

Eigenschaften von Stärkeethern. Vergleich der Calcium-Empfindlichkeit kommerzieller Produkte.

Glatthor, A., Städtoldendorf/D
Herrensitz von Campe 1, 37627 Städtoldendorf

Zusammenfassung

Stärkeether werden sehr häufig als rheologisches Additiv in Trockenmörteln eingesetzt. Sie wirken als Flockungsmittel und erhöhen dadurch in erster Linie die Fließgrenze. Die Stärkeether für den Einsatz in Trockenmörteln sind zumeist hydroxypropyliert, manchmal zusätzlich carboxymethyliert und ihre Molmasse variiert in weiten Grenzen. Mit der Molmasse ändern sich manche Eigenschaften in charakteristischer Weise, insbesondere die Konzentrationsabhängigkeit der Wirkung. In dieser Arbeit wird die Calciumempfindlichkeit von 20 kommerziell erhältlichen Stärkeethern beschrieben.

1. Einleitung

Man kann die Stärkeether in zwei Typen einteilen. Typ 1 wirkt schon bei sehr niedrigen Konzentrationen flockend ($< 0,01\%$) und beginnt ab einer bestimmten Konzentration ($\geq 0,08\%$) das System zu redispergieren. 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. Außerdem gibt es einen Zwischentyp, genannt Typ 1½.

Klassifizierung kommerzieller Stärkeether nach Typ:

Typ 1 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

Typ 1½ Amitrolit 8860, Casucol Fix-1

Typ 2 Eloset 5400, Eloset 5420, Solvitose ZPF, Solvitose FC 50, Solvitose H 2060, Starpol 136, Starpol 468

Sonderfall und nicht eindeutig klassifizierbar: Lyckelit H 3

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.

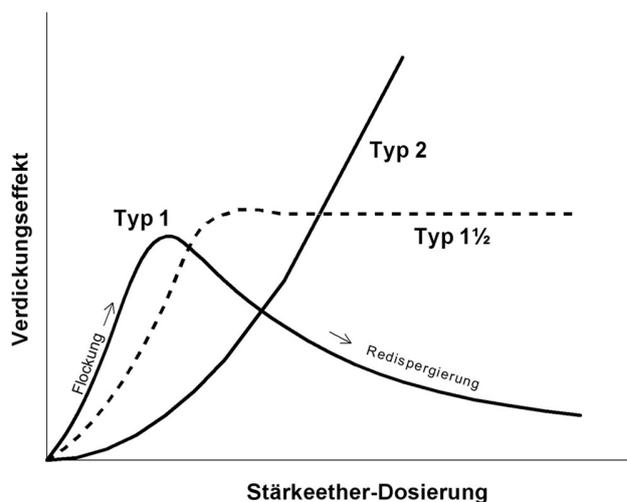


Abb. 1: Schematische Darstellung der konzentrationsabhängigen Verdickungswirkung der drei Stärkeether-Typen

2. Calciumempfindlichkeit

Manche Stärkeether reagieren in hochalkalischer Umgebung, wie sie in zementären Systemen vorliegt, extrem empfindlich auf Calcium-Ionen. Je höher der Calcium-Gehalt, desto niedriger die Verdickungswirkung. Dabei kommt es darauf an wer von beiden sich schneller löst — wenn die Calciumionen bereits im Wasser gelöst sind bevor der Stärkeether in Lösung geht ist der ihr negative Einfluss deutlich höher als in dem Fall wo der Stärkeether bereits gelöst ist bevor die Calciumionen ins Wasser gelangen.

Beinflusst wird einerseits der Verdickungseffekt und andererseits die Geschwindigkeit des Verdickungsaufbaus, das heißt die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Wirkung.

2.1 Prüfmethode

Geprüft wurde die Verdickungswirkung in reinen Zementpasten. Als Calcium-Lieferant wurde Calciumformiat (Ronasil CF der Firma RCF Chemie + Faser GmbH) verwendet (1% bez. auf Zement), da Calciumformiat in zementären Systemen ein gängiger Beschleuniger ist.

Zement, Stärkeether und ggf. Calciumformiat wurden gemischt und dann mit dem Wasser (W/Z-Wert = 0,50) von Hand angemacht. Dabei wurde der zeitliche Verlauf des Verdickungsaufbaus beobachtet und der Zeitunterschied für die Erreichung der maximalen Verdickung ermittelt sowie der Endwert der Verdickung nach einer speziell für solche Tests entwickelten Methode /1/ beurteilt.

Da die Stärkeether sich zu stark in ihrer Konzentrationsabhängigkeit der Verdickung unterscheiden musste mit zwei verschiedenen Konzentrationen gearbeitet werden: Für Typ 1-Stärkeether wurde mit 0,08% gearbeitet und für Typ 2 mit 0,64%. Der Typ 1½ wurde bei beiden Konzentrationen gemessen.

