mm) gegeben. Der *Vicat*-Ring wurde angehoben und der Durchmesser der sich ausbreitenden Suspension gemessen. Die Polymerdosierung wurde dabei so eingestellt, dass der Mittelwert des Durchmessers aus zwei zueinander senkrecht liegenden Achsen ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm ergibt. Für die Bestimmung der Dispergierwirkung über die Zeit wurde das Fließmaß nach jeweils 15, 30, 60, 90 und 120 min bestimmt, wobei die Schlämme nach jeder Messung in die Kasserolle zurückgegeben und mit einem feuchten Tuch abgedeckt wurde.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Eigenschaften der Edukte für die Herstellung der PCE-Fließmittel

Bei den Synthesen der copolymerisierten Polycarboxylate wurden als Makromonomere Methacrylsäureester (Polyglykol MA 1000 und Polyglykol MA 2000) der Firma *Clariant* (Gendorf, Deutschland) verwendet. Auch für die Polycarboxylate, die durch Veresterung hergestellt wurden, wurden Produkte von *Clariant* (Polyglykol M 1000 und Polyglykol M 2000) eingesetzt. Als Rückgrat für die gegrafteten Polymere wurde Polymethacrylsäure der Firma *Dow Chemical* verwendet. Da die Qualität der Endprodukte maßgeblich von der Reinheit der Edukte abhängig ist, wurden diese zunächst charakterisiert.

4.1.1 Molekulargewichte

Edukte der Veresterungsreaktion

Die Molekulargewichte der Edukte wurden mittels GPC bestimmt. Dabei wird an Hand der Spektren deutlich (vgl. **Abbildung 27** und **Abbildung 28**), dass die Polyethylenglykole, die für die Veresterung (PEG M 1000 und PEG M 2000) verwendet wurden, ein sehr einheitliches Molekulargewicht besitzen und somit eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweisen. Dies spiegelt sich auch in einem geringen PDI für beide Polyethylenglykole von 1,0 wider. Das Molekulargewicht von PEG M 1000 beträgt 1.100 g/mol und entspricht damit 24 EO-Wiederholungseinheiten. Das Molekulargewicht von PEG M 2000 wurde mit 2.200 g/mol bestimmt, was einer Kettenlänge von 47 EO-Wiederholungseinheiten entspricht. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Anzahl der EO-Einheiten nur näherungsweise zutrifft, da das Molekulargewicht einer EO-Einheit mit 44 g/mol zu gering ist bzw. die Messmethode nicht sensitiv genug, um Unterschiede von ein oder 2 EO-Einheiten innerhalb eines Moleküls zu detektieren.

Die verwendete Polymethacrylsäure weist ein Molekulargewicht M_w von 6.800 g/mol und M_n von 5.700 g/mol auf. Dies ergibt einen PDI von 1,2 und entspricht, resultierend aus einer engen

Molekulargewichtsverteilung, einem sehr einheitlichen Molekül (vgl. **Abbildung 29**). Der hydrodynamische Radius $R_{h(z)}$ beträgt 1,5 nm und ist mit Literaturwerten vergleichbar [52].

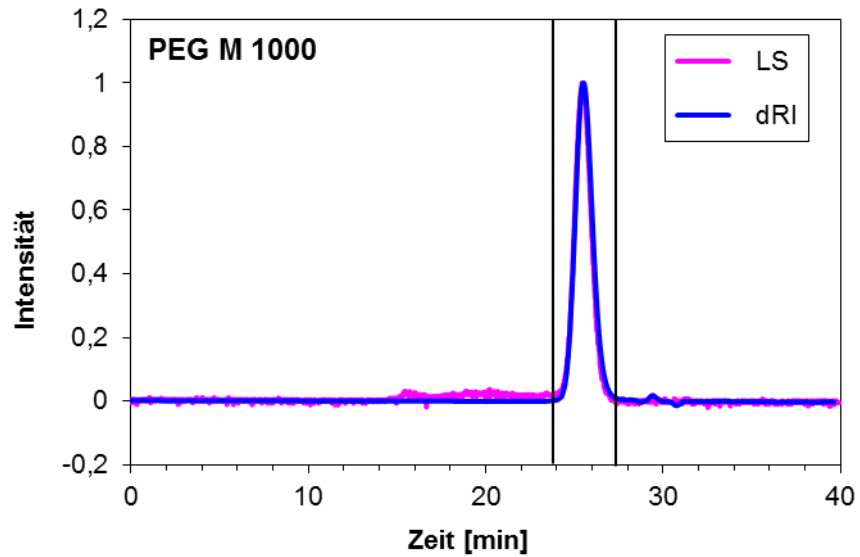


Abbildung 27: Chromatogramm des Polyethylenglykols PEG M 1000.

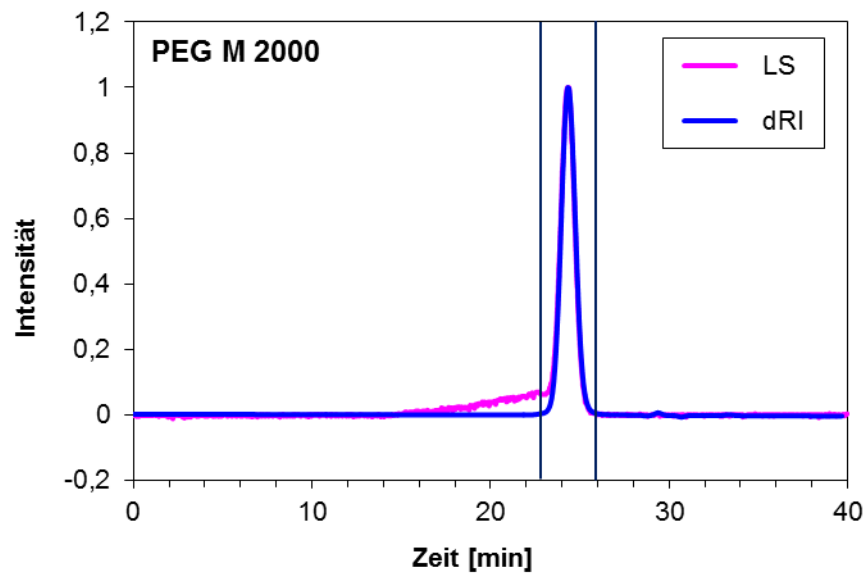


Abbildung 28: Chromatogramm des Polyethylenglykols PEG M 2000.

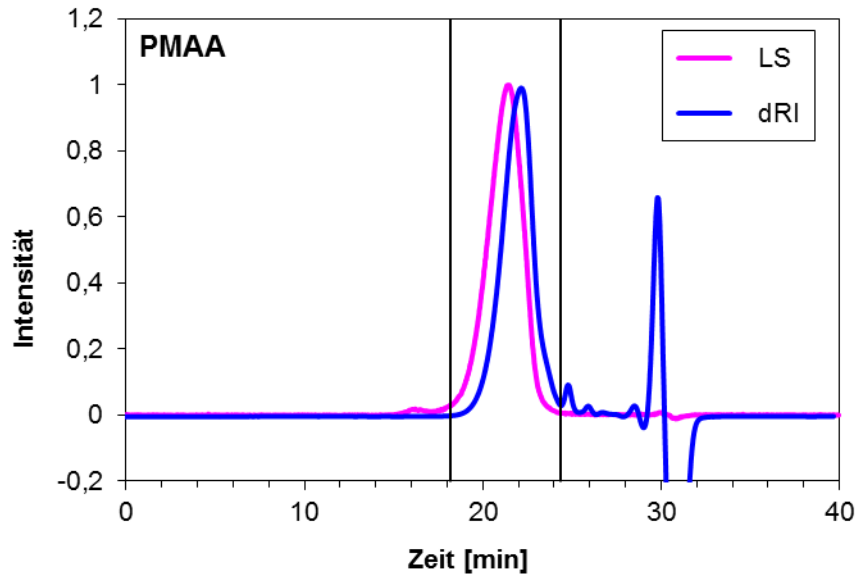


Abbildung 29: Chromatogramm der Polymethacrylsäure.

Makromonomere der radikalischen Copolymerisation

Bei Betrachtung der Chromatogramme der Makromonomere (vgl. **Abbildung 30** und **31**), d.h. der Edukte für die Copolymerisation, zeigt sich, dass in PEG MA 1000 und PEG MA 2000 nicht nur Moleküle einer Größe vorhanden sind. Das Signal des Lichtstredetektors bei 24 min (PEG MA 1000, Peak 2) bzw. 23 min (PEG MA 2000, Peak 2) ist auf höher molekulare Nebenprodukte zurückzuführen, die ein M_w von ca. 2.500 g/mol bzw. 6.000 g/mol besitzen. Die Konzentration des hochmolekularen Anteils in der jeweiligen Probe beträgt ca. 10 %. Dieser Befund wurde auf Nachfrage beim Hersteller bestätigt und lässt sich nach dessen Aussage bei aktuellem Entwicklungsstand aus Synthesegründen nicht vermeiden [88]. Das Hauptsignal (Peak 1) spiegelt das gewünschte Makromonomer wider. PEG MA 1000 besitzt ein Molekulargewicht von ca. 1.000 g/mol mit einem PDI von 1,0, PEG MA 2000 ein Molekulargewicht von ca. 2.300 g/mol und einen PDI von 1,0. Die Anzahl der EO-Einheiten in den jeweiligen Makromonomeren entspricht damit durchschnittlich 22 bzw. 50 Wiederholungen. Betrachtet man nicht die individuellen Peaks der Probe sondern die gesamte Probe, weist diese ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von ca. 1.100 g/mol (PEG MA 1000) bzw. 2.600 g/mol (PEG MA 2000) auf, wobei der PDI 1,1 bzw. 1,3 beträgt.

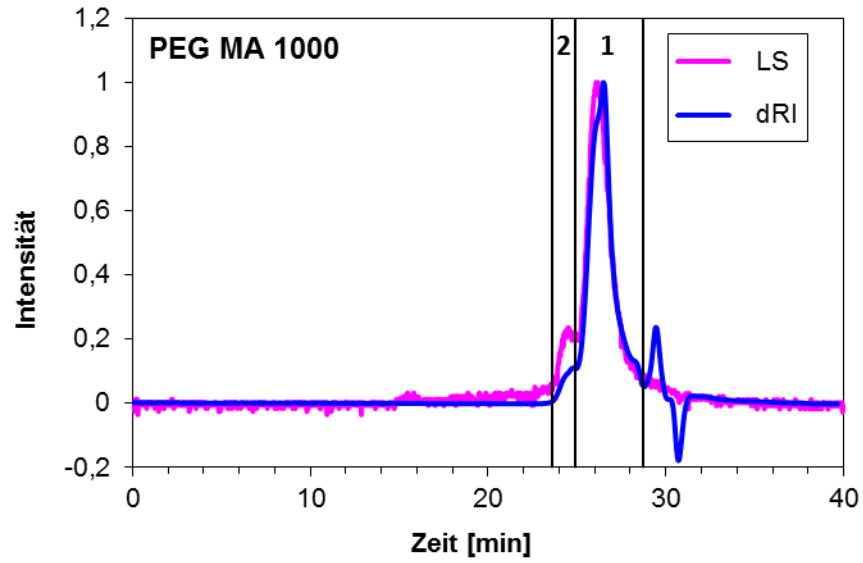


Abbildung 30: Chromatogramm des Makromonomers MPEG-Methacrylsäureester PEG MA 1000.

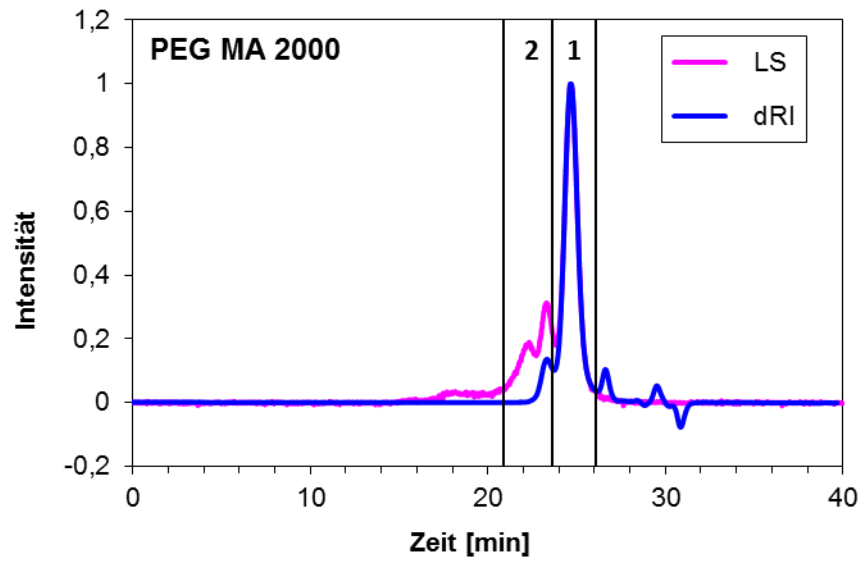


Abbildung 31: Chromatogramm des Makromonomers MPEG-Methacrylsäureester PEG MA 2000.

In **Tabelle 9** sind sowohl die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte und PDIs der Ausgangsmaterialien als auch die vom Hersteller angegebenen Molekulargewichte aufgelistet. Die Herstellerangaben stimmen dabei gut mit den über GPC ermittelten Werten überein. Der angegebene PDI gibt dabei die Molekulargewichtsverteilung der gesamten Probe wider.

Tabelle 9: Molekulargewichte und PDIs der Polyethylenglykole PEG M 1000, PEG M 2000 und der Polyethylenglykol-Methacrylatesters PEG MA 1000 und PEG MA 2000.

Makromonomer bzw. Polymer	Molekulargewicht nach Herstellerangaben* [g/mol]	M _w gemäß GPC		PDI
		Hauptpeak [g/mol]	Gesamtprobe [g/mol]	
PEG M 1000	970 - 1.060	-	1.100	1,0
PEG MA 1000	1.000 - 1.200	1.000	1.100	1,1
PEG M 2000	1.800 - 2.200	-	2.200	1,0
PEG MA 2000	1.900 - 2.300	2.300	2.600	1,3
PMAA	keine Angaben	-	6.800	1,2

* Quelle: [89]

4.1.2 Strukturelle Eigenschaften

Edukte der Veresterungsreaktion

In **Abbildung 32** und **Abbildung 33** sind die ¹H NMR-Spektren sowie die Strukturformeln von PEG M 1000 und PEG M 2000 dargestellt. Wie erwartet ist die chemische Verschiebung der Signale der Proben identisch. Die Peaks können wie folgt zugeordnet werden:

PEG M 1000

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.71 (91 H, H_a), 3.39 (3 H, H_b).

PEG M 2000

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.71 (182 H, H_a), 3.39 (3 H, H_b).

Bei Betrachtung der beiden ^1H NMR-Spektren lässt sich Signal (b) der charakteristischen chemischen Verschiebung für die Wasserstoffatome der Methoxy-Gruppe zuordnen und zeigt, dass es sich bei den Polyethylenglykolen um methoxyterminierte Polymere handelt. Durch die unterschiedliche Kettenlänge der zwei Polyethylenglykole werden für die Signale der Wasserstoffatome H_a unterschiedliche Integrale erhalten. Die Anzahl von 91 Wasserstoffatomen entspricht ca. 23 EO-Wiederholungseinheiten im Molekül PEG M 1000, wobei PEG M 2000 mit einem Integral von 182 Wasserstoffatomen ca. 45 EO-Wiederholungseinheiten besitzt.

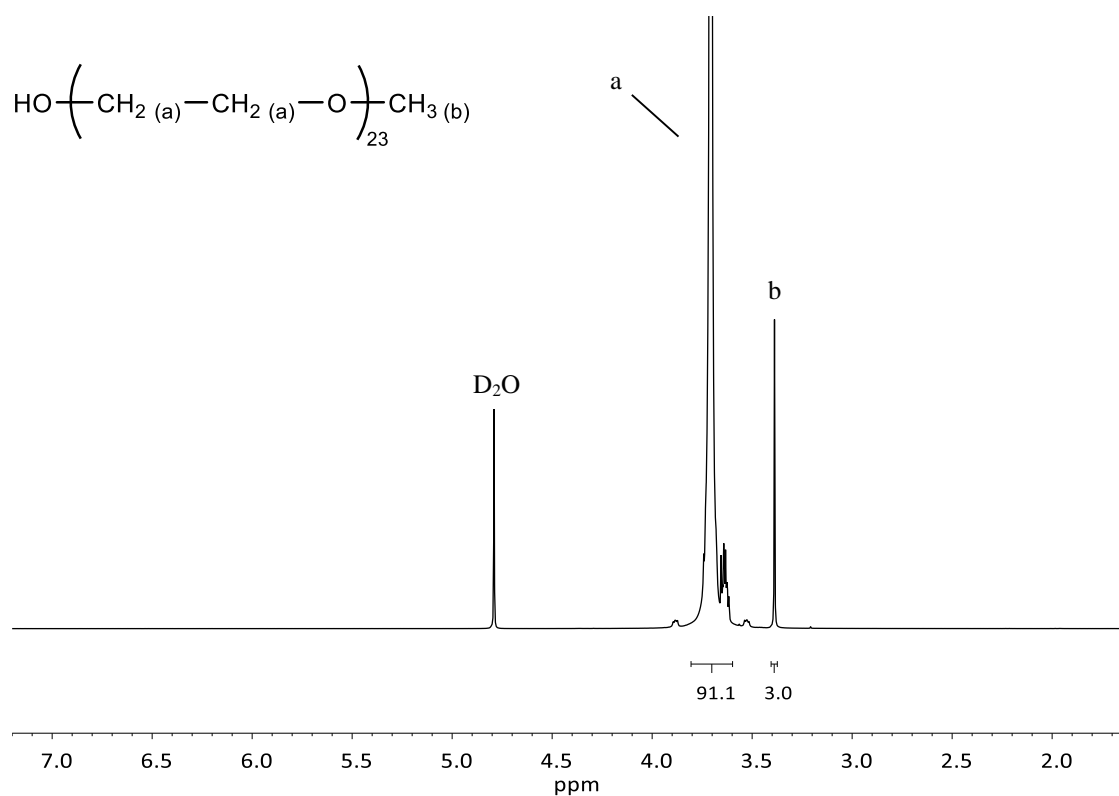


Abbildung 32: ^1H NMR-Spektrum von PEG M 1000, aufgenommen in D_2O .

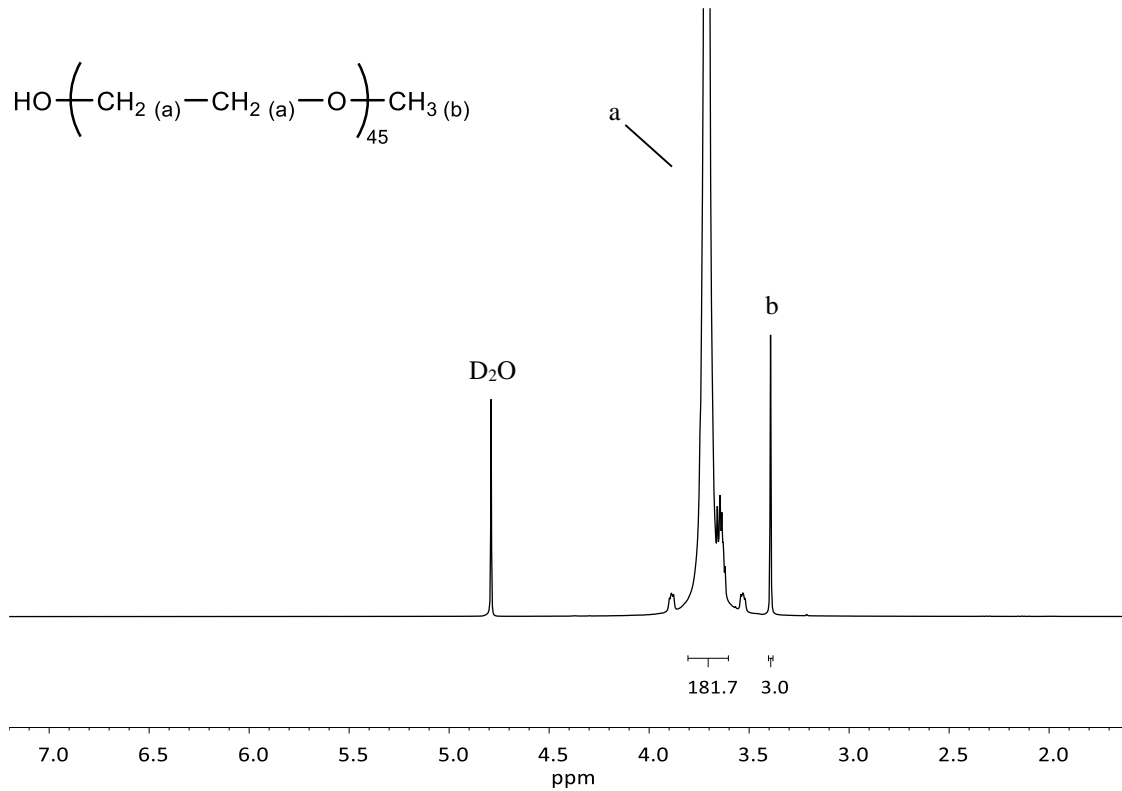


Abbildung 33: ^1H NMR-Spektrum von PEG M 2000, aufgenommen in D_2O .

Makromonomere der radikalischen Copolymerisation

Das ^1H NMR-Spektrum des Makromonomers PEG MA 1000 ist in **Abbildung 34** dargestellt. Dabei wird deutlich, dass das Makromonomer keine reinen Polyethylenoxid-Ketten besitzt. Gleiches gilt für PEG MA 2000, dessen Spektrum im Anhang zu finden ist. Die Signale von PEG MA 1000 können wie folgt zugeordnet werden:

PEG MA 1000

^1H NMR (400 MHz, D_2O): $\delta = 6.17$ (1 H, H_a), 5.77 (1 H, H_b), 5.16 (0.5 H, $\text{H}_{f(\text{II})}$), 4.29 (0.5 H, $\text{H}_{d(\text{I})}$), 4.13 (0.5 H, $\text{H}_{e(\text{I})}$), 3.89 (1.5 H, $\text{H}_{f(\text{I})}$, H_h), 3.71 (70 H, $\text{H}_{d(\text{II})}$, H_j , H_m), 3.54 (9.5 H, $\text{H}_{e(\text{II})}$, H_i), 1.96 (3 H, H_c), 1.27 (1.5 H, $\text{H}_{g(\text{II})}$), 1.24 (1.5 H, $\text{H}_{g(\text{I})}$), 1.17 (13 H, H_k).



Abbildung 34: Darstellung zweier Isomere von PEG MA 1000 und zugehöriges 1H NMR-Spektrum, aufgenommen in D_2O .

Die Signale g(I), g(II) und k sind charakteristisch für Methylgruppen, wobei sich durch die chemische Verschiebung ausschließen lässt, dass es sich dabei um kettenendständige Gruppen handelt (vgl. PEG M 1000). Da folglich ein hydroxyterminiertes Makromonomer vorliegt, weisen diese CH₃-Gruppen auf in die PEO-Kette inkorporiertes Propylenoxid hin. An Hand des Spektrums lässt sich dabei erkennen, dass dieses direkt mit der Methacrylsäure verestert ist. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, wird bei der Herstellung der Makromonomere aus Reaktivitätsgründen Methacrylsäure zunächst mit PO umgesetzt.

Je nachdem an welcher Position dabei anschließend die Ringöffnung des PO erfolgt, können verschiedene Ausgangsmoleküle entstehen (vgl. **Abbildung 35**). Diese Isomerie wird durch das ¹H NMR- als auch das COSY-Spektrum bestätigt (vgl. **Abbildung 36**). Vergleicht man die Integrale der entsprechenden Signale, beträgt das Verhältnis der beiden Isomere nahezu 1:1. Die zwei Isomere, die im Spektrum in **Abbildung 34** dargestellt sind, geben dabei nur eine vereinfachte Darstellung wider, da nicht nur zwei, sondern je nach Ringöffnung und Position der nachfolgenden PO eine Reihe unterschiedlicher Moleküle entstehen können.

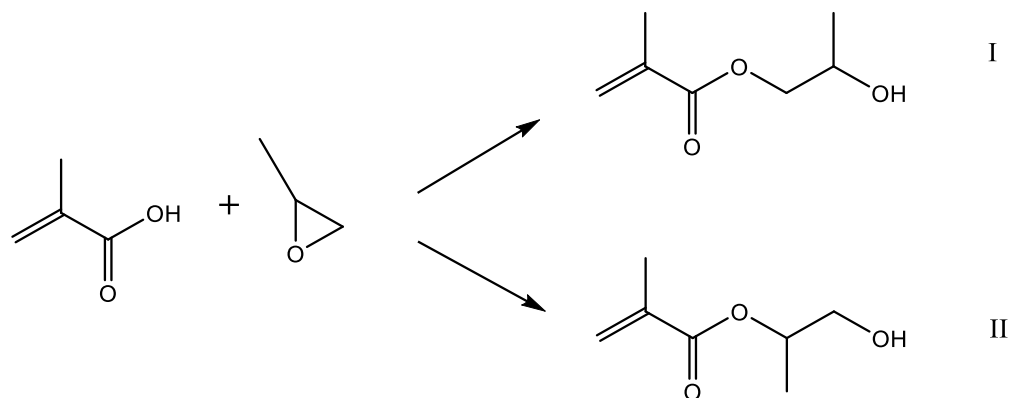


Abbildung 35: Entstehung von Isomeren bei der Umsetzung von Methacrylsäure mit PO.

Durch die GPC-Messung wurde außerdem deutlich, dass höhermolekulare Nebenprodukte in den PEG MA-Proben enthalten sind. Diese Verunreinigungen sowie die Überlagerung einiger Signale lassen keine eindeutige Integration zu. Somit kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie hoch der tatsächliche Anteil an Propylenoxid im Makromonomer ist.

