

Vortrag: “Stärkeether als rheologisches Additiv in Trockenmörteln”

Andrea Glatthor, Herrensitz von Campe 1, 37627 Stadtoldendorf

Die dem Vortrag zugrunde liegenden Versuche befassen sich mit der Wirkungsweise von Stärkeethern sowie deren charakteristischen Eigenschaften. Anhand von repräsentativ ausgewählten Produkten wird die Bandbreite der Eigenschaften hinsichtlich der Erstarrungsverzögerung bei Zement, Calciumionen-Sensitivität sowie das Verdickungsverhalten in diversen Bindemittelsystemen aufgezeigt. Daraus ergeben sich Hinweise darauf, auf welche Faktoren bei der Rezeptentwicklung geachtet werden sollte um den jeweils geeignetsten Stärkeether zu finden, da die Prüfergebnisse sehr stark von den gewählten Prüfbedingungen abhängen.

Stärkeether sind, zusammen mit den Polyacrylamiden, die wichtigsten rheologischen Additive für Trockenmörtel wie beispielsweise Putze oder Fliesenkleber. Sie wirken als Flockungsmittel für die anorganischen Feststoffe, d.h. sie adsorbieren an zwei Feststoffpartikeln gleichzeitig und bilden so eine Art Netzwerkstruktur in der Suspension. Dadurch zeigt das System eine Fließgrenze. Während Celluloseether den Mörteln die Viskosität und das Wasserrückhaltevermögen geben, werden Stärkeether eingesetzt um die Fließgrenze (das Stehvermögen) einzustellen.

Praktische Demonstration der Wirkung eines typischen Stärkeethers

Testmischung:

40% Zement (CEM I 42,5 R, Milke)

60% Quarzsand 0,1-0,4 mm

Wasserbedarf: 25%

A) Nullprobe ohne Additiv

B) 0,04% Celluloseether (Walocel MKX 30000 PF 01)

C) 0,04% Stärkeether (Opagel CMT)

Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005



Chart 3



Nullprobe

Celluloseether

Stärkeether

Zwischen der Viskosität in wässriger Lösung und der Verdickungswirkung im Mörtel gibt es bei Stärkeethern keine Korrelation.



2%ige Lösung Walocel MKX 30000 PF 01
ca. 30000 mPa·s



2%ige Lösung Opagel CMT
ca. 50 mPa·s

Die Unterschiede zwischen Celluloseether und Stärkeether resultieren aus ihrer Struktur und ihrer Modifizierung. Beide Polymere bestehen aus dem gleichen Grundbaustein (Anhydroglucose), aber die physikalische und chemische Modifizierung von Cellulose- und Stärke unterscheidet sich deutlich und ist bei Stärke variantenreicher als bei der Cellulose (mehr Möglichkeiten → größere Produktunterschiede). Im Gegensatz zu Cellulose welche in Suspension chemisch modifiziert wird, findet die chemische Umsetzung der Stärke meist in Lösung statt.

Polymerstruktur

- Stärke
 - 80% Amylopectin
 - 20% Amylose
- DP (Polymerisationsgrad):
 - Amylose: 4.000
 - Amylopectin: 2.000.000
- Cellulose
 - DP: < 15.000

Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005

Modifizierung der Stärke

- Physikalische Modifizierung
 - Erhitzen (Vorverkleisterung; beeinflusst u.a. die Löslichkeit)
 - Trocknung und Mahlung (regeln Partikelgrößenverteilung)
- Chemische Modifizierung
 - Reaktionen an den OH-Gruppen
 - Veresterung
 - Veretherung
 - Vernetzung
 - Reaktionen an der Acetalgruppe
 - Kettenabbau

Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005

Wirkungsmechanismen

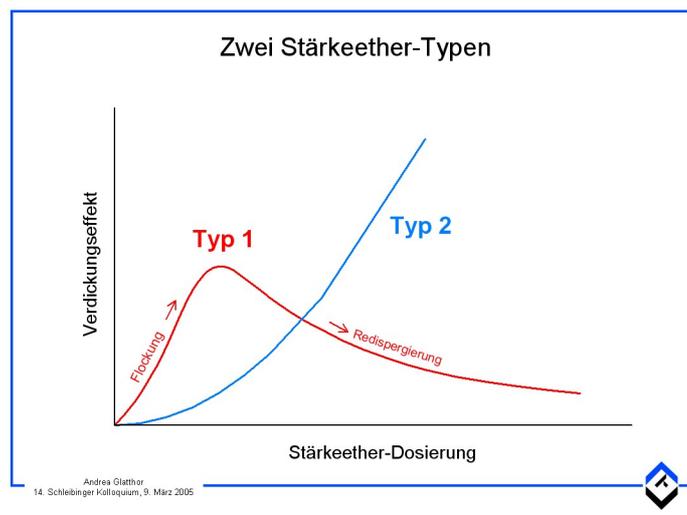
1. Flockung des Systems durch Wechselwirkung mit den Feststoffen (Bindemittel und andere Feinanteile); Ausbildung einer Fließgrenze
 → Bei Stärkeethern gibt es keine Korrelation zwischen Viskosität in Wasser und ihrer Verdickungswirkung im Mörtel.
2. Wasser binden und die Viskosität der wässrigen Phase erhöhen

Der tatsächliche Mechanismus ist vermutlich eine Kombination aus beidem. Welcher Teil überwiegt, lässt sich durch die chemische Modifizierung der Stärke in weiten Grenzen beeinflussen. (Celluloseether wirken dagegen nur nach dem Wasser-Bindungs-Prinzip.)

Weil Stärkeether intensive Wechselwirkungen mit den Feststoffen eingehen, ist ihre Wirkung systemabhängig. Nicht jeder Stärkeether wirkt in jedem System gleich gut.

Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005

Es existieren zwei verschiedene Stärkeether-Typen, die sich in der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Verdickungswirkung unterscheiden:



Typ 1 wirkt schon bei sehr niedrigen Konzentrationen flockend (< 0,01% bezogen auf Zement) und beginnt ab einer bestimmten Konzentration, das System zu redispersieren. Typ 2 muss in etwas höheren Dosierungen eingesetzt werden um einen merklichen Effekt hervorzurufen, kann jedoch nicht überdosiert werden. Die Wirkung steigt kontinuierlich mit der Zusatzmenge.

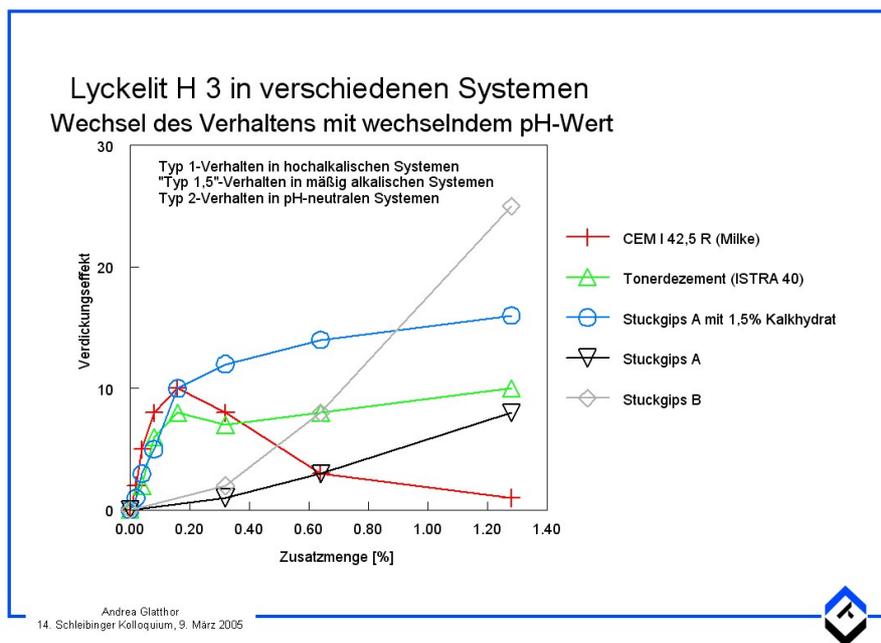
Es gibt auch Stärkeether deren Verhalten irgendwo zwischen den beiden dargestellten Extremen liegt („Typ 1½“).

