

# **Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**  
von der Fakultät für  
**Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften**  
der **Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)**

DISSERTATION

von

**Dipl.-Arch. Daniela Saskia Oehmichen**

aus

**Duisburg**

**Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2008**  
**Hauptreferent: Univ.-Prof. Dr.rer.nat Heinz-G. Stosch**  
**Korreferent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller**

**Karlsruhe 2008**

## Kurzfassung

Bauwerke aus zementgebundenen Werkstoffen, insbesondere im Bereich der Infrastruktur, sind nutzungsbedingt verschiedenen Umwelteinflüssen ausgesetzt, die Bauschäden verursachen können. Ein für die Praxis wichtiges Beispiel ist das kapillare Eindringen von chloridbelastetem Wasser in das Porengefüge von Stahlbeton, was unter bestimmten Randbedingungen zur Korrosion der Bewehrung führen kann. Die Schädigung von zementgebundenen Werkstoffen kann die Notwendigkeit aufwendiger Instandsetzungsmaßnahmen zur Folge haben, die mit einem erheblichen technologischen, ökologischen und ökonomischen Aufwand verbunden sind. Eine präventive Maßnahme zur Vermeidung bzw. zeitlichen Verzögerung kann eine Tiefenhydrophobierung der zementgebundenen Baustoffe unter Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen (Silanen) sein. Dabei wird die Oberfläche der Baustoffe wasserabweisend (hydrophob) ausgerüstet. Silane werden seit Jahrzehnten als Hydrophobierungsmittel im Bauwesen eingesetzt. Allerdings wurden in der Praxis oft unbefriedigende Ergebnisse erzielt. Ein wesentlicher Grund dafür lag in einem unzureichenden Wissensstand über die chemischen Abläufe bei einer Hydrophobierung, die notwendig sind, um höhere Eindringtiefen und Wirkstoffgehalte zu erzielen, die eine bessere Dauerhaftigkeit und Wirksamkeit der Hydrophobierungen bewirken können. Die Vorstellungen über das Verhalten der Silane unterschieden kaum zwischen den verschiedenen molekularen Strukturen der eingesetzten Silane und gingen wenig auf den Einfluss von Festphasen als Reaktionspartner ein. Auch Alterungsprozesse, wie die Veränderung des pH-Wertes der wässrigen Lösung innerhalb des zementgebundenen Werkstoffes durch eine Carbonatisierung oder Chloridbelastung, wurden bisher praktisch nicht berücksichtigt. Gleiches gilt für die gleichzeitig mit der chemischen Reaktion stattfindenden Transportprozesse in den Werkstoff hinein (reaktiver Transport). Die Analyse der komplexen chemischen Wechselwirkungen, die beim reaktiven Transport stattfinden, können die Einflussfaktoren auf die Wirksamkeit und die Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung aufklären. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Einflüsse der Strukturen von Silan und zementgebundenen Werkstoffen sowie ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen auf die „Performance“ einer Hydrophobierung zu untersuchen (Struktur-Wirkungs-Beziehungen). Dabei stehen die Reaktionskinetik, die Polymerbildung, die Sorptionsprozesse sowie die Einflüsse dieser chemischen Reaktionen auf den Transportprozess der Silane im Vordergrund. Dieses erweiterte Verständnis soll eine Basis für Anwendungsentscheidungen bilden und Voraussagen über die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung in der Praxis ermöglichen. Für die Zukunft ist darüber hinaus die gezielte Synthetisierung von optimierten Silanen auf Basis dieser Erkenntnisse denkbar.

Im ersten Schritt wurden Batchversuche mit Silanen in wässriger Lösung unter Anwesenheit von oder ohne verschiedenen Materialien durchgeführt. Es wurden die Endprodukte der Silanreaktionen bzw. die physikalischen Zustände der Lösung analysiert. Untersucht wurden im Detail die Geschwindigkeit der Ethanolfreisetzung (Kinetik der Hydrolyse), die Veränderung der Grenzflächenspannung der wässrigen Phase (Bildung und Abbau von Zwischenprodukten) und die Anbindung von Polysiloxan (Chemi-/Physisorption) an die verschiedenen Werkstoffe. Es gelang, die Reaktionskonstanten der Hydrolysereaktion in Abhängigkeit von verschiedenen Randbedingungen zu bestimmen und Einflüsse auf die Kinetik zu klären. Die Rolle der Grenzflächenspannung für den Gesamtprozess wurde aufgezeigt. Einflüsse auf die Polymerbildung wurden diskutiert und die Sorption der Polysiloxane qualitativ (Art der Sorption) und quantitativ analysiert. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden im zweiten Schritt Reaktorversuche durchgeführt, die ein experimentell kontrollierbares Modellsystem zur Untersuchung des reaktiven Transportes darstellen. Die Reaktorversuche zeigen systematisch die Einflüsse der chemischen Reaktionen auf die Verteilung der Reaktionsprodukte auf dem festen Material. Dabei sind die tiefenaufgelöste Sorptionsverteilung und die Kinetik der Hydrolyse experimentell zugänglich und mit Hilfe der Neutronenradiographie in situ beobachtbar.

Es konnte gezeigt werden, dass die Struktur des Silans in erster Linie die Kinetik der Hydrolyse und Kondensation bestimmt. Daraus resultiert die Bildung von reaktiven Zwischenprodukten, den Silanolen, die zum einen den kapillaren Transportprozess durch Grenzflächenspannungseffekte beeinflussen, zum anderen die Bildung und Sorption der Polysiloxane. Deshalb unterscheiden sich Silane mit kurzen und langen Alkylketten sowohl in der Geschwindigkeit ihrer Reaktionen als auch in der Sorption von Polysiloxanschichten auf der Oberfläche der zu hydrophobierenden Materialien. Die Struktur dieser Festphasen beeinflusst ebenfalls den Reaktionsablauf. Dies erfolgt zum einen durch reaktive Gruppen auf den Oberflächen, zum anderen durch die Porenstruktur des Materials. Carbonatisierungsprozesse vermindern zwar den Reaktionsumsatz, verhindern aber keine erfolgreiche Hydrophobierung. Insgesamt scheint die Struktur der Silane für den reaktiven Transport bedeutender zu sein als die chemische Struktur der Festphase, ihr Gefüge oder den Anteil an  $\text{CaCO}_3$  an der Festphase.

## Abstract

Today the durability of infrastructure is the most important issue in construction science. Environmental influences cause various types of damage to cement based materials. One very important example is the capillary transport of water with dissolved reactive substances such as chlorides. The damage to cement based materials can make repair necessary, which is technologically difficult, expensive, and an ecological problem. The surface protection procedure „Hydrophobization of cement-based materials with siliceous-organic compounds (silanes)” has potential to prevent these problems. Silanes are often used to impregnate cement based materials to render their surface water repellent. The agents are applied to the concrete surface and transported into the porous material through capillary suction. During the transport different chemical reactions take place, (hydrolysis, condensation, sorption). It is necessary to understand these processes before the performance of a hydrophobization can be optimized as to duration and effectiveness. The kinetics and mechanisms of these reactions as well as the influence of transport processes on these reactions are not fully known. The differences between the molecular structures of the applied silanes, the influence of the cement based material as reaction agent, alterations of the material by carbonization, or the effect of chlorides are not taken into account. Neither the reciprocal influence of physical transport processes nor the chemical interface reactions are integrated into the model of silane reactions.

The analyses of the processes taking place during the reactive transport of silanes are not only important for academic reasons but also for technical reasons. The conditions during hydrophobization significantly determine the penetration depth of the water repelling agent and hence the performance and long term behavior of hydrophobic treatments. Therefore, the objective of this study is to characterize the chemical mechanisms which determine the interactions between organic silicon compounds and cementitious materials. With these results a molecular level model was developed in order to predict the behavior as well as to optimize the performance of new synthesized silanes.

Different experimental setups were developed to examine and characterize the reaction mechanism of silanes applied to cement based materials. Batch experiments and reactor experiments were performed. The influences of the length of the alkyl group, silane concentration, the structure of the cement based material, and the pH-value were studied. In the first step batch experiments with silanes in aqueous solutions with and without cement based materials were performed. The end products of the silane reactions and physical status of the phases were analysed: the kinetic of the ethanol release, (kinetic of the

hydrolysis), the change in surface tension of the water phase in which the silane reaction takes place, and the sorption of Polysiloxane on the materials. In the next step reactor experiments were performed. This is a controlled model system of the reactive transport in which the distribution of the Polysiloxane and the kinetics of the reaction are accessible. These experiments combine the fundamental knowledge of the chemical silane reactions with the real processes during hydrophobization. The chemical reaction and the transport processes take place at the same time, which has additional effects on the silane reaction.

Based on the results of these experiments a model of the reactive transport processes in cement based materials was developed. It could be shown that the structure of the silanes determines the kinetic of the hydrolysis and condensation. This leads to the formation of reactive intermediate products, (silanols), which influence the capillary transport by changing the surface tension. Also the formation and sorption of polysiloxane is determined by the structure of the silanols. That is the reason why silanes with short and long alkyl-chains are different in the kinetic of their reactions, but also in the thickness and durability of the sorbed polysiloxanes. The structure of the cement-based material influences the reactions by the reactive groups on their surface and by their pore structure. Carbonization processes diminish the formation of polysiloxane but do not prevent a successful hydrophobization. The structure of the silanes seems to be the most important factor for the performance of a hydrophobization. Initial recommendations for the improved application of silanes in practice are given.

## Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Angestellte am „Institut für Technische Chemie - Wasser- und Geotechnologie“ (ITC-WGT) am Forschungszentrum Karlsruhe. Die Aufgabenstellung ergab sich im Rahmen der systematischen Untersuchung von Hydrophobierungsmaßnahmen mit Silanen, in die mehrere Wissenschaftler in der Arbeitsgruppe Bauchemie unter der Leitung von Prof. Dr. A. Gerdes involviert sind.

Die Anfertigung dieser Dissertation wurde vom Tod von Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch, meinem Doktorvater und unserem Institutsleiter, überschattet. Ich danke allen, die es ermöglicht haben, dass diese Arbeit dennoch zügig abgeschlossen werden konnte. Mein besonderer Dank gilt daher Herrn Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch vom geologischen Institut an der Universität Karlsruhe (TH), der dankenswerterweise die Betreuung der Arbeit übernommen hat. Ich danke auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller vom Institut für Massivbau und Baustofftechnologie der Universität Karlsruhe für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundenen Mühen und sein Interesse an meiner Arbeit. Herr Prof. Gerdes, mein Arbeitsgruppenleiter, hat mit seinen Denk-Anstößen und seinen regelmäßigen, wertvollen Ratschlägen die Grundlage zum Gelingen dieser Arbeit gelegt.

Die Arbeit am Forschungszentrum hat mir vor allem wegen seiner hervorragenden Infrastruktur gut gefallen. Wissenschaftliche Publikationen wurden von Frau Stern aus der Bibliothek schnell besorgt, meine Versuchsapparatur, die in die Schweiz verschickt werden musste, sorgsam von Herrn Frank aus der Versandabteilung verpackt und Frau Dr. B. Matthis vom IMT überließ mir geduldig das Tensiometer ihrer Gruppe für ein ganzes Jahr. Dies sind nur einige Beispiele für die hilfreiche Atmosphäre, die man im FZK antreffen kann. Auch innerhalb des Institutes war die Unterstützung für die Arbeit groß. An Volker Janssen einen besonderen Dank für die geleistete Unterstützung. Kompliment für die Leistung des Azubi-Teams um Bernd Preindl. Frau Dr. Annette Wefer-Roehl danke ich herzlich für die viele Zeit, die sie mit Lesen meiner schriftlichen Entwürfe und Diskussionen über sachliche Frage verbracht hat und für das Bananenpizza-Rezept. Die Arbeit am Paul-Scherrer-Institut in der Schweiz war fachlich sehr ergiebig und menschlich äußerst angenehm. Ich danke Herrn Lehmann für seine Unterstützung und Herrn Vontobel für seine kompetente Hilfe.

Ansonsten freue ich mich darüber, dass ich überhaupt in der glücklichen Lage war, mein Studium und meine Dissertation fertigstellen zu können. Dazu gehört nicht nur eigene Leistung, sondern vor allem auch, dass einem der Weg freigestellt wird. Ich danke also meinen Eltern, die mit vielen Entbehrungen das klare Ziel, ihrer Tochter möglichst viel Ausbildung zu ermöglichen, verfolgt haben.

*Daniela Petra Saskia Oehmichen*

Karlsruhe, Mai 2008

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	12
<b>1.1 Problemstellung</b> .....	12
<b>1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise</b> .....	14
<b>1.3 Zur Gliederung der Arbeit</b> .....	15
<b>2 Grundlagen</b> .....	17
<b>2.1 Zementgebundene Werkstoffe</b> .....	17
<b>2.1.1 Historischer Überblick</b> .....	17
<b>2.1.2 Portlandzement und Zementstein</b> .....	20
2.1.2.1 Grundbegriffe.....	20
2.1.2.2 Herstellung der Klinkerbestandteile.....	21
2.1.2.3 Hydratation.....	22
2.1.2.4 Struktur der Hydratationsphasen.....	23
2.1.2.4.1 Calciumsilikathydrat.....	23
2.1.2.4.2 Calciumaluminathydrat, Calciumferrithydrat und sulfathaltige Calciumaluminathydrat.....	24
<b>2.1.3 Der Werkstoff Beton</b> .....	26
2.1.3.1 Grundbegriffe.....	26
2.1.3.2 Herstellung.....	26
2.1.3.3 Gesteinskörnung.....	27
<b>2.1.4 Aufbau und Eigenschaften der zementgebundenen Werkstoffe</b> .....	27
2.1.4.1 Vorbemerkungen.....	27
2.1.4.2 Gefüge.....	27
2.1.4.3 Porosität und Porengrößenverteilung.....	28
2.1.4.4 Porenwasser.....	29
2.1.4.5 Spezifische Oberfläche.....	29
2.1.4.6 Dichte.....	30
2.1.4.7 Mechanische Kennwerte.....	30
2.1.4.8 Chemische Oberflächeneigenschaften der zementgebundenen Werkstoffe.....	30
<b>2.1.5 Feuchtetransport in zementgebundenen Werkstoffen</b> .....	33
2.1.5.1 Vorbemerkungen.....	33
2.1.5.2 Wasserdampfdiffusion.....	33
2.1.5.3 Kapillartransport.....	33

2.1.5.4 Sickerströmung.....	38
<b>2.1.6 Korrosion von zementgebundenen Werkstoffen .....</b>	<b>38</b>
2.1.6.1 Vorbemerkungen.....	38
2.1.6.2 Die Passivschicht der Bewehrung.....	39
2.1.6.3 Carbonatisierung von Beton.....	40
2.1.6.4 Chloridinduzierte Korrosion .....	40
<b>2.2 Präventiver Bautenschutz mit siliciumorganischen Verbindungen.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.1 Vorbemerkung.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.2 Hydrophobierungen – Gestern und Heute.....</b>	<b>42</b>
<b>2.2.3 Trialkoxysilane – Struktur und Reaktion.....</b>	<b>45</b>
2.2.3.1 Vorbemerkung.....	45
2.2.3.2 Herstellung und Struktur der Silane .....	45
2.2.3.3 Reaktionsverhalten von Silanen in wässrigen Lösungen.....	48
2.2.3.3.1 Vorbemerkungen.....	48
2.2.3.3.2 Hydrolyse.....	48
2.2.3.3.3 Kondensation.....	49
2.2.3.3.4 Kinetik der Silanreaktionen.....	51
2.2.3.3.5 Einflussfaktoren für den Reaktionsverlauf.....	55
<b>2.2.4 Silane als Hydrophobierungsmittel.....</b>	<b>58</b>
2.2.4.1 Grundprinzip.....	58
2.2.4.2 Reaktiver Transport der Silane.....	59
2.2.4.3 Anbindung an die Matrix (Sorption) .....	60
2.2.4.4 Beschreibung der Reaktionsmöglichkeiten.....	63
<b>2.2.5 Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung.....</b>	<b>65</b>
<b>2.2.6 Probleme bei Hydrophobierungen auf Silanbasis.....</b>	<b>68</b>
<b>2.2.7 Zusammenfassung.....</b>	<b>69</b>
<b>3 Materialien.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1 Herstellung der mineralischen Phasen.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1.1 Verwendete Chemikalien und Ausgangsstoffe.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1.2 Probenherstellung.....</b>	<b>70</b>
<b>3.1.3 Probenvorbereitung.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1.4 Probencharakterisierung.....</b>	<b>72</b>
3.1.4.1 Porosität und Porengrößenverteilung.....	72
3.1.4.2 Spezifische Oberfläche.....	74

3.1.4.3 Dichte.....	75
3.1.4.4 Anteil von Calciumcarbonat an der Festphase.....	75
<b>3.2 Siliciumorganische und organische Verbindungen.....</b>	<b>75</b>
3.2.1 Herkunft der untersuchten Verbindungen.....	75
3.2.2 Probenherstellung.....	76
<b>4 Analytik.....</b>	<b>78</b>
4.1 Vorbemerkungen.....	78
4.2 UV-VIS-Spektroskopie.....	78
4.2.1 Vorbemerkung.....	78
4.2.2 Messprinzip.....	78
4.2.3 Durchführung der Messungen und Auswertung.....	79
4.2.4 Bewertung der Methode.....	80
4.3 Blasentensiometer.....	80
4.3.1 Einführung.....	80
4.3.2 Wirkung grenzflächenaktiver Verbindungen.....	80
4.3.3 Messprinzip.....	83
4.3.4 Durchführung der Untersuchung und deren Auswertung.....	84
4.3.5 Bewertung der Methode.....	85
4.4 FT-IR-Spektroskopie.....	86
4.4.1 Einführung.....	86
4.4.2 Messprinzip und instrumenteller Aufbau.....	86
4.4.3 Durchführung der Standardanalytik und Auswertung.....	88
4.4.4 Bewertung der Methode.....	88
4.5 Inverse Chromatographie.....	89
4.5.1 Messprinzip und instrumenteller Aufbau.....	89
4.5.2 Durchführung der Messung und Auswertung.....	92
4.5.3 Bewertung der Methode.....	93
4.6 Neutronenradiographie.....	95
4.6.1 Vorbemerkungen.....	95
4.6.2 Messprinzip und instrumenteller Aufbau.....	96
4.6.3 Durchführung der Standardmessung und Auswertung.....	97
4.6.4 Bewertung der Methode.....	98
<b>5 Versuche und Ergebnisse.....</b>	<b>99</b>
5.1 Vorbemerkungen.....	99

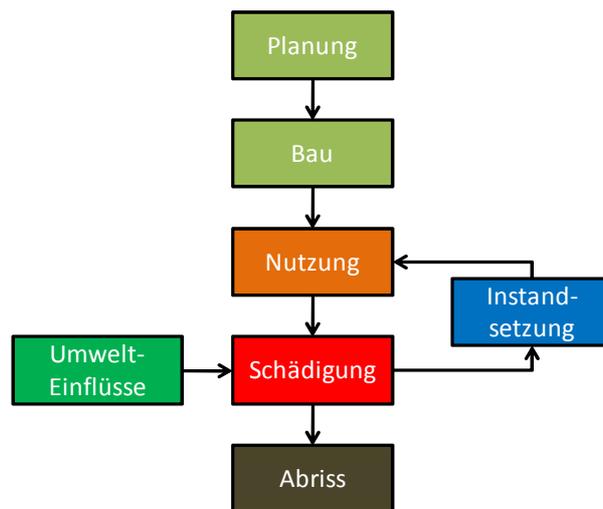
<b>5.2 Batchversuche</b> .....	101
<b>5.2.1 Kinetik der Ethanol-Freisetzung (Hydrolyse)</b> .....	101
5.2.1.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	101
5.2.1.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	102
5.2.1.3 Einfluss der Ausgangskonzentration.....	103
5.2.1.4 Einfluss von Festphasen.....	104
5.2.1.5 Einfluss des pH-Wertes.....	106
<b>5.2.2 Veränderung der Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung</b> .....	107
5.2.2.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	107
5.2.2.2 Beispielhafte Darstellung eines Kurvenverlaufes.....	109
5.2.2.3 Einfluss des Ethanolgehaltes.....	110
5.2.2.4 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	111
5.2.2.5 Einfluss der Ausgangskonzentration.....	112
5.2.2.6 Einfluss von Festphasen.....	113
5.2.2.7 Einfluss des pH-Wertes.....	116
<b>5.2.3 Korrelation der Kinetik- und Grenzflächenspannungsversuche</b> .....	116
<b>5.2.4 Sorption von Oligomeren bzw. Polysiloxan an Festphasen</b> .....	118
5.2.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	118
5.2.4.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	119
5.2.4.3 Einfluss von Festphasen.....	121
5.2.4.4 Einfluss des pH-Wertes.....	123
<b>5.3 Reaktorversuche</b> .....	125
<b>5.3.1 Versuchsdurchführung</b> .....	126
<b>5.3.2 Ethanolfreisetzung</b> .....	127
5.3.2.1 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	127
5.3.2.2 Einfluss von Festphasen.....	128
5.3.2.3 Einfluss von Carbonatisierungserscheinungen.....	130
<b>5.3.3 Polysiloxanverteilung</b> .....	131
5.3.3.1 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	131
5.3.3.2 Einfluss von Festphasen.....	132
5.3.3.3 Einfluss von Carbonatisierungserscheinungen.....	133
<b>5.3.4 Radiographische Beobachtungen</b> .....	134
<b>6 Diskussion</b> .....	138
<b>6.1 Einflüsse auf den Reaktionsverlauf</b> .....	138

<b>6.1.1 Kinetik der Hydrolyse</b> .....	138
6.1.1.1 Allgemeine Betrachtungen.....	138
6.1.1.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	139
6.1.1.3 Einfluss der Ausgangskonzentration.....	141
6.1.1.4 Einfluss der Festphase.....	142
6.1.1.5 Einfluss des pH-Wertes.....	144
6.1.1.6 Zusammenfassung.....	147
6.1.2 Veränderung der Grenzflächenspannung.....	148
6.1.2.1 Allgemeine Betrachtungen.....	148
6.1.2.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	154
6.1.2.3 Einfluss der Ausgangskonzentration.....	156
6.1.2.4 Einfluss der Festphase.....	158
6.1.2.5 Einfluss des pH-Wertes.....	160
6.1.2.6 Zusammenfassung.....	162
6.1.3 Korrelation der Versuche.....	162
6.1.4 Sorption von Oligomeren bzw. Polysiloxan an Festphasen.....	166
6.1.4.1 Allgemeine Betrachtungen.....	166
6.1.4.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes.....	167
6.1.4.3 Einfluss der Festphase.....	171
6.1.4.4 Einfluss des pH-Wertes.....	175
6.1.4.5 Zusammenfassung.....	176
<b>6.2 Der reaktive Transport in einem Modellsystem</b> .....	177
<b>6.2.1 Allgemeine Betrachtungen</b> .....	177
<b>6.2.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes</b> .....	179
<b>6.2.3 Einfluss der Festphase</b> .....	184
<b>6.2.4 Einfluss des pH-Wertes</b> .....	186
<b>6.2.5 Zusammenfassung</b> .....	188
<b>7 Modell zu den Mechanismen einer Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit Silanen</b> .....	188
<b>8 Praxisrelevante Schlussfolgerungen</b> .....	193
<b>9 Zusammenfassung</b> .....	197
<b>10 Literatur</b> .....	202
<b>11 Abbildungsverzeichnis</b> .....	223
<b>12 Tabellenverzeichnis</b> .....	227

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Zementgebundene Werkstoffe stellen den wichtigsten Baustoff des modernen Ingenieurbauwesens dar. Aus Stahlbeton hergestellte Brücken, Straßen und Hochbauten sind Grundlage der Infrastruktur und sollen so lange wie möglich funktionsfähig bleiben. Im Laufe der Zeit werden sie jedoch durch Nutzung und/oder Umwelteinflüsse geschädigt und ihre Lebensdauer begrenzt (vgl. Abb.1).



**Abb. 1: Lebenszyklus eines Bauwerkes**

Geschädigte Bauwerke müssen durch technologisch aufwendige Maßnahmen instand gesetzt werden. Dies bedeutet zum einen eine ökonomische Belastung der öffentlichen Hand und privater Bauträger. Zum anderen treten bei Instandsetzungsmaßnahmen erhebliche Umweltbelastungen auf. Das Ziel, die Dauerhaftigkeit von Bauwerken aus zementgebundenen Werkstoffen zu erhöhen, hat also technologische, ökonomische und ökologische Bedeutung und ist ein zentrales Anliegen der Forschung im Bereich der Baustofftechnologie. Dazu sollte man sich an den verschiedenen Phasen im Lebenszyklus eines Bauwerkes orientieren, um Instandsetzung zu vermeiden.

Der wichtigste Ansatz zum Erhalt der Bauwerke und zur Instandsetzung von Schäden sind konstruktive Maßnahmen, die schon in der Planungsphase berücksichtigt und in der Bauphase konsequent umgesetzt werden müssen. Gerade bei der Prävention von Schädigungsprozessen oder der Verhinderung des Voranschreitens begonnener Schadensprozesse, können aber auch Oberflächenschutzbehandlungen mit bauchemischen Systemen eine Möglichkeit sein, Instandsetzungsmaßnahmen zu vermeiden oder zumindest zeitlich hinauszuzögern. Die Bauchemie kann daher einen wertvollen Beitrag leisten, um die

Anforderungen an das Bauen im 21. Jahrhundert zu erfüllen. In der bauchemischen Praxis sind jedoch in den vergangenen Jahrzehnten viele Maßnahmen auf empirischem Weg entwickelt worden. Manche bauchemische Hilfsstoffe werden seit Jahren bis Jahrzehnten eingesetzt, jedoch ohne ausreichende Kenntnis der zugrunde liegenden chemischen Prozesse. Durch die Zusammenführung natur- und ingenieurwissenschaftlicher Ansätze können diese Einschränkungen überwunden werden, um auf diese Weise gezielt bauchemische Maßnahmen zu optimieren.

Schadensprozesse in zementgebundenen Werkstoffen sind in den meisten Fällen mit der Anwesenheit bzw. dem Transport von Feuchtigkeit verknüpft. Das Wasser kann dabei als Transportmittel, z.B. für Chloride und Sulfate, fungieren. Diese sind chemisch reaktiv und können eine Schädigung im Werkstoff hervorrufen. Das Wasser kann auch wie bei der Carbonatisierung selbst als chemischer Reaktionspartner wirken oder durch Volumenexpansion beim Gefrieren den Werkstoff strukturell schädigen. Ein erfolgversprechender Ansatz zur Vermeidung dieser Schädigungen im Rahmen von Oberflächenschutzmaßnahmen ist die Reduktion des Saugvermögens dieser Werkstoffe durch eine Hydrophobierung. Dazu werden zementgebundene Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen (Silanen) behandelt. Diese werden durch kapillares Saugen in die Betonrandzone transportiert, dort reagieren sie chemisch unter Bildung eines wasserabweisenden Silikonharzfilms und rüsten den Werkstoff so hydrophob aus. Die bereits vorliegenden Kenntnisse weisen darauf hin, dass die bei diesem Vorgang ablaufenden Prozesse sehr komplex sind. Die Interpretation der bisherigen Daten führte zur Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der bei der Hydrophobierung ablaufenden Prozesse. Dabei unterscheidet das Modell nicht zwischen den verschiedenen Silanstrukturen und verschiedenen Randbedingungen (Festphasenangebot, pH-Wert der Porenlösung, Temperatur etc.). Auch der Einfluss von gleichzeitig stattfindenden Transportprozessen, bei denen sich physikalische und chemische Prozesse wechselseitig beeinflussen („reaktiver Transportprozess“) wird nicht berücksichtigt. Dieses Wissen wäre aber die Voraussetzung für die gezielte Weiterentwicklung dieser Technologie im Speziellen und der Optimierung bauchemischer Verbindungen im Allgemeinen. Diese Kenntnislücke soll nun dadurch geschlossen werden, dass die Zusammenhänge zwischen Struktur der Reaktionspartner (Silan, Werkstoff) und der Wirksamkeit einer Hydrophobierung aufgeklärt werden (Struktur-Wirkungs-Beziehung). Durch das bessere Verständnis kann auch eine Basis für Entscheidungen in Praxis (z.B. Auswahl, Applikationsmethode) gelegt und das Langzeitverhalten von Hydrophobierungen besser abgeschätzt werden.

## 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

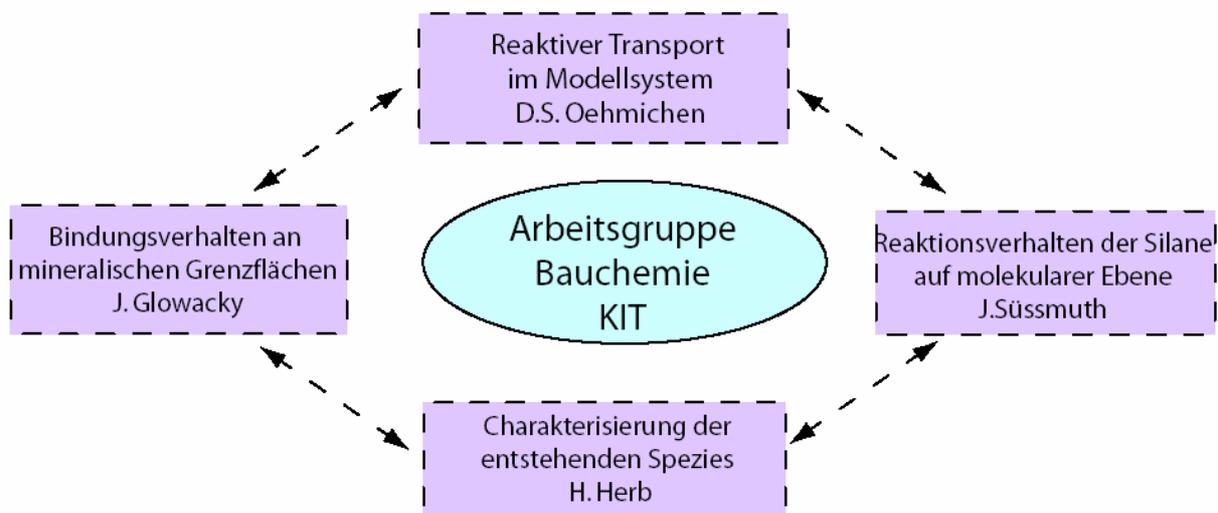
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein tieferes Verständnis der Struktur-Wirkungs-Beziehungen beim reaktiven Transport von Hydrophobierungsmitteln auf Silanbasis in zementgebundenen Werkstoffen. Es soll geklärt werden, welche Auswirkungen die verschiedenen molekularen Strukturen der Silane, die Zusammensetzung des zu behandelnden Werkstoffes und die chemischen Randbedingungen auf die Wirksamkeit und die Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungen haben. Bei den Betrachtungen stehen unter anderem die sich gegenseitig beeinflussenden Prozesse, die chemischen Reaktionen und Transportprozesse (reaktiver Transport) im Mittelpunkt. Im Rahmen der Entwicklung des Arbeitsprogramms wurden folgende Schwerpunkte bei der Charakterisierung von reaktiven Transportprozessen festgelegt:

- Quantitative und qualitative Bestimmung von Reaktionsprodukten;
- Bestimmung der Kinetik der chemischen Reaktionen
- Verteilung der chemischen Veränderungen der Festphase (Eindringtiefe).

Ein entsprechendes Methodenpaket wurde dazu entwickelt. Zunächst wird ausgehend von Batchversuchen ein grundsätzliches Verständnis von den chemischen Reaktionen entwickelt. Zudem werden die Einflüsse eines gleichzeitig stattfindenden Transportes mit einem Modellsystem unter kontrollierten Versuchsbedingungen betrachtet (Reaktorversuche). Ein wesentliches Element dieses Methodenpaketes ist zum einen die Einbindung der FT-IR-Spektroskopie, der UV-VIS-Spektroskopie, der Tensiometrie sowie der Neutronenradiographie zur Aufklärung des Reaktionsverhaltens. Der Versuchsaufbau „Inverse Chromatographie“ (Reaktorversuch) wurde im Rahmen dieser Arbeit für diese Anwendung weiterentwickelt.

Um Erklärungsmodelle entwickeln und Wechselwirkungen verstehen zu können, werden die Problemstellungen von der makroskopischen über die mikroskopische bis zur nanoskopischen Ebene betrachtet. Dieser Ansatz (von Nano zu Makro) wurde von der Arbeitsgruppe Bauchemie unter Herrn Prof. Dr. Gerdes am Institut für Technische Chemie (Wasser- und Geotechnologie) am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt. Deshalb steht diese Dissertation nicht isoliert da. Im Rahmen des Projektverbundes „Hydrophobierung von Betonbauteilen“ wird von J. Glowacky mittels AFM- und IR-Spektroskopie das Bindungsverhalten von Silanen an mineralogischen Grenzflächen untersucht. Dr. H. Herb charakterisiert die bei den chemischen Silanreaktionen entstehenden Spezies mittels TOF-Massenspektrometrie. Mit diesen Ergebnissen analysiert J. Süßmuth die Reaktionsmechanismen auf molekularer Ebene mit Hilfe computerchemischer Methoden (ADF, SPARTAN, Wavefunction INC). Diese Arbeiten ergänzen sich gegenseitig und sollen

zusammen ein detailliertes Bild von den Vorgängen bei den Silanreaktionen ergeben. Abb. 2 verdeutlicht, wie die vorliegende Arbeit von anderen Projektteilen ergänzt wird. Insgesamt soll langfristig eine Verbesserung der Hydrophobierung in der praktischen Anwendung erreicht werden. Durch eine differenziertere Betrachtung der verschiedenen Silantypen und das Verständnis ihrer jeweiligen Wechselwirkungen mit zementgebundenen Werkstoffen können Probleme (z.B. Abbau von Oberflächenschutz) verstanden, eine Basis für die gezielte Anwendung in der Praxis gelegt und Optimierungen bestehender Oberflächenschutzsysteme auf Silanbasis entwickelt werden.



**Abb. 2: Konzept des Verbundprojektes „Hydrophobierung von Betonbauteilen“**

### 1.3 Zur Gliederung der Arbeit

Im Anschluss an die Einführung in Kapitel 1 behandelt das Kapitel 2 die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Arbeit und fasst den Stand der Kenntnisse zusammen. Dabei werden zum einen Zusammensetzung und Charakteristika von zementgebundenen Werkstoffe, zum anderen die Struktur und Wirkweise der hydrophobierenden Silane vorgestellt.

Kapitel 3 stellt die bei den Experimenten verwendeten Materialien vor. Im Mittelpunkt von Kapitel 4 stehen die eingesetzten Analysemethoden. Da einige dieser Methoden bei verschiedenen Versuchsaufbauten eingesetzt werden, wurden die Grundlagen der Methoden von der Schilderung der konkreten Versuchsaufbauten/-durchführungen getrennt.

Kapitel 5 stellt die Durchführung und Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen vor. Um die Reaktionsabläufe beim Kontakt von Silanen mit der Oberfläche eines zementgebundenen Werkstoffes zu verstehen, werden zum einen Batch- und Rührversuche, zum anderen Reaktorversuche durchgeführt. Die Batch- und Rührversuche (Kapitel 5.2)

geben einen Überblick über das reaktive Verhalten der verschiedenen Silane in Abwesenheit oder in Gegenwart unterschiedlicher Werkstoffe. Zum einen werden in Kapitel 5.2.1 die Kinetik der Hydrolysereaktion untersucht und Reaktionskonstanten bestimmt. Dies erfolgt über die zeitabhängige Quantifizierung des freigesetzten Ethanolts mittels der UV-VIS-Spektroskopie. Weiterhin wird in Kapitel 5.2.2 die Veränderung der Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung im Laufe der Silanreaktion mittels eines Blasentensiometers im Rührversuch analysiert. Desweiteren wird in Batchversuchen (Kapitel 5.2.3) die Sorption von Polysiloxan an den Werkstoffen untersucht und mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie quantifiziert. Bei den Reaktorversuchen (Kapitel 5.3) wird ein Modellsystem eingesetzt, in dem der reaktive Transport von Silan in einer mit mineralischen Werkstoffen befüllten Säule unter kontrollierten Bedingungen stattfindet. Die Quantifizierung der Ethanolfreisetzung und des sorbierten Polysiloxans erfolgt wie schon in den Batchversuchen über die UV-VIS-Spektroskopie und die FT-IR-Spektroskopie. Zusätzlich wird die Neutronenradiographie zur in-situ-Beobachtung der Transportvorgänge eingesetzt. Die Silanreaktionen können durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Es wurde bei den Versuchen die Struktur des Silans, seine Ausgangskonzentration, die Zusammensetzung der Festphase und der pH-Wert der wässrigen Lösung variiert.

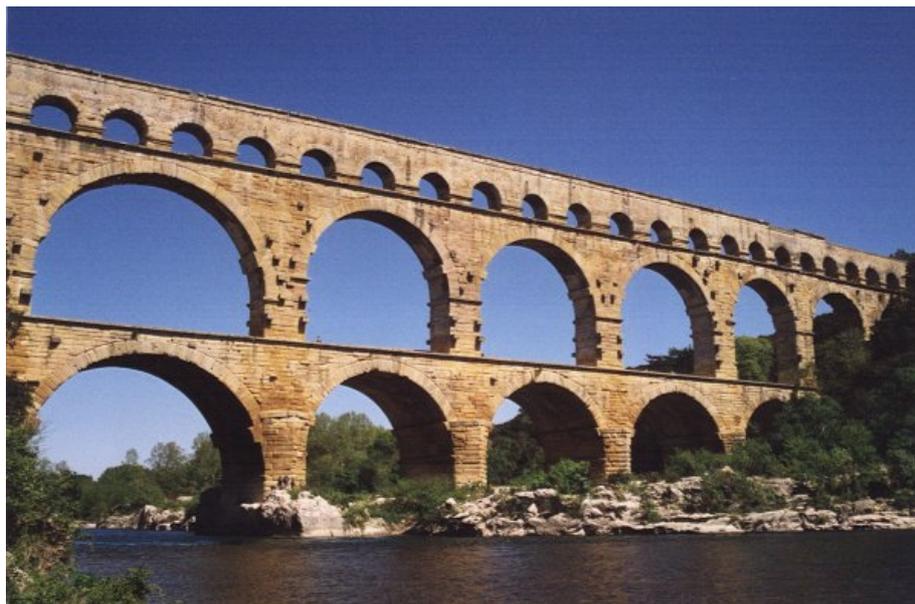
In Kapitel 6 werden die Ergebnisse aus Kapitel 5 diskutiert und ausgewertet. Das Kapitel 7 stellt ein neuentwickeltes Modell über Mechanismen bei der Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit Silanen vor. In Kapitel 8 werden verschiedene Schlussfolgerungen für die Praxisanwendung vorgestellt. Eine Zusammenfassung und ein Ausblick über geplante und gewünschte Ergänzungen (Kapitel 9) schließen die Arbeit ab.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Zementgebundene Werkstoffe

#### 2.1.1 Historischer Überblick

Zementgebundene Werkstoffe gehören zu den wichtigsten heute eingesetzten Baustoffen und werden in vielen Bereichen des Bauwesens eingesetzt. Die flexiblen Verarbeitungsmöglichkeiten, ihre hohe Dauerhaftigkeit und der im Vergleich zu anderen Werkstoffen günstige Preis machen sie zu vielseitig einsetzbaren Baustoffen. Sie sind jedoch keine Erfindung der Neuzeit. Die Phönizier entwickelten bereits 1000 v. Chr. einen wasserfesten Mörtel aus gelöschtem Kalk und gemahlenen Ziegeln. Daraus entwickelten sich die sogenannten Puzzolankalke. Die latent hydraulischen Silikatverbindungen aus den Ziegeln reagierten mit dem Anmachwasser und dem gelöschten Kalk zu haltbaren, unter Wasser erhärtbaren Werkstoffen. Die Römer errichteten Mauern, indem sie eine dünne äußere und innere Schalung aus sorgfältig bearbeiteten Steinblöcken mit einem Kern aus unbearbeiteten Steinen und Mörtel füllten. Der Mörtel wurde hergestellt, indem Weißkalk mit Ziegelmehl oder natürlich vorkommenden Vulkanaschen, z.B. aus Pozzouli am Golf von Neapel, und Bruchsteinen gemischt wurde, so dass ein gießbarer, auch unter Wasser erhärtender Baustoff, das „opus caementitium“, entstand. Es wurde zur Errichtung von verschiedenen Typen von Bauwerken eingesetzt [Vitruvius 1976]. Dabei sind eindrucksvolle Ingenieurbauwerke wie das Pantheon in Rom mit seiner über 43 m freitragenden Kuppel zu nennen, aber auch Infrastrukturbauwerke, wie Straßen, Brücken und Wasserleitungen. Eine bedeutende Wasserleitung führt z.B. nach Nîmes in Südfrankreich (vgl. Abb. 3).



**Abb. 3: Pont du Gard in Frankreich, mehrfeldrige Bogenbrücke und Aquädukt aus dem 1. Jh. n. Chr., Höhe 47,4 m, Gesamtlänge 275 m; Foto: Nicolas Janberg (Structurae)**

Ihr Aussehen wird bestimmt von einem künstlerisch und technisch hoch entwickelten Aquädukt, dem Pont du Gard. Diese dreistöckige Brücke mit unten sechs, in der Mitte elf und oben 35 Bögen aus Steinblöcken wurde ab 19.v.Chr. unter Agrippa errichtet. Der Zweck des noch heute erhaltenen Bauwerks bestand in der Überführung des Leitungsstranges aus opus caementitium über das tief eingeschnittene Tal [Lamprecht 1987].

Fortschritte in der Entwicklung von zementgebundenen Werkstoffen wurden erst wieder Anfang des 19. Jahrhunderts gemacht. Der Engländer James Parker nannte 1796 das Produkt, das er durch das Brennen von tonhaltigem Kalkstein erhielt, „Romancement“. Joseph Aspdin (1778 - 1855) brannte eine künstliche Mischung von Kalkstein und Ton und erhielt 1824 für das entstehende Produkt „Portlandzement“ ein Patent. 1843 wurde von William Aspdin, dem Sohn von Joseph Aspdin, mit einer erhöhten Brenntemperatur bei der Herstellung von Zementklinker ein weiterer Fortschritt in der Technologie der Bindemittel erzielt, da nun die Mischung beim Brennen gesintert wurde. Neue reaktive Klinkerkomponenten konnten sich unter diesen Bedingungen bilden. Als Beginn des Stahlbetonbaus wird häufig das Jahr 1867 angegeben. Damals erhielt der französische Gärtner und Bauunternehmer Monier sein erstes Patent auf die bereits 1848 verwendeten Blumenkübel aus bewehrtem (im Inneren mit einem Drahtgewebe versehenen) Beton. Vor ihm hatte jedoch der französische Adelige Lambot 1855 ein ähnliches Patent zur Herstellung von Beton angemeldet. 1928 entwickelte Freysinnet die Vorspannung des Bewehrungsstahls im Beton. Der Grundstein für die modernen Spannbetonbauwerke war damit gelegt [Straub 1992, Lamprecht 1987, Haegermann 1964, Quietmeyer 1911].

Im weiteren Verlauf des 20. Jahrhunderts machte die Betontechnologie große Fortschritte. Für die verschiedenen Anwendungsfälle steht heute viele Hochleistungsbetone zur Verfügung. Hochfester Beton wird für die Errichtung von hohen Bauwerken eingesetzt, Leichtbetone für Betonwaren und kleinere Fertigteile [Hilsdorf 2000, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 1995]. Auch selbstverdichtende und Faserbetone sind im Einsatz. Aktuelle Forschungen konzentrieren sich vor allem auf die Herstellung und den Einsatz ultrahochfester Betone mit geringer Porosität und sehr hoher Festigkeit [Fehling et al. 2005].

Ein wichtiges Ziel bei diesen betontechnologischen Weiterentwicklungen ist die weitere Verbesserung der Dauerhaftigkeit. Ingenieurbauwerke aus zementgebundenen Werkstoffen sind vielfältigen Beanspruchungen ausgesetzt, die verschiedene Ursachen haben können. Die Bauwerke sind nutzungsbedingt mechanisch stark belastet. Ein Beispiel sind die hohen Verkehrslasten durch die zunehmende Zahl der Lastspiele (erhöhter LKW-Verkehr), was verstärkt würde, falls eine neue Generation von Lastwagen mit 60 Tonnen zulässigem Gesamtgewicht zugelassen werden sollten [Peil 1997].

Eine weitere Ursache für Schäden an Bauwerken aus zementgebundenen Werkstoffen sind chemische Belastungen, die aus Umwelteinflüssen resultieren. Ein Problem sind z.B. chloridhaltige Spritzwässer im Winter. Die Chloride dringen mit dem Wasser in das Betonbauwerk ein und lösen unter bestimmten Bedingungen (z.B. Feuchte, Sauerstoffzutritt) Stahlkorrosion aus [Gerdes 2006].

In der Europäischen Union verursachen Schäden an Brücken oder Straßen durch die von ihnen bzw. ihrer Instandsetzung entstehenden Verkehrsbeeinträchtigungen nach einer Studie der Europäischen Gemeinschaft Kosten von ca. 100 Milliarden Euro pro Jahr [Heng 2000, Gebhart 2008]. Auch in Deutschland sind Brückenbauwerke nutzungsbedingt zum Teil bereits erheblich geschädigt. Der ADAC-Brückentest [ADAC 2008] hat durch die konkrete Prüfung von Brückenbauwerken auch der Öffentlichkeit gezeigt, dass zum Teil erheblicher Handlungsbedarf besteht. Ein Brückenbauwerk aus Chemnitz musste aufgrund der nachweislich gefährdeten Standsicherheit im Anschluss an die Prüfung gesperrt werden. Bei Betonkonstruktionen reichten die Schäden von kleinen Haarrissen über durchfeuchtete Bauteile bis hin zu großflächigen Abplatzungen von Beton mit erheblicher Korrosion der Bewehrung, bei Stahlkonstruktionen von leichtem Flugrost über starken Blattrost bis zur kompletten Durchrostung.

Schäden dieser Art machen häufig eine Instandsetzung des Bauwerkes notwendig [Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 1990]. Instandsetzungen sind technologisch sehr aufwendig. Der geschädigte Beton muss mechanisch bis auf die Bewehrung abgetragen werden. Die korrodierte Bewehrung wird gereinigt und eventuell ein Korrosionsschutz aufgetragen. Anschließend wird das betroffene Bauteil reprofiliert. Die Kosten für eine solche Maßnahme können dabei die Kosten für einen Abriss und Neuerrichtung übertreffen [Gänßmantel 2004]. Hinzu kommen die volkswirtschaftlich relevanten Kosten, verursacht durch die entstehende Verkehrsbeeinträchtigung. Auch unter ökologischen Aspekten ist eine solche Maßnahme möglichst zu vermeiden. So ist die Instandsetzung mit hohen Umweltbelastungen (z.B. Wasserverschmutzung, Energieverbrauch) verbunden [Haag 2002]. Neben konstruktiven Maßnahmen lassen sich durch die frühzeitige Anwendung eines präventiven Oberflächenschutzes solche Instandsetzungen in vielen Fällen vermeiden. Eine Möglichkeit ist die Hydrophobierung des Werkstoffes, um das Eindringen von Wasser und darin gelöster, schädigender Substanzen zu verhindern [Rödter 1988 (1), Rödter 1988 (2), Meier 2002, Roos et al. 2008]. Aber auch diese Maßnahme muss unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten betrachtet werden. Haag [2002] kommt zu dem Ergebnis, dass Hydrophobierungen im Vergleich zu einer Instandsetzung als ökologisch günstig zu bewerten sind. Voraussetzung hierfür ist die hohe Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der Oberflächenschutzmaßnahme, wofür wiederum detaillierte Kenntnisse über die bauchemischen Grundlagen und deren konsequente Umsetzung notwendig sind.

## 2.1.2 Portlandzement und Zementstein

### 2.1.2.1 Grundbegriffe

Zement ist ein feingemahlenes, hydraulisches Bindemittel für Mörtel und Beton. Es besteht hauptsächlich aus Klinkerkomponenten, Zumahlstoffen und einem sulfathaltigen Erstarrungsregler. Er erhärtet selbstständig nach der Zugabe von Wasser durch Hydratation sowohl unter Wasser als auch an der Luft irreversibel zum wasser- und raumbeständigen Zementstein [DIN 1164-1 (Ausgabe Oktober 1994)].

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Klinkerkomponenten bestimmen das Werkstoffverhalten von Zementstein maßgeblich [Henning & Knöfel 1997]. Gemäß der Zementnomenklatur werden chemische Formeln oft als Summe von Oxiden dargestellt. Normalerweise werden die einzelnen Oxide, wie in Tabelle 1 dargestellt, abgekürzt.

**Tabelle 1: Abkürzungen der Oxidphasen in Baustoffen**

Oxid	Abkürzung
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
H <sub>2</sub> O	H
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
SO <sub>3</sub>	<u>S</u>

In Tabelle 2 sind die Klinkerkomponenten mit den durchschnittlichen Anteilen in einem typischen Portlandzement aufgeführt [Krenkler 1980, Moranville-Regourd & Boikova 1992].

**Tabelle 2: Hauptkomponenten von Portlandzement (Klinkerkomponenten) [Krenkler 1980, Verein Deutscher Zementwerke e.V. Tätigkeitsbericht 1993-1996]**

Name	Chemische Formel	Mineralogische Zusammensetzung	Abkürzung	Anteil
Tricalciumsilikat	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	3 CaO * SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	52 – 85 M.-%
Dicalciumsilikat	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2 CaO * SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S	0,2 – 27 M.-%
Tricalciumaluminat	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3 CaO * Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A	4 – 16 M.-%
Calciumaluminatferrit	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	2 CaO * Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> (A,F)	7 – 16 M.-%

Daneben sind die sog. Zumahlstoffe, die meist puzzolanische oder latent-hydraulische Eigenschaften besitzen, zunehmend ein Hauptbestandteil von Zement. Sie haben zwar

selbst keine Neigung zur Hydratation, können aber durch andere Stoffe zu einer hydraulischen Reaktion angeregt werden. Es werden insbesondere Hüttensand, Silicastaub, natürliche oder künstliche Puzzolane, Flugasche, gebrannter Schiefer oder Kalksteinmehl verwendet [Henning et al. 1989, Taylor 1990]. Sulfathaltige Verbindungen (z.B. Gips) werden als Abbinderegler eingesetzt, um die vorzeitige Hydratation des C<sub>3</sub>A zu verhindern. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die in der EN 197-1 definierten Zemente und ihre Zusammensetzung.

**Tabelle 3: Arten der CEM - Zemente und Zusammensetzung in M.-% gemäß DIN EN 197-1, Ausgabe 06.2000**

Zementart	Bezeichnung		Zusammensetzung: (Massenanteile in Prozent) <sup>a</sup>												
			Hauptbestandteile										Nebenbestandteile		
			Portlandzementklinker K	Hüttensand K	Silicastaub D <sup>b</sup>	Puzzolane natürlich P	Puzzolane natürlich getempert Q	Flugasche kiesel-säurereich V	Flugasche kalkreich W	Gebrannter Schiefer T	Kalkstein L LL				
CEM I	Portlandzement	CEM I	95 bis 100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
CEM II	Portlandhüttenzement	CEM I/A-S	80 bis 94	6 bis 20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-S	65 bis 79	21 bis 35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
	Portlandsilicastaubzement	CEM I/A-D	90 bis 94	-	6 bis 10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
	Portlandpuzzolanzement	CEM I/A-P	80 bis 94	-	-	6 bis 20	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-P	65 bis 79	-	-	21 bis 35	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/A-Q	80 bis 94	-	-	-	6 bis 20	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-Q	65 bis 79	-	-	-	21 bis 35	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
	Portlandflugaschezement	CEM I/A-V	80 bis 94	-	-	-	-	6 bis 20	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-V	65 bis 79	-	-	-	-	21 bis 35	-	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/A-W	80 bis 94	-	-	-	-	-	6 bis 20	-	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-W	65 bis 79	-	-	-	-	-	21 bis 35	-	-	-	-	-	0 bis 5
	Portlandschieferzement	CEM I/A-T	80 bis 94	-	-	-	-	-	-	6 bis 20	-	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-T	65 bis 79	-	-	-	-	-	-	21 bis 35	-	-	-	-	0 bis 5
	Portlandkalksteinzement	CEM I/A-L	80 bis 94	-	-	-	-	-	-	-	6 bis 20	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/B-L	65 bis 79	-	-	-	-	-	-	-	21 bis 35	-	-	-	0 bis 5
		CEM I/A-LL	80 bis 94	-	-	-	-	-	-	-	-	6 bis 20	-	6 bis 20	0 bis 5
CEM I/B-LL		65 bis 79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21 bis 35	6 bis 20	0 bis 5	
Portlandkompositzement <sup>c</sup>	CEM I/A-M	80 bis 94				6 bis 20							0 bis 5		
	CEM I/B-M	65 bis 79				21 bis 35							0 bis 5		
CEM III	Hochofenzement	CEM III/A	35 bis 64	36 bis 65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5	
		CEM III/B	20 bis 34	66 bis 80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5	
		CEM III/C	5 bis 19	81 bis 95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0 bis 5	
CEM IV	Puzzolanzement <sup>c</sup>	CEM IV/A	65 bis 89	-	11 bis 35						-	-	0 bis 5		
		CEM IV/B	45 bis 64	-	36 bis 55						-	-	0 bis 5		
CEM V	Kompositzement <sup>c</sup>	CEM V/A	40 bis 64	18 bis 30	-	18 bis 30						-	-	0 bis 5	
		CEM V/B	20 bis 38	31 bis 50	-	31 bis 50						-	-	0 bis 5	

<sup>a</sup> Die Werte in der Tabelle beziehen sich auf die Summe der Haupt- und Nebenbestandteile.

<sup>b</sup> Der Anteil von Silicastaub ist auf 10 M.-% begrenzt.

<sup>c</sup> In den Portlandkompositzementen CEM I/A-M und CEM I/B-M, in den Puzzolanzementen CEM IV/A und CEM IV/B und in den Kompositzementen CEM V/A und in CEM V/B müssen die Hauptbestandteile außer Portlandzementklinker durch die Bezeichnung des Zements angegeben werden.

### 2.1.2.2 Herstellung der Klinkerkomponenten

Für die Herstellung der Klinkerkomponenten Tricalciumsilikat, Dicalciumsilikat, Tricalciumaluminat und Calciumaluminatferrit benötigt man die folgenden Hauptkomponenten: CaO (63 - 70 M-%), SiO<sub>2</sub> (19 - 24 M-%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 - 7 M-%) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 - 5 M-%). Ausgangsstoff für das Calciumoxid CaO ist Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>), das als Calcit in Kalkstein und Kreide enthalten ist. Ton ist die Quelle für SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Komponenten werden vermischt und bei ca. 1450 °C gebrannt. Bei den Reaktionen unterhalb von 1300 °C wird Calcit in CaO und CO<sub>2</sub> aufgespalten und die Tonminerale werden zersetzt. Aus den Zersetzungsprodukten entsteht Dicalciumsilikat (C<sub>2</sub>S, Belit), Tricalciumaluminat (C<sub>3</sub>A) und Calciumaluminatferrit (C<sub>2</sub>(AF)). Das C<sub>2</sub>S wandelt sich mit dem CaO bei höheren

Temperaturen zu Tricalciumsilikat ( $C_3S$ , Alit) um. Nach Erreichen der Höchsttemperatur von  $1450^\circ\text{C}$  soll der Klinker schnell abgekühlt werden, um durch Vermeidung von Rückreaktionen den Gehalt an Tricalciumsilikat möglichst zu erhalten und die Bildung von ungebundenem  $\text{CaO}$  zu vermeiden [Henning et al. 1989, Moranville-Regourd & Boikve 1992, Locher 2000].

### 2.1.2.3 Hydratation

Wesentliche Voraussetzung für Erstarren und Erhärten von Zement ist die chemische Reaktion seiner Bestandteile mit dem Anmachwasser, die auch als Hydratation bezeichnet wird. Zwischen den Klinkerkomponenten des Portlandzementes und dem zugefügten Wasser laufen komplexe chemische Reaktionen ab, die bisher nicht bis in alle Details aufgeklärt sind. Für das Erstarren sind insbesondere Reaktionen zwischen Tricalciumaluminat und Calciumsulfat, für das Erhärten die Hydratation der Calciumsilikate maßgeblich. Dem Zementleim wird die zur Verarbeitung erforderliche Plastizität durch das Anmachwasser verliehen. In der Baupraxis werden im Allgemeinen Wasser-Zement-Werte zwischen 0,35 und 0,7 eingesetzt. Damit der gesamte Zement noch gerade vollständig hydratisieren kann, ist ein w/z-Wert von 0,42 notwendig (bei einem Hydratationsgrad von  $m=1$ ). Davon ist ein Teil des Wassers chemisch im Zement gebunden und nicht mehr verdampfbar ( $w/z = 0,24$ ). Ein anderer Teil liegt als Gelwasser im Gelporenraum vor ( $w/z = 0,18$ ) [Locher 2000]. Um jedoch eine ausreichende Verarbeitbarkeit zu gewährleisten, wird Wasser im Überschuss zugegeben. Das überschüssige Wasser führt zur Bildung von Kapillarporen, welche die Festigkeit vermindern und die Durchlässigkeit des zementgebundenen Werkstoffes gegen eindringende Flüssigkeiten und Gase erhöhen. Zur Herabsetzung des Wasseranspruchs werden heute Betonverflüssiger bzw. Fließmittel eingesetzt, die als organische Verbindungen bereits in geringen Mengen die Fließfähigkeit des Betons erheblich erhöhen. Durch den Einsatz dieser modernen Betonzusatzmittel lassen sich heute bereits w/z-Werte von deutlich unter 0,3 erzielen. Die so hergestellten Betone werden aufgrund der damit verbundenen hohen Festigkeit auch als Ultrahochleistungsbetone bezeichnet [Müller 2006, Stark & Wicht 2000].

Der sich bildende Zementstein besteht aus verschiedenen Hydratphasen. Folgende Reaktionsgleichungen stellen in vereinfachter Form die Hydratation der Klinkerkomponenten dar [Eckart et al. 1995, Locher et al. 1976, Metha & Monteiro 1993, Taylor 1990]:

#### Hydratation des Tricalciumsilikats (Alit)



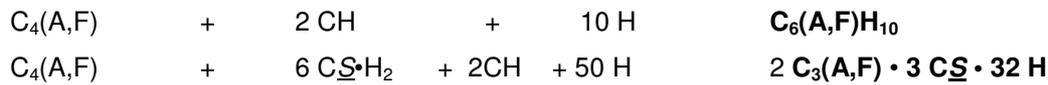
### Hydratation des Dicalciumsilikats (Belit)



### Hydratation des Tricalciumaluminats



### Hydratation des Tetracalciumaluminatferrits



## 2.1.2.4 Struktur der Hydratationsphasen

### 2.1.2.4.1 Calciumsilikathydrat

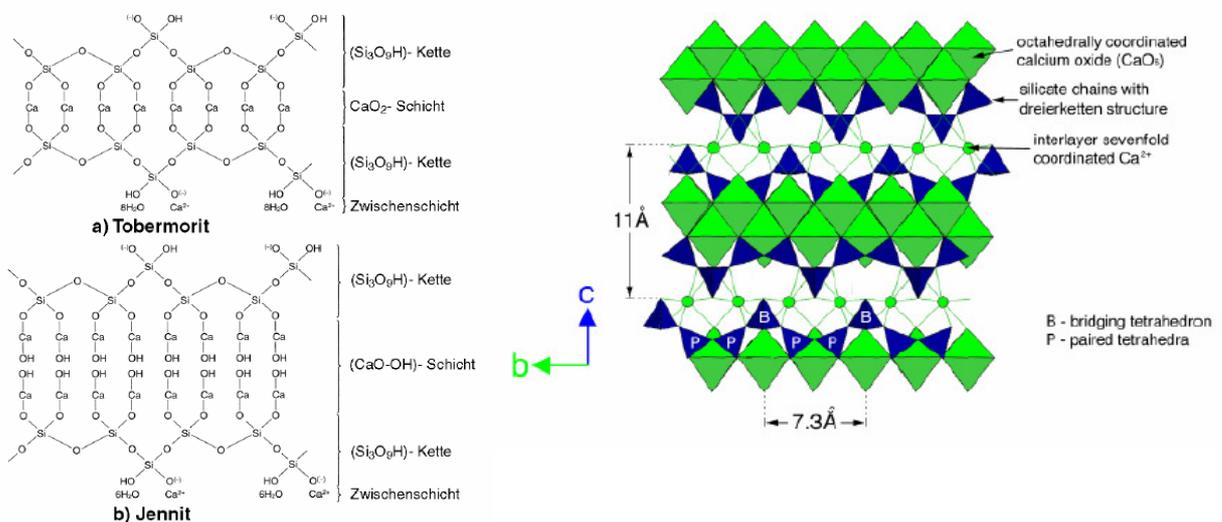
Die Nanostruktur eines Calciumsilikathydrat-Gels (CSH-Gel) hat Taylor [1988] in einem nach ihm benannten Modell beschrieben. Demnach zeichnet sich CSH-Gel durch eine gestörte Schichtstruktur aus, die der Struktur der natürlichen kristallinen Minerale 1.4 nm Tobermorit bzw. Jennit ähnelt. Diese natürlichen Minerale weisen ein ähnliches C/S-Verhältnis auf, wie die CSH-Phasen. In Abbildung 4 ist die Struktur der beiden Minerale dargestellt.

Beim 1.4 nm Tobermorit<sup>1</sup>  $[\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9\text{H})_2]\text{Ca} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  liegt zentral eine  $\text{CaO}_2$ -Schicht vor (vgl. Abb. 4). Jeweils zwei Siliciumdioxid-Tetraeder sind über ein Sauerstoffatom (Polysiloxanbrücke) mit dieser  $\text{CaO}_2$ -Schicht verknüpft und werden als „gepaarte“ Tetraeder bezeichnet. Über eine weitere Polysiloxanbindung werden zwei dieser gepaarten Tetraeder durch ein drittes Tetraeder miteinander verbunden. Die Struktureinheit aus einem Tetraederpaar und einem verbindenden Tetraeder wird als „Dreierkette“ bezeichnet. Die Zwischenschicht ist mit Calciumionen besetzt, um den Ladungsausgleich herzustellen. Der Schichtabstand wird hauptsächlich durch die Zahl der in der Zwischenschicht eingelagerten Wassermoleküle bestimmt [Garbev 2004, Hamid 1981]. Die Jennit-Struktur ähnelt der Struktur des Tobermorits (vgl. Abb. 4). Beim Jennit  $[\text{Ca}_8(\text{Si}_3\text{O}_9\text{H})_2(\text{OH})_8]\text{Ca} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  liegt aber anstelle der  $\text{CaO}_2$ -Zwischenschicht eine  $\text{CaO-OH}$ -Zwischenschicht vor. Dadurch ist das Ca/Si-Verhältnis beim natürlichen Jennit höher (1.5 – 2.25) als beim 1.4 nm Tobermorit (0.83 – 1.25) [Brunauer 1962].