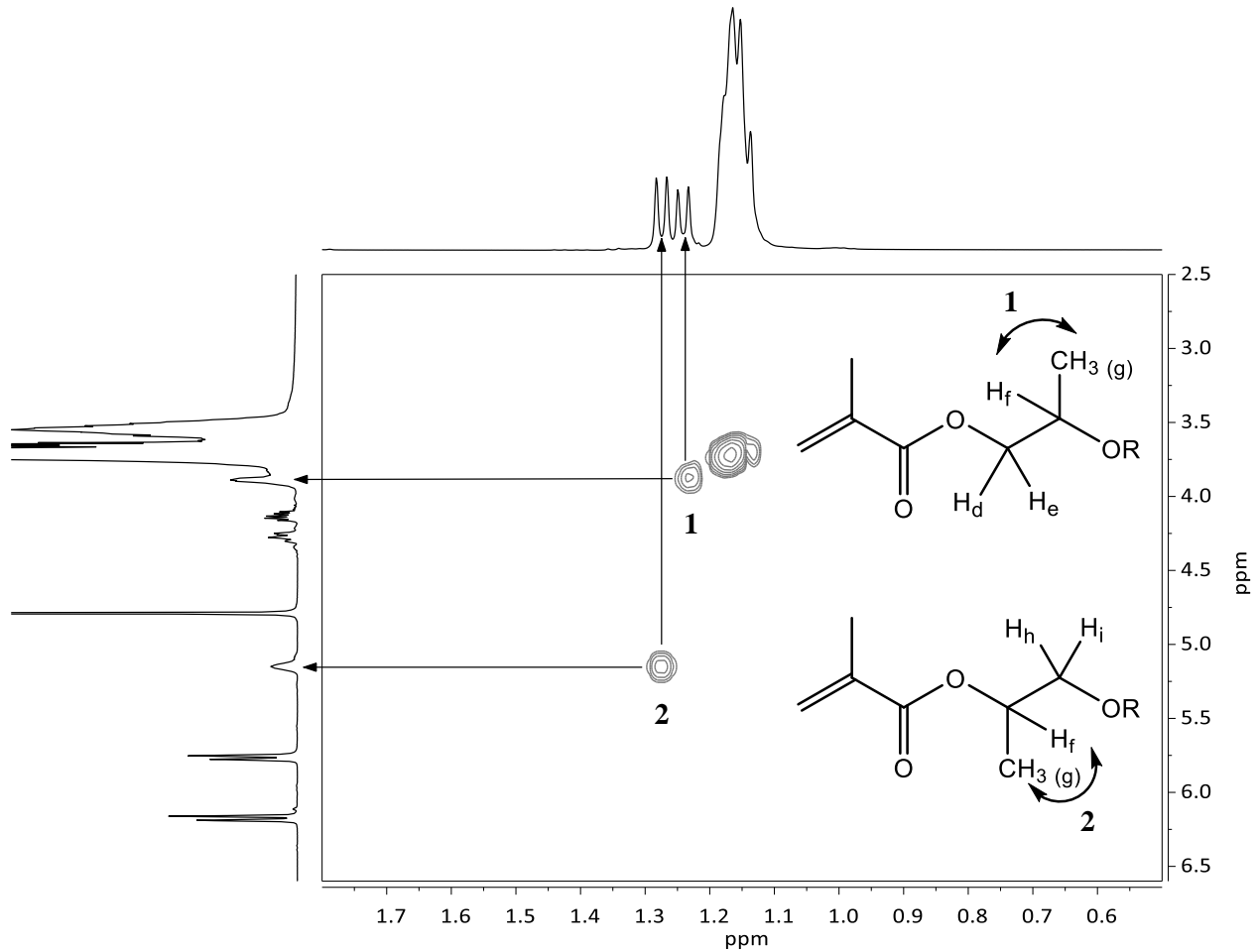


Abbildung 36: ¹H COSY NMR-Spektrum der zwei Isomeren von PEG MA 1000.

4.1.3 Kurzzusammenfassung

Die Edukte für die Veresterungsreaktion, PEG M 1000 und PEG M 2000, weisen jeweils eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, wobei die über GPC ermittelte molare Masse gut mit den Herstellerangaben übereinstimmt. Über ¹H NMR-Messungen wurde gezeigt, dass die Polyethylenoxidketten methoxyterminiert sind und eine Kettlänge von 23 bzw. 45 EO-Wiederholungseinheiten besitzen. Zudem ließen sich keine weiteren Nebenprodukte als Verunreinigung feststellen. Bei den Makromonomeren für die Copolymerisation, PEG MA 1000 und PEG MA 2000, wurde dagegen deutlich, dass diese ca. 10 % an höher molekularen Nebenprodukten enthalten. Des Weiteren wurde mittels ¹H NMR-Spektroskopie gezeigt, dass die

Ketten hydroxyterminiert sind und nicht nur EO enthalten sondern auch PO Einheiten zu finden sind. Die Einführung von PO ist bei der Veresterung von MAA notwendig (vgl. Kapitel 2.1.1), da Methacrylsäure wesentlich leichter mit PO als mit EO reagiert [20, 88]. Die über das Molekulargewicht ermittelte ungefähre Anzahl an EO/PO-Einheiten im Makromonomer beträgt 22 bzw. 50. Durch die Komplexität des NMR-Spektrums kann jedoch keine genaue Aussage über die Anzahl der EO-Wiederholungseinheiten in PEG MA 1000 bzw. PEG MA 2000 getroffen werden. Die über GPC ermittelte Kettenlänge der Makromonomere ist jedoch mit der Länge der methoxyterminierten Moleküle annähernd vergleichbar.

Für den weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Unterschiede der Seitenkettenendgruppen vernachlässigt. Zu früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Polymere unabhängig davon, ob ihre Seitenketten hydroxy- bzw. methoxyterminiert sind, ähnliche Eigenschaften besitzen [19, 61].

4.2 Eigenschaften der copolymerisierten und gefropften PCE-Polymere

4.2.1 Molekulargewicht und Umsatz

Bei Polycarboxylaten mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO-Einheiten zeigte sich, dass der Umsatz sowohl bei der Veresterung als auch bei der Copolymerisation nahezu vollständig ist. Auch die Molekulargewichtsverteilung (PDI-Wert) beider Synthesemethoden ist relativ eng, was für einheitliche Polymere spricht. Damit besitzen die Polymerproben die entsprechenden Voraussetzungen, um eine möglichst genaue strukturelle Analyse durchzuführen. Die Daten der GPC sind in **Tabelle 10** zusammengefasst.

Unterschiede zwischen gefropften und copolymerisierten PCEs lassen sich jedoch vor allem bei den Molekulargewichten erkennen. Die copolymerisierten PCEs besitzen unabhängig von ihrer Seitenkettendichte konstante Molmassen M_w zwischen 24.000 und 27.000 g/mol.

Tabelle 10: GPC-Daten der copolymerisierten und grafted Polymere mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO-Einheiten.

Polymer	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI	$R_{h(z)}$ [nm]	Umsatz [%]
23PC0	38.600	25.000	1,5	4,2	82
23PC2	25.000	12.600	2,0	4,3	92
G-23PC2	29.500	14.900	2,0	4,7	95
23PC3	26.900	11.900	2,3	4,5	93
G-23PC3	22.400	11.800	1,9	3,9	96
23PC5	24.000	12.200	2,0	4,0	92
G-23PC5	18.000	9.700	1,9	3,4	97
23PC6	24.000	11.300	2,1	4,4	93
G-23PC6	16.800	8.800	1,9	3,5	96
23PC10	26.700	13.100	2,0	4,7	92
G-23PC10	13.500	7.300	1,8	3,0	96

Da bei der Veresterung die Seitenketten an ein bereits bestehendes Polymerrückgrat gepropft werden, sinkt bei diesen Polymeren das Molekulargewicht bei geringer werdender Seitenkettendichte von anfangs ~ 30.000 g/mol (G-23PC2) auf ~ 13.000 g/mol (G-23PC10) ab. Das Molekulargewicht der copolymerisierten PCEs dagegen bleibt annähernd konstant bei ca. 25.000 g/mol. Dies wirkt sich ebenfalls auf die hydrodynamischen Radien aus. Die Radien der grafted Polymere werden mit sinkender Seitenkettendichte entsprechend ihres Molekulargewichts stetig kleiner. Bei gleich bleibender Hauptkettenlänge wird der sterische Anspruch der Moleküle mit sinkender Anzahl an PEG-Ketten geringer, wodurch das Lösungsmittel stärker in das Polymer eindringen kann und somit zu einem kleineren R_h führt. Der hydrodynamische Radius nähert sich damit dem der PMAA an ($R_h = 1,5$ nm). Die Radien der copolymerisierten PCEs bleiben dagegen wie die Molekulargewichte nahezu konstant. Der Gyrationsradius kann auf Grund des vergleichsweise geringen Molekulargewichts der Polymere nicht mittels Lichtstreuung gemessen werden, weshalb die Ermittlung des *Burchard*-Parameters

und der daraus ermittelbaren Lösungsstruktur nicht möglich ist. Die Bestimmung des Gyrationradius kann jedoch rechnerisch erfolgen (siehe Kapitel 4.3.2).

Bei den Polymeren mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten sind die Umsätze im Vergleich zu den kurzkettigen PCEs geringer, jedoch untereinander vergleichbar (siehe **Tabelle 11**). Des Weiteren besitzen diese Polymere wesentlich engere Molekulargewichtsverteilungen, da die PDIs ausnahmslos Werte von unter 2,0 annehmen.

Tabelle 11: GPC-Daten der copolymerisierten und graftedeten Polymere mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten.

Polymer	M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	PDI	$R_{h(z)}$ [nm]	Umsatz [%]
45PC0	85.100	56.500	1,5	6,6	84
45PC1.5	52.100	28.200	1,8	5,7	86
G-45PC1.5	54.700	29.100	1,9	6,1	87
45PC3	41.100	22.500	1,8	5,4	84
G-45PC3	40.500	21.300	1,9	5,6	89
45PC5	30.900	16.800	1,8	4,9	85
G-45PC5	29.700	16.400	1,8	5,0	89
45PC6	26.400	15.100	1,7	4,3	86
G-45PC6	25.900	14.500	1,8	4,4	93
45PC8	18.000	10.600	1,7	3,9	85
G-45PC8	18.700	11.500	1,6	3,8	86

Die Molekulargewichte der copolymerisierten und graftedeten PCEs sind in diesem Fall stets vergleichbar und sinken mit steigender Ladungsdichte auf Grund der geringeren Anzahl an Seitenketten. Gleiches trifft auf die hydrodynamischen Radien zu, welche mit geringer werdender Seitenkettendichte kleiner werden. Dies verdeutlicht, dass diese Polymere eine weniger geknäulte

Struktur aufweisen und daher leichter vom Lösungsmittel durchdrungen werden, wohingegen die Polymere mit hoher Seitenkettendichte eine kompaktere Ordnung besitzen und somit weniger stark vom Lösungsmittel durchströmt werden. Zwar weisen die über Veresterung hergestellten Polymere stets geringfügig größere hydrodynamische Radien auf, was auf eine stärker verknäuelte Struktur der Moleküle hinweisen würde, allerdings sind diese Unterschiede zu gering und liegen nahezu im Fehlerbereich der Messung, um eindeutige Aussagen darüber treffen zu können.

4.2.2 Ladungsdichte

Die anionische Ladungsmenge der Polymere wurde über Titration mit einem kationischen Polymer bei einem pH-Wert von 12 ermittelt (vgl. **Tabelle 12**).

Tabelle 12: Ladungsdichte der copolymerisierten und graftedeten Polymere bzw. von PMAA bei pH = 12.

Polymer	Ladungsdichte [$\mu\text{e/g}$]	Polymer	Ladungsdichte [$\mu\text{e/g}$]
23PC2	2.200	45PC1.5	1.100
G-23PC2	1.600	G-45PC1.5	900
23PC3	2.800	45PC3	1.700
G-23PC3	2.200	G-45PC3	1.500
23PC5	3.600	45PC5	2.500
G-23PC5	3.100	G-45PC5	1.900
23PC6	4.200	45PC6	2.900
G-23PC6	3.700	G-45PC6	2.600
23PC10	11.300	45PC8	3.300
G-23PC10	9.700	G-45PC8	3.000
PMAA	14.500		

Wie erwartet nimmt sowohl bei den grafted als auch bei den copolymerisierten PCEs mit abnehmender Seitenkettendichte die anionische Ladungsmenge linear zu. Des Weiteren zeigt sich, dass die grafted PCEs stets niedrigere Ladungsmengen aufweisen als die entsprechenden copolymerisierten PCEs. Bei der Titration der Makromonomere (PEG MA 1000 und PEG MA 2000) und der Methacrylsäure-freien Polymere (23PC0 und 45PC0) gegen Polydadmac wurde keine nennenswerte anionische Ladung gemessen. Dies zeigt, dass der Unterschied der Ladungsdichten zwischen copolymerisierten und grafted PCEs nicht durch den Ladungsbeitrag der terminalen OH-Gruppen oder des Radikalstarters bzw. des Kettenreglers, die bei der Copolymerisation eingesetzt werden, herbeigeführt wird. Der Effekt könnte demnach auch auf Unterschiede in der Mikrostruktur der Polymere zurückgeführt werden.

4.3 Strukturanalyse der Polymere

4.3.1 Mikrostrukturelle Analyse mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie

Um die Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette innerhalb eines Polymers zu analysieren, wurden ^{13}C NMR-Spektren aller Polycarboxylate aufgenommen. Entscheidend für eine solche mikrostrukturelle Analyse sind dabei vor allem die chemischen Verschiebungen δ der quartären Kohlenstoffatome der Carboxygruppen ($-\text{COOH}$) und der Estergruppen ($-\text{COOR}$).

Zunächst wurden die Spektren von Polymethacrylsäure (PMAA) und des Homopolymers des Seitenketten tragenden Makromonomers (23PC0) betrachtet, vgl. **Abbildung 37**. Dabei wird deutlich, dass die Säuregruppen von PMAA ein scharfes Signal mit einer Verschiebung von ~ 187 ppm besitzen. Die Kohlenstoffatome der Estergruppen dagegen werden nur durch ein breites und zudem schwaches Signal im Bereich von $\sim 176 - 179$ ppm widergespiegelt.

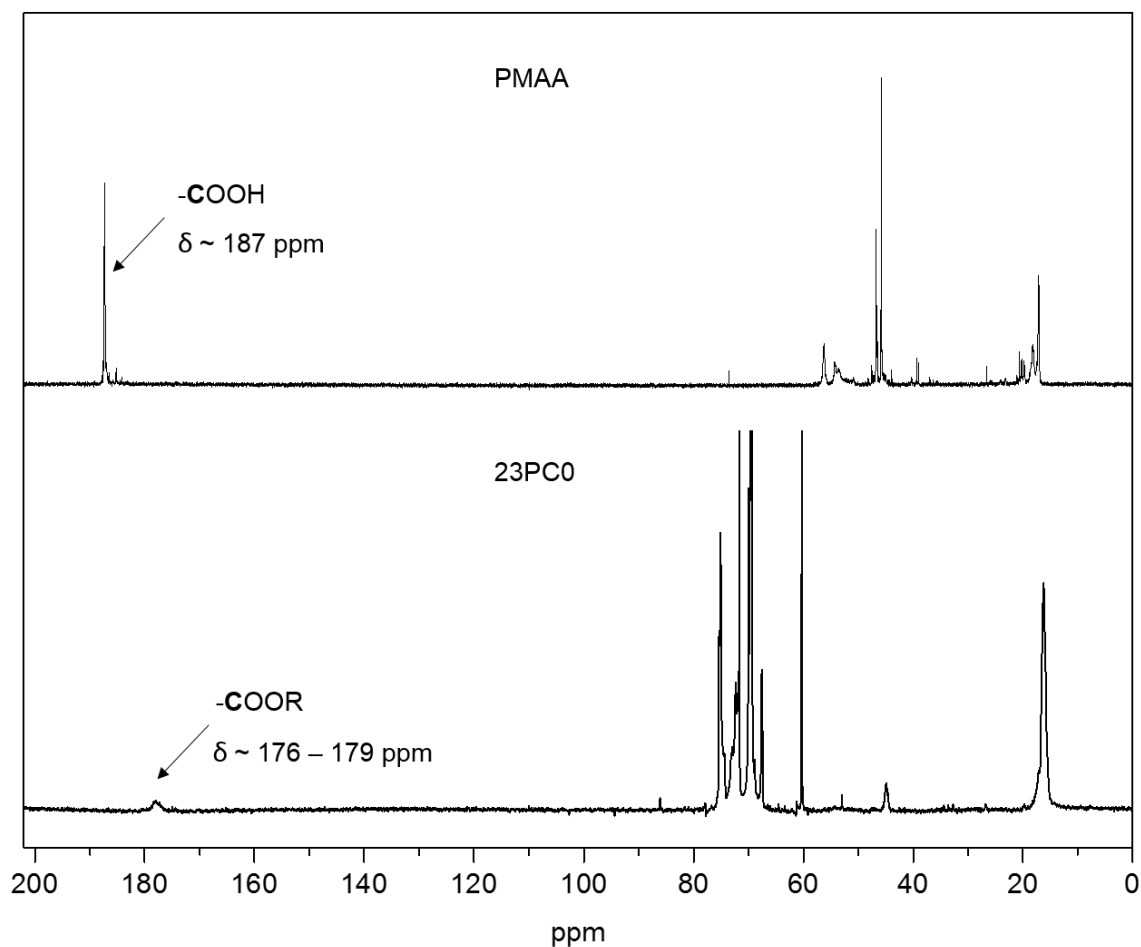


Abbildung 37: ^{13}C NMR-Spektren der Referenzpolymere PMAA (oben) und 23PC0 (unten), gemessen in D_2O bei $\text{pH} = 7$.

Abbildung 38 stellt als Beispiel das ^{13}C NMR-Spektrum des grafted Polymer G-23PC5 dar, wobei der Bereich, der für die mikrostrukturelle Analyse von Bedeutung ist, vergrößert wurde. Die ^{13}C -Signale können anschließend wie folgt zugeordnet werden:

G-23PC5

^{13}C -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 187$ (C_g), 180 (C_f), 70 (C_e), 58 (C_d), 54 (C_c), 46 (C_b), 18 (C_a).

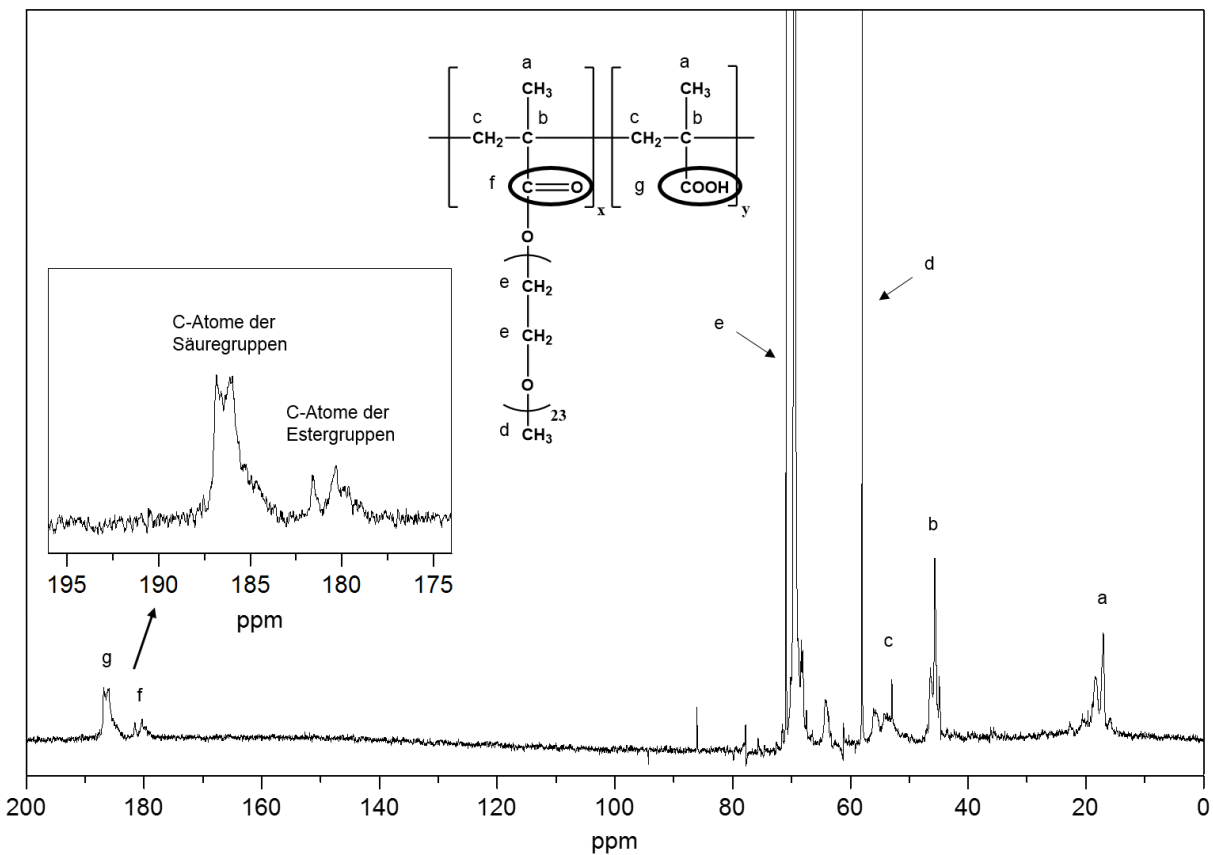


Abbildung 38: ^{13}C NMR-Spektrum des Polycarboxylats G-23PC5, aufgenommen in D_2O bei einem pH-Wert von 7; Vergrößerung: Bereich der Carbonylsignale.

Da bei PMAA die Kohlenstoffatome der Carboxygruppen durch ein einziges Signal indiziert werden (vgl. **Abbildung 37**), wird bestätigt, dass eine Aufspaltung der Säuregruppen-Signale im Polymer nur auf die unterschiedliche chemische Umgebung zurückzuführen ist und nicht auf andere strukturelle Faktoren, wie z.B. der Taktizität [13]. Dementsprechend lässt sich der breite Peak bei 180 ppm in **Abbildung 38** auf die Signalaufspaltung der Säuregruppen zurückführen, die durch die benachbarten Estergruppen verursacht wird.

Je mehr Estergruppen sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Carboxy-Kohlenstoffatomen befinden, desto stärker erfährt das für die Säuregruppe charakteristische Signal eine Hochfeldverschiebung. Ist eine Säuregruppe dagegen von mehreren elektronenziehenden Säuregruppen umgeben, kann eine chemische Verschiebung des Signals in Richtung höherer

ppm-Werte beobachtet werden. Je nach Breite und Intensität dieses Signals kann somit beurteilt werden, ob das Polymer größere Blöcke an $-\text{COOH}$ -Gruppen enthält oder ob diese innerhalb des Moleküls gleichmäßig verteilt sind.

Für die Analyse der Polycarboxylate wurde deshalb nur der für die Carbonylgruppen relevante Bereich von 176 ppm bis 187 ppm betrachtet. In **Abbildung 39** ist dieser Ausschnitt für die Polycarboxylate mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO-Einheiten dargestellt. Das Signal der Säuregruppen wurde dabei in zwei Abschnitte unterteilt. Der Bereich (a) spiegelt $-\text{COOH}$ -Gruppen wider, die hauptsächlich von anderen $-\text{COOH}$ -Gruppen umgeben und damit elektronenärmer sind, wohingegen (b) die Signale von Säuregruppen darstellt, die sowohl von $-\text{COOH}$ -Gruppen als auch von $-\text{COOR}$ -Gruppen bzw. ausschließlich von $-\text{COOR}$ -Gruppen umgeben sind.

Entsprechend ist es möglich, die Signale der Estergruppen nach der gleichen Vorgehensweise auszuwerten. Nachteilig wirkt sich dabei jedoch die vergleichsweise geringe Signalintensität dieser Kohlenstoffatome aus, wie bereits das Spektrum des vollständig veresterten Homopolymers 23PC0 zeigt (**Abbildung 39**, unten). Dadurch ist eine zweifelsfreie Analyse der Estersignale nicht möglich, sie wurde deshalb vernachlässigt.

Bei der Betrachtung der Spektren in **Abbildung 39** lässt sich die Zunahme des Methacrylsäureanteils von 23PC2 zu 23PC10 als auch von G-23PC2 zu G-23PC10 gut verfolgen, da mit zunehmendem MAA-Gehalt die Intensität des Signals in Bereich (a) steigt. Gleichzeitig kann eine Abnahme der Signalstärke in Bereich (b) beobachtet werden. Erwartungsgemäß nimmt so mit steigender Ladungsdichte der Anteil an MAA-Blöcken innerhalb der Polymere zu.

Beim Vergleich der copolymerisierten und gefropften PCEs wird zudem deutlich, dass der Anteil von (a), vor allem bei Polymeren mit hoher Seitenkettendichte (23PC2/G-23PC2, 23PC3/G-23PC3) bei copolymerisierten PCEs tendenziell höher ist. Das bedeutet, dass die über radikalische Copolymerisation hergestellten Fließmittel trotz gleicher Zusammensetzung größere Blöcke an Methacrylsäure enthalten als die über Veresterung hergestellten Fließmittel.

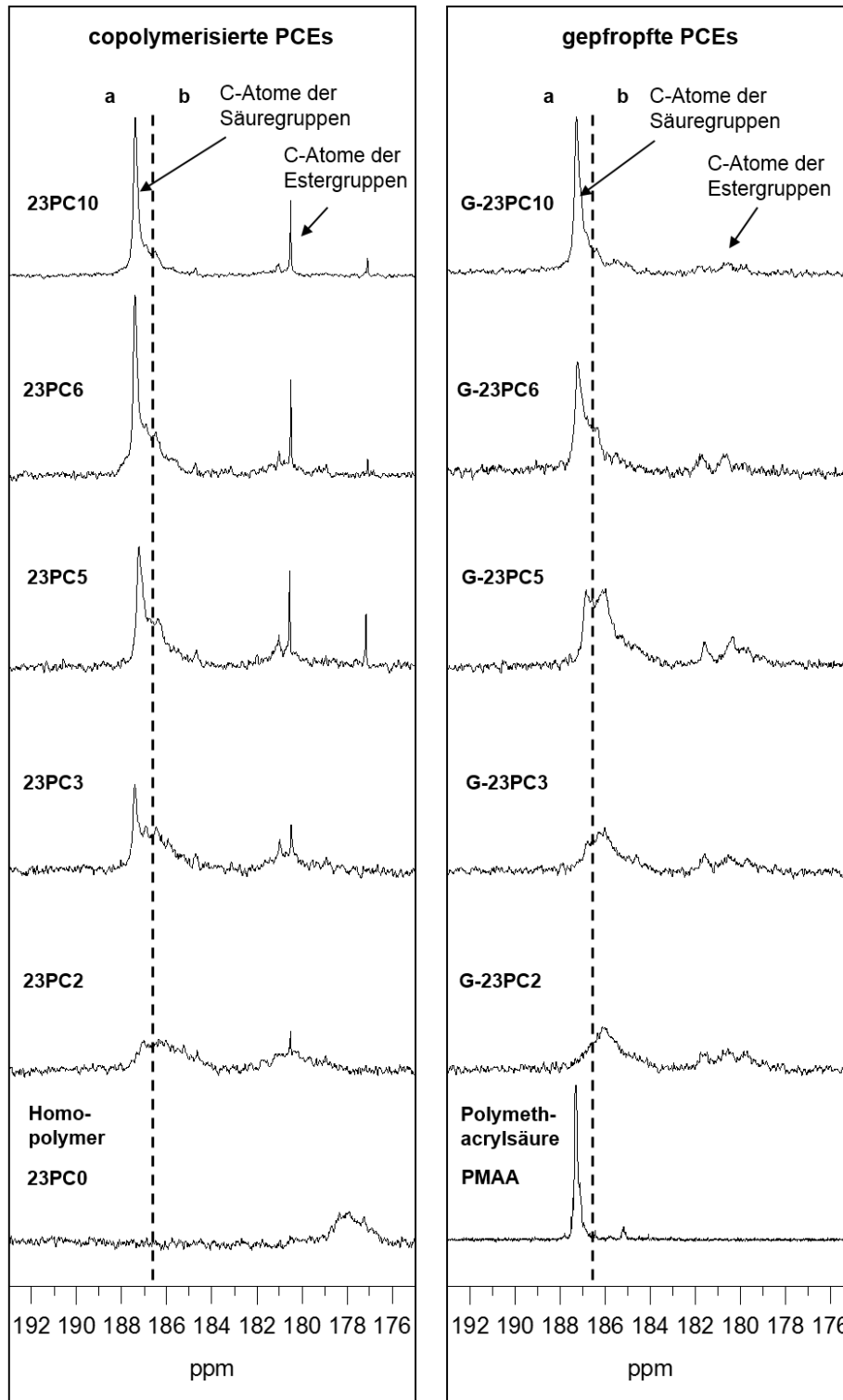


Abbildung 39: ^{13}C NMR-Signale der Carboxy- und Estergruppen der Polymere mit einer SK-Länge von 23 EO-Einheiten; links: Spektren der copolymerisierten PCEs, rechts: Spektren der gepfropften PCEs, aufgenommen in D_2O bei $\text{pH} = 7$; Spektren von Polymethacrylsäure und dem Ester-Homopolymer (Veresterungsgrad 100 %) als Referenz (unten).