Die Typ-Zugehörigkeit eines Stärkeethers ist grundsätzlich systemunabhängig. Ein Stärkeether der z.B. in Zementmörteln Typ 1-Verhalten zeigt, tut dies auch in allen anderen Bindemitteln. Die beiden Stärkeether-Typen unterscheiden sich auch in anderen Eigenschaften in charakteristischer Weise, was mit dem etwas anderen Wirkungsmechanismus zusammenhängt. Es sieht so aus als wenn Typ 1-Produkte keine wesentliche Menge an Wasser binden sondern ausschließlich flockend wirken, während die Typ 2-Produkte neben der Flockungswirkung auch einen Teil des Anmachwassers binden und dadurch die Viskosität des Systems deutlich erhöhen.

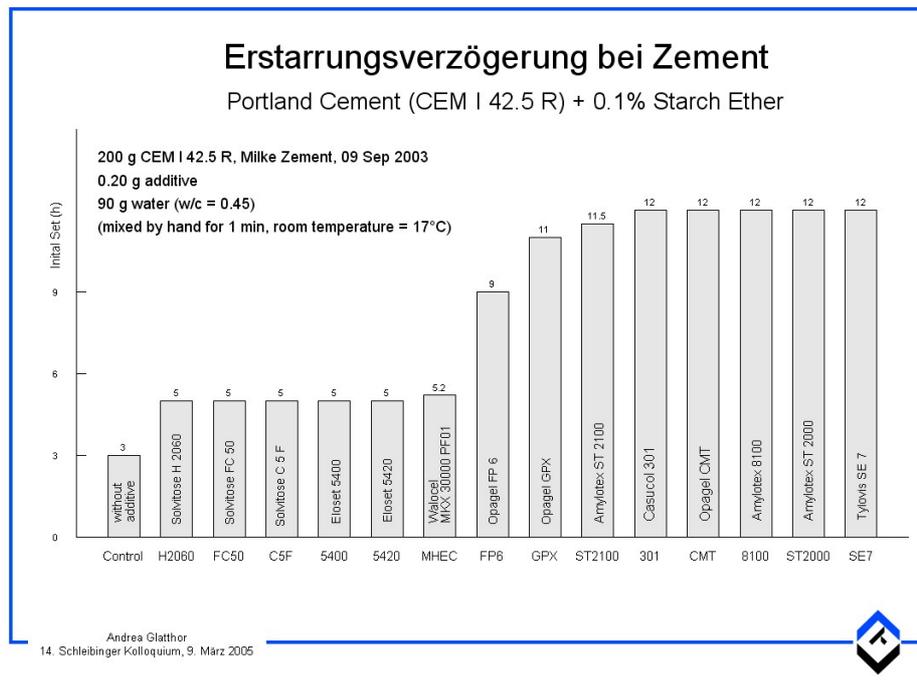
| Typ 1 | vs. | Typ 2 |
|---|-----|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • Überdosierung führt zu einem Abfall der Verdickungswirkung • Ausgeprägte Verzögerung der Zementerstarrung • Reduziert die Klebrigkeit der Mörtel • Produkte: <ul style="list-style-type: none"> - Amitrolit 8850 - Amylotex 8100 - Amylotex 8100 P - Amylotex ST 2000 - Amylotex ST 2100 - Berolan ST 500 - Casucol 301 - Cerestar C*Plus 17303 - Norstar E 7 - Opagel CMT - Opagel FP 6 - Opagel GPX - Tylovis SE 7 | | <ul style="list-style-type: none"> • Überdosierung ist nicht möglich • Geringere Verzögerung der Zementerstarrung • Reduziert die Klebrigkeit der Mörtel noch ausgeprägter als Typ 1 • Produkte: <ul style="list-style-type: none"> - Elosset 5400 - Elosset 5420 - Solvitose C 5 F - Solvitose FC 50 - Solvitose H 2060 - Starpol 136 - Starpol 468 |
| | | <p>Sonderfall und nicht eindeutig klassifizierbar:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Lyckelit H 3 |

Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005

Das Produkt Lyckelit H3 ist ein hydroxypropyliertes Distärkephosphat, dessen Vernetzung nicht pH-stabil ist. Dadurch zeigt es in pH-neutralen Systemen Typ 2-Verhalten (vernetzter Zustand) und mit steigendem pH-Wert fällt der Vernetzungsgrad was zum Umschlag des Verhaltens in Typ 1 führt.