Im Taylor-Modell setzt sich das CSH-Gel aus einer ungeordneten Kombination von Schichten zusammen, die dem 1.4 nm Tobermorit bzw. dem Jennit ähnlich sind. Im Vergleich zum kristallinen Tobermorit oder Jennit hat das CSH-Gel keine eindeutige chemische Stöchiometrie. Seine Zusammensetzung wird daher nicht durch eine chemische

<sup>1</sup> Die Bezeichnung 1.4 nm bezieht sich auf den basalen Abstand, den diese Phase im Röntgendiffraktogramm aufweist.

Formel, sondern durch das Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  charakterisiert. Im CSH-Gel fehlen teilweise die verbindenden Tetraeder, so dass das Gel sich aus  $\text{SiO}_4$ -Ketten mit nur 2, 5, 8 ...,  $3n-1$  Tetraedern aufbaut [Young 1988]. Das  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis im CSH-Gel hängt demnach von der Zahl der fehlenden verbindenden Tetraeder bzw. dem Verhältnis zwischen Tobermorit- und Jennit-ähnlichen Schichten ab und ist in der Regel größer als bei diesen beiden Mineralen. Für das Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  werden Werte zwischen 1,2 und 2,3 ermittelt. Das Verhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  wurde zu 1,2 bis 2,0 bestimmt [Taylor & Newbury 1984; Uchikawa et al., 1987; Rayment & Majumdar 1982; Rayment & Lachowski 1984, Nonat 2004]. Weitere Modelle zur Struktur des CSH-Gels sind bei Beaudoin & Brown [1992] zusammenfassend beschrieben.



**Abb. 4: Rechts: Struktur Tobermorit und Jennit aus Kuzel [1994], Links: Idealisierte Struktur von 1.1 nm-Tobermorit von (210) aus betrachtet [aus: Walker 2003]**

#### 2.1.2.4.2 Calciumaluminathydrat, Calciumferrithydrat, sulfathaltiges Calciumaluminathydrat

Neben den CSH-Phasen können bei der Hydratation auch Calciumaluminathydrate, Calciumferrithydrate und sulfathaltige Hydrate (AFm- und AFt-Phasen) entstehen. In sie werden verschiedene Ionen wie z.B.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  eingelagert. Diese Phasen können beim Zementstein zwischen die oben beschriebenen CSH-Schichten eingelagert werden [Locher 2000, Taylor 1992].

Die Calciumaluminathydrate haben nach einem Modell von Allmann [1977] eine Schichtstruktur (vgl. Abb. 5). Die Hauptschichten haben die Zusammensetzung  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ . In den Zwischenschichten sind die Anionen (z.B. Sulfationen) und die  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle enthalten. In den hexagonal aufgebauten Hauptschichten sind die  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen geordnet auf die oktaedrischen Lücken verteilt. Über die Zwischenschichten findet ein Ladungsausgleich statt.

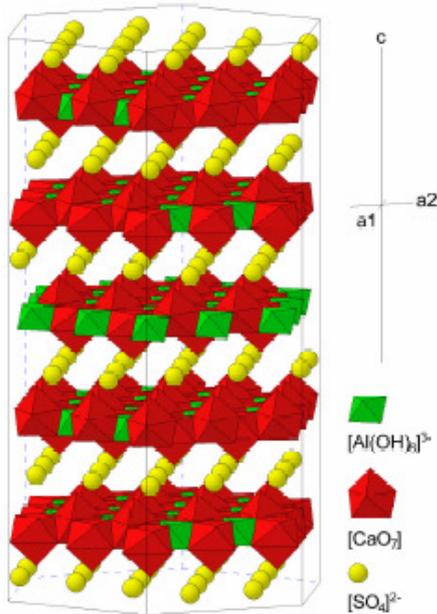


Abb. 5: Struktur der Calciumaluminatphase Monosulfat [nach Allmann 1977]

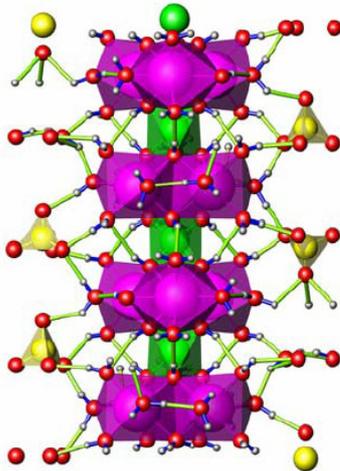


Abb. 6: Projektion der Ettringitstruktur entlang der c-Achse [Hartmann & Berliner 2006]

lila: Calciumionen,  
 grün: Aluminiumionen,  
 gelb: Sulfate,  
 rot: Sauerstoffatome,  
 weiß: Wasserstoffatome

Da der Zement in der Regel auch Sulfatverbindungen enthält, entstehen bei der Hydratation auch sulfathaltige Phasen, vor allem Calciumaluminatsulfathydrate. Nach Moore & Taylor [1969] besteht die Trisulfat-Phase (AFt-Phase) Ettringit aus Säulen der Zusammensetzung  $[\text{Ca}_6[(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ , die parallel angeordnet sind und wechselweise aus eckenverknüpften  $(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6$  Oktaedern und  $\text{CaO}_8$ -Polyedern bestehen (vgl. Abb. 6). Die Koordinationszahl acht für das Calcium ergibt sich aus vier  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und vier  $\text{OH}^-$ -Gruppen. Letztere werden mit den nach oben und unten benachbarten  $(\text{Al,Fe})$ -Koordinationspolyedern geteilt. Die Anionengruppen und weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle finden sich in den Kanälen zwischen den Säulen  $[(\text{X})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{6-}$  [Hartmann & Berliner 2006, Locher 2000, Harrison et al. 1987].

Die Monosulfat (AFm) - y  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  mit  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  oder  $\text{Cl}^-$  in den Zwischenschichten. Es bilden sich auf diese Weise die Verbindungen Monosulfat, Monocarbonat oder Monochlorid.

## **2.1.3 Der Werkstoff Beton**

### **2.1.3.1 Grundbegriffe**

Beton ist ein Kompositwerkstoff aus den Hauptkomponenten Zement, Wasser und Gesteinskörnung. Dabei bildet der Zementstein mit ca. 30 Vol.-% die Matrix, in die die Gesteinskörnung (ca. 70 Vol.-%) eingebettet ist. Die Gesteinskörnung besteht aus natürlichen Gesteinen (z.B. Sand, Kies, Ton, Schiefer) oder künstlichen Stoffen (z.B. Altbeton, Blähton oder Blähglas) und wird zu Fraktionen unterschiedlicher Größe (0 – 63 mm) aufbereitet. Er stellt einen preiswerten Füllstoff dar und vermindert die Volumenabnahme, die durch die Hydratation des Zementes zu Zementstein hervorgerufen wird [Weigler & Karl 1989, Metha & Monteiro 1993].

### **2.1.3.2 Herstellung**

Durch das Vermischen der Komponenten Zement, Gesteinskörnung und Wasser wird der Frischbeton hergestellt, in vorgefertigte Schalungen eingebracht und verdichtet. Üblich sind ein Massenverhältnis von Wasser zu Zement von 0,4 bis 0,6 und ein Zementanteil von 280 – 360 kg pro Kubikmeter Beton. Der Zement reagiert langsam mit dem Wasser (Hydratation), so dass der erhärtete Beton (Festbeton) entsteht. Man spricht daher von einem „zementgebundenen Werkstoff“. Die Werkstoffeigenschaften des Betons lassen sich hierbei durch die Auswahl von Zement und Gesteinskörnung sowie durch ihr Mischungsverhältnis und den Wasseranteil beeinflussen, so dass sie den jeweiligen praktischen Anforderungen angepasst werden können. Zusätzlich werden dem Frischbeton auch Betonzusatzmittel (z.B. Betonverflüssiger, Fließmittel, Luftporenbildner, Betondichtungsmittel, Erstarrungsverzögerer, Erstarrungsbeschleuniger) und Betonzusatzstoffe (Pigmente, inerte Zusatzstoffe, Puzzolane) flüssig oder als Pulver beigefügt, um die Eigenschaften des Frischbetons und des erhärteten Betons den Anforderungen (z.B. der geforderten Expositionsklasse) anzupassen [Henning et al. 1989, Weigler & Karl 1989, Metha & Monteiro 1993, Stark & Wicht 2000, Müller 2006].

### **2.1.3.3 Gesteinskörnung**

Die Gesteinskörnungen können aus verschiedenen, meist silikatischen Materialien bestehen. Zur Vereinfachung werden sie in dieser Arbeit als reiner Quarz behandelt [vgl. Nägele (1) 1985] („quarzitischer Zuschlag“). Quarz besteht aus einem stöchiometrischen  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk. Die einzelnen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind jeweils über Sauerstoffatome (Polysiloxanbindungen) miteinander verknüpft [Broekmans 2004, Iller 1955].

## **2.1.4 Aufbau und ausgewählte Eigenschaften der zementgebundenen Werkstoffe**

### **2.1.4.1 Vorbemerkungen**

Die Mikrostruktur des erhärteten Zementsteins steht in enger Verbindung mit den mechanischen und chemischen Eigenschaften des Werkstoffes. In den zementgebundenen Werkstoffen liegen neben den Hydratationsprodukten und der Gesteinskörnung auch Poren verschiedener Größe sowie Porenwasser vor. Jede dieser Komponenten hat einen Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften, wie Dichte, spezifische Oberfläche und Festigkeit, sowie die chemisch relevanten Gruppen an der Oberfläche.

### **2.1.4.2 Gefüge**

Als Gefüge wird die räumliche Anordnung der Festphasen, also der Hydratationsprodukte, der Gesteinskörnung und dem Anteil an noch nicht hydratisiertem Zement sowie der Poren bezeichnet. Zudem spielt das im Werkstoff enthaltene Wasser und die Art seiner Bindung an die Hydratationsprodukte für die physikalischen Eigenschaften des Zementsteins eine große Rolle. Da die Hauptbestandteile des Zementsteins sehr feinkörnig und weitgehend röntgenamorph sind, lassen die entsprechenden Untersuchungsergebnisse verschiedene Deutungen zu, aus denen unterschiedliche Modelle zum Gefüge von Zementstein entwickelt wurden [Stark & Wicht 2000, Beaudoin & Brown 1992, Brunauer 1962], die im Folgenden in ihren Grundzügen erläutert werden sollen.

Das Power/Brownyard-Modell basiert auf der Untersuchung über die Bindung des Wassers im Zementstein. Ein wesentlicher Bestandteil des Zementsteins sind seine Gelpartikel, die ein Wasserfilm umgibt. Der Abstand zwischen diesen Gelpartikeln liegt zwischen 1,5 nm und 3 nm.

Das Feldman/Sereda-Modell beschreibt die Struktur des Calciumsilicathydrates als Anordnung fehlgeordneter, schlecht ausgebildeter und sehr feinkörniger Tobermorit-Schichten. Zwischen diesen Schichten können Wassermoleküle als Zwischenschichtwasser eingelagert werden. Die mechanischen Eigenschaften des Zementsteins werden in diesem Modell durch die Änderungen des Zwischenwassers, irreversible Änderungen der Tobermorit-Schichten und damit verbundene Gleit- und Schervorgänge in und zwischen den Schichten bestimmt.

Das Münchener Modell von Wittmann beschreibt Zementstein als mikroporöses Xerogel, d.h., ein trockenes, erstarrtes Gel ohne Dispersionsmittel. Die Gelpartikel sind dabei durch van der Waals Kräfte miteinander verbunden. Die mechanischen Eigenschaften lassen sich durch den Einfluss des sorbierten Wassers auf die Oberflächenenergie der Gelpartikel

erklären. Je mehr Wasser sorbiert ist, desto stärker nimmt die Oberflächenenergie der Gelpartikel ab und die Partikel quellen.

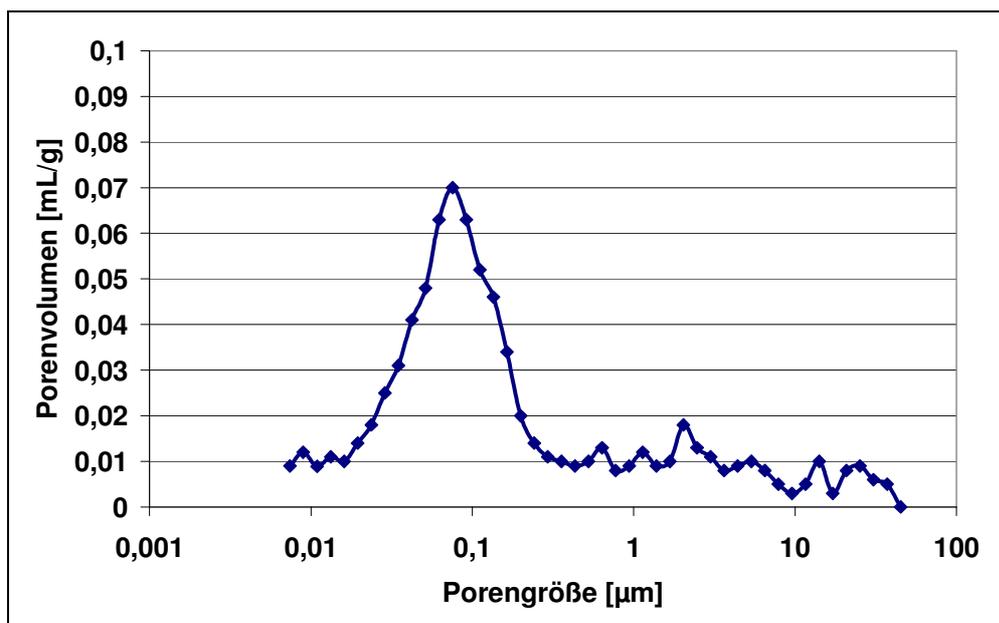
### 2.1.4.3 Porosität und Porengrößenverteilung

Zementgebundene Werkstoffe sind porös. Es gibt verschiedene Klassifizierungssysteme für die unterschiedlichen Porenarten. In Tabelle 4 wird die Einteilung der Poren in einem zementgebundenen Werkstoff nach Setzer [1991] und IUPAC [1972] vorgestellt.

**Tabelle 4: Einteilung der Porenarten nach Setzer [1991] bzw. IUPAC [1972]**

Porenart		Größeneinteilung	Herkunft/Ursache
Verdichtungs-poren	Grobporen	> 2 mm	Verdichten
Luftporen	Makrokapillaren	50 µm – 2 mm	Luftporenbildner
Kapillarporen	Kapillaren	2 µm – 50 µm	w/z-Wert
	Mikrokapillaren	50 nm – 2 µm	
Gelporen	Mesoporen	2 nm – 50 nm	Hydratation und Zementart
	Mikroporen	< 2 nm	

Die Porengrößenverteilung in einem zementgebundenen Werkstoff wird wesentlich durch den w/z-Wert und den Hydratationsgrad bestimmt. Eine typische Porenradienverteilung eines Betons mit einem w/z-Wert von 0,5 ist in Abb. 7 dargestellt.



**Abb. 7: Typische Porenradienverteilung bei einem Beton mit w/z 0,5**

#### **2.1.4.4 Porenwasser**

In den zementgebundenen Werkstoffen liegen Wassermoleküle vor, die unterschiedlich in das Gefüge eingebunden sind. Wenn das Wasser in die Hydratationsprodukte eingelagert und damit chemisch gebunden ist, spricht man von Kristallwasser. Es verdampft auch bei einer Erhitzung auf 105°C nicht. Das Wasser, das in die Gel- und Kapillarporen eingelagert und verdampfbar ist, nennt man Gel- bzw. Kapillarwasser (Porenlösung). Die mechanischen Eigenschaften des Zementsteins werden u.a. von diesen adsorbierten Wasserschichten bestimmt, deren Dicke sich mit den Feuchtigkeitsbedingungen in der Umgebung und mit der mechanischen Belastung ändert.

Bei der Hydratation werden verschiedene Salze ( $\text{Ca(OH)}_2$ , KOH, NaOH) gebildet bzw. als wasserlösliche Zementbestandteile in der Porenlösung gelöst und erzeugen dadurch ein stark alkalisches Milieu (pH-Wert > 12,5). Dieses sorgt zum einen für die Stabilität des Zementsteins gegen den chemischen Angriff des Wassers, zum anderen ist es von großer Bedeutung für den Korrosionsschutz einer Stahlbewehrung [Weigler & Karl 1989, Wittmann 1987].

#### **2.1.4.5 Spezifische Oberfläche**

Die spezifische Oberfläche der Hydratationsprodukte wird im Allgemeinen aus der nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) ermittelten massebezogenen Oberfläche berechnet. Gasmoleküle werden bei dieser Methode in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche auf den Probekörpern sorbiert. Dabei können die Messungen mit Stickstoff oder Wasserdampf durchgeführt werden. Messungen der Stickstoff-Sorption an weitgehend hydratisiertem Portlandzement ergeben massebezogene Oberflächen von ca. 80 m<sup>2</sup>/g. Die Wasserdampf-Sorption liefert für die gleichen Proben Werte in der Größenordnung von 200 m<sup>2</sup>/g [Jennings et al. 2007, Odler 2003, Tennis & Jennings 2000, Metha & Monteiro 1998, Weigler & Karl 1989, Lawrence 1978, Litvan 1976].

#### **2.1.4.6 Dichte**

Die Rohdichte von Zement liegt bei ca. 3,1 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte des Betons ist von der verwendeten Gesteinskörnung, der Zementsorte und der Porosität abhängig. Die Rohdichte liegt zwischen 0,8 und 2,0 g/cm<sup>3</sup> bei Leichtbeton und zwischen 2,0 und 2,6 g/cm<sup>3</sup> bei Normalbetonen. Schwerbetone mit Zuschlägen hoher Dichte wie Basalt oder Baryt erreichen eine Rohdichte von über 2,6 g/cm<sup>3</sup> [Metha & Monteiro 1998, Stark & Wicht 2000, Müller 2006].

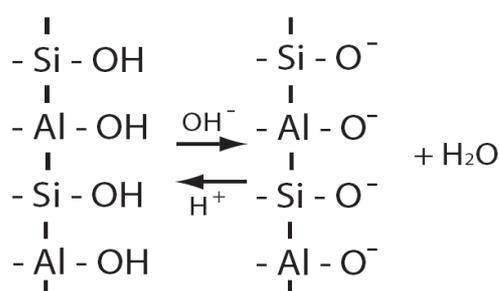
### 2.1.4.7 Mechanische Kennwerte

Für ihre Rolle als Baustoffe ist die hohe Druckfestigkeit der zementgebundenen Werkstoffe von größter Wichtigkeit. Spezialbetone können Festigkeiten bis zu 350 N/mm<sup>2</sup> erreichen. Die Zugfestigkeit von Beton ist dagegen wesentlich geringer. Sie liegt bei ca. 1 - 10 N/mm<sup>2</sup> und damit bei etwa 10% der Druckfestigkeit. Die Druck- und Zugfestigkeit werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst, unter anderem durch die Qualität der Gesteinskörnung, die Zementsorte, die Porosität und den Hydratationsgrad des Zementsteins. Die Festigkeit nimmt dabei in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad zu. In der Praxis haben sich bei den Angaben für die Festigkeitsentwicklung die 2 Tage (d)- 7 d- und 28 d-Festigkeit bewährt [Metha & Monteiro 1998, Odler 1991, Müller 2006, Weigler & Karl 1989, Brunauer 1962, Wittmann 1977].

### 2.1.4.8 Chemische Oberflächeneigenschaften der zementgebundenen Werkstoffe

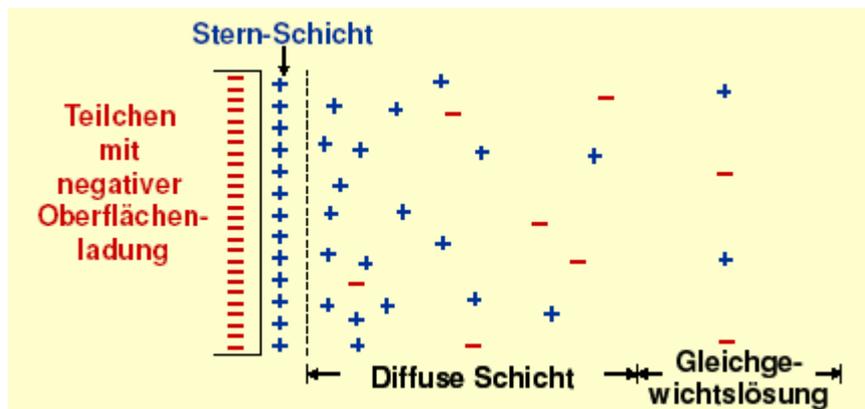
Die festen Bestandteile der zementgebundenen Werkstoffe, also die Hydratationsprodukte (Calciumsilikathydrat, Calciumaluminathydrate, Calciumferrithydrate und sulfathaltige Hydrate) und die Gesteinskörnung, zeichnen sich nicht nur durch ihr Gefüge und ihre mechanischen Eigenschaften, sondern auch durch ihre chemischen Eigenschaften aus. Das Verhalten der Werkstoffe als chemische Reaktionspartner kann daher mit Art und Dichte der reaktiven Gruppen an ihrer Oberfläche und den sich daraus ergebenden Parametern verknüpft sein. Die Gruppe um Plank konnte zum Beispiel zeigen, dass das Zetapotential, das sich in einer (wässrigen) Lösung bei einem bestimmten pH-Wert und einer bestimmten Ionenkonzentration einstellt, für das chemische Verhalten bauchemischer Verbindungen, wie z.B. Fließmitteln, eine zentrale Rolle spielt [Zouaoui et al. 2007].

Die Oberflächen der hier betrachteten Festphasen weisen typischerweise Si-OH-Gruppen, Si-O-Si-Gruppen und Al-O-Al-Gruppen an ihrer Oberfläche auf. Die Oberflächen können dabei elektrisch geladen sein. Die (variable Ladung) ist pH-Wert abhängig. Die O- und OH-Gruppen der Oberflächen können Protonen aufnehmen oder abgeben. Mit steigenden pH-Werten deprotonieren immer mehr OH-Gruppen (vgl. Abb. 8). Dadurch entsteht an der Oberfläche eine zunehmend negative Ladung.



**Abb. 8: Ladungsänderung an der Festphasenoberfläche durch eine pH-Wert-Veränderung**

Befindet sich eine Festkörperoberfläche im chemischen Gleichgewicht mit einer Elektrolytlösung, so liegt bei freier und unabhängiger Beweglichkeit der Ladungsträger an der Phasengrenzfläche aufgrund der Bildung elektrochemischer Doppelschichten eine andere Ladungsverteilung vor als im Inneren der jeweiligen Phasen. Die Ladung der Festkörperoberfläche wird durch die Absättigung von Ionen aus der angrenzenden wässrigen Lösung ausgeglichen. Das System aus geladener Festkörperoberfläche und Ladung der angrenzenden Flüssigkeitsschicht wird elektrische Doppelschicht genannt. Nach Stern [1924] besteht diese Schicht aus zwei Bereichen: einer am Festkörper haftenden inneren Schicht, deren Dicke durch die bevorzugte Adsorption der sog. potentialbestimmenden Ionen bestimmt wird und einer beweglichen, diffusen Schicht, in der diese Ionen wiederum abgesättigt werden. Wenn sich nun die Festphase relativ zur Flüssigkeit bewegt, wird die Doppelschicht teilweise deformiert (vgl. Abb. 9). Das Potential in der Grenzfläche zwischen bewegtem Teil der Doppelschicht und festem Teil wird Zeta-Potential genannt. Das Zetapotential ist messtechnisch z.B. durch die Elektrophorese zugänglich und für viele Effekte bei den Wechselwirkungen mit Festkörperoberflächen wichtig. Der isoelektrische Punkt der Oberfläche bezeichnet den pH-Wert, bei dem die Oberfläche elektrisch neutral ist [Kerner und Leiner 1975, Ribitsch et al. 1988, Müller 1996].

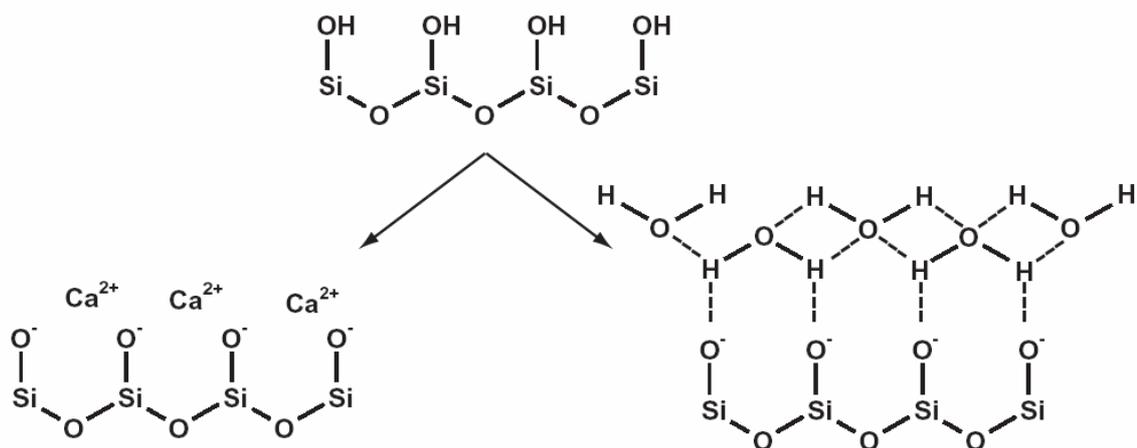


**Abb. 9: Modell der elektrischen Doppelschicht [nach: Scheffer & Schachtschabel 1998]; Die geladene Oberfläche des Festkörpers wird durch Ionen aus der Lösung abgesättigt. Diese sog. Stern-Schicht wird wiederum von einer diffusen Schicht aus Gegenionen umgeben. Außerhalb der diffusen Schicht ist die Lösung unbeeinflusst.**

Die Oberflächenchemie von CSH-Gelen und Tobermorit wird nach Viallis-Terrisse et al. [2001] vor allem durch die oberflächenständigen Silanolgruppen der CSH-Oberfläche bestimmt. Ihre Dichte liegt nach Yang et al. [1997] und Viallis-Terrisse et al. [2001] bei  $8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Da bei einer Hydratation Portlandit entsteht, ist die Porenlösung des CSH-Gels stark alkalisch und mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen gesättigt (gesättigte Calciumhydroxidlösung mit pH 12,8). Die Silanolgruppen auf der Oberfläche werden deshalb bis nahezu 100% deprotoniert sein

[Nonat 2004, Kerner & Leiner 1975]. Die Calciumionen lagern sich teilweise auf den deprotonierten Gruppen an [Broekmans 2004, Viallis-Terrisse et al. 2001, Zhang et al. 2001, Pointeau et al. 2006]. Nach Pointeau et al. [2006] liegt das Verhältnis zwischen  $>\text{Si-O}^-$  und  $>\text{Si-O-Ca}^+$  Gruppen bei 1:1 (vgl. Abb. 10). Das Zetapotential ist durch diese Adsorption der  $\text{Ca}^{2+}$  - Ionen in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung positiv und liegt nach Yang et al. [1997], Nachbaur et al. [1998] und Viallis-Terrisse et al. [2001] bei + 25 mV. An den anderen deprotonierten  $>\text{Si-O}^-$ -Gruppen werden Wassermoleküle physikalisch über Wasserstoff-Brücken-Bindungen adsorbiert. Es können auch mehrere Schichten an Wasser adsorbiert werden [Stoppek-Langer 1991]. Die Anbindung des Wassers kann über verschiedene Bindungstypen erfolgen, die sich jedoch nicht experimentell differenzieren lassen [Wößner 1999]. Die Aluminatphasen haben ein hohes Zetapotential. Das Zetapotential eines Zementsteins ist also umso positiver, je höher der Anteil an Aluminiumphasen ist [Pointeau et al. 2006, Viallis-Terrisse et al. 2001].

Die  $\text{SiO}_4$ -Anteile, die durch die Gesteinskörnung in Beton hineingebracht werden, haben ebenfalls Einfluss auf das Zeta-Potential der zementgebundenen Werkstoffe. Nach Iwaida et al. [2000] ist das Zetapotential umso höher, je größer das Ca/Si-Verhältnis ist. Die Gesteinskörnung verringert dieses Verhältnis in den Werkstoffgemischen und damit auch das Zetapotential. Beim Quarz sind nach Blankenburg et al. [1994] etwa drei Si-O-H-Gruppen pro 100 Å vorhanden. Dies entspricht einer Dichte an Silanolgruppen von ca. 15  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ . Unter Normalbedingungen ist eine Wassermolekülschicht adsorbiert.



**Abb. 10: Oberfläche des CSH-Gels in gesättigter CH-Lösung;**  
**Die Silanolgruppen werden in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung deprotoniert und zum Teil (ca. 50%) mit Calciumionen besetzt. An die anderen Silanolgruppen binden über Wasserstoffbrückenbindungen Wassermoleküle an.**

## 2.1.5 Feuchtetransport in zementgebundenen Werkstoffen

### 2.1.5.1 Vorbemerkungen

Aufgrund ihres Porengefüges sind zementgebundene Werkstoffe in der Lage flüssige und dampfförmige Stoffe aufzunehmen, zu speichern, zu transportieren und wieder an die Umwelt abzugeben. Diese Prozesse sind für die Dauerhaftigkeit und Beständigkeit des Werkstoffes entscheidend. Im Folgenden werden die verschiedenen Transportmechanismen kurz vorgestellt. Details zu diesen Mechanismen finden sich in [Krus 1995, Kiessel 1983, Lage 1997, Moro 2003]

### 2.1.5.2 Wasserdampfdiffusion

Bei der Wasserdampfdiffusion ist die treibende Kraft ein Konzentrationsgefälle der Feuchte. Der Transport findet in den Kapillarporen statt und kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden. Nach diesem Gesetz ist die Teilchenstromdichte (Flux)  $J$  ( $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ) proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung  $\partial c/\partial x$  ( $\text{mol}/\text{m}^4$ ). Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient  $D$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

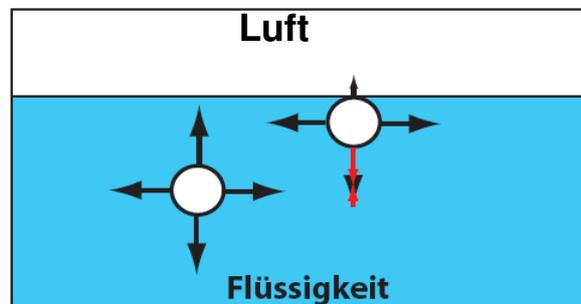
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Die Teilchenstromdichte macht eine quantitative Aussage über die gerichtete Bewegung von Teilchen, d. h., die Anzahl der Teilchen einer Stoffmenge, die sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit senkrecht zur Diffusionsrichtung bewegen [Lage 1997, Parrot 1992, Scheidegger 1963].

### 2.1.5.3 Kapillartransport

Das Eindringen von Flüssigkeiten in die Kapillarporen poröser Werkstoffe des Bauwesens ist ein vielfach untersuchtes Phänomen, das sich dennoch nicht abschließend physikalisch und mathematisch beschreiben lässt. Dies liegt unter anderem daran, dass bei diesen Werkstoffen eine Porenradienverteilung vorliegt. Es wird jedoch näherungsweise mit dem Modell der Kapillarkräfte als treibender Mechanismus beschrieben. Dazu werden Gesetzmäßigkeiten angewendet, die streng für eine Zylinderkapillare gelten [Sosoro 1995, Mayer 1996, Dullien 1979, Sahimi 1995].

Die Form und Größe der Oberfläche, die eine Flüssigkeit begrenzt, wird durch das Zusammenwirken vom Eigenvolumen der Flüssigkeitsmoleküle (Gewichtskraft) sowie der Anziehungskräfte zwischen ihnen (Kohäsion) und zu den Begrenzungsflächen (Adhäsion) bestimmt. Diese intermolekularen Kräfte heben sich innerhalb der Flüssigkeit gegenseitig auf, da hier die Moleküle von allen Seiten die gleichen Wirkungen erfahren. An der Flüssigkeitsoberfläche dagegen, wo den Molekülen auf einer Seite die gleichartigen Nachbarn mit ihren Bindungskräften fehlen, setzen sich die restlichen Bindungskräfte zu einer Resultierenden in Richtung der Flächennormalen ins Innere der Flüssigkeit zusammen, die sich als eine in der Flüssigkeitsoberfläche tangential wirkende Zugspannung ansehen lässt, wie Abb. 11 schematisch zeigt [Tanford 1973].



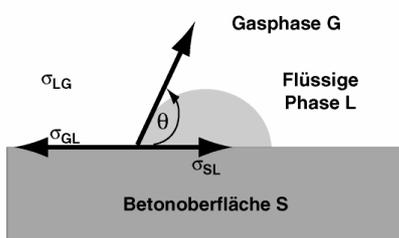
**Abb. 11: Schematische Darstellung der Kräfte bei der Entstehung einer Grenzflächenspannung**

Die Grenzflächenspannung  $\sigma$  ist ein Ausdruck für die Oberflächenarbeit  $\Delta W$ , die verrichtet werden muss, um eine Flüssigkeitsoberfläche entgegen diesen Kräften um eine bestimmte Fläche  $\Delta A$  zu vergrößern:

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad [\text{N/m}] \quad (2).$$

Diese stoffabhängige Größe nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Da die Grenzflächenspannung auch an den Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen wirksam wird, spricht man dann von Grenzflächenspannung.

Beim Kapillärtransport bildet sich eine Dreiphasengrenze aus, in der eine feste, eine flüssige und eine gasförmige Phase in Kontakt sind (Abb. 12).



**Abb. 12: Kräftegleichgewicht und Definition des Randwinkels entlang der Grenze zwischen einer festen, einer flüssigen bzw. einer gasförmigen Phase [aus: Gerdes 2002]**

Der Randwinkel  $\theta$  beschreibt denjenigen Winkel, den die Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens mit der Unterlage im Berührungspunkt bildet. Sein Wert ist abhängig von der Größe der drei Grenzflächenspannungen zwischen Fest- und Gasphase, Fest- und Flüssigphase und Flüssig- und Gasphase und kann mit der Young'schen Gleichung beschrieben werden.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{fest/gasförmig}} - \sigma_{\text{fest/flüssig}}}{\sigma_{\text{flüssig/gasförmig}}} \quad (3)$$

Wenn ein Festkörper gut benetzbar ist ( $\theta < 90^\circ$ ), breitet sich die Flüssigkeit auf der Oberfläche des festen Körpers aus, während sich bei schlechter Benetzbarkeit ( $\theta > 90^\circ$ ) die Flüssigkeit tropfenförmig zusammenzieht. Unter Annahme einer vollständigen Benetzung wird der Randwinkel  $\theta = 90^\circ$ . Somit stellt  $\theta$  ein Maß für die Benetzbarkeit eines Stoffes mit Wasser dar [Kuchling 1984].

Die Flüssigkeiten in den Kapillaren der zementgebundenen Werkstoffe können je nach dem resultierenden Randwinkel, der sich aus den Grenzflächenspannungen zwischen Flüssigkeit, Porenwand und Luft ergibt, in die Pore eindringen oder zurückbleiben. Bei einer vollständigen oder unvollständigen Benetzung kommt es zu einem Eindringen, im nicht benetzbaren Fall dagegen wird ein Eindringen der Flüssigkeit verhindert.

Eine Flüssigkeit kann nun unter bestimmten Bedingungen in eine Zylinderkapillare eindringen, wobei die Eindringtiefe unter anderem von der Kontaktzeit zwischen Flüssigkeit und Kapillare abhängig ist. Für eine zylindrische Kapillare gilt unter Annahme einer halbkugeligen Meniskusoberfläche bei einem Benetzungswinkel  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  die folgende als Washburn-Gleichung bekannte Beziehung

$$p_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{r} \quad (4)$$

mit dem Kapillarradius  $r$ . Durch den Kapillarunterdruck  $p_k$  wird die benetzende Flüssigkeit in der Kapillare hochgezogen. Mit zunehmender Höhe  $h$  wirkt der Gewichtsdruck  $p_g$  der Flüssigkeitssäule dem Kapillarunterdruck  $p_k$  entgegen. Der Gewichtsdruck der Flüssigkeit ist dabei definiert als

$$p_g = h \cdot \rho \cdot g \quad (5)$$

mit der Dichte  $\rho$  [ $\text{kg/m}^3$ ] und der Erdbeschleunigung  $g$  [ $\text{m/s}^2$ ]. Für  $p_k = p_g$  wird die maximale Steighöhe erreicht. Durch Gleichsetzen beider Terme lässt sie sich berechnen

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r} \quad (6)$$

Daher werden in engen Kapillaren mit kleinerem Radius größere Steighöhen - also Eindringtiefen - erreicht als bei Kapillaren mit großen Radien.

Die Bewegung der Flüssigkeit in der Kapillare wird durch die Navier-Stoke'sche Gleichung beschrieben, die für den eindimensionalen Fall einer senkrecht stehenden, nach oben offenen Zylinderkapillare gilt [Sosoro 1995]. Diese Differenzialgleichung 2. Ordnung kann nicht exakt gelöst werden. Lunk [1997] zeigt aber, wie sich die Gleichung mit Hilfe von vereinfachenden Annahmen und einer Taylor-Reihenentwicklung weiter vereinfachen lässt. Das Ergebnis ist das sogenannte Wurzel-t-Gesetz, das den Zusammenhang zwischen Eindringtiefe  $x$  und Kontaktzeit unter Berücksichtigung von Grenzflächenspannung, Viskosität und Porenradius beschreibt<sup>2</sup>:

$$x = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r}{2 \cdot \eta}} \cdot \sqrt{t} \quad (7)$$

mit

- $\eta$  - Viskosität [ $\text{Ns/m}^2$ ]
- $t$  - Kontaktzeit [min],
- $\sigma$  - Grenzflächenspannung [ $\text{mN/m}$ ]

Die Kapillaren in realen porösen Werkstoffen haben aber nicht einen einheitlichen Durchmesser, sondern es liegt eine Porengrößenverteilung vor, die über mehrere Zehnerpotenzen variiert. Außerdem können sich die Poren in einem zementgebundenen Werkstoff durch Art und Form unterscheiden (z.B. Sackpore, Flaschenhalspore). Nicht zuletzt spielt es eine Rolle, in welchem Maß die Kapillaren untereinander verbunden sind [Hilig & Gilbich 1984]. Durch diesen komplexen Aufbau des Porensystems kann man das

---

<sup>2</sup> Im Gegensatz zur Washburn-Gleichung oder zur Formel für die maximale Steighöhe steht der Radius im Zähler. Je größer der Kapillarradius ist, desto größer ist die Eindringtiefe bei steigender Kontaktzeit, d.h. desto größer ist die Eindringgeschwindigkeit. Dies entspricht dem Hagen-Poiseuill'schen Gesetz, nachdem der Volumenstrom einer Flüssigkeit in einer Röhre der vierten Potenz des Rohrradius proportional ist [Berber et al 1994].

zuvor eingeführte Modell nur bedingt auf die realen Werkstoffe übertragen. Man kann jedoch einen effektiven Radius  $r_{\text{eff}}$  einführen

$$x = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r_{\text{eff}}}{2\eta}} \cdot \sqrt{t} \quad (8).$$

Die weitgehende Gültigkeit dieser Gesetzmäßigkeit für die kapillare Aufnahme von Wasser in porösen Werkstoffen konnte Schwarz [1972] nachweisen. Die Faktoren, die die Eindringtiefe beeinflussen, wie Grenzflächenspannung, effektiver Porenradius und Viskosität der Lösung, lassen sich in der Praxis nur schwer einzeln quantifizieren. Zudem können noch weitere Einflussfaktoren eine Rolle spielen (z.B. Temperatur, Gefügefehler). Deshalb führte Schwarz die heute auch in der Praxis gebräuchlichen Beziehungen:

$$m_w = A \cdot \sqrt{t} \quad (9)$$

$$x = B \cdot \sqrt{t} \quad (10)$$

mit

$m_w$  Flächenbezogene Wasseraufnahme [ $\text{kg}/\text{m}^2$ ]

A Wasseraufnahmekoeffizient [ $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}^{0.5}$ ]

t Zeit [s]

x Mittlere Eindringtiefe [m]

B Wassereindringkoeffizient [ $\text{m}/\text{s}^{0.5}$ ]

ein. Die beiden Koeffizienten A und B sind spezifische Werkstoffkennwerte und durch Aufsaugversuche nach der RILEM Empfehlung CPC 11.2 zu bestimmen [Schwarz 1972, RILEM (ed.) CPC 11.2 1994]. Leichte Abweichungen vom Wurzel-t-Gesetz, die nachgewiesen werden können, waren schon Gegenstand verschiedener Untersuchungen [z.B. Krus et al. 1997]. Hall [1995] führt sie bei Wasser auf chemisch-mechanische Prozesse während des Flüssigkeitstransportes zurück, wie z.B. Gefügeveränderungen durch Schwinden und erneutes Quellen des Zementsteins. Auch Viskositätsveränderungen durch die Lösung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  im Zementstein durch Wasser sind als Erklärungsansatz diskutiert worden. Neben den in das Wurzel-t-Gesetz eingehenden physikalischen Größen beeinflussen noch andere Faktoren den Flüssigkeitstransport in porösen Werkstoffen: Zum einen die Eigenschaften des Werkstoffes (z.B. Oberflächenstruktur, Körngrößenverteilung/-form/-orientierung, Lufteinschlüsse), zum anderen die Eigenschaften der Flüssigkeit (z.B.

chemische Reaktivität, Viskosität, Grenzflächenspannung, Löslichkeit organischer Verbindungen im Wasserfilm, Verdampfen der organischen Verbindung und Vorseilen der Dampffront in den Poren), ebenso die Wechselwirkungen zwischen Feststoff und Flüssigkeit (z.B. Adsorption/Desorption, chemische Reaktionen und Verschiebung der Phasengleichgewichte, Ionenaustausch) und schließlich systembedingte Größen (z.B. Anliegen eines Druckgefälles, Temperatur). Wegen dieser Einflüsse stellt das Wurzel-t-Gesetz eine Vereinfachung dar.

Spezielle Anforderungen sind an Bauwerke (z.B. Auffangbecken) zu stellen, welche die Umwelt vor Gefährdung durch organische Chemikalien schützen sollen. Umfangreiche Untersuchungen dazu führte Sosoro durch. Er zeigte für das Eindringen von nicht-reaktiven organischen Flüssigkeiten, dass das Wurzel-t-Gesetz als gute Näherung für den praktisch relevanten Bereich der Eindringtiefe (ca. 80 mm) gelten kann. Voraussetzung ist aber, dass chemische Reaktionen oder andere Wechselwirkungen zwischen der organischen Flüssigkeit und dem zementgebundenen Werkstoff ausgeschlossen werden können [Sosoro 1995, Sosoro & Reinhardt 1994].

#### 2.1.5.4 Sickerströmung

Ein anderer Mechanismus zum Feuchtetransport ist die Sickerströmung, die aus einem Druckgefälle resultiert und mit dem Gesetz von Darcy beschrieben werden kann. Nach diesem Gesetz

$$Q = -k(f) * \frac{\Delta h}{\Delta l} * A = -k(f) * i * A \quad (11)$$

Q	-	Durchflussmenge pro Zeiteinheit [L <sup>3</sup> t <sup>-1</sup> ]	k(f)	-	Durchlässigkeitsbeiwert [Lt <sup>-1</sup> ]
h	-	Druckhöhe [L]	l	-	Fließstrecke [L]
i	-	hydraulischer Gradient [-]	A	-	durchflossene Querschnittsfläche [L <sup>2</sup> ]

ist die Durchflussmenge pro Zeit proportional zur durchflossenen Querschnittsfläche. Dabei wird der Quotient aus Druckhöhendifferenz und der Fließstrecke als hydraulischer Gradient bezeichnet [Lage 1997, Parrot 1992, Scheidegger 1963].

### 2.1.6 Korrosion von zementgebundenen Werkstoffen

#### 2.1.6.1 Vorbemerkungen

Die Dauerhaftigkeit von Bauwerken ist ein wichtiger Aspekt bei Errichtung und Erhaltung von Bauwerken. Schäden verschiedener Art können die Dauerhaftigkeit jedoch herabsetzen. Zum einen treten bei der Nutzung, z.B. von Brücken, hohe mechanische Belastungen auf, die schon bei der Konstruktion bedacht werden müssen. Zum anderen sind die Bauwerke

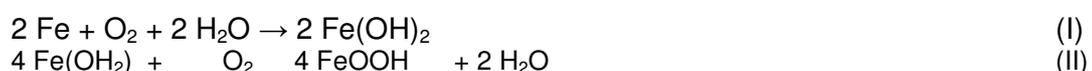
vielfältigen Umwelteinwirkungen ausgesetzt, die chemisch bedingte Korrosionsprozesse verursachen können [Luley et al. 1997, Stark & Wicht 2001, Thoke-Weidlich 2002, Müller 2004, Vogel et al. 2004].

Die wichtigsten chemischen Prozesse, die zur Schädigung von zementgebundenen Werkstoffen führen können, sind die Carbonatisierung des Werkstoffes, die Einwirkung von Chloriden, Frost-Tau-Wechsel, Sulfatangriff, schädigende Ettringitbildung, Alkali-Kieselsäure-Reaktionen und mikrobiologisch induzierte Betonkorrosion. Die meisten dieser chemischen Schadensmechanismen sind mit dem Eindringen von Wasser in den porösen Werkstoff verknüpft, das durch den in Kapitel 2.1.4.3 erläuterten Mechanismus des kapillaren Saugens in den Werkstoff eindringen kann. Dabei wirkt das von außen eindringende Wasser entweder als Transportmittel (z.B. für Chloride), als chemischer Reaktionspartner (z.B. bei der Carbonatisierung) oder durch die Volumenexpansion beim Gefrieren direkt strukturschädigend [Wittmann 1987, De Vries et al. 1998, Wittmann 1998].

Es ist wichtig, die Risiken einer Korrosion systematisch zu erfassen und durch geeignete Maßnahmen zu minimieren. Es können sowohl konstruktive Maßnahmen ergriffen werden als auch bauchemische Produkte zum Einsatz kommen [Potter & Guirguis 1981]. Ist die Schädigung eines Bauwerkes eingetreten, werden Instandsetzungen notwendig, die mit einem erheblichen technologischen Aufwand, aber auch hohen Kosten und nicht zuletzt ökologischen Belastungen verbunden sind. In erster Linie müssen das Fortbestehen der Standsicherheit und die Verhinderung weiterer Schädigungen im Vordergrund stehen. Darüber hinaus sind oftmals auch ästhetische, architektonische und evtl. auch denkmalrechtliche Anforderungen zu beachten [Müller 2004].

### 2.1.6.2 Die Passivschicht der Bewehrung

Normalerweise ist die Bewehrung in einem Stahlbeton vor Korrosion durch die sog. Passivierungsschicht geschützt. Durch das bei der Hydratation von Zement entstehende  $\text{Ca(OH)}_2$  und das in der Porenlösung gelöste KOH bzw. NaOH weist junger Beton einen pH-Wert von ca. 12,8 bis 13,5 auf. Bei diesen hohen alkalischen pH-Werten wandelt sich das Eisen in das stabile dreiwertige Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um, das in diesem pH-Bereich nach dem Stabilitätsdiagramm für Eisen stabil ist [Nürnberger 1995]. Diese Passivierungsschicht schützt den Stahl vor Korrosionsangriffen, wie z.B. dem Rosten, das bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff und Wasser stattfinden würde:



Voraussetzung für den Ablauf dieser Korrosionsprozesse ist also neben einem ausreichenden Feuchteangebot die Zerstörung der Passivschicht, die durch Carbonatisierung oder chloridinduzierte Korrosion gestört werden kann.

### 2.1.6.3 Carbonatisierung von Beton

Wenn das in der Luft enthaltene Kohlenstoffdioxid in die Poren des Zementsteins diffundiert, löst es sich im Porenwasser und reagiert mit dem  $\text{Ca(OH)}_2$  und andern Hydroxiden zu Calciumcarbonat und Wasser. Die Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen und damit der pH-Wert sinken bis auf einen Wert kleiner 9 [Schiesl 1994, Stark & Wicht 2001, Locher 2000].

Neben der Umwandlung von  $\text{Ca(OH)}_2$  in  $\text{CaCO}_3$  finden durch den Carbonatisierungsprozess auch Umwandlungen der Hydratphasen im Zementstein statt. Tabelle 5 gibt eine Übersicht über die entstehenden Carbonatisierungsprodukte.

**Tabelle 5: Übersicht über die Carbonatisierungsprodukte der Hydratphasen**

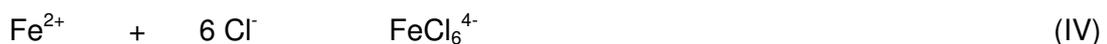
<b>Hydratphasen</b>	<b>Carbonatisierungsprodukte</b>	
Calciumhydroxid $\text{Ca(OH)}_2$	Calciumcarbonat Wasser	$\text{CaCO}_3$ $\text{H}_2\text{O}$
Calciumsilikathydrate $3\text{CaO} \times 2\text{SiO}_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ $2\text{CaO} \times 2\text{SiO}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumcarbonat Silikatgel	$\text{CaCO}_3$ $\text{SiO}_2 \times n \text{H}_2\text{O}$
Calciumaluminathydrate $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , $4\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 13 \text{H}_2\text{O}$	Calciumcarbonat Aluminiumhydroxid Wasser	$\text{CaCO}_3$ $\text{Al(OH)}_3$ $\text{H}_2\text{O}$
Monosulfat $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{CaSO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$	Calciumcarbonat Aluminiumhydroxid Gips Wasser	$\text{CaCO}_3$ $\text{Al(OH)}_3$ $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}$
Ettringit $3\text{CaO} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{CaSO}_4 \times 32 \text{H}_2\text{O}$	Calciumcarbonat Aluminiumhydroxid Gips Wasser	$\text{CaCO}_3$ $\text{Al(OH)}_3$ $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O}$

Die Carbonatisierung hat verschiedene Auswirkungen auf den Stahlbeton. Ist die Reaktion abgeschlossen, erhält der Zementstein eine höhere Dichtigkeit und eine erhöhte mechanische Festigkeit, da die Neubildung des Calciumcarbonates mit einer Volumenzunahme verbunden ist. Damit verbunden ist aber auch eine Erhöhung der

Dichtigkeit gegenüber Wasser und Gasen durch Abnahme des Gesamtporenvolumens um 20-28%, d.h. der Diffusionswiderstand des Betons nimmt zu. Der negative Einfluss der Carbonatisierung ergibt sich aus der Absenkung des pH-Wertes. Bei einem pH-Wert < 10 verliert die Passivschicht ihre Stabilität und beginnt in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu korrodieren.

#### 2.1.6.4 Chloridinduzierte Korrosion

Chloride können in Wasser gelöst in die porösen Werkstoffe hineintransportiert werden und die Bewehrung erreichen. Sie stammen aus Tausalzeintrag, Meerwasser oder aus Industrieabwasser. In Gegenwart der Chloride können in Stahlbeton verschiedene chemisch-physikalische Prozesse ablaufen. Zum einen werden die Tricalciumaluminat in Friedelsches Salz ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) umgewandelt, was durch Ausblühungen und die Volumenzunahme zu einer Schädigung des Betons führen kann. Zum anderen können die Chloride an den CSH-Phasen adsorbiert werden und drittens können sie unter bestimmten Randbedingungen (Potentialdifferenz im Werkstoff, Leitfähigkeit im Werkstoff durch einen ausreichenden Feuchtegehalt und Sauerstoffgehalt) bei einer Depassivierung der Bewehrung Lochfraßkorrosion auslösen. Dabei reagieren die Chloride mit dem Eisen unter Bildung leicht löslicher Eisenchloride bzw. beweglicher Eisenkomplexe und setzen den Stahl letztendlich in voluminöse Korrosionsprodukte um [Schiessl 1988, Schiessl 1994, Moro 2003].



Die Folgen der Bewehrungskorrosion manifestieren sich daher durch das Abdrücken des Überdeckungsbetons, die Reduktion des Bewehrungsquerschnitts oder sogar einem Bewehrungsbruch. Dies führt vor allem bei Spanngliedern eines vorgespannten Bauteils zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Standsicherheit. Durch die weitere Reaktion der Korrosionsprodukte kann das Chlorid wieder freigesetzt werden und danach weitere Korrosionsprozesse auslösen.



Die Chloride erzeugen ein saures Milieu, was durch den hohen Alkaligehalt im zementgebundenen Werkstoff abgepuffert werden kann. Die  $\text{OH}^-$  - Ionen sorgen zudem für einen stetigen Wiederaufbau der angegriffenen Passivierungsschicht. Wenn der pH-Wert im Werkstoff durch Carbonatisierungsprozesse jedoch deutlich sinkt, werden die Schäden aus dem Chloridangriff schneller deutlich.

Haben die Chloride den Bewehrungsstahl erreicht, ist der Ablauf der chemischen Reaktion kaum noch beeinflussbar. Die Dauer der Induktionsperiode wird daher im Wesentlichen durch den Eindringwiderstand des Überdeckungsbetons bzw. der Betonrandzone gegenüber Chloriden bestimmt. Der Eindringwiderstand wiederum wird in erster Linie durch die Qualität des Überdeckungsbetons, die unter anderem über die Porosität charakterisiert werden kann, festgelegt. Es ist daher sowohl bei der Planung als auch bei der Ausführung wichtig, einen Beton mit möglichst niedriger Durchlässigkeit herzustellen. Daneben kann auch eine Behandlung des Betons, die ihn wasserabweisend (hydrophob) macht, eine wirksame Maßnahme sein, um das Eindringen von Wasser und Chloriden zu verhindern.

## **2.2 Präventiver Bautenschutz mit siliciumorganischen Verbindungen (Silanen)**

### **2.2.1 Vorbemerkung**

Um die oben skizzierten Schadensmechanismen wirkungsvoll zu unterbinden oder zumindest zu verzögern, können grundsätzlich verschiedene Maßnahmen ergriffen werden. Zum einen muss schon bei der Errichtung eines Bauwerks auf die Herstellung eines dichten Betons geachtet werden, der das Eindringen von Wasser durch seine geringere Durchlässigkeit erschwert. Dies kann zum Beispiel durch die Minimierung des w/z-Wertes, hohe Verdichtung oder der Gewährleistung eines hohen Hydratationsgrades durch eine ausreichende Nachbehandlung erreicht werden. Ein zusätzlicher Oberflächenschutz kann durch den Auftrag von Beschichtungen auf der Basis von Polyurethanharzen, Epoxidharzen und Kunststoffdispersionen erreicht werden. Eine andere Methode des Oberflächenschutzes ist die Hydrophobierung des Werkstoffes, um das Eindringen von wässrigen Lösungen durch Unterbindung des physikalischen Prozesses des kapillaren Saugens zu verhindern. Um zum Beispiel das Eindringen betonaggressiver chemischer Verbindungen zu unterbinden, ist die Hydrophobierung des Werkstoffes eine geeignete Maßnahme, die im Folgenden ausführlich vorgestellt werden soll.

### **2.2.2 Hydrophobierungen – Gestern und Heute**

Die Hydrophobierung von Baustoffen war schon in der Antike bekannt. Bereits die Ägypter behandelten ihre Papyrusboote mit Salzlösungen und unter Alexander dem Große wurden

hölzerne Brückenpfeiler mit Olivenöl getränkt, um die Wasseraufnahme zu reduzieren. Der Römer Vitruvius beschreibt vor 2000 Jahren, wie durch den Zusatz natürlicher Öle und Fette die Wasseraufnahme von Mörtel reduziert werden kann [Vitruvius1976]. Siliciumorganische Verbindungen wurden bereits im letzten Jahrhundert als Bautenschutzmittel in Betracht gezogen. A.W. Hoffmann schlug bereits 1861 für die Instandsetzung des Parlamentsgebäudes in London den Einsatz von „Siliciumether“ vor [Grobe 1996, Luckat 1982]. Die Synthese dieser Verbindungen war aber so aufwendig, dass ein breiter Einsatz im Bauwesen aus Kostengründen nicht realisierbar war. Erst durch die Entwicklung der „Müller-Rochow-Synthese“ im Jahre 1940 konnten im industriellen Maßstab aus Silicium und Alkylchlorid kostengünstig Chlorsilane [ $R_nSiCl_{4-n}$ ] hergestellt werden, die als Vorprodukt für die Synthese der siliciumorganischen Verbindungen benötigt werden [Wick et al. 1983, Rösch et al. 1993].

Ab den 1970er Jahren wurden zunehmend siliciumorganische Verbindungen als Hydrophobierungsmittel verwendet, zunächst in organischen Lösemitteln gelöste Silikonharze. Da diese aber eine geringe Eindringtiefe und Alkalistabilität aufwiesen, griff man auf niedermolekulare Silane und Polysiloxane zurück [De Witte et al. 1995, Sommer 1983, Meyer 1997]. Seit den 1990er Jahren werden in der Regel Hydrophobierungsmittel auf Silanbasis eingesetzt [Roos et al 2008, Wendler & Charola 2008, Gerdes & Wittmann 1997, Wright et al. 1993].

Die Hydrophobierungsmittel können in Form einer Massenhdrophobierung in den Werkstoff eingebracht werden. Dazu werden bei der Herstellung des Werkstoffes hydrophob wirkende chemische Substanzen beigefügt, die in der Bindemittelmatrix feinstverteilt eingelagert werden und so den Werkstoff wasserabweisend machen [Guse 1992, Gerdes & Wittmann 1997, Reul 1991].

Eine andere - und hier im Vordergrund stehende - Technik der Hydrophobierung ist die Applizierung von flüssigen bzw. hochviskosen Hydrophobierungsmitteln auf die Oberfläche des bestehenden Bauwerkes. Insbesondere Alkyltrialkoxysilane finden dabei ein breites Anwendungsspektrum, v.a. Propyltriethoxysilan, Butyltriethoxysilan und Octyltriethoxysilan. Bei mit Alkoxy-Silanen hergestellten Produkten kann man verschiedene Klassen unterscheiden [Gerdes 2001, Meier 2002]. Zum einen werden lösungsmittelfreie Systeme eingesetzt, bei denen die reinen Silane (> 98%) appliziert werden. Die lange Zeit eingesetzten Systeme mit organischen Lösungsmitteln, z.B. Ethanol, Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, haben heute aufgrund ökologisch bedingter Einschätzungen praktisch keine Bedeutung mehr. Systeme mit wässrigen Lösungsmitteln werden dagegen eingesetzt. Dabei kann man „Wasser in Öl“ - Emulsionen (Wirkstoffgehalt > 50%) und „Öl in Wasser“-Emulsionen (Wirkstoffgehalt < 50%) unterscheiden. Bei den hochviskosen „Wasser in Öl“-Emulsionen lassen sich hohe Eindringtiefen realisieren [Hager

1997, Hankvist & Karlsson 2001], da sie geringere Verdampfungsverluste aufweisen und durch ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften längere Zeit auf dem Untergrund verbleiben. Für die „Öl in Wasser“-Emulsionen dagegen konnte Gerdes [2002] zeigen, dass die Emulsionen beim Eindringen in das Porensystem des Werkstoffes aufbrechen und nur das Wasser, nicht aber der Wirkstoff, in das Porensystem eindringt. Geringe Eindringtiefen und Wirkstoffgehalte in der Betonrandzone sind die Folge.

Für die Praxis ist auch eine aussagekräftige Qualitätskontrolle wichtig [Meier 2002]. Eine einfache visuelle Methode ist die Prüfung der wirksamen Nass-Eindringtiefe. Dazu wird ein Stück Beton unmittelbar nach der Hydrophobierung abgetrennt und die Bruchfläche befeuchtet. Der hydrophobe Bereich zeichnet sich hell ab und die Eindringtiefe kann grob abgeschätzt werden. Diese Methode lässt aber keine zuverlässigen Rückschlüsse über Imprägniertiefe und Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung zu [Meier 1998, Meier 2002]. Ein unzureichendes Mittel zur Bewertung einer Hydrophobierung ist auch der Abperleffekt, der auf der visuellen Beurteilung der Abperleigenschaft der Oberfläche beruht und keine Aussagen über die Wirksamkeit der Hydrophobierung in nicht-oberflächennahen Bereichen des Werkstoffes zulässt. Mit einem Karstenschen Röhrchen wird in der Praxis ebenfalls oft versucht, eine Hydrophobierung zu beurteilen. Dazu wird das Gerät an die Oberfläche des Werkstoffes geklebt. Aus einem Röhrchen kann Flüssigkeit in den Werkstoff eindringen. Auf diese Weise wird die Aufnahmefähigkeit des Untergrundes beurteilt [Karsten 1983]. Eine Verbesserung dieser Methode stellt die Zwei-Kammer-Messzelle dar [Meier 2002]. Beide Methoden geben Hinweise zur Wirksamkeit der Hydrophobierung, lassen aber keine Aussage zur Eindringtiefe und zum Wirkstoffgehalt in der Werkstoffrandzone zu. Dazu müssen im Labor Saug- und Wirkstoffprofile aufgenommen werden. Zur Bestimmung der Saugprofile werden im Labor Saugversuche durchgeführt. Dazu werden zunächst Probenkörper mit Epoxiharz beschichtet, so dass ein linearer und verlustfreier Feuchtetransport senkrecht zur Oberfläche stattfinden kann. Der Versuchskörper wird nun mit der Oberfläche nach unten in ein Flüssigkeitsbad von einigen Millimetern Tiefe gestellt und die Flüssigkeitsaufnahme durch Wägen vor und nach der Lagerung bestimmt. Anschließend wird der Probenkörper im Klimaschrank rekonditioniert. Nach dem Abfräsen der Oberfläche (ca. 1 mm Tiefe) wird ein erneuter Zyklus, wie oben beschrieben, vorgenommen [Satho 1989, De Vries & Polder 1996, Gerdes 2002]. Zur Auswertung wird der Wasseraufnahmekoeffizient  $A$  berechnet und als Funktion des Abstandes von der Oberfläche aufgetragen. Ein Vergleich mit dem Saugprofil einer unbehandelten Probe zeigt die Wirksamkeit der Hydrophobierung.

Auch mit der Infrarot-Spektroskopie können Silane in einer mineralischen Matrix quantitativ gemessen und auf diese Weise die Menge an eingedrungenen Silanen in einem Wirkstoffprofil erfasst werden [Wittmann & Gerdes [1993], Gerdes 1995 (2), Gerdes 2002].

Ein Vergleich der Wirkstoffprofile mit den Saugprofilen lässt dann die Festlegung eines minimalen Wirkstoffgehaltes zu.