Dies zeigt, dass die Reaktivität von MAA und von PEG MA 1000 bei der radikalischen Copolymerisation und den verwendeten Reaktionsbedingungen verschieden ist und somit der Einbau der Monomere nicht gleichmäßig erfolgt. Durch den bevorzugten Einbau eines Monomers entsteht eine blockartige bzw. gradientenartige Verteilung der funktionellen Gruppen innerhalb des Polymers, was die hohe Intensität des elektronenarmen Carboxy-Signals zur Folge hat. Bei den ge-grafteten PCEs dagegen erfolgt die Veresterung gleichmäßig, weshalb erst bei hohen Ladungsdichten, d.h. bei hohen MAA-Gehalten, größere Abschnitte an MAA gebildet werden und somit die Intensität der charakteristischen Signale von blockartig angeordneten Säuregruppen in Bereich (a) steigt. Vergleicht man die Segmente (a) und (b) der copolymerisierten und ge-grafteten Polymere mit hoher Ladungsdichte (23PC6/G-23PC6, 23PC10/G-23PC10), werden die Unterschiede in der Signalaufspaltung von copolymerisierten und ge-grafteten PCEs geringer. Beide Polymerarten weisen hier große Anteile an elektronenarmen Carboxy-Gruppen auf, wohingegen die elektronenreichen Säureanteile verschwindend gering werden.

Bei der Betrachtung der Spektren der PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten können die gleichen Tendenzen festgestellt werden (siehe **Abbildung 40**). Wie das intensive Signal im Bereich (a) zeigt, besitzen die copolymerisierten PCEs bei geringen Ladungsdichten deutlich größere MAA-Blöcke als die entsprechenden gepfropften Polymere. Bei hohen MAA-Gehalten dagegen (45PC8/G-45PC8), ist die Signalaufspaltung der Säuregruppen beider Polymerarten vergleichbar und spricht somit für ähnlich große Anteile an blockartig angeordneten Carboxygruppen.

Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass sich die Mikrostrukturen der ge-grafteten und copolymerisierten Polymere mit steigendem Methacrylsäureanteil einander annähern. Der Grund für diesen Verlauf lässt sich an Hand eines Copolymerisationsdiagramms verdeutlichen (siehe **Abbildung 41**). Dabei wird der Molenbruch eines Monomers im Ausgangsgemisch (x_1) gegen den Molenbruch des Monomers im gebildeten Copolymer (X_1) aufgetragen [90]. In diesem Beispiel spiegelt x_1 den Molenbruch von MAA wider.

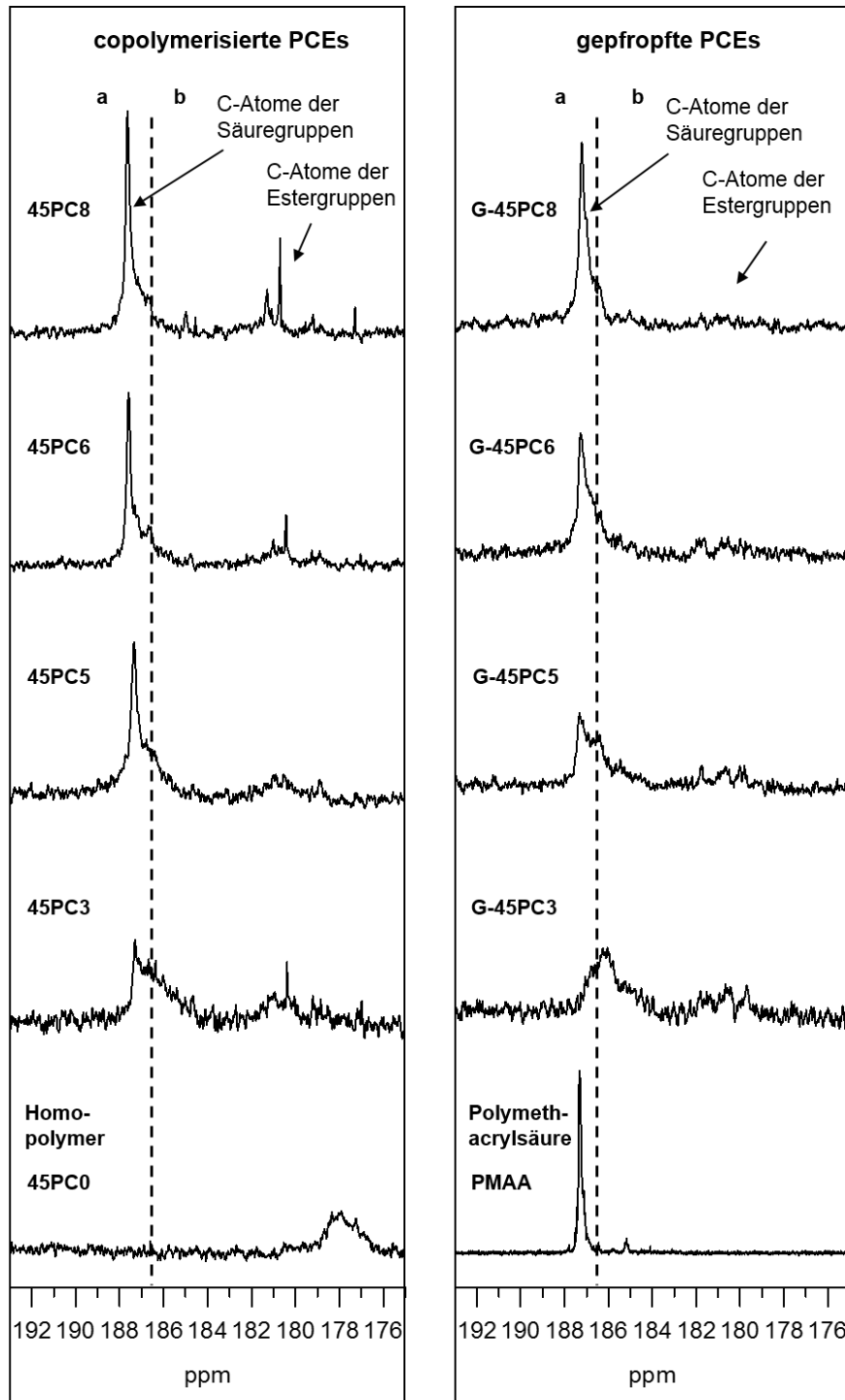


Abbildung 40: ^{13}C NMR-Signale der Carboxy- und Estergruppen der Polymere mit einer SK-Länge von 45 EO-Einheiten; links: Spektren der copolymerisierten PCEs, rechts: Spektren der gepfropften PCEs, aufgenommen in D_2O bei $\text{pH} = 7$; Spektren von Polymethacrylsäure und dem Ester-Homopolymer (Veresterungsgrad 100 %) als Referenz (unten).

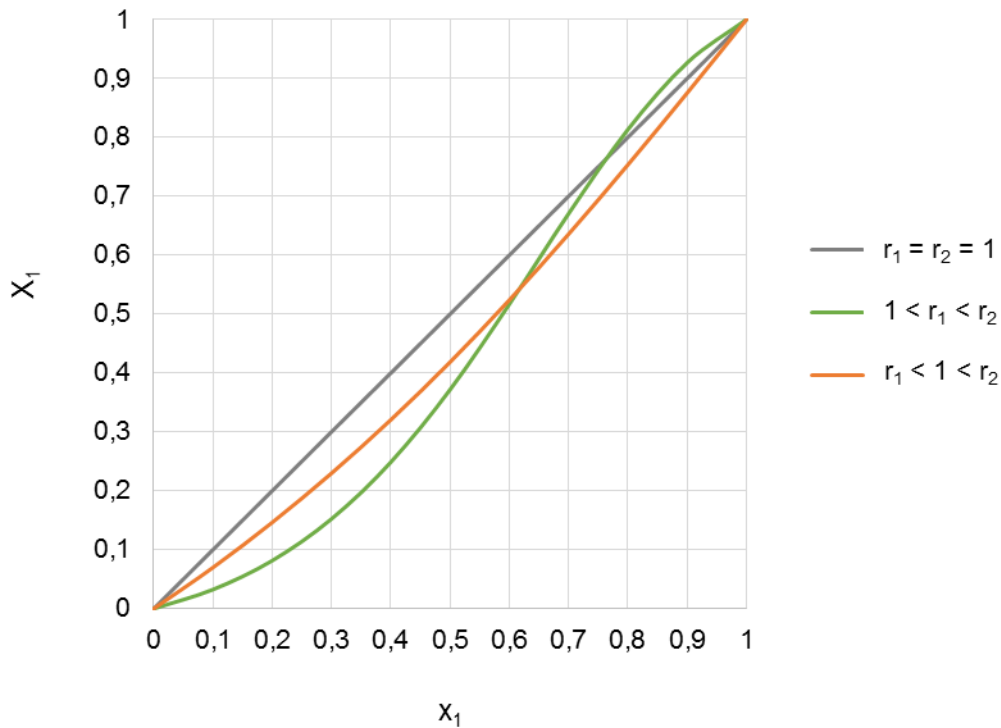


Abbildung 41: Abhängigkeit des Molenbruchs X_1 im Copolymer von der Monomierzusammensetzung x_1 für variierende Parameter r_1 und r_2 . grau: $r_1 = r_2 = 1$; grün: $r_1 = 1,9$ $r_2 = 3,9$; orange: $r_1 = 0,8$ $r_2 = 1,5$.

Besitzen beide Monomere Copolymerisationsparameter von $r_1 = r_2 = 1$, spricht man von einer idealen Copolymerisation. Die Anlagerung der Monomere erfolgt hierbei statistisch. Das bedeutet, dass beide Monomere in jeder beliebigen Zusammensetzung gleichmäßig eingebaut werden und sich in dieser Zusammensetzung auch im Polymer wieder finden. Weisen die Monomere jedoch unterschiedliche Reaktivitäten auf ($1 < r_1 < r_2$ bzw. $r_1 < 1 < r_2$), ergeben sich für das Polymer andere Molenbrüche als in der Ausgangsmischung der Monomere. Bei hohen MAA-Gehalten jedoch wird deutlich, dass sich die Zusammensetzung im Polymer einer idealen Copolymerisation stark annähert und somit der Einbau der Monomere in diesem Fall nahezu statistisch erfolgt. Bei geringen MAA-Gehalten dagegen wirken sich die unterschiedlichen Reaktivitäten der Monomere stärker aus, weshalb die Unterschiede zwischen x_1 und X_1 größer sind. Da der Molenbruch im Polymer kleiner ist als in der Ausgangsmischung, wird das Fremdmonomer (PEG-MA) zunächst bevorzugt eingebaut. Verarmt die Mischung nach und nach

an PEG-MA, wird vermehrt MAA angelagert, wodurch in Abhängigkeit der Copolymerisationsparameter eine blockartige oder gradientenartige Verteilung der Monomere innerhalb des Polymers entsteht.

Entsprechend der NMR-spektroskopischen Daten weisen MAA und PEG-MA somit kein ideales Copolymerisationsverhalten auf. Das bedeutet, dass bei der Reaktion von MAA und PEG-MA bei geringem Säureanteil, d.h. bei hoher Seitenkettendichte, der Einbau der Monomere zunächst ungleichmäßig erfolgt. Dies wirkt sich erheblich auf die Mikrostruktur der Polymere aus und erklärt die Unterschiede der NMR-Signale zwischen ge-grafteten und copolymerisierten PCEs. Wird der Anteil an MAA erhöht (= niedrigere Seitenkettendichte), nähert sich die Reaktion einer idealen Copolymerisation an, wodurch der Einbau der Monomere nahezu statistisch erfolgt. Die Mikrostruktur ist dann mit der der ge-grafteten PCEs vergleichbar und führt somit zu ähnlichen Signalaufspaltungen in den NMR-spektroskopischen Messungen.

4.3.2 Lösungsstrukturen der PCE-Polymere

Nach dem Modell von *Gay* und *Raphael* entsprechen die Lösungsstrukturen der Polymere, sowohl mit kurzer (23 EO) als auch mit langer Seitenkette (45 EO), dem FBW-Regime. Ausnahmen bilden dabei nur die Homopolymere der Makromonomere sowie die Polymere mit sehr hoher Seitenkettendichte: 23PC0, 45PC0, 45PC1,5 und G-45PC1,5. Diese lassen sich dem SBW-Bereich zuordnen.

Um die Lösungsstruktur an Hand des *Burchard* Parameters bestimmen zu können, wird der Gyrationradius der Polymere benötigt. Dieser konnte zwar auf Grund des Detektionsminimums nicht über Lichtstreuung gemessen werden, kann aber dennoch je nach Art der vorliegenden Lösungsstruktur unter Verwendung der Flory-Huggins Theorie berechnet werden (siehe **Formel 5**).

$$\text{FBW} \quad R_g = a \cdot M^{0,6} \cdot S^{0,4} \cdot N^{0,2}$$

$$\text{SBW} \quad R_g = a \cdot M^{0,6} \cdot S^{0,3} \cdot N^{0,5}$$

Formel 5: Berechnung des Gyrationradius in Abhängigkeit der Lösungsstruktur [46].

Die Variable a stellt dabei die Länge einer EO-Einheit dar und beträgt nach Ohta 0,2786 nm [91]. Bei der Berechnung der Länge der Seitenketten wird dabei von einer idealisierten helixartigen Anordnung der EO-Einheiten ausgegangen.

In **Tabelle 13** sind sowohl die berechneten Gyrationradien R_g als auch die über Lichtstreuung ermittelten hydrodynamischen Radien R_h und der aus diesen beiden Werten resultierende *Burchard*-Parameter ρ dargestellt. Der *Burchard*-Parameter der Polymere, die eine anionische Ladung besitzen, liegt im Bereich von 1,6 bis 1,9 und ist dementsprechend charakteristisch für lineare, statistische Knäuel. Die copolymerisierten und grafted Polymere besitzen nach diesem Modell somit vergleichbare Lösungsstrukturen. Des Weiteren wird durch den niedrigen ρ -Parameter der nicht-geladenen Polymere (23PC0 und 45PC0) deutlich, dass diese durch die nicht vorhandenen Säuregruppen stärker geknäult vorliegen.

Tabelle 13: Berechnete Gyrationradien R_g , über GPC ermittelte hydrodynamische Radien R_h und der daraus berechnete *Burchard*-Parameter ρ der synthetisierten Polymere.

Polymer	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ	Polymer	R_g [nm]	R_h [nm]	ρ
23PC0	6,4	4,2	1,5	45PC0	8,3	6,6	1,3
23PC2	7,3	4,3	1,7	45PC1,5	9,6	5,7	1,7
G-23PC2	8,1	4,7	1,7	G-45PC1,5	10,8	6,1	1,8
23PC3	7,8	4,5	1,7	45PC3	9,5	5,4	1,8
G-23PC3	7,0	3,9	1,8	G-45PC3	9,5	5,6	1,7
23PC5	7,6	4,0	1,9	45PC5	8,3	4,9	1,7
G-23PC5	6,1	3,4	1,8	G-45PC5	8,1	5,0	1,6
23PC6	7,2	4,4	1,6	45PC6	7,6	4,3	1,8
G-23PC6	5,9	3,5	1,7	G-45PC6	7,6	4,4	1,7
23PC10	7,4	4,7	1,6	45PC8	6,1	3,9	1,6
G-23PC10	5,0	3,0	1,7	G-45PC8	6,2	3,8	1,6

4.3.3 Molekülgröße und -gestalt

Die Molekulargewichtsanalyse in Kapitel 4.1.1 zeigte bereits, dass die Molekülgröße der copolymerisierten PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO-Einheiten im Gegensatz zu den grafted Polymeren konstant bleibt. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass die Hauptkette der copolymerisierten Polymere bei geringerer Seitenkettendichte länger ist als bei Polymeren mit hoher Seitenkettendichte. Um dies zu verdeutlichen, wurden die Haupt- und Seitenkettenlängen bestimmt, wobei die Berechnung nach *Ohta et al.* und unter Berücksichtigung des Umsatzes erfolgte [91]. Laut *Ohta* sind die PEO Seitenketten helixartig gewunden, wobei 7 EO-Einheiten einer Länge von 1,95 nm entsprechen. Unter Annahme einer gewinkelten Anordnung der Kohlenstoffatome in der Hauptkette besitzen drei C-Atome eine Länge von 0,251 nm. Die Ergebnisse zu den Größenordnungen der Polycarboxylate sind in **Tabelle 14** dargestellt.

Wie bereits anhand der Molekulargewichte dargestellt wird durch die Berechnung erneut deutlich, dass die Hauptkettenlänge der copolymerisierten PCEs mit zunehmender Ladungsdichte steigt und dabei stets länger als die der grafted PCEs ist. Damit besitzen die copolymerisierten PCEs eine höhere Anzahl an Seitenketten pro Molekül, wobei die Seitenkettendichte jedoch mit der der gepropften PCEs vergleichbar ist (siehe Seitenketten pro nm).

In **Abbildung 42** werden die idealisierten Molekülgestalten der Polymere nochmals verdeutlicht, indem die Moleküle maßstabsgetreu skizziert wurden. Bei der Darstellung wurde die in Kapitel 4.2.3 bestimmte Mikrostruktur der Polymere berücksichtigt, so dass die copolymerisierten PCEs stets eine gradientenartige Verteilung der Seitenketten innerhalb des Moleküls aufweisen, wohingegen die über Grafting hergestellten PCEs eine statistische Verteilung besitzen.

Tabelle 14: Berechnete Haupt- und Seitenkettenlänge der Polycarboxylate mit 23 EO-Wiederholungseinheiten.

Polymer	Länge HK [nm]	Länge SK [nm]	Anzahl der SK	SK pro nm Hauptkette
23PC0	6,5	6,4	39	6,0
23PC2	10,9	6,4	19	1,8
G-23PC2	13,2	6,4	23	1,7
23PC3	14,5	6,4	19	1,3
G-23PC3	13,2	6,4	15	1,2
23PC5	18,5	6,4	16	0,9
G-23PC5	13,2	6,4	11	0,8
23PC6	18,7	6,4	14	0,8
G-23PC6	13,2	6,4	10	0,7
23PC10	27,2	6,4	13	0,5
G-23PC10	13,2	6,4	7	0,5

Bei näherer Betrachtung der Moleküldarstellung in **Abbildung 42** zeigt sich, dass der strukturelle Unterschied der jeweiligen Synthesemethode vor allem bei Polymeren mit hoher Seitenkettendichte zum Tragen kommt. Durch den unregelmäßigen Einbau der Seitenketten bei der Copolymerisation entstehen strukturell unterschiedliche Bereiche innerhalb eines Moleküls. Ein Polymer besitzt damit sowohl seitenkettenreiche als auch seitenkettenarme Regionen bzw. Bereiche sowohl mit hoher als auch mit niedriger Ladungsdichte. Wie bereits in der ^{13}C NMR-Analyse zu erkennen war, nivellieren sich diese strukturellen Ungleichmäßigkeiten mit abnehmender Seitenkettendichte, so dass beim Vergleich von 23PC10 und G-23PC10 nahezu keine Unterschiede bezüglich der Seitenkettenverteilung bestehen.

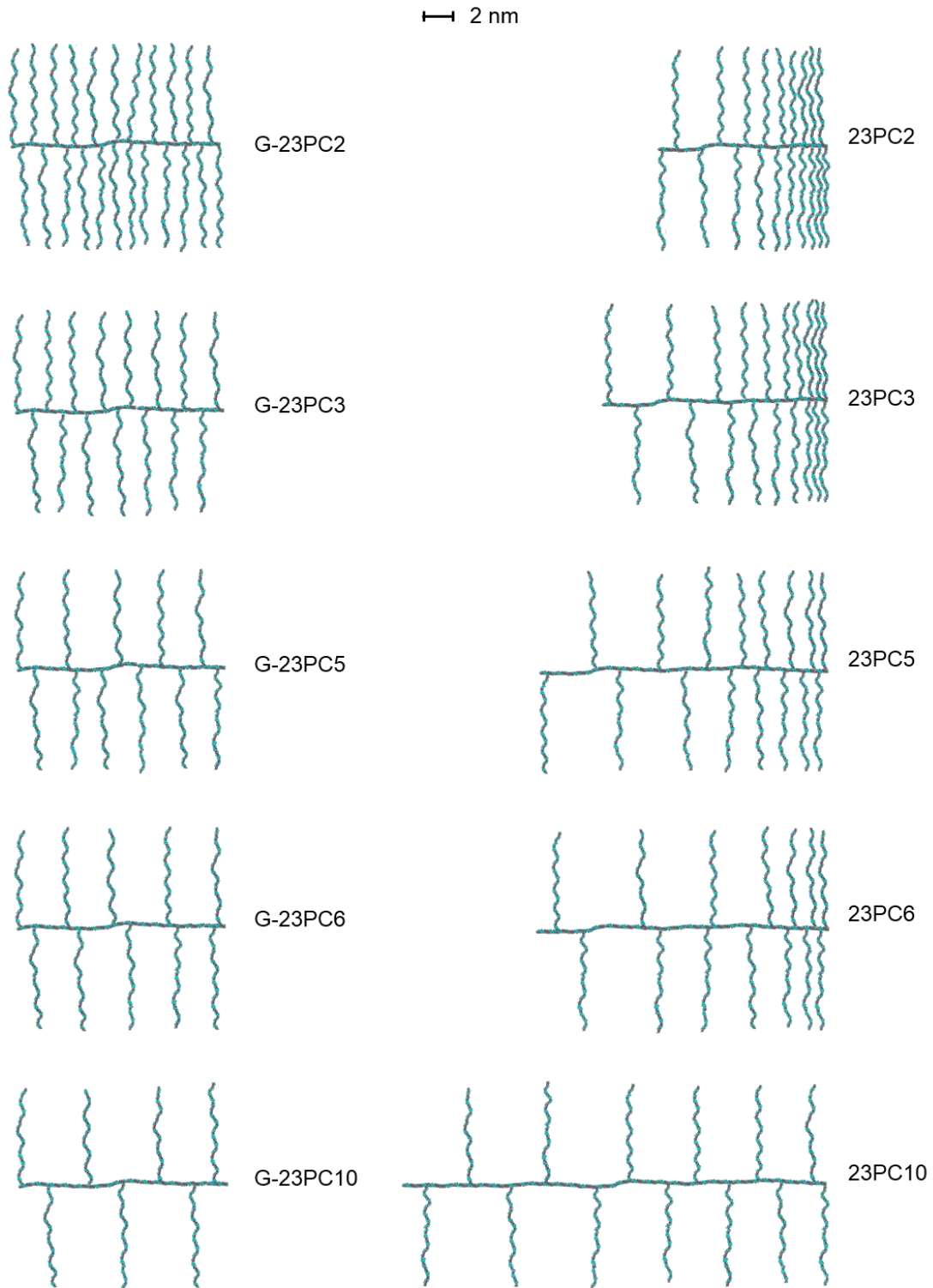


Abbildung 42: Schematische Darstellung der idealisierten Molekülgestalt von PCEs mit einer Seitenkette aus 23 EO-Einheiten, nach Ohta et al. [91].

Bei den Fließmittelmolekülen mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten, besitzen ge-graftete und copolymerisierte PCEs ähnliche Hauptkettenlängen. Zudem weisen die jeweiligen Polymergruppen eine vergleichbare Anzahl an Seitenketten pro Molekül auf (vgl. **Tabelle 15**). Dementsprechend ist der Unterschied in der Struktur der beiden Polymergruppen, bis auf die Seitenkettenverteilung, sehr gering (vgl. **Abbildung 43** und **44**).

Genau wie bei der Darstellung der Polymere mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO-Einheiten wird auch bei den PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten deutlich, dass bei hoher Seitenkettendichte die Auswirkung auf die mikrostrukturellen Unterschiede von copolymerisierten und ge-grafteten Polymeren stärker ist als bei geringer Seitenkettendichte. Somit weisen in letzterem Fall beide Polymergruppen eher ähnliche Mikrostrukturen auf.

Tabelle 15: Berechnete Haupt- und Seitenkettenlänge der Polycarboxylate mit 45 EO-Wiederholungseinheiten.