Die getesteten Typ 2-Stärkeether verzögern die Erstarrung von Portlandzement in etwa genauso stark wie Celluloseether. Typ 1-Produkte haben eine deutlich stärkere Verzögerungswirkung.



Manche Stärkeether sind in alkalischen Systemen extrem empfindlich auf Calciumionen. Je höher die Ca^{2+} -Konzentration zum Zeitpunkt direkt nach der Wasserzugabe ist (also dann, wenn der Stärkeether in Lösung gehen bzw. Quellen soll), desto geringer ist die Verdickungswirkung. Manche Produkte gehen überhaupt nicht mehr in Lösung und ihre Wirkung ist gleich Null: Vermutlich handelt es sich um eine Reaktion zwischen Ca^{2+} und den Carboxylatgruppen der betroffenen Stärkeether. Das würde auch erklären warum die Calciumempfindlichkeit nur unter alkalischen Bedingungen auftritt. Manche der Stärkeether die sich als hochgradig Ca-empfindlich herausgestellt haben, sind in pH-neutralen Gipssystemen nämlich sehr gut wirksame Verdicker.

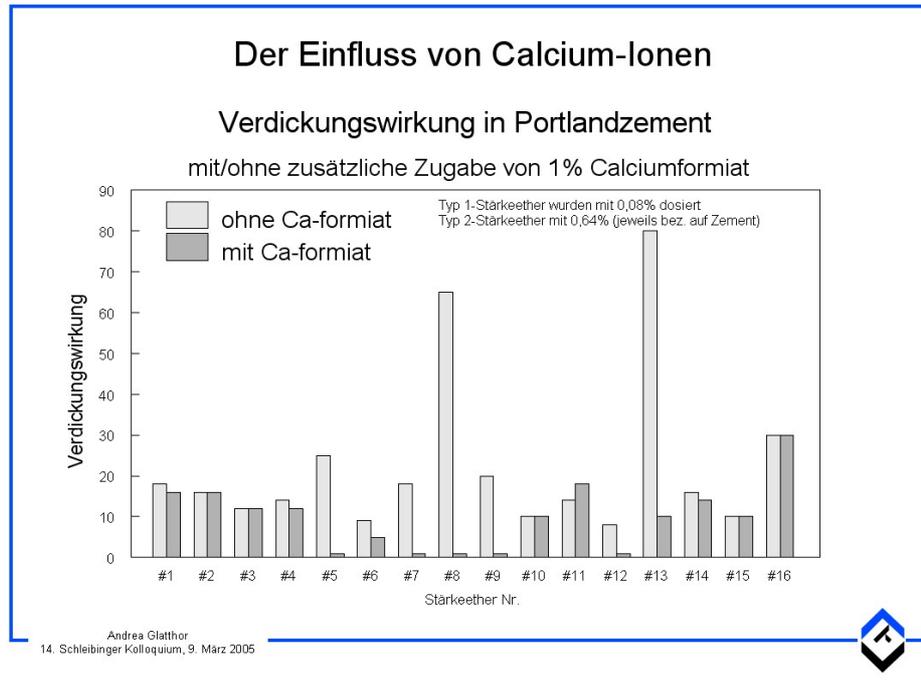


Chart 12

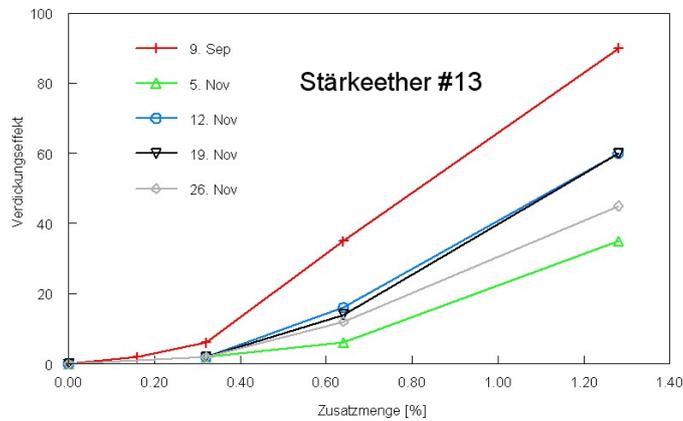
Manche Produkte stören sich überhaupt nicht am Calciumformiat-Zusatz, bei anderen bricht die Verdickungswirkung komplett zusammen. Bei fast allen ändert sich zusätzlich das Timing. Der Endwert der Verdickung wird später erreicht, d.h. die Auflösengeschwindigkeit der Stärkeether wird verringert.