Eine weitere Methode ist die Neutronenradiographie zur in-situ-Untersuchung des Transportes von Silanen. Das Eindringen von Wasser bzw. Silicium-organischen Flüssigkeiten in zementgebundenen Werkstoffen kann mit ihr untersucht werden [Cnudde et al 2008, Wittmann et al. 2001].

In der Praxis wurden jedoch immer wieder Fehlapplikationen beobachtet. Schon nach wenigen Jahren trat oft ein völliger Wirksamkeitsverlust der Hydrophobierung ein. Weder konnten die Ursachen hierfür klar benannt noch Vorhersagen über die Dauerhaftigkeit und Wirksamkeit gemacht werden. Um diese Situation zu ändern, wurden in den 1990er Jahren umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um naturwissenschaftliche Grundlagen zur Hydrophobierung zu erarbeiten [Grobe 1993, Grobe 1996, Gerdes & Wittmann 1995, Gerdes 1996, Gerdes & Wittmann 1997, Gerdes et al. 1998, Sommer 1998, Gerdes 2001, Meier 2002]. Die Ergebnisse führten auf der einen Seite zu einem besseren Verständnis der zugrunde liegenden chemisch-physikalischen Prozesse, auf der anderen Seite aber auch zu konkreten Vorgaben hinsichtlich der Umsetzung in der Praxis. Unter anderem wurden Methoden entwickelt, mit deren Hilfe sich höhere Eindringtiefen bis hin zu 8 mm realisieren lassen. In diesem Fall spricht man von einer „Tiefenhydrophobierung“.

## **2.2.3 Trialkoxysilane – Struktur und Reaktion**

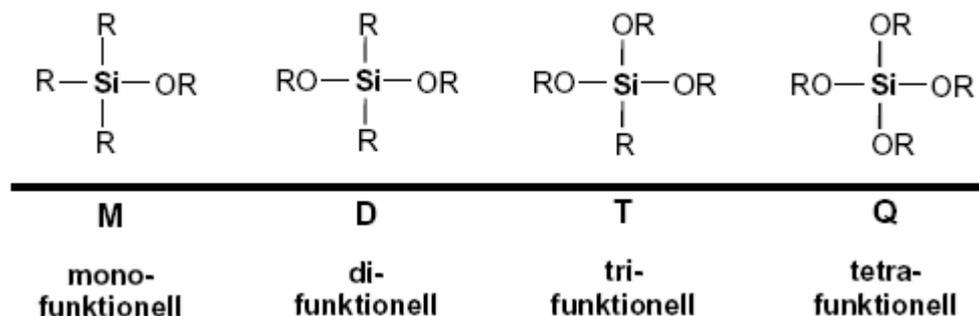
### **2.2.3.1 Vorbemerkung**

Im Bauwesen werden verschiedene siliciumorganische Verbindungen, neben reinen Silanen auch Silan-Polysiloxan-Gemische, zum Hydrophobieren eingesetzt. Im Folgenden werden zunächst die Herstellung und die chemische Struktur dieser Substanzen vorgestellt. Anschließend wird das in der Literatur dargestellte Reaktionsverhalten der Silane bei Kontakt mit Wasser erläutert. Die in der Praxis häufig eingesetzten Triethoxysilane stehen dabei im Vordergrund. Die Prozesse bei der Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit Silanen werden nach den Modellvorstellungen, die bei Beginn dieser Arbeit vorlagen, vorgestellt. Die Probleme, die sich bei Hydrophobierungen ergeben können, werden zum Schluss dargelegt.

### **2.2.3.2 Herstellung und Struktur der Silane**

Der Begriff „Silane“ bezeichnet eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen, die aus einem Silicium-Grundgerüst besteht, an das verschiedene chemischen Gruppen gebunden sein können. Dabei sind manche Gruppen reaktiv, andere so fest an das Siliciumatom gebunden,

dass keine Funktionalität vorliegt. Diese Verbindungen können mit anderen reaktiven Stoffen oder unter sich chemisch reagieren.



**Abb. 13: Mögliche Funktionalitäten von Silanmolekülen (R – Restgruppen, z.B. Alkylketten, Wasserstoffatome)**

Monofunktionelle Einheiten wirken dann als Kettenabschluss. Difunktionelle Einheiten bilden ein Gerüst höhermolekularer Ketten bzw. ringförmige Verbindungen. Trifunktionelle Einheiten und tetrafunktionelle Einheiten führen zu räumlich vernetzten Molekülen (vgl. Abb. 13). Die Vielfalt der möglichen Polymerstrukturen erklärt das breite Anwendungsspektrum der Silane und Silicone in der Technik.

Silane wurden im Jahr 1857 erstmals von Friedrich Wöhler durch das Zersetzen von siliciumhaltigem Aluminium in Salzsäure hergestellt. Erste technische Anwendungen dieser Substanzen wurden entwickelt. 1916 gelang Stock, Professor für anorganische Chemie an der Universität Karlsruhe, die Darstellung von niederen gasförmigen Mono-, Di-, Tri- und Tetra-Silanen (Stock'sche Silane). Im Jahr 1946 legte Rochow mit der Direktsynthese die Grundlage für eine Massenproduktion von Silanen. Da parallel hierzu in Deutschland von Müller das gleiche Verfahren entwickelt wurde, spricht man heute von der Müller-Rochow-Synthese [Römpf et.al. 1998, Heck et al. 1997, Rochow 1991].

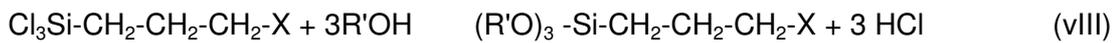
Für das Bauwesen sind vor allem die trifunktionellen Polysiloxaneinheiten vom Typ  $\text{RSi}(\text{OR})_3$  als Hydrophobierungsmittel und die tetrafunktionellen Polysiloxaneinheiten  $\text{Si}(\text{OR})_4$  als Steinfestiger von Bedeutung [Rösch et al. 1993, Arkles 1997]. Zur Herstellung von organofunktionellen Silanen wird zunächst elementares Silicium mit Salzsäure zu Trichlorsilan umgesetzt.



Dieses Molekül wird mit einem Alken vom Typ  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$  zur Reaktion gebracht (Hydrosilylierung).

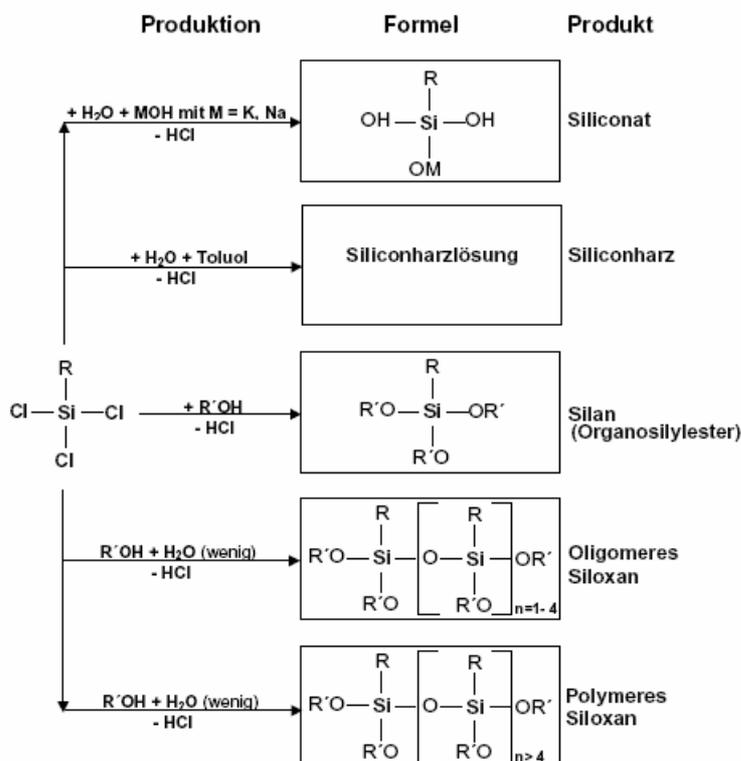


Anschließend findet eine Alkohololyse in der Regel mit Ethanol statt, durch die unter HCl-Abspaltung ein Alkyltriethoxysilan entsteht [Tomaneck 1990, Rochow 1991, Heck et al. 1997, Pachaly et al. 2005].



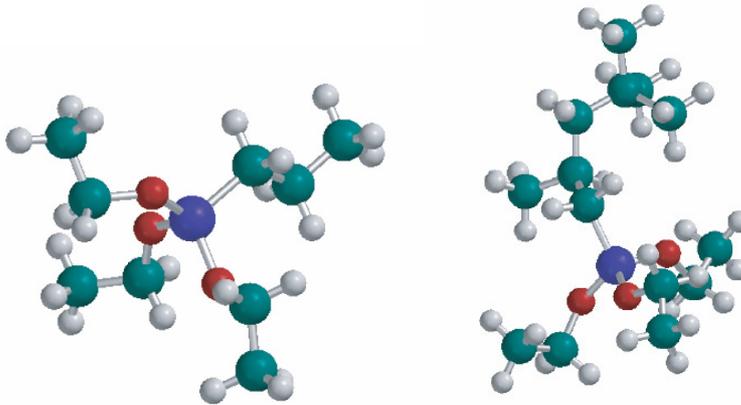
mit  $\text{X} = -(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$

Bei Kontakt mit Wasser hydrolysieren die Silane und bilden in einer anschließenden Kondensationsreaktion Organo-Polysiloxane. Neben den Silanen und den oligomeren Polysiloxanen, die sich aus zwei bis vier Polysiloxaneinheiten aufbauen, spielen auch noch andere siliciumorganische Verbindungen eine mehr oder minder große Rolle als Bautenschutzmittel. Siliconate sind häufig Bestandteil von Injektionsmitteln, die bei aufsteigender Feuchtigkeit im Mauerwerk als Horizontalsperre eingesetzt werden [Roth 1988]. Gelöste Siliconharze werden in Anstrichsystemen verwendet [Wolter 1989]. Als Überblick ist die Herstellung siliciumorganischer Verbindungen in Abb. 14 schematisch dargestellt.



**Abb. 14: Herstellung und Benennung von verschiedenen siliciumorganischen Verbindungen [aus: Gerdes 2002]**

Die Bezeichnung der Silane richtet sich nach den funktionellen Gruppen, die an das Si-Atom gebunden sind, z.B. –OH-Gruppen (Silanole), Alkyl-Gruppen (Alkyl-Silane) oder Alkoxy-Gruppen (Alkoxy-Silane). In der Abb. 15 wird schematisch die Struktur eines Propyltriethoxysilans und eines n-Octyltriethoxysilans gezeigt [Roos 2008, Gerdes 2002].



**Abb. 15: n-Propyltriethoxysilan (links) und iso-Octyltriethoxysilan (rechts)**

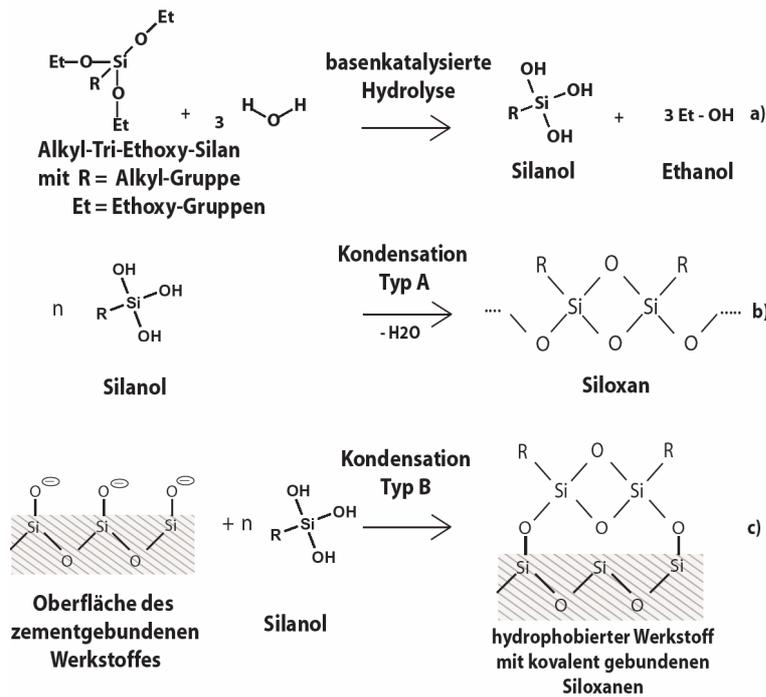
Blau: Siliciumatom, Rot: Sauerstoffatom, Grün: Kohlenstoffatom, Weiß: Wasserstoffatom

Ihre chemische Struktur basiert auf Silicium als Zentralatom, an dem ein Alkyl-Rest, also eine organische Kohlenwasserstoffkette, gebunden ist. Die Kennzeichnung „n“ bedeutet hierbei, dass die Alkylkette des Silans unverzweigt ist, „iso“ deutet auf eine Verzweigung hin. Die drei verbleibenden Bindungen des Siliciumatoms sind mit drei reaktionsfähigen Ethoxygruppen belegt. Im Folgenden werden Alkyltriethoxysilane genauer betrachtet, da diese Gruppe an Silanen in der Praxis häufig als Hydrophobierungsmittel eingesetzt werden.

### 2.2.3.3 Reaktionsverhalten von Silanen in wässrigen Lösungen

#### 2.2.3.3.1 Vorbemerkungen

Alkyltriethoxysilane reagieren in Gegenwart von Wasser zu Polysiloxanen. In einem ersten Schritt wird während einer Hydrolysereaktion Ethanol abgespalten. Die reaktiven Zwischenprodukte, die Silanole, kondensieren im zweiten Schritt zu Polysiloxanen, die auf einer Feststoffoberfläche sorbieren oder kovalent anbinden können. Das Ergebnis ist ein Polymerharzfilm. Der hydrophobe Alkylrest ragt dabei an der Grenzfläche der Festphase in die Kapillare hinein und rüstet den Werkstoff dadurch wasserabweisend aus. In Abb. 16 ist dieser Prozess kurz zusammenfassend dargestellt. Im Folgenden werden die Reaktionen des Silans in wässriger Phase detaillierter behandelt [Arkles et al. 1992, Osterholtz & Pohl 1992, Leyden & Atwater 1991, Stoppek-Langer 1991, Söger 2002].

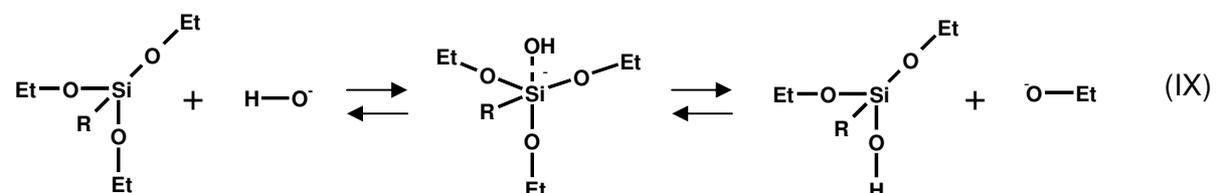


**Abb. 16: Schema der Reaktion eines Alkyltriethoxysilans mit Wasser ohne oder unter Einbezug einer Festphase: Alkyltriethoxysilane reagieren in zwei Stufen in einem Prozess aus Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Im ersten Schritt (a) wird über eine Hydrolysereaktion Ethanol abgespalten. Das reaktive Zwischenprodukt Silanol geht nun unter Abspaltung von Wasser Kondensationsreaktionen ein, wobei sich Polysiloxanbindungen (Si-O-Si) bilden. Dabei werden die Siliciumatome zweier Moleküle über eine Sauerstoff-Brücke miteinander verbunden (b). Ergebnis ist ein Polysiloxan, das entweder auf einer Werkstoffoberfläche kovalent anbinden oder kovalent auf ihr gebunden werden kann (c).**

### 2.2.3.3.2 Hydrolyse

Die Hydrolyse der Silanreaktion in wässriger Lösung kann basisch oder sauer katalysiert ablaufen. Die sauer katalysierte Reaktion wird bei Sarich et al. [1990] detailliert beschrieben, ist aber in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung, da die hier betrachteten Werkstoffe des Bauwesens ein alkalisches Milieu aufweisen. Bei der basenkatalysierten Hydrolyse der Alkyltrialkoxysilane greifen vereinfacht ausgedrückt Hydroxylionen (OH<sup>-</sup>-Ionen) in wässriger Lösung nukleophil am Siliciumatom an. Die Alkoxy-Gruppen werden abgespalten, an ihrer Stelle bleiben OH-Gruppen (Silanolgruppen) zurück. Es gibt verschiedene Vorschläge für den Mechanismus, nach dem die Reaktion verlaufen kann. Meist wird die Silanolbildung als eine bimolekulare nukleophile Substitutionsreaktion (S<sub>N</sub>2) unter Inversion des Tetraeders beschrieben [Aelion et al.1950, Keefer & Schaefer1986, Söger 2002].

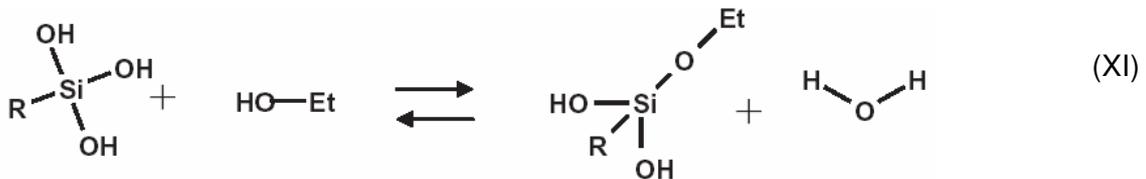
Et – Ethoxy-Gruppe, R – Alkylrest



Nachfolgend wird durch die Reaktion mit Wasser unter Entstehung von Alkohol der Katalysator zurückgebildet.

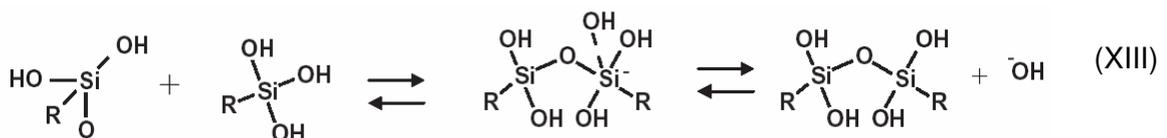
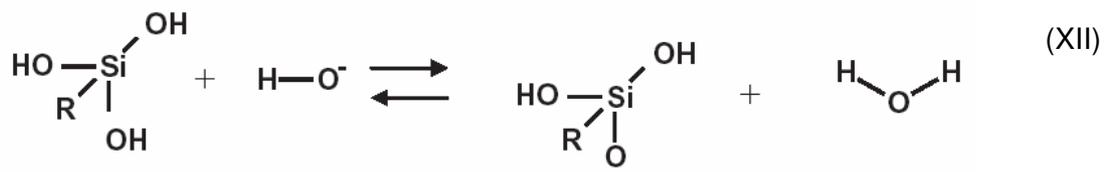


Die Rückreaktion der Hydrolyse, die Veresterung der Silanolgruppen, ist grundsätzlich auch möglich, läuft jedoch im sauren Milieu eher als im basischen Milieu ab [Kazmierski et al. 1994]. Im basischen Milieu findet die Reaktion der Silanole mit Ethanol zu Silan umso wahrscheinlicher statt, je länger die Alkylkette ist. Sie verläuft ebenfalls über einen  $\text{S}_{\text{N}}2^-$  Mechanismus und kontrolliert in erheblichem Ausmaß die Konzentration an Silanolen [Kohlheim et al. 1996].



### 2.2.3.3.3 Kondensation

Auf die Hydrolysereaktion folgt die Kondensationsreaktion. Im ersten Schritt werden Silanol-Gruppen im stark basischen Milieu deprotoniert. Hierbei entsteht ein Polysiloxanyl-Anion. Dieses Anion kann an das Si-Atom eines zweiten Silanols oder eines Silans über einen  $\text{S}_{\text{N}}2^-$  Mechanismus anbinden (kondensieren). Es entsteht ein Si-Atom, das vorübergehend mit fünf Substituenten belegt ist [Wood & Rabinovich 1989, Johnson et al. 1989, Iler 1979]. Im letzten Schritt wird Wasser abgespalten. Das Reaktionsprodukt der Kondensation ist ein Polysiloxan. Es bildet je nach Struktur ein dreidimensionales Festkörperskelett und ist über Si-O-Si-Bindungen (Polysiloxanbindungen) charakterisiert. Auf diese Weise werden zum Beispiel hochmolekulare und vernetzte Silikonharze aus trifunktionellen Struktureinheiten hergestellt.



Die Elektronendichte am Siliciumatom eines Polysiloxanols (Polysiloxansubstituierter Silanolgruppe Si-O-Si-OH) ist nach Keefer [1984] kleiner (saurer Charakter des Si-Atoms) als bei reinen Silanolen (Si-O-H) oder noch unhydrolysierten Silanen (Si-O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) (basischer

Charakter des Si-Atoms). Der nucleophile Angriff der OH<sup>-</sup>-Gruppe, der die Silanolgruppe deprotoniert und die Kondensation damit einleitet, erfolgt also an Polysiloxanolen leichter als an unkondensierten Silantriolen und an diesen wiederum schneller als an reinen Alkoxy-Silanen. Eine Kondensation findet demnach bevorzugt zwischen den am stärksten basischen und sauren Silanolen, also zwischen Oligomeren (Polysiloxanolen) und Monomeren (Silanolen) statt [Brinker 1988]. Ein weiterer Grund dafür, dass bevorzugt Silanole an die schon entstandenen Polysiloxane kondensieren, ist die Inversion, die einem Molekül bei der Kondensation möglich sein muss (S<sub>N</sub>2-Mechanismus) [Keefer & Schaefer 1986]. Es ist unwahrscheinlich, dass zwei Oligomere miteinander kondensieren, da in diesem Fall keines der beiden Moleküle zu einer Inversion fähig wäre. Ein Monomer dagegen ist noch frei im Raum beweglich [Schaefer 1989]. Es kommt daher eher zu einem Monomer-Cluster-Wachstum: Sobald Cluster gebildet sind, lagern sich die neu entstehenden Silanole (Monomere) an die schon bestehenden Polysiloxanpolymere an, die Polysiloxane werden größer [Keefer & Schaefer 1986]. Es entstehen wenige, große, schwächer vernetzte Polysiloxane [Brinker et al. 1982, Delattre & Babonneau 1994]. Die schwache Vernetzung wird auch durch die großen Alkylreste gefördert, da diese einen größeren sterischen Raumanspruch haben. Verbleibende Ethoxy-Gruppen erhöhen ebenfalls den Raumanspruch eines Moleküls [Ishida & Miller 1984] und tragen dazu bei, dass die Polysiloxane von Silanen mit langen Alkylketten eine weniger dichte Struktur und ein höheres Molekulgewicht haben [Schaefer & Keefer 1986].

Wie bei der Hydrolyse werden auch bei der Kondensation Rückreaktionen, d.h. die Spaltung der Polysiloxanbindungen, in Abhängigkeit vom pH-Wert beobachtet. Sie finden bevorzugt unter basischen Bedingungen statt, d.h., Monomere lassen sich hier relativ lange nachweisen. Dennoch finden Rückreaktionen bei den hier betrachteten Silanen so selten statt, dass sie im Folgenden vernachlässigt werden können [Su & Onorato 1986, Arkles et al. 1992].



#### 2.2.3.3.4 Kinetik der Silanreaktionen

Aelion et al. [1950], Blum et al. [1991] und Brand et al. [1999] stellten fest, dass in wässriger Lösung die Hydrolysereaktion durch eine Kinetik (pseudo-) erster Ordnung beschrieben werden kann. Ein Triethoxysilanmolekül reagiert mit Wasser bei vollständiger Umsetzung zu einem Silanolmolekül und drei Ethanolmolekülen. Bei Reaktionen erster Ordnung ist die

Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu der Konzentration eines Reaktanten. In diesem Fall liegen aber zwei Reaktionspartner vor, das Wasser und das Silan. Der Reaktionspartner Wasser liegt jedoch im Überschuss vor. Seine Konzentration ändert sich während der Reaktion also nur unwesentlich und bleibt demnach nahezu konstant. Daher wird der Einfluss der Wassermenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit in die Proportionalitätskonstante (Geschwindigkeitskonstante)  $k$  integriert, so dass die Reaktionskonstante  $k_1$  entsteht [Brand et al. 1999; Blum et al. 1991, Atkins & Jones 1996]. In diesem Fall spricht man von einer Reaktion pseudo-erster-Ordnung.

$$v = - \frac{d[\text{Silan}]}{dt} = k * [\text{Wasser}] * [\text{Silan}] = k_1 * [\text{Silan}] \quad (12)$$

Es gilt nun für die zeitliche Abnahme der Silankonzentration  $[\text{Silan}]$

$$- \frac{d[\text{Silan}]}{[\text{Silan}]} = k_1 * dt \quad (13)$$

Durch Integration der Gleichung ergibt sich:

$$\ln[\text{Silan}] = - k_1 * t + C \quad (14)$$

Zu Beginn der Reaktion ( $t=0$ ) ist die Konzentration des Reaktanden die Ausgangskonzentration  $[\text{Silan}]_0$ . Somit resultiert die allgemeine Form des Zeitgesetzes

$$\ln[\text{Silan}] = - k_1 * t + \ln[\text{Silan}]_0 \quad (15)$$

Da bei der Hydrolyse jedes Silanmolekül bis zu drei Ethanolmoleküle freisetzen kann, lässt sich der Hydrolysefortschritt auch über die Zunahme der Ethanolkonzentration beschreiben. Bei Piena & Schubert [1995] wird gezeigt, dass die Geschwindigkeit der Alkoholfreisetzung, in diesem Fall von Methanol, mit der Abnahme der Alkoxy-Gruppen korrespondiert.

Die momentane Silankonzentration wird daher als Differenz aus Ausgangskonzentration und einem Drittel der gemessenen Ethanolkonzentration in mol/L angegeben.

$$\ln [\text{Silan}] = \ln([\text{Silan}]_0 - \frac{1}{3} [\text{Ethanol}]) = -k_1 \cdot t + \ln[\text{Silan}]_0 \quad (16)$$

$$\ln[\text{Silan}]_0 - \ln([\text{Silan}]_0 - \frac{1}{3} [\text{Ethanol}]) = k_1 \cdot t \quad (17)$$

$$\ln\left(\frac{[\text{Silan}]_0}{[\text{Silan}]_0 - \frac{1}{3}[\text{Ethanol}]}\right) = k_1 \cdot t \quad (18)$$

Trägt man den Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung (16) gegen die Zeit auf, entsteht eine Gerade mit der Steigung  $k_1$ , wenn die Annahme einer Reaktion erster Ordnung korrekt ist. Wenn die Hydrolyse nicht vollständig ist, muss dies in der Berechnung von  $k_1$  berücksichtigt werden, indem man nicht drei abgespaltenen Alkoholmoleküle pro Silanmolekül annimmt, sondern entsprechend weniger (z.B. bei einer Ausbeute von 70 % Ethanol werden im Durchschnitt nur 2,1 Ethanolmoleküle abgespalten). Dies muss aber durch experimentelle Untersuchungen für jedes System ermittelt werden.

Bei den Teilreaktionen Hydrolyse und Kondensation wird zunächst aus dem Ausgangsprodukt Silan das Zwischenprodukt Silanol gebildet, das sich wiederum unter Bildung des Endproduktes Polysiloxan umsetzt. Ein solcher Prozess wird Folgereaktion genannt, der prinzipiell durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden kann. Für die Beschreibung der hier betrachteten Reaktionen soll dieser Ansatz eingeführt werden. Die Konstante  $k_1$  bezeichnet die Reaktionskonstante der Hydrolyse-reaktion und  $k_2$  bezeichnet die Reaktionskonstante der Kondensationsreaktion.



Für die Ausgangskonzentrationen bei  $t = 0$  gilt:  $[\text{Silan}] = [\text{Silan}]_0$ ;  $[\text{Silanol}] = [\text{Silanol}]_0 = 0$ ;  $[\text{Polysiloxan}] = [\text{Polysiloxan}]_0 = 0$ . Für die Abbau- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten wird angesetzt:

$$\frac{d[\text{Silan}]}{dt} = -k_1[\text{Silan}] \quad (\text{Abbau Silan}) \quad (19)$$

$$\frac{d[\text{Silanol}]}{dt} = k_1[\text{Silan}] - k_2[\text{Silanol}] \quad (\text{Bildung/Abbau Silanol}) \quad (20)$$

$$\frac{d[\text{Siloxan}]}{dt} = k_2[\text{Silanol}] \quad (\text{Bildung Polysiloxan}) \quad (21)$$

Die mathematische Beschreibung des Silanabbaus ist bekannt [Wedler 1985]:

$$[\text{Silan}] = [\text{Silan}]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (22)$$

Die Konzentration des Silans nimmt wie bei jeder Reaktion erster Ordnung exponentiell mit der Zeit ab. Für die zeitliche Entwicklung der Konzentration des Zwischenproduktes Silanol ergibt sich nach Wedler [1985]

$$d[\text{Silanol}]/dt = k_1 [\text{Silan}]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [\text{Silanol}] \quad (23)$$

Dies ist eine lineare Differentialgleichung erster Ordnung, die sich mathematisch lösen lässt:

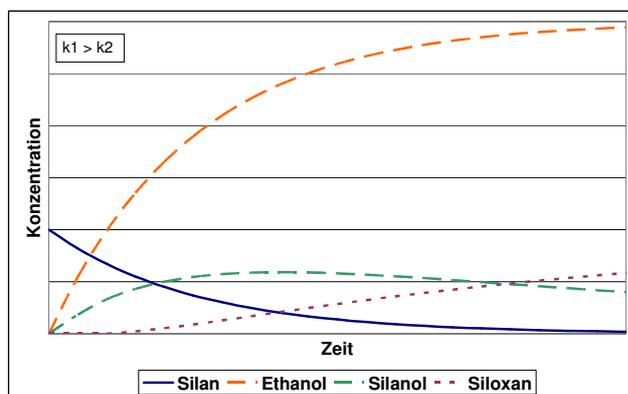
$$[\text{Silanol}] = [k_1 [\text{Silan}]_0 / (k_1 - k_2)] \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (24)$$

Für die Polysiloxankonzentration ergibt sich:

$$[\text{Polysiloxan}] = [\text{Silan}]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_2 t} \right) \quad (25)$$

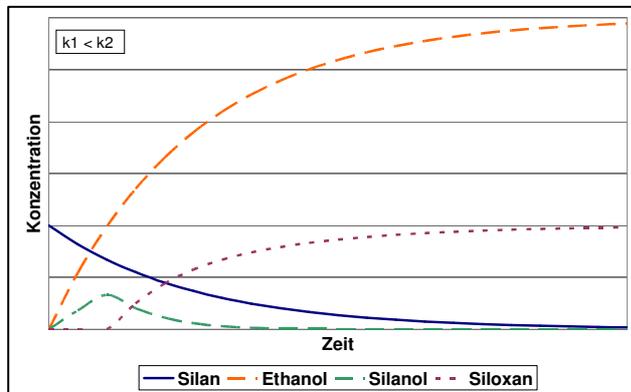
In Abb. 17 - 19 sind die prinzipiellen, zeitabhängigen Konzentrationsverläufe einer Folgereaktion dargestellt, die sich aus den grundlegenden theoretischen Betrachtungen, die oben erläutert worden sind, herleiten. Die Konzentrationsverläufe der einzelnen Komponenten werden bei verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  beispielhaft dargestellt. Für die hier betrachteten Reaktionen lassen sich daher einige qualitative Aussagen formulieren, die als Ausgangsbasis für spätere Diskussionen der Ergebnisse dienen können.

Wenn die Hydrolysereaktion schneller ist als die Kondensation ( $k_1 > k_2$ ), steigt die Konzentration an Polysiloxan schnell an und das Zwischenprodukt Silanol tritt intermediär in hoher Konzentration auf (vgl. Abb. 17).



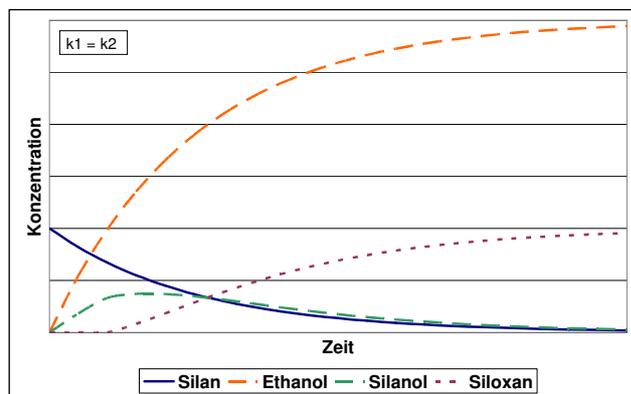
**Abb. 17: Theoretischer zeitabhängiger Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion (Annahme: Kondensationsreaktion beginnt, wenn ca. 30% des Silans hydrolysiert sind und es gilt:  $k_1 > k_2$ )**

Wenn die Hydrolysereaktion langsamer ist als die Kondensation ( $k_1 < k_2$ ), steigt die Konzentration an Polysiloxan nur langsam und das Zwischenprodukt Silanol tritt nur kurzzeitig auf, da es schnell wieder abgebaut wird (vgl. Abb. 18).



**Abb. 18: Theoretischer zeitabhängiger Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion (Annahme: Kondensationsreaktion beginnt, wenn ca. 30% des Silans hydrolysiert sind und es gilt:  $k_1 < k_2$ )**

Sind die beiden Reaktionen gleich schnell ( $k_1 = k_2$ ), ergibt sich der in Abb. 19 dargestellte Konzentrationsverlauf. Durch den Vergleich dieser theoretischen Kurven mit realen Messergebnissen erhält man Hinweise zur tatsächlichen Kinetik der Reaktion.



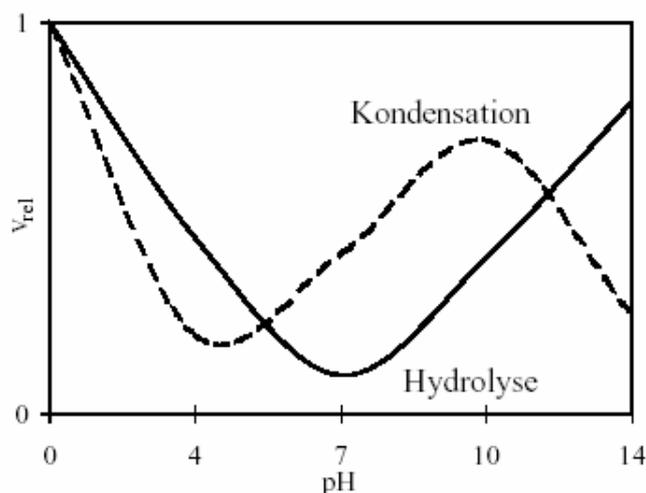
**Abb. 19: Theoretischer zeitabhängiger Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion (Annahme: Kondensationsreaktion beginnt, wenn ca. 30% des Silans hydrolysiert sind und es gilt:  $k_1 = k_2$ )**

#### 2.2.3.3.5 Einflussfaktoren auf den Reaktionsverlauf

Schon geringe Veränderungen in den experimentellen Bedingungen wirken sich stark auf die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion und damit die Struktur des entstehenden Polymers aus [Feher et al. 1992]. In der Literatur werden verschiedene Faktoren diskutiert, welche die Struktur des entstehenden Polysiloxans sowie seine Neigung, mit der Oberfläche chemische Bindungen einzugehen oder aber physikalisch adsorbiert zu werden, bestimmen.

Die Silanreaktion kann sowohl säure- als auch basenkatalysiert ablaufen. Die Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen der Silane werden durch Unterschiede im Dissoziationsverhalten und damit durch den pH-Wert verschiedentlich beeinflusst [Boonstra & Baken 1990]. Abbildung 20 zeigt die Erkenntnisse von Schaefer

[1989] zur Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion vom pH-Wert. Da die Hydrolyse sowohl im basischen als auch im sauren Milieu beschleunigt wird, sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion am Neutralpunkt auf ein Minimum, bei kleineren oder größeren pH-Werten, also mit steigender Konzentration des Katalysators, steigt auch die Geschwindigkeit der Reaktion. Da Schäfer für den stark alkalischen Bereich von einer Rückreaktion des TetraorthoPolysiloxans ausgeht, sinkt in der Kurve die resultierende Kondensationsgeschwindigkeit für pH-Werte > 10.



**Abb. 20: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_{rel}$  für Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Tetraorthosilikat  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [nach Schaefer 1989]**

Für unterschiedliche Alkylsubstituenten  $R'$  fanden Delattre & Babonneau [1994] eine Abnahme der Hydrolyse- sowie Kondensationsgeschwindigkeit in folgender Reihenfolge:



Dies wird hauptsächlich auf sterische Effekte zurückgeführt. Die Alkylreste bewirken mit zunehmender Länge eine sterische Abschirmung der Alkoxy-Gruppen. Die katalysierenden  $\text{OH}^-$  - Ionen können umso schwerer am Si-Atom angreifen, je sterisch anspruchsvoller der Alkylrest ist. Die Länge des Alkylrestes bestimmt zudem seinen Einfluss auf die Elektronen des Moleküls. Eine Gruppe im Molekül kann entweder seine Elektronen zum Zentralatom hin verschieben und ihm damit einen leicht negativen Charakter zuweisen, oder die Elektronen des Systems anziehen, so dass das Zentralatom einen leicht positiven Charakter erhält. Dieses Phänomen nennt man induktiven Effekt. Im ersten Fall spricht man von einem positiven induktiven Effekt ( $I^+$ -Effekt) und im zweiten Fall von einem negativen induktiven Effekt ( $I^-$ -Effekt). Je länger ein Alkylrest ist, desto stärker ist sein  $I^+$  - Effekt. Auf diese Weise erhält das Si-Atom einen basischen Charakter und desto schwerer fällt der nukleophile Angriff eines  $\text{OH}^-$  - Ions. Dies verlangsamt die Hydrolyse und auch die Deprotonierung der Silanolgruppe, also letztlich die Kondensationsreaktion. Deshalb nehmen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit sowie der Kondensationsgrad mit der Länge der Alkylgruppe ab [Livage et al. 1994]. Ein langer Alkylrest im Polysiloxanmolekül erhöht auch die

Alkalibeständigkeit des Polysiloxans, was bei dem sehr hohen pH-Wert, der in jungem Beton herrscht, von praktischer Bedeutung ist [Wolter 1989]. Demnach wird die Deprotonierung eines Polysiloxanols im stark basischen Milieu durch den I<sup>+</sup>-Effekt des Alkylrestes behindert.

limura et al. [2000] konnten zeigen, dass für die Struktur und den Bildungsprozess von Polysiloxanen auf einer mit OH-Gruppen versehenen Oberfläche eine Grenztemperatur  $T_C$  existiert, oberhalb derer adsorbiertes Polysiloxan ungeordnet und mit niedriger Dichte angeordnet ist. Unterhalb von  $T_C$  weisen die Polysiloxane eine hohe Ordnung auf und sind dicht gepackt. Je kürzer der Alkylrest ist, desto niedriger ist  $T_C$ . Sie ist jedoch nicht nur abhängig von der Struktur des Silans, sondern auch von der Beschaffenheit der Oberfläche [Parikh et al. 1994, Goldmann et al. 1998]. Diese Grenztemperatur liegt bei ca. 30°C und könnte daher für die praktische Anwendung von Silanen als Hydrophobierungsmittel eine Rolle spielen, da bei Sonneneinstrahlung Temperaturen im Werkstoff von 50°C - 60°C durchaus auftreten können. Silberzan et al. [1991] beschreiben die Abhängigkeit der Bildung einer Monolage auf einem silikatischen Substrat von Temperatur und Wassergehalt.

Das Mengenverhältnis von Silan zu Lösungsmittel (Wasser) spielt beim Verlauf der Reaktion eine wesentliche Rolle. Piena & Schubert [1995] stellen fest, dass sowohl Hydrolyse- als auch Kondensationsgeschwindigkeit bei steigendem Wassergehalt beschleunigt werden. Der Kondensationsgrad wird dagegen wenig vom Wassergehalt beeinflusst.

Vries & Polder [1996] beschreiben, dass die Eindringtiefe eines Silans in einen zementgebundenen Werkstoff von der Art des mineralischen Bindemittels abhängt, ohne jedoch die Gründe hierfür genauer zu benennen. Blum et al. [1991] und Ishida & Miller [1984] stellen eine Abhängigkeit der Polysiloxan-Adsorption von der Zusammensetzung der Festphase fest. Bei diesen Versuchen wurden Modellsubstanzen wie Quarz und Kaolinit verwendet und festgestellt, dass auf Quarz eine deutlich bessere Anbindung des Polysiloxans stattfindet. Allerdings fehlen in diesem Zusammenhang systematische Untersuchungen, die hierfür Erklärungsgrundlagen bilden können.

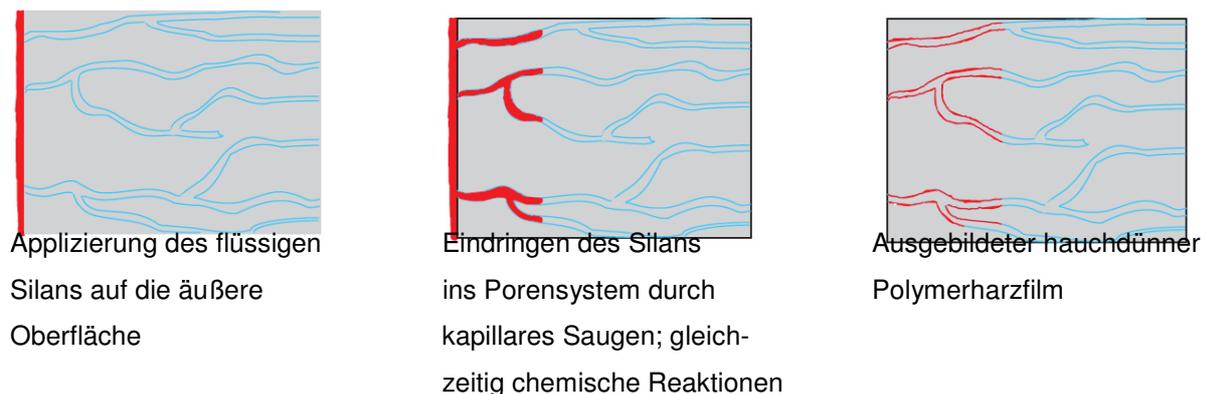
Die Art der mechanischen Durchmischung des Reaktionsgemisches, z.B. Rühren oder Schütteln [Brand et al. 1999], und evtl. Verunreinigungen [Piena & Schubert 1995] beeinflussen die Reaktion ebenfalls. Auch Georgi [1998] bestätigt den starken Einfluss der experimentellen Bedingungen auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion. Die Autoren weisen auf die daraus resultierenden Schwierigkeiten bei der praktischen Durchführung der Versuche und der erschwerten Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Gruppen hin, ohne jedoch die Gründe für diese starke Abhängigkeit von den Randbedingungen zu diskutieren.

## 2.2.4 Silane als Hydrophobierungsmittel

### 2.2.4.1 Grundprinzip

Viele Schadensmechanismen an zementgebundenen Werkstoffen sind an das Eindringen von Wasser in den porösen Feststoff gebunden. Ein effektiver Weg, das Eindringen von Wasser wirksam zu verhindern, ist die Hydrophobierung des Werkstoffes durch siliciumorganische Verbindungen (Silane) [Wittmann 1987, Gerdes & Wittmann 1997, Gerdes 1995, Grobe 1996, Gonnet 2001, Roos 2008, Wendler & Charola 2008, Wendler & van Plehwe-Leisen 2008]. Das Hydrophobierungsmittel wird auf die Bauwerksoberfläche appliziert, wo es durch kapillares Saugen in die oberflächennahe Zone des porösen Baustoffes transportiert wird (vgl. Kapitel 2.1.3.4). Der kapillare Transportmechanismus, der das Eindringen von Wasser mit allen schädlichen Folgen ermöglicht, wird also in diesem Fall für einen Prozess gezielt genutzt. In den Kapillarporen finden gleichzeitig mit dem Transport chemische Reaktionen statt, durch die sich ein hauchdünner Silikonharzfilm bildet, der die inneren Porenoberflächen des Werkstoffes belegt. Durch die Ausbildung dieses Polymerharzfilmes werden die physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes so verändert, dass das Eindringen des Wassers verhindert wird (vgl. Abb. 21).

Der Randwinkel zwischen Wasser und der hydrophobierten Kapillarporeinnenwand wird größer  $90^\circ$  und liegt nach Hirayama et al. [1998] bei  $114^\circ - 132^\circ$ . Damit verschwindet der kapillare Unterdruck nach Gleichung 4 und das kapillare Eindringen des Wassers wird verhindert.

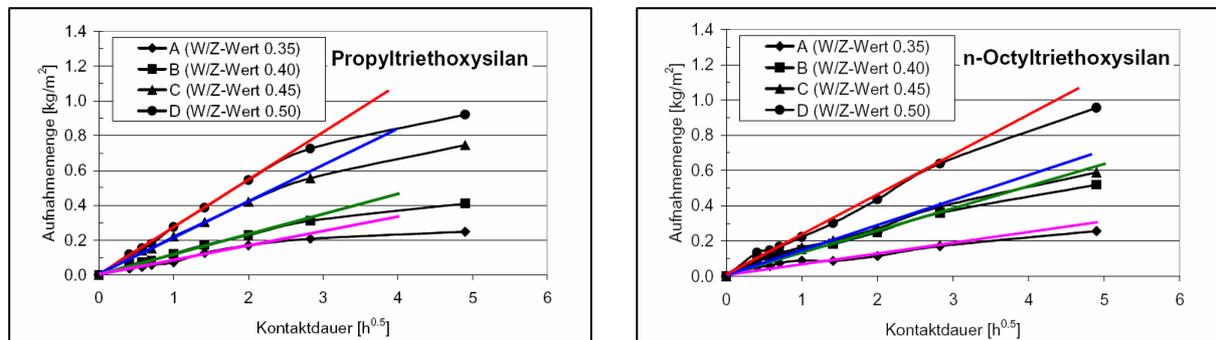


**Abb. 21: Schematische Darstellung der Prozesse während einer Hydrophobierungsmaßnahme**

Damit werden die Folgen des Wassereintrags, z.B. die Chloridaufnahme des Werkstoffes, wirkungsvoll unterbunden. Die Poren werden jedoch nicht verschlossen, so dass eine Wasserdampfdiffusion weiterhin möglich ist. Struktur und Farbe der mineralischen Oberflächen - also ihr äußeres, ästhetisches Erscheinungsbild - bleiben nahezu unbeeinflusst.

### 2.2.4.2 Reaktiver Transport der Silane

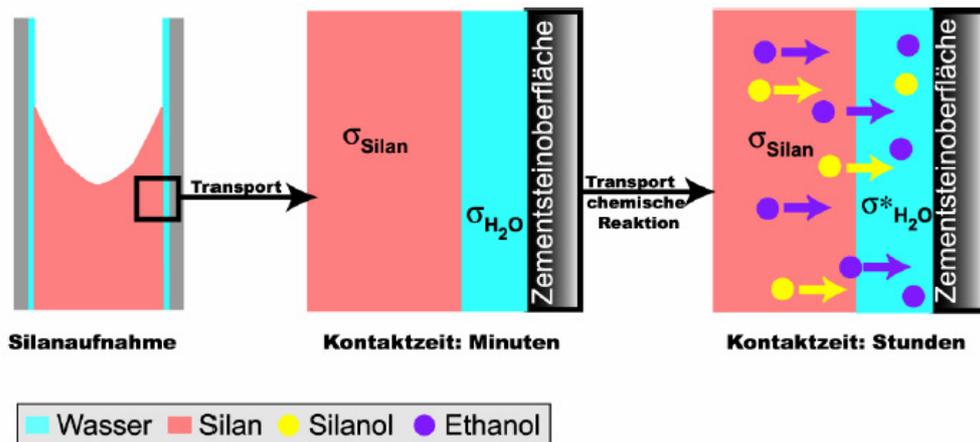
In den Arbeiten von Gerdes [2002] konnte im Rahmen von Saugversuchen mit verschiedenen Triethoxysilanen nachgewiesen werden, dass sich das Eindringen der Silane in poröse zementgebundene Werkstoffe direkt nach der Applikation mit dem Wurzel-t-Gesetz beschreiben lässt, das aber schon nach kurzer Zeit (4 Stunden) Abweichungen vom idealen Verhalten auftreten. Abbildung 22 zeigt die Aufnahmemenge von Propyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan in verschiedenen Betonproben in Abhängigkeit von der Kontaktdauer. Sosoro zeigte, dass bei der Aufnahme von organischen Verbindungen, die im alkalischen Milieu nicht reagieren, der Transport durch die Wurzel-t-Beziehung beschrieben werden kann [Sosoro 1998, Reinhardt 1998]. Aus den Abweichungen konnte also geschlossen werden, dass beim Transport der Silane in den zementgebundenen Werkstoff hinein chemische Wechselwirkungen stattfinden. Während im ersten Zeitabschnitt theoretische und experimentell ermittelte Aufnahmemengen übereinstimmen, wird der Aufnahmeprozess anschließend durch die stattfindenden chemischen Reaktionen beeinflusst. Die Abweichung von der theoretischen Eindringtiefe ist beim Propyltriethoxysilan stärker als beim n-Octyltriethoxysilan, was die Bedeutung der Reaktivität des Silans mit einer kurzen Alkylkette herausstellt.



**Abb. 22: Aufnahme von Propyltriethoxysilan (links) und n-Octyltriethoxysilan (rechts) als Funktion der Wurzel der Kontaktdauer bei Saugversuchen; Vergleich des theoretischen Kurvenverlaufes mit den experimentell ermittelten Daten [aus: Gerdes 2002]**

Gerdes leitet aus diesen Ergebnissen ein Modell zur Beschreibung des Silantransportes ab. Danach stellt er den Einfluss der Grenzflächenspannung als wesentlich heraus. Die Grenzflächenspannung des Wassers wird nach diesem Modell durch Ethanol, das bei der Hydrolyse der Silane freigesetzt wird, herabgesetzt: Bei relativen Luftfeuchten >30% sind die Porenwände des Betons mit einem dünnen Wasserfilm bedeckt [Powers 1966, Nerpín & Derjaguin 1965]. Während der Silanaufnahme bildet sich zwischen den nichtmischbaren Flüssigkeiten Silan und Wasser eine Grenzfläche aus (vgl. Abb. 23).

Nach einer Kontaktzeit von mehreren Stunden entstehen durch die Hydrolyse des Silans Silanole und Ethanol. Das Ethanol vermischt sich nach diesem Modell mit dem Wasserfilm und senkt die Grenzflächenspannung Silan/Wasser deutlich. Damit ist nach der Gleichung 4 eine Erniedrigung des Kapillardruckes verbunden, der den Kapillartransport maßgeblich bestimmt. Durch den Kapillardruck, wird die Luft im Porenraum komprimiert.



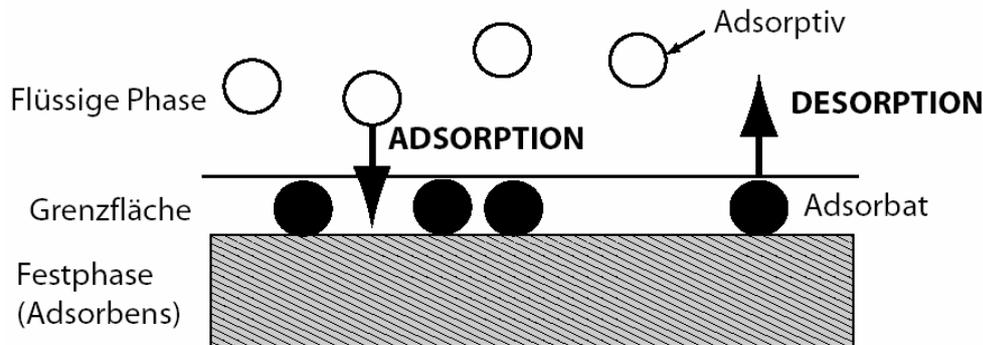
**Abb. 23: Veränderung der Grenzflächenspannung der flüssigen Phase durch die Silanreaktion**  
[aus: Gerdes 2002]

Je stärker die Grenzflächenspannung abnimmt, desto kleiner wird der Kapillardruck und desto größer ist daher das Volumen der eingeschlossenen Luft im Porenraum. Daraus resultiert, dass bei abnehmender Grenzflächenspannung, also abnehmendem Kapillardruck weniger Porenraum für die eindringende Flüssigkeit zur Verfügung steht. Dieses Phänomen kann auch als kapillarer Überdruck beschrieben werden. In die Poren kann dementsprechend weniger Flüssigkeit eindringen. Die Erhöhung der Viskosität der Ethanol/Wasser-Mischung im Vergleich zu reinem Wasser zieht Gerdes ebenfalls als Erklärung für die silanabhängige Verlangsamung der Eindringgeschwindigkeit nach vier Stunden heran [Gerdes 2002].

#### 2.2.4.3 Anbindung an die Matrix (Sorption)

Die Voraussetzung für eine funktionsfähige Hydrophobierung ist die Entwicklung eines Polysiloxanfilms auf der Substratoberfläche. Während der Kondensationsreaktion ist eine Reaktion der Silanole untereinander (Typ A) möglich. Es bildet sich ein Polysiloxan, das an der Oberfläche des Werkstoffes sorbieren kann. Andererseits kann sich auch eine direkte kovalente Bindung zwischen den Silanolen und den reaktiven Gruppen ausbilden (Typ B). Bevor die gängigen Vorstellungen vom Ablauf dieser Anbindungsprozesse genauer erläutert werden, sollen die Begriffe, die mit der Adsorption in Verbindung stehen kurz eingeführt werden. Adsorption bezeichnet die Anreicherung von Molekülen oder Atomen aus einer

flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers (oder auch einer Flüssigkeit). Die Ablösung der Teilchen von Oberflächen heißt Desorption. Die Feststoffe, an denen eine solche Anlagerung möglich ist, heißen Adsorptionsmittel (Adsorbens). Die adsorbierte Komponente wird vor der Adsorption als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorbat bezeichnet [Hauffe & Morrison 1974] (vgl. Abb. 24).



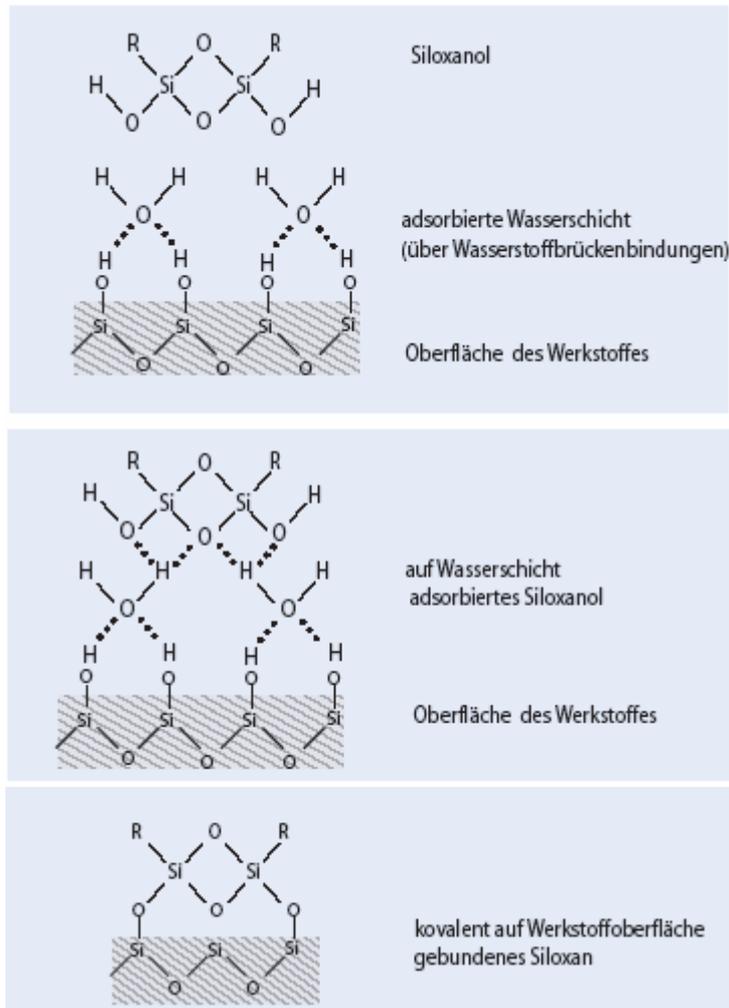
**Abb. 24: Grundbegriffe der Adsorption**

Ausmaß und Art der Adsorption hängen von der physiko-chemischen Natur des Adsorptivs und der Oberflächenstruktur des Adsorbens sowie von der Temperatur und der Gegenwart anderer Adsorptive ab. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorbat und Adsorptionsmittel stellt sich ein, wenn genau so viele Partikel adsorbiert wie desorbiert werden. Die Lage des Gleichgewichts hängt von verschiedenen Parametern ab, wie z.B. Druck, Temperatur, Konzentration des Adsorptivs in der Lösung, der Oberflächenstruktur des Adsorptionsmittels und dem Verhältnis adsorbierter Menge  $x$  zur Gesamtmenge  $m$  an Adsorptionsmittel. Die treibende Kraft für die Adsorptionsprozesse ist die Erniedrigung des Energiepotentials an der Grenzfläche durch den adsorbierten Stoff. Dabei wird Adsorptionswärme frei.

Je nach Stärke der Wechselwirkungen unterscheidet man zwischen Physisorption und chemischer Bindung. Bei der Physisorption (physikalische Adsorption) treten relativ schwache Wechselwirkungen auf, die aber eine große Reichweite haben. Bei den van-der-Waals-Wechselwirkungen finden bei der Annäherung zweier Moleküle Verschiebungen in der Elektronenwolke statt, so dass jeder der beiden Partner einen Dipol bildet und eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung herrscht. Bei einer Wasserstoffbrückenbindung hält sich ein Wasserstoffatom zwischen Atomen elektronegativerer Nichtmetall-Elemente auf und bildet so eine verbindende „Brücke“ zwischen diesen Atomen, von denen es gleichzeitig angezogen wird. Die durch die Adsorption frei werdende Energie (Adsorptionswärme) beträgt nach Kümmel & Worch [1990] bei Physisorption typischerweise  $< 50$  kJ/mol. Die schichtenweise Anlagerung von Molekülen ist möglich. Der Prozess der Physisorption ist in der Regel reversibel.

Bei der Chemisorption kann nach Überwindung einer Aktivierungsenergie eine starke Bindung zwischen Adsorbat und der Oberfläche des Adsorptionsmittels ausgebildet werden. Die Adsorptionsenergie beträgt in diesen Fällen 60 – 450 kJ/mol, liegt also im Bereich einer chemischen Bindung. Gemäß der gängigen Vorstellung vom Ablauf der Adsorption der Polysiloxane an eine Festphase [[limura et al. 2000, Houssiau & Bertrand 2003], werden diese zunächst physikalisch durch Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte am Wasserfilm, der auf der Substratoberfläche sorbiert ist, gebunden (vgl. Abb. 25). Sie können sich auch zwei-dimensional auf dem Wasserfilm bewegen, solange sie nicht an der Feststoffoberfläche kovalente Bindungen eingehen. Eine Desorption ist in diesem Stadium leicht möglich (oszillierende Adsorption). Je stärker jedoch die Kondensation Typ A vorgeschritten ist und je größer die Polysiloxane durch weitere Kondensationsprozesse mit Monomeren oder Oligomeren werden, desto unwahrscheinlicher ist eine Desorption der Moleküle und umso wahrscheinlicher wird ihre kovalente Anbindung an der Festphase (Chemische Bindung) [Stoppek-Langner 1991]. Neben den OH-Gruppen der Feststoffoberfläche bzw. deprotonierten Silanolgruppen können nach Blümel [1995] auch Polysiloxanbindungen an der Oberfläche des Werkstoffes als reaktive Zentren wirken. Eine Umwandlung von physisorbiertem in chemisch gebundenes Polysiloxan wurde von Houssiau & Bertrand [2003] für Octyltrichorolosilane an endständigen OH-Gruppen einer Quarzoberfläche nachgewiesen.

Zur Charakterisierung der Bindungsstärke des Siloxans zur Oberfläche der Festphase kann ein Ansatz von Stoppek-Langner verwendet werden [Stoppek-Langner 1991]. Eine hydrophobierte Festphase kann mit einem organischen Lösemittel (Hexan) behandelt werden, so dass das physisorbierte Polysiloxan entfernt wird. Dabei ist die Menge an entferntem Polysiloxan abhängig von der Einwirkzeit des Lösungsmittels. Allerdings löst sich der Hauptteil des physisorbierten Polysiloxans schnell [Blum et al. 1991]. Kovalent gebundene Polysiloxane sind sehr fest an die Oberfläche des Substrates gebunden und können durch organische Lösungsmittel nicht entfernt werden [Ishida & Miller 1984]. Auch physisorbierte Siloxane, die tief in den Porenraum eingedrungen sind, können trotz einer Behandlung mit Hexan an dem Material verbleiben, so dass sich insgesamt nur eine Unterscheidung zwischen „gut entfernbarem, wahrscheinlich physikalisch gebundenem Siloxan“ und „nicht entfernbarem, vielleicht kovalent gebundenem Siloxan“ treffen lässt.



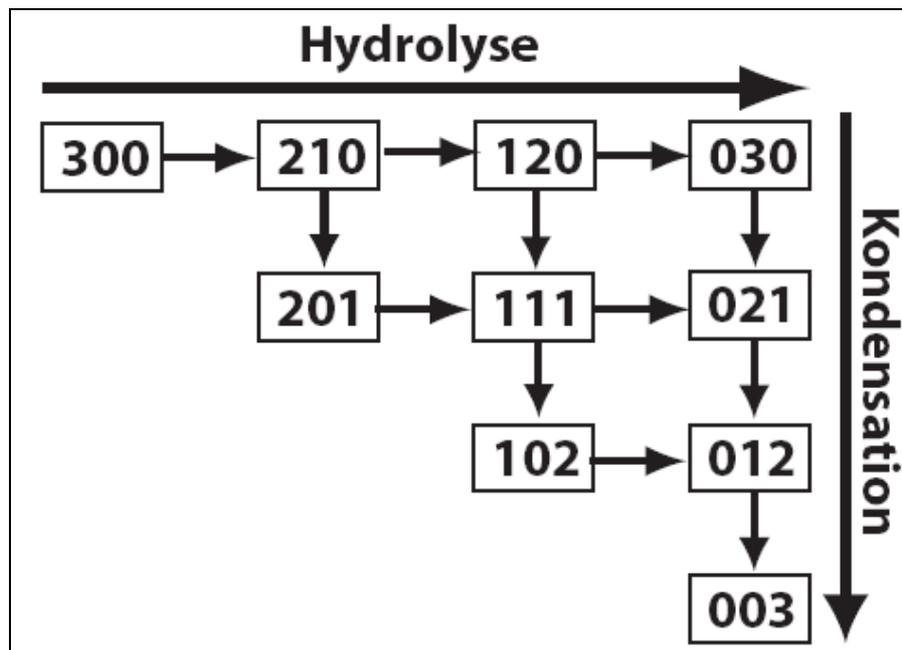
**Abb. 25: Verschiedene Stufen im Adsorptionsprozess von Polysiloxan auf der Oberfläche eines Werkstoffes mit einer endständigen OH-Gruppe unter Anwesenheit einer auf der Oberfläche sorbierten Wasserschicht (die ungebundenen Elektronenpaare wurden nicht eingezeichnet)**

#### 2.2.4.4 Beschreibung der Reaktionsmöglichkeiten

Die Umwandlung des Silans in Polysiloxan über die Zwischenstufe des Silanols ist, wie im Kapitel 2.2.4.4 beschrieben, eine Folgereaktion. Die Reaktionen finden in einem realen System nicht nacheinander, sondern zum größten Teil gleichzeitig statt [Assink & Kay 1984]. Als Zwischenprodukte entstehen daher Silanol und Silandiol, bei denen noch unhydrolysierte Ethoxy-Gruppen vorhanden sind. Noch nicht vollständig hydrolysierte Spezies können Kondensationsprozesse vom Typ A und Typ B eingehen.