Polymer	Länge HK [nm]	Länge SK [nm]	Anzahl der SK	SK pro nm Hauptkette
45PC0	7,1	12,5	43	6,0
45PC1,5	10,8	12,5	23	2,1
G-45PC1,5	13,2	12,5	24	1,8
45PC3	13,4	12,5	17	1,3
G-45PC3	13,2	12,5	17	1,3
45PC5	14,1	12,5	12	0,8
G-45PC5	13,2	12,5	11	0,9
45PC6	13,4	12,5	10	0,7
G-45PC6	13,2	12,5	10	0,7
45PC8	11,1	12,5	6	0,6
G-45PC8	13,2	12,5	6	0,4

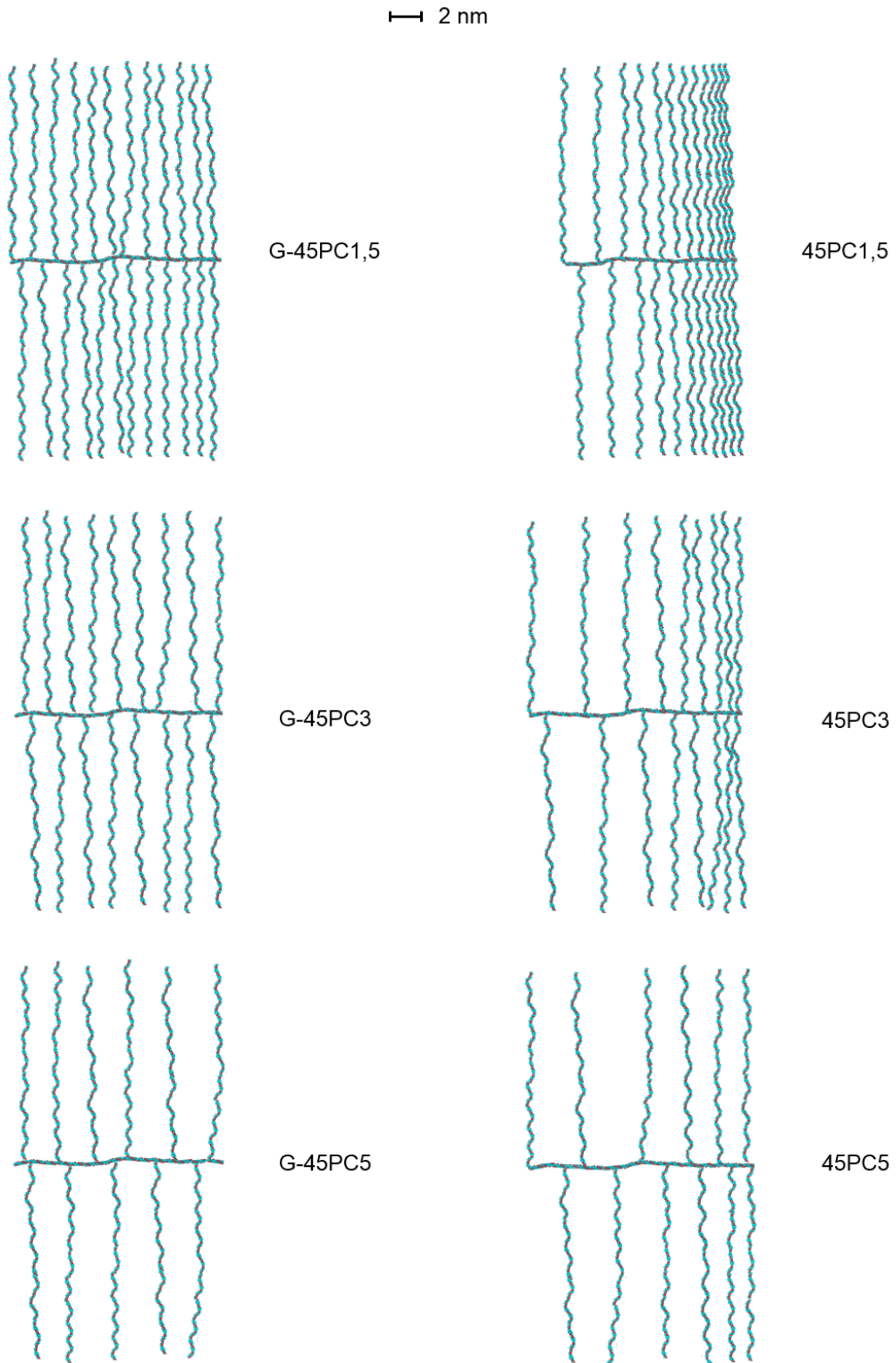


Abbildung 43: Schematische Darstellung der idealisierten Molekülgestalt von PCEs mit einer Seitenkette aus 45 EO-Einheiten, nach Ohta et al. [91].

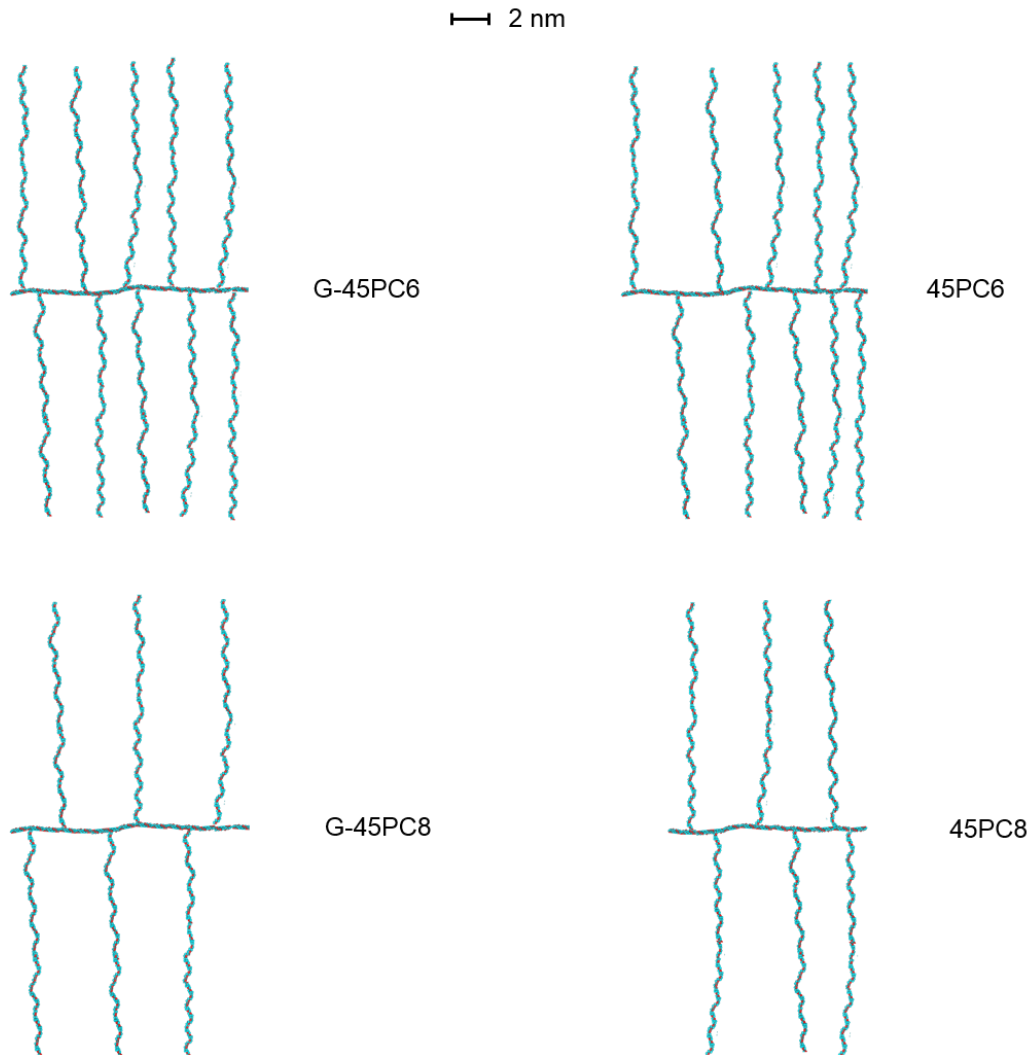


Abbildung 44: Schematische Darstellung der idealisierten Molekülgestalt von PCEs mit einer Seitenkette aus 45 EO-Einheiten, nach Ohta et al [91].

4.3.4 Bestimmung der unteren kritische Lösungstemperatur (LCST)

Die untere kritische Lösungstemperatur (LCST bzw. lower critical solution temperature) eines Polymers gibt an, ab welcher Temperatur dieses seine Löslichkeit verliert. Dieses Verhalten ist entropisch bedingt und basiert auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Polymerkette und Wassermolekülen in der Umgebung. Die Löslichkeit ist dabei nicht nur von der Temperatur abhängig. Auch die Polymerkonzentration, die Anwesenheit von Ionen und der pH-Wert nehmen

erheblich Einfluss auf die LCST. So konnte bei Versuchen in einem beheizbaren Wasserbad bei einem pH-Wert von 7 keine Trübung und somit keine LCST der bisher untersuchten PCE-Polymere festgestellt werden, wohingegen bei einem pH-Wert von 2 einige Polymere bereits bei Raumtemperatur eine verringerte Löslichkeit aufwiesen. Für alle LCST-Experimente wurde deshalb bei einem pH-Bereich von 2 gearbeitet. Dieser pH-Bereich ist offensichtlich nicht mit den im Zement vorhandenen Bedingungen vergleichbar. Da aber nur generelle, strukturelle Unterschiede der Polymere zu ermitteln waren, ist dies hier zu vernachlässigen.

In **Tabelle 16** sind die in den visuellen Versuchen ermittelten und die über UV-vis gemessenen LCST aufgelistet. Dabei wird deutlich, dass die visuell bestimmten Temperaturen gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Da gerätebedingt mittels UV-vis nur Temperaturen unter 90°C gemessen werden können, standen für höhere Temperaturen nur die in den visuellen Versuchen bestimmten cloud points zur Verfügung.

Wie erwartet steigt sowohl bei den Polymeren mit 23 EO-Einheiten als auch mit 45 EO-Einheiten in der Seitenkette der cloud point mit steigender Seitenkettendichte an [51]. Dies gilt sowohl für copolymerisierte als auch für grafted PCEs. Durch die höhere Anzahl an Seitenketten im Molekül werden mehr Wasserstoffbrückenbindungen zwischen EO und Wassermolekülen gebildet, wodurch der Lösungsprozess thermodynamisch begünstigt ist und die LCST steigt. Aus diesem Grund weisen die Polymere mit längeren Seitenketten ebenfalls höhere LCSTs auf.

Vor allem aber wird deutlich, dass grafted und copolymerisierte PCEs unterschiedliche cloud points besitzen. Die Löslichkeitstemperaturen der gepfropften Polymere mit hoher bis mittlerer Seitenkettendichte liegen dabei wesentlich höher als die der entsprechenden, über Copolymerisation hergestellten Polymere. Bei sehr hoher Ladungsdichte (vgl. 23PC10/G-23PC10 bzw. 45PC8/G-45PC8) dagegen weisen beide Fließmittel die gleiche LCST auf.

Für die reinen Edukte (PEG MA 1000, PEG MA 2000, PEG M 1000, PEG M 2000) und die Homopolymere (PMAA, 23PC0, 45PC0) konnten erwartungsgemäß bis 100°C keine cloud points gefunden werden [51, 54].

Tabelle 16: Über visuelle Beobachtung und UV-vis Messung bestimmte LCSTs der PCE-Polymere.

Polymer	LCST [°C] visuell	LCST [°C] UV-vis	Polymer	LCST [°C] visuell	LCST [°C] UV-vis
23PC2	70	71,2	45PC1,5	-	-
G-23PC2	95	-	G-45PC1,5	-	-
23PC3	56	57,3	45PC3	93	-
G-23PC3	82	82,6	G-45PC3	-	-
23PC5	29	31,8	45PC5	79	77,2
G-23PC5	54	56,4	G-45PC5	89	-
23PC6	21	22,4	45PC6	62	63,5
G-23PC6	45	46,7	G-45PC6	81	76,2
23PC10	RT	RT	45PC8	39	40,2
G-23PC10	RT	RT	G-45PC8	40	38,9

Wie die ¹³C NMR-Analyse bereits gezeigt hat, enthalten die copolymerisierten Polymere durch den ungleichmäßigen Einbau der Monomere größere Bereiche (Blöcke) an Methacrylsäure. Die dort vorliegenden Säuregruppen werden weniger stark abgeschirmt und besitzen damit eine geringere sterische Hinderung, um Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. unter Beteiligung von EO-Einheiten) innerhalb der Polymere auszubilden. Die an dieser Wechselwirkung beteiligten EO-Einheiten gehen damit für die Anlagerung von Wassermolekülen verloren und nehmen einen hydrophoben Charakter an. Dies führt zu einer Verringerung der Solvation und somit zu einer Herabsetzung der Lösungstemperatur. Dagegen ist die Seitenkettenverteilung innerhalb der grafted Polymere gleichmäßig. Dies führt vor allem bei niedriger Ladungsdichte (= hoher Seitenkettendichte) zu einer Abschirmung der Säuregruppen, wodurch die Ausbildung von inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen limitiert ist. Die EO-Gruppen der Seitenketten stehen somit weiterhin für die Anlagerung von Wassermolekülen zur Verfügung, wodurch die grafted Polymere bei Temperaturerhöhung länger in Lösung gehalten werden. Ist die

Seitenkettendichte der Polymere aber sehr gering (vgl. 23PC10/G-23PC10 bzw. 45PC8/G-45PC8), ist die Größe der Abschnitte, die ausschließlich Methacrylsäure enthalten, in beiden Fließmittelgruppen vergleichbar. Somit werden in den graftedeten und copolymerisierten Polymeren mit geringer Seitenkettendichte ähnlich viele inter- bzw. intramolekulare Wechselwirkungen gebildet, was zu sich dann in den entsprechenden LCST widerspiegelt.

Um zu zeigen, dass tatsächlich inter- bzw. intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen für die Unterschiede innerhalb der LCSTs verantwortlich sind, wurde die Ermittlung der cloud points für ausgewählte PCEs in 10 M.-% Formamid-Lösung wiederholt. Durch die Zugabe von Formamid (oder auch Harnstoff) kann die Bildung von inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen unterbunden werden, da dieses um die entsprechenden funktionellen Gruppen konkurriert [53, 54, 92, 93]. Die erneute Bestimmung der LCST bestätigte, dass die Unterschiede der Löslichkeiten auf Wechselwirkungen innerhalb der Polymere zurückzuführen sind. Durch die kompetitive Wechselwirkung der Formamid-Moleküle konnte für alle Polymerproben eine Erhöhung der LCSTs beobachtet werden (vgl. **Tabelle 17**).

Tabelle 17: Vergleich der LCSTs von PCE-Fließmitteln unter Zugabe von Formamid.

Polymer	LCST [°C] in Wasser	LCST [°C] mit Formamid (10 M.-%)	ΔT [°C]
23PC3	56	70	14
23PC5	29	44	15
G-23PC5	54	85	31
23PC6	21	33	12
G-23PC6	45	70	25
45PC8	39	51	12
G-45PC8	40	51	11

4.3.5 Kurzzusammenfassung

Die Analyse der strukturellen Eigenschaften der Polymere zeigte, dass die PCEs unabhängig von ihrer Herstellungsmethode gleiche Lösungsstrukturen sowohl nach dem Modell von *Gay* und *Raphaël* als auch bezüglich des *Burchard*-Parameters besitzen.

Bei der Betrachtung der Mikrostrukturen konnten allerdings Unterschiede in der Verteilung der Seitenketten innerhalb der Polymere festgestellt werden. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität der Monomere während der Copolymerisation besitzen die aus dieser Syntheseart hervorgegangenen PCEs eine ungleichmäßige, blockartige Verteilung der Seitenketten. Im Gegensatz dazu erfolgt die Veresterung statistisch, weshalb diese Polymere eine gleichmäßige Seitenkettenverteilung aufweisen.

Die mikrostrukturellen Abweichungen konnten sowohl unter Verwendung von ^{13}C NMR-Spektroskopie als auch durch die Bestimmung der lower critical solution temperature (LCST) nachgewiesen werden.

4.4 Wechselwirkung von copolymerisierten und grafted PCEs mit Zement

4.4.1 Adsorptionsverhalten

Um zu untersuchen, wie sich die jeweilige Mikrostruktur der synthetisierten Polymere auf die Wechselwirkung mit Zement auswirkt, wurden die Adsorptionsisothermen der PCEs bestimmt (vgl. **Abbildung 45** und **46**).

Erwartungsgemäß konnte für beide Polymergruppen mit zunehmender Ladungsdichte ein Anstieg in den maximal adsorbierten Mengen beobachtet werden. Dementsprechend adsorbiert PMAA, die ausschließlich Säuregruppen enthält und somit die höchste Ladungsdichte besitzt, am stärksten mit ca. 3,5 mg pro Gramm Zement. Um zu verifizieren, dass die Adsorption der Polymere ausschließlich auf der Wechselwirkung zwischen den Säuregruppen der Moleküle und der Zementoberfläche beruht, wurde zusätzlich ein vollständig verestertes PCE getestet. Dabei

konnte keine Adsorption gemessen werden, was die Bedeutung der Säuregruppen für die Wechselwirkung bestätigt.

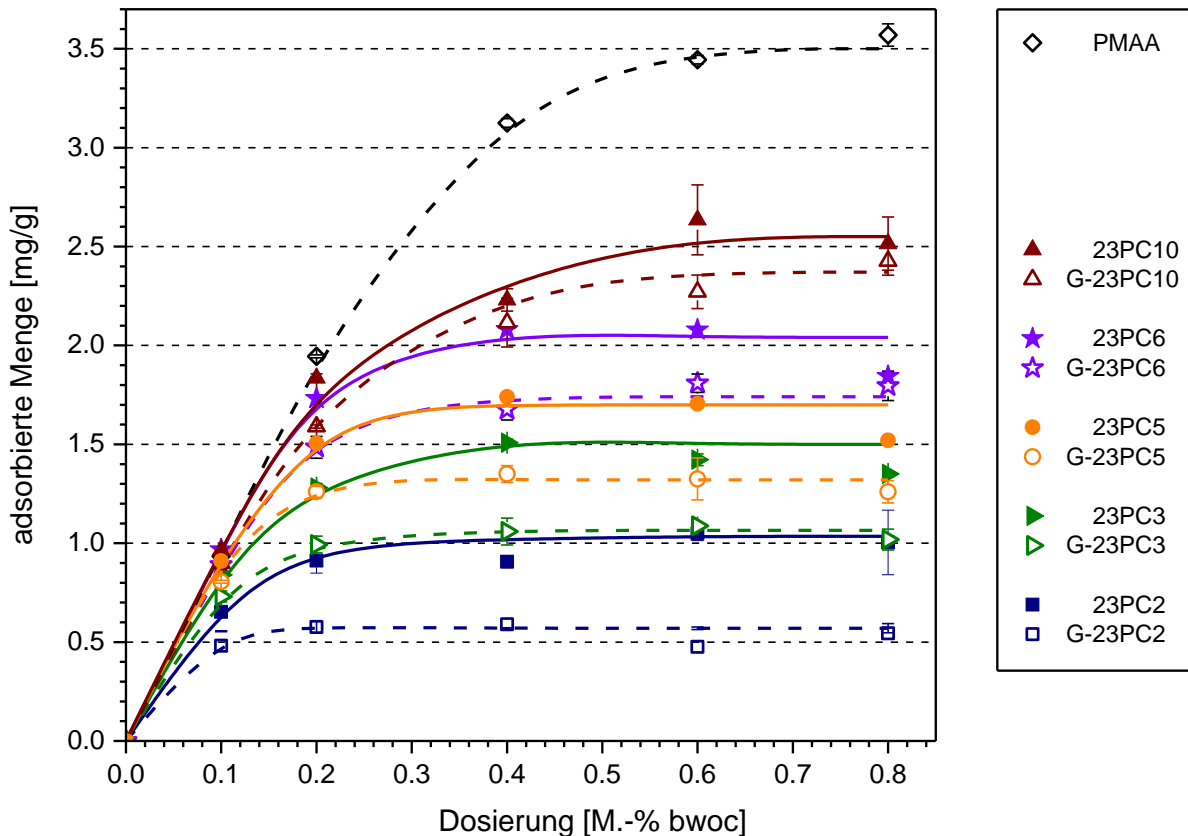


Abbildung 45: Adsorptionsisothermen der copolymerisierten und grafted PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 23 EO-Einheiten.

Vergleicht man die maximal adsorbierten Mengen der copolymerisierten mit denjenigen der grafted PCEs, wird deutlich, dass die über radikalische Copolymerisation hergestellten Polymere stets stärker adsorbieren als die entsprechenden grafted (siehe **Abbildung 45**). Die maximal adsorbierte Menge des copolymerisierten 23PC2 ist doppelt so hoch wie die des grafted G-23PC2. Diese Unterschiede werden mit steigender Ladungsdichte geringer. Somit besitzen die Polymere 23PC10 und G-23PC10 nahezu gleiche Sättigungsmengen. Die gleichen Tendenzen wurden für die Fließmittel mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten beobachtet (siehe **Abbildung 46**).

Auch hier ist die maximal adsorbierte Menge des copolymerisierten PCEs bei geringer Ladungsdichte (45PC3/G-45PC3) nahezu doppelt so hoch wie die des gepfropften Polymers, wohingegen bei hoher Ladungsdichte (45PC8/G-45PC8) vergleichbare Mengen gemessen wurden.

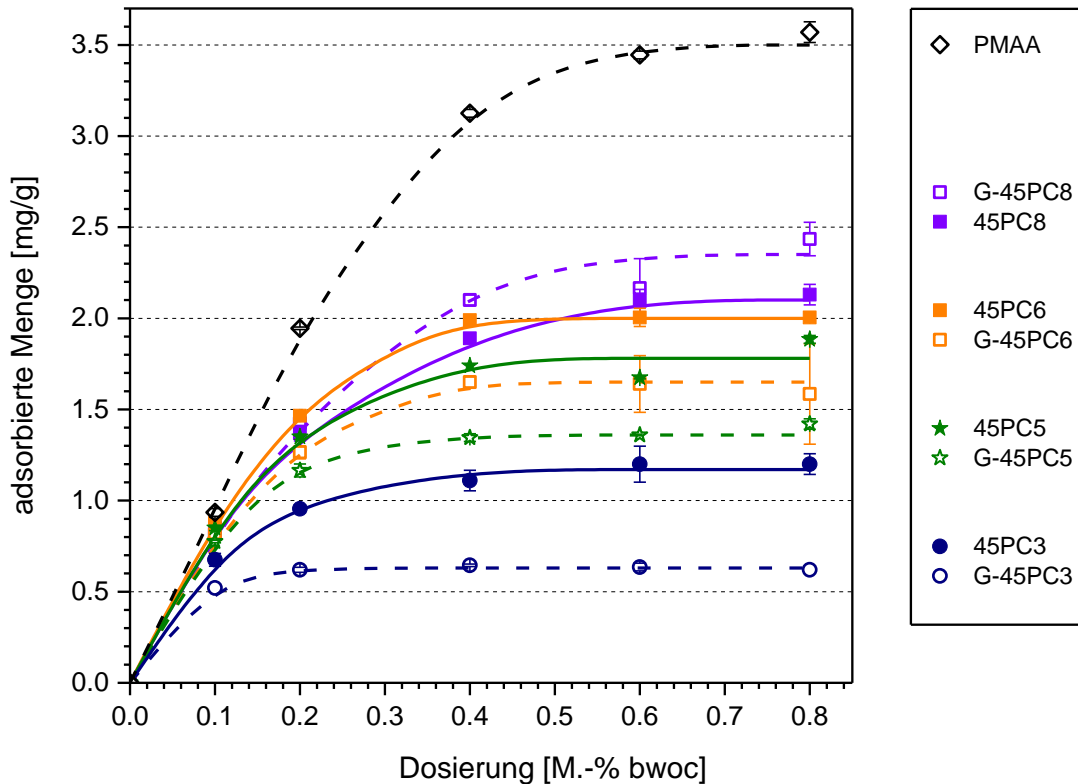


Abbildung 46: Adsorptionsisothermen der copolymerisierten und gepfropften PCEs mit einer Seitenkettenlänge von 45 EO-Einheiten.

Der gleiche Zusammenhang zwischen Ladungsdichte und der Vergleichbarkeit der Polymergruppen konnte bereits bei der mikrostrukturellen Analyse mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie und bei der Bestimmung der LCST festgestellt werden. Da die Seitenkettenverteilung der Polymere bei hoher Ladungsdichte vergleichbar ist und damit die Mikrostrukturen der Fließmittel nahezu identisch, weisen diese Fließmittel ähnliche maximale Adsorptionsmengen auf. Bei hoher Seitenkettendichte unterscheidet sich jedoch die Verteilung der Säuregruppen innerhalb der Polymere. Das führt dazu, dass innerhalb des gepfropften Polymers aufgrund der statistischen Verteilung der Seitenketten nur kleine Bereiche mit einem

hohen Methacrylsäureanteil existieren, welche über das gesamte Molekül verteilt sind. Dies begünstigt eine Adsorption des Fließmittels in „loop“-Konformation (siehe **Abbildung 47**, rechts). Das copolymerisierte Polymer dagegen weist durch die gradientenartige Struktur sowohl MAA-reiche als auch MAA-arme Bereiche auf. Die Abschnitte mit hoher Seitenkettendichte können aufgrund des geringen Säureanteils nur eine geringe Wechselwirkung mit der Zementkornoberfläche eingehen, wohingegen die säurehaltigen Bereiche bevorzugt adsorbieren. Diese strukturellen Unterschiede innerhalb der copolymerisierten PCEs sprechen somit für eine Adsorption in „tail“-Konformation (vgl. **Abbildung 47**, links).

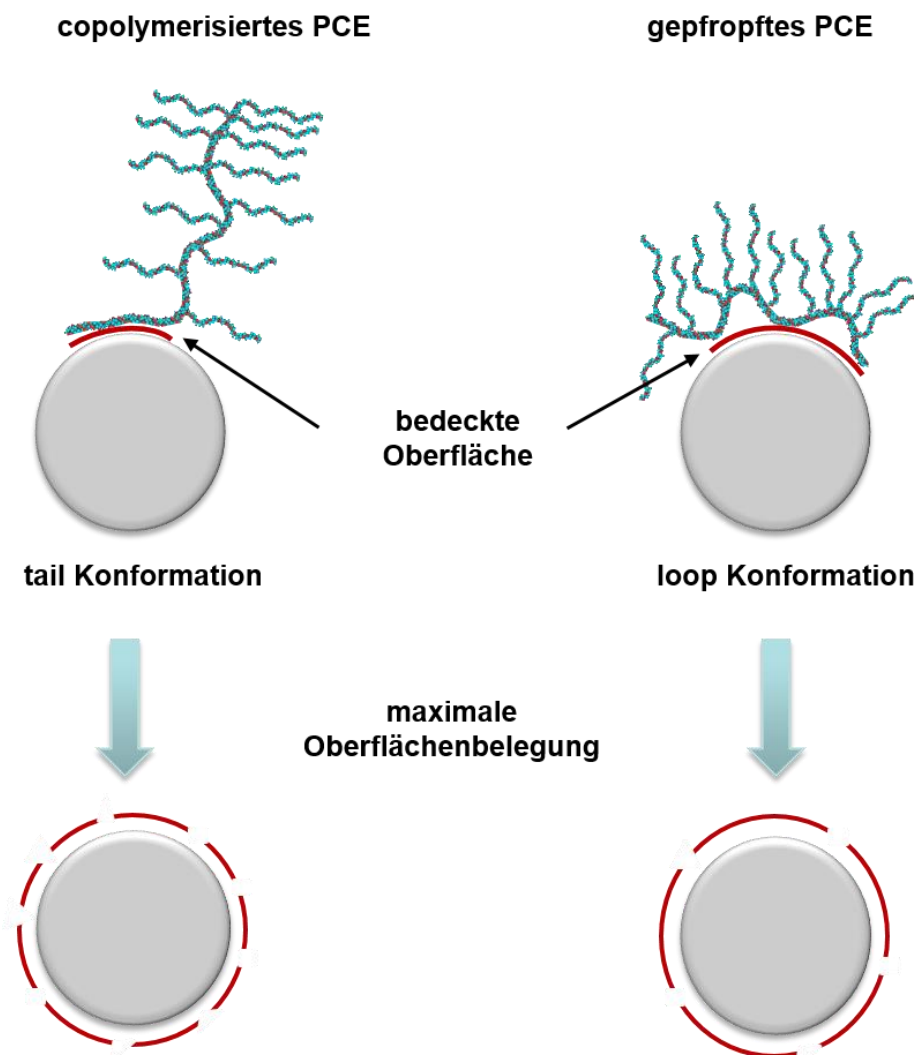


Abbildung 47: Adsorptionskonformation und maximale Oberflächenbelegung der PCEs in Abhängigkeit ihrer Mikrostruktur.