Die Verdickungswirkung bei allen präsentierten Versuchen wurde mittels eines speziell entwickelten Tests bestimmt, der es ermöglicht, mit einem einzigen Test einen extrem weiten Messbereich abzudecken. Dazu wurden jeweils 100 g der Trockenmischung aus Bindemittel und Stärkeether von Hand mit Wasser angemischt und dann auf eine Folie ausgeleert. Der Messwert für den Verdickungseffekt setzt sich dabei aus dem subjektiven Eindruck beim Mischen („Handgelenkrheometer“ einer Rheometrie-erfahrenen Person) und der Höhe des Bindemittel-„Kuchens“ auf der Folie zusammen. Der Messwert spiegelt (geschätzt) eine Mischung aus $\frac{3}{4}$ Fließgrenze und $\frac{1}{4}$ Viskosität wieder. Die Skala reicht von Null (das entspricht der jeweiligen Blindprobe und die war jeweils so fließfähig wie die Blindprobe des auf Seite 1 beschriebenen Experiments) bis 100, was einer knetfähigen Masse entspricht, die nicht mehr gerührt sondern nur noch geknetet werden kann. Die Zusatzmengen für die Stärkeether lagen zwischen 0,01 und 1,28% bezogen auf Bindemittel.

Was passieren kann wenn man einen Calcium-empfindlichen Stärkeether in einem zementärem System einsetzt, deutet sich an wenn man sein Verdickungsverhalten in verschiedenen Chargen eines Zementes prüft. Die folgenden Messergebnisse wurden mit einem Zement erhalten, welcher als besonders gleichmäßig produziert bekannt ist. (Der Zement mit Datum 9. September hat sich bei der Analyse allerdings als außerhalb der Spezifikationen liegend herausgestellt – er enthält einen schlecht dehydratisierten Sulfatträger, also zu wenig Halbhydrat.)

Der Einfluss von Calcium-Ionen - Teil 2

CEM I 42,5 R - Milke, verschiedene Produktionstage



Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005



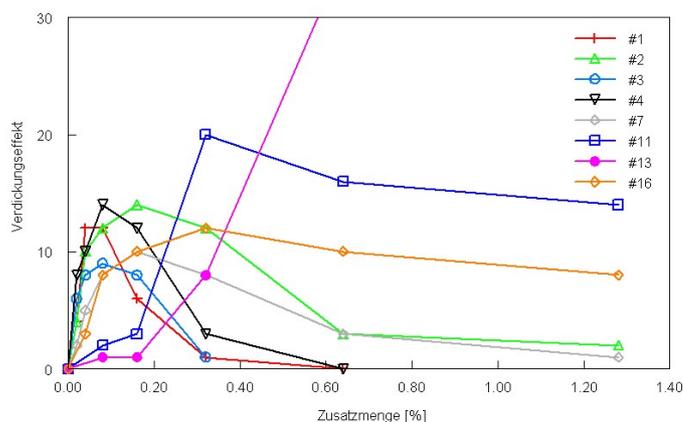
Chart 13

Wenn man einen zementgebundenen Fliesenkleber oder Putz mit diesem Stärkeether verdicken würde, dann bestünde die Gefahr, dass deren Stehvermögen von Zementlieferung zu Zementlieferung deutlich schwankt.

Der Vergleich des Verdickungseffektes in zwei Portlandzementen (des gleichen Herstellers aber auf unterschiedlichen Klinkern basierend) zeigt deutlich die Sensitivität der Stärkeether gegenüber dem System.