Abb. 27 gibt eine theoretische und schematische Übersicht über mögliche Reaktionswege und Zwischen- sowie Endprodukte unter der Annahme, dass eine Festphase anwesend ist. Das Schema gibt nicht an, ob eine Reaktion wahrscheinlich ist oder nicht. Es stellt eine Erweiterung zu dem von Arkles et al. [1992] aufgestellten Schema (vgl. Abb. 26) dar und ist

um die Anwesenheit einer Festphase – in diesem Fall der zementgebundenen Werkstoffe - ergänzt.



**Abb. 26: Schema der Reaktionsmöglichkeiten bei der Reaktion von Tri-Alkoxy-Silanen nach Arkles [1992]; 1.Stelle: Anzahl der Alkoxy-Gruppen, 2. Stelle: Anzahl der Silanol-Gruppen, 3. Stelle: Anzahl der Polysiloxangruppen**

Die vier Ziffern geben jeweils den Bindungszustand eines Eduktes, Produktes oder Zwischenproduktes an. Die erste Ziffer bezeichnet die Anzahl der noch unhydrolysierten Ethoxy-Gruppen. Das Edukt ist ein Triethoxysilan, das die Kennziffern 3000 hat und rechts unten im Schaubild steht. Die Anzahl der Silanolgruppen wird durch die zweite Ziffer angezeigt, ein Silantriol trägt also z.B. die Kennziffer 0300. Jeder mögliche Reaktionsschritt ist durch einen Pfeil dargestellt. Die Hydrolysereaktionen werden durch waagerechte Pfeile symbolisiert, Kondensationsreaktionen dagegen durch senkrechte Pfeile. Dabei wird zwischen Kondensation vom Typ A und Typ B unterschieden. Die dritte Stelle in der Kennzahl gibt die Anzahl der Typ A kondensierten Polysiloxanbindungen an. Ein Molekül, das an allen drei funktionellen Gruppen an andere Polysiloxanmoleküle gebunden ist, trägt also die Kennzahl 0030. Jede Polysiloxanbindung zu andersartigen Molekülen (Chemische Bindung an die Festphase) wird durch die vierte Ziffer angezeigt.

Nicht alle Zustände kommen gleich wahrscheinlich bei der Silanreaktion vor. Beispielsweise kann ein Polysiloxanmolekül zwar über Wasserstoffbrücken auf dem Werkstoff fixiert (0030), mono- (0021) oder di- (0012) funktionell angebunden sein, aber eine Fixierung über drei Polysiloxanbrücken auf dem Feststoff (0003) ist aus sterischen Gründen nicht möglich [Stoppek-Langer 1991].

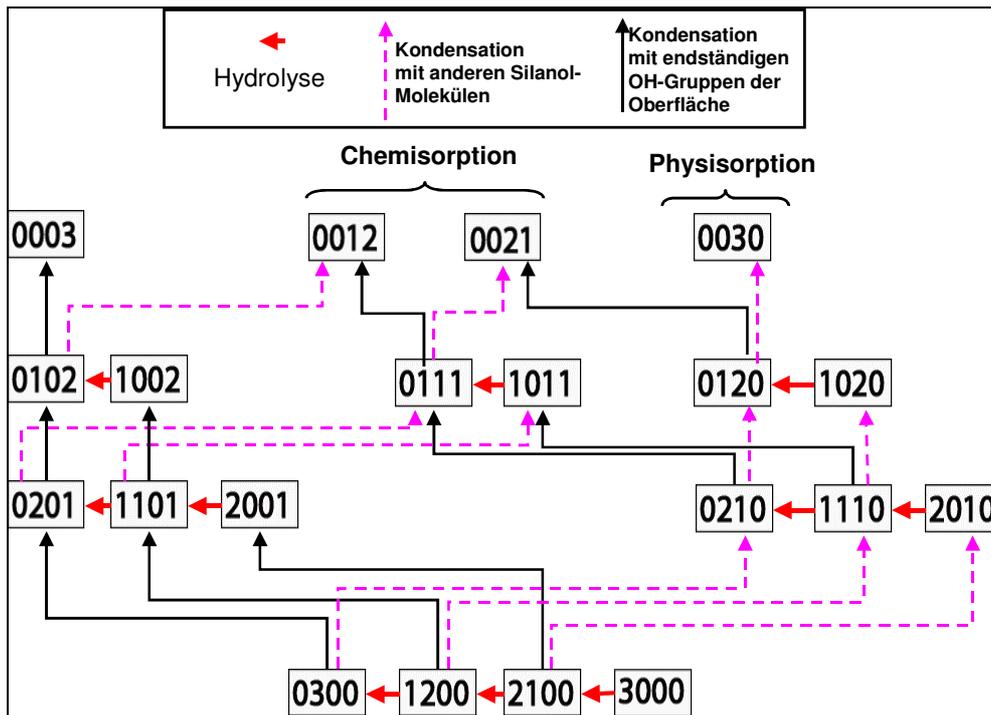


Abb. 27: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionswege und Zwischenzustände für ein Silanmolekül; 1. Stelle: Anzahl der Ethoxy-Gruppen; 2. Stelle: Anzahl der Silanol-Gruppen; 3. Stelle: Anzahl der Polysiloxanbindungen zu anderen Polysiloxanen; 4. Stelle: Anzahl der Polysiloxanbindungen zur Oberfläche einer Festphase

## 2.2.5 Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung

Die Wirksamkeit einer Hydrophobierung kann durch Saugprofile charakterisiert werden (vgl. Abb. 28). Dabei zeigt sich, dass nur im ersten hydrophobierten Bereich keine Feuchtigkeitsaufnahme stattfindet. Nur durch Wasserdampfdiffusion können geringe Mengen an Feuchte in das Porensystem des hydrophobierten Werkstoffes eindringen. Der kapillare Transport dagegen wird völlig unterbunden (Bereich I). In den tieferen Bereichen spielt das kapillare Saugen neben der Diffusion eine zunehmende Rolle, weil die Wirksamkeit einer Hydrophobierung der Poren durch den abnehmenden Wirkstoffgehalt herabgesetzt ist (Bereich II). In den Bereichen, in die das Silan nicht eingedrungen ist, ist das kapillare Saugen wieder der dominierende Prozess (Bereich III).

Da das Hydrophobierungsmittel nur im ersten Bereich im vollen Umfang wirksam ist, wird das Ende dieses Bereiches auch als „Wirksame Eindringtiefe“ definiert. Die wirksamen Eindringtiefen von verschiedenen Silanen in Betonen mit unterschiedlichen w/z-Werten wurden ermittelt [Gerdes 2002]. Dabei zeigt sich, dass das iso-Butyltriethoxysilan die höchste „wirksame Eindringtiefe“ aufweist. Wenn die „wirksame Eindringtiefe“ mit den Wirkstoffprofilen korreliert wird, kann ein minimaler Gehalt an Hydrophobierungsmittel (minimaler Wirkstoffgehalt) definiert werden, der eine kapillare Wasseraufnahme noch vollständig behindert.

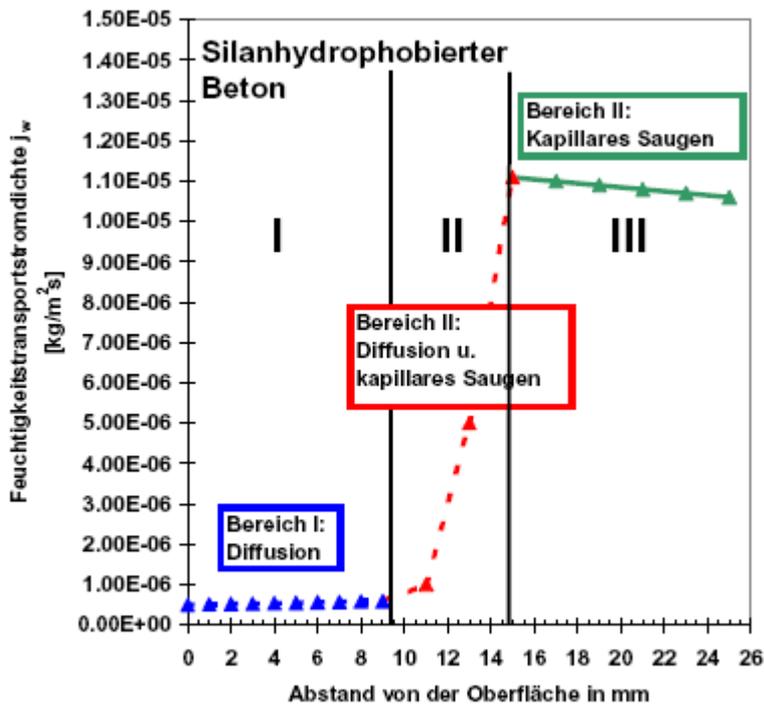


Abb. 28: Idealisiertes Saugprofil für einen silanhydrophobierten Beton [aus: Gerdes 2002]

In der Literatur werden verschiedene Faktoren diskutiert, die die Wirksamkeit einer Hydrophobierung beeinflussen [Giudici et al. 1996, Rödder 1988, Roth 1987]. Dabei werden insbesondere die Applikationstechnik, die Vor- und Nachbehandlung, die klimatischen Bedingungen vor und während der Applikation sowie die Struktur des Kapillarporensystems des zementgebundenen Werkstoffes und seine Feuchtigkeitsverteilung betrachtet [Meier & Wittmann 1999, Meier & Wittmann 2001, Meier & Wittmann 2002].

Ein Weg, um hohe Eindringtiefen des Hydrophobierungsmittels zu erreichen, ist die Formulierung hochviskoser Hydrophobierungsmittel (Gel, Creme, Paste), die auf Grund ihrer Konsistenz und chemischen Zusammensetzung eine hohe Verweilzeit an der Oberfläche haben. Zur praktischen Ausführung einer Hydrophobierung werden die flüssigen Hydrophobierungsmittel mittels „Airless-Verfahren“ auf die Oberfläche aufgespritzt. Um eine hohe Eindringtiefe zu erreichen, können in 10 - 20 Minuten Abstand weitere Applikationsdurchgänge durchgeführt werden (Nass-in-Nass-Applikation) [Gerdes 1998, Jakob & Hermann 1997, Schoonbrood 1995].

Neben diesen Maßnahmen sollte aber auch die Anpassung der chemischen Struktur des Hydrophobierungsmittels auf das jeweilige Substrat zu einer Verbesserung des Wirkstoffprofils führen. Dazu müssen aber auch die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Reaktionspartnern verstanden werden. In den bisherigen Betrachtungen wurden der pH-Wert der Porenlösung und die chemische Zusammensetzung des behandelten Untergrundes aber vernachlässigt. Dass die molekulare Struktur der eingesetzten Silane eine Rolle spielt, konnte zwar von Gerdes [2002] gezeigt werden, Erklärungen über die

Mechanismen dieses Einflusses stehen aber noch weitestgehend aus. Die vorliegende Dissertation soll Grundlagen erarbeiten, um diese Kenntnislücke schließen zu können.

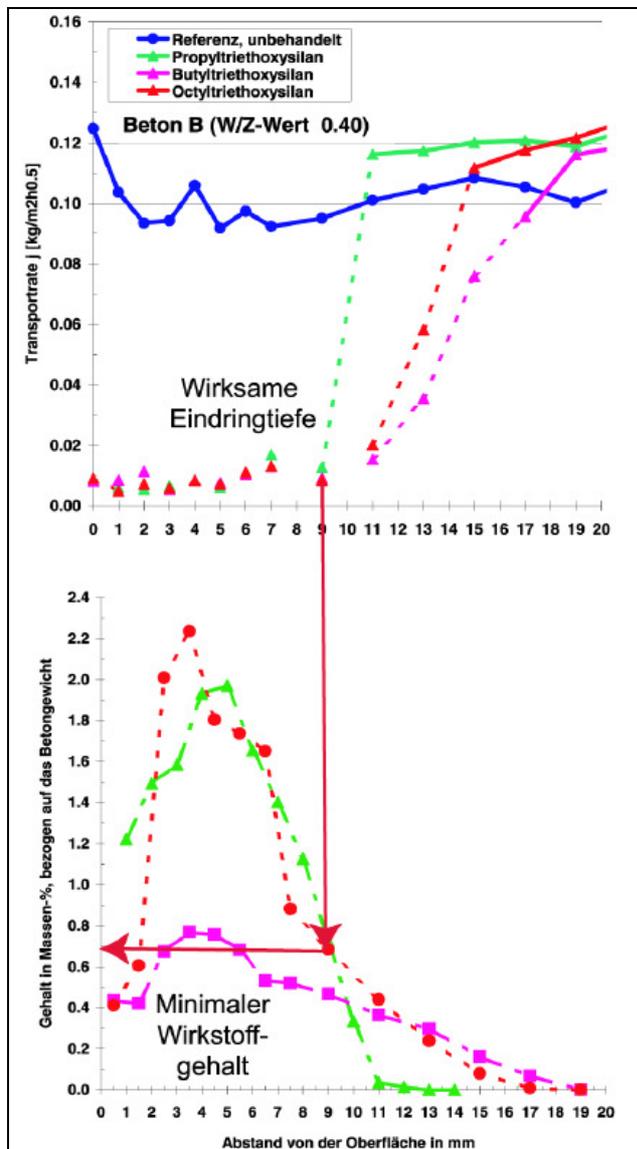


Abb. 29: Beispiel für die Bestimmung des minimal erforderlichen Wirkstoffgehaltes [aus: Gerdes 2002]

## 2.2.6 Probleme bei Hydrophobierungen auf Silanbasis

In der Literatur wird übereinstimmend berichtet, dass die Lebensdauer einer Hydrophobierung begrenzt ist. Dabei sind die Angaben über konkrete Zeiträume der Wirksamkeit einer Hydrophobierung sehr widersprüchlich und reichen von 3 bis 36 Jahren [Müller et al. 1993, Sandin 1995]. Ist die wasserabweisende Wirkung nicht mehr ausreichend ist jedoch eine Wiederholung der Hydrophobierung möglich. Es sind mehrere chemische, physikalische und mechanische Ursachen denkbar, die zu einem Verlust der hydrophobierenden Wirkung führen können: UV-Licht kann den Silikonharzfilm in

oberflächennahen Bereichen zerstören, nicht aber in der Tiefe [Depke 1972]. Durch die hohen pH-Werte, die im jungen Beton herrschen (pH 12,8), könnte der Silikonharzfilm wieder abgebaut werden [Rödler 1988 (2)]. Die Neigung zum Abbau nimmt mit der Länge der Alkylkette ab. Auch ein Überwachsen des Polysiloxanfilms mit Hydratationsprodukten, die sich im Beton bilden, ist denkbar [Nägele 1985 (3)]. Eindringende Fremdstoffe, z.B. Staub, Fette in das Porensystem können ebenfalls den hydrophobierend wirkenden Silikonharzfilm überlagern [Wendler & Sattler 1989]. Eine mechanische Abrasion von Bauwerken, z.B. bei stark befahrenen Straßen, kann den oberflächennahen Bereich eines Bauwerkes zerstören und damit die Dicke der hydrophobierten Zone verkleinern [Weyers 1995]. Auch durch temporären oder permanenten Kontakt mit Wasser kann die Wirksamkeit einer Hydrophobierung reduziert werden. Ob dies auf chemische Prozesse am Silikonharzfilm oder durch physikalische Prozesse verursacht wird, ist derzeit aber unklar [Hassan & Cabrera 1995]. Da Wasser den hydrophobierten Werkstoff nur noch durch langsame Diffusionsprozesse verlassen kann, nimmt die Austrocknungsgeschwindigkeit des Bauteils ab [Sandin 1995]. Da aber keine neue Feuchte mehr aufgenommen wird, sinkt der Grundfeuchtegehalt kontinuierlich [Künzel & Kießl 1996]. Dadurch wird die Frost-Beständigkeit verbessert, unter der Voraussetzung, dass das Bauteil nicht schon vor der Hydrophobierung einen hohen Feuchtegehalt aufweist. In diesen Fällen kann sich direkt hinter der hydrophobierten Zone Wasser stauen. Bei tiefen Temperaturen kann dieses Wasser gefrieren und zu einem schichtweisen Abplatzen führen [Wittmann 1996]. Die könnten nach derzeitigem Stand des Wissens die Ursache für die am Naturstein beobachteten Schäden sein [Stoppek-Langer 1991].

In der Literatur werden widersprüchliche Angaben zur Beeinflussung der Carbonatisierungsgeschwindigkeit durch eine Hydrophobierung gemacht. Eine Carbonatisierung setzt das Vorhandensein von  $H_2O$  und  $CO_2$  voraus. Der Zutritt von Wasser wird durch eine Hydrophobierung verhindert, der Zutritt von  $CO_2$  dagegen begünstigt, da die Poren nicht mehr mit Wasser gesättigt sind. Wenn die Umgebungsfeuchte durch die Hydrophobierung jedoch stark abgenommen hat, kann eine Carbonatisierung theoretisch nicht mehr oder nur sehr langsam in der hydrophobierten Zone ablaufen. Nach Sneath [1988] wird die Carbonatisierungsgeschwindigkeit tatsächlich etwas erniedrigt. Fliedner [1994] geht dagegen davon aus, dass eine Hydrophobierung die Carbonatisierung nicht beeinflusst. Um die Einflüsse besser abschätzen zu können, wurde von Heinrichs & Gerdes [2005] ein numerisches Modell entwickelt, das den Transport von Feuchte und Kohlenstoffdioxid, die Feuchtespeicherung und die chemische Reaktion als entscheidende Einflussgrößen für die Carbonatisierung im hydrophobierten Beton beschreibt. Dieses Modell ermöglicht nun eine bessere Abschätzung des Carbonatisierungsfortschritts in Stahlbetonbauwerken. Entscheidend sind u.a. die Bewitterung und die

Feuchtigkeitsverhältnisse im hydrophobierten Bauteil, das Wirkstoffprofil der Hydrophobierung und eventuelle Risse, die die Schutzwirkung der Hydrophobierung stark herabsetzen können. Die Ergebnisse zeigen, dass neben dem ursprünglichen Feuchtegehalt auch die Abmessungen des Bauteils und damit der Zeitpunkt des Feuchtegleichgewichtes mit der Umgebung bedeutend für den Carbonatisierungsfortschritt sind. Die Ergebnisse für Bauteile mit realen Abmessungen zeigen, dass auch bei hohen Wirkstoffeindringtiefen die Carbonatisierungstiefe erst nach mehr als 100 Jahren einen Wert von 3 cm erreicht hat. Ein ähnlich uneinheitliches Bild zeichnet sich bei der Frage ab, ob eine Hydrophobierung die Korrosionsgeschwindigkeit an einer Bewehrung beeinflusst. Während Standke & Mc Gettigan [2001] diese Frage positiv beantworten, konnten De Vries et al. [1998] keinen Einfluss feststellen.

### **2.2.7 Zusammenfassung**

Hydrophobierungen mit Silanen sind eine wirksame Methode des Oberflächenschutzes im Bauwesen. Trotz jahrelangen Einsatzes dieser Methode in der Praxis und einer Vielzahl an wissenschaftlichen Untersuchungen in den letzten Jahren sind noch immer viele Aspekte der Silanreaktion im zementgebundenen Werkstoff ungeklärt. Ideal wäre es, wenn Silane für konkrete Anwendungen gezielt ausgewählt oder synthetisiert werden könnten, um optimierte Wirkstoffprofile und damit eine höhere Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit der Hydrophobierungen zu erhalten. Hierzu muss jedoch der Struktureinfluss der Reaktionspartner auf die Ausbildung des Wirkstoffprofils, also die Struktur-Wirkungs-Beziehungen, aufgeklärt werden. Dazu sollten die Einflüsse der Silanstruktur, der Festphasenzusammensetzung und der chemischen Randbedingungen, wie z.B. des pH-Werts der Porenlösung, auf den Reaktionsablauf ermittelt werden. In dieser Arbeit sollen daher die Kinetik der Reaktionen, die Dynamik der Grenzflächenspannung, die Polymerbildung und die Sorptionsneigung unter den genannten Einflussfaktoren untersucht und quantifiziert werden.

## **3 Materialien**

### **3.1 Herstellung der mineralischen Phasen**

#### **3.1.1 Verwendete Chemikalien und Ausgangsstoffe**

Die Chemikalien  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  wurden von der Firma Merck (Reinheit: 99,8%) bezogen. Der verwendete Portlandzement CEM I 42,5 R stammt von der Firma Heidelberger Zement. Das Wasser zum Anmachen des Zementes und des Betons wurde aus dem Wasserversorgungsnetz des Forschungszentrums Karlsruhe entnommen. Diese Ausgangsstoffe wurden, wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben wird, weiterverarbeitet.

Das künstlich hergestellte Mineral Tobermorit „MM-Seed“ wurde von der „Mitsubishi Materials Corporation“ entwickelt und bezogen. Die Gesteinskörnung, die zum einen als Zuschlag des Betons (siehe Kapitel 3.1.2), zum anderen als Reaktionspartner selbst verwendet wurde („quarzitischer Zuschlag“), stammt aus dem Kieswerk Weiach.

#### **3.1.2 Probenherstellung**

Zur Herstellung eines CSH-Gels wurden nach Garbev [2004] zunächst reiner Alit und Belit in einem Ofen hergestellt. Dazu wurde eine homogene Mischung aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  (52:162:1:1) hergestellt. Jeweils 50 g von dieser Mischung wurde bei 250 bar zu einer Tablette verpresst. Auf diese Weise wurde eine hohe Packungsdichte erreicht, um die Feststoff-Feststoff-Umwandlung zu erleichtern. Die Tablette wurde in einem Platintiegel bei  $1450^\circ\text{C}$  für 10-12 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das Material an der Luft schockartig abgekühlt, um Zerfallsprozesse zu minimieren. Ein Teil des Materials wurde röntgenographisch untersucht, um die Mineralzusammensetzung zu identifizieren. Wenn die Ausgangsstoffe sich nicht vollständig umgesetzt hatten, wurde das abgekühlte Gemisch fein aufgemahlen, erneut zu einer Tablette verpresst und bei  $1450^\circ\text{C}$  in einem Platintiegel für weitere acht Stunden gebrannt. In der Regel war zu diesem Zeitpunkt eine vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe zu den beiden Hauptklinkerphasen Tricalciumsilikat bzw. Dicalciumsilikat erreicht (röntgenographische Verifizierung). Das erhaltene Klinkermaterial wurde fein aufgemahlen und mit Wasser vermischt. Dabei ist ein w/z-Wert von zehn verwendet worden, um eine schnelle und umfassende Umwandlung von Klinker zu CSH-Gel zu erreichen. Zur Hydratation wurde die Mischung in einer PET-Weithalsflasche unter Ausschluss von  $\text{CO}_2$  (um eine Carbonatisierung zu verhindern) in einem Trockenschrank bei  $40^\circ\text{C}$  zehn Tage lang gelagert. Nach dieser Zeit war die Umwandlung in CSH-Gel vollständig erreicht (röntgenographische Überprüfung). Das überschüssige Wasser wurde abgefiltert und das CSH-Gel getrocknet [Dörr 1979].

Als Zementstein wurde ein Portlandzement CEM I 42,5 R verwendet (Quelle: Heidelberger Zement). Nach dem Mischen mit Wasser (w/z 0,35) mit einem Handrühraufsatz auf einer Bohrmaschine wurde der Zement in eine flache, nicht saugende Holzschalung (500 mm x 200mm) überführt. In dieser Form wurde der Zement auf einem Rütteltisch für einige Minuten gerüttelt, bis keine erkennbaren Blasen mehr aus der Masse austraten. Danach hydratisierte der Zement in der Schalung für zwei Tage in einer Klimakammer bei 70 % relativer Luftfeuchte und 20°C. Danach wurde der Zementstein aus der Schalung genommen und 28 Tage lang bei Raumtemperatur in einem Wasserbecken gelagert und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Die Bezeichnung „CEM I“ meint im Folgenden den hydratisierten Portlandzement.

Beton wurde aus Portlandzement, Gesteinskörnung und Wasser hergestellt. Als Zement wurde ein CEM I 42,5 R verwendet. Sein Massenanteil betrug 350 kg/m<sup>3</sup>. Die quarzhaltige Gesteinskörnung bestand aus einer Mischung aus Kies (8 – 16 mm), Sand (0 – 8 mm) und Sand (0 – 4 mm) im Verhältnis 2:1:3. Der Masseanteil der Gesteinskörnung betrug insgesamt 1934,59 kg/m<sup>3</sup>. Das Wasser-Zementverhältnis betrug 0,4. Die sog. Stoffraumgleichung (26) besagt, dass das Volumen von 1 m<sup>3</sup> Frischbeton sich aus der Summe der Volumenanteile von Zement, Wasser, Gesteinskörnungen, Betonzusatzstoffen und Verdichtungs- bzw. Luftporen ergibt. Daraus leitet sich ab, dass in dem verwendeten Beton ein Luftporenanteil von ca. 4 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> vorliegen muss, was einer sehr guten Verdichtung entspricht.

$$\frac{z}{\rho_z} + \frac{w}{\rho_w} + \frac{g}{\rho_g} + \frac{f}{\rho_f} + p = 1000 \text{ dm}^3 \quad (26)$$

mit

$z$  = Zementgehalt in kg/m<sup>3</sup>

$w$  = Wassergehalt in kg/m<sup>3</sup>

$g$  = Gehalt an Gesteinskörnungen in kg/m<sup>3</sup>

$f$  = Gehalt an Betonzusatzstoffen in kg/m<sup>3</sup>

$p$  = Porenraum in dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

$\rho_z$  = Rohdichte des Zementes in kg/dm<sup>3</sup>

$\rho_w$  = Rohdichte des Wassers (= 1 kg/dm<sup>3</sup>)

$\rho_g$  = Rohdichte der Gesteinskörnung in kg/dm<sup>3</sup>

$\rho_f$  = Rohdichte der Betonzusatzstoffe in kg/m<sup>3</sup>

Der Beton und der Zement wurden in weiteren Schritten behandelt, um sie für die Versuche vorzubereiten (siehe Kapitel 3.1.3). Tabelle 6 gibt eine detaillierte Übersicht über die Eigenschaften der als Probestoffe eingesetzten Substanzen.

### **3.1.3 Probenvorbereitung**

Die Feststoffe wurden durch definiertes Mahlen (Backenbrecher, Scheibenschwingmühle) und Siebung auf eine einheitliche Korngröße von 90 – 110 µm gebracht. Dabei werden teilweise unhydratisierte Bereiche der CSH-haltigen Körner freigelegt. Um eine Nachhydratisierung der CSH-Phasen zu erreichen, wurde das Pulver bei den hydratisierten Festphasen (Beton, CEM I und CSH-Gel) für 30 Tage in gesättigter Calciumhydroxid-Lösung (CH-Lösung) geschüttelt. Anschließend wird der Schlamm in einem Ofen (Atmosphäre: Luft) bei 30 °C getrocknet und die Vollständigkeit der Hydratation mit der Röntgendiffraktometrie geprüft (keine Klinkerphasen mehr nachweisbar).

Ein Teil des Betonpulvers wurde bei konstanter Luftfeuchtigkeit (70%) in einem abgeschlossenen Gefäß mit CO<sub>2</sub> begast, um in einem möglichst hohen Anteil des Pulvers die Bildung von Calciumcarbonat anzuregen („carbonatisierten Beton“ = Beton mit einem hohen Calciumcarbonat-Anteil).

### **3.1.4 Probencharakterisierung**

Die Messergebnisse aus den Porositätsmessungen und der Bestimmung der spezifischen Oberfläche entsprechen nicht den Erwartungen, die man aus Standardmessungen an diesen Werkstoffen hat. Der Grund hierfür dürfte in der Verwendung von aufgemahlene Festphasen mit einer Korngröße von ca. 100 µm liegen. Auf diese Weise präparierte Festphasen wurden auch in den Versuchen eingesetzt und daher auch in präparierter Form charakterisiert. Ziel der Charakterisierung war eine Vergleichbarkeit der Proben untereinander und kein Vergleich zu den unpräparierten Substraten.

#### **3.1.4.1 Porosität und Porengrößenverteilung**

An den Festphasen wurden verschiedene Kennwerte bestimmt. Die Porengrößenverteilung und die Porosität (vgl. Kapitel 2.1.5.4) wurden mit einem Quecksilber-Druckporosimeter Pascal 440 der Fa. ThermoFinnigan ermittelt. Das Gesamtvolumen aller Poren lässt sich aus dem Volumen eines gasförmigen oder flüssigen Mediums ablesen, das von außen in die Probe eindringt und die Hohlräume ausfüllt. Ein verbreitetes Verfahren ist die Quecksilber-Porosimetrie. Dabei können nur Porenräume erfasst werden, die ungehindert zugänglich sind. Daher kann das Messergebnis wesentlich durch die Vorbereitung der Probe, z.B. durch das Trocknen, und durch die Art der Messung deutlich verändert werden [Moukwa & Aitcin

1988]. Bei der Quecksilber- porosimetrie ergibt sich die Porosität des Feststoffes aus der Füllung des Porenraums mit Quecksilber. Dabei benetzt das Quecksilber den Feststoff nicht, so dass sich die Poren nur unter Druck füllen. Dieser Druck muss umso größer sein, je kleiner die Poren sind. Der Zusammenhang zwischen Porengröße und Quecksilberdruck ergibt sich aus der Washburn-Gleichung [Cook 1999]:

$$d = \frac{-4 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad (27)$$

mit

- d - Durchmesser der zylindrischen Poren
- p - Druck des Quecksilbers
- $\sigma$  - Grenzflächenspannung des Quecksilbers
- $\Theta$  - Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und Feststoff

Mit dieser Methode lassen sich noch Poren mit einem Durchmesser von 2 nm erfassen. Die obere Grenze liegt bei > 1 mm, da sich diese Poren praktisch drucklos mit Quecksilber füllen lassen.

Zur praktischen Durchführung wird ein kalibriertes Messgefäß mit der zu untersuchenden Probe in die Apparatur eingebaut. Anschließend wird das Messgefäß mit Quecksilber gefüllt. Durch schrittweise Erhöhung des angelegten Druckes  $p_i$  bis zu 2000 bar werden immer kleinere Poren des Materials mit Quecksilber gefüllt. Aus der je Druckstufe in die Probe eindringenden Quecksilber-Menge werden der Durchmesser und der Anteil der Poren an der Gesamtporosität mit Hilfe der Washburn-Gleichung berechnet. In Abb. 30 werden die Messergebnisse der verschiedenen verwendeten Festphasen einander gegenübergestellt.

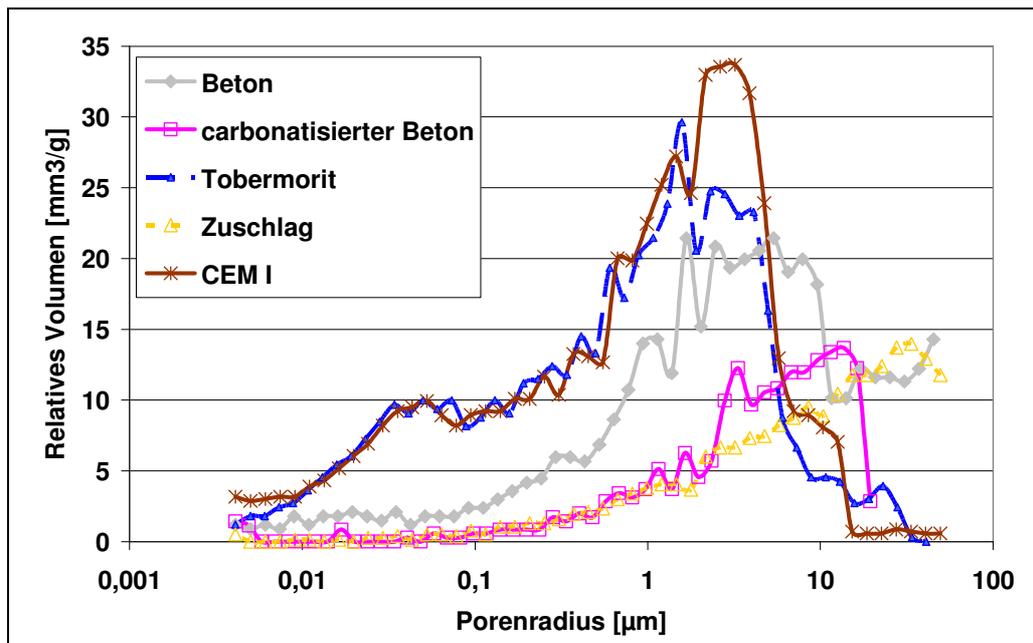


Abb. 30: Verteilung der Porenradien bei den verwendeten mineralischen Festphasen

### 3.1.4.2 Spezifischen Oberfläche

Eine Methode zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche eines Stoffes basiert auf der Bestimmung der Gas-Adsorptionsisotherme, in der Regel für Stickstoff, nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) [Brunauer et al. 1938]. Die BET-Theorie besagt, dass zwischen der Gesamtmasse der an einer Feststoff-Oberfläche angelagerten Gasmoleküle und der Masse der in monomolekularer Schicht adsorbierten Gasmoleküle folgender Zusammenhang besteht [DIN 66131 1978]:

$$\frac{\left(\frac{p}{p_0}\right)}{m_A \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (28)$$

mit

$m_A$	-	Gesamtmasse der an eine Festkörperoberfläche angelagerten Gasmoleküle
$V_m$	-	Masse der in monomolekularer Schicht angelagerten Gasmoleküle
$p$	-	Druck des Gases
$p_0$	-	Sättigungsdruck des Gases
$C$	-	BET-Konstante, abhängig von der Adsorptionswärme

In einem Koordinatensystem mit  $p/p_0$  als Abzisse und  $(p/p_0)/m_A(1-p/p_0)$  als Ordinate lässt sich diese Gleichung als Gerade darstellen, deren Steigung  $(C-1)/(V_m C)$  ist und die Ordinatenachse bei  $1/V_m C$  schneidet. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Gerade kann  $V_m$  berechnet werden. Aus dieser Information und dem Flächenbedarf der jeweils verwendeten Gasmoleküle ergibt sich die Oberfläche des Feststoffes. Es werden verschiedene Gase zur Oberflächenbestimmung eingesetzt, v.a. Stickstoff und Wasserdampf. Man muss jedoch beachten, dass die mit der Stickstoff-Sorption ermittelten

Oberflächen des hydratisierten Zementes im Allgemeinen deutlich niedriger sind als die Oberflächen, die sich aus Wasserdampf-Sorptionsmessungen ergeben. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die kleineren Wasser-Moleküle noch Oberflächenbereiche belegen können, die für die größeren Stickstoffmoleküle nicht mehr zugänglich sind. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass die mit Stickstoff bestimmten Oberflächen mit steigendem Wasser-Zement-Wert zunehmen, die mit Wasserdampf ermittelten Oberflächen jedoch unabhängig vom w/z-Wert sind [Brunauer et al. 1970]. Die Stickstoffoberfläche hängt außerdem im stärkeren Maße von der Vorbehandlung der Probe ab, insbesondere von der Trocknungsgeschwindigkeit vor der Sorptionsmessung [Lawrence 1978]. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde das Gerät Autosorb 1 MP der Firma Quantachrome verwendet. Vor der Messung wurden die Proben mindestens 24 Stunden lang bei 95°C ausgeheizt. Für manche Proben mussten auch Ausheizzeiten von mehreren Tagen gewählt werden. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit dem Programm Autosorb der Firma Quantachrome. Zur Validierung der Messungen wird die Funktionsfähigkeit des Gerätes während des Messzykluses mit Referenzsubstanzen überprüft, deren spezifische Oberfläche bekannt ist.

### 3.1.4.3 Dichte

Mit der Pyknometrie wird die Volumenverdrängung einer Probe in einem mit Flüssigkeit oder Gas gefüllten Behälter gemessen. Das verdrängte Fluidvolumen entspricht der Summe der Volumina aus Werkstoffmatrix und geschlossenen Poren. Eine DIN-Norm [DIN ISO 5018, 1989] beschreibt für Flüssigkeitspyknometer die Vorgehensweise und Berechnung der Dichte.

$$\rho_{\text{Probe}} = \left[ \frac{m}{(m + m_F) - m_P} \right] \cdot \rho_F \quad (29)$$

mit	m	-	Trockenmasse der Probe
	m <sub>F</sub>	-	Masse des Pyknometers, vollständig mit Fluid gefüllt
	m <sub>P</sub>	-	Masse des Pyknometers, vollständig mit Probe und Fluid gefüllt
	ρ <sub>F</sub>	-	Dichte des Meßfluids

Die Messungen zur Bestimmung der Dichte der eingesetzten Werkstoffe wurden mit einem Gaspyknometer vom Typ AccuPyc 1330 der Firma Micromeritics durchgeführt. Mit diesem Helium-Gaspyknometer können noch offene Poren mit einem Durchmesser von 0,1 nm gefüllt werden. Das von der Probe verdrängte Gasvolumen wird im Vergleich zu einem kalibrierten Gasreferenzvolumen bestimmt. Aus der Trockenmasse und dem Verdrängungsvolumen wird die Dichte berechnet.

### 3.1.4.4 Calciumcarbonatgehalt der Festphase

Beim Beton, dessen Calciumcarbonatanteil erhöht wurde, wurde der entsprechende Carbonatgehalt gasvolumetrisch in der Scheibler-Appratur ermittelt. Dabei werden alle in der Probesubstanz enthaltenen Karbonate mit Salzsäure gelöst. Der gasvolumetrisch ermittelte Wert wird in den Massenanteil [M%]  $\text{CaCO}_3$  an der Gesamtprobe umgerechnet.

## 3.2 Siliciumorganische und organische Verbindungen

### 3.2.1 Herkunft der untersuchten Verbindungen

Iso-Butyl- und iso-Octyltriethoxysilane stammen von der Firma Degussa. n-Propyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- und n-Octyltriethoxysilan wurden von der Firma Wacker (Germany) bezogen. Die Reinheit der Silane beträgt je 99,8%. Einen Überblick über ausgewählte Eigenschaften dieser Silane gibt die Tabelle 7.

Uranin ( $\text{Na}_2\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) stammt von der Firma Merck (Germany). Es hat eine Reinheit von 99,8%. Ethanol (99,8%) und Hexan (99,8%) wurden von der Firma Roth (Germany) bezogen.

Für die Herstellung der wässrigen Phasen in den Versuchen wurde vollentsalztes Wasser (VE-Wasser) verwendet, das mittels Ionenaustausch aus normalem Leitungswasser durch Entfernung der in ihm enthaltenden Salze und Ionen hergestellt wird. Die spezifische Leitfähigkeit sinkt daher auf unter  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### 3.2.2 Probenherstellung

Wässrige Lösungen mit unterschiedlichen pH-Werten wurden mit Pufferlösungen der Firma Merck eingestellt. Für die Lösungen mit einem pH-Wert von 12,5 wurde gesättigte Calciumhydroxidlösung (1,26 g/l) aus deionisiertem Wasser und Calciumhydroxidpulver (Merck) hergestellt. Dazu wurde die entsprechende Menge  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Pulverform mit VE-Wasser vermischt und eventuell überschüssige  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bestandteile abfiltriert. Die Carbonatisierung dieser Lösung, gekennzeichnet durch Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$ , wurde durch eine entsprechende Lagerung verhindert.

**Tabelle 6: Verwendete Festphasen und ihre Eigenschaften**

	CEM I	Quarzitischer Zuschlag	Beton	Tobermorit	CSH-Gel	$\text{CaCO}_3$
<b>Chemische Zusammensetzung</b>		$\text{SiO}_2$		$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	$3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$
<b>Mineralogische Zusammen-</b>	CSH-Phasen	Quarz	11 V% CEM I 42,5,	11Å-Tobermorit	Calciumsilikathydrat	Calcium-Carbonat

<b>setzung</b>	Aluminium- hydrat- Phasen		73 V% Gesteinskörnung (Quarz), 14 V% Wasser (w/z-Wert: 0,4)			
<b>Korngröße</b>	90 – 110 µm	90 – 110 µm	90 – 110 µm	n.b.	n.b.	100 µm
<b>Gesamt- porosität [V%]</b>	55	n.b.	54	58	n.b.	n.b.
<b>Spezifische Oberfläche m<sup>2</sup>/g</b>	10	1	4	33	n.b.	n.b.
<b>Dichte g/cm<sup>3</sup></b>	3,1	2,6	2,445	2,43	n.b.	1,3

**Tabelle 7: Verwendete Silane und ihre Eigenschaften<sup>3</sup>**

	<b>n-Propyltri ethoxy silan</b>	<b>iso- Butyltri ethoxy silan</b>	<b>n- Pentyltri ethoxy silan</b>	<b>n- Hexyltri ethoxy silan</b>	<b>n- Octyltri ethoxy silan</b>	<b>iso- Octyltri ethoxy silan</b>	<b>Phenyltri Ethoxy silan</b>
<b>Abkürzung</b>	PS	iBS	nPnS	nHS	nOS	iOS	PhS
<b>Summen- formel</b>	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub> Si	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> Si
<b>Dichte [g/mL]</b>	0,883	0,876	0,895	0,860	0,868	0,850	0,99
<b>Molmasse [g/mol]</b>	206,4	222,5	234,41	248,44	276,6	276,6	240,4
<b>Grenzfläche nspannung [mN/m]</b>	22,7	23,2	n.b.	n.b.	25,5	25,5	n.b.

n.b. – nicht bestimmt

<sup>3</sup> Angaben über die Eigenschaften der Silane entstammen den EU - Sicherheitsdatenblättern der Wacker Silicones [2006]

## **4 Analytik**

### **4.1 Vorbemerkungen**

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Analysetechniken eingesetzt. Das bei der Hydrolyse entstehende Ethanol wird mit der UV-VIS-Spektroskopie quantitativ analysiert. Die Veränderung der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen wird mit einem Blasentensiometer bestimmt. Die Quantifizierung adsorbierter Polysiloxane wird mit der FT-IR-Spektroskopie vorgenommen. Die in dieser Arbeit neu entwickelte Methode „Inverse Flüssigkeits-Chromatographie an zementgebundenen Werkstoffen“ wurde verwendet, um einen reaktiven Transport unter Modellbedingungen zu untersuchen (Reaktorversuch). Die Neutronenradiographie kommt in Kombination mit den Reaktorversuchen zum Einsatz. Die verwendeten Methoden sollen im Folgenden im Detail vorgestellt werden. Der Übersichtlichkeit halber werden die genauen Versuchsaufbauten bzw. die Durchführung im Kapitel 5 „Versuche und Ergebnisse“ erläutert.

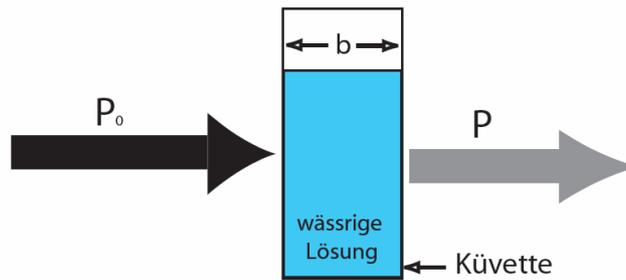
### **4.2 UV-VIS-Spektroskopie**

#### **4.2.1 Vorbemerkung**

Bei der Umsetzung der Silane in wässriger Lösung wird Ethanol freigesetzt. Mit der UV-VIS-Spektrometrie soll bei den durchgeführten Versuchen der Ethanolgehalt in den wässrigen Lösungen zeitabhängig bestimmt werden. Diese Methode zur Ethanolbestimmung wird sowohl bei den Batchversuchen als auch bei den Reaktorversuchen eingesetzt.

#### **4.2.2 Messprinzip**

Bestimmte chemische Verbindungen, die in wässrigen Lösungen gelöst sind, können ultraviolette und sichtbare Strahlung absorbieren. Der Umfang der Absorption ist dabei von der Art der Verbindung und ihrer Konzentration abhängig, was zur Identifikation und quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen angewendet werden kann. Ein Strahl parallelen Lichtes durchquert eine Lösung mit einer Schichtdicke  $b$  und der Konzentration  $c$  einer absorbierenden Spezies (vgl. Abb. 31). In Folge der Wechselwirkungen zwischen den Photonen und den adsorbierenden Teilchen wird die Strahlungsleistung  $P_0$  der Strahlung auf  $P$  abgeschwächt. Der Transmissionsgrad einer Lösung entspricht dann dem Bruchteil der einfallenden Strahlung, der von der Lösung durchgelassen wird:



**Abb. 31: Schwächung eines Lichtstrahls durch eine adsorbierende Lösung**

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (30)$$

Die Extinktion  $A$  einer Lösung ist als der negative dekadische Logarithmus der Transmission  $T$  definiert. Nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz ist die Extinktion  $A$  proportional zur Schichtdicke  $b$  und Konzentration  $c$  mit der Proportionalitätskonstante  $\epsilon$  (Extinktionskoeffizient) [Skoog & Leary 1996].

$$A = -\log T = -\log \frac{P}{P_0} = \epsilon * b * c \quad (31)$$

Aus der Messung der Extinktion lässt sich bei bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  und Schichtdicke  $b$  die Konzentration  $c$  ermitteln.

#### 4.2.3 Durchführung der Messungen und Auswertung

Die UV-VIS-Spektroskopie wurde eingesetzt, um Ethanol, das bei der Silanreaktion freigesetzt wird, zu quantifizieren. Dazu wird 1 mL Probenflüssigkeit mit 1 mL einer wässrigen Mischung aus 10%  $K_2Cr_2O_7$  und 20% einer 25%-igen Schwefelsäure versetzt. Die  $Cr^{6+}$  Ionen werden durch das Ethanol zu  $Cr^{3+}$  Ionen reduziert [Dräger 1991].



Die Farbe der Lösung wechselt dabei von gelb/orange ( $Cr^{6+}$ ) zu grün ( $Cr^{3+}$ -Ionen). Die damit einhergehende Veränderung der Absorption bei UV-VIS-Licht-Einstrahlung ist ein Maß für den Ethanolgehalt der Lösung. Die Mischung wird mit einem UV-VIS-Spektrometer Lambda 16 der Firma Perkin Elmer (Zweistrahlgert) bei einer Wellenlänge von 600 nm

(Küvettenbreite: 4 mm) gemessen und der Ethanolgehalt über eine Kalibrationskurve quantifiziert.

#### **4.2.4 Bewertung der Methode**

Mit dieser Methode ist die Ethanol-Quantifizierung in einem Konzentrationsbereich von 0 – 8000 ppm möglich. Für diesen Bereich wurden entsprechende Kalibriergeraden im Vorfeld der Messung erstellt. Am Beginn einer jeden Messreihe wurde ein Standard (2000 ppm) analysiert. Bei dieser Kontrollmessung wurde eine Abweichung von 20 ppm, also 1 %, akzeptiert. Für die Messergebnisse ist dementsprechend ebenfalls von einem Fehler in dieser Größenordnung auszugehen. Die Anwesenheit von Störstrahlung bei der Analyse kann ein Grund für Messabweichungen sein.

Ein weiterer Effekt, der das Analyseergebnis stören kann, ist die Dissoziation oder Assoziation des Analyten, bzw. seine Reaktion mit dem Lösungsmittel. Durch diese Prozesse können Produkte gebildet werden, die ein vom Analyten abweichendes Adsorptionsspektrum besitzen, so dass eine deutliche Abweichung vom Lambert-Beerschen Gesetz beobachtet werden kann. Diese Vorgänge sind bei der Analyse des bei der Silanreaktion entstehenden Ethanol nicht auszuschließen, auch wenn sich bei der Durchführung keine Hinweise darauf gefunden haben.

### **4.3 Blasentensiometer**

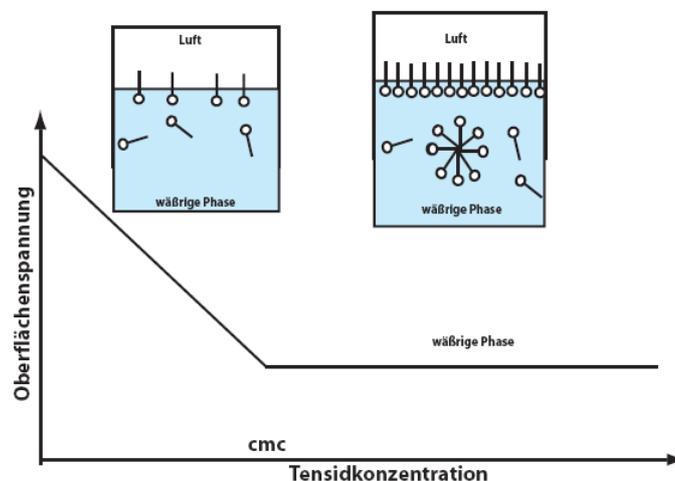
#### **4.3.1 Einführung**

Schon Gerdes [2002] weist darauf hin, dass die reaktionsabhängige Veränderung der Grenzflächenspannung beim Silantransport eine wesentliche Rolle spielen sollte. Bei Brand et al. [1999] wird auf den tensidartigen Charakter der Silanole, die als Zwischenprodukte bei der Silanreaktion entstehen, hingewiesen. Eine entsprechende Wirkung der gebildeten Reaktionsprodukte (z.B. der Silanole) ist daher nicht auszuschließen. Deshalb soll mit der Methode der Blasentensiometrie geklärt werden, wie stark der zeitabhängige Einfluss der Silane und ihrer Reaktionsprodukte auf die Grenzflächenspannung ist. In diesem Kapitel werden zunächst die physikalischen Grundlagen erläutert und anschließend das Messprinzip sowie die Durchführung der Messung vorgestellt. Weiterhin wird eine Bewertung der Methode vorgenommen.

### 4.3.2 Wirkung grenzflächenaktiver Verbindungen

Unter Tensiden versteht man amphiphile Verbindungen, die aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Gruppe bestehen. Die hydrophile Gruppe ist in der Regel eine anionische oder kationische Gruppe. Der hydrophobe Rest besteht meist aus einer Alkylkette. Durch den hydrophilen Teil kann trotz der hydrophoben Alkylgruppe eine Wasserlöslichkeit des Moleküls erreicht werden. Der ionische Molekülteil wird gut vom Wasser umschlossen, während die Alkylketten dagegen versuchen, die Kontaktfläche mit dem Wasser klein zu halten. An der Oberfläche von Wasser bildet sich deshalb eine monomolekulare Schicht, bei der die hydrophilen Gruppen zur Wasseroberfläche und die hydrophoben Enden zur Luft gerichtet sind. Da die Bindungskräfte zwischen den polaren Alkylketten kleiner sind als zwischen Wassermolekülen, ist die Grenzflächenspannung einer Tensidlösung gegenüber reinem Wasser stark herabgesetzt. Tenside sind also oberflächenaktiv. Die Grenzflächenspannung hängt von der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanzen ab (siehe Abb. 32), daher kann man ihre Wirkung durch das Messen der Grenzflächenspannung ermitteln [Brezesiniski & Mögel 1993].

Einige Tensid-Moleküle können durch Diffusionsprozesse ins Innere der Flüssigkeit gelangen und erniedrigen dort die Grenzflächenspannung. Zunächst wächst mit zunehmender Tensidkonzentration die Monomerkonzentration in der Lösung. Wenn die Konzentration einen bestimmten Wert überschreitet und alle Plätze an der Grenzfläche durch Tensidmoleküle besetzt sind, „bricht“ der Film aus Tensiden zusammen und es bilden sich Mizellen, die z.B. eine Kugelform haben können, wobei die hydrophoben Enden nach innen und die hydrophilen Enden nach außen zeigen. Diesen Konzentrationswert nennt man „kritische Mizellkonzentration“ (critical micelle concentration, cmc).



**Abb. 32: Wirkung der zunehmenden Konzentration von Tensiden in einer wässrigen Lösung auf die Grenzflächenspannung und Definition der CMC**

Die Monomerkonzentration in der Lösung bleibt ab der kritische Mizellkonzentration konstant. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration nimmt die Anzahl der Mizellen zu.

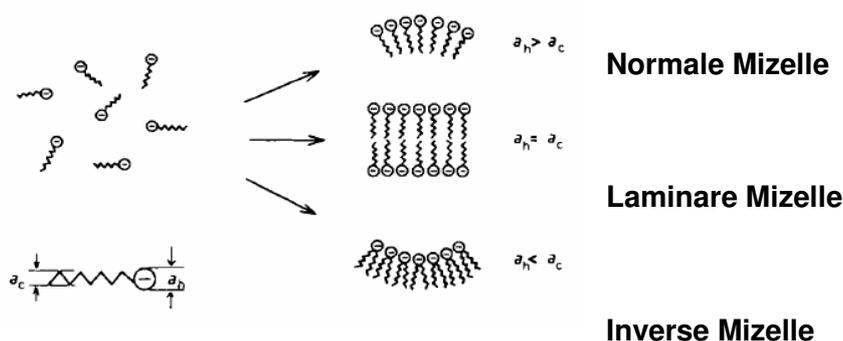
Die treibende Kraft für diese Prozesse ist der amphiphile Charakter der Moleküle. Die hydrophoben Wechselwirkungen an der Kohlenwasserstoff – Wasser - Grenzfläche treiben die Moleküle zur Assoziation, die hydrophilen dagegen haben die Tendenz zur Dissoziation. Tanford [1973] beschreibt dieses Prinzip als „opposing forces“, bei dem die eine Kraft zu einer Reduktion und die andere zu einer Zunahme der effektiven Grenzfläche pro Molekül in einer wässrigen Lösung führen [Brezesiniski & Mögel 1993].

Die Struktur der Mizellen hängt von der Molekülgeometrie der Tenside ab, d.h. vom Raumbedarf der hydrophilen Gruppe einerseits und der Alkylgruppe andererseits (vgl. Abb. 33). Der Packungsparameter  $p$  von Tensidmolekülen ist für die Beschreibung der Mizellen geeignet. Danach gilt:

$$p = \frac{a_s}{a_k} \quad (32)$$

mit der Fläche der hydrophilen Gruppe  $a_k$  und der Querschnittsfläche des Kohlenwasserstoffrestes  $a_s$

$$a_s = \frac{V}{L} \quad \text{mit } V - \text{Volumen des Tensidmoleküls, } L = \text{Länge des hydrophoben Restes} \quad (33).$$



**Abb. 33: Mögliche Strukturen von Mizellen [aus: Hoffmann & Ebert 1988] ( $a_h = a_k$ ;  $a_c = a_s$ )**

Die Struktur der Mizellen wird durch das Verhältnis von dem für die hydrophile Gruppe eines Tensidmoleküls an der Oberfläche erforderlichen Platz  $a_k$  zum Kettenquerschnitt  $a_s$  bestimmt. Ist der Durchmesser  $a_k$  der hydrophilen Gruppe des Tensidmoleküles größer als der Querschnitt  $a_s$  der Kette, so bildet das System Aggregate mit konvexer Krümmung. Sind

beide Flächen etwa gleich groß, werden planare Strukturen bevorzugt. Ist  $a_s$  größer als  $a_k$  entstehen inverse Strukturen [Hoffmann & Ebert 1988]. Weitere Mizellformen (Visikel, stäbchenförmige und scheinchenförmige Mizellen) sind möglich. Diese Mizellen haben typischerweise die Größe von wenigen Nanometern. Eine Strukturbestimmung ist jedoch schwierig.

Eine Methode um Tenside zu charakterisieren ist die Bestimmung des HLB-Wertes (engl. Abk.: hydrophilic-lipophilic-balance). Dieser Wert wurde von W.C. Griffin [1949] eingeführt und beschreibt den hydrophilen und lipophilen Anteil von nicht-ionischen Tensiden. Er wird nach folgender Formel rechnerisch bestimmt:

$$HLB = 20 \cdot \left( 1 - \frac{M_h}{M} \right) \quad (34)$$

- $M_h$  - Molmasse des hydrophoben Anteils eines Moleküls  
 $M$  - Molmasse des gesamten Moleküls

Der Faktor 20 ist ein von Griffin frei gewählter Skalierungsfaktor. Je nach Wert, werden die Tenside unterschiedlichen Verwendungen zugeordnet (vgl. Tabelle 8) [Brezesiniski & Mögel 1993].

**Tabelle 8: Einteilung von Tensiden nach ihrem HLB-Wert**

HLB-Wert	Verwendung
1,5 – 3	Entschäumer
3 – 8	W/O-Emulsionen
7 – 9	Netzmittel
8 – 18	O/W Emulsionen
13 – 15	Waschaktive Substanzen
12 - 18	Lösungsvermittler

### 4.3.3 Messprinzip

Bei den Messverfahren zur Bestimmung der Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten ist zwischen statischen und dynamischen Verfahren zu unterscheiden. Bei statischen Messmethoden (z.B. Ring-Methode, Platten-Methode) wird die Grenzflächenspannung im Gleichgewichtszustand bestimmt, d.h., es findet keine Diffusionsbewegung von Tensiden zur Oberfläche mehr statt. Je höher die Konzentration des Tensides ist, desto geringer ist die gemessene Grenzflächenspannung [Tanford 1973]. Dies gilt, bis die kritische Mizellkonzentration erreicht ist, danach bleibt die messbare Grenzflächenspannung trotz Erhöhung der Tensidkonzentration gleich.

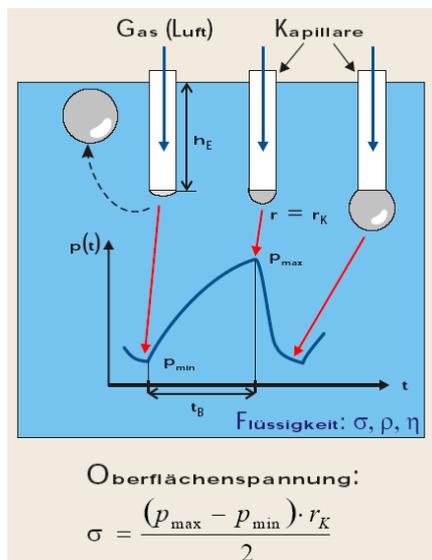
Bei dynamischen Messverfahren wird periodisch eine neue Grenzfläche geschaffen, die eine bestimmte Lebensdauer hat. An ihr lagern sich die grenzflächenaktiven Substanzen während

des Messvorganges an. Der Wert der Grenzflächenspannung hängt vom zeitlichen Anlagerungsvermögen der Tenside ab. Man kann bei diesen Methoden über den Bereich der kritischen Mizellkonzentration hinaus Messungen vornehmen, da bei einer kurzen Lebensdauer der Grenzflächen nicht die ganze Oberfläche von Tensidmolekülen besetzt ist (kein Gleichgewichtszustand). Bei langen Lebensdauern (typischerweise einige Sekunden) der neu geschaffenen Grenzflächen haben die grenzflächenaktiven Moleküle nun Zeit an der Grenzfläche ein Gleichgewicht auszubilden, so dass sich der dynamische Wert dem statischen annähert. Die Ergebnisse der beiden Methoden sind in diesem Fall vergleichbar.

#### **4.3.4 Durchführung der Untersuchung und deren Auswertung**

Zur Bestimmung der Veränderung der Grenzflächenspannung wässriger Lösungen durch grenzflächenaktive Stoffe im Verlauf der Silanreaktion der maximale Blasendruck an einer Kapillare mit einem Blasentensiometer dynamisch bestimmt. Dieses Verfahren erlaubt die präzise Messung von Grenzflächenspannungen bei verschiedenen Lebensdauern von Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen mit relativ geringem zeitlichem und technischem Aufwand. Die Grenzflächenspannung wird dabei im Inneren eines Flüssigkeitsvolumens gemessen. Eine Kapillare wird in die Flüssigkeit getaucht und ein Luftstrom eingeleitet (siehe Abb. 34). Durch den zunehmenden Gasdruck bildet sich am unteren Ende der Kapillare eine Gasblase aus, deren Radius sich kontinuierlich verändert. Bei weiterer Vergrößerung des Radius der Blase reißt diese von der Kapillare ab und der Gasdruck erreicht wieder sein Minimum. Nach der speziellen Form der Laplace-Beziehung korreliert der Maximaldruck  $p_{\max}$  mit der Grenzflächenspannung  $\sigma$ . Der hydrostatische Druck  $p_{\text{stat}}$  hängt von der Eintauchtiefe  $h$  der Kapillare und der Dichte  $\rho$  der Flüssigkeit ab. Dieser Einfluss kann jedoch durch eine Relativmessung des Drucks eliminiert werden, so dass die Messung der Grenzflächenspannung unabhängig von der Eintauchtiefe der Kapillare ist. Der ermittelte Wert für die Grenzflächenspannung ist abhängig von der gewählten Blasenlebensdauer (BLD). Sie umfasst den Zeitbereich vom Beginn der Blasenbildung in der Kapillare (Zeitpunkt, an dem das Druckminimum vorherrscht) bis zu dem Augenblick, in dem der Radius der Blase gleich dem Kapillarradius  $r_k$  (Zeitpunkt des Druckmaximums) ist. In diesem Zeitraum können die Tensidmoleküle an die Grenzfläche diffundieren. Bei kurzen Blasenlebensdauern wird also eine weniger starke Herabsetzung der Grenzflächenspannung durch die Tenside gemessen als bei langen Blasenlebensdauern. Wenn die Blasenlebensdauer lang genug ist, stellt sich auch an der neu geschaffenen Oberfläche ein Gleichgewicht ein. Bei weiterer Erhöhung der Blasenlebensdauer findet nun keine Veränderung des gemessenen Wertes mehr statt. Der ermittelte Wert der Grenzflächenspannung entspricht dem Wert, der mit einer statischen Messmethode ermittelt würde. Bei einer Auto-Mode-Messung kann man die Blasenlebensdauer schrittweise

erhöhen und auf diese Weise feststellen, ob mit der gewählten Blasenlebensdauer in dem zu untersuchenden System die dynamische Messung der Grenzflächenspannung der statischen vergleichbar ist (kein Sinken der Grenzflächenspannung mit steigender Blasenlebensdauer). Bei der online-Messung wird die Blasenlebensdauer auf einen bestimmten Wert eingestellt und selbst bei Änderung der Grenzflächenspannung konstant gehalten, so dass zeitliche Veränderungen der Eigenschaften der Flüssigkeiten bis zu mehreren Tagen online erfasst werden können. Für die Grenzflächenspannungsversuche wurde das Blasentensiometer „SITA science Line t60“ von der Firma SITA Messtechnik GmbH verwendet.