Vergleicht man nun die Oberflächenbedeckung bei den verschiedenen Adsorptionskonformationen, wird deutlich, dass bei gleicher Molekülgröße Polymere in „loop“-Konformation eine wesentlich größere Fläche besetzen als in „tail“-Konformation. Das bedeutet, um den gleichen Besetzungsgrad zu erreichen, ist bei der Adsorption in „tail“-Konformation eine höhere Konzentration an Fließmittelmolekülen notwendig. Folglich sind die maximal adsorbierten Mengen der copolymerisierten PCEs bei hoher Seitenkettendichte höher als die der über Pfropfung hergestellten PCEs. Bei hoher Ladungsdichte dagegen ist die Verteilung der Seitenketten der Polymere entsprechend den Ergebnissen der ^{13}C NMR-Spektroskopie bei beiden Molekülgruppen ähnlich und wirkt sich dementsprechend sowohl auf die Adsorptionskonformation als auch auf die Oberflächenbedeckung aus. Die Sättigungsmengen der copolymerisierten und gefrafteten Polymere sind folglich bei hoher Ladungsdichte (= geringe Seitenkettendichte) vergleichbar.

4.4.2 Dispergierwirkung

Um zu untersuchen, inwiefern die ermittelten Adsorptionsmengen das jeweilige Fließverhalten des Zements beeinflussen, wurde zunächst die Dosierung bestimmt, bei welcher im „minislump“-Test ein Ausbreitmaß von $26 \pm 0,5$ cm ergibt. Für die Versuche wurde ein CEM I 52,5 N bei einem w/z-Wert von 0,3 verwendet. Wie **Abbildung 48** und **Abbildung 49** zeigen, benötigen die gefrafteten Polymere bei sehr hoher Seitenkettendichte wesentlich höhere Dosierungen als die copolymerisierten PCEs. Des Weiteren wird deutlich, dass 45PC1,5 und G-45PC1,5 mit Dosierungen von $\geq 1,0$ M.-% bwoc keine wirkungsvollen Fließmittel darstellen. Dabei ergab das gefraftete Polymer selbst bei einer Dosierung von 2,0 M.-% bwoc ein Fließmaß von nur 15,7 cm. Die geringe Wirksamkeit dieser PCEs bestätigen die Ergebnisse der TOC-Untersuchungen, da sowohl bei dem copolymerisierten als auch bei dem gepfropften Polymer nahezu keine adsorbierten Mengen gemessen werden konnten. Beide Fließmittel weisen zudem nach dem Modell von *Gay* und *Raphael* eine SBW-Lösungsstruktur auf. Wie Untersuchungen von *Flatt et al.* jedoch zeigten, können ausschließlich FBW-Moleküle effektive Fließmittel darstellen, was durch die geringe Fließwirkung von 45PC1,5 und G-45PC1,5 bestätigt wird [94].

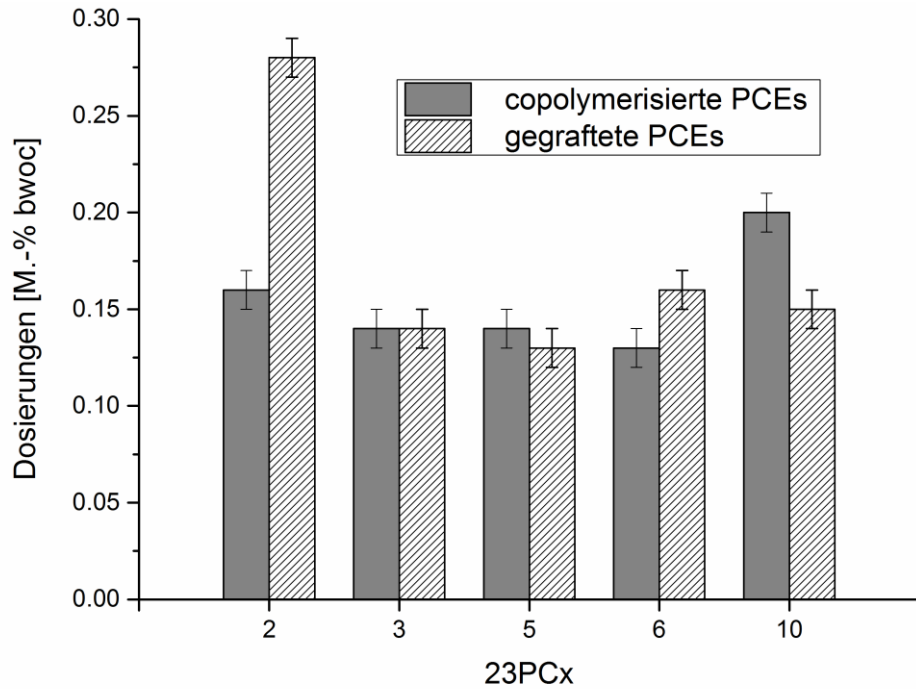


Abbildung 48: Dosierungen der PCE-Fließmittel mit einer Seitenkette aus 23 EO-Einheiten zur Erlangung eines Zementleimausbreitmaßes von 26 cm (CEM I 52,5 N, w/z = 0,3).

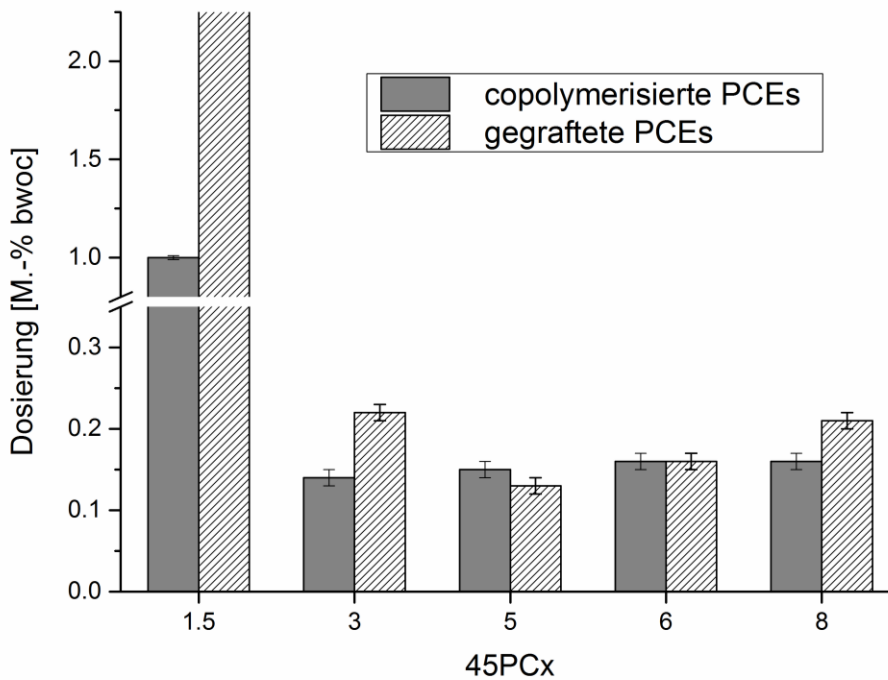


Abbildung 49: Dosierungen der PCE-Fließmittel mit einer Seitenkette aus 45 EO-Einheiten zur Erlangung eines Zementleimausbreitmaßes von 26 cm (CEM I 52,5 N, w/z = 0,3).

Die höheren Dosierungen der gegrifteten Fließmittel bei hoher Seitenkettendichte (G-23PC2, G-45PC1,5, G-45PC3) lassen sich auf die Mikrostrukturen der Polymere zurückführen. Durch die gleichmäßige Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptketten ergeben sich nur kleine ladungstragende Bereiche, die eine Adsorption herbeiführen können. Diese werden zudem durch die hohe Seitenkettenanzahl abgeschirmt, sodass die Wechselwirkung mit den Zementpartikeln erschwert wird.

Bei den copolymerisierten Polymeren dagegen existieren auf Grund des ungleichmäßigen Einbaus der Monomere stets Bereiche mit hohen MAA-Anteilen (MAA-Blöcke). Diese sind dementsprechend weniger abgeschirmt und können mit der Oberfläche der Zementkörner wechselwirken. Besitzen die copolymerisierten PCEs jedoch eine sehr hohe Seitenkettendichte, kann auch bei diesen Molekülen die Adsorption sterisch limitiert sein, was vor allem bei steigender Seitenkettenlänge zu beobachten ist (vgl. 45PC1,5).

Bei den Fließmitteln mit höherer Ladungsdichte lassen sich in Abhängigkeit der Synthesemethode keine signifikanten Unterschiede bzw. Tendenzen bezüglich der Dosierung beobachten. Erstaunlich ist jedoch, dass die Effektivität der PCEs in diesem Fall nicht mit der Ladungsdichte zu korrelieren scheint, wie in früheren Arbeiten berichtet wurde [59, 74]. Dies zeigt, dass die Unterschiede in den jeweiligen Mikrostrukturen einerseits die adsorbierten Mengen, nicht jedoch die Fließwirkung beeinflussen. Letzteres ist sehr überraschend und kann momentan nicht erklärt werden.

4.4.3 Dauer der Fließwirkung

Nachdem die Fließfähigkeit in Abhängigkeit von der Dosierung bestimmt wurde, wurde anschließend die Fließwirkung über zwei Stunden getestet. Dabei konnten zunächst die erwarteten Trends beobachtet werden (vgl. **Abbildung 50** und **Abbildung 51**). Sowohl copolymerisierte als auch gegriftete Polymere führten bei hoher Seitenkettendichte, unabhängig von der Seitenkettenlänge, zu einer lang anhaltenden Fließwirkung. Fließmittel mit niedriger Seitenkettendichte dagegen zeigten bereits nach 15 Minuten eine stark verringerte Fließfähigkeit.

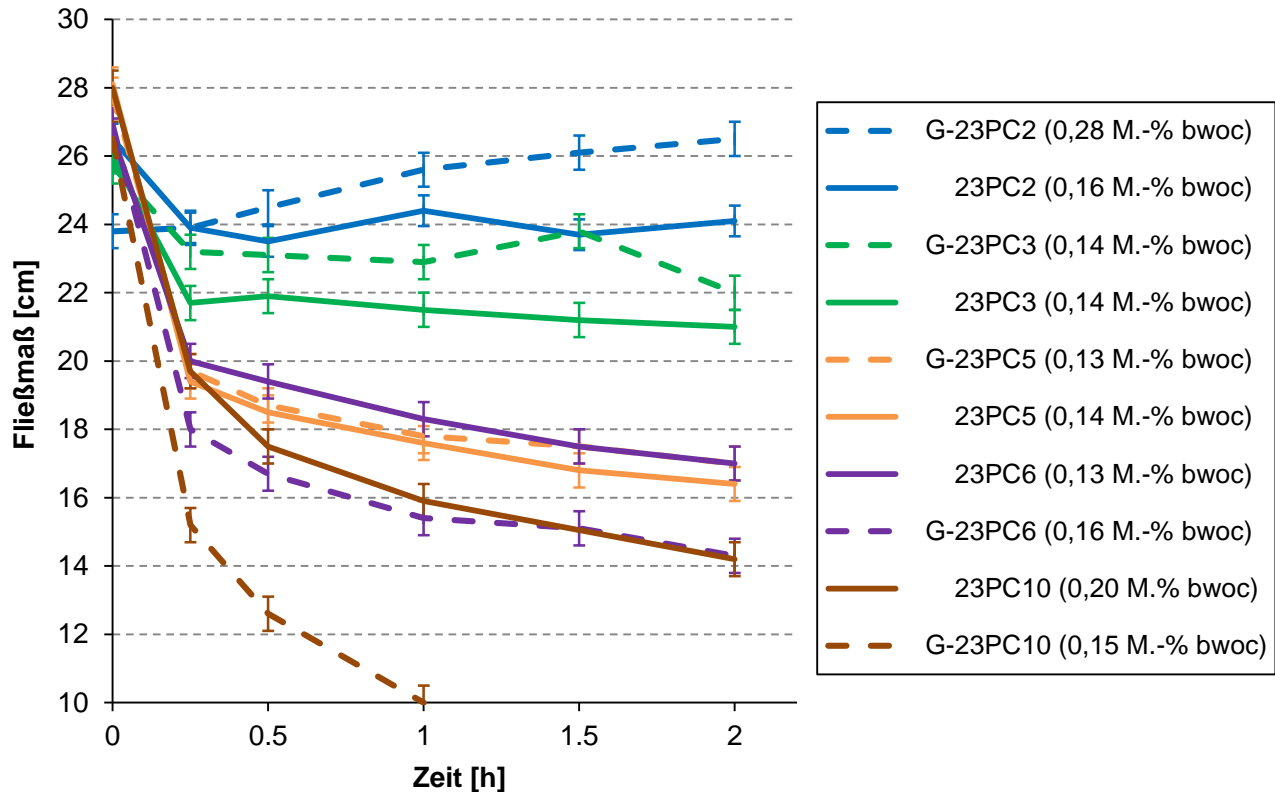


Abbildung 50: Zeitlicher Verlauf der Fließwirkung von Zementleim mit Zusatz von copolymerisierten bzw. ge-grafteten PCEs mit einer Seitenkette aus 23 EO-Einheiten (CEM I 52,5 N, w/z = 0,3).

Bei hoher Seitenkettendichte weisen ge-graftete Polymere (G-23PC2, G-45PC3) sowohl bei einer Seitenkette aus 23 EO-Einheiten als auch bei einer Seitenkette aus 45 EO-Einheiten eine nachverflüssigende Wirkung auf. Dies lässt sich auf die nicht sofort adsorbierten Fließmittelmoleküle zurückführen. Durch die Mikrostruktur bedingte geringere Adsorption der ge-grafteten PCEs im Vergleich zu copolymerisierten PCEs, bei gleichzeitig höherer Dosierung bedingt, dass eine größere Anzahl der Polymere in Lösung bleibt. Diese stehen dann für eine spätere Adsorption auf neu gebildeten Hydratationsphasen zur Verfügung und führen somit zu einer lang anhaltenden Fließwirkung. Ein ähnliches Fließverhalten kann bei klassischen APEG-PCEs beobachtet werden (vgl. Kapitel 2.1.1). In diesem Fall wird die nachverflüssigende Wirkung auf die Steifigkeit der Moleküle zurückgeführt. Bei näherer Betrachtung lassen sich auch strukturelle Parallelen zwischen APEG-PCEs und den ge-grafteten PCEs der 1. Generation feststellen. Beide Polymerarten besitzen eine gleichmäßige Verteilung der Seitenketten entlang

der Hauptkette. Da die gegrifteten PCEs vor allem bei geringer Ladungsdichte zudem ein ähnliches Verhältnis von Carboxygruppe zu Seitenkette wie in APEG-PCEs ($\text{COO}^-/\text{SK} = 2$) besitzen, ist ein ähnliches Fließverhalten naheliegend. Die entsprechenden copolymerisierten Fließmittel besitzen ebenfalls ein langanhaltendes Fließverhalten, welches jedoch die anfängliche Fließwirkung nicht übersteigt.

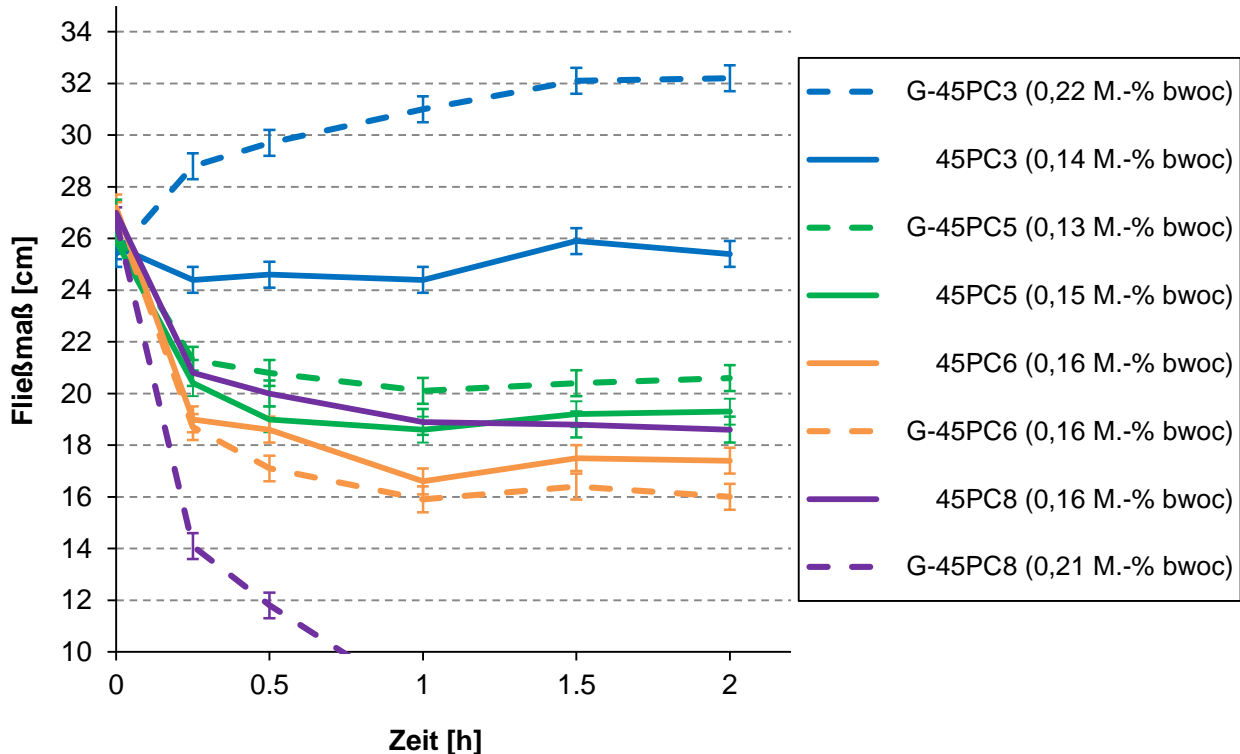


Abbildung 51: Zeitlicher Verlauf der Fließwirkung von Zementleim mit Zusatz an copolymerisierten und gegrifteten PCEs mit einer Seitenkette aus 45 EO-Einheiten (CEM I 52,5 N, w/z = 0,3).

Bei einem mittleren Verhältnis von Carboxygruppe zu Seitenkette (siehe 23PC5/G-23PC5, 45PC5/G-45PC5, 45PC6/G-45PC6) weisen copolymerisierte und gegriftete Polymere ein vergleichbares Fließverhalten über 2 h auf. Bei niedriger Seitenkettendichte jedoch nimmt die Fließwirkung über die Zeit bei gegrifteten PCEs deutlich stärker ab als bei den copolymerisierten PCEs. Dies kann sowohl bei Fließmitteln mit kurzer Seitenkette (G-23PC6, G-23PC10) als auch bei Fließmitteln mit langer Seitenkette (G-45PC8) beobachtet werden.

Die Beobachtungen der Verflüssigungswirkung über die Zeit korrelieren nur ansatzweise mit den vorhergehenden Ergebnissen. Zwar können bei hoher Seitenkettendichte (= geringe Ladungsdichte) Unterschiede zwischen copolymerisierten und gegrafteten Polymeren festgestellt werden, die bei steigender Ladungsdichte auch geringer werden, allerdings können die Abweichungen in der Fließwirkung bei Polymeren mit sehr hohen Ladungsdichten (siehe 23PC10/G-23PC10 und 45PC8/G-45PC8) weder mit Hilfe der strukturellen noch mit den Ergebnissen der Adsorptionsmessungen erklärt werden.

4.4.4 Kurzzusammenfassung

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Zement und Fließmittel zeigte sich, dass diese deutlich von der Mikrostruktur der Polymere beeinflusst wird. Sowohl bei den adsorbierten Mengen als auch bei der Fließwirkung konnten Unterschiede zwischen copolymerisierten und gegrafteten Polymeren festgestellt werden.

Die Adsorptionsisothermen der copolymerisierten PCEs wiesen vor allem bei hoher Seitenkettendichte wesentlich höhere Sättigungsmengen auf als die entsprechenden gegrafteten PCEs. Dies wurde auf unterschiedliche Adsorptionskonformationen zurückgeführt. Adsorbieren copolymerisierte Polymere aufgrund ihrer gradientenartigen Verteilung der Seitenketten bevorzugt in „tail“-Konformation, ist für die gegrafteten Polymere mit ihrer gleichmäßigen Anordnung der Seitenketten eine Adsorption in „loop“-Konformation wahrscheinlicher. Dementsprechend unterscheidet sich der Belegungsgrad pro Molekül, was sich folglich auf die maximal adsorbierte Menge auswirkt.

Die Dosierungen der gegrafteten und copolymerisierten PCEs unterschieden sich nur bei sehr hoher Seitenkettendichte und wiesen bei mittlerer bis geringer Seitenkettendichte vergleichbare Werte auf (siehe **Tabelle 18**). Unterschiede konnten jedoch bei der Fließwirkung der Polymere beobachtet werden, die jedoch nicht mit Hilfe der Ergebnisse der strukturellen Analyse erklärt werden können.

Tabelle 18: Dosierungen der synthetisierten Polymere zur Erzielung eines Zementleimausbreitmaßes von $26 \pm 0,5$ cm (CEM I 52,5 N, w/z = 0,3).

Polymer	Dosierung [M.-% bwoc]	Polymer	Dosierung [M.-% bwoc]
23PC2	0,16	45PC1,5	1,0
G-23PC2	0,28	G-45PC1,5	> 2,0
23PC3	0,14	45PC3	0,14
G-23PC3	0,14	G-45PC3	0,22
23PC5	0,14	45PC5	0,15
G-23PC5	0,13	G-45PC5	0,13
23PC6	0,13	45PC6	0,16
G-23PC6	0,16	G-45PC6	0,16
23PC10	0,20	45PC8	0,16
G-23PC10	0,15	G-45PC8	0,21

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden polymere Fließmittel auf Methacrylsäure-Polyethylenglycolmethacrylat-Basis mittels zweier unterschiedlicher Synthesarten hergestellt und charakterisiert. Der Fokus lag dabei vor allem auf der mikrostrukturellen Analyse um zu erkennen, ob strukturelle Unterschiede bereits durch die Verwendung verschiedener Synthesemethoden hervorgerufen werden, und inwiefern sich diese auf die Wechselwirkung zwischen Polymer und Zement auswirken.

Für die Untersuchung wurden zwei Syntheseverfahren betrachtet, die in der Industrie üblich sind, um Fließmittel herzustellen. Eine Methode stellt die freie radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure und Polyethylenglycolmethacrylat in wässriger Lösung dar. Bei der zweiten Methode, dem sogenannten Grafting, wird über eine Veresterungsreaktion Polyethylenglykol an Polymethacrylsäure gepfropft. Über jede Methode wurden Polymere mit unterschiedlichen Ladungs- bzw. Seitenkettendichten synthetisiert, wobei die Seitenkettenlängen 23 bzw. 45 EO-Einheiten betragen.

Sowohl die copolymerisierten als auch die gegrafteten Polymere weisen entsprechend des Modells von *Gay* und *Raphaël* Lösungsstrukturen auf, die als „flexible backbone worm“ (FBW) bezeichnet werden und besitzen damit die Voraussetzung für wirksame Fließmittel, wie frühere Untersuchungen zeigten.

Um die Mikrostruktur der Fließmittelmoleküle zu bestimmen, d.h. die Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette zu untersuchen, wurden die Polymere mittels ^{13}C NMR-Spektroskopie analysiert. Beim Vergleich der Signale, die für die Carboxygruppen charakteristisch sind wurde deutlich, dass die Synthesemethode der Fließmittel durchaus die Mikrostruktur der Polymere beeinflusst. Gegraftete Polymere zeigten eine regelmäßige Verteilung der Seitenketten entlang der Hauptkette, wohingegen bei der Copolymerisation eine blockartige Anordnung der Seitenketten resultierte. Dies lässt auch darauf schließen, dass die Monomere während der Copolymerisation eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Zwar

steht dies im Gegensatz zu vorherigen Studien, allerdings darf dabei der Einfluss der Reaktionsbedingungen (wie z.B. pH-Wert und Temperatur), die sich von dieser Arbeit unterscheiden, nicht vernachlässigt werden [14, 81]. Bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnte zudem festgestellt werden, dass die mikrostrukturellen Unterschiede beider Polymergruppen (Copolymerisation und Grafting) mit abnehmender Seitenkettendichte geringer werden.

Die gleiche Beobachtung konnte bei der Ermittlung der unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST bzw. cloud point) gemacht werden. Dabei besitzen grafted PCEs mit hoher Seitenkettendichte im Vergleich zu copolymerisierten PCEs höhere cloud points, die auf inter- bzw. intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Fließmittelmolekülen zurückgeführt werden können. Diese beeinträchtigen die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymeren und Wassermolekülen und führen somit zu einer Erniedrigung der Löslichkeit. Durch die spezielle Mikrostruktur der grafted Polymere, d.h. der regelmäßigen Verteilung der EO-Ketten entlang der Hauptkette, finden auf Grund von sterischen Effekten weniger Wechselwirkungen zwischen den Polymeren statt, was sich dementsprechend positiv auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen und somit auf die Löslichkeit bei höheren Temperaturen auswirkt. Bei sehr geringer Seitenkettendichte jedoch weisen beide Polymergruppen nahezu identische LCSTs auf, die sich mit der vergleichbaren Mikrostruktur der grafted und copolymerisierten PCEs, die bereits über ^{13}C NMR-Spektroskopie ermittelt wurde, begründen lassen.