Verdickungsverhalten in Portlandzement A

CEM I 42,5 R - Milke



Andrea Glatthor
14. Schleibinger Kolloquium, 9. März 2005



Chart 14

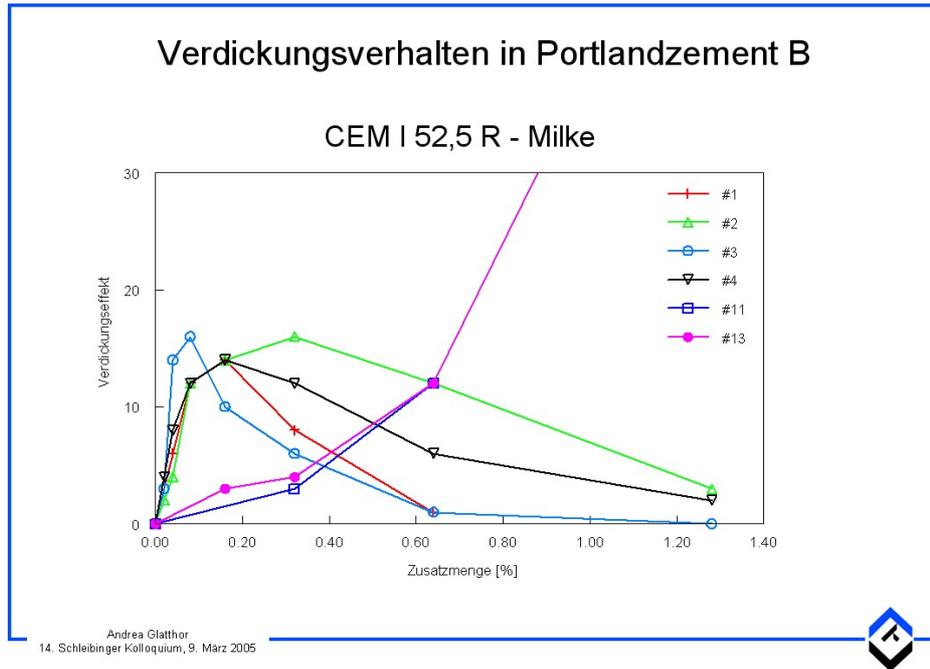


Chart 15

Beim Vergleich der Wirkung in einem Stuckgips – einmal ohne weitere Zusätze und einmal mit Calciumhydroxid alkalisch eingestellt – zeigt sich der Einfluss des pH-Wertes. In alkalischen Gipssystemen ist das Verhalten vieler Stärkeether nahezu deckungsgleich. Möglicherweise sind die Produkte speziell für alkalische Gipsputze entwickelt worden und die verschiedenen Hersteller haben sich das gleiche Verhalten als Ziel gesetzt.

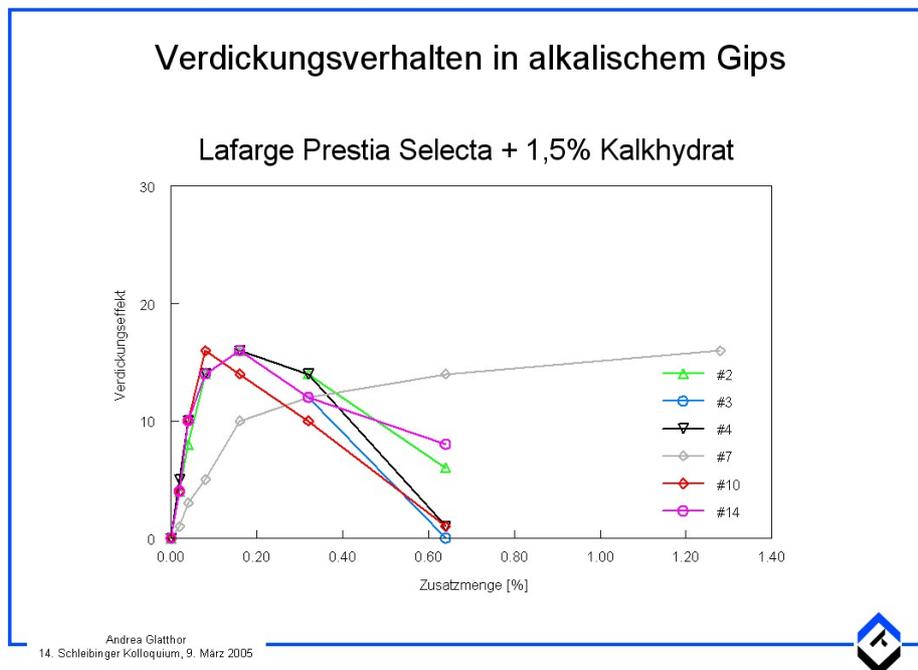
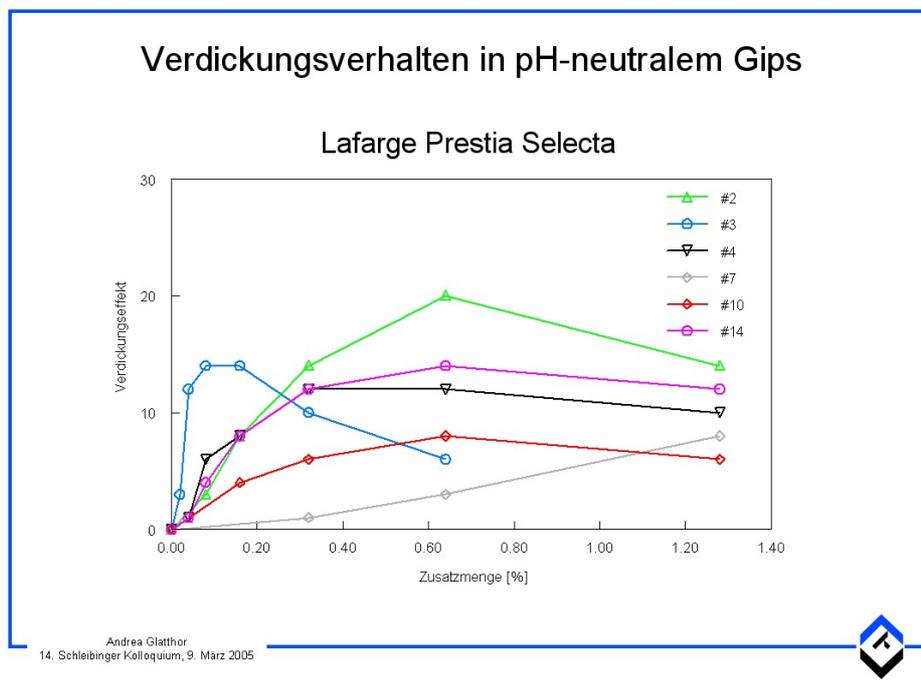