**Abb. 34: Prinzip der Blasendruckmethode**  
[Gebrauchsanweisung Messgerät SITA online t60]

#### 4.3.5 Bewertung der Methode

Die dynamische Messung der Grenzflächenspannung ist – wenn diese Methode der Fragestellung angemessen ist – eine gute Alternative zu herkömmlichen, statischen Methoden. Die vom Hersteller des Messgerätes angegebenen Daten zur Reproduzierbarkeit, Auflösung etc. sind in Tabelle 9 gegenübergestellt.

**Tabelle 9: Technische Daten des Messgerätes SITA online t60 [Gebrauchsanweisung Messgerät SITA online t60]**

<b>Grenzflächenspannung</b>	
<b>Messbereich</b>	10 – 100 mN/m
<b>Messabweichung</b>	Max. 1% full scale
<b>Auflösung</b>	0,1 mN/m
<b>Reproduzierbarkeit</b>	0,5 mN/m
<b>Blasenlebensdauer</b>	
<b>Regelbereich</b>	T60-2: 40 .... 60000 ms
<b>Regelabweichung</b>	Max. 10 %
<b>Auflösung</b>	1 ms

Bei den Versuchen traten größere Probleme bei der Reproduzierbarkeit auf, als die Herstellerangaben vermuten ließen. Die gemessenen Grenzflächenspannungswerte schwankten zum Teil um 5%. Weitere Probleme ergaben sich bei der Messung von Silanen mit langen Alkylketten. Obwohl das Kapillarenmaterial PEEK als inert angesehen werden kann, ergaben sich Wechselwirkungen mit den Polysiloxanen, die sich in nachweislich verfälschten Ergebnissen auch an Referenzflüssigkeiten niederschlugen. Es bestand die Gefahr einer dauerhaften Schädigung der Messapparatur. Deshalb wurden die Versuche hauptsächlich mit Silanen mit kurzen Alkylketten durchgeführt.

## **4.4 FT-IR-Spektroskopie**

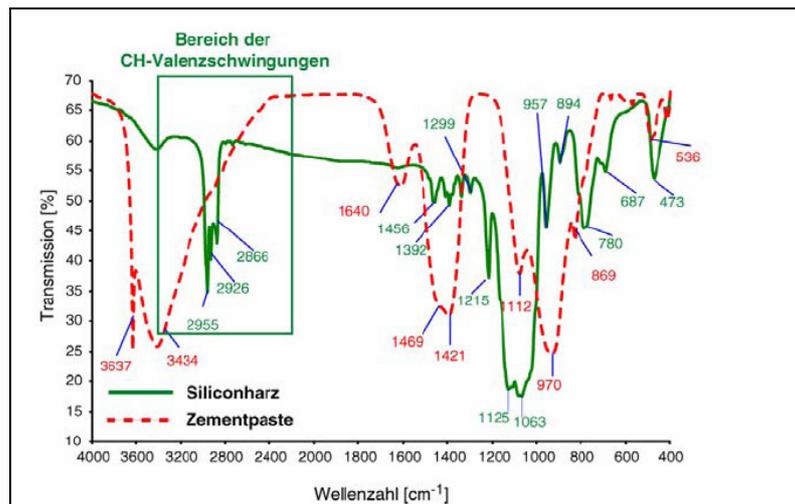
### **4.4.1 Einführung**

Bei Wittmann & Gerdes [1993] und Gerdes [1995 (2), 2002] wurde gezeigt, dass die FT-IR-Spektroskopie eine wirksame Methode ist, Wirkstoffprofile an hydrophobierten Werkstoffen aufzustellen. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit bei verschiedenen Versuchen eingesetzt, um die Menge an Polysiloxan, das bei den Silanreaktionen entsteht, quantitativ nachzuweisen. In diesem Kapitel werden das Messprinzip und die Durchführung der Messung erläutert sowie eine Bewertung der Methode vorgenommen. Die konkreten Versuchsaufbauten, bei denen die FT-IR-Spektroskopie eingesetzt wird, werden dagegen erst in Kapitel 5 „Versuche und Ergebnisse“ vorgestellt.

### **4.4.2 Messprinzip und instrumenteller Aufbau**

Die FT-IR-Spektroskopie (Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie) ist eine Methode zur Identifizierung und Quantifizierung von Molekülen und ihren funktionellen Gruppen. Durch infrarote Strahlung ( $\lambda = 2\text{-}15 \mu\text{m}$ ) werden Schwingungsprozesse in den funktionellen Gruppen der Moleküle in einer für sie charakteristischen Wellenlänge angeregt. Dabei wird die Intensität der Strahlung beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt (vgl. Kapitel 4.1.1) und beim IR-Transmissionsspektrum als Funktion der Wellenlänge bzw. Wellenzahl aufgetragen. Die Absorption ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Transmission. Ihre Auftragung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ergibt ein Absorptionsspektrum. Die Fourier-Transformation ist eine mathematische Operation, die komplexe Wellenformen in einfache Komponenten zerlegt. FT-IR-Geräte besitzen verschiedene Vorteile. Zum einen ist das Signal/Rausch-Verhältnis relativ klein, da weniger optische Elemente eingesetzt werden müssen. Zum anderen erlangt man mit ihr eine hohe Wellenlängengenauigkeit und damit eine präzise Signalmittelung. Drittens kann das ganze emittierte Spektrum gleichzeitig vom Detektor aufgenommen und verarbeitet werden [Skoog & Leary 1996].

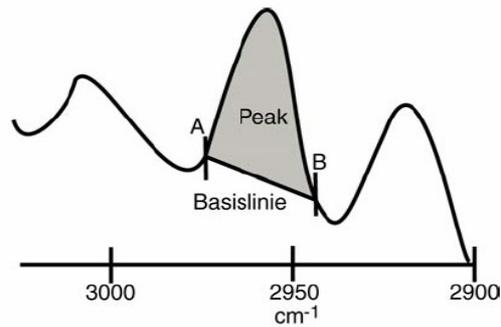
Ein FT-IR-Transmissionsspektrum setzt sich aus den Banden der einzelnen funktionellen Gruppen zusammen. In Abb. 35 sind die Transmissionsspektren eines typischen Silikonharzes und eines Zementsteines aufgetragen. Die Banden werden durch die Wellenlänge bzw. Wellenzahl und durch die Intensität („s“ = stark, „m“ = mittel, „w“ = schwach) charakterisiert und erlauben eine qualitative Analyse der funktionellen Gruppen in einem Molekül.



**Abb. 35: Transmissionsspektrum eines Silikonharzes und eines Zementsteins mit dem W/Z-Wert 0.35 [aus: Gerdes 2002]**

Zur quantitativen Auswertung werden die Absorptionsspektren der zu bestimmenden Substanzen in der jeweiligen Matrix aufgenommen. Zwischen der Absorption, der Konzentration  $c$  des zu bestimmenden Stoffes und der durchstrahlten Schichtdicke  $d$  besteht ein linearer Zusammenhang, der durch das Lambert-Beersche-Gesetz ausgedrückt wird, das schon im Zusammenhang mit der UV-VIS-Spektroskopie erläutert worden ist (s. Kapitel 4.1).

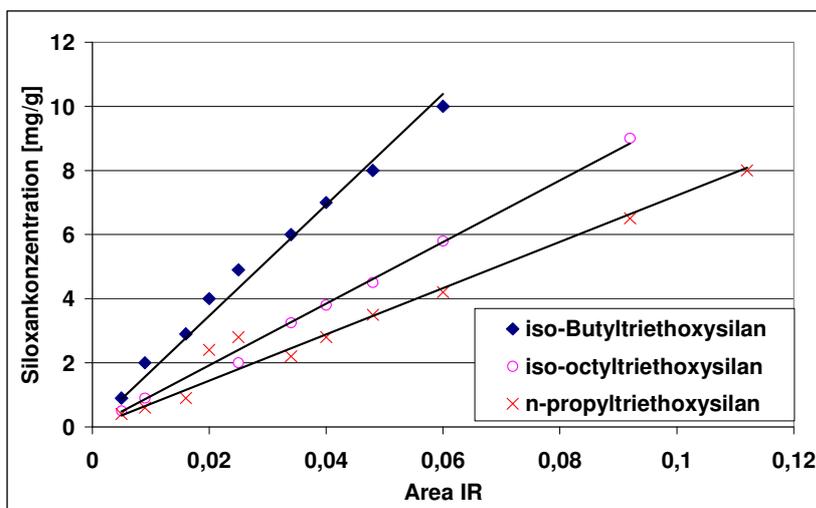
Eine andere Methode zur quantitativen Bestimmung einer chemischen Verbindung ist die Integration der Peakfläche einer charakteristischen Bande (Basis-Linien-Methode). Die Fläche unter diesem Peak ist proportional zur Konzentration des Stoffes (vgl. Abb. 36). Um Einflüsse des Untergrundes zu eliminieren, wählt man als Untergrundlinie eine durch zwei Punkte (Basispunkte) beiderseits des verwendeten Peaks gezogene Gerade (lineare Basislinie). Dabei sollten die beiden Punkte in etwa die gleichen Absorptionswerte haben. Systematische Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Methode für eine Quantifizierung von Silan an zementgebundenen Werkstoffen sehr gut geeignet ist [Gerdes 2002].



**Abb. 36: Bestimmung der Peakfläche nach der Basislinien-Methode; A,B = Basispunkte [nach Gerdes 2002]**

#### 4.4.3 Durchführung der Standardanalytik und Auswertung

Polysiloxane, die durch Hydrolyse und Kondensation der Triethoxysilane entstehen und an einer Festphase sorbiert werden, lassen sich mittels der FT-IR-Spektroskopie quantitativ bestimmen. Die Kalibrationskurve wird nach der bei Gerdes [2002] und Preindl [2004] beschriebenen Methode erstellt und zur Auswertung die Basislinien-Methode verwendet (vgl. Abb. 37).



**Abb. 37: Kalibrationskurve verschiedener Silane für die FT-IR-Spektroskopie [nach: Preindl 2004]**

Zur Bestimmung der Wirkstoffkonzentration wird die  $\text{CH}_2$ -Bande, die für die meisten der kommerziell erhältlichen Hydrophobierungsmittel bei einer Wellenzahl zwischen 2850 und 2965  $\text{cm}^{-1}$  zu finden ist, ausgewählt. Für die Messungen werden 25 mg des getrockneten Betonpulvers mit 1000 mg KBr homogen vermahlen. Aus 250 mg dieses Gemisches wird in einer Presse bei 250 bar unter Vakuum eine durchsichtige Tablette hergestellt. An diesen KBr-Presslingen werden 10 Scans FT-IR-Spektrogramme mit dem „Spektrum One FT-IR-Spektrometer“ von Perkin-Elmer mit einer Auflösung von 4  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen und der Mittelwert der Ergebnisse berechnet.

#### **4.4.4 Bewertung der Methode**

Mit der FT-IR-Spektroskopie lassen sich Quantifizierungen von einigen ppm bis zu einigen Prozenten durchführen. Die relative Standardabweichung für Konzentrationsbestimmungen mit dieser Methode wird als 0,7% angegeben [Gottwald & Wachter 1997]. Allerdings ist die Standardabweichung bei den oben beschriebenen Messungen höher. Die Herstellung der KBr-Presslinge verursacht durch nur bedingt reproduzierbare Schichtdicken einen größeren Fehler. Zudem ist die Extinktion der Bandenmaxima abhängig vom Dispersionsgrad des Probenmaterials. Nach Gerdes [2002] kann man bei der Bestimmung von Hydrophobierungsmitteln in zementgebundenen Werkstoffen mit der FT-IR-Spektroskopie von einer relativen Standardabweichung von 10% ausgehen.

Für die quantitative Auswertung der Messergebnisse wird eine Kalibrationskurve herangezogen, die mit einer Mischung aus Beton und einer definierten Menge des reinen Polysiloxans erstellt wurde. Soll der Polysiloxangehalt an einem anderen zementgebundenen Werkstoff bestimmt werden, so wird eine Blindprobe dieses Werkstoffes gemessen und ggf. werden die Messwerte um den Blindwert korrigiert. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei ca. 5 mg/g.

#### **4.5 Inverse Chromatographie**

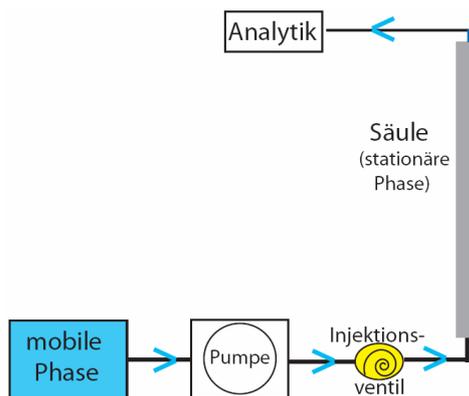
##### **4.5.1 Messprinzip und instrumenteller Aufbau**

Die Inverse Flüssigkeits-Chromatographie (Inverse Liquid Chromatography, ILC) an zementgebundenen Werkstoffen ist ein neuer methodischer Ansatz, um reaktive Transportprozesse von Flüssigkeiten in porösen Festphasen systematisch in einem eindimensionalen Modellsystem unter Wassersättigung zu untersuchen und wurde von Oehmichen et al. [2005], [2006] und [2008] bereits vorgestellt. Die Methode basiert auf der konventionellen Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (High-pressure-Liquid-Chromatography, HPLC).

Bei der herkömmlichen Chromatographie (vg. Abb. 38) wird eine flüssige (mobile) Phase mittels einer Pumpe konstant durch eine Säule transportiert, die mit einer festen (stationären) Phase gefüllt ist. Diese besteht aus einem inerten, meist silikatischen Material und geht keine Wechselwirkungen mit der mobilen Phase ein. Eine flüssige Testsubstanz, die auch aus mehreren Komponenten bestehen kann, wird einmalig in das System injiziert (Dirac-Impuls) und durchströmt zusammen mit der mobilen Phase die stationäre Phase in der Säule. Durch Wechselwirkungen (z.B. Adsorption/Desorption) an den fest/flüssig-Grenzflächen werden die verschiedenen Komponenten der Testsubstanz strukturabhängig mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten transportiert und kommen zu einem für sie jeweils

typischen Zeitpunkt am Säulenende an. Dies wird zur Auftrennung von Substanzen genutzt. Am Säulenende werden sie identifiziert und ggf. quantifiziert [Meyer 2004, Skoog & Leary 1996, Suprynowicz & Jaroniec 1976].

Bei der herkömmlichen Chromatographie stehen also die Auftrennung und Identifizierung der unbekanntenen Komponenten der Testsubstanz im Vordergrund. Zwischen der stationären und mobilen Phase, sowie der Testsubstanz laufen keine chemischen Reaktionen ab. Die Art der Sorptionsprozesse, die zur Auftrennung führen, ist für das Ergebnis nicht von Bedeutung.



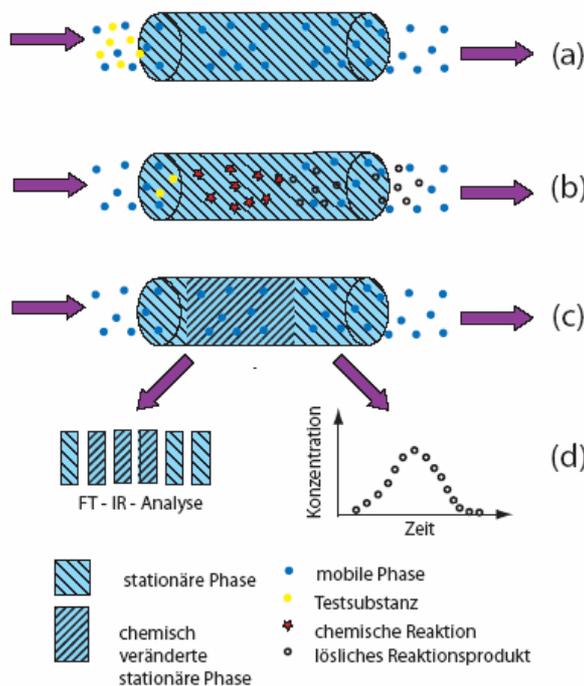
**Abb. 38: Schematische Darstellung des Prinzips der Chromatographie**

Aus einem Reservoir wird kontinuierlich die mobile Phase durch die Säule gepumpt. Über ein Injektionsventil kann zu einem definierten Zeitpunkt eine Testsubstanz injiziert werden. Am Säulenende werden über verschiedene Analysemethoden die Komponenten der Testsubstanzen detektiert.

Bei der Inversen Chromatographie werden Fragestellung und Vorgehensweise ins Gegenteil verkehrt. Im Vordergrund des Interesses stehen nun die chemischen Wechselwirkungen zwischen der stationären Phase und einer einzelnen Testsubstanz. Zudem soll die Auswirkung ihrer jeweiligen Struktur auf diese Wechselwirkung durch systematische Variation aufgeklärt werden.

Dazu wird beim Reaktorversuch der oben beschriebene Versuchsaufbau einer HPLC modifiziert. Die Säule wird mit einem zementgebundenen Feststoff möglichst dicht gefüllt. Um Homogenität und eine große Oberfläche, auf der die Wechselwirkungen stattfinden können, zu gewährleisten, wird die feste Phase auf eine einheitliche Korngröße gemahlen. Bei runden Körnern gleicher Größe ist bei einer idealen Packung ein Raumausfüllungsgrad von 74% zu erwarten. Als mobile Phase (Eluent) wird eine wässrige Phase gewählt, die mit Calciumhydroxid gesättigt ist. Als Testsubstanz wird ein definiertes Volumen einer reaktiven Substanz injiziert (siehe Abb. 39 a). An den Grenzflächen können nun verschiedene Prozesse ablaufen. Zum einen können chemische Reaktionen zwischen Eluenten und Testsubstanz stattfinden (Abb. 39 b). Dabei können lösliche Reaktionsprodukte entstehen, die mit der mobilen Phase aus der Säule heraus transportiert werden. Man erhält zeitabhängige Freisetzungskurven der löslichen Reaktionsprodukte. Zum anderen können Testsubstanz bzw. eventuelle Reaktionsprodukte mit der stationären Phase wechselwirken, also chemisch anbinden oder physikalisch adsorbieren (Abb. 39 b und 39 c). Dies kann über Verteilungskurven der an der Festphase adsorbierten Stoffe (Abb. 39 d) nachgewiesen

werden. Die Freisetzungskurven- und Verteilungskurven geben Aufschluss über Ablauf und Kinetik der Wechselwirkungen und ihren Einfluss auf den Transportprozess. Dieser hängt nicht von physikalischen Prozessen wie dem kapillaren Saugen ab, sondern kann experimentell über eine Pumpe gesteuert werden. Dies erlaubt eine Trennung der sonst vorliegenden Verknüpfung zwischen physikalischem Transportprozess und chemischer Reaktion. Einzelne Einflussgrößen, z.B. die Struktur der festen Phase, die Zusammensetzung der flüssigen Phase, die Temperatur sowie die Transportgeschwindigkeit können systematisch variiert und die Einflüsse auf den Verlauf dieses reaktiven Transportes differenziert betrachtet werden.



**Abb. 39: Prinzip der Inversen Flüssigkeits-Chromatographie (ILC)**

Eine mit einer Festphase befüllte Säule wird mit einer mobilen Phase kontinuierlich durchspült (a). Zu einem definierten Zeitpunkt wird eine Testschubstanz in den Strom injiziert. In der Säule laufen nun chemische Reaktionen ab (b), die sich zum einen über lösliche Reaktionsprodukte, die am Ende der Säule wieder austreten (c), nachweisen lassen, zum anderen über chemische Veränderungen der stationären Phase.

ine Versuchsanlage, welche die Untersuchung dieser Fragestellung ermöglicht, wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Die Säulenkonstruktion stellt beispielsweise eine Neuentwicklung dar, die in Zusammenarbeit mit Technikern der Hochschule für Technik geplant, konstruiert und gebaut wurde. Da in der Säule chemische Reaktionen stattfinden, wird der Versuchsaufbau auch als „Reaktorversuch“ bezeichnet [Gerdes et al. 2005, Oehmichen et al. 2005, Oehmichen et al. 2006, Oehmichen et al. 2008].



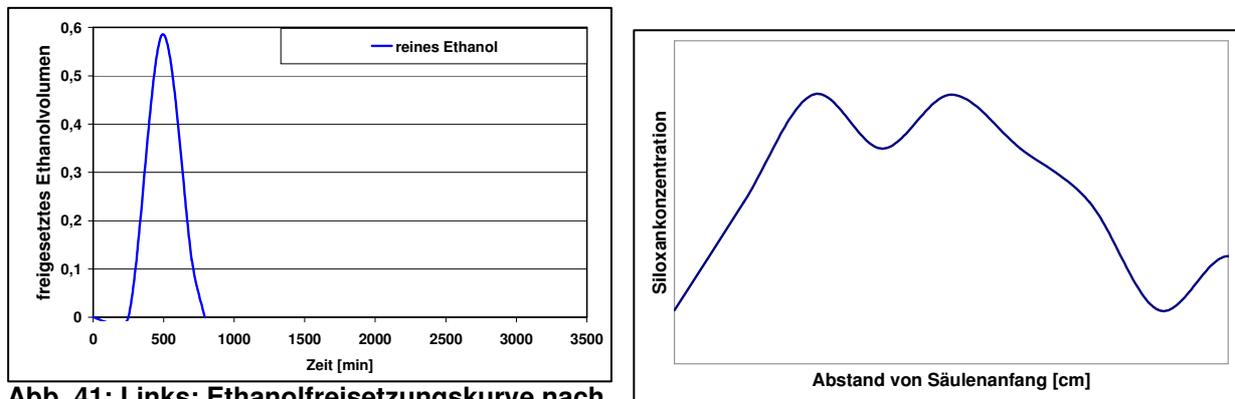
Abb. 40: Foto der Versuchsanlage „Reaktorversuch“

#### 4.5.2 Durchführung der Messung und Auswertung

Die Versuchsanlage ist in Abb. 40 dargestellt. Die Säule (Länge = 50 cm, Innendurchmesser = 0,8 cm) besteht aus einem mit der Festphase gefüllten Teflon® - Schlauch, der zur Stabilisierung mit einem entfernbaren Aluminiummantel umgeben ist. Sie wird zu Versuchsbeginn mit der stationären Phase (Korngröße: 90 – 110  $\mu\text{m}$ ) trocken befüllt, da eine trockene Befüllung für Säulenmaterialien mit einer Korngröße größer 20 $\mu\text{m}$  in der Literatur empfohlen wird [Snyder & Kirkland 1979, Klawiter et al. 1982, Maisch & Grom 1987]. Um eine reproduzierbare dichteste Packung zu erzeugen, wird von Preuß [1999] vorgeschlagen, das trockene Material durch Vibration zu verdichten, was in diesem Fall mit einem Vortex®-Gerät durchgeführt wurde. Die Menge an Festphase, die in die Säulen eingefüllt werden kann, zeigt, dass ein Raumfüllungsgrad von 66 % erreicht wird.

Die Säule wird mit der mobilen Phase über eine HPLC-Pumpe („2150 HPLC pump“ von LKB Bromma) mit konstanter Durchflussgeschwindigkeit  $Q_{\text{Eluent}}$  [mL/min] durchspült. Nach der Befüllung der Säule wird diese Säule 24 h lang mit der mobilen Phase durchspült, um zum einen alle Luftblasen aus dem System zu entfernen, zum anderen, um einen Gleichgewichtszustand in der Säule herzustellen. Eine Verlagerung des Säulenmaterials während des Versuches soll ausgeschlossen sein. Auch die Ausspülung von eventuell vorhandenen löslichen Substanzen im Säulenmaterial soll vor der Injizierung der Testsubstanz beendet sein. Das Injektionsventil fasst 1 mL an Testsubstanz. Die

Testsubstanz wird in einem Einmal-Impuls (Dirac-Impuls) über das Injektionsventil (Volumen = 1 mL) in den Eluentenstrom injiziert.



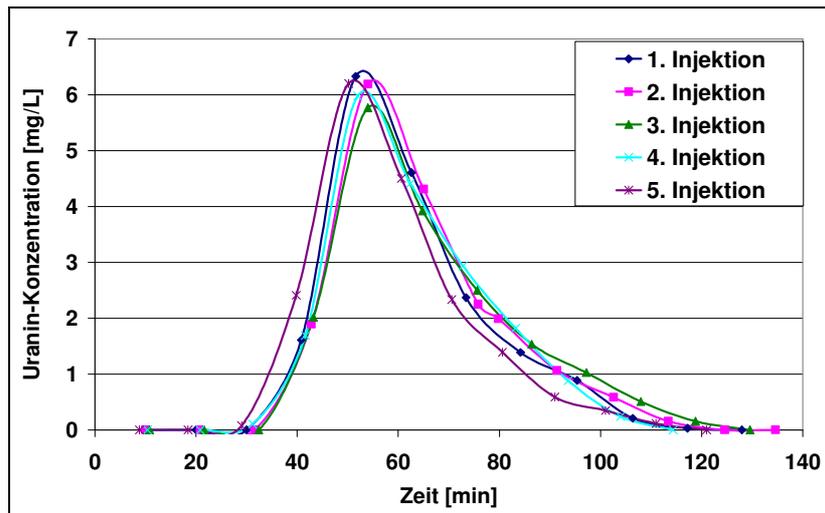
**Abb. 41: Links: Ethanolfreisetzungskurve nach Injektion von reinem Ethanol in Abhängigkeit von der Zeit [min] , Rechts: Beispiel für eine Verteilungskurve von Polysiloxan auf dem Säulenmaterial in Abhängigkeit von der Position auf der Säule**

Das Eluat wird nach Durchgang durch die Säule in einem Fraktionensammler aufgefangen und umgehend mit der UV-VIS-Spektroskopie quantitativ auf wasserlösliche Reaktionsprodukte hin untersucht. Die Konzentrationen der Reaktionsprodukte werden in Diagrammen gegen die Zeit [in Minuten] aufgetragen (vgl. Abb. 41 links). Wenn keine Reaktionsprodukte in der mobilen Phase mehr nachweisbar sind, wird der Versuch beendet. Die Gaschromatographie (HP 5890 A) wurde eingesetzt um zu verifizieren, dass im Eluat kein unreaktiertes Silan vorhanden ist. Wurde solches nachgewiesen, wurde das Experiment abgebrochen und mit einer neuen Säule wiederholt.

Nach Beendigung des Versuches wird der Aluminiummantel entfernt und der gefüllte Teflon<sup>®</sup>-Schlauch in regelmäßige Abschnitte unterteilt. Die Füllung wird aus den einzelnen Abschnitten entnommen und mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie auf die Menge des sorbierten Polysiloxan hin analysiert (vgl. Abb. 41 rechts).

#### 4.5.3 Bewertung der Methode

Um das Experiment zu validieren, wurde Uranin (0,1 g/L), das sich in der Hydrologie als inerte Tracersubstanz bewährt hat [Richter et al. 1998], in eine mit gemahlenem Beton gefüllte Säule injiziert. Als Durchflussgeschwindigkeit des Eluenten (gesättigte Calciumhydroxid-Lösung) wurde dabei  $Q_{\text{Eluent}} = 0,5 \text{ mL/min}$  gewählt. Die Konzentration im Eluat beim Austritt aus der Säule wurde mit der UV-VIS-Spektroskopie ermittelt (Wellenlänge 487 nm). Die Ergebnisse, die mit der vorgestellten Messapparatur für mehrmaliges Injizieren von je 1 mL Uranin in die gleiche Säule erzielt wurden, werden in Abb. 42 dargestellt.



**Abb. 42: Freisetzung des Uranins bei mehrmaliger Injizierung in die gleiche Säule**

Die Durchbruchkurven zeigen, dass das Maximum der Uraninfreisetzung nach 55 Minuten bei der gewählten Durchflussgeschwindigkeit erscheint. Dies entspricht der Totzeit  $t_{\text{tot}}$  des Systems. Als Totzeit wird die Retentionszeit bezeichnet, die die mobile Phase benötigt, um das chromatographische System von Injektion bis Detektion zu durchlaufen. Man erhält sie durch Injektion und Detektion einer Substanz, die mit der Säule keine chromatographischen Wechselwirkungen eingeht, aber durch die Poren der stationären Phase fließt. Bei hier nicht dargestellten Versuchen mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0,05 mL/min beträgt die Totzeit entsprechend 550 Minuten. Das durchflossene Totvolumen  $V_{\text{tot}}$  (Volumen der Säule, Volumen der Zuflussschläuche etc.) beträgt also 27,5 mL nach:

$$V_{\text{tot}} = Q_{\text{Eluent}} \cdot t_{\text{tot}} \quad (34)$$

Die Kurven sind symmetrisch mit einem leichten „Tailing“, d.h. der Frontanstieg des Peaks ist steiler als der Peakabfall. Dies kann mit dem Phänomen der Axialdiffusion in der Säule erklärt werden. Die Kurven verändern ihre Form und Lage auch nach mehrmaligem Injizieren des Uranins in die gleiche Säule nicht signifikant (1. bis 5. Injektion). Dies zeigt, dass während der gesamten Versuchsdauer keine signifikanten Veränderungen am Versuchsaufbau stattfanden. Im Rahmen der statistischen Schwankungen (+/- 10%) ergeben sich bei unterschiedlichen Säulen, die jeweils in gleicher Weise präpariert wurden, vergleichbare Durchbruchkurven. Der Durchfluss einer inerten Flüssigkeit durch die Säule und die resultierenden Durchbruchkurven sind also reproduzierbar. Eine Bilanzierung der Menge des injizierten und detektierten Uranins zeigt, dass das Uranin die Säule vollständig wieder verlässt. Werden unterschiedliche Uraninkonzentrationen injiziert, verändert sich die

Retentionszeit, also die Zeit zwischen Injizierung und Peakmaximum, nicht. Die Durchflussgeschwindigkeit des Uranins ist also unabhängig von seiner Konzentration.

Die Validierung mit Uranin zeigt zum einen, dass es als inerter Tracer auch bei zementgebundenen Werkstoffen einsetzbar ist. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Versuche reproduzierbar und wiederholbar sind, so dass der entwickelte Versuchsaufbau für die nachfolgenden Untersuchungen des reaktiven Transportes in einem Modellsystem genutzt werden kann.

## **4.6 Neutronenradiographie**

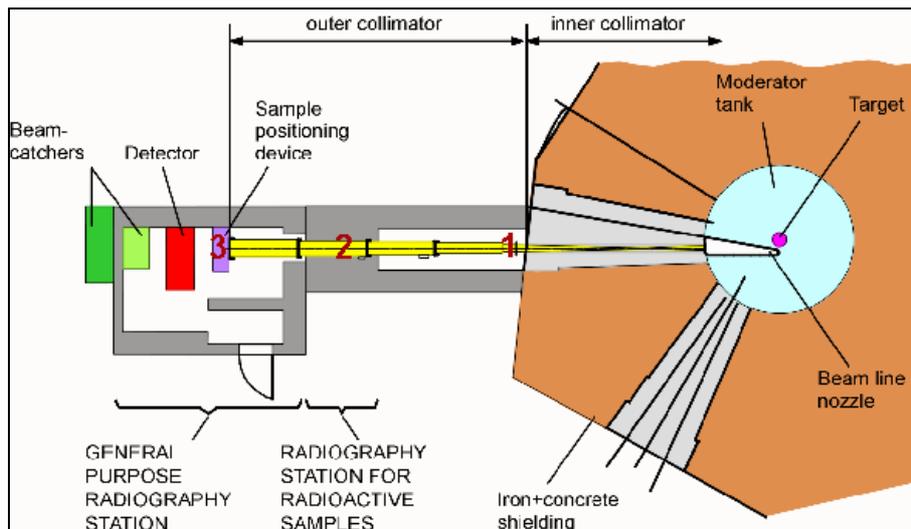
### **4.6.1 Vorbemerkungen**

Wittmann et al. [2001] und Cnudde et al. 2008 konnte zeigen, dass die Neutronenradiographie eine wirksame Methode ist, um das Eindringen von Feuchtigkeit in zementgebundene Werkstoffe dynamisch zu verfolgen. Gerdes [2002] konnte zeigen, dass auch der Transport von siliciumorganischen Verbindungen in porösen Werkstoffen charakterisiert werden kann.

### **4.6.2 Messprinzip und instrumenteller Aufbau**

Bei der Neutronenradiographie werden Proben einem Neutronenstrahl (25 MeV) ausgesetzt. Durch die spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem Probenmaterial und den Neutronen wird der Strahl nach einem exponentiellen Gesetz geschwächt. Stoffe aus schweren Elementen werden von den Neutronen gut durchdrungen. Für leichte Elemente dagegen - insbesondere für Wasserstoff - besteht die hohe Wahrscheinlichkeit einer Wechselwirkung (Absorption oder Streuung der Neutronen an den Kernen der leichten Elemente). Es entstehen Transmissionsbilder, welche die wasserstoffhaltigen Bereiche einer Probe besonders gut sichtbar werden lassen, da die Intensität des Strahls in diesem Bereich stark geschwächt wird.

Zementgebundene Werkstoffe schwächen einen Neutronenstrahl, da sie Wasserstoffatome enthalten. Diese spezifische Schwächung ist jedoch viel geringer als diejenige von Wasser oder siliciumorganischen Verbindungen, da diese aufgrund ihres hohen Wasserstoffanteils einen großen Schwächungskoeffizienten haben. Aus diesem Grund kann der Transport von Wasser und siliciumorganischen Verbindungen im zementgebundenen Werkstoff detektiert und quantifiziert werden.



**Abb. 43: Schematische Darstellung der Messeinrichtung für Neutronenradiographie [aus: Lehmann et al. 2003]**

Die Analysen wurden an der Neutronenradiographie-Anlage NEURA am Paul Scherrer Institut (PSI, Schweiz) durchgeführt. Der Aufbau der Anlage ist in Abb. 43 schematisch gezeigt. Die benötigten Neutronen werden in der Spallations-Neutronenquelle SINQ freigesetzt. Wolframstäbe (Target) werden mit hochenergetischen Protonen (aus einem Beschleunigungsring) beschossen (Spallation). Bei kernphysikalischen Prozessen (Adsorption oder Streuung der Neutronen an den Kernen der leichten Elemente) werden dann Neutronen freigesetzt. Zur Abbremsung werden die schnellen Neutronen in einen Moderator aus Schwerwasser (D<sub>2</sub>O) und anschließend zum Experiment geleitet. Sie haben dort eine Energie von 25 meV (thermische Neutronen). Ein System von Kollimatoren, Filtern und Blenden erzeugt am Messort einen parallelen Strahl thermischer Neutronen mit einem Durchmesser von ca. 40 cm. Die Probe wird auf einem Probentisch zwischen Außenkollimator und Detektor positioniert. Der Detektor ermittelt die Intensität des Neutronenstrahls nach Durchgang durch die Probe. Dabei treffen die transmittierten Neutronen auf einen silberaktivierten Zinksulfidzintillator (6LiF + ZnS(Ag)), in dem gemäß der Gleichung.



die Neutronen adsorbiert und Photonen freigesetzt werden. Die Photonen werden über einen Spiegel in eine auf -120°C gekühlte CCD-Kamera geleitet, deren Bilder die Grundlage der Auswertung bilden. Aus Gründen der Strahlensicherheit ist die Anlage hinter einer Betonabschirmung untergebracht und durch ein spezielles Zutrittssystem gesichert. Die Bedienung der Anlage erfolgt ferngesteuert.

### 4.6.3 Durchführung der Standardmessung und Auswertung

Die zu untersuchenden Proben werden auf den Probentisch zwischen dem Außenkollimator und dem Detektor aufgebaut und mit den Neutronen bestrahlt (vgl. Abb. 44). Das Signal aus dem Detektor wird bezüglich der Neutronenintensität ausgewertet. Durch die Injektion des Silans S tritt gegenüber dem Referenzzustand R eine zusätzliche Abschwächung der Neutronenintensität I durch die eingebrachten Wasserstoffatome H ein.

Zur Auswertung lassen sich unter der Annahme von exponentieller Abschwächung der Neutronenintensität in der Säule im Referenzzustand  $I_R$  und nach der Silan-Injektion  $I_S$  folgende Beziehungen aufstellen (d - Dicke des durchstrahlten Objekts [cm],  $\Sigma$  - Schwächungskoeffizient [ $\text{cm}^{-1}$ ]):

Referenztransmission:

$$I_R = I_o e^{-\Sigma_R d} \quad (35)$$

Silantransmission:

$$I_S = I_o e^{-\Sigma_S d} = I_o e^{-(\Sigma_R d + \Sigma_H d_H)} \quad (36)$$

Die Silantransmission wird durch die Referenztransmission dividiert:

$$\frac{I_S}{I_R} = \frac{e^{-\Sigma_R d} e^{-\Sigma_H d_H}}{e^{-\Sigma_R d}} = e^{-\Sigma_H d_H} \quad (37)$$

Nach Division von Silantransmission  $I_S$  durch Referenztransmission  $I_R$  und anschließender Logarithmierung ergibt sich die Nettoabschwächung  $\Sigma_H d_H$ , im Wesentlichen hervorgerufen durch die Wasserstoffkonzentration:

$$-\ln\left(\frac{I_S}{I_R}\right) = \Sigma_H d_H \quad (38)$$

Aus diesem Ausdruck wird der Massenschwächungskoeffizient der in der Säule befindlichen Matrix berechnet. Da im Laufe des Versuches räumliche, wie zeitliche Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Säuleninhaltes (stationäre Phase, mobile Phase, Testsubstanz) zu erwarten sind, ändert sich auch der Massenschwächungskoeffizient. Die räumliche und zeitliche Veränderung dieses Wertes ermöglicht also Aussagen über die kinetischen Abläufe in der Säule.

#### 4.6.4 Bewertung der Methode

Die räumliche Auflösung, die bei der optischen Abbildung der untersuchten Probe erreicht wird, liegt bei 0,03 mm. Nach Nemeč et al. [1998] können siliciumorganische Verbindungen in einer Ziegelstein-Matrix bis zu einem Gehalt von 0,5 Gew.-% nachgewiesen werden.

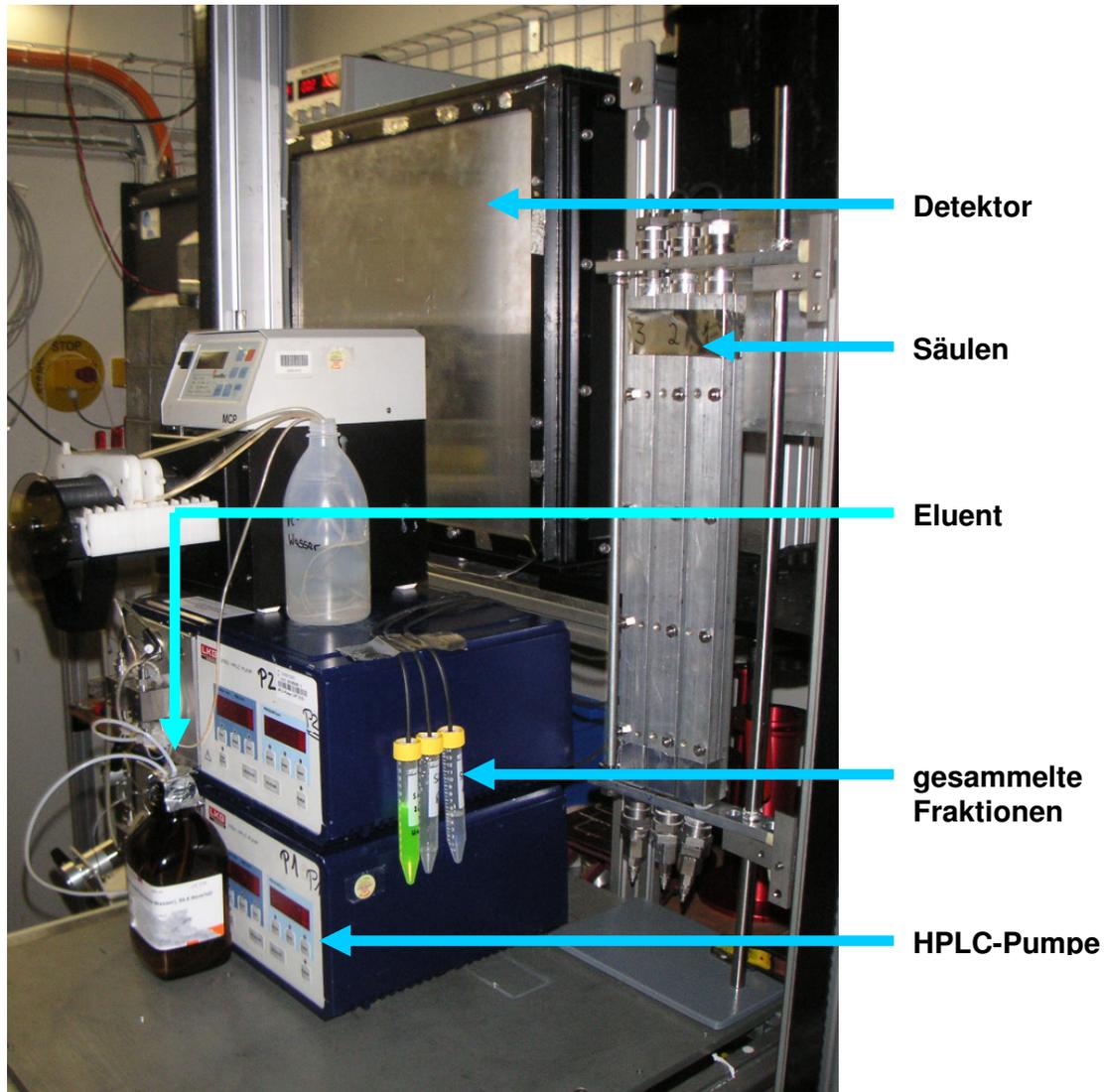


Abb. 44: Kopplung der Versuchsanlage „Inverse Chromatographie“ mit der Neutronenradiographie

## 5 Versuche und Ergebnisse

### 5.1 Vorbemerkungen

Um die Reaktionsabläufe beim Kontakt von Silanen mit der Oberfläche eines zementgebundenen Werkstoffes zu verstehen, werden zum einen Batchversuche, zum anderen Reaktorversuche nach dem Prinzip der Inversen Chromatographie durchgeführt.

Die Batchversuche geben einen Überblick über das reaktive Verhalten der verschiedenen Silane in Lösung ohne und in Gegenwart unterschiedlicher Werkstoffe. Durch die Bestimmung chemischer oder physikalischer Eigenschaften konnten die zeitabhängigen Veränderungen bei der Silanreaktion charakterisiert werden. Zum einen wird die Kinetik der Hydrolysereaktion untersucht und Reaktionskonstanten werden bestimmt. Dies erfolgt über die zeitabhängige Quantifizierung des freigesetzten Ethanol mittels der UV-VIS-Spektroskopie. Zweitens wird die Veränderung der Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung im Laufe der Silanreaktion mittels eines Blasentensiometers im Rührversuch analysiert. Diese Versuche zur Kinetik der Hydrolyse und dem zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung in der wässrigen Phase werden einander gegenübergestellt und zeitlich verglichen. Drittens wird in Batchversuchen die Sorption von Polysiloxan an den Werkstoffen mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie quantifiziert.

Bei den Reaktorversuchen wird ein Modellsystem geschaffen, in dem der reaktive Transport von Silan in einer mit Werkstoff befüllten Säule unter kontrollierten Bedingungen (Transportgeschwindigkeit, Zusammensetzung der Komponenten, Temperatur, etc.) stattfindet. Die Quantifizierung der Ethanolfreisetzung und des sorbierten Polysiloxans erfolgt wie schon in den Batchversuchen über die UV-VIS-Spektroskopie und die FT-IR-Spektroskopie. Zusätzlich wird die Neutronenradiographie zur in-situ-Beobachtung der Transportvorgänge eingesetzt.

Die für diese Arbeit durchgeführten Versuche unterscheiden sich von den in der Literatur beschriebenen Batch- und Säulenversuchen in wesentlichen Punkten, so dass sich die Standard-Auswertungen nicht anwenden lassen. Es finden keine reinen Sorptionsprozesse statt, da gleichzeitig chemische Reaktionen ablaufen. Die Zusammensetzung der flüssigen Phase (Art und Konzentration der Spezies) wird sich also stetig verändern, bis ein Endzustand erreicht ist. Einen Überblick über die Vielzahl der möglichen Zwischen-/Endprodukte gibt Abb. 27. Da diese Dynamik analytisch schwer zu fassen ist, werden im Wesentlichen die Endprodukte Ethanol und Polysiloxan betrachtet. Die qualitative und quantitative Bestimmung der anderen Reaktionsprodukte sowie ihre Strukturaufklärung in der Lösung und an der Festphase (nach Sorption) sind zurzeit nicht möglich, so dass sich z.B. Verteilungskoeffizienten nicht bestimmen lassen. Auch die Reaktorversuche können nicht mit

den in der Literatur vorgestellten Methoden zur Auswertung von Säulenversuchen ausgewertet werden. Das Anfangsvolumen  $V_0$  an Silan wandelt sich in chemischen Reaktionen in Polysiloxan und Ethanol um, so dass die bestimmten Konzentrationen der Endprodukte nicht mit einer Anfangskonzentration in Relation gesetzt werden können, wie dies üblicherweise bei der Auswertung von Säulenversuchen erfolgt.

Die Silanreaktionen können durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden (vgl. Kapitel 2.2.3.3.5). Einige dieser Faktoren wurden in den oben skizzierten Untersuchungen systematisch variiert, um ihren jeweiligen Einfluss auf den Reaktionsverlauf festzustellen. Dabei erfolgte eine Orientierung an praxisrelevanten Fragestellungen. 1. Es werden verschiedene Silane im präventiven Oberflächenschutz verwendet. In den meisten Fällen handelt es sich um Triethoxysilane mit unterschiedlich langen Alkylresten. 2. Je nach Applikationsmethode können unterschiedliche Mengen an Silan in den Werkstoff eindringen, so dass insgesamt Konzentrationsunterschiede zwischen verschiedenen Applikationsarten und auch im Profil des Werkstoffes auftreten können. 3. Zementgebundene Werkstoffe sind heterogene Kompositwerkstoffe. Sie können je nach Herkunft der Ausgangsstoffe, Zugabe von Hilfsstoffen, Alter, Anteil an  $\text{CaCO}_3$  an der Festphase, Hydratationsgrad, Alterung etc. eine stark unterschiedliche Zusammensetzung haben und damit im chemisch bedingten Werkstoffverhalten deutlich variieren. Beton wird als realer Werkstoff, der in der Praxis eingesetzt wird, in den Versuchen als Ausgangspunkt gewählt und das Verhalten seiner Einzelkomponenten mit demjenigen des Kompositwerkstoffes verglichen. 4. Der pH-Wert beträgt in jungem Beton aufgrund des hohen Calciumhydroxidanteils 12,5 - 13,0. Deshalb werden die meisten Versuche bei diesem pH-Wert in gesättigter Calciumhydroxidlösung durchgeführt. Durch den Prozess der Carbonatisierung sinkt der pH-Wert im Beton jedoch bis auf ca. 8,5. Um einen Vergleich mit Literaturangaben zur Reaktion von Alkoxysilanen zu ermöglichen, wurden z.T. auch wässrige Lösungen mit pH-Wert 4 und 7 in die Untersuchungen einbezogen. Bei den Versuchen wird stets im Wasserüberschuss gearbeitet.

## 5.2 Batchversuche

### 5.2.1 Kinetik der Ethanol-Freisetzung (Hydrolyse)

#### 5.2.1.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Kinetik der Hydrolysereaktion wurde mit Hilfe von Batchversuchen untersucht. Dabei wurde die Geschwindigkeit der Ethanolfreisetzung als Maß für die Hydrolysegeschwindigkeit genutzt. Dabei wurde der Einfluss der Silanstruktur, der Ausgangskonzentration bzw. einer Festphasenbeigabe untersucht. Folgende Komponenten wurden in einer PET-Flasche vermischt:

- 100 mL einer wässrigen Phase mit einem definierten pH-Wert
- 0,03 mol/L bzw. 0,0085 mol/L des jeweiligen Silans
- ggf. 10 g einer gemahlenden festen Phase.

Die Anfangskonzentration  $c_0$  an Silan wird zum Zeitpunkt  $t = 0$  in die PET-Flasche mit der wässrigen Phase gegeben. Die Flasche wird auf einem Schütteltisch mit einer Frequenz von  $80 \text{ min}^{-1}$  geschüttelt. In regelmäßigen Abständen wird eine Probe aus der Mischung entnommen, bei Bedarf durch einen kleinen Spritzenfilter (Porengröße  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ) von Feststoffen gereinigt und der Ethanolgehalt quantitativ mit der UV-VIS-Spektroskopie gemessen (vgl. Kapitel 4.1). Sobald keine Veränderung im Ethanolgehalt der Lösung mehr festgestellt werden konnte (Zeithorizont: 60 Minuten bis 11 Tagen), wurde der Versuch abgeschlossen. Die maximal zugegebene Silankonzentration leitete sich aus messtechnischen Überlegungen ab. Bei einer Menge von 0,003 mol Silan in 100 mL wässriger Lösung werden bei vollständiger Hydrolyse 5200 ppm Ethanol frei. Durch die UV-VIS-Spektroskopie wird der Konzentrationsbereich 0 – 6000 ppm Ethanol abgedeckt. Die verschiedenen eingesetzten Silane werden gemäß Tabelle 10 abgekürzt.

**Tabelle 10: Abkürzungen für die verwendeten Silane**

<b>Name des Silan</b>	<b>Abkürzung</b>
Propyltriethoxysilan	PS
iso-Butyltriethoxysilan	iBS
n-Pentyltriethoxysilan	nPnS
n-Hexyltriethoxysilan	nHS
iso-Octyltriethoxysilan	iOS
n-Octyltriethoxysilan	nOS
Phenyltriethoxysilan	PhS

Folgende Einflussfaktoren werden betrachtet:

#### 1. Einfluss der **Länge des Alkylrestes**

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$
- Festphase: keine
- pH –Wert: 12,8
- Silane: PS, iBS, nPnS, nHS, iOS, nOS

#### 2. Einfluss der **Ausgangskonzentration**

- Ausgangskonzentration:  $c_1 = 0,03 \text{ mol/L}$ ,  $c_2 = 0,0085 \text{ mol/L}$
- Festphase: keine
- pH –Wert: 12,8
- Silane: iBS, nHS, iOS

#### 3. Einfluss verschiedener **Festphasen**

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$
- Festphasen: Beton, CEM I, Tobermorit, CSH-Gel, Quarzitischer Zuschlag
- pH-Wert: 12,8
- Silane: PS, iBS, nPnS, nHS, iOS, nOS

#### 4. Einfluss des **pH-Wertes**

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$
- Festphasen: Bei den pH-Werten 12,8 und 8,5 wurde zusätzlich der Einfluss des Carbonatgehaltes einer Festphase geprüft
- pH-Wert: 12,8; 8,5; 7; 4
- Silane: iBS, iOS

#### 5.2.1.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Die Ethanol freisetzung bei Triethoxysilanen mit verschiedenen langen Alkylresten wurde zeitabhängig bei einem pH-Wert von 12,8 mit Wasserüberschuss untersucht. Die Ausgangskonzentration des Silans in der wässrigen Lösung beträgt in jedem Versuch  $0,03 \text{ mol/L}$ . Nach vollständiger Hydrolyse würden sich also theoretisch  $5200 \text{ ppm}$  Ethanol in der Lösung befinden. Die gemessene Ethanolkonzentration wird als Anteil  $c_{\text{rel}}$  [in %] von diesem theoretischen Wert angegeben. In der Abb. 45 ist die Zunahme der relativen Ethanolkonzentration  $c_{\text{rel}}$  in Abhängigkeit von der Zeit (in Minuten) aufgetragen. Die Versuchsdauer wurde in allen Fällen so gewählt, dass eine Stagnation der Ethanol freisetzung sicher festgestellt werden konnte.

Die Konzentration an gemessenem Ethanol nimmt bei allen Versuchen kontinuierlich zu. In allen Versuchen wird eine Ethanolausbeute von 100% erreicht. Die Ethanolfreisetzung entspricht also stets dem theoretisch ermittelten Wert bei vollständiger Hydrolyse des jeweiligen Silans. Die zur vollständigen Ethanolfreisetzung benötigte Zeit variiert dagegen stark, von 50 min beim Propyltriethoxysilan bis 8 Tagen beim iso-Octyltriethoxysilan.

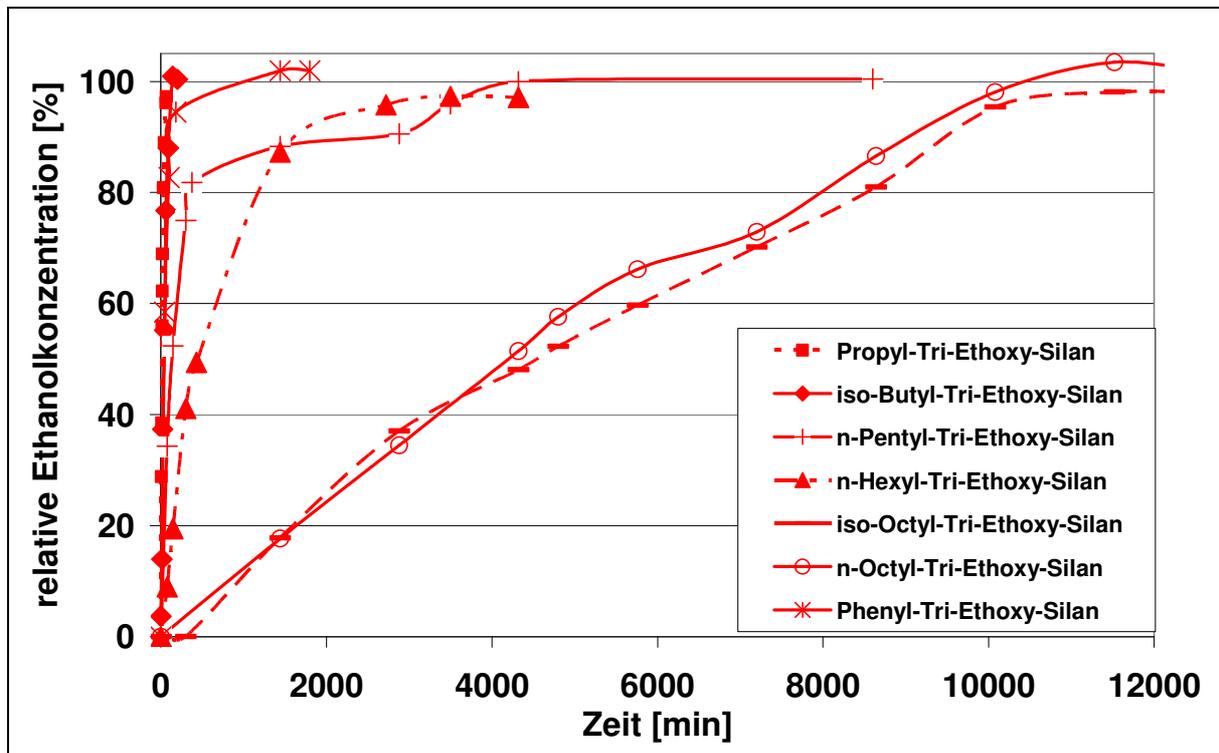


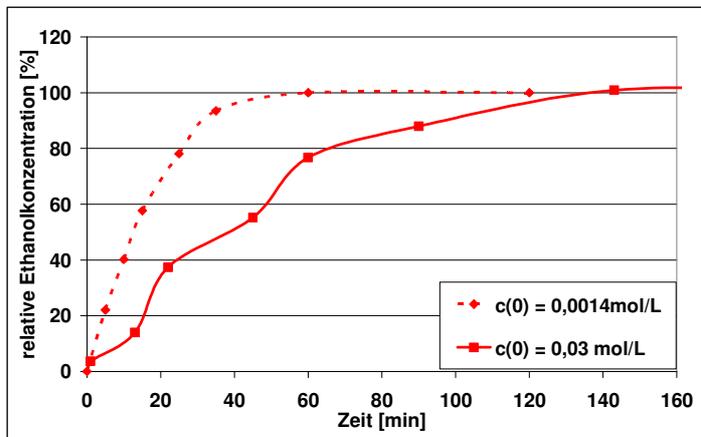
Abb. 45: Zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei verschiedenen Tri-Ethoxy-Silanen (pH 12,8; ohne Festphase,  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$ )

### 5.2.1.3 Einfluss der Ausgangskonzentration

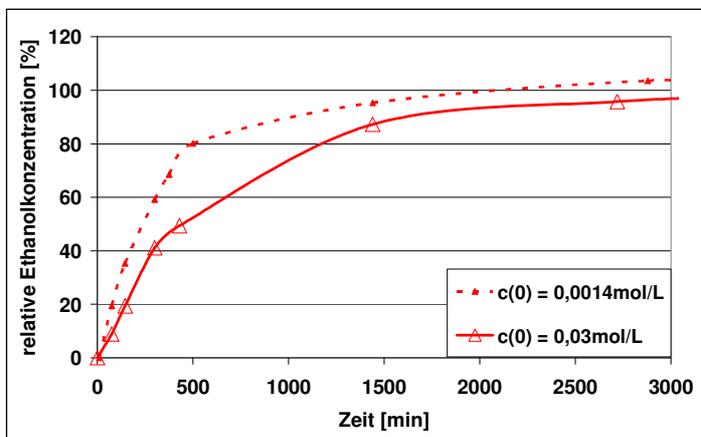
Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen wurde bei drei Silanen (iso-Butyltriethoxysilan, n-Hexyltriethoxysilan, iso-Octyltriethoxysilan) ohne Feststoffbeigabe bei pH 12,8 gemessen. Es wurden die Ausgangskonzentrationen  $0,03 \text{ mol/L}$  und  $0,0014 \text{ mol/L}$  gewählt. Die Ergebnisse sind in den Abb. 46 - 48 dargestellt.

Die Ausbeute an freigesetztem Ethanol im Vergleich zu dem theoretisch ermittelten Wert bei vollständiger Hydrolyse beträgt auch in diesen Versuchen 100%. Der Zeitraum, den die Ethanolfreisetzung andauert ist jedoch bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen unterschiedlich. Je niedriger die Ausgangskonzentration bei einem Silan ist, desto früher ist die Ethanolfreisetzung vollständig und damit beendet. Der Zeitraum, in dem die

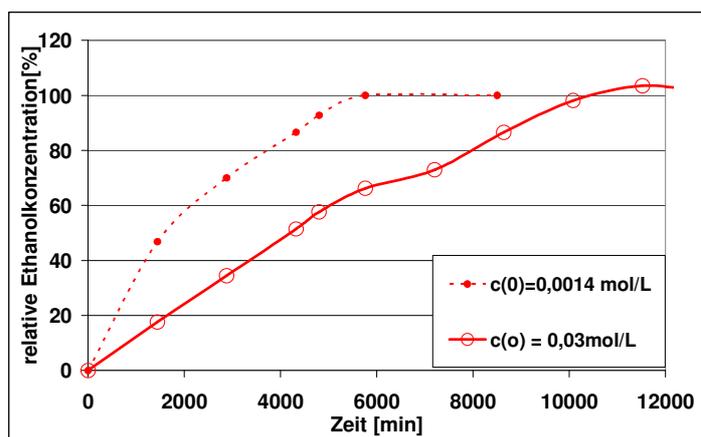
Ethanolfreisetzung stattfindet, ist bei gleicher Ausgangskonzentration größer, je länger der Alkylrest des Silans ist (siehe oben Abb. 46 - 48).



**Abb. 46: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei iso-Butyltriethoxysilan**



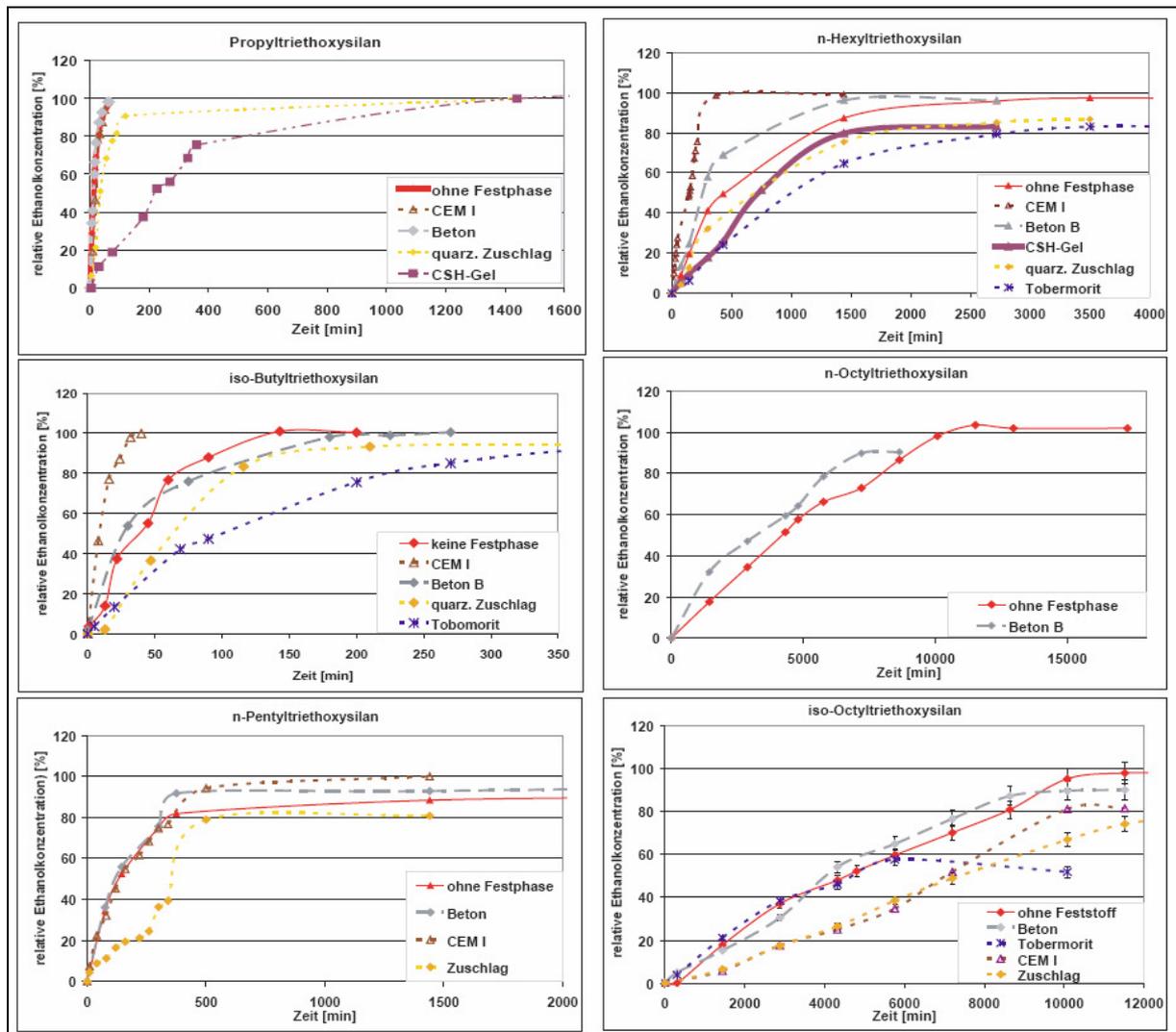
**Abb. 47: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei n-Hexyltriethoxysilan**



**Abb. 48: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei iso-Octyltriethoxysilan**

#### 5.2.1.4 Einfluss von Festphasen

Der Einfluss von Festphasen, die sich in Zusammensetzung und Reaktivität unterscheiden, (Beton, CEM I, Tobermorit, CSH-Gel, Quarzitischer Zuschlag) auf die Geschwindigkeit der Ethanolfreisetzung (pH-Wert = 12,8;  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$ ) bei verschiedenen Silanen wurde ebenfalls charakterisiert. In Abb. 49 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.