Um die Auswirkungen der mikrostrukturellen Unterschiede der Polymere auf die Wechselwirkung mit Zement zu untersuchen, wurden zunächst Adsorptionsmessungen durchgeführt. Diese bestätigten die zuvor erhaltenen Befunde der ^{13}C NMR-Spektroskopie und der LCST-Bestimmungen. Bei hoher Seitenkettendichte konnten große Unterschiede in den maximal adsorbierten Mengen von copolymerisierten und grafted Polymeren festgestellt werden, wobei die grafted Polymere ein geringeres Adsorptionsverhalten aufwiesen. Mit abnehmender Seitenkettendichte dagegen wurden diese Unterschiede zunehmend geringer und führten bei sehr hoher Ladungsdichte zu ähnlichen maximal adsorbierten Mengen. Durch die blockartige bzw. gradientenartige Anordnung der Seitenketten in den copolymerisierten Fließmittelmolekülen wurde eine bevorzugte Adsorption in „tail“-Konformation auf der Zementkornoberfläche angenommen. Der Belegungsgrad durch diese räumliche Anordnung ist

im Vergleich zu einer von gefrahteten Polymeren bevorzugten „loop“-Konformation wesentlich geringer. Somit kann eine größere Anzahl an Molekülen adsorbiert werden, bevor eine Sättigung bzw. vollständige Oberflächenbedeckung eintritt. Mit abnehmender Seitenkettendichte nähern sich die Mikrostrukturen beider Polymergruppen an und führen somit zu ähnlichen Adsorptionskonformationen bzw. adsorbierten Mengen. Dies verdeutlicht, dass trotz gleicher Bruttozusammensetzung der Fließmittel die Wechselwirkung zwischen Polymer und Zement durch die individuelle Mikrostruktur beeinflusst werden kann.

Zementleimversuche zeigten, dass vor allem bei sehr hoher Seitenkettendichte (= geringe Ladungsdichte) copolymerisierte Polymere die Zementschlämme wesentlich effektiver verflüssigen. Das copolymerisierte PCE 45PC3 erreichte bereits bei 0,14 M.-% ein Fließmaß von $26 \pm 0,5$ cm, wohingegen das gefrahtete Polymer erst bei einer Dosierung von 0,22 M.-% eine entsprechende Fließfähigkeit ergab. Durch die gleichmäßige Verteilung der Seitenketten in gefrahteten Polymeren werden die wenigen Säuregruppen, die für die Adsorption und somit für die Fließwirkung entscheidend sind, stark von den Seitenketten abgeschirmt. Erst bei hohen Dosierungen besetzen ausreichend Fließmittelmoleküle die Zementkornoberfläche, um eine Dispergierung hervorzurufen. Die gefrahteten Polymere dagegen besitzen durch die blockartig bzw. gradientenartig angeordneten Säuregruppen auch bei hoher Seitenkettendichte größere Bereiche an ladungstragenden Gruppen, die mit der Zementkornoberfläche sterisch ungehindert wechselwirken können. Bei steigender Ladungsdichte konnten dagegen keine Unterschiede bezüglich der Effektivität von gefrahteten bzw. copolymerisierten Fließmitteln beobachtet werden.

Die hohen Dosierungen der gefrahteten Polymere mit hoher Seitenkettendichte führen durch die vergleichsweise geringen Adsorptionismengen zu einer höheren Konzentration an Fließmittel in der Zementporenlösung. Dementsprechend weisen diese PCEs im Gegensatz zu den copolymerisierten eine nachverflüssigende Wirkung auf. Bei mittlerer Seitenkettendichte konnten dagegen keine Unterschiede im zeitlichen Verlauf der Fließwirkung festgestellt werden. Erst bei hoher Ladungsdichte zeigten die gefrahteten PCEs über eine Dauer von 2 h eine stärkere Abnahme der Fließwirkung als die entsprechenden copolymerisierten PCEs. Dieses Verhalten kann jedoch weder mit der Mikrostruktur noch mit den adsorbierten Mengen in Verbindung gebracht werden.

5.2 Ausblick

Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Wahl der Synthesemethode auf die Mikrostruktur der Fließmittel auswirkt und diese die Wechselwirkung zwischen Polymer und Zement beeinflusst. Der direkte Zusammenhang zwischen Struktur und Fließwirkung konnte dennoch nicht abschließend geklärt werden. Diese Lücke zu schließen ist jedoch von großem Interesse, um die Effektivität der Fließmittel gezielt steigern zu können. Dabei sollte die Rolle der nicht adsorbierten Polymere bzw. der nicht umgesetzten Edukte berücksichtigt werden. Diese könnten auf Grund von intermolekularen Wechselwirkungen entscheidend in den Dispergierungseffekt eingreifen, ohne dabei selbst zu adsorbieren. Auch die Struktur der in Lösung verbleibenden Moleküle sollte genauer untersucht werden. Bisher konnte diese auf Grund der geringen Größe meist nur mit Hilfe von Modellen (siehe Lösungsstrukturen nach *Gay* und *Raphael*) charakterisiert werden.

Des Weiteren wäre es sicherlich lohnend, mit Hilfe von Modifikationen während der radikalischen Copolymerisation weitere mikrostrukturelle Variationen innerhalb der Polymere zu erzielen und die daraus resultierenden Auswirkungen auf Adsorption bzw. Dispergiervermögen zu untersuchen. Denkbar wäre dabei z.B. die Zuführung der Monomere in variierenden Intervallen und bei abwechselnden Zugabegeschwindigkeiten.

Generell sollte eine mikrostrukturelle Analyse nicht nur bei Fließmitteln der 1. Generation durchgeführt werden, sondern auch auf andere Fließmittelmoleküle erweitert werden, um zu überprüfen, ob die in dieser Arbeit bereits beobachteten Zusammenhänge auch auf andere Fließmitteltypen übertragbar sind.

6 Summary

In this thesis, superplasticizers based on methacrylic acid and polyethylene glycol methacrylate were synthesized by two different synthesis methods. The focus of the characterization was on the microstructural analysis in order to see if structural differences can already be generated by distinct synthesis mechanisms, and how those microstructural variations influence the interaction between polymer and cement.

For this study, two synthesis methods were used which are commonly applied in the industrial for production of superplasticizers. The radical copolymerization of methacrylic acid and polyethylene glycol methacrylate in aqueous solution represents the first method while the second one is the so-called grafting reaction. Here, chains of polyethylene glycol are grafted onto a backbone of polymethacrylic acid via esterification. Each polymer characterized in this study was synthesized via both methods possessing various charge and side chain densities and side chain lengths of 23 or 45 EO units.

According to Gay and Raphael, copolymerized as well as grafted PCEs exhibit a flexible backbone worm (FBW) conformation in aqueous solution which is required to obtain superplasticizers with high effectiveness, according to former studies.

The microstructure of the molecules, i.e. the distribution of side chains along the main chain was investigated via ^{13}C NMR spectroscopy. Comparing the characteristic signals of the carboxylate groups confirmed the influence of the synthesis method on the microstructure of the polymers. Here, grafted polymers exhibited a regular (or statistical) distribution of side chains along the main chain while copolymerization resulted in a block-like or gradient-like structure. This indicates different reactivities for the monomers during copolymerization. This seems contrary to former studies but can be assigned to different synthesis conditions as pH-value or temperature which significantly impact the reaction process. Furthermore, spectroscopic investigations revealed a decreasing microstructural difference between both polymer groups (copolymerized and grafted) with decreasing side chain density.

As similar tendency was observed when determining the lower critical solution temperature (LCST or cloud point). Here, grafted PCEs possessing high side chain densities showed higher

cloud points in comparison to copolymerized PCEs. This effect was explained by inter- or intramolecular interactions between the molecules. Those interactions limit the formation of hydrogen bonds between polymers and water molecules which causes a poorer solubility. Due to a random distribution of EO side chains along the main chain, sterical effects compromise interactions between polymers. This favors the formation of hydrogen bonds and consequently has a positive effect on the solubility at higher temperatures. However, copolymerized and grafted PCEs exhibiting very low side chain densities show almost identical LCSTs which correlates with their similar microstructure as determined by ^{13}C NMR measurements.

In order to investigate the effect of microstructural differences of superplasticizers on the interaction with cement, adsorption isotherms were developed. Measurements confirmed the same tendencies which already have been observed in the NMR and LCST investigations. Polymers possessing high side chain densities showed distinct differences between the maximum adsorbed amounts of copolymerized and grafted PCEs with decreased adsorption for the grafted PCEs. Those variations decreased with decreasing side chain density whereby at very high charge densities the saturated adsorbed amounts of copolymerized and grafted polymers were nearly identical. Due to the gradient-like structure of copolymerized PCEs, a tail conformation was assumed to be the favored adsorption conformation which leads to only partial coverage of the surface of cement particles. In contrast to that, grafted PCEs are more likely to adsorb in loop conformation whereby a larger area of surface is covered. Consequently, here a lower amount of polymer should be required to achieve saturation or the same surface coverage as from a copolymer with a gradient-like microstructure. With decreasing side chain densities, both microstructures converge which results in similar adsorption conformations and hence in quite comparable adsorbed amounts.

At high side chain densities (= low charge densities), copolymerized PCEs show better dispersing effects which is reflected in lower dosages. For example, at a dosage of 0.14 M.-% bwoc copolymerized PCE 45PC3 reached a paste spread of 26 ± 0.5 cm while the grafted PCE required 0.22 M.-% bwoc to accomplish a comparable fluidity. The random distribution of side chains within grafted polymers leads to sterical hindrance of carboxylate groups which are essential for adsorption. Only at high dosages an adequate number of molecules cover the cement particles leading to a dispersing effect. By contrast, grafted PCEs exhibit blocks of carboxylate groups, also at high side chain densities, which provide particularly strong electrostatic attraction to the

surface of cement without any sterical hindrance. With increasing charge densities both copolymerized and grafted PCEs show a comparable effectiveness in their dispersing power which is reflected in similar dosages.

Despite applying high dosages of grafted polymers with high side chain density, only a small number of molecules adsorbs on cement according to TOC measurements. This causes a high concentration of polymer dissolved in the cement pore solution and leads to a delayed fluidizing effect. PCEs with a medium side chain density do not show any differences in their long-term dispersing effect. Whereas at high charge densities, the fluidizing effect of copolymerized PCEs declines less rapidly than that of grafted PCEs. This observation could not be attributed to the microstructure or the adsorbed amount of the polymers.

7 Anhang

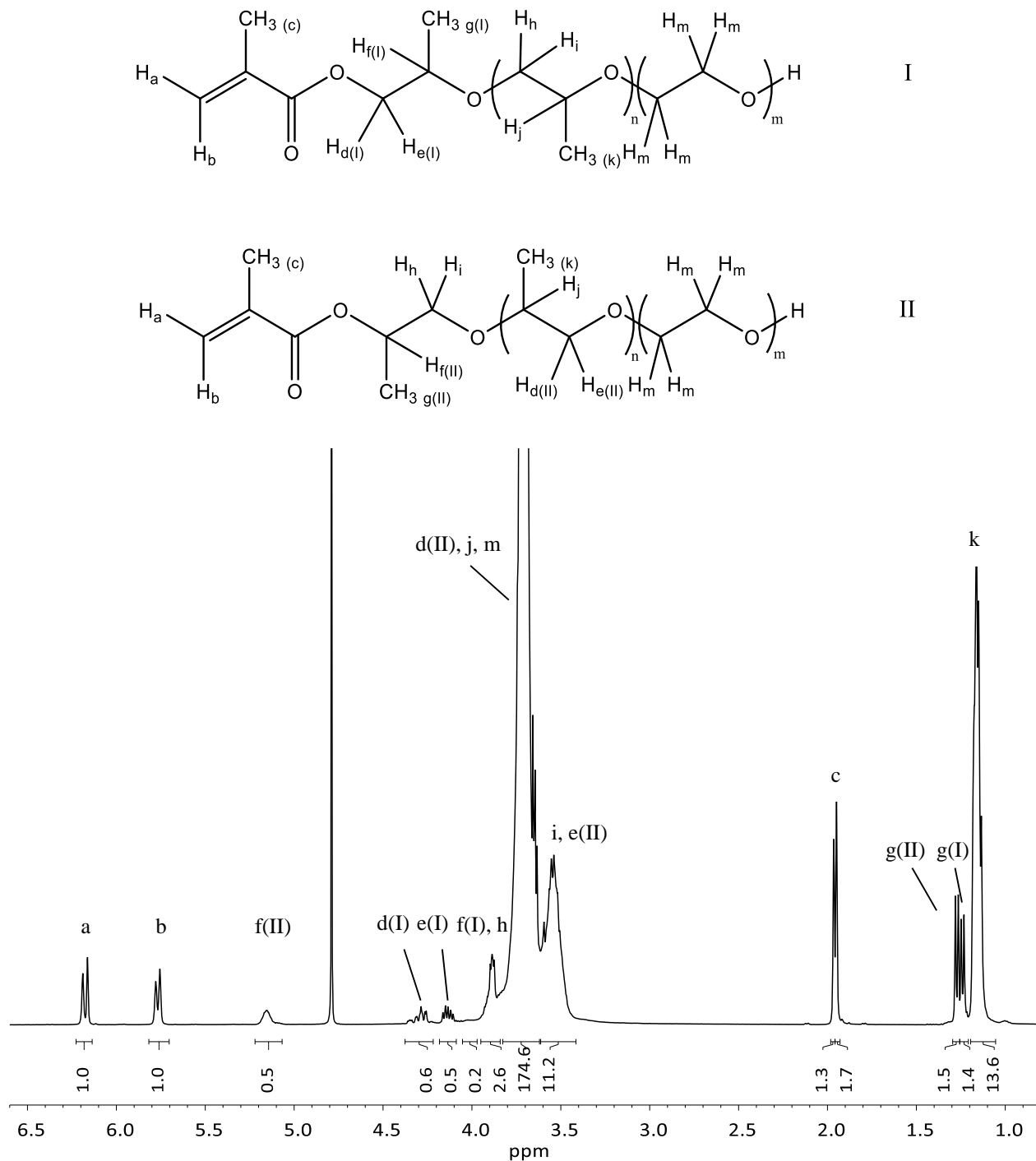


Abbildung 52: Darstellung zweier Isomere des Makromonomers PEG MA 1000 und zugehöriges 1H NMR-Spektrum, aufgenommen in D_2O .

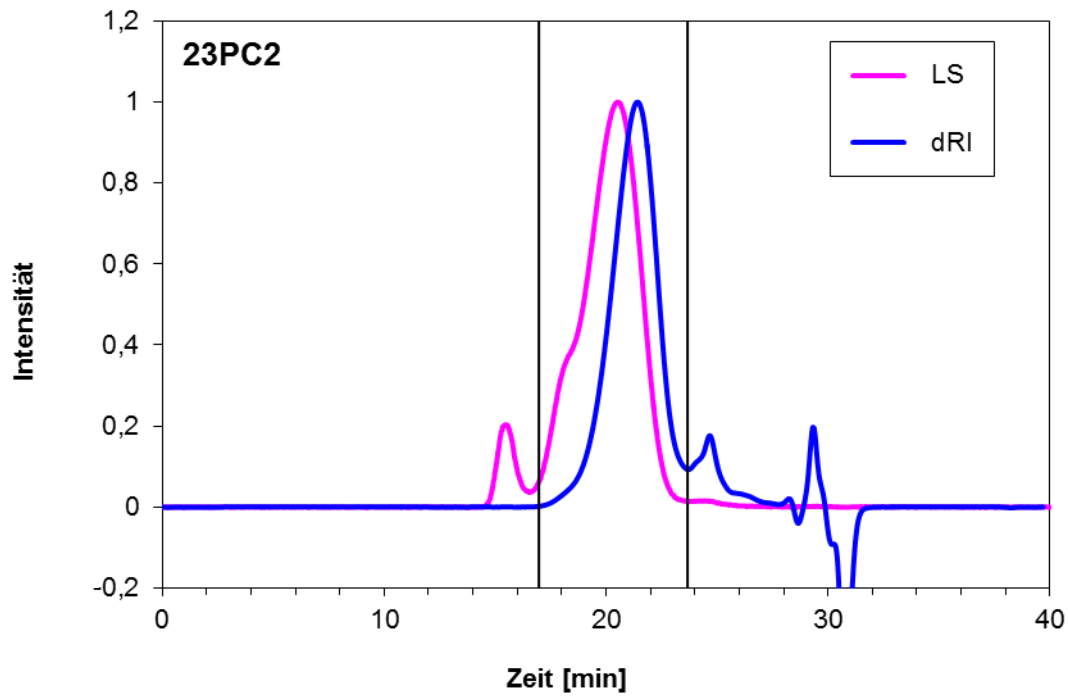


Abbildung 53: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 23PC2.

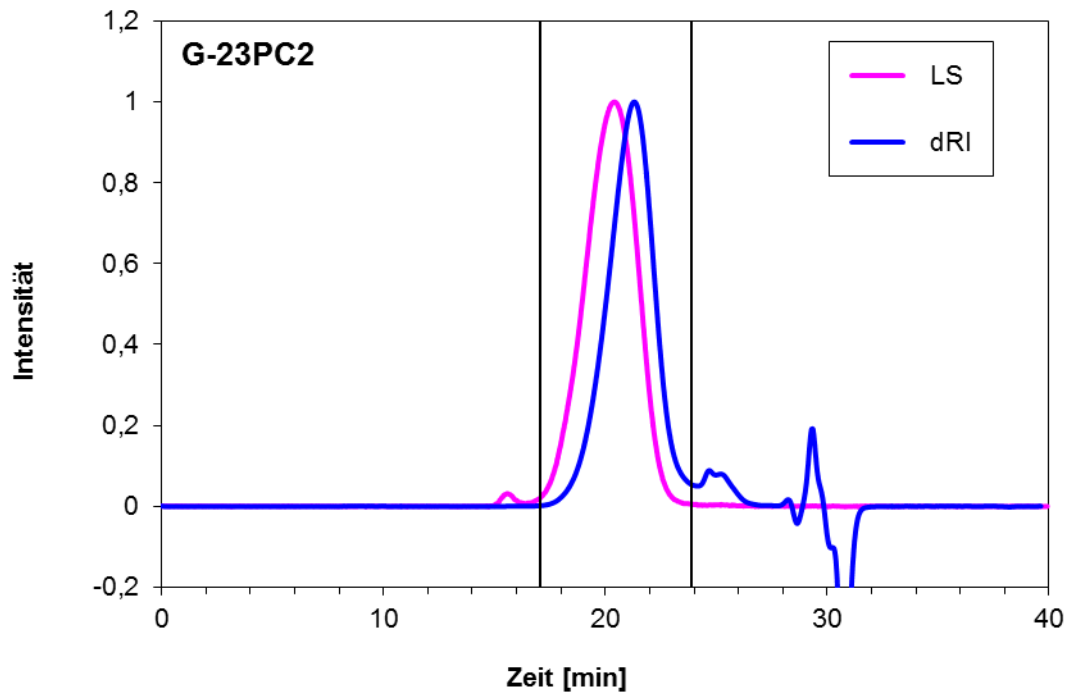


Abbildung 54: Chromatogramm des grafted PCEs G-23PC2.

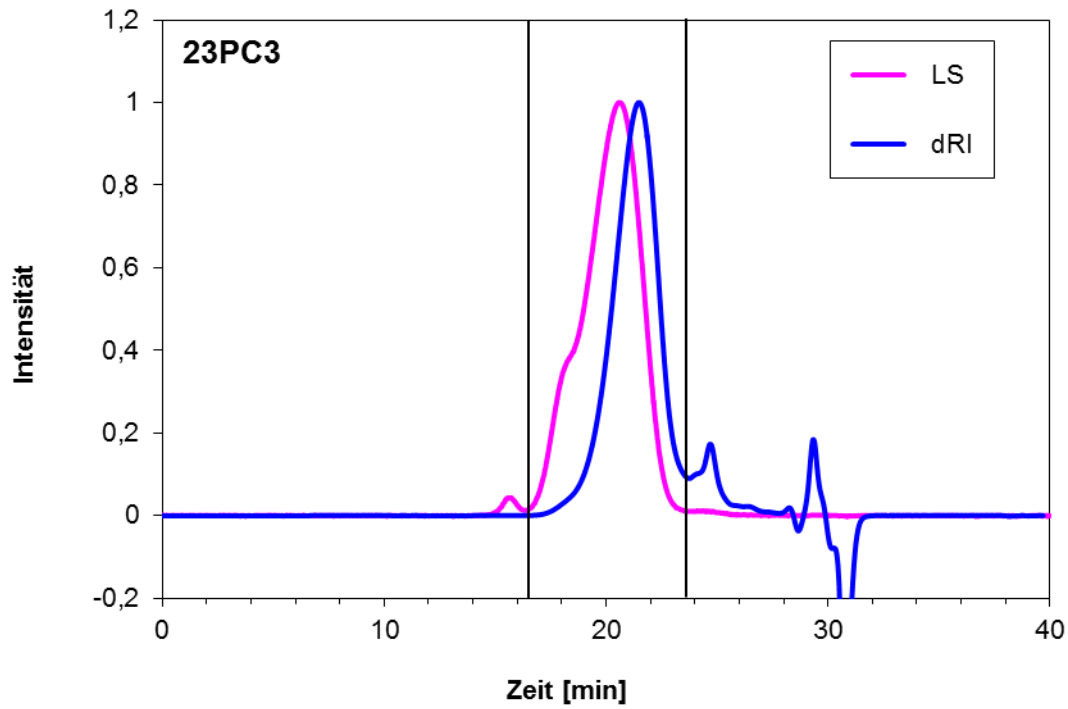


Abbildung 55: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 23PC3.

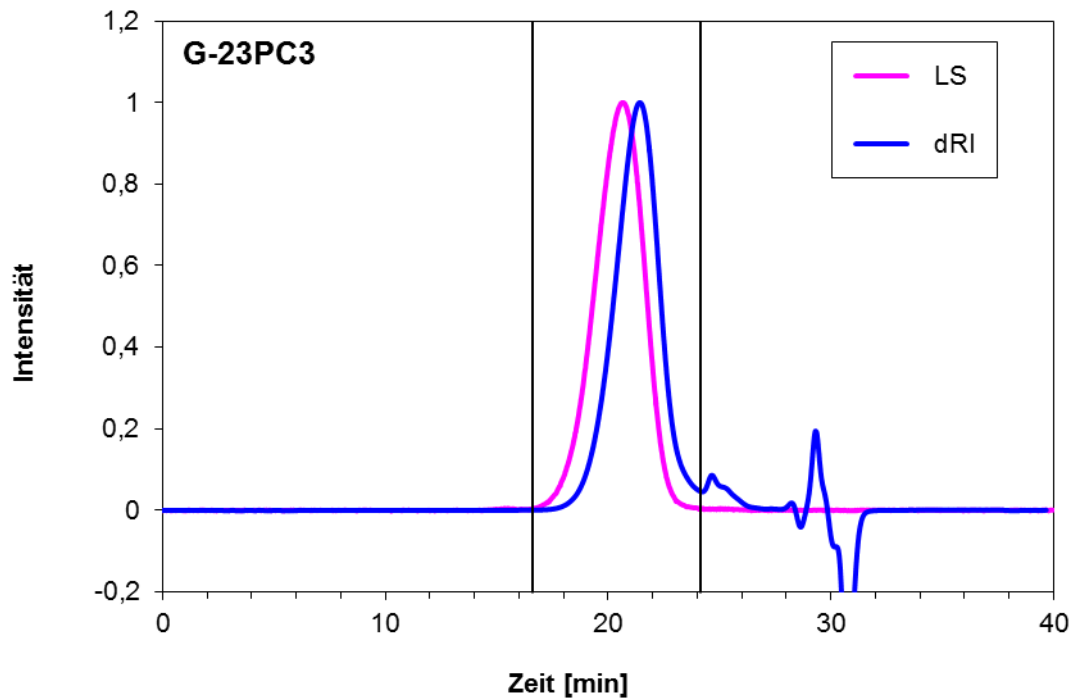


Abbildung 56: Chromatogramm des grafted PCEs G-23PC3.

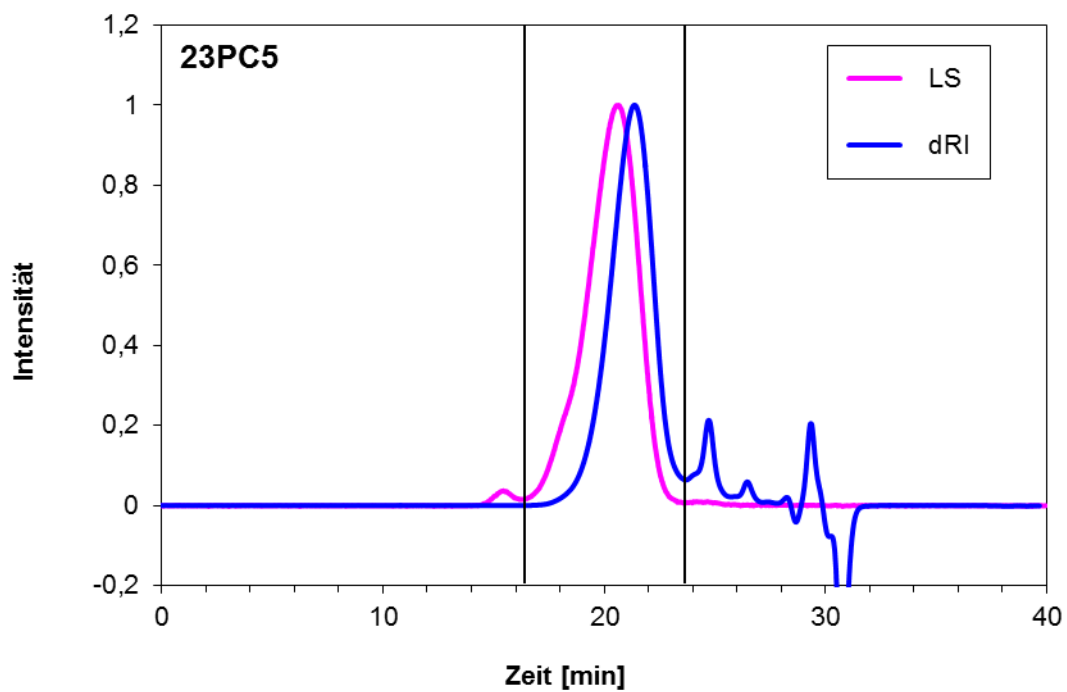


Abbildung 57: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 23PC5.