Chart 16

In neutralem Gips sind die Unterschiede in der Effizienz der Stärkeether dagegen sehr drastisch: Von den Produkten #4 oder #14 benötigt man zum Beispiel die achtfache Zusatzmenge gegenüber

#3 um die selbe Verdickungswirkung zu erreichen. Nur drei von insgesamt 23 geprüften Stärkeethern zeigten eine gute Effizienz in neutralem Gips. Alle anderen Produkte scheinen ausschließlich auf alkalische Systeme optimiert zu sein.



Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Stärkeether sind sehr wirksame Verdickungsmittel für Trockenmörteln, wobei sie als Flockungsmittel wirken und in dem System dadurch für seine Fließgrenze verantwortlich sind. Die kommerziell verfügbaren Stärkeether unterscheiden sich in ihrem Verhalten stark voneinander und reagieren sehr systemspezifisch. Nicht jedes Produkt ist für jedes Bindemittel und jede Mörtelzusammensetzung gleich gut geeignet.

Es existieren zwei grundlegend unterschiedliche Stärkeether-Typen (Typ 1 und Typ 2), die sich in ihrem Wirkungsmechanismus und ihren Eigenschaften charakteristisch voneinander unterscheiden. Der Typ 1 ist dadurch charakterisiert, dass es eine bestimmte Einsatzkonzentration gibt bei der die Verdickungswirkung maximal ist. Bei Überschreiten dieser Konzentration fällt die Verdickungswirkung wieder ab (Überdosierung). Typ 2-Produkte zeigen dagegen kein Maximum in der Verdickungswirkung – je höher ihre Einsatzkonzentration ist, desto stärker ist auch ihre Wirkung.

Um Stärkeether optimal miteinander vergleichen zu können bzw. um den für eine bestimmte Anwendung geeignetsten zu finden, berücksichtigt man zweckmäßigerweise neben der Systemabhängigkeit auch Konzentrationsabhängigkeit und Auflösengeschwindigkeit. Es sollten also verschiedene Zusatzmengen und verschiedene Mischzeiten und -intensitäten geprüft werden, und zwar möglichst in exakt jenem System (zumindest Bindemittel + Zusatzstoffe + Zusatzmittel) in dem der Stärkeether eingesetzt werden soll.