2.2 Ergebnisse

Zwanzig kommerziell erhältliche Stärkeether, alle speziell für den Einsatz in Trockenmörteln gedacht, wurden auf ihre Calcium-Empfindlichkeit hin untersucht. Die Messergebnisse zeigen, dass die Bandbreite der Empfindlichkeit extrem groß ist. Manche Produkte sind relativ unempfindlich und andere verlieren ihre Wirkung komplett. Die Ursache ist vermutlich eine Reaktion zwischen den Calcium-Ionen und den Carboxylatgruppen der betroffenen Stärkeether. Es hat sich gezeigt, dass bereits kleine Unterschiede im Sulfatträger von Portlandzementen sich deutlich auswirken. /1/ Die Prüfungen wurden mit Milke-Zementen unterschiedlicher Produktionstage durchgeführt. Milke-Zemente sind bekannt für ihre gleichmäßige Zusammensetzung, doch für einige Stärkeether wurde deutlich unterschiedliches Verdickungsverhalten für die einzelnen Zementproben festgestellt. Nicht nur der Gesamtgehalt an CaSO₄, sondern auch die Zusammensetzung aus Anhydrit, Dihydrat und Halbhdyrat machte sich bemerkbar.

Produkt (0,08%)	Verdickung ohne Ca-formiat	Verdickung mit Ca-formiat	zeitliche Verzögerung [s]
Amitrolit 8850	10	8	5
Amylotex 8100	16	12	25
Amylotex 8100 P	12	10	20
Amylotex ST 2000	18	14	150
Amylotex ST 2100	10	8	5
Berolan ST 500	11	9	20
Casucol 301	12	10	20
Cerestar 17303	10	8	5
Norstar E 7	10	8	5
Opapel CMT	14	10	20
Opapel FP 6	9	3	30
Opapel GPX	8	1	∞
Tylovis SE 7	16	12	15
Amitrolit 8860	9	2	∞
Casucol Fix-1	8	5	150

Tabelle 2: Messergebnisse mit 0,08% Stärkeether (Typ 1 und 1½).

Die zeitliche Verzögerung ist die Differenz für das Erreichen der maximalen Verdickung. ∞ bedeutet, dass die Bestimmung nicht möglich war weil das Produkt sich (fast) gar nicht mehr auflöste und die Verdickungswirkung nahe der Nullprobe lag.

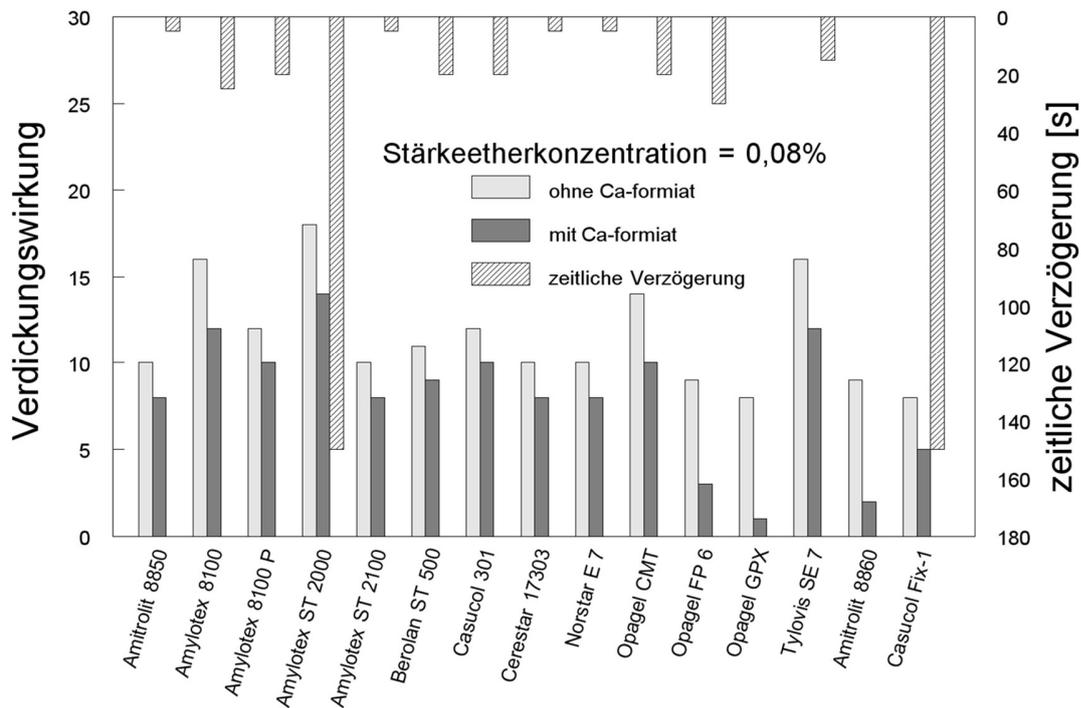


Abb. 2: Messergebnisse mit 0,08% Stärkeether (Typ 1 und 1½)

Produkt (0,64%)	Verdickung ohne Ca-formiat	Verdickung mit Ca-formiat	zeitliche Verzögerung [s]
Eloset 5400	25	1	∞
Eloset 5420	14	18	30
Solvitose FC 50	65	1	∞
Solvitose H 2060	80	10	120
Solvitose ZPF	20	1	∞
Amitrolit 8860	11	14	10
Casucol Fix-1	11	14	5

Tabelle 3: Messergebnisse mit 0,64% Stärkeether (Typ 2 und 1½).