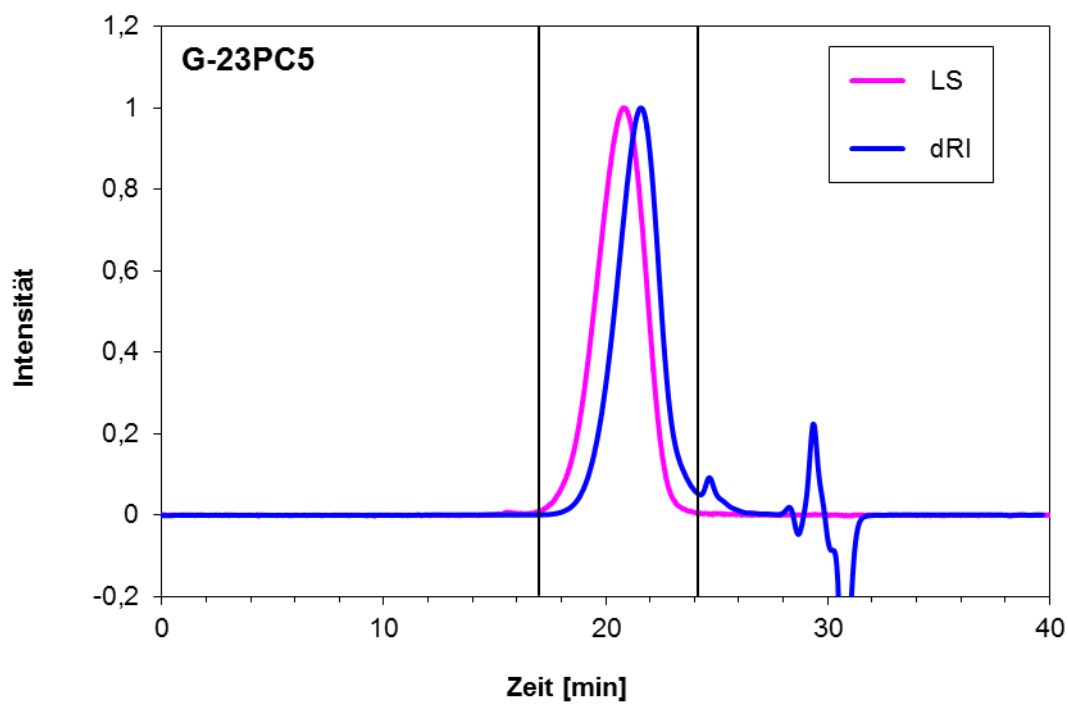


Abbildung 58: Chromatogramm des grafted PCEs G-23PC5.

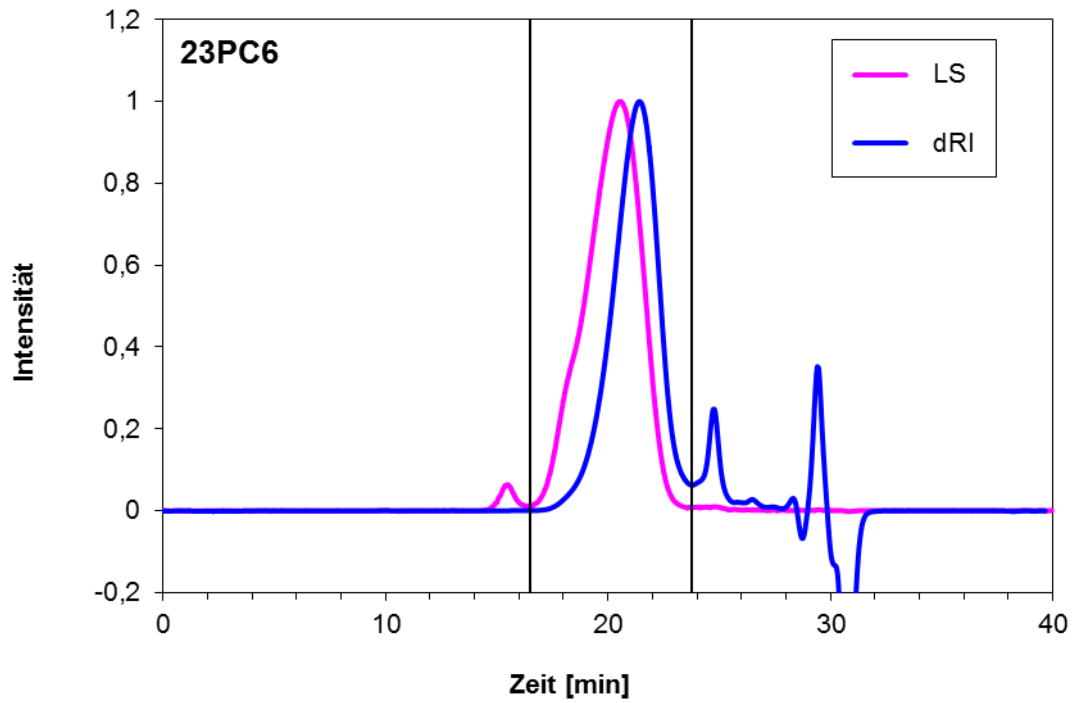


Abbildung 59: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 23PC6.

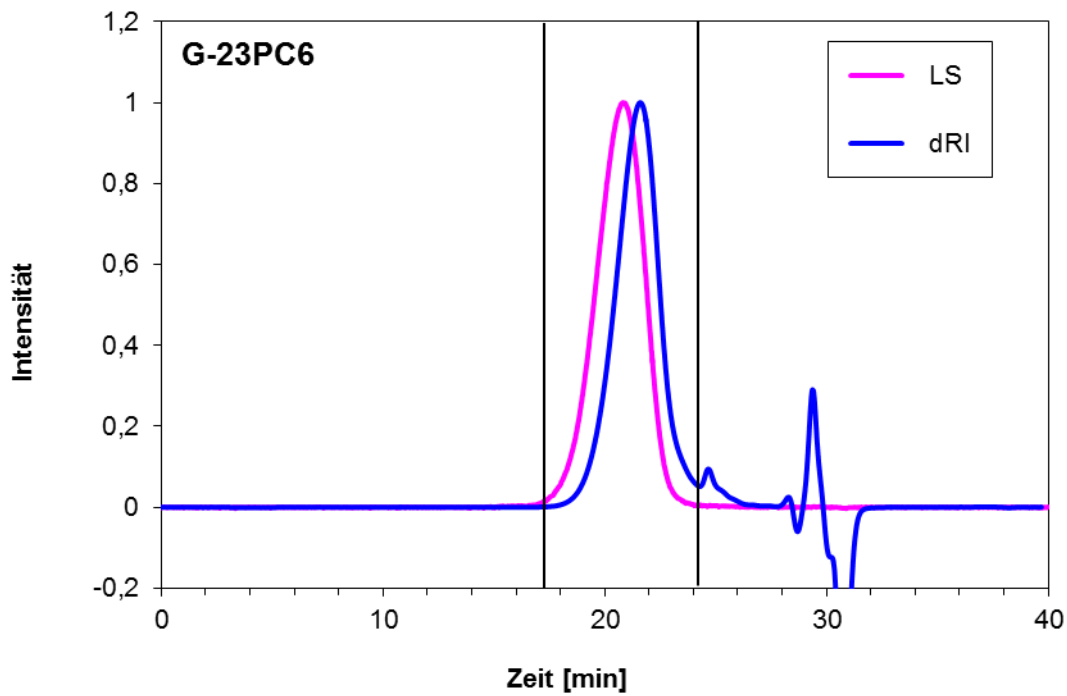


Abbildung 60: Chromatogramm des grafted PCEs G-23PC6.

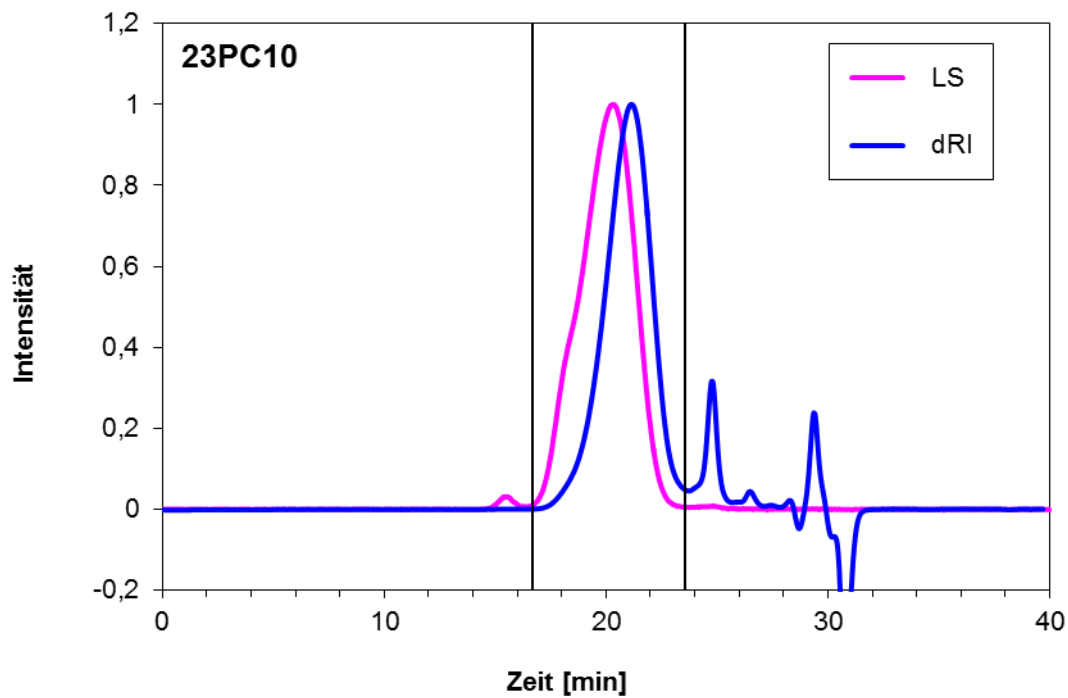


Abbildung 61: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 23PC10.

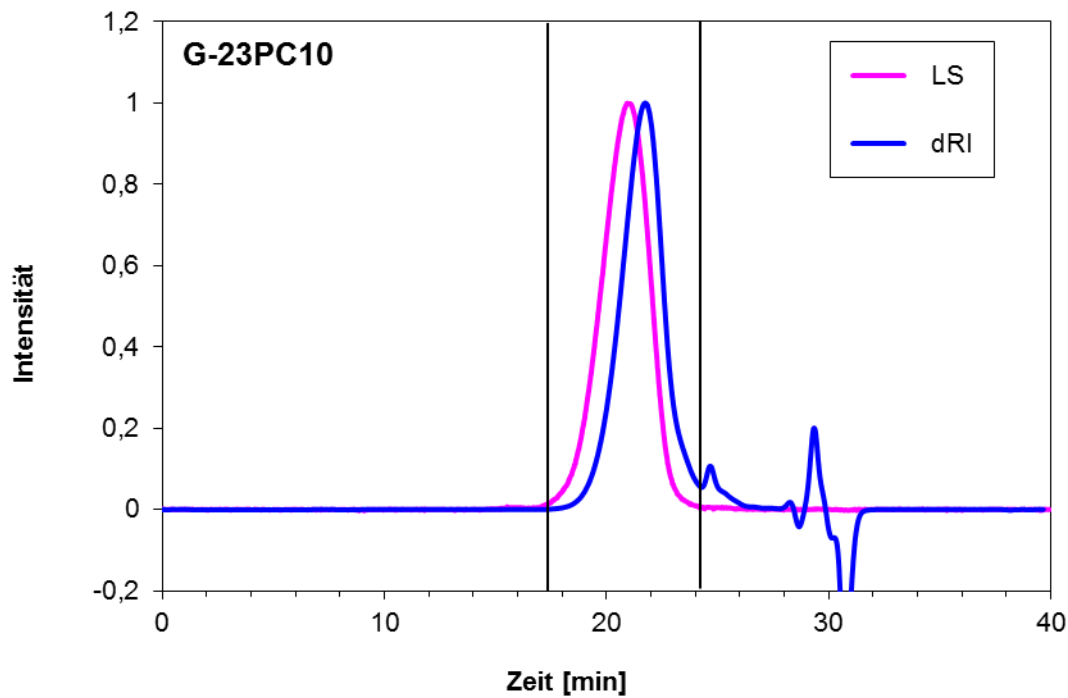


Abbildung 62: Chromatogramm des grafted PCEs G-23PC10.

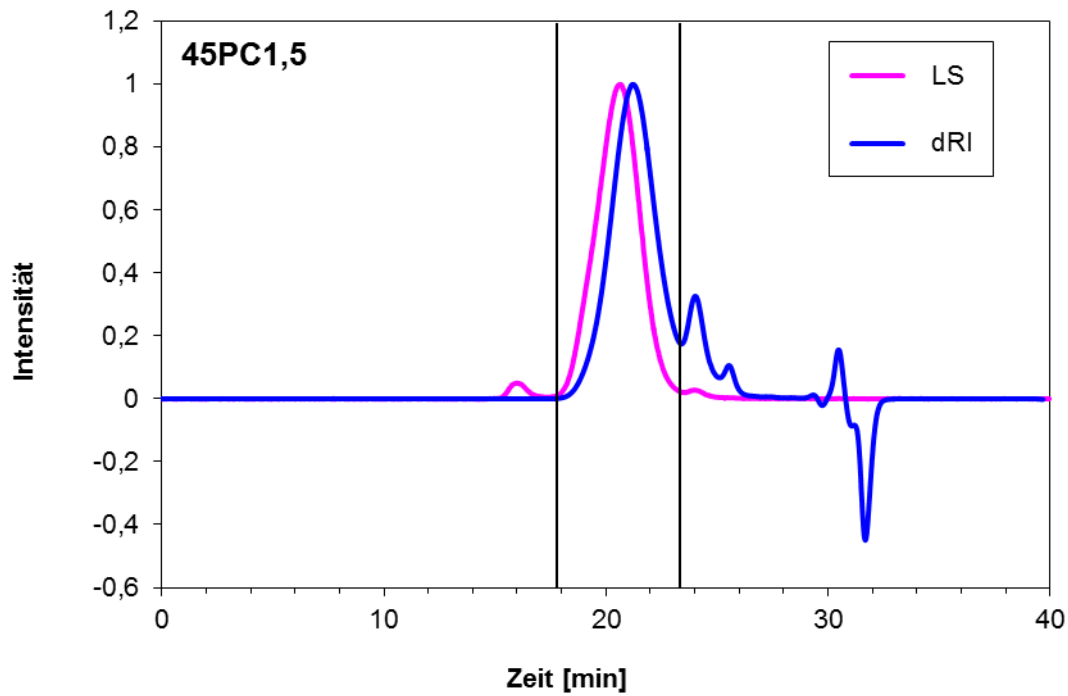


Abbildung 63: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 45PC1,5.

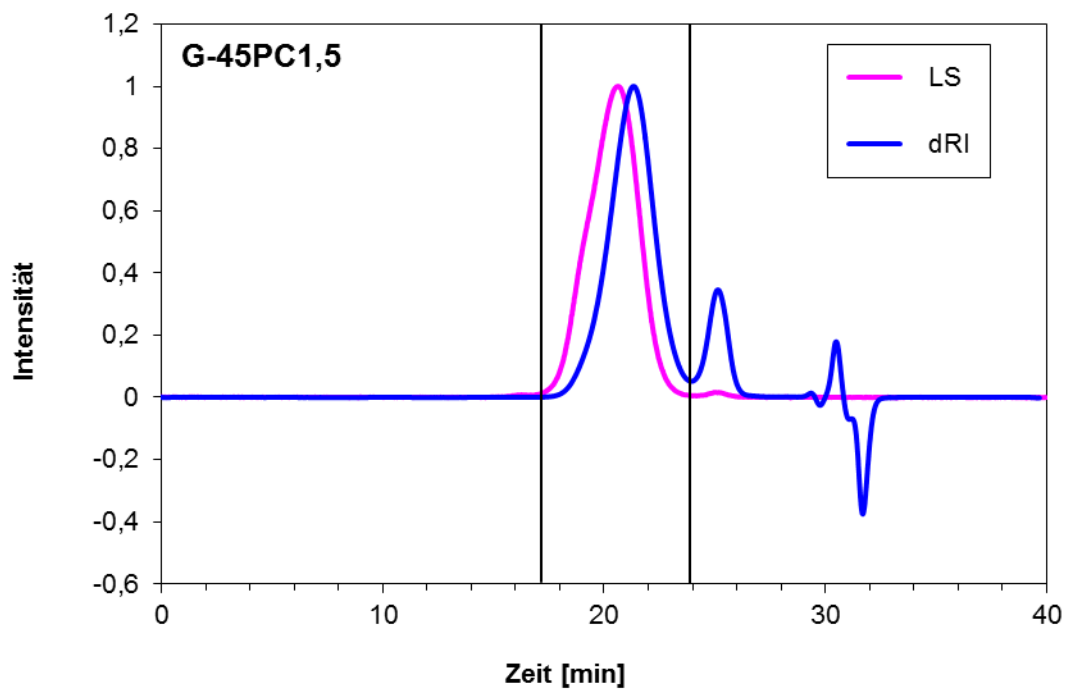


Abbildung 64: Chromatogramm des grafted PCEs G-45PC1,5.

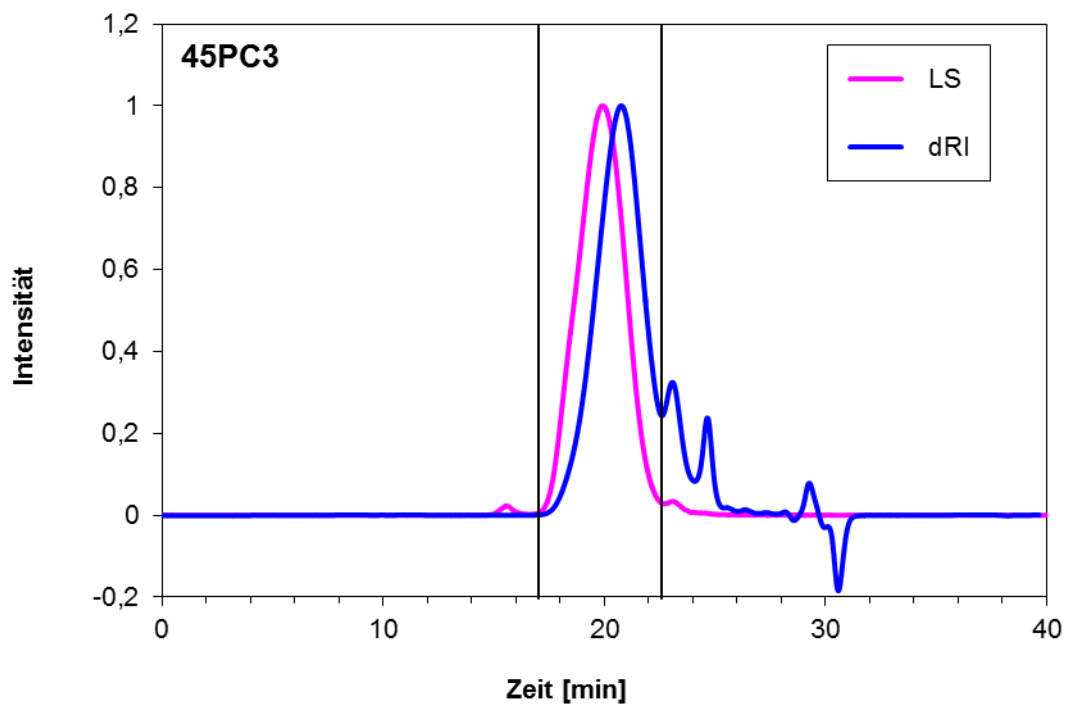


Abbildung 65: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 45PC3.

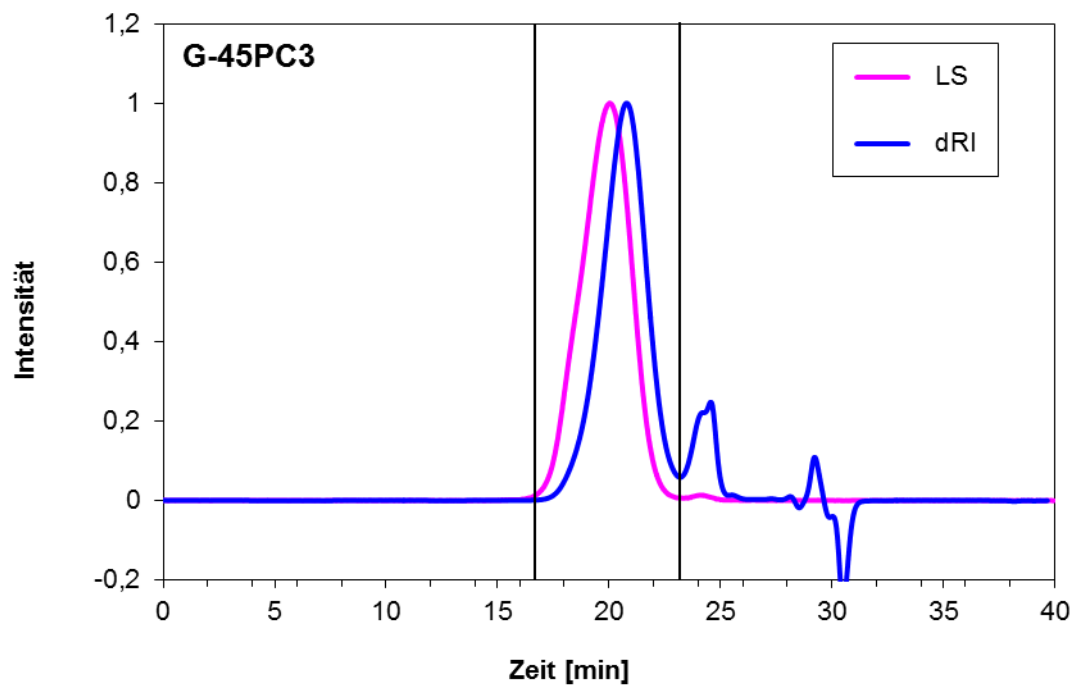


Abbildung 66: Chromatogramm des grafted PCEs G-45PC3.

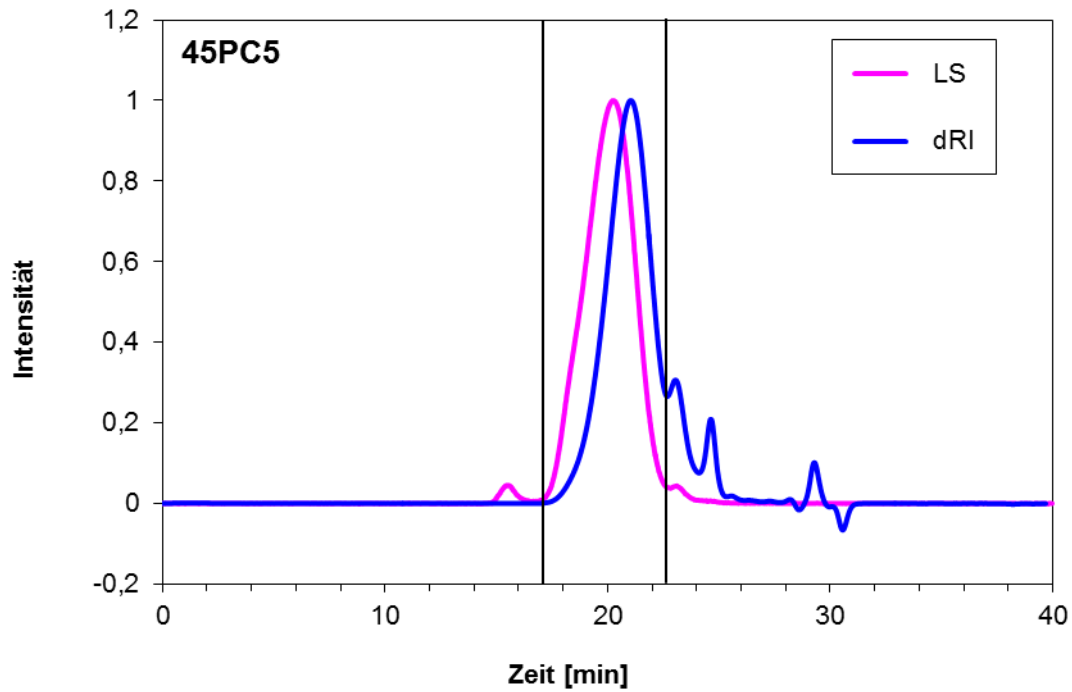


Abbildung 67: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 45PC5.

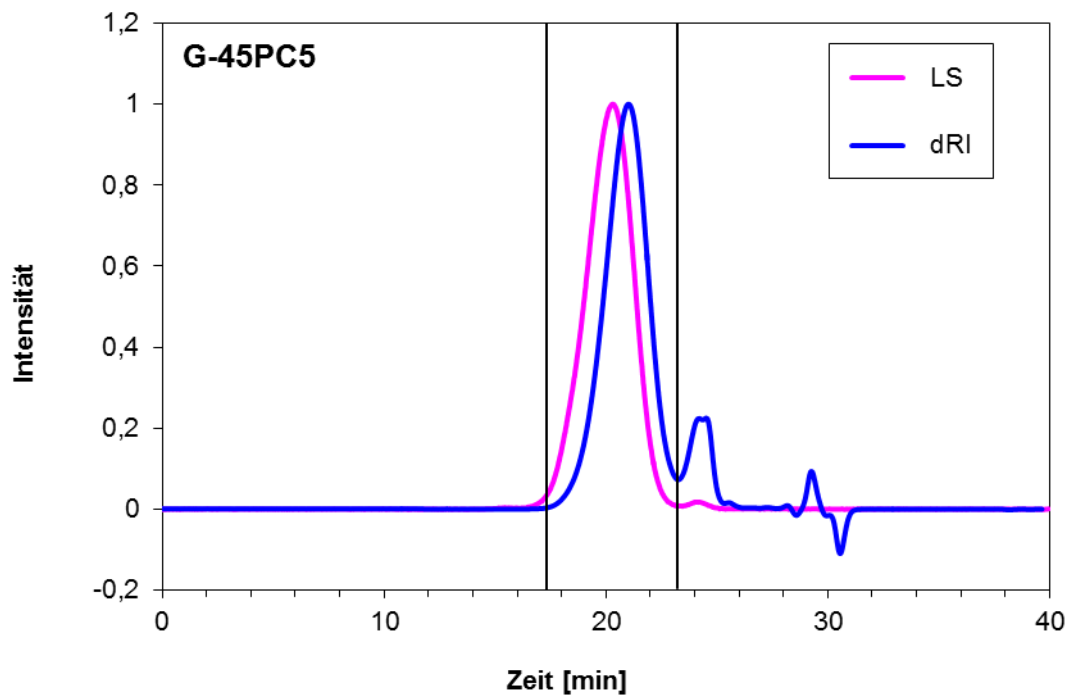


Abbildung 68: Chromatogramm des grafted PCEs G-45PC5.