**Abb. 49: Einfluss verschiedener Feststoffe auf die Ethanolfreisetzung für verschiedene Silane (pH-Wert = 12,8;  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$ )**

Bei allen Silanen ist eine Beeinflussung der Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeit durch die Beigabe verschiedener Festphasen zu erkennen. Die Einflüsse lassen sich in zwei Gruppen teilen:

Die Festphasen quarzitischer Zuschlag, Tobermorit und CSH-Gel verzögern die Ethanolfreisetzung im Vergleich zu dem System ohne Festphase. Die Ausbeute an Ethanol wird bei Zugabe dieser Festphasen mit steigender Alkylrestlänge geringer und sinkt bis auf 60% des theoretisch möglichen Wertes. Weiteres Ethanol wird nicht freigesetzt, der Wert stagniert.

Die Festphase CEM I beschleunigen die Ethanolfreisetzung im Vergleich zu dem System ohne Festphase. Beim Beton ist keine eindeutige Tendenz auszumachen. Die Ethanolausbeute beträgt in beiden Fällen 100%.

### 5.2.1.5 Einfluss des pH-Wertes

Es wurden ein kurz- und ein langkettiges Triethoxysilan (iso-Butyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan) bei je vier verschiedenen pH-Werten (4; 7; 8,5; 10; 12,8) der wässrigen Lösung untersucht, um festzustellen, wie der pH-Wert die Reaktion beeinflusst und ob dieser Einfluss bei kurz- und langkettigen Silanen unterschiedlich ist. Der pH-Wert der wässrigen Lösung wurde, wie in Kapitel 3.2 erläutert, durch Pufferlösungen eingestellt. In Abb. 50 wird der Einfluss des pH-Wertes der wässrigen Lösung auf die Ethanol freisetzung von iso-Butyltriethoxysilan dargestellt.

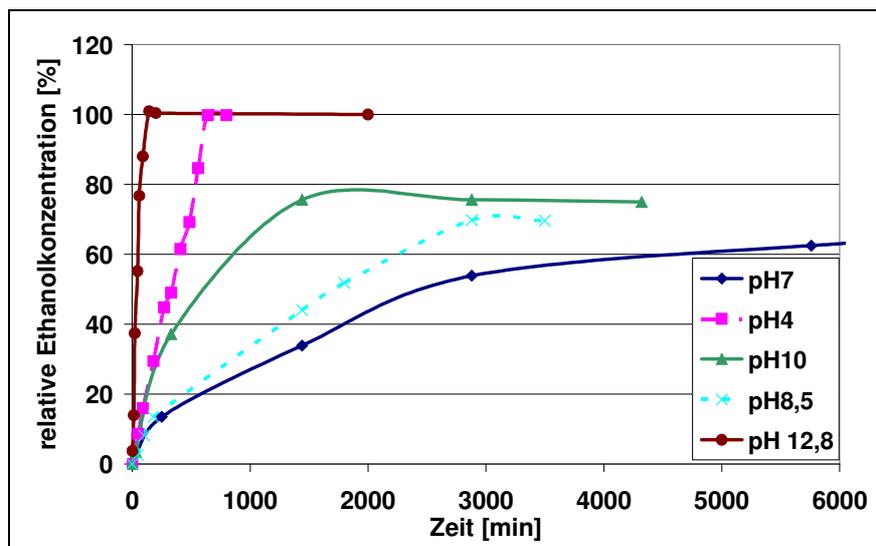


Abb. 50: Einfluss des pH-Wertes auf die Ethanol freisetzung bei iso-Butyltriethoxysilan

Bei den Versuchen mit iso-Butyltriethoxysilan zeigte sich, dass ein niedriger pH-Wert eine Herabsetzung der Geschwindigkeiten der Ethanol freisetzung und mit Ausnahme von pH 4 auch der Ausbeuten an Ethanol zur Folge hat. Geschwindigkeiten und Ausbeuten sind bei den verschiedenen pH-Werten sehr unterschiedlich:

Je näher der pH-Wert bei 7 liegt, desto langsamer und unvollständiger ist die Ethanol freisetzung. Am schnellsten ist die Reaktion bei den pH-Werten 12 und 4, die mit dem vollständigen Umsatz (100% Ethanol ausbeute) endet.

In Abb. 51 wird der Einfluss des pH-Wertes auf die Ethanol freisetzung von iso-Octyltriethoxysilan dargestellt. Auch beim iso-Octyltriethoxysilan ist der Einfluss des pH-Wertes auf Geschwindigkeit und Vollständigkeit der Ethanol freisetzung deutlich. Je mehr sich der pH-Wert vom pH-Wert 7 entfernt, desto schneller und vollständiger ist die Reaktion. Die Herabsetzung der Ethanol-Ausbeute bei pH 8,5 ist stärker als beim iso-Butyltriethoxysilan. Bei pH 4 beträgt die Ausbeute 80%.

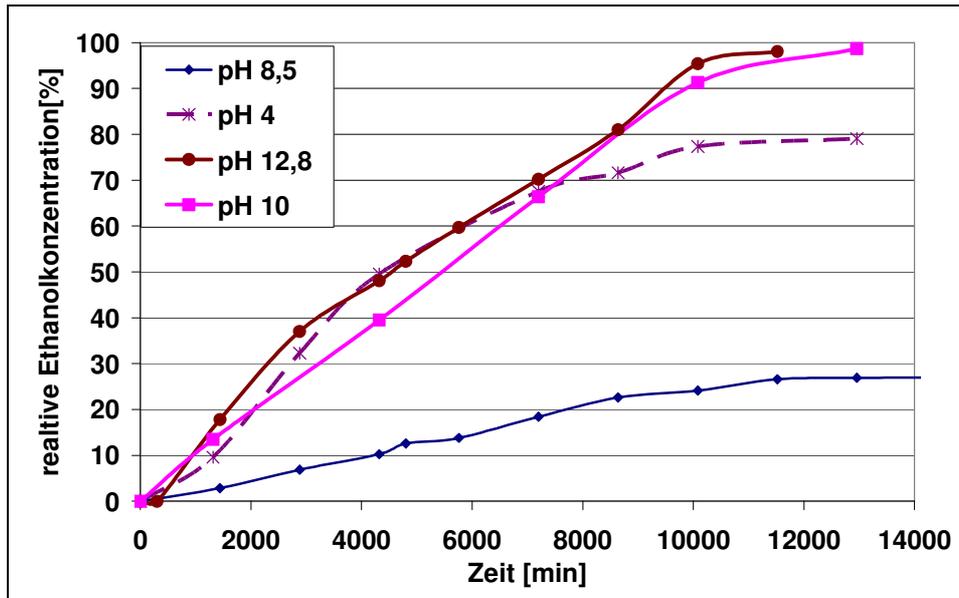


Abb. 51: Einfluss des pH-Wertes auf die Ethanolfreisetzung bei iso-Octyltriethoxysilan

## 5.2.2 Veränderung der Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung

### 5.2.2.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die zu untersuchende Silanlösung bzw. das Silanlösung/Festphasen-Gemisch wurde in ein Becherglas gegeben, das auf einer Magnetrührer-Platte steht. Die Kapillare des Blasen tensiometers ragt in die Lösung hinein (Abb. 52).

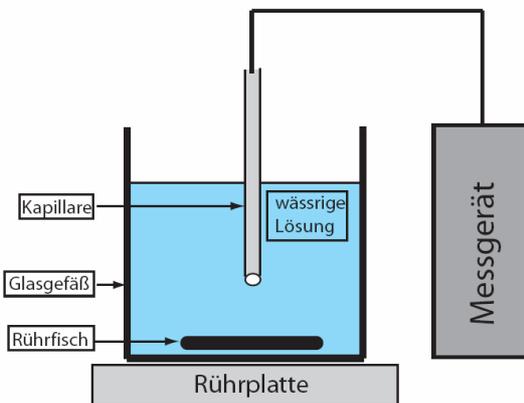


Abb. 52: Aufbau der Grenzflächenspannungsversuche mit dem Messgerät sita online

Bei jedem Versuch wurde in einem Becherglas eine Mischung aus folgenden Komponenten hergestellt:

- 100 mL wässrige Phase mit definiertem pH-Wert
- Alkyltriethoxysilan
- ggf. 10 g Festphase.

Im Rahmen von Voruntersuchungen wurden die Werte für die Grenzflächenspannung für wässrige  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen und für Lösungen mit unterschiedlichen Ethanolgehalten

bestimmt. Für alle verwendeten wässrigen Lösungen wurde bei Raumtemperatur eine Grenzflächenspannung von 72 mN/m bestimmt. Die ermittelten Werte aus den Versuchen mit verschiedenen Ethanolgehalten werden in Kapitel 5.2.2.3 dargestellt.

Folgende Einflussfaktoren wurden untersucht:

#### 1. Einfluss **Länge des Alkylrestes**

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,008 \text{ mol/L}$
- Festphase: keine
- pH-Wert: 12,8
- Silane: PS, iBS, nPnS, nHS, iOS, nOS, PhS

#### 2. Einfluss der **Ausgangskonzentration** des Silans

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,0008 \text{ mol/L} - 0,02 \text{ mol/L}$
- Festphase: keine
- pH-Wert: 12,8
- Silan: iBS

#### 3. Einfluss verschiedener **Festphasen**

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,008 \text{ mol/L} = 1,75 \text{ mg/mL}$
- pH-Wert: 12,8
- Festphasen: Tobermorit, quarzitischer Zuschlag, Beton, CEM I
- Silan: iBS

#### 4. Einfluss des **pH-Wertes**

- Ausgangskonzentration:  $c_0 = 0,008 \text{ mol/L}$
- Festphasen: keine
- pH-Werte: 12,8; 10; 8,5; 7; 4
- Silan: iBS

Der Zeitpunkt der Silanbeigabe (bzw. Ethanolbeigabe) wird als  $t = 0$  definiert. In regelmäßigen zeitlichen Abständen wurde die Messung gestoppt und fünf Sekunden mit 200 U/min gerührt. Die geräteeigene Software Sita online speichert die Versuchsdaten automatisch und registriert auch die aktuelle Temperatur, Uhrzeit und das Datum. Diese Daten können ausgelesen und mit Microsoft Excel ausgewertet werden. In der Regel wurde im online-Modus mit einer Blasenlebensdauer von 5 s gemessen. Nur wenn geklärt werden sollte, ob diese Blasenlebensdauer den statischen Meßmethoden vergleichbare Messwerte ergibt, wurde im auto-Modus gearbeitet (vgl. Kapitel 4.2). Die Versuche wurden durchgeführt, bis sich ein zeitlich konstanter Wert für die Grenzflächenspannung einstellte.

Die meisten Versuche wurden mit iso-Butyltriethoxysilan durchgeführt, da Propyltriethoxysilan sehr schnell reagiert und die Verwendung von höherkettigen Silanen das

Messgerät beschädigen könnte. Es ist bei Silanen mit langen Alkylketten eine sehr aufwendige Reinigung mit Hexan notwendig, um an der Kapillare adsorbierte siliciumorganische Verbindungen zu entfernen, die die Messung erheblich stören (vgl. Kapitel 4.2.3). Wie oben erläutert, sollte die Mischung in regelmäßigen Zeitabständen intensiv durchmischt werden. Dieser Schritt erfordert manuelles Eingreifen und ließ sich nicht vollständig automatisieren. Schon bei den gewählten Konzentrationen ergaben sich teilweise Versuchsdauern von über 24 Stunden, so dass eine noch längere Versuchsdauer unangebracht schien.

### 5.2.2.2 Beispielhafte Darstellung eines Kurvenverlaufes

Die gemessene Grenzflächenspannung  $\sigma$  wird gegen die Zeit  $t$  aufgetragen. Die resultierende  $\sigma/t$ -Kurven bei den Versuchen mit Triethoxysilanen in wässriger Lösung ähneln sich in wesentlichen Punkten. Zur besseren Beschreibbarkeit der Versuchsergebnisse wird dieser typische Kurvenverlauf in Abb. 53 schematisch dargestellt.

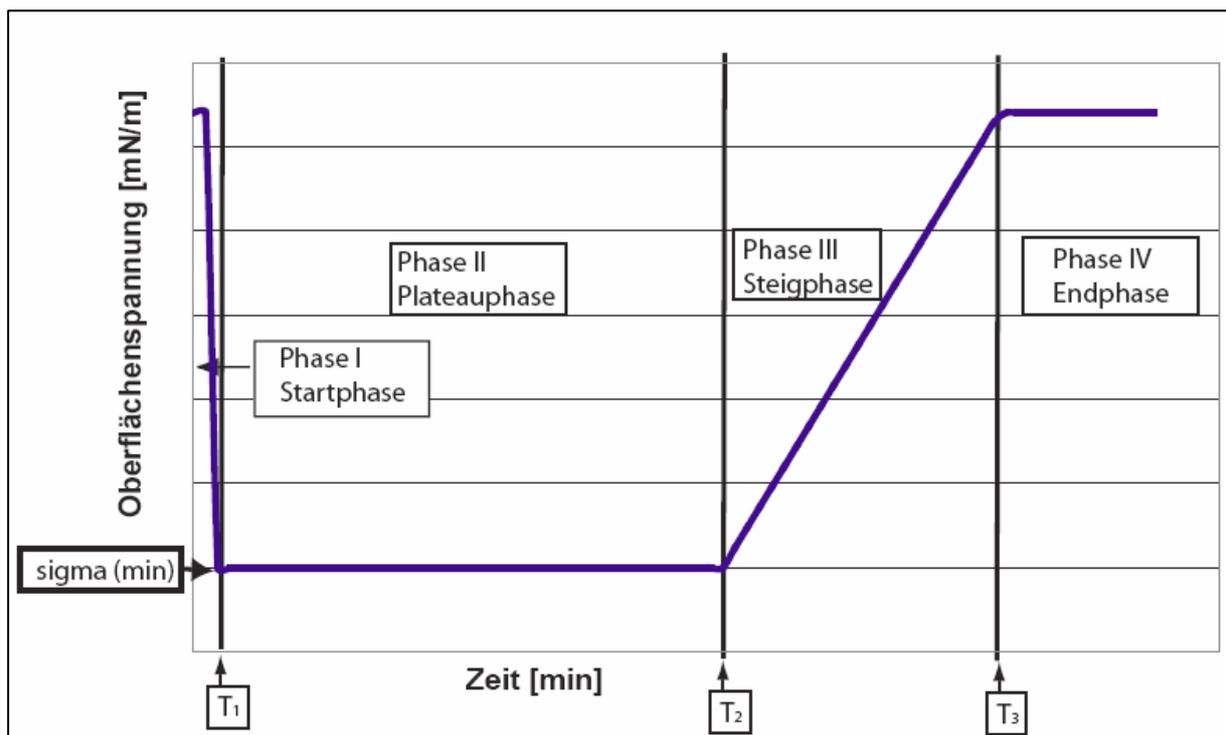
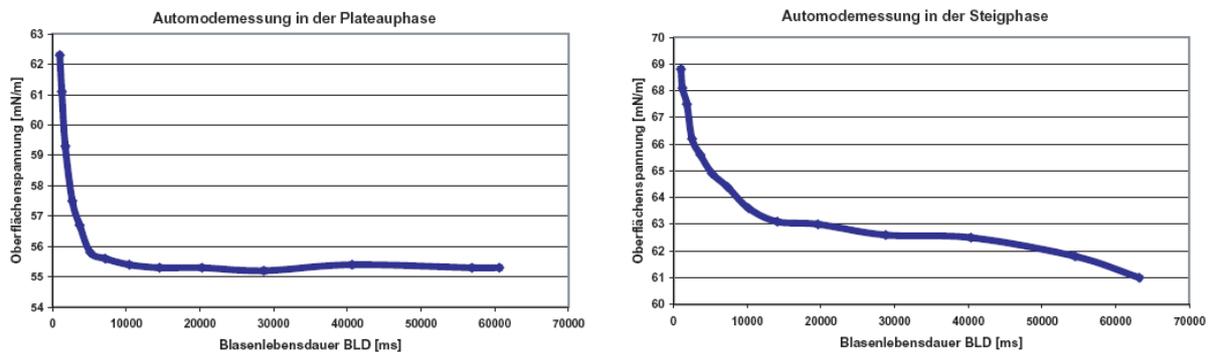


Abb. 53: Schematische Darstellung des prinzipiellen Kurvenverlaufes der  $\sigma/t$ -Kurven

Nach Zugabe des Silans in die wässrige Lösung sinkt der Wert für die Grenzflächenspannung in einer kurzen Startphase ( $0 < t < T_1$ ) von dem für wässrige Lösungen typischen Wert um 72 mN/m auf ein silanabhängiges  $\sigma(\min)$  ab (Phase I).

Es folgt die Phase II (Plateauphase), in der die Grenzflächenspannung eine längere Zeit ( $T_1 < t < T_2$ ) bei dem Minimalwert  $\sigma(\min)$  verbleibt. Auto-Mode-Messungen (vgl. Kapitel 4.3.4) der Grenzflächenspannung während der Phase II zeigen, dass sich bei steigenden Blasenlebensdauern von größer als fünf Sekunden keine Reduktion des gemessenen Grenzflächenspannung ergibt (Abb. 54 links). Es liegt also ein Gleichgewichtszustand an der Blase bei einer Blasenlebensdauer von 5 s vor. Somit sind die Messwerte, die während der Phase II gemessen wurden, den mit einer statischen Methode gemessenen Resultaten vergleichbar.



**Abb. 54: Ergebnis der Auto-Modus-Messung in der Phase II (links) und Phase III (rechts) des iso-Butyltriethoxysilan (pH 12,8; keine Festphase;  $c_0 = 0,02$  mol/L)**

Es schließt sich die Phase III (Steigphase) an, in der die Grenzflächenspannung des Systems wieder auf den Ausgangswert (72 mN/m) zurückkehrt ( $T_2 < t < T_3$ ).  $T_2$  repräsentiert den Zeitpunkt, an dem die  $\sigma/t$ -Kurve nach der Phase II wieder beginnt zu steigen. Der Zeitpunkt, an dem die Grenzflächenspannung des Systems 72 mN/m – also der Wert einer wässrigen Lösung - erreicht, wird als  $T_3$  definiert. Die Phase III ist in Abb. 53 idealisiert dargestellt. Deshalb wird die Steigung  $m$  als Steigung der Tangente definiert, die an den Kurvenverlauf zwischen  $T_2$  und  $T_3$  angelegt wird. Auto-Modus-Messungen in der Steigphase zeigen, dass der gemessene Grenzflächenspannungswert mit der Steigung der Blasenlebensdauer sinkt (Abb. 54 rechts). Es liegt also kein Gleichgewichtszustand an der Gasblase vor. In der Endphase wird wieder ein zeitlich konstanter Wert (ca. 72 mN/m) gemessen.

### 5.2.2.3 Einfluss des Ethanolgehaltes

Eine Ethanol-Wasser-Mischung hat eine geringere Grenzflächenspannung als reines Wasser [Wohlfarth & Wohlfarth 1990]. Um den Einfluss des bei der Hydrolyse freigesetzten Ethanols auf die Grenzflächenspannung zu charakterisieren, wurde die Ethanol-Konzentration in 100 mL gesättigter Calciumhydroxidlösung schrittweise von 0 – 1,36 mol/L erhöht und die

Grenzflächenspannung  $\sigma$  gemessen. 1,36 mol/L entspricht einer 100 % Ausbeute bei der Zugabe von ca. 0,5 mol/L Propyltriethoxysilan, was den verwendeten Konzentrationsbereich aber bei weitem übertrifft. Die Ergebnisse sind in Abb. 55 dargestellt.

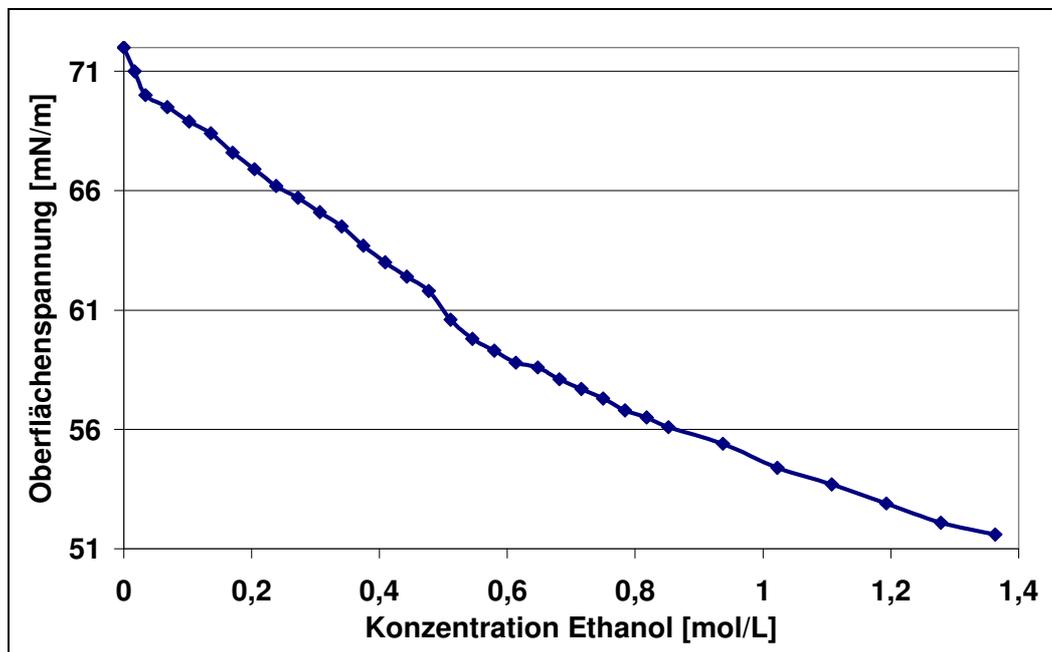


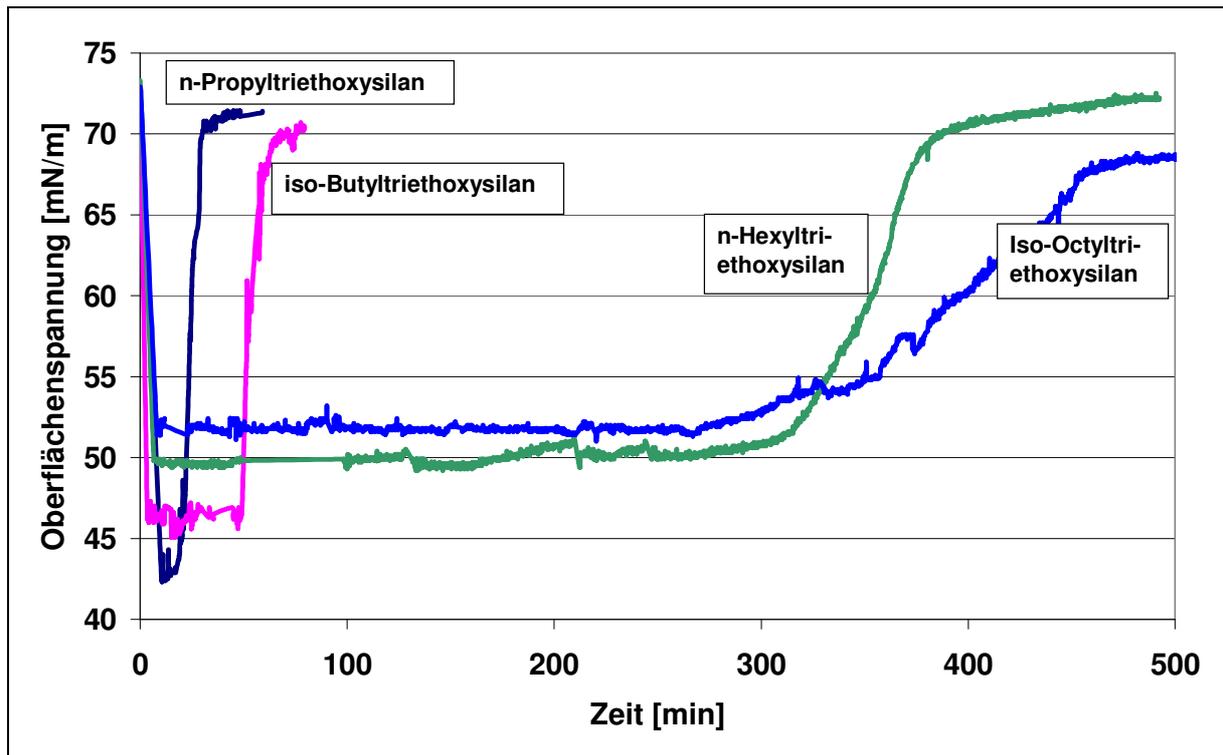
Abb. 55: Einfluss der Ethanolkonzentration auf die Grenzflächenspannung einer gesättigten Calciumhydroxidlösung

Der Einfluss einer steigenden Ethanolkonzentration auf die Grenzflächenspannung einer wässrigen Lösung wird in diesen Experimenten bestätigt. Mit steigender Ethanolkonzentration nimmt der für die Grenzflächenspannung bestimmte Wert ab. Um zu prüfen, ob die Verdunstung des Ethanols einen signifikanten Einfluss auf die Grenzflächenspannung hat, wird ein Becherglas mit einer Ethanol-Wasser-Mischung (1 mol/L) für 24 Stunden ohne Abdeckung bei Raumtemperatur stehen gelassen (regelmäßiges Umrühren durch Magnetrührer alle 10 Minuten). Der gemessene Wert für die Grenzflächenspannung erniedrigt sich nicht signifikant.

Die tatsächlich bei den durchgeführten Versuchen mit 0,008 mol/L Silan freiwerdenden Ethanolkonzentrationen liegen bei 0,024 mol/L. Damit wäre eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch den Ethanoleinfluss um ca. 1 – 2 mN/m auf ca. 70 - 71 mN/m zu erwarten.

#### 5.2.2.4 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen wurden Triethoxysilane mit verschiedenen langen Alkylresten in einer wässrigen Lösung (pH-Wert = 12,8; keine Festphase;  $c_0 = 0,008$  mol/L) untersucht. In Abb. 56 werden die  $\sigma/t$ -Kurven für verschiedene Silane gegenübergestellt.



**Abb. 56: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung bei Triethoxysilanen mit verschieden langen Alkylresten**

Die in Abb. 56 dargestellten Kurven für die verschiedenen Silane unterscheiden sich in mehreren Charakteristika. In der Phase I erfolgt das Absinken des Grenzflächenspannungswertes der Lösung bei Silanen mit kurzer Alkylkette schneller als bei Silanen mit langen Alkylresten.  $T_1$  ist also umso größer, je länger der Alkylrest ist. Der Minimalwert in der Phase II  $\sigma(\min)$  ist typisch für das jeweilige Silan. Je länger der Alkylrest ist, desto größer ist  $\sigma(\min)$ . Bei den verschiedenen Silanen gibt es deutliche Unterschiede für die Werte  $T_2$  und  $T_3$ , also die Zeitpunkte, an denen die Kurve wieder beginnt zu steigen und an dem sie die Endphase (IV) erreicht (vgl. Abb. 56). Je länger der Alkylrest ist, desto größer sind die Werte für  $T_2$  und  $T_3$ , d.h. die Phase II dauert umso länger, je länger der Alkylrest ist.

### 5.2.2.5 Einfluss der Ausgangskonzentration

Der Einfluss unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen  $c_0$  des Silans wurde untersucht. Die Kurvenverläufe für verschiedene Konzentrationen an iso-Butyltriethoxysilan (pH 12,8; ohne Festphase) werden in Abb. 57 ( $c_0 > 0,002 \text{ mol/L}$ ) und Abb. 58 ( $c_0 < 0,002 \text{ mol/L}$ ) dargestellt. Die Kurvenverläufe entsprechen dem in Kapitel 5.2.2.2 beschriebenen Kurvenverlauf. Die Werte für  $T_1$  und  $\sigma(\min)$ , sowie die Steigung  $m$  der Phase III verändern sich nicht signifikant mit der zunehmenden Ausgangskonzentration.

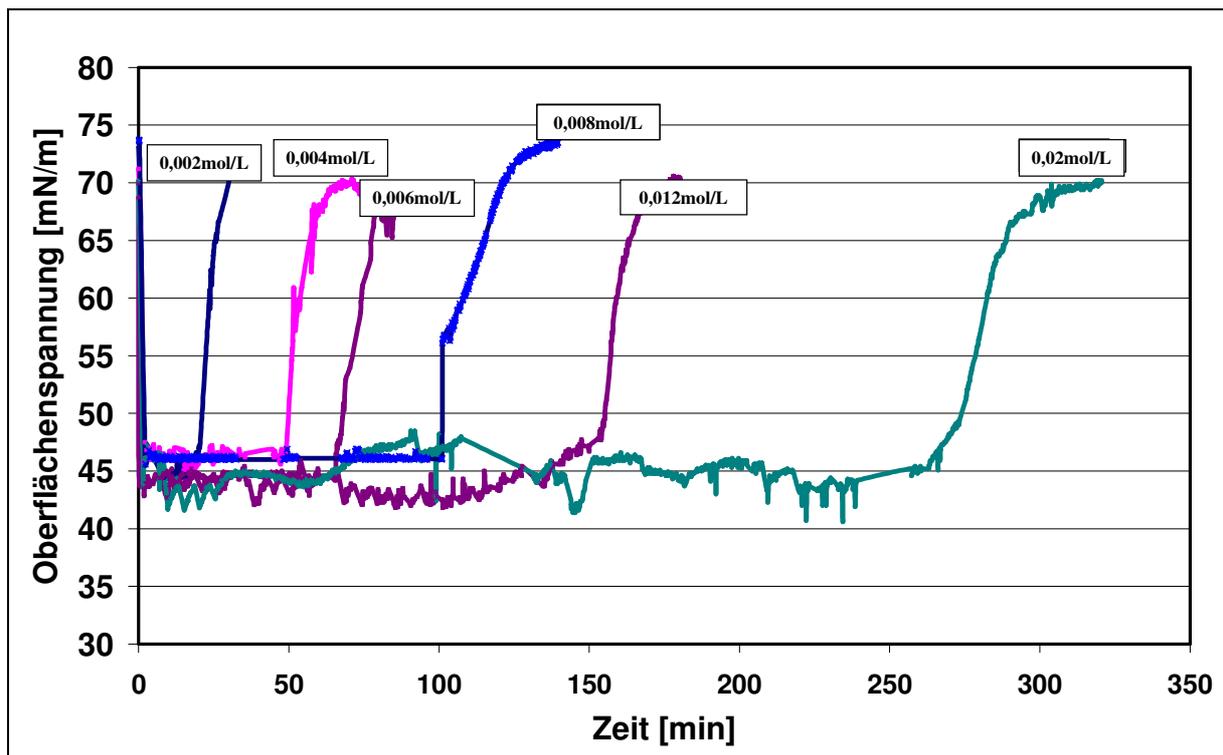


Abb. 57: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung von iso-Butyltriethoxysilan bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen für  $c_0 > 0,002 \text{ mol/L}$

Wird eine kritische Konzentration  $c_{\text{krit}}$  von ca.  $0,0015 \text{ mol/L}$  bei iBS unterschritten, ergeben sich Kurven, wie in Abb. 58 dargestellt.

Die  $\sigma/t$ -Kurven für  $c_0 = 0,0008 \text{ mol/L}$  und  $c_0 = 0,0012 \text{ mol/L}$  entsprechen nicht dem in Kapitel 5.2.2.2. erläuterten Verlauf. Bei der Ausgangskonzentration von  $c_0 = 0,0016 \text{ mol/L}$  ist die Phase II gerade noch erkennbar. Sinkt die Ausgangskonzentration weiter, wird die Grenzflächenspannung durch Silanzugabe zwar auch erniedrigt, die  $\sigma/t$ -Kurve fängt jedoch schon wieder an zu steigen, noch bevor  $\sigma(\text{min})$  erreicht wurde. Es bildet sich keine Phase II aus. Die Steigung  $m$  ist kleiner als bei den  $\sigma/t$ -Kurven für die Lösung mit höherer Konzentration an iso-Butyltriethoxysilan.

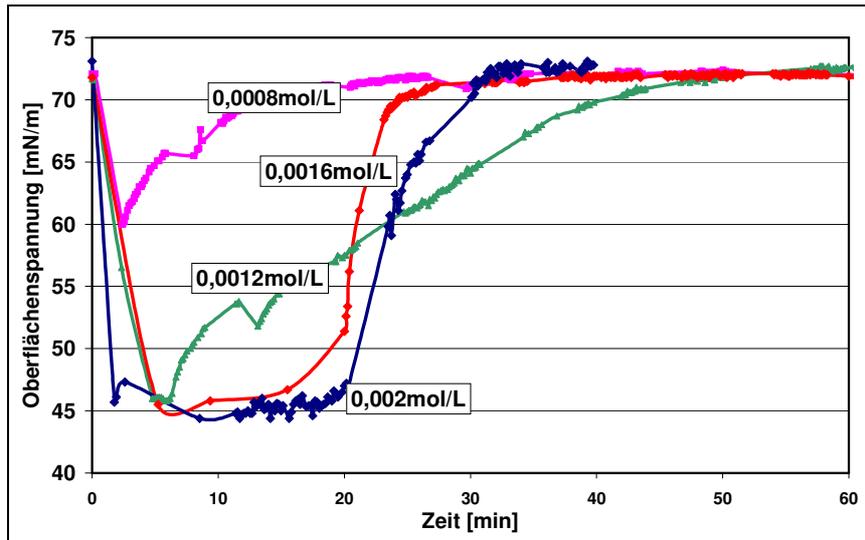


Abb. 58: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung von iso-Butyltriethoxysilan bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen für  $c_0 < 0,002 \text{ mol/L}$

### 5.2.2.6 Einfluss von Festphasen

Die Zugabe von Feststoff in das System hat ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der  $\sigma/t$ -Kurve. Dieser Zusammenhang wurde exemplarisch am iso-Butyltriethoxysilan bei einer Konzentration von  $0,008 \text{ mol/L}$  (pH 12,8) unter Beigabe von verschiedenen Feststoffen untersucht. Auf eine intensive Durchmischung wurde besonders geachtet, um die Sedimentation der Festphasen möglichst zu verhindern. Durch die Beigabe von Festphasen wird die  $\sigma/t$ -Kurve im Vergleich zum System ohne Festphase verändert. Abb. 59 zeigt die Ergebnisse.

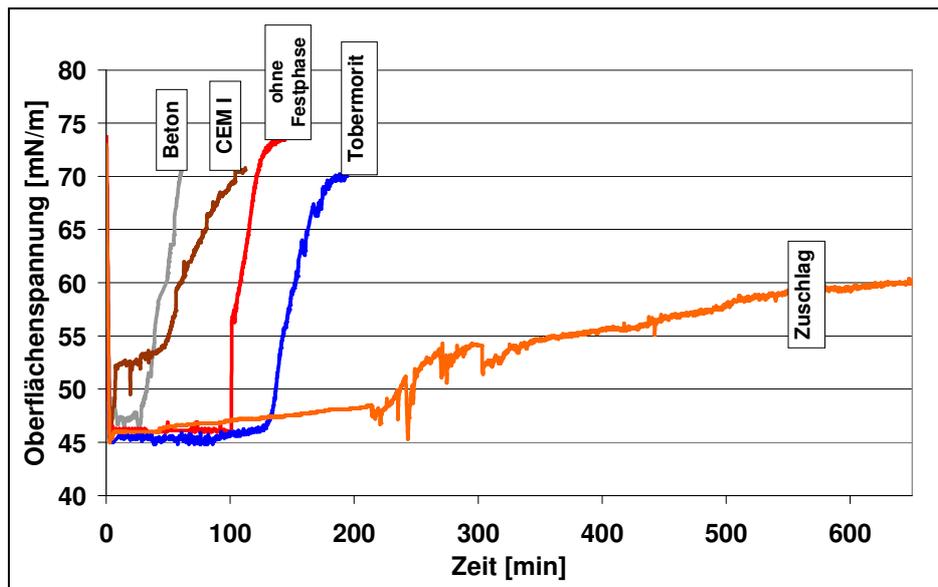
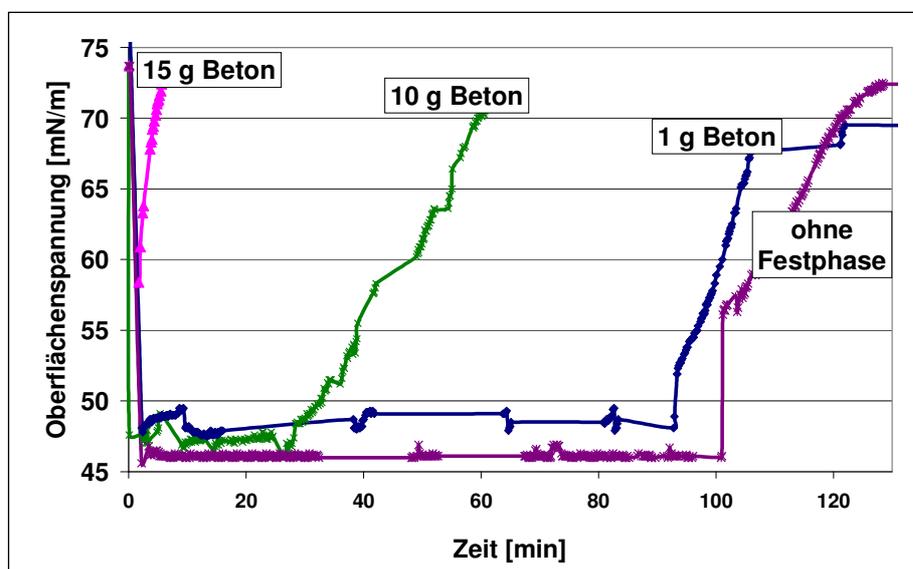


Abb. 59: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung einer iso-Butyltriethoxysilan/Wasser-Mischung bei Zugabe von verschiedenen Feststoffen (pH = 12,8,  $c_0 = 0,008 \text{ mol/L}$ )

Die verschiedenen Festphasen beeinflussen den Verlauf der  $\sigma/t$ -Kurve unterschiedlich. Dabei kann man - ähnlich wie schon bei den Kinetikversuchen in Kapitel 6.1.1.4 - zwei Gruppen unterscheiden: eine Gruppe (Tobermorit, quarzitischer Zuschlag) verzögert die Prozesse, eine andere (CEM I, Beton) beschleunigt sie.

Die  $\sigma/t$ -Kurven bei Anwesenheit von Tobermorit bilden eine Phase II mit dem für iso-Butyltriethoxysilan charakteristischen  $\sigma(\text{min})$ -Wert aus. T2 und T3 sind größer als bei den Versuchen ohne Festphase. Die Steigung m hingegen wird nicht verändert. Wird der Versuch mit quarzitischem Zuschlag durchgeführt, erhöht sich ebenfalls der Wert für T2. Die Steigung m ist sehr klein. Die Zeit, die benötigt wird, um auf den Ursprungswert von 72 mN/m zurückzukehren (T3), ist bei Zugabe von quarzitischem Zuschlag dementsprechend viel länger. Durch die Zugabe von CEM I wird der Grenzflächenspannungswert nach Zugabe des Silans zwar auch erniedrigt, erreicht aber nicht den für iso-Butyltriethoxysilan charakteristischen  $\sigma(\text{min})$ -Wert. Die  $\sigma/t$ -Kurve steigt direkt wieder an, ohne eine Phase II ausgebildet zu haben. Insgesamt ist die Form der Kurve für CEM I mit den  $\sigma/t$ -Kurven bei  $c_0 < c_{\text{krit}}$  in Kapitel 5.2.2.5 zu vergleichen. Bei höheren Ausgangskonzentrationen hat die  $\sigma/t$ -Kurve trotz Zugabe von CEM I den in Kapitel 5.1.2.2. beschriebenen typischen Verlauf. Die Werte für T2 und T3 sind in diesen Fällen kleiner als diejenigen Werte, die in Abwesenheit der Festphase gemessen wurde (Beschleunigung der Reaktion). Bei der Zugabe von Beton verkürzt sich die Phase II im Vergleich zu den Versuchen ohne Festphase. Die Kurve kehrt also früher auf den Ursprungswert von 72 mN/m zurück als bei der  $\sigma/t$ -Kurve ohne Festphase, der Prozess wird also beschleunigt.

Auch die Menge des beigegebenen Feststoffes beeinflusst den Verlauf der  $\sigma/t$ -Kurve, wie für die Zugabe von Beton gezeigt werden konnte (Abb. 60). Wird eine immer größere Menge an Beton zugefügt, wird T2 immer weiter erniedrigt. Ist die Menge an Beton groß genug, bildet sich keine Plateauphase mehr aus.



**Abb. 60:** Einfluss der Menge an zugegebenem Beton zum System gesättigte CH-Lösung/iso-Butyltriethoxysilan ( $c_0 = 0,008 \text{ mol/L}$ )

### 5.2.2.7 Einfluss des pH-Wertes

Auch der Einfluss des pH-Wertes der wässrigen Lösung auf die  $\sigma/t$ -Kurve wurde untersucht. Dafür wurden 0,008 mol/L iso-Butyltriethoxysilan ohne Zugabe einer Festphase bei verschiedenen pH-Werten der wässrigen Lösung gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 61 dargestellt. Beim pH-Wert 4 ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu beobachten, wie bei pH 12,8. Liegt der pH-Wert dagegen im Bereich 7 bis 10, weicht die Form der  $\sigma/t$ -Kurve von dem in Kapitel 5.1.2.2. beschriebenen Verlauf ab: Es bildet sich keine typische Phase II aus. Die Kurve beginnt nach dem Absinken sofort wieder langsam anzusteigen. Die Werte für die Steigung  $m$  sind nicht mit derjenigen, die in den Versuchen bei pH 12,8 für iso-Butyltriethoxysilan ermittelt wurde (Kapitel 5.1.2.3), vergleichbar, sondern deutlich kleiner und es entstehen in der Phase III zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung. Dabei ist im zweiten Abschnitt die Steigung kleiner als im ersten. Daher sind auch die Werte für T3 größer als bei pH 12,8.

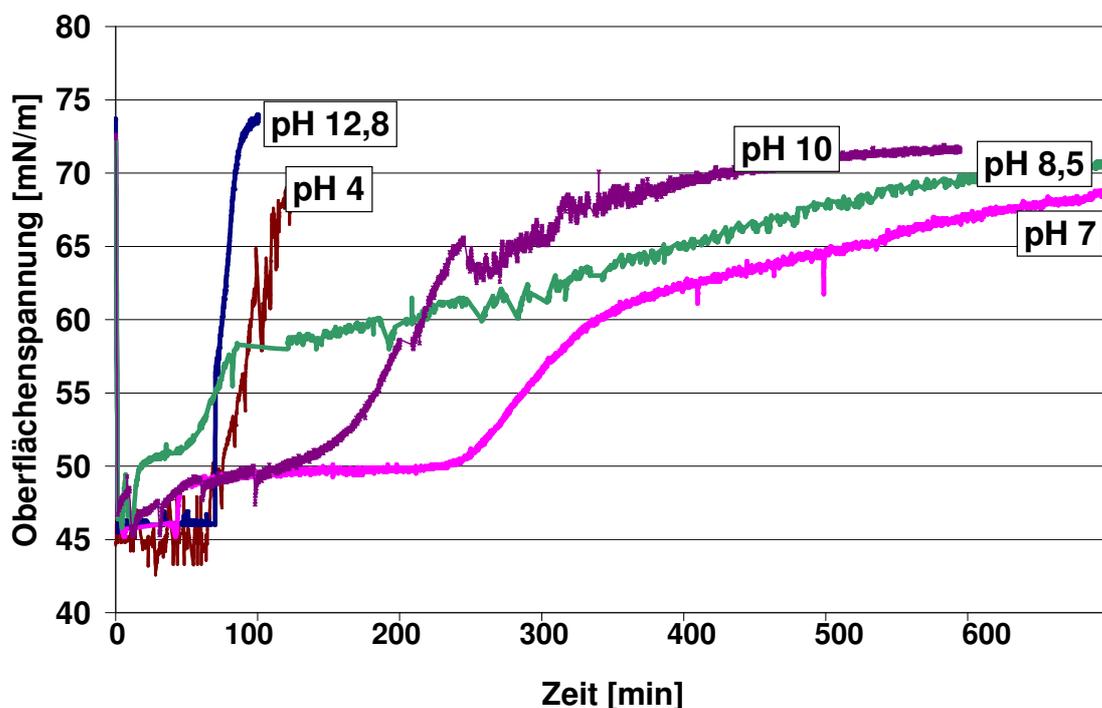


Abb. 61: Einfluss des pH-Wertes auf die zeitabhängige Veränderung der Grenzflächenspannung (ino-butylsilan, keine Festphase)

### 5.2.3 Korrelation der Kinetik- und Grenzflächenspannungsversuche

Der Verlauf der Reaktion wurde sowohl über die Freisetzung des Ethanolts als auch durch die zeitabhängige Messung der Grenzflächenspannung charakterisiert. Ein Vergleich der Ergebnisse beider voneinander unabhängiger Verfahren wurde vorgenommen. Die Versuche sind aber nicht direkt vergleichbar, da die Kinetik der Reaktion u.a. von den

Reaktionsbedingungen (Rühren, Schütteln) abhängt. Die Grenzflächenspannung wurde also in zusätzlichen Versuchen direkt im Batchgefäß der Kinetikversuche gemessen.

Der zeitliche Ablauf der Ethanolfreisetzung und der Veränderung der Grenzflächenspannung werden miteinander verglichen. Dazu wurde bei einem Kinetikversuch (vgl. Kapitel 5.1.1) (Silan: iso-Butyltriethoxysilan bzw. n-Octyltriethoxysilan,  $c_0 = 0,0114 \text{ mol/L}$ , Festphase: keine, pH-Wert: 12,8) parallel zu jeder Ethanolmessung die Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung bestimmt, in dem die Kapillare des Tensiometers in das Batchgefäß getaucht wurde (vgl. Kapitel 5.1.2). Die Ergebnisse sind in Abb. 62 gegenübergestellt. Die Kurve der Ethanolfreisetzung erreicht bei Silanen mit kurzen Alkylketten ihren Endpunkt (100%) bevor die Grenzflächenspannung in dem System wieder ansteigt. Abb. 63 zeigt die Ergebnisse, wenn der gleiche Versuch mit n-Octyltriethoxysilan durchgeführt wird. Die Kurve der Ethanolfreisetzung erreicht bei Silanen mit langen Alkylketten ihren Endpunkt (100%) erst, nachdem die Grenzflächenspannung in dem System wieder angestiegen ist.

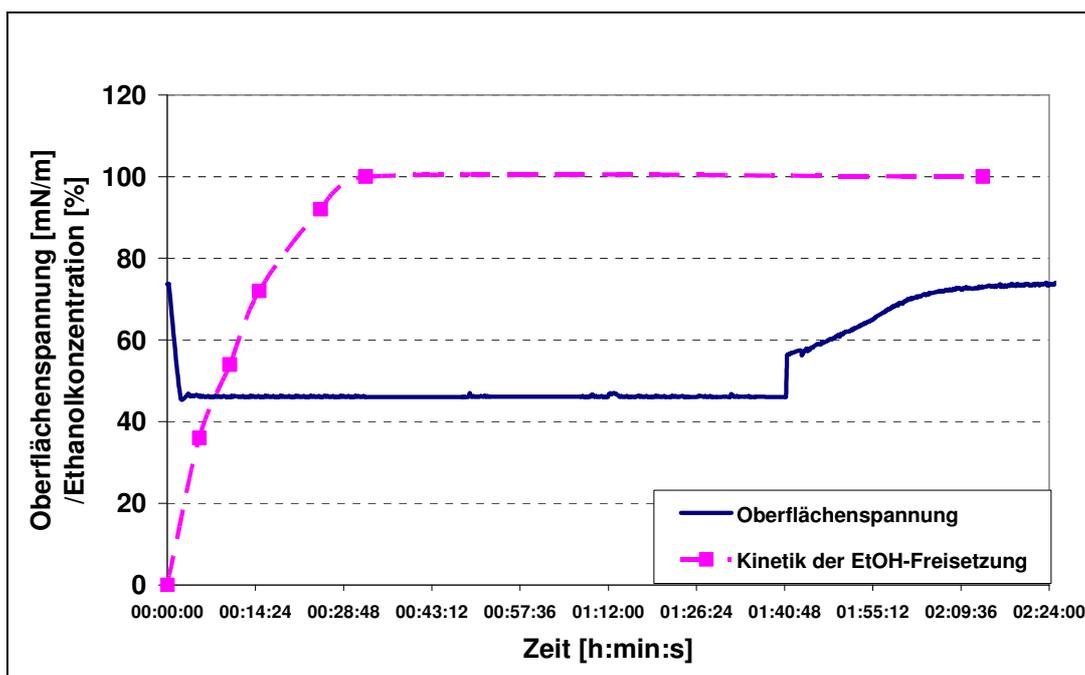


Abb. 62: Vergleich des zeitlichen Verlaufes der Ethanolfreisetzung mit der Entwicklung der Grenzflächenspannung bei iso-Butyltriethoxysilan (pH=12,8;  $c_0 = 0,0114 \text{ mol/L}$ ; keine Festphase)

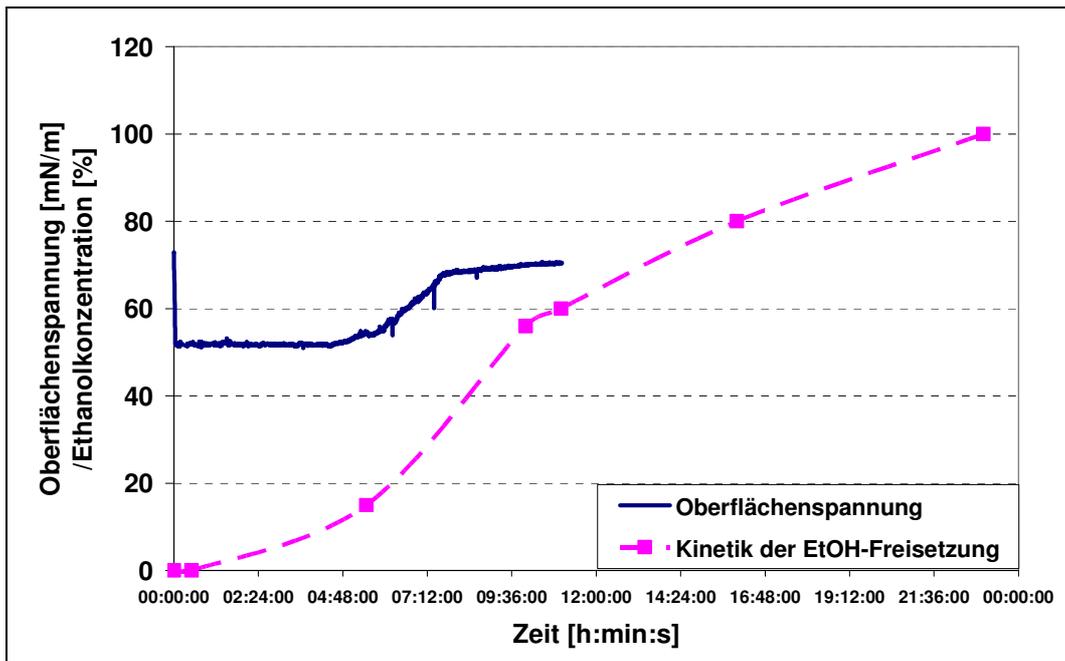


Abb. 63: Vergleich des zeitlichen Verlaufes der Ethanol freisetzung mit der Entwicklung der Grenzflächenspannung bei n-Octyltriethoxysilan (pH=12,8; c<sub>0</sub>= 0,0114 mol/L; keine Festphase)

## 5.2.4 Sorption von Oligomeren bzw. Polysiloxan an Festphasen

### 5.2.4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Die Sorptionsversuche werden als Batchversuche durchgeführt. Dabei wird jeweils eine Mischung in einer PET-Flasche hergestellt, die aus folgenden Komponenten besteht:

- 100 mL einer wässrigen Phase mit eingestelltem pH-Wert
- Alkyltriethoxysilan
- 10 g einer gemahlene, festen Phase.

Die Konzentration des zugegebenen Silans wird in jeder Versuchsreihe in einem Konzentrationsbereich von 0,0003 - 0,1 mol/L (0,06 bis 45 mg/mL) variiert.

Es wurden dabei verschiedene Einflussfaktoren untersucht:

#### 1. Einfluss der Länge des Alkylrestes

- Festphase: Beton
- pH-Wert: 12,8
- Silane: PS, iBS, nHS, iOS

#### 2. Einfluss verschiedener Festphasen

- Festphasen: CEM I, Beton, quarzitischer Zuschlag, Tobermorit
- pH-Wert: 12,8

- Silane: PS, nHS

### 3. Einfluss des pH-Wertes

- Festphasen: Beton, Beton mit hohem  $\text{CaCO}_3$ -Anteil („carbonatisierter Beton“)
- pH-Wert: 12,8; 8,5
- Silane: PS, nHS

Der Zeitpunkt der Silanzugabe wird als  $t = 0$  definiert. Die Flasche wird auf einem Schütteltisch mit gleichbleibender Frequenz ( $1 \text{ s}^{-1}$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  Raumtemperatur geschüttelt und der Inhalt nach 14 Tagen abfiltriert. Das Filtrat wird getrocknet und in zwei Fraktionen geteilt. Die erste wird ohne weitere Vorbehandlung mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie auf den quantitativen Gehalt an Polysiloxan untersucht (vgl. Kapitel 4.3). Die zweite Fraktion (2 g) wird mit 30 mL Hexan eine Stunde lang ausgeschüttelt, wiederum filtriert, bei  $30^\circ\text{C}$  für 24 Stunden getrocknet und auf den verbleibenden Polysiloxangehalt hin untersucht.

Da der in der Lösung verbleibende Polysiloxangehalt  $c_l$  nicht experimentell bestimmt werden konnte, wird in den Kurven die Ausgangskonzentration  $c_0$  [mg/mL] gegen die an der Festphase bestimmte Polysiloxankonzentration  $q$  [mg/g] aufgetragen.

#### 5.2.4.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Die Abhängigkeit der Menge des aus einer wässrigen Lösung mit dem pH-Wert 12,8 an der Festphase Beton sorbierten Polysiloxans von der Silanstruktur wurde durch Versuche mit Triethoxysilanen verschiedener Alkylrestlänge bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 64 aufgetragen. Zum Vergleich wurden die maximal möglichen Polysiloxanmenge berechnet, unter der Annahme, dass die Silanmoleküle vollständig hydrolysiert, kondensiert und an der Festphase sorbiert werden. Diese Annahme ist in Bezug auf die Vollständigkeit der Hydrolyse durch die Ergebnisse aus Kapitel 5.1.1.1 begründet. So ergeben sich die in Abb. 64 mit „th“ für „theoretisch“ gekennzeichneten Geraden.

Die gemessenen Polysiloxanwerte sind stets niedriger als der theoretische Wert. Die sorbierte Menge nimmt zu, bis das Sorptionsmaximum  $q_{\text{max}}$  erreicht wird (bei  $c_0 = c_{\text{Grenz}}$ ). Auch wenn über diesen Wert hinaus Silan in das System gegeben wird ( $c_0 > c_{\text{Grenz}}$ ), wird nicht mehr Polysiloxan an der Festphase sorbiert. In zusätzlichen, hier nicht dargestellten Versuchen wurde sichergestellt, dass auch bei sehr viel höheren Anfangskonzentrationen (200 mg/mL) keine höheren Sorptionsmaxima auftreten. In der folgenden Tabelle 11 werden die Werte für  $c_{\text{Grenz}}$  und  $q_{\text{max}}$  gegenübergestellt.

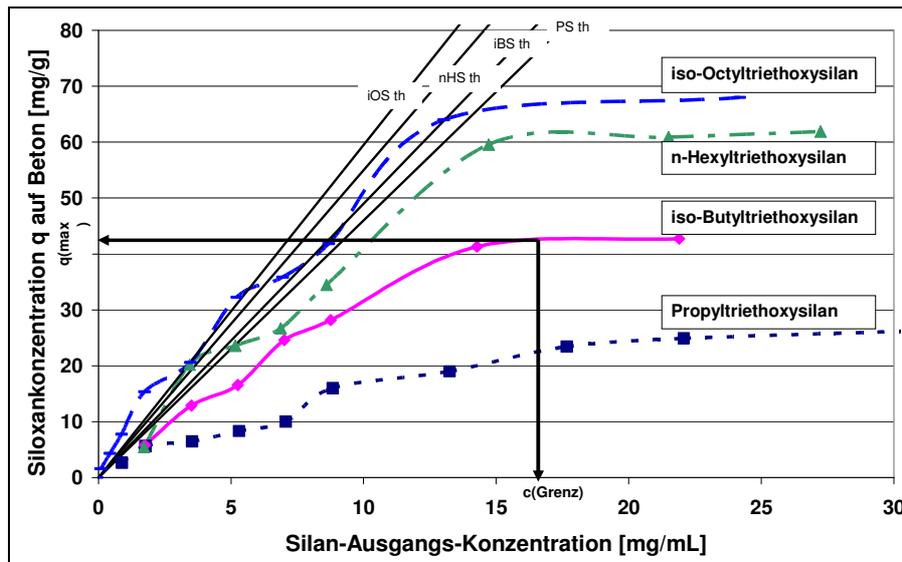


Abb. 64: Einfluss der Silanstruktur auf die Menge des sorbierten Polysiloxans auf Beton

Ein Teil des sorbierten Polysiloxans konnte 14 Tage nach Versuchsbeginn durch die Behandlung mit Hexan entfernt werden. Wie oben erläutert (siehe Kapitel 2.2.4), lässt sich daraus schließen, dass der entfernte Anteil an Polysiloxan nicht sehr fest (nicht kovalent) gebunden ist, sondern nur physikalisch sorbiert wurde. Die Abb. 65 - 67 stellen die Ergebnisse im unbehandelten und nach Waschung mit Hexan vorliegenden Zustand gegenüber.

Tabelle 11: Gegenüberstellung der ermittelten Grenzkonzentrationen und Sorptionsmaxima, der theoretischen Polysiloxankonzentrationen bei  $c_0 = c_{\text{Grenz}}$

Silan	$c_{\text{Grenz}}$ mg/mL	$q_{\text{max}}$ mg/g
PS	22	25
iBS	17	42
nHS	16	61
nOS	15	68

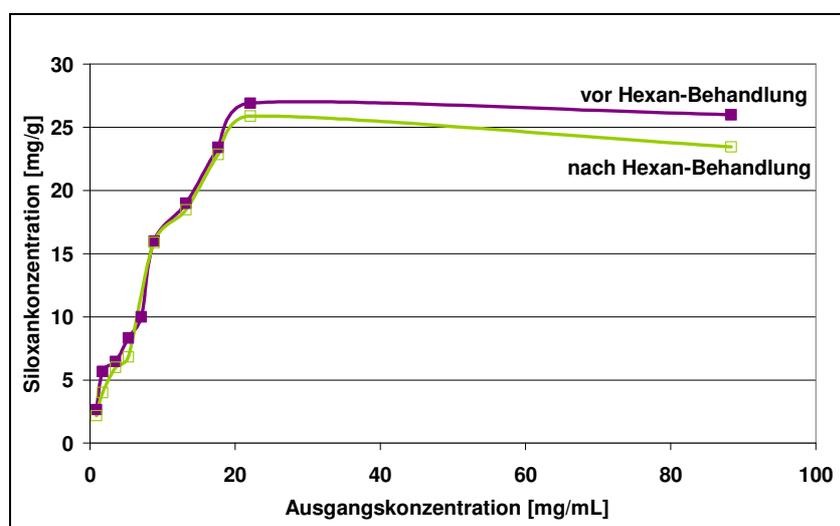
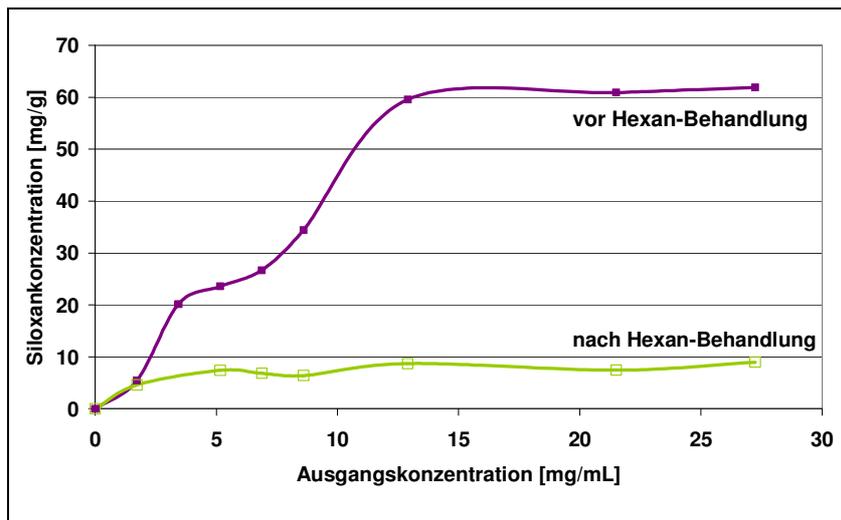
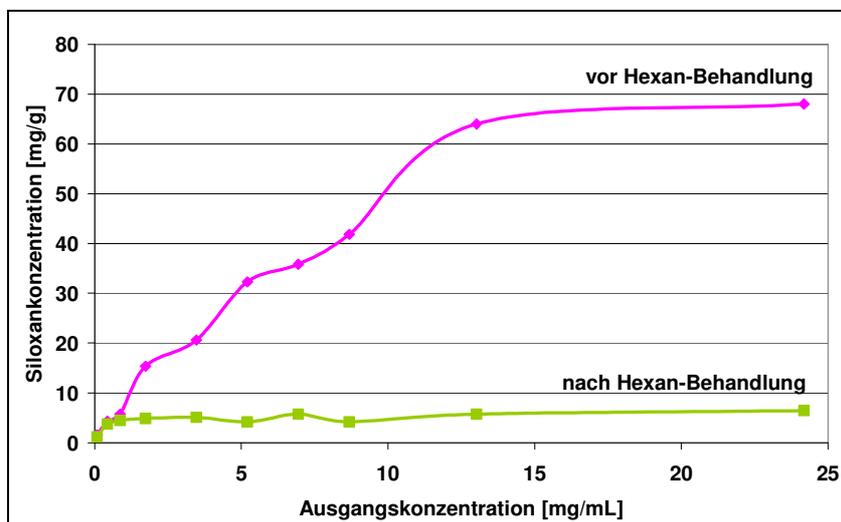


Abb. 65: Vergleich des sorbierten Polysiloxans vor und nach der Waschung mit Hexan - Silan: Propyltriethoxysilan



**Abb. 66: Vergleich des sorbierten Polysiloxans vor und nach der Waschung mit Hexan - Silan: n-Hexyltriethoxysilan**



**Abb. 67: Vergleich des sorbierten Polysiloxans vor und nach der Waschung mit Hexan - Silan: n-Octyltriethoxysilan**

Beim kurzkettingen Propyltriethoxysilan lässt sich praktisch kein Polysiloxan von der Festphase entfernen. Bei den Silanen mit langen Alkylketten (n-Hexyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan) dagegen wird durch das Ausschütteln mit Hexan Polysiloxan entfernt. Es bleiben 5 – 10 mg/g Polysiloxan an der Festphase zurück. Dabei ist zu beachten, dass eine Entfernung des Polysiloxans durch Ausschütteln mit Hexan erst ab einer Ausgangskonzentration von ca. 1,2 mg/mL auftritt. Vergleichsversuche, bei denen als polares Lösungsmittel THF anstatt Hexan verwendet wurde [vgl. Ishida & Miller 1984], ergaben keine signifikant anderen Werte.