Die zeitliche Verzögerung ist die Differenz für das Erreichen der maximalen Verdickung. ∞ bedeutet, dass die Bestimmung nicht möglich war weil das Produkt sich gar nicht mehr auflöste und die Verdickungswirkung nahe der Nullprobe lag.

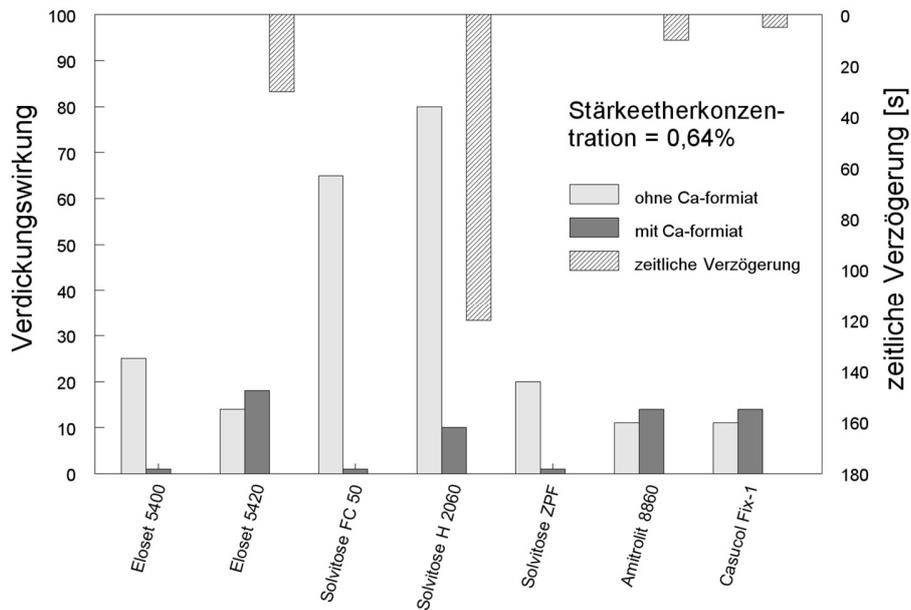


Abb. 3: Messergebnisse mit 0,64% Stärkeether (Typ 2 und 1½)

Auffallend ist, dass die beiden Typ 1½-Produkte (Amitrolit 8860 und Casucol Fix-1), die in beiden Konzentrationen geprüft wurden, ein konzentrationsabhängiges Verhalten zeigen. Während sie bei 0,08% bei Calciumformiatzusatz einen Rückgang der Verdickung zeigen, steigt die Verdickung bei 0,64% jedoch an. Bei den Versuchen mit 0,64% Zusatz und Calciumformiatzusatz veränderte sich zudem die Rheologie auffällig in Richtung Typ 2-Stärkeether. Es sieht so aus, als ob bei dieser hohen Dosierung die Calciumionen zu einer Vernetzung der Stärkeethermoleküle führen.

3 Zusammenfassung und Folgerungen

Einige Stärkeether haben sich als extrem Calcium-sensitiv gezeigt. Bei einigen bricht die Verdickung stark ein und bei sehr vielen verringert sich die Auflösegeschwindigkeit deutlich. Empfindlich auf Ca^{2+} sind sie jedoch nur in hochalkalischen Systemen wie zementgebundenen Mörteln, denn manche der hochempfindlichen Produkte sind in neutralen Gipssystemen hervorragend wirksame Verdicker. Als Ursache für die Empfindlichkeit gegenüber Calciumionen wird eine Reaktion zwischen jenen und den Carboxylatgruppen der betroffenen Stärkeether vermutet.

Wenn man zementgebundene Mörtel mit einem Calcium-empfindlichen Stärkeether verdickt, dann besteht möglicherweise die Gefahr, dass deren Stehvermögen von Zementlieferung zu Zementlieferung schwankt. In Mörteln die mit Calciumformiat beschleunigt werden, wirken einige Produkte nicht oder nur eingeschränkt.

Selbst einige jener Produkte deren Verdickungsvermögen nicht so sehr Calcium-abhängig ist, könnten in zeitkritischen Systemen (z.B. Maschinenputz) zu Problemen führen, weil sie ihre Auflösegeschwindigkeit stark vermindern. Die Zeit zwischen Mischer und Spritzdüse könnte zu kurz werden um das Produkt wirksam werden zu lassen.

Da jedoch für zwei Produkte ein konzentrationsabhängiges Verhalten gefunden wurde, lassen sich auf der Basis der präsentierten Ergebnisse keine allgemeingültigen Vorhersagen zum Verhalten der einzelnen Produkte treffen. Gezeigt hat sich im Endeffekt lediglich, dass ihr Verhalten extrem unterschiedlich ist.

4 Literatur

/1/ A. Glatthor: 14. Kolloquium und Workshop über Rheologische Messungen an mineralischen Baustoffen, Regensburg (2005), Online im Internet: http://www.baustoffchemie.de/additive/staerkeether/Regensburg2005_de.pdf [Stand vom 01.04.2005]