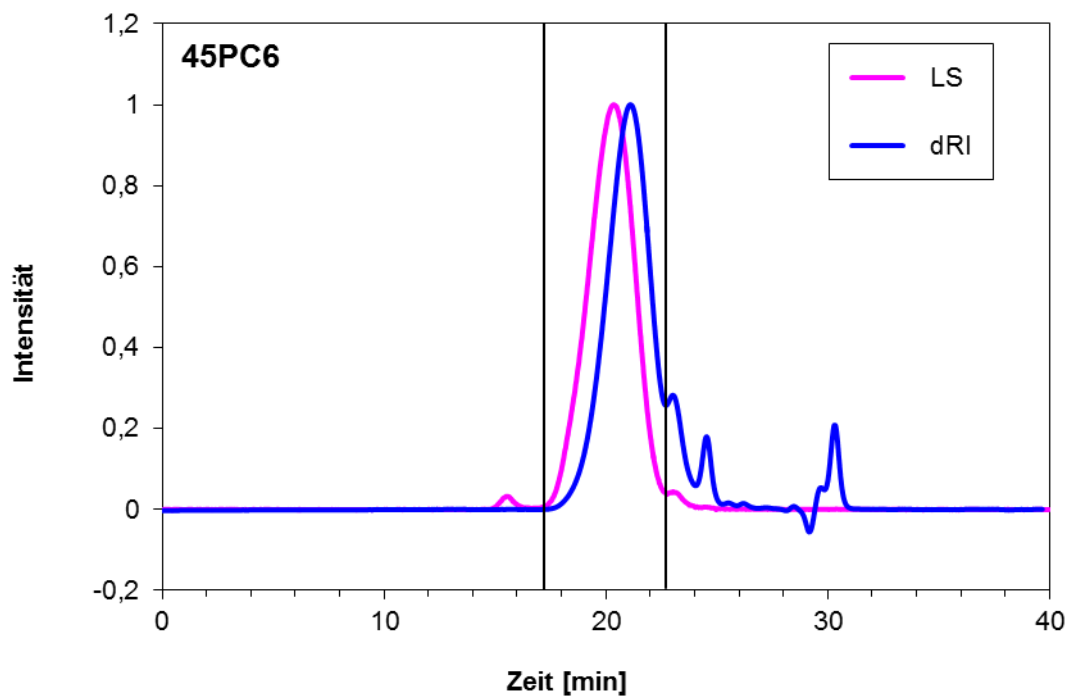


Abbildung 69: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 45PC6.

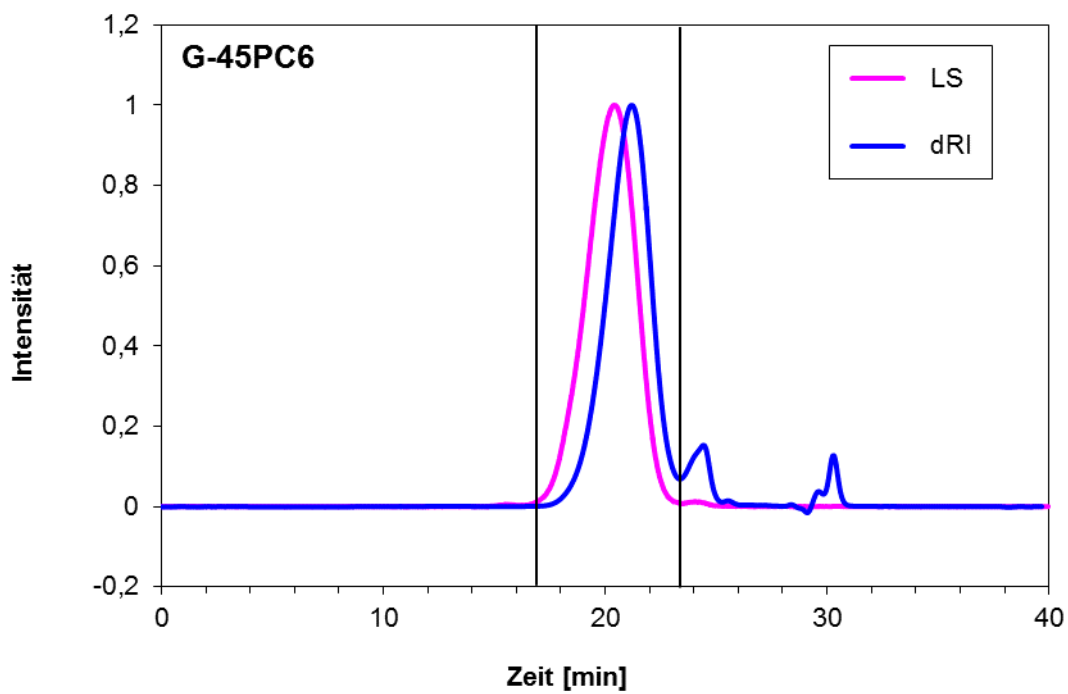


Abbildung 70: Chromatogramm des grafted PCEs G-45PC6.

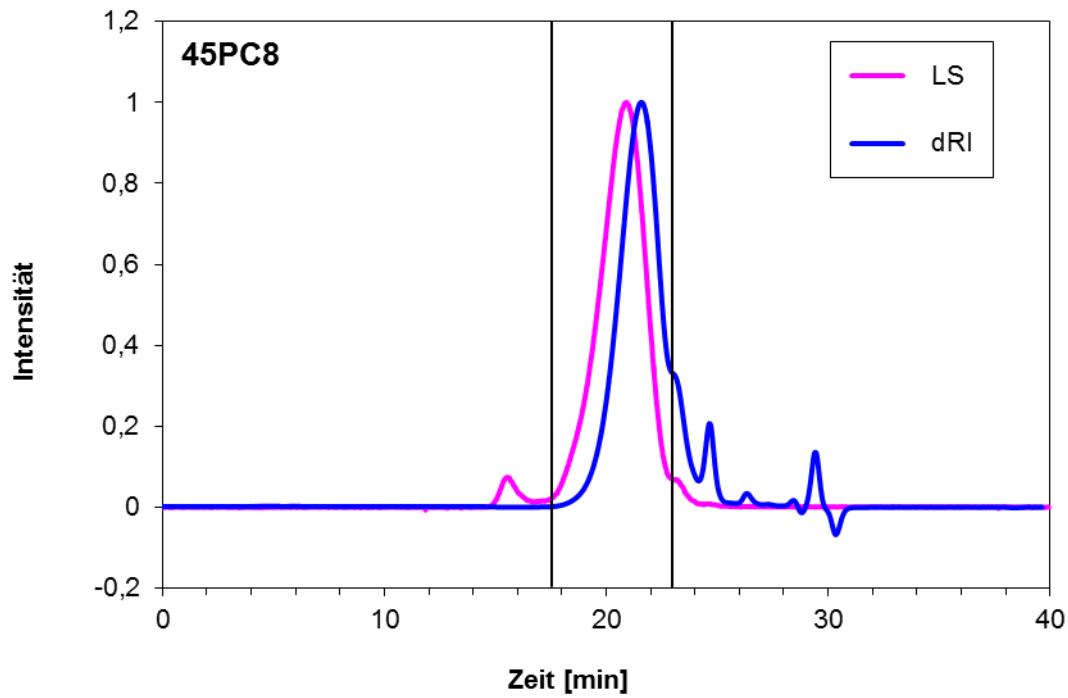


Abbildung 71: Chromatogramm des copolymerisierten PCEs 45PC8.

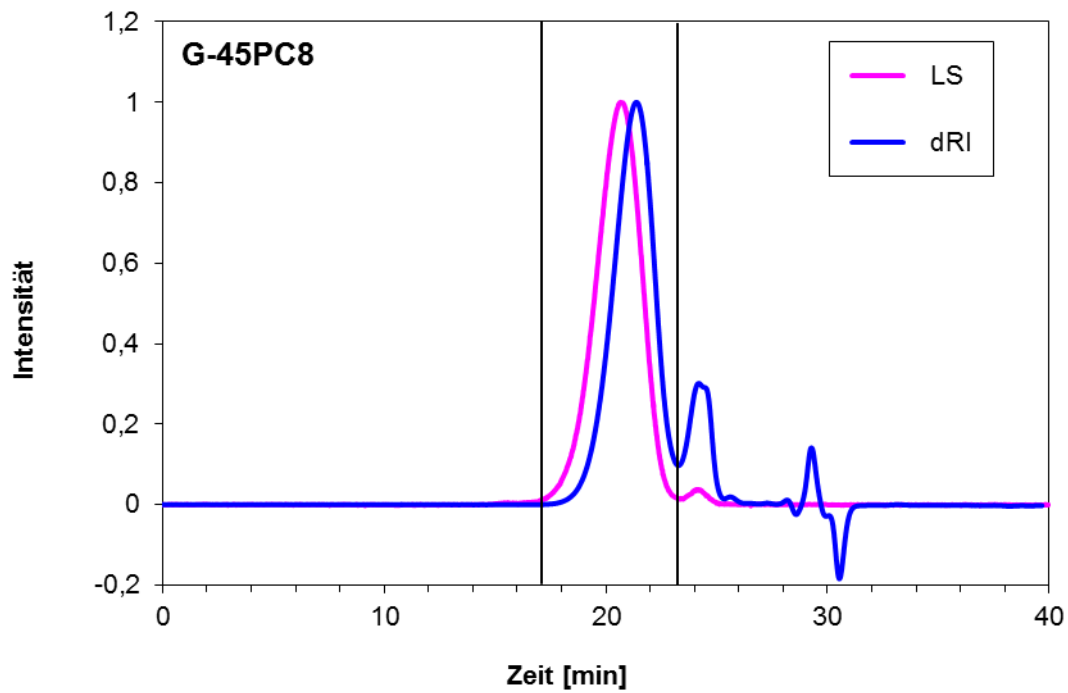


Abbildung 72: Chromatogramm des graftedeten PCEs G-45PC8.

8 Literaturverzeichnis

- [1] C. C. P. Inc., <http://www.castleconcretepumping.com> (abgerufen 18.03.2015).
- [2] Reilly Concrete Pumping Ltd, <http://reilly-concretepumping.com> (abgerufen 18.03.2015).
- [3] J. Plank, C. Hirsch, D. Stephan, *Bauchemie*, in: *Winnacker/Küchler: Chemische Technik-Prozesse und Produkte, Band 7: Industrieprodukte*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [4] T. Hirata, *Cement dispersant*, JP 84,2022 (S59-018338), Nippon Shokubai, Japan, **1981**.
- [5] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, N. Lequeux, *A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity*, *Cement and Concrete Research*, **42**, **2012**, 166-172.
- [6] L. Lei, J. Plank, *A concept for a polycarboxylate superplasticizer possessing enhanced clay tolerance*, *Cement and Concrete Research*, **42**, **2012**, 1299-1306.
- [7] E. Sakai, A. Ishida, A. Ohta, *New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, **4**, **2006**, 211-223.
- [8] H. Bouhamed, S. Boufi, A. Magnin, *Alumina interaction with AMPS–MPEG copolymers produced by RAFT polymerization: Stability and rheological behavior*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **333**, **2009**, 209-220.
- [9] X. Ma, *Synthesis of new polyether polycarboxylate superplasticizer*, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **25**, **2010**, 799-802.
- [10] R. J. Flatt, P. Bowen, *Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions*, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**, **2006**, 1244-1256.
- [11] R. J. Flatt, P. Bowen, *Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions: An Extension of the YODEL (Yield Stress Model)*, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**, **2007**, 1038-1044.
- [12] Y. F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, F. Lafuma, R. J. Flatt, I. Schober, P. F. G. Banfill, D. S. Swift, B. O. Myrvold, B. G. Petersen, K. Reknes, *Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)*, *Cement and Concrete Research*, **38**, **2008**, 1197-1209.
- [13] P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, F. Lafuma, *Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **260**, **2005**, 173-182.
- [14] A. Rozzoni, M. Bellotto, *Configurational NMR Study of Sodium Polymethacrylate-g-PEO Comb Polymers*, 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, **2011**.

- [15] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, *Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate*, Cement and Concrete Research, 42, **2012**, 431-439.
- [16] S. Lv, J. Duan, R. Gao, Q. Cao, D. Li, *Effects of poly(ethylene glycol) branch chain linkage mode on polycarboxylate superplasticizer performance*, Polymers for Advanced Technologies, 23, **2012**, 1596-1603.
- [17] M. Glos, *Verfahren zur Herstellung von (Alkyl)polyalkylenglycol(meth)acrylsäureestern unter Verwendung von Heteropolysäuren als Katalysatoren*, WO 03093213 A1, Clariant GmbH, **2003**.
- [18] M. Kinoshita, K. Okada, *Method of producing polyetherester monomer and cement dispersants*, EP1090901 A2, Takemoto Yushi Kabushiki Kaisha, **2000**.
- [19] J. Plank, K. Pöllmann, N. Zouaoui, P. R. Andres, C. Schaefer, *Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains*, Cement and Concrete Research, 38, **2008**, 1210-1216.
- [20] K. Pöllmann, A. Strasser, S. Müller, *Wasserlösliche hydroxyfunktionelle, copolymerisierbare Polyalkylenglykol-Makromomere, deren Herstellung und Verwendung*, DE102006049804 A1, Clariant International Limited, **2006**.
- [21] Y. Bi, J. Lei, X. Du, A. Zhang, *Effect of crosslink structure of bridge polycarboxylate superplasticizers on dispersion ability*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 28, **2013**, 339-342.
- [22] M. W. Müller, O. Storcheva, J. Plank, *Influence of Diol and Diester Content on the Performance of MPEG-based Superplasticizers*, in: GDCh-Monographie 46, 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, Berlin, **2013**, 293-296.
- [23] H. Tahara, H. Ito, Y. Mori, M. Mizushima, *Cement additive, method for producing the same, and cement composition*, US 5,476,885, Nippon Shokubai Co., Ltd, **1991**.
- [24] B. K. Sachsenhauser, *Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von α -Allyl- ω -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit CaCO_3 und Portlandzement*, Dissertation, TU München, **2009**.
- [25] E. Sakai, K. Yamada, A. Ohta, *Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan*, Journal of Advanced Concrete Technology, 1, **2003**, 16-25.
- [26] Y. Li, C. Yang, Y. Zhang, J. Zheng, H. Guo, M. Lu, *Study on dispersion, adsorption and flow retaining behaviors of cement mortars with TPEG-type polyether kind polycarboxylate superplasticizers*, Construction and Building Materials, 64, **2014**, 324-332.
- [27] M. Yamamoto, T. Uno, Y. Onda, H. Tanaka, A. Yamashita, T. Hirata, N. Hirano, *Copolymer for cement admixtures and its production process and use*, US 6,727,315, **2004**.

- [28] X. Liu, Z. Wang, Y. Zheng, S. Cui, M. Lan, H. Li, J. Zhu, X. Liang, *Preparation, Characterization and Performances of Powdered Polycarboxylate Superplasticizer with Bulk Polymerization*, *Materials*, **7**, **2014**, 6169-6183.
- [29] G. D. Albrecht, A. D. Kern, J. Penkner, J. D. Weichmann, *Copolymers based on oxyalkyleneglycol alkenyl ethers and derivatives of unsaturated dicarboxylic acids*, EP 0736553 A2, SKW Trostberg AG, **1996**.
- [30] Z. Wang, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Reppe Vinylation*, John Wiley & Sons, Inc., **2010**.
- [31] A. A. Jeknavorian, L. Jardine, C. C. Ou, H. Koyata, K. J. Folliard, *Interaction of superplasticizers with clay-bearing aggregates*, in: V. M. Malhotra (Eds.), 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, Germany, **2003**, SP-217-10, 143-160.
- [32] E. Sakai, D. Atarashi, M. Daimon, *Interaction between Superplasticizers and Clay Minerals*, in: Proceedings of the 6th International Symposium on Cement & Concrete, Beijing, China, **2006**, 1560-1566.
- [33] S. Ng, J. Plank, *Interaction mechanisms between Na montmorillonite clay and MPEG-based polycarboxylate superplasticizers*, *Cement and Concrete Research*, **42**, **2012**, 847-854.
- [34] L. Lei, J. Plank, *A study on the impact of different clay minerals on the dispersing force of conventional and modified vinyl ether based polycarboxylate superplasticizers*, *Cement and Concrete Research*, **60**, **2014**, 1-10.
- [35] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*, *Cement and Concrete Research*, **25**, **1995**, 353-364.
- [36] T. Nawa, *Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-based Superplasticizer*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, **4**, **2006**, 225-232.
- [37] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*, *Cement and Concrete Research*, **27**, **1997**, 37-50.
- [38] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, *Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete*, *Journal of the American Ceramic Society*, **80**, **1997**, 2667-2671.
- [39] C. Hirsch, *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, Dissertation, TU München, **2005**.
- [40] S. Han, J. Plank, *Mechanistic study on the effect of sulfate ions on polycarboxylate superplasticisers in cement*, *Advances in Cement Reserach*, **25**, **2013**, 200-207.
- [41] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*, *Cement and Concrete Research*, **31**, **2001**, 375-383.

- [42] R. Magarotto, F. Moratti, N. Zeminian, *Influence of sulfates content in cement on the performances of superplasticizers*, in: V. M. Malhotra (Eds.), 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento, Italy, **2006**, SP-239-15, 215-230.
- [43] W. Burchard, *Branched Polymers II, Solution Properties of Branched Macromolecules*, Springer Berlin Heidelberg, **1999**.
- [44] L. Schulz, B. Seger, W. Burchard, *Structures of cellulose in solution*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201**, **2000**, 2008-2022.
- [45] L. Schulz, W. Burchard, *Lösungsstruktur verschiedener Cellulose-Derivate- The structure of various cellulose derivatives in solution*, *Das Papier*, **47**, **1993**, 1-10.
- [46] C. Gay, E. Raphaël, *Comb-like polymers inside nanoscale pores*, *Advances in Colloid and Interface Science*, **94**, **2001**, 229-236.
- [47] F. Bossard, N. El Kissi, A. D'Aprèa, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, A. Dufresne, *Influence of dispersion procedure on rheological properties of aqueous solutions of high molecular weight PEO*, *Rheologica Acta*, **49**, **2010**, 529-540.
- [48] I. Dimitrov, B. Trzebicka, A. H. E. Müller, A. Dworak, C. B. Tsvetanov, *Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities*, *Progress in Polymer Science*, **32**, **2007**, 1275-1343.
- [49] J. M. G. Cowie, H. Mauermann-Düll, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren: ein Lehrbuch*, Vieweg, **1997**.
- [50] D. Neugebauer, *Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments*, *Polymer International*, **56**, **2007**, 1469-1498.
- [51] C. R. Becer, S. Hahn, M. W. M. Fijten, H. M. L. Thijs, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Libraries of methacrylic acid and oligo(ethylene glycol) methacrylate copolymers with LCST behavior*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46**, **2008**, 7138-7147.
- [52] A. Pohlmeier, S. Haber-Pohlmeier, *Ionization of short polymethacrylic acid: titration, DLS, and model calculations*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **273**, **2004**, 369-380.
- [53] J. Hao, G. Yuan, W. He, H. Cheng, C. C. Han, C. Wu, *Interchain Hydrogen-Bonding-Induced Association of Poly(acrylic acid)-graft-poly(ethylene oxide) in Water*, *Macromolecules*, **43**, **2010**, 2002-2008.
- [54] J. A. Jones, N. Novo, K. Flagler, C. D. Pagnucco, S. Carew, C. Cheong, X. Z. Kong, N. A. D. Burke, H. D. H. Stöver, *Thermoresponsive copolymers of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **43**, **2005**, 6095-6104.
- [55] G. Chen, A. S. Hoffman, *Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH*, *Nature*, **373**, **1995**, 49-52.
- [56] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, *Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **336**, **2009**, 624-633.

- [57] J. Plank, R. Schwerd, D. Vlad, A. Brandl, P. Chatziagorastou, *Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten*, GDCh-Monographie 31, **2004**, 58-69.
- [58] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa, *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*, Cement and Concrete Research, *30*, **2000**, 197-207.
- [59] C. P. Schröfl, *w-Methoxy(polyethylenoxid)-Methacrylsäureester-co-Methacrylsäure-co-Methallylsulfonsäure-Polycarboxylate als Fließmittel für ultra-hochfesten Beton: Synthese, Wirkmechanismus und Untersuchungen zum Synergismus von selektiv adsorbierenden Polymergemischen*, Dissertation, TU München, München, **2010**.
- [60] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, *Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems*, Cement and Concrete Composites, *29*, **2007**, 251-262.
- [61] M. Gruber, *α -Allyl-w-Methoxy-polyethylenglykol-co-maleat-basierte Polycarboxylat-Fließmittel für ultra-hochfesten Beton (UHPC): Synthese, Eigenschaften, Wirkmechanismus und Funktionalisierung*, Dissertation, TU München, **2010**.
- [62] J. Plank, *Current Developments on Concrete Admixtures in Europe*, in: Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete", Dalian/China, **2004**, 13-27.
- [63] A. Brandl, N. Recalde Lummer, J. Plank, *Kompetitive Adsorption anionischer Polymere an Zement: Steuerung des Adsorptionsverhaltens eines anionischen Wasserretentionsmittels durch gezielte Einführung qualitativ unterschiedlicher Ankergruppen*, GDCh-Monographie 36, **2006**, 41-48.
- [64] J. Plank, A. Brandl, N. R. Lummer, *Effect of different anchor groups on adsorption behavior and effectiveness of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as cement fluid loss additive in presence of acetone-formaldehyde-sulfite dispersant*, Journal of Applied Polymer Science, *106*, **2007**, 3889-3894.
- [65] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, **2001**.
- [66] E. Jenckel, B. Rumbach, *Über die Adsorption von hochmolekularen Stoffen aus der Lösung*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, *55*, **1951**, 612-618.
- [67] A. K. Bajpai, *Interface behaviour of ionic polymers*, Progress in Polymer Science, *22*, **1997**, 523-564.
- [68] R. J. Flatt, Y. F. Houst, R. Oesch, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, U. Maeder, T. A. Bürge, *Analysis of superplasticizers used in concrete*, Analysis Magazine, *26*, **1998**, 28-34.
- [69] R. Janardhan, P. H. Gedam, P. S. Sampathkumaran, *The effect of polymer molecular weight in the adsorption process*, Journal of Colloid and Interface Science, *140*, **1990**, 391-400.
- [70] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, **2006**.

- [71] T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Pergamon, **1999**.
- [72] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, **2012**.
- [73] F. Halverson, J. E. Lancaster, M. N. O'Connor, *Sequence distribution of carboxyl groups in hydrolyzed polyacrylamide*, *Macromolecules*, *18*, **1985**, 1139-1144.
- [74] N. Zouaoui, *Einfluss der Molekülarchitektur von Polycarboxylaten, hergestellt durch Blockcopolymerisation und Pfropfreaktion auf die Wechselwirkung mit Fluoroanhydrit und Portlandzement*, Dissertation, TU München, München, **2009**.
- [75] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 1: Chemische Struktur und Synthesen*, Wiley-VCH, **2001**.
- [76] O. Goerge, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [77] J. L. O'Brien, F. Gornick, *Chain Transfer in the Polymerization of Methyl Methacrylate. I. Transfer with Monomer and Thiols. The Mechanism of the Termination Reaction at 60°*, *Journal of the American Chemical Society*, *77*, **1955**, 4757-4763.
- [78] C. Boyer, G. Boutevin, J.-J. Robin, B. Boutevin, *Synthesis of macromonomers of acrylic acid by telomerization: Application to the synthesis of polystyrene-g-poly(acrylic acid) copolymers*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *45*, **2007**, 395-415.
- [79] T. Hirata, T. Yuasa, K. Shiote, K. Nagare, S. Iwai, *Cement dispersant, method for producing polycarboxylic acid for cement dispersant and cement composition*, US 6174980 B1, Nippon Shokubai, **2001**.
- [80] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Advances in Polymer Science, Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerization*, Springer Berlin Heidelberg, **2002**.
- [81] B. L. Smith, J. Klier, *Determination of monomer reactivity ratios for copolymerizations of methacrylic acid with poly(ethylene glycol) monomethacrylate*, *Journal of Applied Polymer Science*, *68*, **1998**, 1019-1025.
- [82] M. Glanzer-Heinrich, *Untersuchungen zum Ablauf der radikalischen Copolymerisation von Methacrylsäure mit Methoxy(polyethylenglykol)methacrylsäure-Ester*, Master Thesis, TU München, München, **2010**.
- [83] M. Kroner, J. Perner, K.-H. Büchner, J. Wild, J. Pfister, *Method for modifying acid group containing polymer*, International Patent WO 01/72853 A1, BASF AG, **2001**.
- [84] J. P. Guicquero, P. Maitresse, M. Mosquet, A. Sers, *Water soluble or water dispersible dispersing agent for cement compositions and mineral particle aqueous suspension, and additives containing such dispersing agent*, FR 2,776,285, **1999**.
- [85] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi, *Rietveld refinement guidelines*, *Journal of Applied Crystallography*, *32*, **1999**, 36-50.
- [86] B. Franke, *Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *247*, **1941**, 180-184.

- [87] S. Kawaguchi, K. Aikaike, Z.-M. Zhang, K. Matsumoto, K. Ito, *Watersoluble bottlebrushes*, *Polymer Journal*, **30**, **1998**, 1004-1007.
- [88] K. Schröder, Persönliche Mitteilung (Telefonat), Clariant, **2014**.
- [89] Exactly your Construction Additive, Clariant, **2011**, [http://www.clariant.de/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/Construction_Newsroom_Brochures_RawMaterialsSuperplasticizersAdditivesAdmixturesConcrete.pdf/\\$FILE/Construction_Newsroom_Brochures_RawMaterialsSuperplasticizersAdditivesAdmixturesConcrete.pdf](http://www.clariant.de/C12575E4001FB2B8/vwLookupDownloads/Construction_Newsroom_Brochures_RawMaterialsSuperplasticizersAdditivesAdmixturesConcrete.pdf/$FILE/Construction_Newsroom_Brochures_RawMaterialsSuperplasticizersAdditivesAdmixturesConcrete.pdf) (abgerufen 24.11.2014).
- [90] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, Wiley, **2014**.
- [91] A. Ohta, T. Sugiyama, T. Uomoto, *Study of dispersing effects of polycarboxylate-based dispersant on fine particles*, in: V. M. Malhotra (Eds.), 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Nice, France, **2000**, SP-195-14, 211-227.
- [92] C. Wu, *Laser light-scattering characterization of gelatin in formamide*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **32**, **1994**, 803-810.
- [93] J.-F. Gohy, S. K. Varshney, R. Jérôme, *Water-Soluble Complexes Formed by Poly(2-vinylpyridinium)-block-poly(ethylene oxide) and Poly(sodium methacrylate)-block-poly(ethylene oxide) Copolymers*, *Macromolecules*, **34**, **2001**, 3361-3366.
- [94] R. J. Flatt, I. Schober, E. Raphaël, E. Lesniewska, C. d. Plassard, *Polymer physics and superplasticizers*, in: T. C. Holland, P. R. Gupta, V. M. Malhotra (Eds.), 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Farmington Hills, MI/USA, **2009**, SP-262-8, 113-122.