Die nicht mit Hexan behandelten Festphasen wurden nach Beendigung des Sorptionsversuches zwei Monate lang in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur gelagert. Drei Proben (Propyltriethoxysilan:  $c_0 = 14$  mg/mL, n-Hexyltriethoxysilan:  $c_0 = 15$

mg/mL, n-Octyltriethoxysilan:  $c_0 = 13 \text{ mg/mL}$ ) wurden nach dieser Zeit mit Hexan behandelt und auf ihren Polysiloxangehalt hin untersucht. Bei keiner dieser Proben konnte durch Waschen mit Hexan eine Polysiloxanablösung von der Festphase beobachtet werden.

### 5.2.4.3 Einfluss von Festphasen

Der Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von Propyltriethoxysilan und n-Hexyltriethoxysilan aus einer wässrigen Lösung mit pH 12,8 wurde untersucht. Abb. 68 zeigt die Ergebnisse aus den Versuchen mit Propyltriethoxysilan und stellt sie dem theoretischen Wert an Polysiloxan, der sich bei vollständiger Hydrolyse, Kondensation und Sorption einstellen würde, gegenüber.

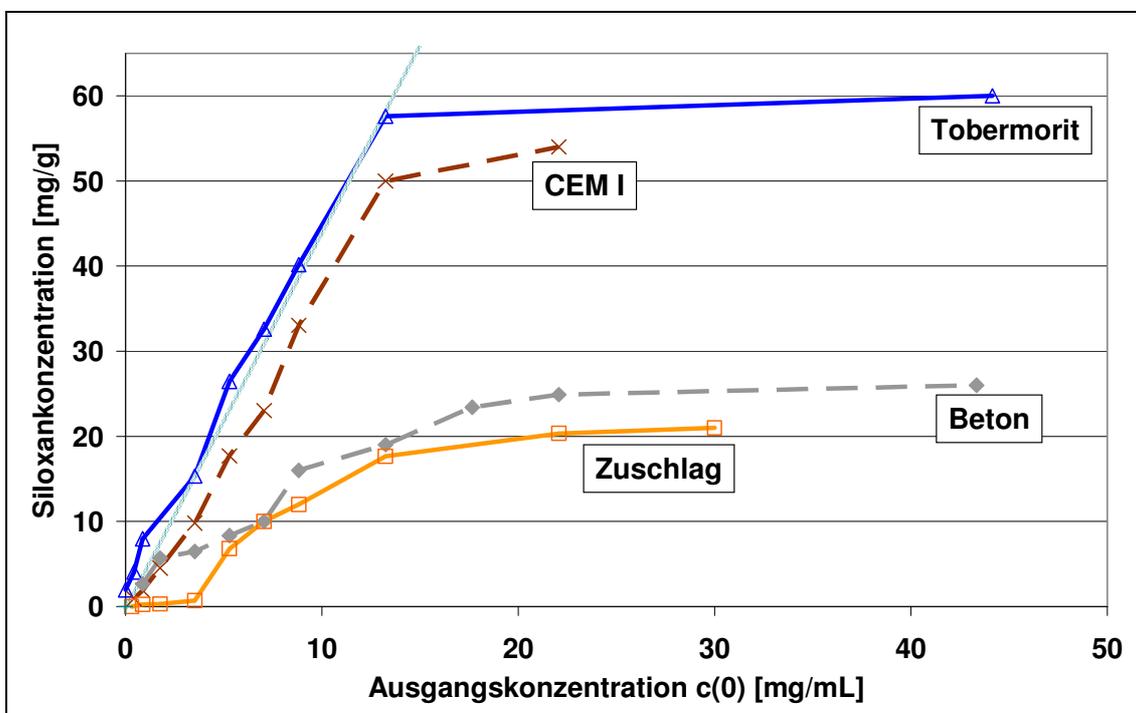


Abb. 68: Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von Propyltriethoxysilan

Die Menge an sorbiertem Polysiloxan unterscheidet sich in Abhängigkeit von der Festphase sehr deutlich. Bei gleicher Ausgangskonzentration kann an Tobermorit die größte Menge an Polysiloxan [mg/g] nachgewiesen werden, am quarzitäen Zuschlag dagegen die geringste Menge. Abb. 69 zeigt die Ergebnisse von Sorptionsversuchen, die mit n-Hexyltriethoxysilan und verschiedenen Festphasen durchgeführt wurden.

Auch bei den Versuchen mit n-Hexyltriethoxysilan ergeben sich bei den verschiedenen Festphasen deutliche Unterschiede in der Menge des sorbierten Polysiloxans. An quarzitäem Zuschlag wird wiederum die geringste Polysiloxanmenge [mg/g] nachgewiesen.

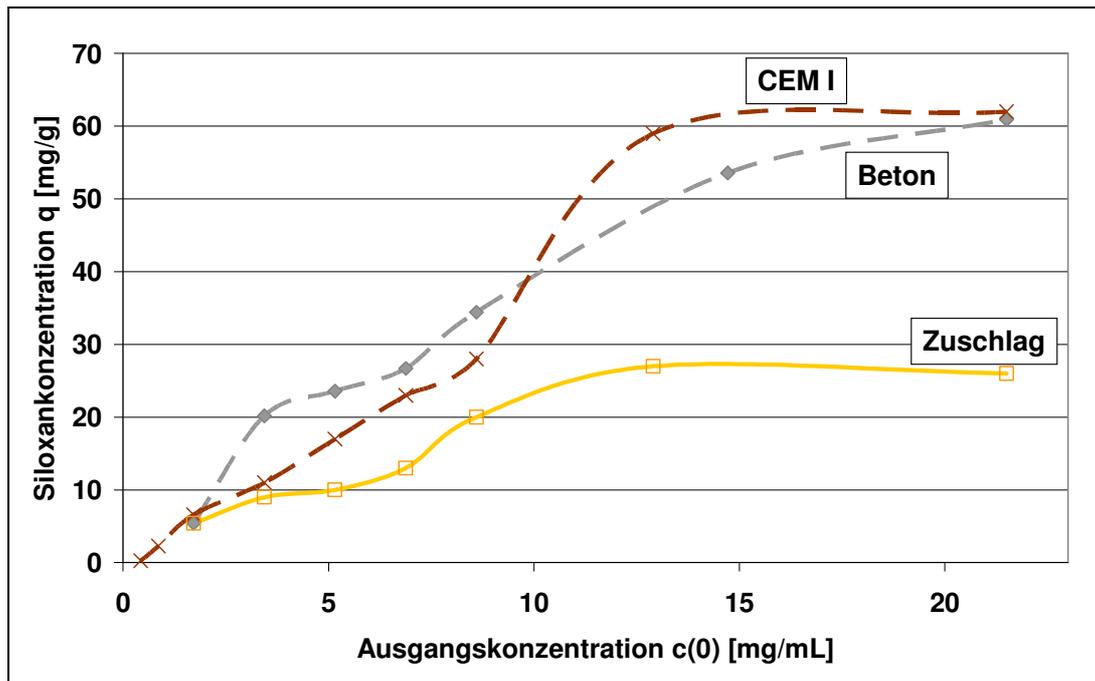


Abb. 69: Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von n-Hexyltriethoxysilan

#### 5.2.4.4 Einfluss des pH-Wertes

Der Einfluss des pH-Wertes der wässrigen Lösung wurde im Rahmen der Sorptionsversuche nur bei zwei praxisrelevanten pH-Werten untersucht. In jungem Beton herrscht in der Regel ein pH-Wert von 12,8 und höher vor, der im Laufe der Zeit durch den Prozess der Carbonatisierung auf 8,5 sinken kann. Bei den Versuchen mit diesem niedrigem pH-Wert wurden Festphasen zugegeben, die in carbonatisierten zementgebundenen Werkstoffen vorzufinden sind, d.h. Beton mit einem hohen Calciumcarbonat-Anteil und reines Calciumcarbonat. Die Versuche wurden mit Propyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan durchgeführt. Nach den Versuchen wurde der Polysiloxangehalt an den Festphasen mit Hilfe der bereits beschriebenen Vorgehensweise bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 70 dargestellt. Die Versuchsreihen werden in der folgenden Weise bezeichnet: Silan/pH-Wert/Festphase.

Es wird deutlich, dass die Senkung des pH-Wertes die Menge an sorbiertem Polysiloxan herabsetzt. Bei pH 12,8 wird sogar mehr Polysiloxan an  $\text{CaCO}_3$  als an normalem Beton sorbiert. Verschiedene Silane sorbieren bei pH 8,5 an einer  $\text{CaCO}_3$ -reichen Festphase ähnliche Konzentrationen an Polysiloxan (vgl. Abb. 70).

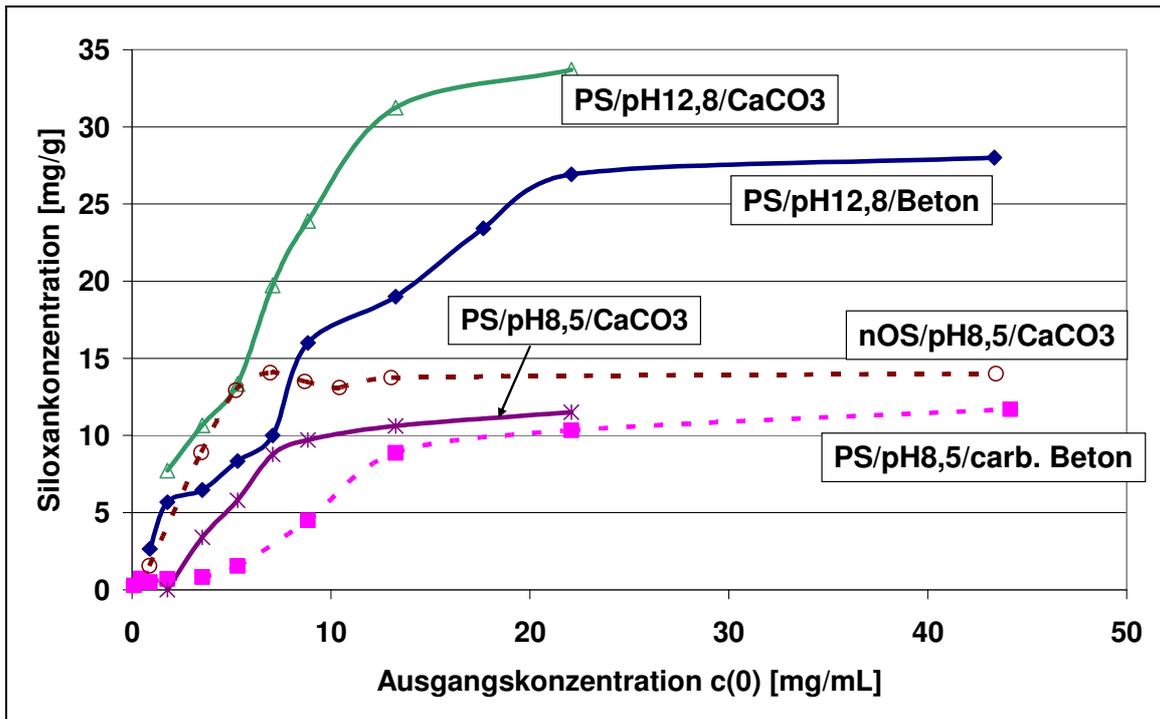


Abb. 70: Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Propyltriethoxysilan bzw. n-Octyltriethoxysilan an verschiedene Festphasen

Auch in dieser Versuchsreihe wurde die Wirkung des Waschens mit Hexan untersucht. In Abb. 71 wird das Ergebnis für das System PS/pH 8,5/carb. Beton und in Abb. 72 für nOS/pH 8,5/CaCO<sub>3</sub> dargestellt. Mit Hexan lässt sich vom Beton mit hohem CaCO<sub>3</sub>-Anteil ein Teil des Propyl-Polysiloxans und n-Octyl-Polysiloxans entfernen.

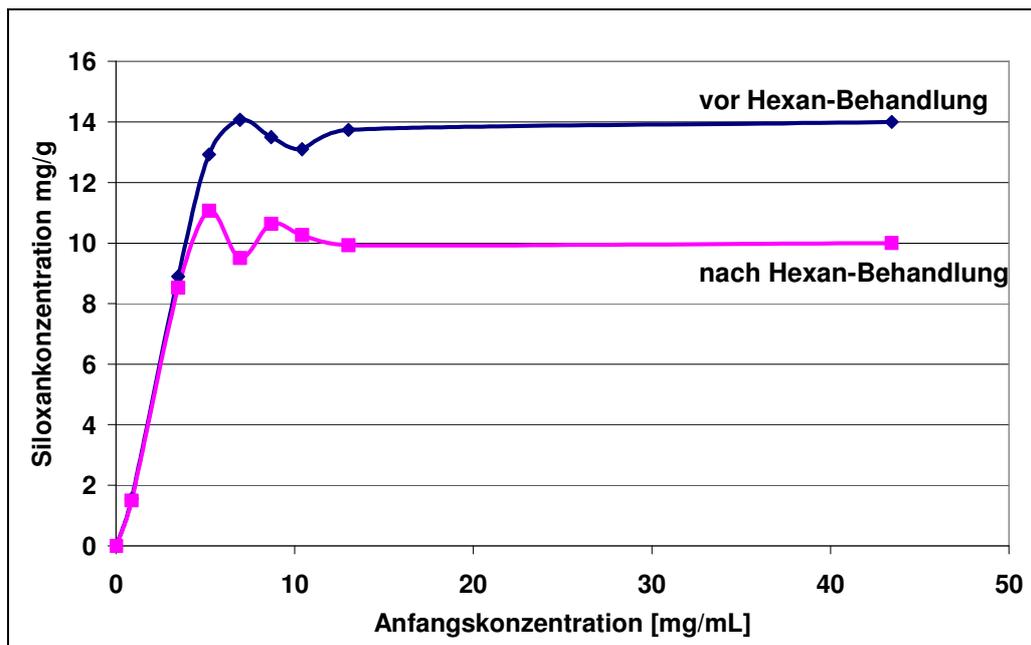


Abb. 71: Nachweisbare Polysiloxankonzentration nach Waschen mit Hexan bei PS/pH8,5/carb. Beton

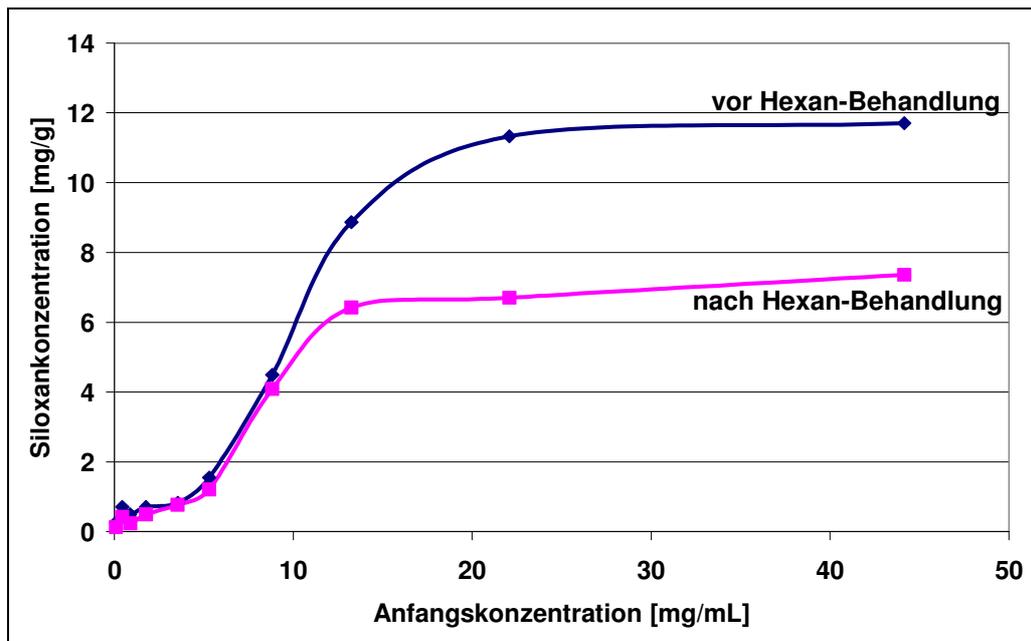


Abb. 72: Nachweisbare Polysiloxankonzentration nach Waschen mit Hexan bei nOS/pH8,5/CaCO<sub>3</sub>

### 5.3 Reaktorversuche

In Kapitel 5.1 wurden die Batchversuche beschrieben, mit denen der Verlauf der chemischen Reaktionen (Kinetik, Mechanismus, Sorptionsprozesse) an der Grenzfläche zwischen zementgebundenen Werkstoffen und Silanen in einer wässrigen Lösung (im Gleichgewicht) systematisch untersucht wurden. Nun soll mit dem Reaktorversuch (vgl. Kapitel 4.4) ein Modellsystem vorgestellt werden, in dem die chemischen Reaktionen der Silane mit Transportprozessen kombiniert betrachtet werden. Eine definierte Menge Silan wird zusammen mit einem wässrigen Eluentenstrom durch eine mit Festphase gefüllten Säule transportiert. Die Transportgeschwindigkeit ist dabei nicht von realen Prozessen, wie dem kapillaren Saugen, determiniert, sondern kann durch den Einsatz einer Pumpe vorgegeben werden. Zudem ist die Zusammensetzung der Festphase, mit der die Testsubstanz zur Reaktion gebracht wird, in diesem Modellsystem frei wählbar, so dass der Einfluss einzelner Komponenten eines zu hydrophobierenden Werkstoffes auf den Reaktions- und Transportverlauf charakterisiert werden kann. Die dabei ablaufenden Prozesse sollen analysiert und mit den Ergebnissen aus den Batchversuchen verglichen werden. Dabei steht zum einen die Kinetik der Ethanolfreisetzung, d.h., die Geschwindigkeit der Hydrolyse, zum anderen die Verteilung des sorbierten Polysiloxans auf der festen Phase im Vordergrund. Letzteres gibt einen Hinweis darauf, an welcher Position die Sorptionsprozesse bevorzugt ablaufen. Zusätzlich wurden die Transportvorgänge in situ mit Hilfe der Neutronenradiographie (vgl. Kapitel 4.5) sichtbar gemacht.

Im Gegensatz zur herkömmlichen Chromatographie, bei der ein unbekanntes Testsubstanzgemisch mit Hilfe bekannter Wechselwirkungen mit der mobilen und stationären Phase getrennt, identifiziert und evtl. quantifiziert wird, sollen bei diesem Versuch die Wechselwirkungen zwischen einer Testsubstanz (Silan) und einer reaktiven festen Phase untersucht werden. Wegen dieser Umkehrung des chromatographischen Prinzips, wird dieser Versuchsaufbau auch als „Inverse Chromatographie“ bezeichnet.

### 5.3.1 Versuchsdurchführung

Der instrumentelle Aufbau der Inversen Chromatographie wurde in Kapitel 4.4 erläutert. Als Durchfluss des Eluenten (gesättigte Calciumhydroxidlösung) wurde dabei  $Q_{\text{Eluent}} = 0,05$  mL/min gewählt. Zum einen wurde Ethanol als Testsubstanz verwendet, um das Verhalten des Systems ohne chemische Reaktionen zu erfassen. In weiteren Experimenten wurde jeweils 1 mL Silan injiziert. Für jedes Experiment wurde eine neue Säule nach dem in Kapitel 4.4 beschriebenen Verfahren vorbereitet. Folgende Einflussfaktoren wurden untersucht:

#### 1. Einfluss der **Länge des Alkylrestes**:

- Silane: PS, iBS, PnS, nHS, iOS, nOS,  
1:1 Mischung von PS und iOS (PS/iOS)
- Stationäre Phase: Beton
- Eluent: gesättigte CH-Lösung (pH-Wert = 12,8)

#### 2. Einfluss der **Festphase**:

- Silane: PS, nHS
- Stationäre Phase: Beton, CEM I, quarzitischer Zuschlag, CSH-Gel
- Eluent: gesättigte CH-Lösung (pH-Wert = 12,8)

#### 3. Einfluss der **Carbonatisierung**:

- Silane: PS, nHS
- Stationäre Phasen: Beton + 10% CaCO<sub>3</sub>, Beton + 20% CaCO<sub>3</sub>,  
CaCO<sub>3</sub>-haltiger Beton
- Eluent: wässrige Lösung (pH-Wert = 8,5)

Der Gehalt an Ethanol in den am Ende der Säule gesammelten Fraktionen wurde quantitativ und zeitabhängig mit der UV-VIS-Spektroskopie (s. Kapitel 4.1) analysiert (diskontinuierliche Messung). Das Experiment wurde beendet, wenn kein Ethanol im Eluat (mobile Phase, welche die Säule verlässt) mehr nachweisbar war. Die Ergebnisse der Ethanolmessungen sind in Ethanolfreisetzungskurven dargestellt: Der Quotient aus dem gemessene Ethanolvolumen  $V_{\text{Ethanol}}$  in der jeweiligen Fraktion und dem Ethanolvolumen  $V_{\text{max}}$ , das bei einer

vollständigen Hydrolyse des jeweiligen Silans theoretisch freiwerden würde, wurde gegen die Zeit [min] aufgetragen.

Nach Beendigung des Experimentes wurde die Säule in 5 cm lange Stücke unterteilt und das getrocknete Material mit der FT-IR-Spektroskopie (s. Kapitel 4.3) auf seinen Polysiloxangehalt hin analysiert. Ein Teil des getrockneten Materials (2 g) wurde jeweils mit Hexan - wie in Kapitel 5.1.3.1 erläutert - behandelt und anschließend auf den verbleibenden Gehalt an Polysiloxan untersucht. Die ermittelten Polysiloxankonzentrationen [mg/g] sind gegen den entsprechenden Abstand vom Säuleneinlass [cm] in den Polysiloxanverteilungskurven aufgetragen. In einigen Fällen wurde die gemessene Polysiloxankonzentration in die Molmenge [ $\mu\text{mol}$ ] umgerechnet und auf die Anzahl der Oberflächenplätze (surface sites SS) bezogen.

Mit Hilfe der Neutronenradiographie können die Vorgänge in den Säulen bei der Durchführung eines Reaktorversuches beobachtet werden. Man betrachtet dabei die Veränderungen in der Verteilung der wasserstoffhaltigen Verbindungen. Für die Radiographiemessungen wurden zwei Säulen vorbereitet und mit Beton als stationärer Phase befüllt. Als Eluent wurde in diesem Fall schweres Wasser  $\text{D}_2\text{O}$ , gesättigt mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , verwendet. In jede Säule wurde 1 mL eines Silans als Testsubstanz injiziert (Säule 1: Propyltriethoxysilan, Säule 2: n-Hexyltriethoxysilan). Für die Radiographiemessungen wurden die Säulen vertikal stehend mit einer Höhe von 430 mm parallel auf den Proben Tisch aufgebaut. Die Gesamthöhe der Säule wurde in fünf axiale Scan-Positionen mit einem Gesichtsfeld von 97 x 97 mm aufgeteilt, die schrittweise von unten nach oben in kurzen zeitlichen Abständen angefahren wurden. Die Säulen wurden regelmäßig über drei Tage radiographiert. Die einzelnen axialen Radiographieabschnitte werden auf das Hellfeld normalisiert und zusammengesetzt, wobei der Abstand von 100 mm zwischen den Stahlschrauben der Säulenummantelung zur Positionsbestimmung genutzt wird. Die zeitabhängige Ethanolfreisetzung und die Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial wurden, wie oben beschrieben, bei diesen Versuchen ergänzend bestimmt.

## **5.3.2 Ethanolfreisetzung**

### **5.3.2.1 Einfluss der Länge des Alkylrestes**

Je 1 mL der jeweiligen Triethoxysilane mit unterschiedlicher Alkylrestlänge wurden in eine jeweils mit Beton gefüllte Säule injiziert, die vom Eluenten kontinuierlich durchflossen wird. Da bei der Hydrolyse Ethanol als Reaktionsprodukt entsteht, wurde in einem gesonderten Versuch 1 mL reines Ethanol in die Säule als Testsubstanz eingebracht, um sein Durchflussverhalten zu untersuchen. Die Ergebnisse aus dem Versuch mit reinem Ethanol und aus den Silanversuchen werden in Abb. 73 dargestellt.

Die Freisetzungskurve für das Ethanol ergibt einen schmalen, symmetrischen Peak. Die Lage des Peakmaximums entspricht der Totzeit des Systems, die mit Hilfe von Uranin ermittelt wurde (vgl. Kapitel 4.4.3). Bei den Versuchen mit reinem Ethanol zeigt sich aber, dass das injizierte Ethanol die Säule nur zu 72% wieder verlässt. Die Freisetzung des Ethanol aus den Silanreaktionen wird im Folgenden entsprechend normiert.

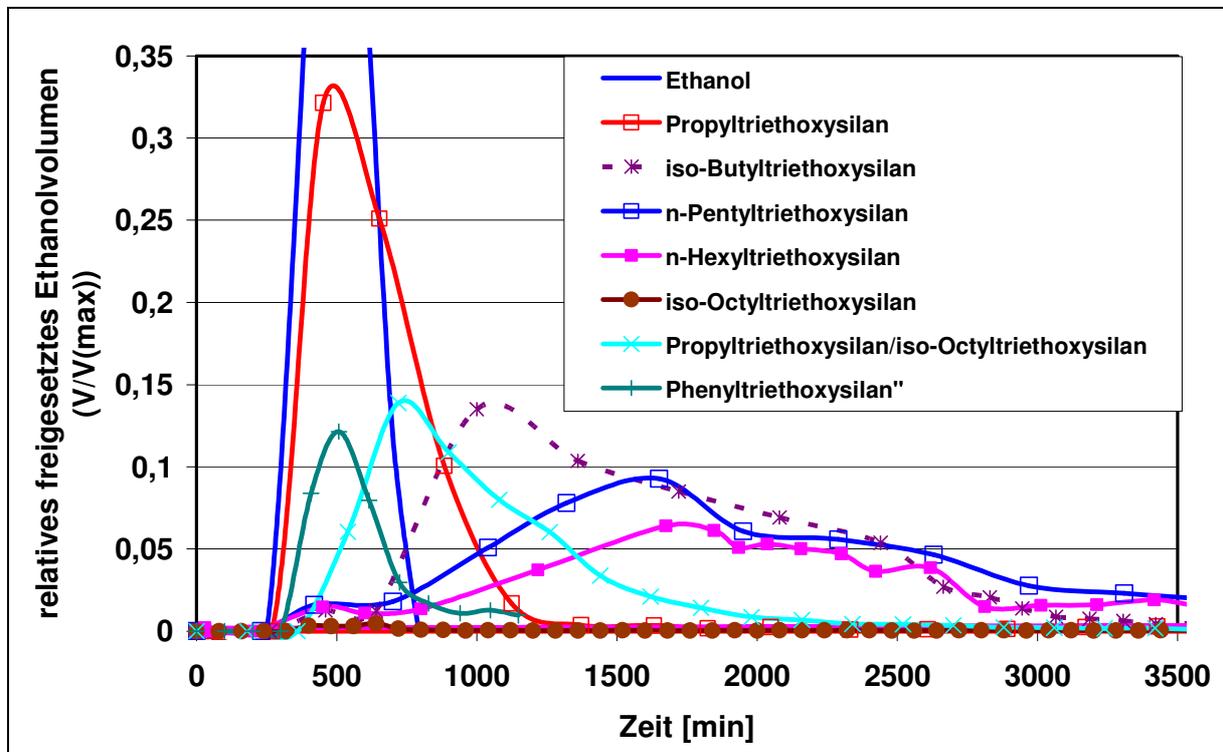


Abb. 73: Durchbruchkurven von reinem Ethanol und Freisetzungskurven des in der Silanreaktion freigesetzten Ethanols (stationäre Phase: Beton; Eluent: gesättigte CH-Lösung)

Die Ethanolfreisetzungskurven der Silane weichen, wie Abb. 73 zeigt, mit zunehmender Alkylrestlänge immer stärker von der Form der Durchbruchskurve für das Ethanol ab. Während die Maxima der Ethanolfreisetzungskurven von Propyltriethoxysilan und Phenyltriethoxysilan noch nach vergleichbarer Zeit wie der Durchbruch des Ethanols auftreten, erscheinen die Maxima der höherkettigen Silane zunehmend später.

Die Maxima der Ethanolfreisetzungskurven werden mit steigender Alkylrestlänge niedriger. Beim iso-Octyltriethoxysilan kann nicht mehr von einem „Peak“ gesprochen werden, weil der Kurvenverlauf sehr flach ist, ohne ausgeprägtes Maximum. Die Kurven werden ebenso mit steigender Alkylrestlänge breiter, die Ethanolfreisetzung erstreckt sich also über einen zunehmend längeren Zeitraum. Die Ethanolfreisetzungskurven der längerkettigen Silane zeigen ein zunehmendes „Tailing“, d.h., der Anstieg der Kurve ist schneller als ihr Abfall. Die Ausbeute an Ethanol, also das Verhältnis von tatsächlich freiwerdendem Ethanol und dem theoretisch freisetzbaren Volumen in Prozent, wird mit steigender Alkylrestlänge geringer.

Die Kurve der 1:1 Mischung aus Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan (PS/iOS) liegt zwischen denen der reinen Silane Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan und diejenigen des Phenyltriethoxysilans liegen zwischen denjenigen von Propyltriethoxysilan und iso-Butyltriethoxysilan

### 5.3.2.2 Einfluss von Festphasen

Um den Einfluss der Festphasen auf den Transportprozess festzustellen, wurden Säulen mit unterschiedlichen Feststoffen gefüllt und Propyltriethoxysilan bzw. n-Hexyltriethoxysilan injiziert. Die Freisetzungskurven des bei der Hydrolyse des Propyltriethoxysilans entstehenden Ethanol für unterschiedliche Säulenmaterialien sind in Abb. 74 gegenübergestellt.

Im Vergleich zur Ethanol-Freisetzungskurve des Propyltriethoxysilans bei Beton, die in Kapitel 5.2.3.1 vorgestellt wurde, sind die Kurvenverläufe bei anderen Säulenmaterialien verändert. Das Maximum der Ethanolfreisetzung tritt bei CEM I zur gleichen Zeit auf wie bei Beton, allerdings ist diese schneller wieder abgeschlossen, d.h. die Ethanolausbeute ist geringer. CSH-Gel und quarzitische Zuschlag verzögern die Ethanolfreisetzung: die Maxima der Ethanolfreisetzungskurven liegen später und die Peaks werden breiter. Die Ausbeute, die sich über die Fläche unter der Ethanolfreisetzungskurve bestimmen lässt, wird durch CSH-Gel und quarzitische Zuschlag ebenfalls herabgesetzt. Die Kurven dieser beiden stationären Phasen zeichnen sich auch durch ein starkes Tailing aus, d.h., der Anstieg der Kurven ist schneller als ihr Abfall. Insgesamt beeinflusst die Wahl des Säulenmaterials die Form der Ethanolfreisetzungskurven stärker als die Lage der Maxima.

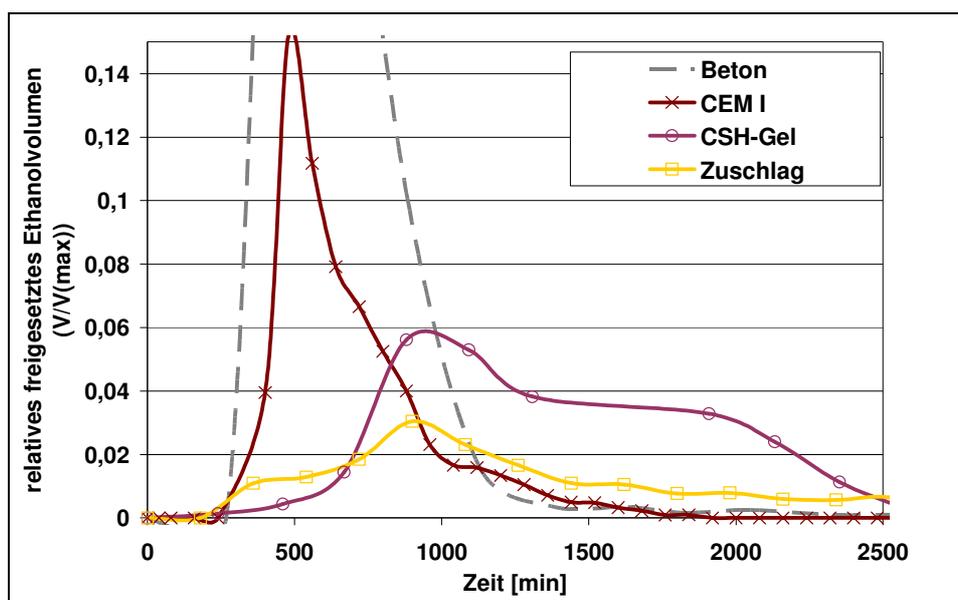


Abb. 74: Ethanolfreisetzung bei unterschiedlichen Säulenmaterialien; Testsubstanz: Propyltriethoxysilan

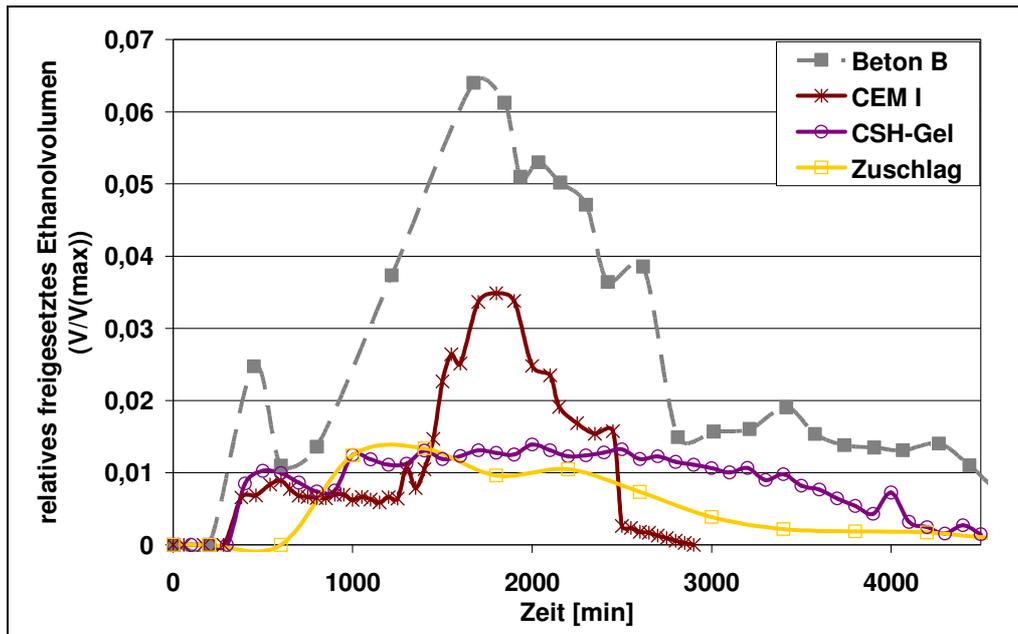


Abb. 75: Ethanolfreisetzung bei unterschiedlichen Säulenmaterialien; Testsubstanz: n-Hexyltriethoxysilan

Die Freisetzungskurven des bei der Hydrolyse vom n-Hexyltriethoxysilan entstehenden Ethanols für unterschiedliche Säulenmaterialien werden in Abb. 75 dargestellt. Auch beim n-Hexyltriethoxysilan sind die Ethanol-Freisetzungskurven bei verschiedenen Säulenfüllungen im Vergleich zum Beton deutlich verändert. Wie in Abb. 74 tritt das Maximum der Ethanolfreisetzung bei der Säulenfüllung CEM I etwa zur gleichen Zeit auf, wie beim Beton. Das Maximum der Kurve und damit die Ausbeute sind jedoch wesentlich kleiner. Beim CSH-Gel und beim quarzitäen Zuschlag kann ein Maximum der Ethanolfreisetzung kaum bestimmt werden. Die Freisetzung an Ethanol ist stark verringert.

### 5.3.2.3 Einfluss von Carbonatisierungserscheinungen

Um den Einfluss der Carbonatisierung eines zementgebundenen Werkstoffes auf den Transportprozess von Silanen festzustellen, wurden Säulen mit künstlich carbonatisierten Beton (Anteil an  $\text{CaCO}_3$  an der Festphase von 40%) und Beton mit einem zugemischten Anteil von 10% bzw. 20% Calciumcarbonat gefüllt. Als Eluent wurde eine wässrige Lösung mit dem pH-Wert 8,5 verwendet und Propyltriethoxysilan bzw. n-Hexyltriethoxysilan injiziert. Die Freisetzungskurven des bei der Hydrolyse entstehenden Ethanols unter diesen Versuchsbedingungen werden in Abb. 76 gezeigt. Die Versuche wurden nach folgender Nomenklatur benannt: *Art der Festphase/Silan/pH-Wert der Lösung*.

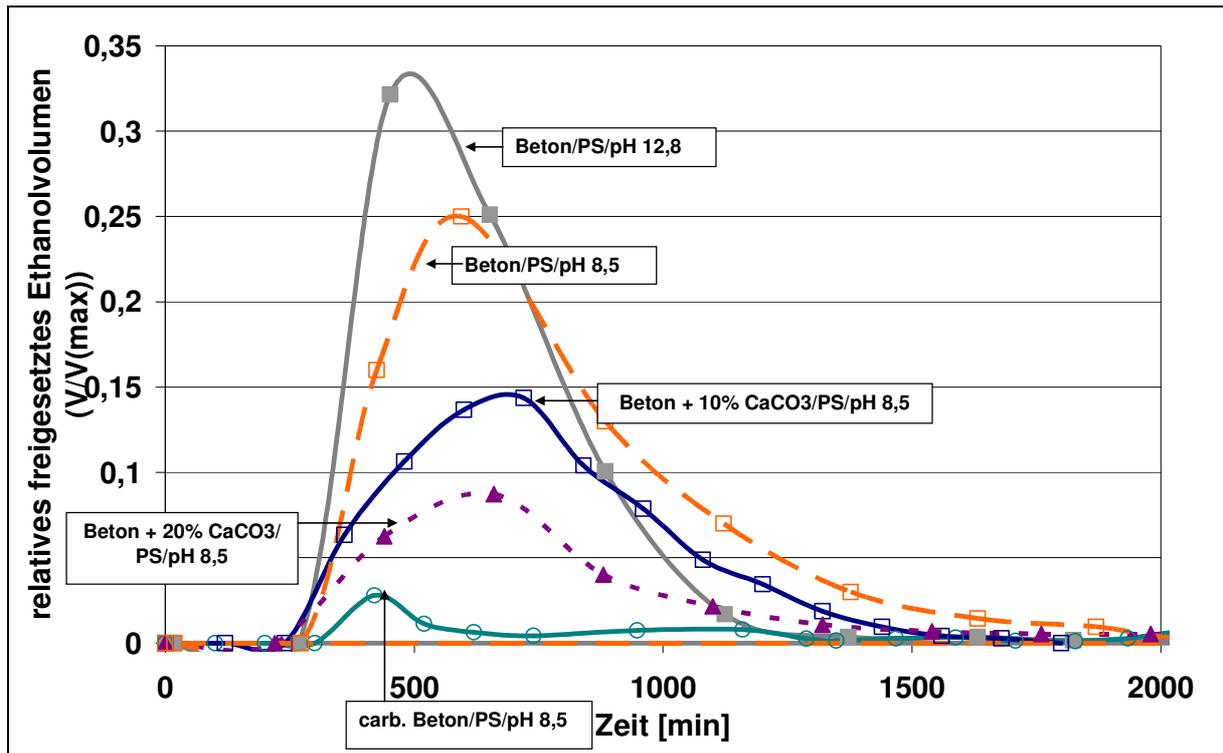


Abb. 76: Ethanolfreisetzung bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (zunehmende Carbonatisierung der Festphase, sinkender pH-Wert)

Der Wechsel des Eluenten von pH 12,8 auf 8,5 reduziert die Höhe des Maximums der Ethanolfreisetzungskurve. Die anderen Charakteristika der Kurve werden kaum verändert, lediglich die Ausbeute wird herabgesetzt. Der Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  zur stationären Phase verstärkt diesen Effekt. Je mehr  $\text{CaCO}_3$  in der Festphase vorhanden ist, desto niedriger ist das Maximum der Ethanolfreisetzungskurve und desto geringer ist die Ausbeute. Bei der Zugabe von Beton mit einem hohen Anteil von  $\text{CaCO}_3$  (40 M-%) wird kaum noch Ethanol freigesetzt.

Beim n-Hexyltriethoxysilan ist die Ausbeute an Ethanol praktisch auf Null reduziert, wenn eine Festphase mit hohem Calciumcarbonatanteil in der Säule als Reaktionspartner angeboten wird. Die Kurve zur Ethanolfreisetzung zeigt über die Zeit keine Konzentrationsveränderung ( $C_{\text{Ethanol}} = 0$ ) und wird deshalb hier nicht dargestellt.

### 5.3.3 Polysiloxanverteilung

#### 5.3.3.1 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Neben der Ethanolfreisetzung wird auch die Verteilung der messbaren Polysiloxankonzentration in Abhängigkeit von der Position auf der Säule bei jedem Reaktorversuch bestimmt. Abb. 77 zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit von der Alkylrestlänge, wenn als stationäre Phase Beton verwendet wird.

Die Länge des Alkylrestes beeinflusst die Polysiloxanverteilungskurven in verschiedenen Punkten. Je länger der Alkylrest ist, desto geringer ist der Abstand vom Säuleneingang, in der das Maximum der sorbierten Polysiloxankonzentration liegt. Die langkettigen Silane n-Hexyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan werden schon am Säulenanfang an der stationären Phase gebunden. Bei den Silanen mit kurzen Alkylketten dagegen liegt das Maximum der Sorption in größerer Transporttiefe. Mit länger werdendem Alkylrest verkürzt sich der Bereich, auf der Polysiloxane sorbiert werden. Beim iso-Octyltriethoxysilan wird hauptsächlich auf der ersten Hälfte der Säule sorbiert, beim Propyltriethoxysilan praktisch auf der ganzen Säule. Je länger der Alkylrest ist, desto höher ist die gemessene Polysiloxankonzentration am Kurvenmaximum.

Das Säulenmaterial wurde nach Beendigung des Versuches auch mit Hexan behandelt. Da die Quantifizierung des am Säulenmaterial verbliebenen Polysiloxangehaltes (nach Hexanbehandlung) schlecht reproduzierbar ist, wird dieser Aspekt nur qualitativ behandelt. Beim Waschen mit Hexan ergab sich bei Propyltriethoxysilan, iso-Butyltriethoxysilan, PnS nur eine geringe Reduktion des nachweisbaren Polysiloxangehaltes, bei n-Hexyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan dagegen konnte ein größerer Teil des Polysiloxans entfernt werden. Je kürzer der Alkylrest ist, desto weniger Polysiloxan lässt sich durch das Waschen des Materials mit Hexan entfernen.

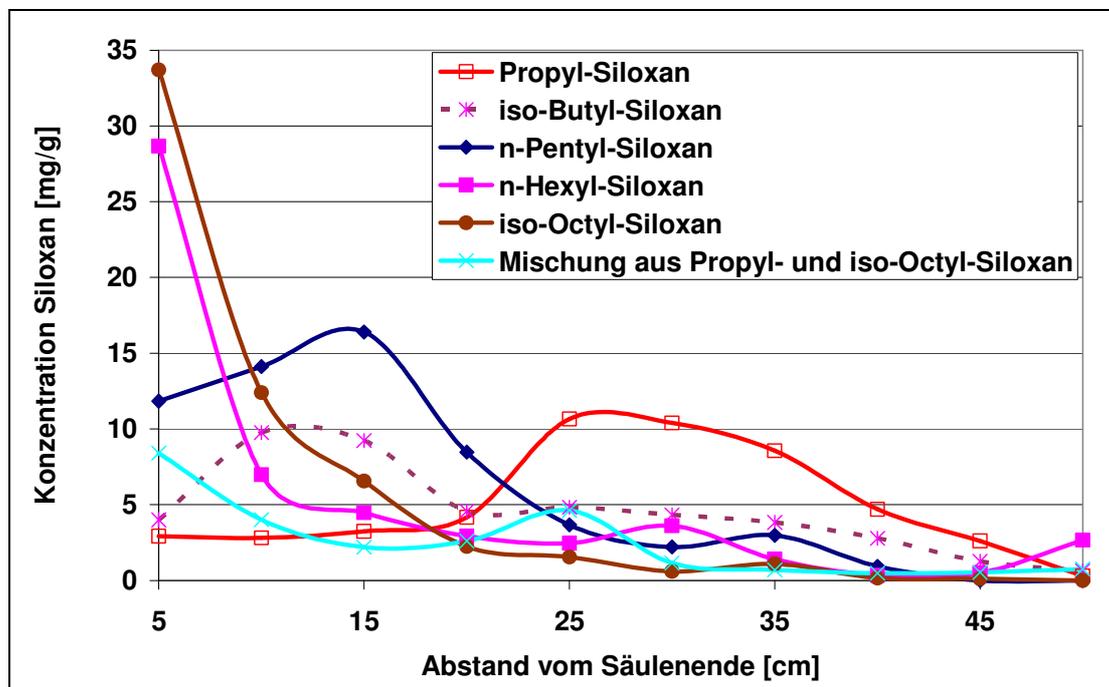
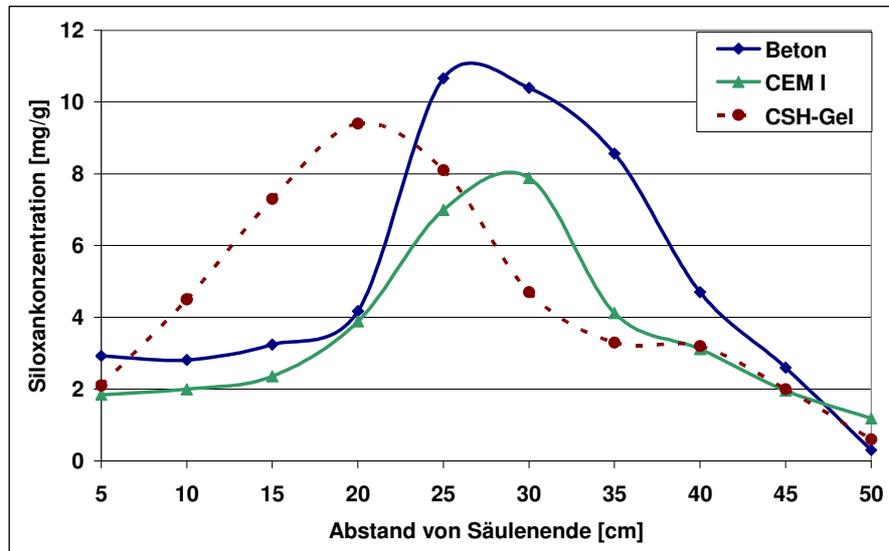


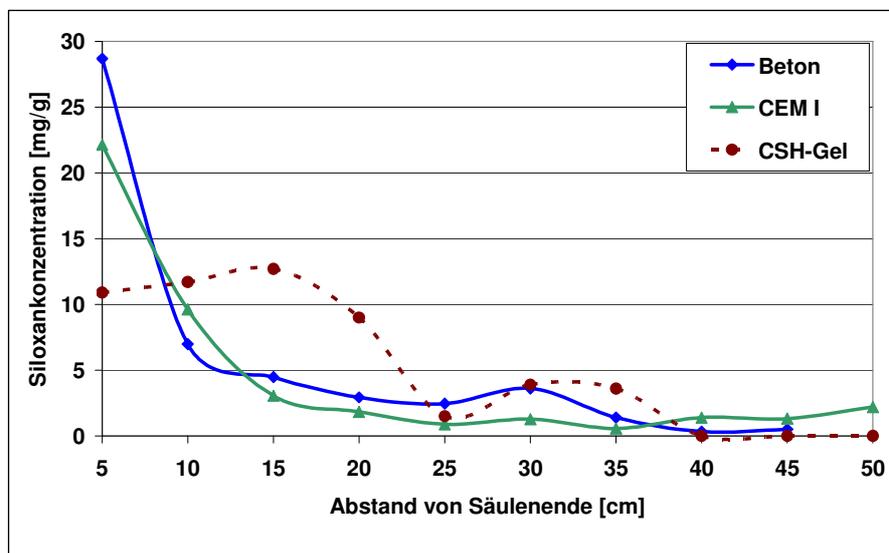
Abb. 77: Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial (Beton) in Abhängigkeit von der Länge des Alkylrestes der Triethoxysilane

### 5.3.3.2 Einfluss von Festphasen

Als stationäre Phase wurden verschiedene Festphasen (Beton, CEM I, CSH-Gel) gewählt und Propyltriethoxysilan bzw. n-Hexyltriethoxysilan als Testsubstanz verwendet. Abb. 78 und Abb. 79 zeigen die Verteilung der gemessenen Polysiloxankonzentrationen in Abhängigkeit von der Position auf der Säule.



**Abb. 78:** Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial in Abhängigkeit von der gewählten Säulenfüllung; Testsubstanz: Propyltriethoxysilan



**Abb. 79:** Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial in Abhängigkeit von der gewählten Säulenfüllung; Testsubstanz: n-Hexyltriethoxy-silan

Bei allen Festphasen liegen – wie schon in Kapitel 5.3.2.1 beschrieben - die Maxima der Ethanolfreisetzung beim n-Hexyltriethoxysilan später als beim Propyltriethoxysilan. Die Lage eines Maximums ist aber im Vergleich zum Einfluss der Alkylrestlänge nur wenig abhängig vom Säulenmaterial. Wurde CEM I als stationäre Phase gewählt, erscheint das Maximum sowohl bei Propyltriethoxysilan als auch beim n-Hexyltriethoxysilan etwas früher als beim Säulenmaterial Beton. Wird quarzitischer Zuschlag oder CSH-Gel als Füllung der Säule verwendet, treten die Maxima später auf, die Ethanolfreisetzung wird verzögert. Auch in

diesen Versuchen bestätigt sich die schon oben erwähnte Beobachtung, dass sich das Propyl-Polysiloxan schlecht durch Hexan entfernen lässt, während beim n-Hexyl-Polysiloxan dagegen ein Ablösung stattfindet.

### 5.3.3.3 Einfluss von Carbonatisierungserscheinungen

Der Polysiloxangehalt auf den  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Festphasen wurde ebenfalls bestimmt. Abb. 80 zeigt die gemessenen Polysiloxankonzentrationen in Abhängigkeit von der entsprechenden Position auf der Säule (Testsubstanz: Propyltriethoxysilan, Eluent: wässrige Lösung mit dem pH-Wert 8,5) im Vergleich zu den Ergebnissen Beton/PS/pH12,8.

Durch die Absenkung des pH-Wertes von 12,8 auf 8,5 wird die Polysiloxanverteilungskurve des Propyl-Polysiloxans auf Beton etwas zum Säuleneingang hin verschoben. Das Maximum der Polysiloxansorption findet früher auf der Säule statt. Je mehr  $\text{CaCO}_3$  in der stationären Phase vorhanden ist, desto weniger Polysiloxan wird gebunden. Schon bei einer Zugabe von 10%  $\text{CaCO}_3$  zum Beton wird dieser Effekt deutlich. Beim künstlich „carbonatisierten“ Beton liegt der Calciumcarbonatgehalt bei ca. 40%, dementsprechend wird sehr wenig Polysiloxan (5 %) sorbiert. Das sorbierte Polysiloxan kann zum Teil mit Hexan vom Säulenmaterial entfernt werden.

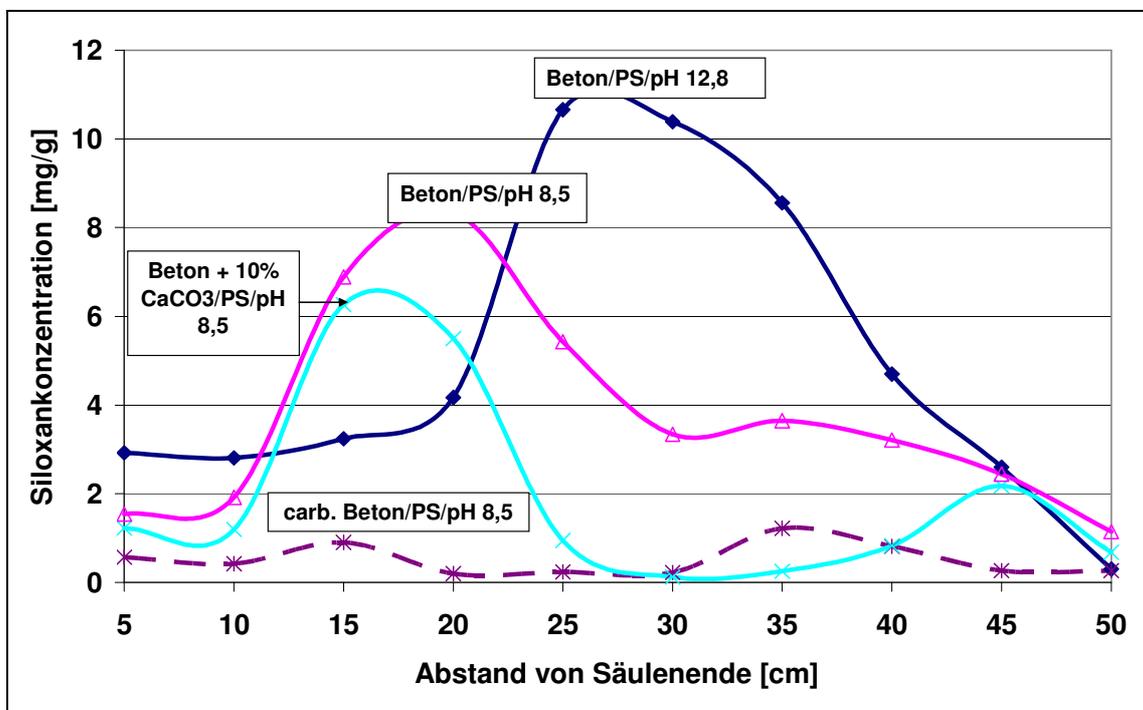
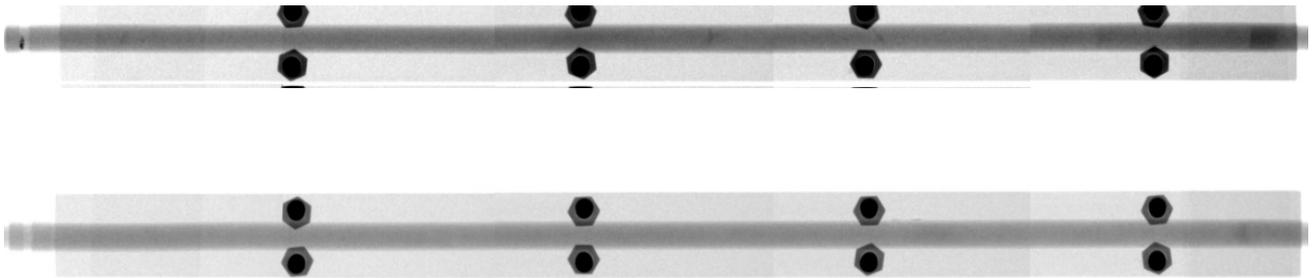


Abb. 80: Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial (zunehmende Carbonatisierung der Festphase, sinkender pH-Wert)

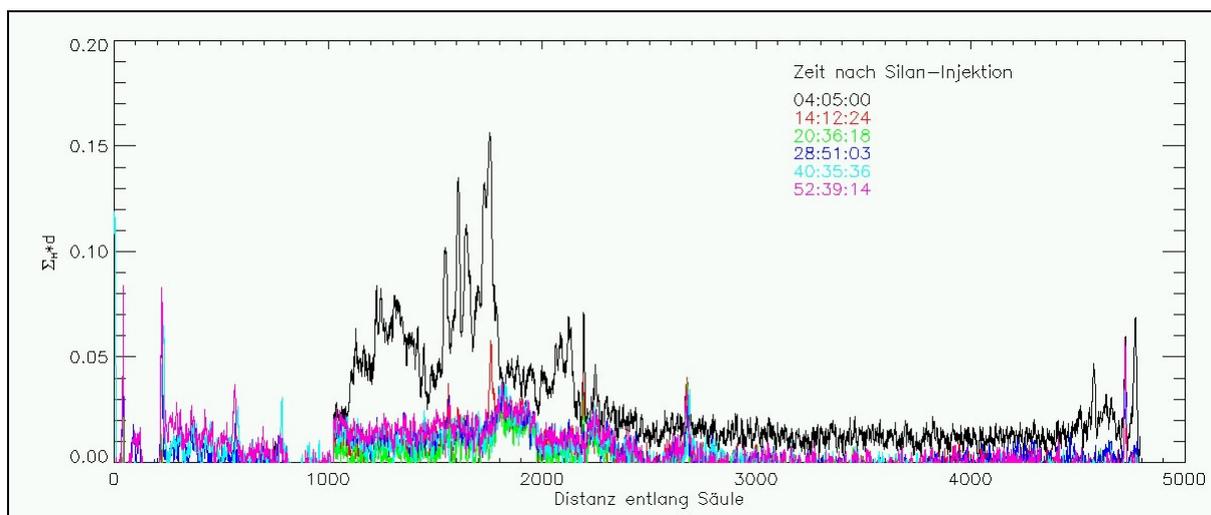
### 5.3.4 Radiographische Beobachtungen

Es wurden zwei Säulen mit der Neutronenradiographie untersucht. Beide Säulen waren mit gemahlenem Beton gefüllt. In Säule 1 wurde Propyltriethoxysilan und in Säule 2 n-Hexyltriethoxysilan injiziert. Es wird die Verteilung wasserstoffhaltiger Verbindungen in Abhängigkeit von der Zeit auf der Säule ermittelt, die in den Abb. 82 und 83 übereinander projiziert werden. Die Neutronentransmissionsaufnahmen aus den Radiographiemessungen werden in Abb. 81 dargestellt:



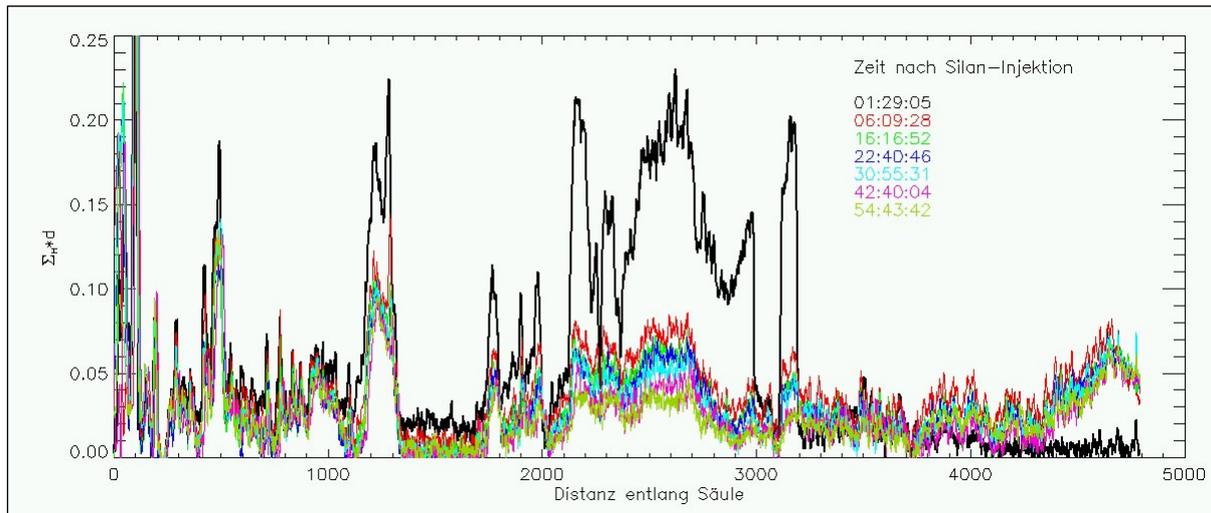
**Abb. 81: Referenzbilder Säule 1 (oben) und Säule 2 (unten)**

Man erkennt eine einheitliche, homogene Verteilung der Festphase in der Säule. Die dunklen Punkte sind die Stahlschrauben, mit denen der Aluminiummantel fixiert wird. Ein Transport der Silane durch präferentielle Wege ist daher nicht zu erwarten. In Abb. 82 bzw. 83 wird die zeitliche Veränderung der Neutronentransmissionsaufnahmen von Säule 1 bzw. Säule 2 [Stunden:Minuten:Sekunden] dargestellt.



**Abb. 82: Axiales Profil (Distanz entlang der Säule in Millimetern gemessen) des Produktes aus linearem Schwächungskoeffizient und Durchstrahlungsdicke von Wasserstoff d.h. relative Nettowasserstoffkonzentration (nach Mittelung über den Säulenquerschnitt) in Säule 1 (Testsubstanz: Propyltriethoxysilan)**

Beim Propyltriethoxysilan ist nach 4 Stunden eine deutliche, aber lokal begrenzte Erhöhung der Konzentration wasserstoffhaltiger Verbindungen sichtbar. Sie erstreckt sich v.a. auf einen Bereich von 10 cm bis 25 cm Abstand vom Säulenanfang. In der Folgezeit nimmt das Signal schnell und deutlich ab. Nach 14 Stunden ist der Endzustand erreicht. Es sind daher Bereiche auf der Säule sichtbar, in denen das Messsignal mit der Zeit nicht mehr sinkt.



**Abb. 83: Axiales Profil (Distanz entlang der Säule in Millimetern gemessen) des Produktes aus linearem Schwächungskoeffizient und Durchstrahlungsdicke von Wasserstoff, d.h. relative Nettowasserstoffkonzentration (nach Mittelung über den Säulenquerschnitt) in Säule 2 (Testsubstanz: n-Hexyltriethoxysilan)**

Beim n-Hexyltriethoxysilan ist schon in der Messung nach 1,5 Stunden eine deutliche Erhöhung der Konzentration wasserstoffhaltiger Verbindungen in verschiedenen Bereichen der Säule sichtbar. Diese Verteilung ist diskontinuierlich, d.h., es bilden sich Bereiche hoher Konzentration aus, die neben Bereichen niedriger Konzentration liegen können. Die wasserstoffhaltigen Verbindungen konzentrieren sich auf den Anfang der Säule und auf den Mittelteil in einem Abstand vom Säulenanfang von 20 - 30 cm. Mit der Zeit nimmt die Konzentration wasserstoffhaltiger Verbindungen langsam ab, bis nach ca. 50 Stunden ein Endzustand erreicht ist, bei dem aber immer noch Bereiche mit deutlich erhöhter Konzentration wasserstoffhaltiger Verbindungen zu erkennen sind. Am Ende der Säule nimmt die Konzentration wasserstoffhaltiger Verbindungen mit der Zeit ebenfalls zu.

Zum Vergleich wurden auch die Ethanolfreisetzungskurven (Abb. 84) und die Polysiloxanverteilungskurven (Abb. 85) bestimmt. Sie stimmen mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.2.3 überein. Die Ethanolfreisetzung erreicht beim Propyltriethoxysilan nach 500 Minuten ihr Maximum und ist nach 1000 Minuten praktisch beendet. Beim n-Hexyltriethoxysilan liegt das Maximum bei 2500 Minuten und ist erst nach ~ 4000 Minuten

beendet. Das Maximum der Polysiloxanverteilungskurve liegt für Propyltriethoxysilan in der Mitte der Säule (Position: 25 cm) und beim n-Hexyltriethoxysilan am Anfang der Säule (Position: 5 cm).

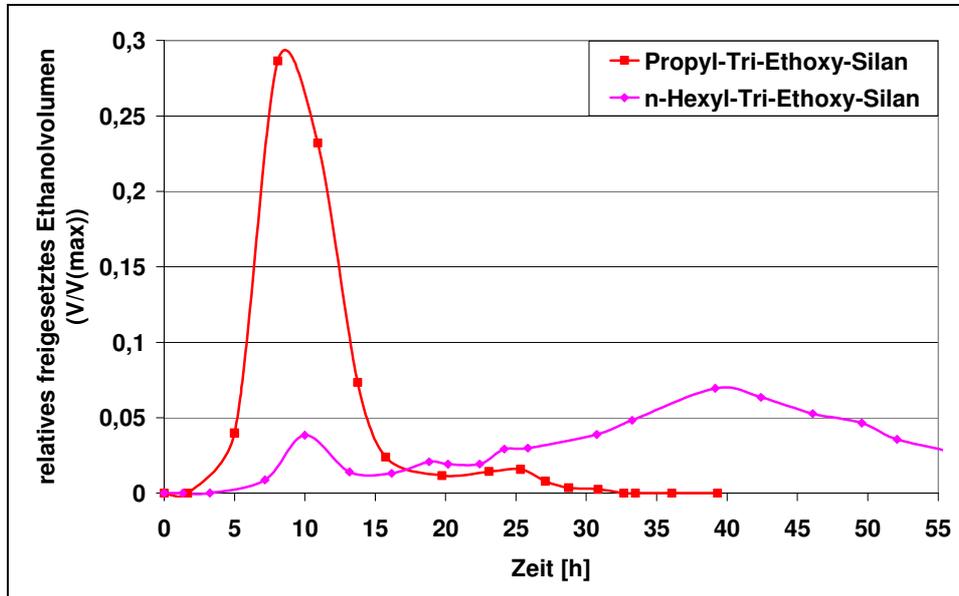


Abb. 84: Ethanolfreisetzungskurve bei Säule 1 bzw. 2 (Radiographiemessungen)

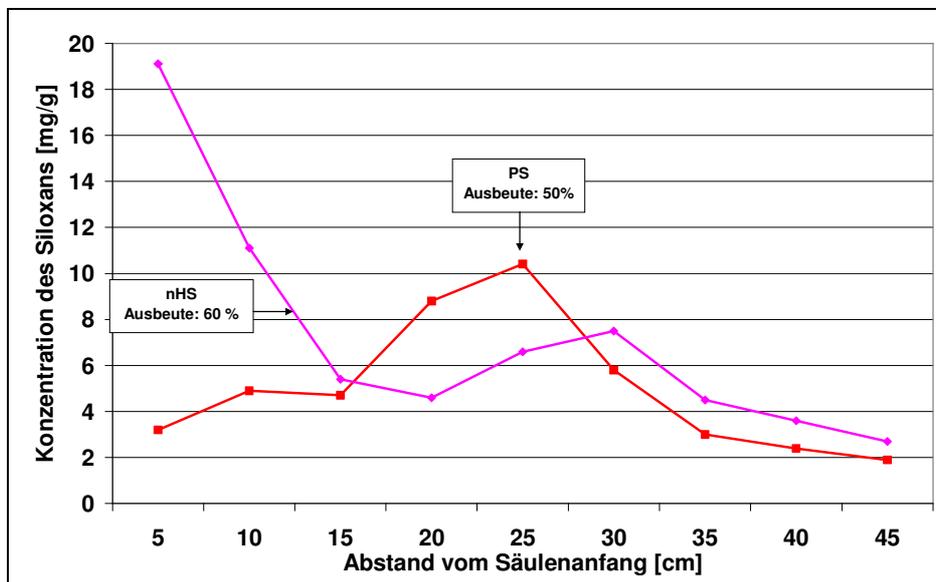


Abb. 85: Polysiloxanverteilungskurve bei Säule 1 bzw. 2 (Radiographiemessungen)

## **6 Diskussion**

### **6.1 Einflüsse auf den Reaktionsverlauf**

#### **6.1.1 Kinetik der Hydrolyse**

##### **6.1.1.1 Allgemeine Betrachtungen**

Die Hydrolysegeschwindigkeit der Alkyltriethoxysilane wurde untersucht, indem die Freisetzung des Ethanols zeitabhängig analysiert wurde. Die Ergebnisse bestätigen die in der Literatur beschriebenen Einflüsse auf die Reaktionskinetik und ergänzen sie in vielen Aspekten, die für die bauchemische Praxis relevant sind.

Die Bestimmung der Reaktionskonstanten wurde unter der Annahme, die Hydrolysereaktion sei eine Reaktion pseudo-erster Ordnung, durchgeführt. Dabei wurden die Ethanolkonzentrationen bis zu einer Ausbeute von ca. 70% berücksichtigt, da die Werte, die zu höheren Ausbeuten gehören, zu keiner Geraden nach Gleichung 18 mehr führen. Dies kann damit erklärt werden, dass nicht eine einzige Hydrolysereaktion stattfindet, sondern zehn verschiedene Teil- und Folgereaktionen denkbar sind (vgl. Schaubild Abb. 27). Die ermittelten Reaktionskonstanten  $k$  stellen einen Mittelwert der verschiedenen Reaktionskonstanten dar [Keefer 1984, Mc Neil et al. 1980]. Wenn die dominierende Reaktion wechselt, kann sich auch die makroskopisch bestimmbare Reaktionskonstante verändern. In der Literatur finden sich Angaben, die diese Interpretation bestätigen. Ogasawara et al. [2001] zeigen, dass die Freisetzungsgeschwindigkeit der ersten zwei Ethoxy-Gruppen beim kurzketigen 3-amino-Propyltriethoxysilan dreimal schneller ist als diejenige der letzten Ethoxy-Gruppe. Eine genauere Differenzierung der Hydrolysegeschwindigkeit ist mit den hier verwendeten Methoden jedoch nicht möglich.

Bei den Kinetikversuchen zeigte sich die Notwendigkeit, unter jeweils möglichst exakt gleichen Versuchsbedingungen zu arbeiten (Raumtemperatur, Größe des Batchgefäßes, Standort des Schütteltisches, Vorgehensweise bei der Probennahme etc.). Schon Blum et al. [1991] und Brand et al. [1999] berichteten über eine deutliche Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Art der Durchmischung und anderen Reaktionsbedingungen. Aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren erweist es sich in der Praxis als schwierig, jede Messung auf exakt die gleiche Art durchzuführen. Deshalb sind diese Versuche zwar reproduzierbar, die Messwerte können aber um +/- 10 % um einen Mittelwert schwanken.

### 6.1.1.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Alkylrestlänge spiegelt sich in den Reaktionskonstanten  $k$  deutlich wieder. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die ermittelten Reaktionskonstanten. Zur besseren Übersichtlichkeit der Werte der ermittelten Reaktionskonstanten wurde ihr reziproker Wert logarithmiert. Es gilt: Je kleiner der Wert für  $k$  bzw. je größer der Wert für  $\log 1/k$  ist, desto langsamer ist die Reaktion.

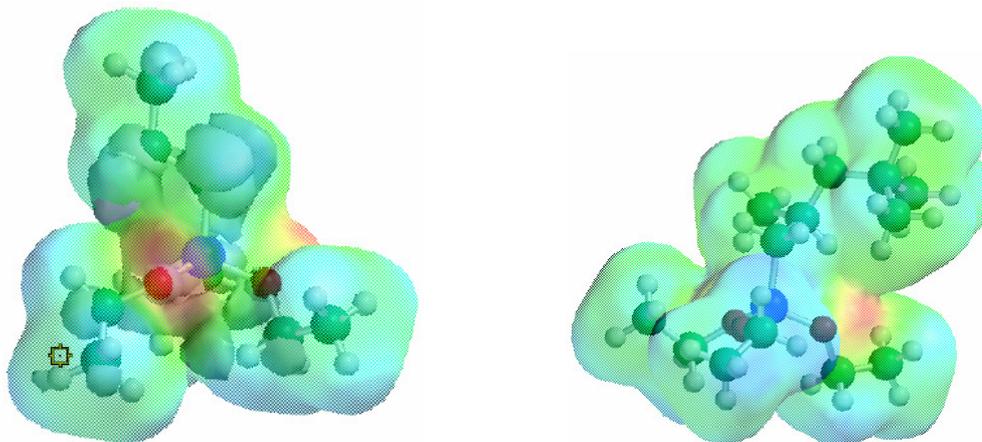
Silan	$k$ [min <sup>-1</sup> ]	$\log 1/k$
Propyltriethoxysilan	0,0548	1,26
iso-Butyltriethoxysilan	0,0227	1,64
n-Pentyltriethoxysilan	0,0046	2,33
n-Hexyltriethoxysilan	0,0016	2,79
n-Octyltriethoxysilan	0,0002	3,69
iso-Octyltriethoxysilan	0,0002	3,69
Phenyltriethoxysilan	0,0166	1,77

**Tabelle 12: Übersicht über die Reaktionskonstanten der verschiedenen Silane (Hydrolysereaktion)**

Der Einfluss der Struktur des Alkylrestes auf den Reaktionsverlauf wird deutlich. Der Wert für  $k$  wird größer, die Reaktion ist also schneller, je kürzer der Alkylrest ist. Am schnellsten findet die Ethanolfreisetzung also beim Propyltriethoxysilan statt und am langsamsten beim iso-Octyltriethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan. Wie in dem Vergleich in Abb. 91 gezeigt wird, ist der Zusammenhang zwischen der Zunahme der Kohlenstoffatome im Alkylrest und die Zunahme der  $\log 1/k$ -Werte nahezu linear. Dies bedeutet, dass die Reaktionskonstante mit zunehmender Alkylrestlänge exponentiell abnimmt. Dies unterstreicht die hohe Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse von der Struktur des Silans. Zwischen der n- und iso-Variante des Octyltriethoxysilans ergibt sich bei diesen Untersuchungen kein signifikanter Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Der Wert für das Phenyltriethoxysilan lässt sich zwischen diejenigen des Propyltriethoxysilans und des iso-Butyltriethoxysilans einordnen.

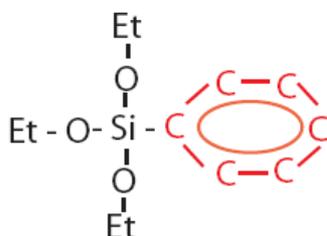
Zwei Erklärungsansätze für diese Beobachtungen sollen vorgestellt und bewertet werden, die auf den Ausführungen von Delattre & Babonneau [1994] basieren (vgl. Kapitel 2.2.2.6). Zum einen spielt die sterische Abschirmung der reaktiven Alkoxy-Gruppen durch lange Alkylreste eine Rolle. Die  $\text{OH}^-$ -Ionen, die die Hydrolysereaktion katalysieren, können umso schlechter an das Siliciumatom angreifen, je größer der Raumbedarf des Alkylrestes ist. Diese Aussage wird auch durch erste Ergebnisse aus den computerchemischen Berechnungen von J. Süßmuth bestätigt [Süßmuth & Gerdes 2008]. In diesen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das Propyltriethoxysilan-Molekül (Abb. 86) zwei Orbitale

besitzt, an denen der nukleophile Katalysator angreifen kann (LUMOS „Lowest Occupied Molecular Orbitals“). Das iso-Octyltriethoxysilan-Molekül weist dagegen nur ein solches Orbital auf, das zudem sterisch abgeschirmt und damit unzugänglicher ist (Abb. 86). Dies macht die Reaktion unwahrscheinlicher und langsamer. Die längere Alkylrestkette bewirkt also eine sterische Behinderung der Reaktion.



**Abb. 86: Visualisierung der LUMOS und molekularen Oberfläche von Propyltriethoxysilan (links) und iso-Octyltriethoxysilan (rechts); die rot eingefärbten Bereiche kennzeichnen die LUMOS [Süßmuth & Gerdes 2008]**

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Phenyltriethoxysilans mit seinem sterisch anspruchsvollen aromatischen Alkylrest (vgl. Abb. 87) zeigt jedoch, dass ein weiterer Effekt beachtet werden muss, da dieses Silan schneller hydrolysiert als beispielsweise das n-Hexyltriethoxysilan, das die gleiche Anzahl an Kohlenstoffatomen im Alkylrest aufweist. Dies kann mit dem leichten negativen induktiven Effekt der Phenylgruppe erklärt werden. Diese Gruppe zieht Elektronen aus dem Rest des Moleküls tendenziell an, so dass das Si-Atom einen leicht positiven Charakter erhält [Nürnberg & Dürbeck 1964]. Der durch die delokalisierten Elektronen hervorgerufene mesomere Effekt spielt in diesem Zusammenhang keine erkennbare Rolle. Der Angriff der OH<sup>-</sup> - Ionen wird durch den induktiven Effekt erleichtert. Dies erklärt die schnelle Ethanol freisetzung beim Phenyltriethoxysilan und deutet darauf hin, dass die induktiven Effekte bei der Hydrolyse ebenso wie die sterischen Einflüsse eine wichtige Rolle spielen. Auch für die anderen Silane kann der induktive Effekt eine Rolle spielen. Der positive induktive Effekt nimmt zu, je länger der Alkylrest [Atkins & Jones 1996]. Durch ihn werden Elektronen also von der Alkylkette weg verschoben und die Elektronendichte an dem Siliciumatom wird erhöht. Die katalysierenden OH<sup>-</sup> - Ionen können nicht mehr so leicht angreifen und das Molekül hydrolysiert langsamer.



**Abb. 87: Schematische Struktur des Phenyltriethoxysilans mit ihrem aromatischen Ring (Benzolring)**

Die ermittelten k-Werte entsprechen in der Tendenz (je länger der Alkylrest, desto langsamer die Reaktion), aber nicht in Bezug auf die Zahlen-Werte mit den Ergebnissen von Brand et al. [1999] überein, da diese Arbeitsgruppe die Versuche im sauren pH-Bereich durchgeführt hat und auch die Ausgangskonzentrationen nicht vergleichbar sind.

Dem iso-Butyltriethoxysilan wird sowohl von Gerdes [1999] als auch von Schueremans & van Gemert [1999] und Brand et al. [1999] eine Sonderstellung zugewiesen. Sie gehen davon aus, dass iso-Butyltriethoxysilan am langsamsten hydrolysiert und bei Gerdes und Schueremans & van Gemert findet sich übereinstimmend die Aussage, dass die Behandlung mit iso-Butyltriethoxysilan am dauerhaftesten sei, da damit die höchste Eindringtiefe erreicht wird. Als Erklärung wird die langsame Hydrolyse des iso-Butyltriethoxysilans im Vergleich zu den n-Varianten herangezogen. Das iso-Butyltriethoxysilan könne tiefer eindringen, bevor die chemischen Reaktionen mit dem zementgebundenen Werkstoff stattfinden. Gerdes [2002] zeigt, dass der minimal erforderliche Wirkstoffgehalt bei iso-Butyltriethoxysilan am niedrigsten ist und die wirksame Eindringtiefe am größten. Diese Sonderstellung des iso-Butyltriethoxysilan konnte in den oben vorgestellten Untersuchungen nicht bestätigt werden. Das iso-Butyltriethoxysilan fügt sich in Bezug auf die Kinetik der Hydrolyse mit kürzer- und länger-kettigen Silanen mit n-Alkylketten in eine Reihe.

### 6.1.1.3 Einfluss der Ausgangskonzentration

Obwohl sich die Reaktionskonstanten unter der Annahme, die Hydrolyse sei eine Reaktion pseudo-erster Ordnung, bestimmen ließen, sind die ermittelten k-Werte nicht unabhängig von der Ausgangskonzentration. In Abb. 88 sind die  $\log 1/k$ -Werte bei den zwei untersuchten Ausgangskonzentrationen für drei Silane gegenübergestellt. Es ergibt sich jeweils eine Beschleunigung der Reaktion (größeres k, kleines  $\log 1/k$ ) durch die Herabsetzung der Ausgangskonzentration.

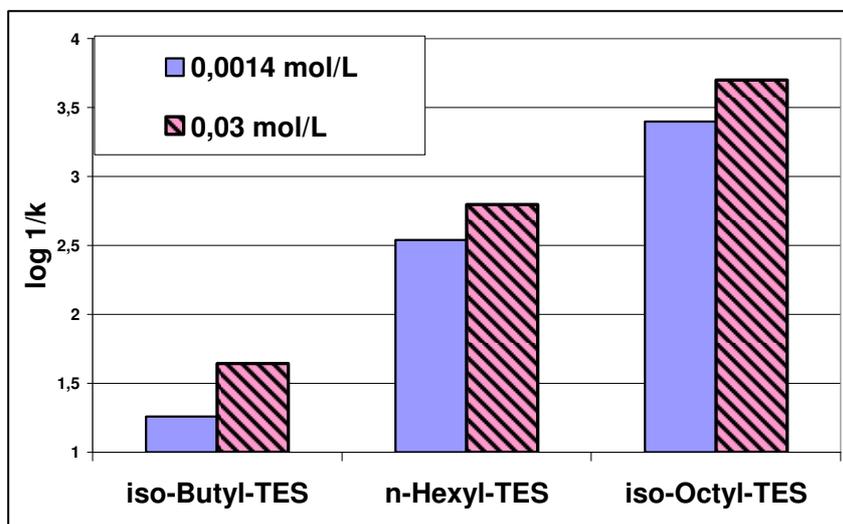


Abb. 88: Vergleich der ermittelten Reaktionskonstanten ( $\log 1/k$ ) bei den Versuchen zum Einfluss der Ausgangskonzentration mit verschiedenen Silanen

Die Ethanolfreisetzung erfolgt also bei kleinerer Silan-Ausgangskonzentration schneller. Ein ähnlicher Effekt wurde schon von Blum et al. [1991] beobachtet, steht aber im Widerspruch zu dem Verhalten einer Reaktion pseudo-erster Ordnung. Eine Erklärungsmöglichkeit könnte darin liegen, dass die Silanreaktion, wie in Kapitel 2.2.3.3. erläutert, eine Folgereaktion ist. Die durch Hydrolysereaktionen entstandenen Silanole werden durch Kondensationsreaktionen wieder abgebaut.

Die Hydrolyse ist wie jede chemische Reaktion eine Gleichgewichtsreaktion. Neben der Umwandlung der Edukte (Silane) in Produkte (Silanole) findet gleichzeitig auch eine Rückreaktion statt. Ohne eine Entfernung der Produkte aus der Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein, da die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion gleich groß ist. Der Quotient aus der Konzentration der Produkte und der Konzentration der Edukte (Massenwirkungskonstante) bleibt konstant. Wenn die Produkte der Reaktion, in diesem Fall also die Silanole, aus dem Gleichgewicht entfernt werden (Kondensation), nimmt auch die Konzentration der Silane ab (Prinzip von Le Chatelier [Atkins & Jones 1992]). Wenn die Kondensationsreaktion langsamer ist als die Hydrolyse und eine hohe Anfangskonzentration an Silan in das System eingebracht wird, ist das Voranschreiten der Hydrolyse gehemmt, bis genügend Silanole aus der Lösung durch Kondensationsprozesse entfernt worden sind, um die Hydrolyse weiter fortfahren zu lassen. Erst dann nimmt die Silankonzentration weiter ab und die Ethanolkonzentration entsprechend zu. Bei kleineren Ausgangskonzentrationen ist die Konzentration an Silanol, die entstehen kann, eventuell so klein, dass fast alle Silanole und damit Ethanolmoleküle schon gebildet werden können, ohne dass eine Hemmung der Reaktion durch eine langsame Kondensationsreaktion makroskopisch an der Ethanolfreisetzung sichtbar wäre. Es gibt daneben auch Hinweise darauf, dass der Mechanismus der Reaktion durch die Ausgangskonzentration beeinflusst wird (vgl. aber Kapitel 6.1.2.3).

#### **6.1.1.4 Einfluss der Festphase**

In der bauchemischen Anwendung, die zu diesen Versuchen den Anlass gibt, ist der Einfluss der Festphasen auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse relevant, da die Wechselwirkungen zwischen fester und flüssiger Phase für eine Optimierung der Hydrophobierung bekannt sein sollten. Die folgende Tabelle 13 gibt eine Übersicht über die ermittelten Ausbeuten an freigesetztem Ethanol bzw. den  $\log_{10} 1/k$ -Werte.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen können die untersuchten Festphasen sehr unterschiedliche Wirkungen auf die Hydrolysegeschwindigkeit haben. Die eine Gruppe der Festphasen (Tobermorit, CSH-Gel, quarzitischer Zuschlag) verzögert die Ethanolfreisetzung.

CEM I dagegen beschleunigt die Ethanolfreisetzung. Beim Beton lässt sich keine eindeutige Tendenz ausmachen.

**Tabelle 13: Aufstellung der ermittelten Ausbeuten (in %) / k-Werte [ $\text{min}^{-1}$ ] / log 1/k-Werte (n.b. - nicht bestimmt)**

Silan	Ohne feste Phase	CEM I	Beton	Quarzi- tischer Zuschlag	Tobermorit	CSH-Gel
Propyltriethoxy- silan	100/0,0548/ 1,26	100/0,0871/ 1,06	100/0,0663/ 2,07	100/0,0295/ 1,53	n.b.	100/0,0032/ 2,49
iso- Butyltriethoxy- silan	100/0,0227/ 1,64	100/0,029/ 1,54	100/0,021/ 2,25	95/0,0186/ 1,73	95/0,0088/ 2,06	n.b.
n- Pentyltriethoxy- silan	100/0,0046/ 2,34	100/0,0089/ 2,05	100/0,0046/ 2,44	n.b.	n.b.	n.b.
n-Hexyltriethoxy- silan	100/0,0016/ 2,80	100/0,0048/ 2,32	100/0,0029/ 2,54	88/0,0011/ 2,96	85/0,0011/ 3,00	100/0,0009/ 3,05
n-Octyltriethoxy- silan	100/0,0002/ 3,70	n.b.	100/0,0003/ 3,52	n.b.	n.b.	n.b.
iso- Octyltriethoxy- silan	100/0,0002/ 3,70	80/0,00025/ 3,60	100/0,0002/ 3,70	75/0,0001/ 4,00	60/0,0002/ 3,70	n.b.
Phenyltriethoxy- silan	100/0,0166/ 1,78	n.b.	100/0,0075/ 2,12	n.b.	n.b.	n.b.

Die verzögernd wirkenden Festphasen Tobermorit und Quarz zeichnen sich, wie in Kapitel 2.1.5 erläutert, durch einen hohen Anteil an Si-O-Si-Bindungen an der Festkörperoberfläche aus, die im stark alkalischen Milieu jedoch deprotoniert sind ( $>\text{Si-O}^-$  mit physisorbierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen) und in gesättigter Calciumhydroxidlösung zum Teil mit Calciumionen belegt werden ( $>\text{Si-O-Ca}^+$ ). Das Verhältnis der  $\text{Si-O}^-$ -Gruppen und  $\text{Si-O-Ca}^+$ -Gruppen beträgt nach Pointeau [2006] 1:1. Die bei der Hydrolyse der Silane entstehenden Silanolgruppen werden ebenfalls deprotoniert [Osterholtz & Pohl 1992]. Diese können mit den  $>\text{Si-O-Ca}^{2+}$ -Gruppen oder mit den  $>\text{Si-O}^-$ -Gruppen bzw. den darauf sorbierten Wassermolekülen Wechselwirkungen eingehen. Es ist davon auszugehen, dass die deprotonierten Silanolmoleküle von den  $>\text{Si-O-Ca}^+$ -Gruppen angezogen werden. Eine kovalente Bindung unter Verdrängung des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions kann stattfinden. Die Folge von dieser Reaktion wäre, dass das siliciumorganische Molekül nun nicht mehr frei im Raum beweglich ist und keine Inversion durchführen kann. Wenn die kovalent angebondenen Moleküle nicht vollständig hydrolysiert sind, ist ihre weitere Hydrolyse aufgrund dieser sterischen Behinderung verlangsamt [Keefer & Schäfer 1986]. Eine vollständige Ethanolfreisetzung findet demnach nicht statt. Eine Herabsetzung der Reaktivität der Silanreaktion durch die Anwesenheit von Sandstein konnte schon von anderen Arbeitsgruppen gezeigt werden [De Clercq 2008]. Eine Erklärung dieser Beobachtung wurde in der Porenstruktur des Materials gesucht. In der

vorliegenden Arbeit konnte ergänzend herausgestellt werden, dass die chemischen Wechselwirkungen ebenfalls einen entsprechenden Einfluss haben können.

Die Festphase CEM I wirkt auf die Hydrolysereaktion beschleunigend. Ein abschließendes Erklärungsmodell für die beschleunigende Wirkung des Zementsteins konnte noch nicht entwickelt werden. Ein Erklärungsansatz geht davon aus, dass sich diese Festphase nicht nur aus CSH-Gel, sondern auch Calciumaluminathydrat- und Calciumferrithydrat-Phasen zusammensetzt. Diese haben ein deutlich höheres Zeta-Potential als CSH-Gel. Damit sind Wechselwirkungen mit den deprotonierten Silanolmolekülen denkbar. An den Aluminiumhydrat-Phasen kann aber keine chemische Anbindung erfolgen, da die kovalente Bindung Al-O-Si im wässrigen Medium sehr leicht wieder hydrolysiert wird [Hemly 2002]. Es könnte aber eine Verschiebung der Elektronen im unvollständig hydrolysierten Silanolmolekül zur Oberfläche der Festphase mit dem hohen Zetapotential hin stattfinden. Das Si-Atom bekommt auf diese Weise einen leicht positiven Charakter, so dass die OH<sup>-</sup>-Ionen aus der Lösung leichter angreifen können. Die Hydrolyse der Ethoxy-Gruppen würde also erleichtert und die Ethanolfreisetzung beschleunigt. Eine Wechselwirkung zwischen organischen Additiven und C<sub>3</sub>A-reichen Zementen konnte schon in anderen Zusammenhängen, z.B. der Intercalation von Polycarboxylat-Fließmitteln in C<sub>3</sub>A-Hydratphasen, gezeigt werden [Keller & Plank 2007, Gruber et al. 2007, Plank 2002, Uchikawa et al. 1997].

Da Beton aus einer Mischung von Zuschlägen und CEM I besteht, scheinen sich in diesem Fall die Effekte zu überlagern, so dass makroskopisch kein eindeutiger Trend einer Beeinflussung der Hydrolysereaktion ausgemacht werden kann.

Wie der zusammenfassende Vergleich der logarithmierten reziproken Werte der ermittelten Reaktionskonstanten in Abb. 91 deutlich macht, verändert die Beigabe von Festphasen die Kinetik der Hydrolysereaktion zwar deutlich, aber ihr Einfluss ist nicht so stark wie der Einfluss der Silanstruktur.

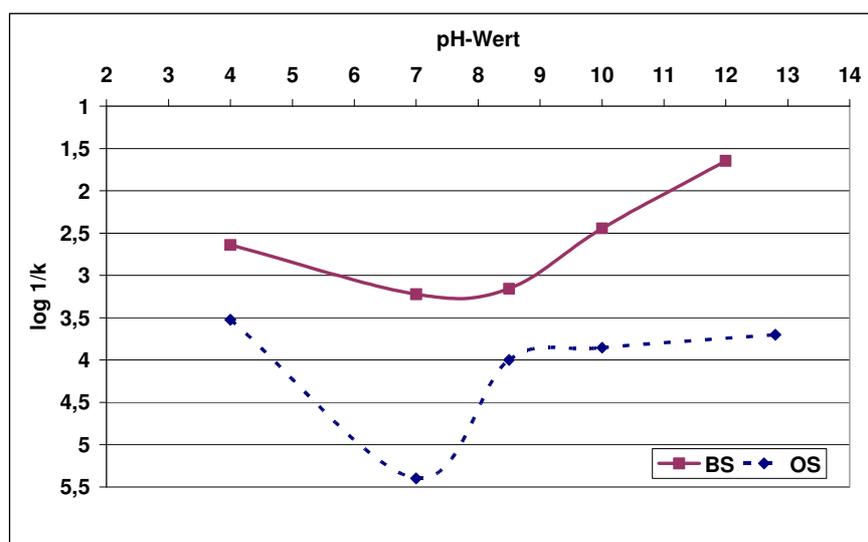
#### **6.1.1.5 Einfluss des pH-Wertes**

Zementgebundene Werkstoffe carbonatisieren, sobald die dem atmosphärischen CO<sub>2</sub> ausgesetzt sind. Der pH-Wert ihrer Porenlösung sinkt dabei auf 8,5. Zudem nimmt als Folge der Reaktion der CaCO<sub>3</sub>-Gehalt zu (vgl. Kapitel 2.1.6). Deshalb wurde in verschiedenen Versuchen zum einen der pH-Wert der wässrigen Lösung von 8,5 unter Beibehaltung der sonstigen Parameter eingestellt und der Carbonatgehalt der Festphasen erhöht. Zur Schaffung eines systematischeren Überblicks über den Einfluss des pH-Wertes und um die Resultate mit den Ergebnissen anderer Arbeiten vergleichen zu können, wurden auch wässrige Lösungen mit anderen pH-Werten (4, 7, 10) in die Untersuchungen mit einbezogen.

In Tabelle 14 sind die Ausbeuten an freigesetztem Ethanol und die Reaktionskonstanten für die Silane iso-Butyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan bei unterschiedlichen pH-Werten dargestellt. In Abbildung 89 sind die Werte für  $\log 1/k$  in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

**Tabelle 14: Einfluss des pH-Wertes beim iso-Butyltriethoxysilan und beim iso-Octyltriethoxysilan**

pH-Wert	iso-Butyltriethoxysilan			iso-Octyltriethoxysilan		
	Ausbeute [%]	k [min <sup>-1</sup> ]	log 1/k	Ausbeute [%]	k [min <sup>-1</sup> ]	log 1/k
4	100	0,0023	2,63	80	0,0003	3,52
7	65	0,0006	3,22	2	0,000004	5,39
8,5	75	0,0007	3,15	30	0,0001	4
10	80	0,0036	2,44	n.b.	n.b.	n.b.
12,8	100	0,0227	1,64	100	0,0002	3,69

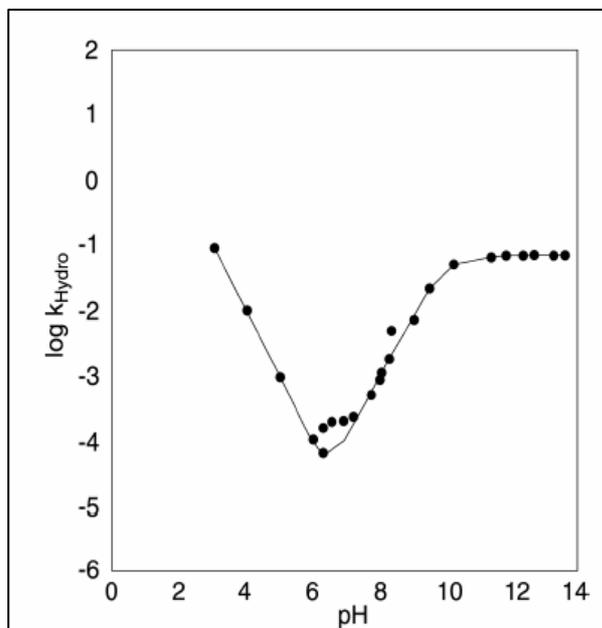


**Abb. 89: Korrelation zwischen pH-Wert und  $\log 1/k$  bei iso-Butyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan: Während beim iso-Butyltriethoxysilan die Geschwindigkeit der Hydrolyse mit steigendem pH-Wert weiter zunimmt, stagniert die Zunahme der Geschwindigkeit bei iso-Octyltriethoxysilan bei pH 10.**

Das iso-Butyltriethoxysilan setzt erwartungsgemäß bei allen pH-Werten das Ethanol schneller frei als das iso-Octyltriethoxysilan. Es ergibt sich bei der Auftragung der  $\log 1/k$  – Werte gegen den pH-Wert ein V-förmiger Kurvenverlauf, der die Ergebnisse von Schaefer [1989] bestätigt (vgl. Abb. 20). Die Silanreaktion wird durch die  $H^+$  - bzw.  $OH^-$  - Ionen katalysiert. Die Reaktion ist umso schneller, je größer die Konzentration des Katalysators in der Lösung, also je stärker sein Angriff auf die Ethoxy-Gruppen ist. Sie verläuft im Bereich im Neutralen am langsamsten und wird sowohl im sauren als auch im basischen Bereich beschleunigt. Der Einfluss des pH-Wertes macht sich nicht nur in der Geschwindigkeit, sondern auch in der Umsatzrate bemerkbar. Je weiter der pH-Wert vom Neutralpunkt entfernt ist, desto vollständiger ist die Ethanolfreisetzung.

Prinzipielle Unterschiede beim Verlauf der beiden Kurven in Abb. 89 finden sich bei pH-Werten größer 10. Während beim kurz-kettigen iso-Butyltriethoxysilan die Geschwindigkeit weiter mit der Konzentration des Katalysators (der  $\text{OH}^-$ -Ionen) ansteigt, findet beim langkettigen iso-Octyltriethoxysilan ab dem pH-Wert 10 offenbar keine starke Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr statt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch McNeil et al. [1980], die die Hydrolysegeschwindigkeit von Phenyl-bis-(2-methoxy-ethoxy)silan bei verschiedenen pH-Werten untersuchen (siehe Abb. 90) und ab pH 10 keine weitere Beschleunigung der Reaktion mehr feststellen können. Pohl & Osterholtz [1992] und McNeil et al. [1980] führen dies auf eine behinderte Hydrolyse des ersten Zwischenproduktes (Silan-mono-ol [2100] (vgl. Kapitel 2.2.4)) zurück, dessen OH-Gruppe deprotoniert wird, so dass der Angriff der  $\text{OH}^-$ -Ionen aus der Lösung behindert wird.



**Abb. 90: Zusammenhang zwischen pH-Wert und  $\log k$  bei Phenyl-bis-(2-methoxy-ethoxy)silanol [nach: McNeil et al. 1980]**

Da bei Silanen mit langen Alkylketten aus den oben genannten Gründen die Hydrolyse generell langsamer verläuft, die drei Ethoxy-Gruppen also zeitlich versetzt abgespalten werden, kann die Deprotonierung einer Silanolgruppe bei hohen pH-Werten einen entsprechenden Effekt haben. Bei Silanen mit kurzen Alkylketten hingegen finden Hydrolyse und damit Abspaltung aller Ethanolgruppen sehr schnell statt. Der deprotonierende Einfluss sollte in diesem Fall nach den vorliegenden Ergebnissen eine untergeordnete Rolle spielen. Die Herabsetzung der Ethanol-Ausbeute im sauren pH-Bereich auf 80% beim iso-Octyltriethoxysilan kann durch Rückreaktionen erklärt werden, die im sauren Milieu leichter stattfinden als im basischen [Kazmierski et al. 1994].

### 6.1.1.6 Zusammenfassung

Zusammenfassend lassen sich aus der Untersuchung der Hydrolysegeschwindigkeit folgende Feststellungen ableiten:

1. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Länge des Alkylrestes ab. Dabei spielen sowohl sterische als auch induktive Effekte eine Rolle.
2. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist abhängig von der Ausgangskonzentration an Silan und nimmt mit abnehmender Ausgangskonzentration zu.
3. Festphasen mit Si-OH-Gruppen auf ihrer Oberfläche verlangsamen die Hydrolysereaktion vermutlich durch die sterische Behinderung unvollständig hydrolysierter Silanmoleküle.
4. Festphasen mit Calciumaluminat-Phasen beschleunigen die Hydrolysereaktion vermutlich durch die Elektronenverschiebungen in den unvollständig hydrolysierten Silanolen.
5. Die Hydrolysegeschwindigkeit bei neutralem pH-Wert ist am geringsten und läuft mit zunehmender Entfernung vom Neutralpunkt sowohl im Basischen als auch im Sauren beschleunigt ab.
6. Die Gegenüberstellung der logarithmierten reziproken Werte der ermittelten Reaktionskonstanten in Abb. 91 zeigt den dominanten Einfluss der Struktur der Silane auf die Kinetik der Hydrolysereaktion. Die Anwesenheit von Festphasen beeinflusst zwar ebenso die Geschwindigkeit der Reaktion, ist aber zweitrangig. Die Senkung des pH-Wertes dagegen hat wiederum einen stärkeren Einfluss auf die Kinetik.

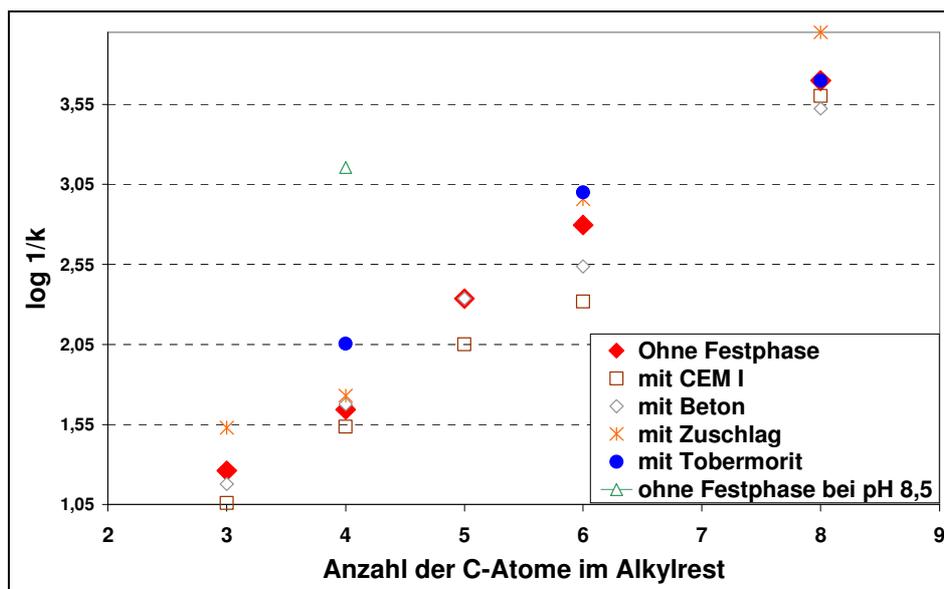


Abb. 91: Gegenüberstellung der logarithmierten reziproken Werte der ermittelten Reaktionskonstanten (je größer der Wert, desto langsamer die Reaktion)

## 6.1.2 Veränderung der Grenzflächenspannung

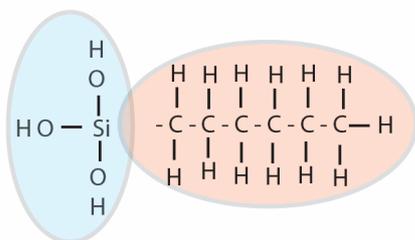
### 6.1.2.1 Allgemeine Betrachtungen

In den Arbeiten von Gerdes [2002] wurde auf die Rolle der Grenzflächenspannung  $\sigma$  für den Transportprozess der flüssigen Silane in einen porösen Werkstoff hinein hingewiesen (vgl. Kapitel 2.2.4.2). Der die Grenzflächenspannung senkende Einfluss des Ethanol, das bei der Hydrolyse des Silans frei wird, wurde beschrieben. Um diesen Aspekt genauer zu untersuchen, wurden systematische Versuche zur Grenzflächenspannungsveränderung während der Silanreaktion vorgenommen. Die Messung der zeitabhängigen Veränderung der Grenzflächenspannung einer wässrigen Lösung, während einer in ihr stattfindenden Silanreaktion, ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Sie sollte neue Erkenntnisse über den Ablauf der Reaktion, v.a. über die Bildung und den Abbau von Zwischenprodukten, ergeben. Die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse ist, wie schon in Kapitel 6.1.1. erläutert, abhängig von der Art der Versuchsdurchführung. Die Ergebnisse weichen mit +/- 5 % von ihrem Mittelwert ab, was einer hinreichenden Reproduzierbarkeit der Messergebnisse entspricht.

Die gemessene Grenzflächenspannung der verwendeten wässrigen Lösungen beträgt bei Raumtemperatur 72 mN/m. Das gelöste  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hat demnach keinen signifikanten Einfluss auf die Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung im Vergleich zu reinem Wasser. Die Grenzflächenspannung ändert sich jedoch nach der Beigabe eines Silans. Zeitabhängig sind eine Herabsetzung der Grenzflächenspannung auf einen Wert von 45 - 50 mN/m und die Rückkehr zum Ursprungswert (72 mN/m) zu beobachten. Das Ethanol, das bei der Hydrolyse frei wird, spielt hierbei keine große Rolle (vgl. Kapitel 5.2.2.3). Eine Ethanol-Wasser-Mischung hat zwar einen niedrigeren Grenzflächenspannungswert als reines Wasser, allerdings sind die in den durchgeführten Versuchen auftretenden Ethanolkonzentrationen viel zu gering, als dass eine Beeinflussung der Grenzflächenspannung darauf zurückgeführt werden könnte. Wie in Kapitel 5.2.2.3 gezeigt wurde, bewirkt eine Konzentration von 1,4 mol/L Ethanol in Wasser einen Abfall der Grenzflächenspannung auf 50 mN/m. Bei den hier durchgeführten Versuchen treten jedoch nur Ethanol-Konzentrationen kleiner 0,1 mol/L auf, was einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung einer wässrigen Lösung von ca. 1 - 2 mN/m entspricht. Zudem ist eine erneute Zunahme der Grenzflächenspannung nach der Plateauphase auf den Ausgangswert 72 mN/m für eine Ethanol-Wasser-Mischung nicht erklärbar, denn eine Verdunstung des Ethanol aus der wässrigen Lösung spielt für die hier betrachteten Zeiträume keine Rolle. Dies konnte in einem zusätzlichen Versuch gezeigt werden, bei dem eine Ethanol-Wasser-Mischung in einem offenen Becherglas 24 Stunden lang offen stehen gelassen und regelmäßig alle 30 Minuten durchgerührt wurde. Der

Grenzflächenspannungswert stieg nicht signifikant. Der Grund für den beobachtbaren zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannung muss also in anderen Prozessen gesucht werden.

Eine Silanbeigabe ohne mechanisches Durchmischen (Rühren) verändert den Wert für die Grenzflächenspannung nicht, obwohl reine Silane eine Grenzflächenspannung von ca. 22 mN/m haben. In der Mischung zweier Lösungen mit unterschiedlichen Grenzflächenspannungen sollte sich nach Girifalco & Good [1957] ein mittlerer Wert für die Grenzflächenspannung einstellen. Silane und Wasser sind jedoch nur bedingt mischbar, da die hier betrachteten Silane vier hydrophobe Gruppen aufweisen. Durch Diffusionsprozesse können einzelne Moleküle in die Wasserphase gelangen, ihre Konzentration ist aber durch den hydrophoben Charakter so gering, dass sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Grenzflächenspannung des Silan-Wasser-Systems haben sollten. An der Grenzfläche zwischen Silan und Wasser finden aber Reaktionsprozesse statt. Durch eine gute mechanische Durchmischung der Lösung kann man die Grenzfläche erhöhen. Es entstehen durch Hydrolyse Zwischenprodukte, die Silanole. Sie bestehen aus einem hydrophilen (eine bis drei hydrophile OH-Gruppen) und einem hydrophoben Teil (Alkylkette). Damit haben sie eine tensidähnliche Struktur (nicht-ionisches Tensid; siehe Abb. 92), können aufgrund dessen in die Wasserphase gelangen und die Grenzflächenspannung des Wassers herabsetzen (vgl. Kapitel 4.2).



**Abb. 92: Schematische Darstellung der tensidartigen Struktur eines Silantriolmoleküls**

Silantriol besteht aus einer hydrophilen Gruppe (aus maximal drei Silanolen) und einer hydrophoben Alkylkette

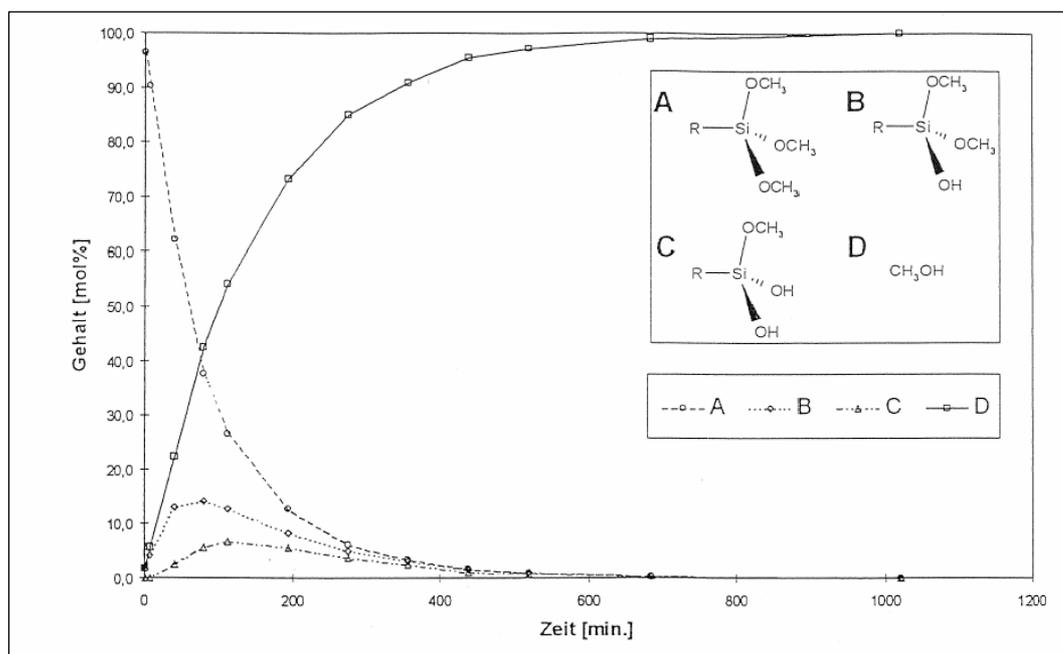
Folgende Zwischenprodukte mit tensidähnlichen Eigenschaften können sich theoretisch bilden (Tab. 15):

Bezeichnung	Kennziffer
Silantriol	0300
Silandiol	1200
Silanol	2100
Polysiloxanol I	1110
Polysiloxanol II	0210
Polysiloxanol III	0120

**Tabelle 15: Zwischenprodukte mit tensidähnlichen Eigenschaften**

Notation entspricht dem in Kapitel 2.2.4. eingeführten Schema

Wie im Kapitel 2.2.3.3 erläutert, durchlaufen die Silane mehrere Reaktionsschritte. Während der Hydrolysereaktion werden die Ethoxygruppen abgespalten und Silanole entstehen. In einer zweiten Reaktion kondensieren die Silanole untereinander und bilden Polysiloxane. Durch die Kondensationsreaktion wird also die Konzentration der Silanole in der Lösung wieder gesenkt. Die Silanole haben demnach in der wässrigen Lösung nur eine begrenzte Lebensdauer. Die Untersuchungsergebnisse von Brand et al. [1999] beschreiben die temporäre Bildung und den Abbau von Silanolen (vgl. Abb. 94). Die Konzentration der Silanole in der alkalischen Lösung nimmt durch die Hydrolysereaktion zunächst mit der Zeit zu. Die Silankonzentration nimmt kontinuierlich ab und die Ethanolkonzentration entsprechend zu. Durch Kondensationsreaktionen sinkt der Gehalt an Silanolen in der Lösung wieder. Nicht dargestellt ist die Zunahme an Siloxanen in der Lösung.

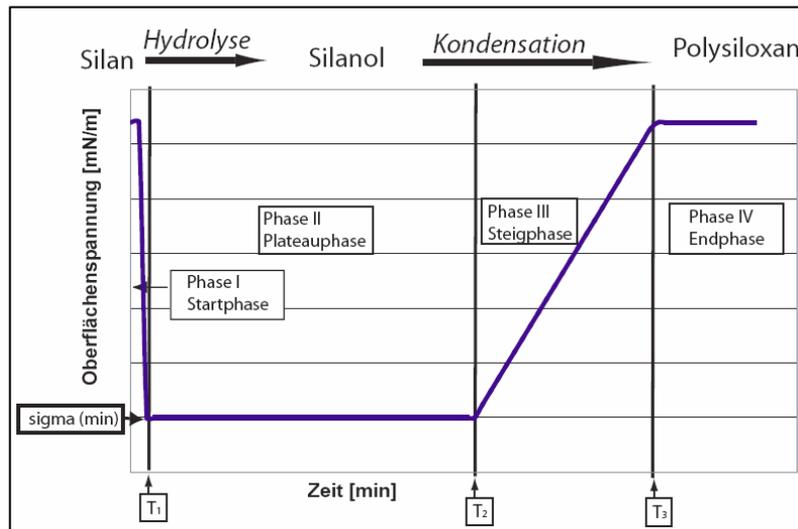


Gemessener Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion [aus: Brand et al. 1999]

Abb. 93:

Wenn die Silanole aufgrund ihrer Struktur als grenzflächenaktive Substanzen für die experimentell festgestellten Effekte verantwortlich sind, kann der bei allen Versuchen im Prinzip gleiche zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung die Zu- und Abnahme der grenzflächenaktiven Silanole widerspiegeln (vgl. Abb. 95).

Bei den hier dargestellten Experimenten sinkt die Grenzflächenspannung nach Zugabe des Silans, was auf die Bildung von grenzflächenaktiven Silanolen zurückgeführt werden kann. Solange die Silanole in ausreichender Menge in der Lösung existieren, bleibt demnach der Wert der Grenzflächenspannung konstant (Plateauphase). Wie in Abb. 94 gezeigt wird, erreicht die Silanolkonzentration mit der Zeit ein Maximum und sinkt durch Kondensation, d.h. durch die Bildung von Polysiloxanen, wieder auf Null.

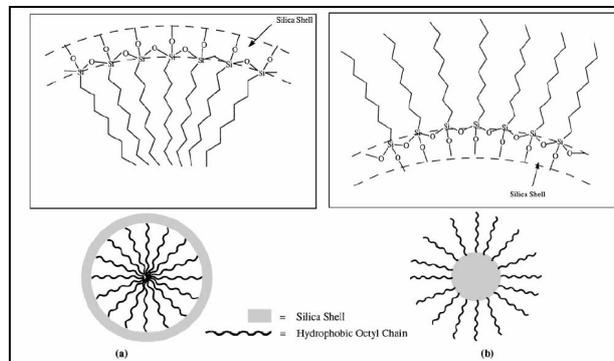


**Abb. 94: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Grenzflächenspannung**

Da grenzflächenaktiv wirkende Moleküle die Grenzflächenspannung einer Flüssigkeit stets umso stärker herabsetzen, je größer ihre Konzentration ist, erwartet man für die gemessenen Werte der Grenzflächenspannung kein Plateau, sondern ein kontinuierliches Absinken der Grenzflächenspannung parallel zur Zunahme der Silanolkonzentration bis auf einen Minimalwert bei maximalem Silanolgehalt und anschließend eine kontinuierliche Zunahme bis auf 72 mN/m, während die Silanole durch Kondensation abgebaut werden. Eine Stagnierung der Grenzflächenspannung lässt vermuten, dass die kritische Mizellkonzentration der Silanole überschritten wird (vgl. Kapitel 4.2.1) und sich deshalb ein Plateau des Grenzflächenspannungswertes ausbildet. Wenn die Konzentration der grenzflächenaktiven Silanole durch die Kondensationsreaktionen wieder sinkt, kann dies die steigenden Werte für die Grenzflächenspannung (Steigphase) erklären. Die Steigung kann einen Hinweis auf die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme der grenzflächenaktiven Substanzen geben: je kleiner die Steigung, desto geringer die Abbaugeschwindigkeit. Die gebildeten Polysiloxane haben keinen grenzflächenaktiven Charakter. Wenn die Kondensationsreaktionen so weit fortgeschritten sind, dass keine grenzflächenaktiven Substanzen mehr in der Lösung vorliegen, wird der ursprüngliche Wert für die Grenzflächenspannung wieder erreicht (Endphase). Dies muss nicht gleichbedeutend mit dem Ende der Reaktion sein. Manche Moleküle können zwar noch unvollständig hydrolysiert und kondensiert sein, aber dennoch keine grenzflächenaktiven Eigenschaften mehr aufweisen. In dem oben erläuterten zusammenfassenden Schema wären das z.B. die Spezies 2010 und 1020 (vgl. Kapitel 2.2.4).

Wenn die kritische Mizellkonzentration der Silanole überschritten wird, wie die Ausbildung einer Plateauphase nahe legt, könnte dies also zur Ausbildung von Mizellen führen (vgl. Kapitel 4.2.1). In der Literatur wird die Mizellbildung bei Silanen erwähnt. Bei Brand et al. [1999] findet man die Vermutung, dass sich Mizellen aus Silanolen bilden könnten. Das et al.

[2002] konnten Mizellen nachweisen, die von n-Octyltriethoxysilan gebildet werden (vgl. Abb. 96) und einen Durchmesser von ~ 100 nm haben. Die einzelnen Moleküle polymerisieren untereinander. Es bilden sich runde Polymere (normale bzw. inverse Mizellen).



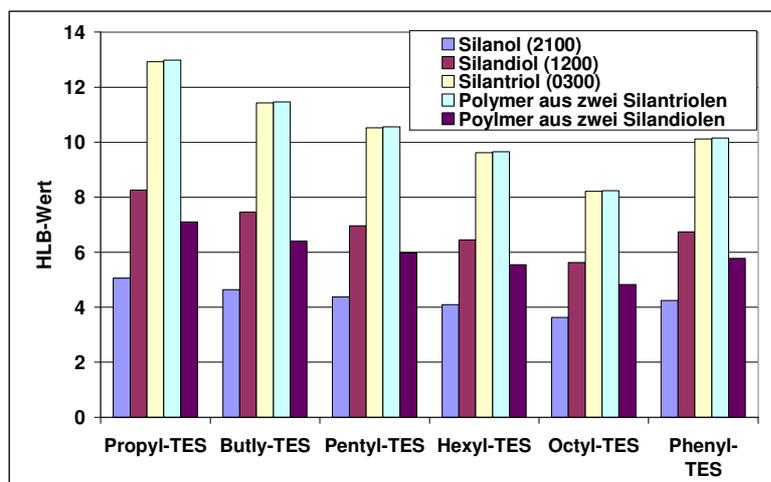
**Abb. 95: Aufbau der bei Das et al. [2002] beschriebenen Mizellen aus Silanmolekülen**

Auch Sharma et al. [2004] stellen z.B. aus Vinyltriethoxysilanen Mizellen (Durchmesser ~ 87nm) her. Hilfssubstanz ist in diesem Fall Natrium-bis-(2-ethylhexyl)sulfosuccinat. Ishida & Suzuki [1986] beschreiben die Bildung von Mizellen bei  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxy-Silan. Der Nachweis von Mizellen in der Literatur unterstützt die Annahme, dass auch bei den hier beschriebenen Versuchen Mizellbildung eine Rolle spielen könnte. Die Interaktion von organischen Additiven mit den Oberflächen von Zementphasen wurde schon von verschiedenen Gruppen beschrieben [Uchikawa et al. 1997]. Ein Beispiel ist die Intercalation von Polycarboxylat-Fließmitteln in  $C_3A$ -Hydratphasen [Keller & Plank 2007, Gruber et al. 2007, Plank 2002].

Die Silane sind kaum mit Wasser mischbar. Die Silanole sollten jedoch aufgrund ihrer hydrophilen Gruppen (je nach Anzahl ihrer OH-Gruppen) eine weit höhere Mischbarkeit mit Wasser aufweisen. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass eine Voraussetzung für die Durchführung der Experimente ein regelmäßiges mechanisches Durchmischen des Silan-Wasser-Gemisches ist, ohne das der gemessene Wert für die Grenzflächenspannung nach einer kurzen, von der Silanstruktur abhängigen Zeit auf 72 mN/m zurückkehrt (Propyltriethoxysilan: ca. 15 Minuten, n-Octyltriethoxysilan: ca. 1 Stunde). Dies könnte zwei Gründe haben. Erstens könnte eine Entmischung von Wasser und Silanol stattfinden. Zweitens könnte die Konzentration der Silanole in der Wasserphase durch Kondensationsreaktionen sinken. In beiden Fällen würde die Konzentration an grenzflächenaktiven Substanzen in der wässrigen Phase abnehmen und die Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung steigen. Um zu klären, welcher Erklärungsansatz wahrscheinlicher ist, kann das Verhalten des n-Octyltriethoxysilans im Vergleich zum Propyltriethoxysilan herangezogen werden. Bei Silanen mit langen Alkylketten

ist eine Entmischung wahrscheinlicher als bei kurzkettigen, da durch die langsamere Hydrolyse Silan-mono-ole mit unhydrolysierten, hydrophoben Ethoxy-Gruppen entstehen können. Diese Moleküle sind weniger hydrophil. Wenn dieser Effekt dominierend wäre, müsste die vorzeitige Erhöhung der Grenzflächenspannung bei Silanen mit langen Alkylketten schneller ablaufen als bei kurzkettigen. Dagegen ist der Abbau der Silanolkonzentration durch Polymerisation bei den Silanen mit kurzen Alkylketten schneller als bei denjenigen mit langen Ketten. Dieser Einfluss würde also zu einer schnelleren Rückkehr der Grenzflächenspannung auf den Ausgangswert bei den Silanen mit kurzen Alkylketten zur Folge haben, wie er auch beobachtet wurde. Der zweite Erklärungsansatz ist also zu favorisieren, da bei den Versuchen mit n-Octyltriethoxysilan der Anstieg der Grenzflächenspannung bei unterlassender Durchmischung langsamer erfolgt. Diese Überlegungen deuten darauf hin, dass die Annahme, die Silanole seien gut wasserlöslich, korrekt ist.

Um den Tensidcharakter der entstehenden Silanole zu charakterisieren, können die HLB-Werte (vgl. Kapitel 4.3.2) der einzelnen Zwischenprodukte (vgl. Tabelle 15 und Abb. 93) rechnerisch ermittelt werden. Dabei zeigt sich, dass die Silantriolen den stärksten Tensidcharakter haben und Silanole mit nur einer OH-Gruppe den schwächsten. Werden lineare Polymere aus Silantriolen gebildet, haben diese Polymere ebenfalls noch einen starken Tensidcharakter. Die Silantriolen aller Silane können nach der Einteilung von Brezesiniski & Mögel [1993] als O/W-(Öl-in-Wasser)-Emulgatoren angesehen werden. Polymere mit verbleibenden Ethoxygruppen haben dagegen eine deutlich schwächere Tensidstruktur. Silane oder Polysiloxane ohne OH-Gruppen haben keine tensidähnlichen Eigenschaften.



**Abb. 96: Rechnerisch (vgl. Kapitel 4.3.2) ermittelte HLB-Werte von verschiedenen Silanolen**

Wenn zwei nicht mischbare Flüssigkeiten, in diesem Fall Silan und Wasser – intensiv gerührt werden, so dass eine der Phasen Tröpfchen bildet, die in der anderen Phase verteilt sind, so

spricht man von einer Emulsion. Eine auf diese Weise hergestellte Emulsion ist aber nicht stabil und würde sich in kurzer Zeit wieder in zwei Phasen trennen. Um dies zu verhindern, können Emulgatoren zugesetzt werden. Emulgatoren sind grenzflächenaktive Substanzen, die oberhalb einer kritischen Konzentrationsschwelle Mizellen bilden. Eine Mizelle besteht aus einer Anordnung von Emulgatormolekülen, wobei der polare Teil in die wässrige Phase, der unpolare Teil in die organische Phase gerichtet ist [Arkles et al. 1992]. Die „Öl“-Tröpfchen werden auf diese Weise in der Wasserphase stabilisiert. Wenn man die Silanole als O/W-Emulgatoren auffasst, können sie die Verteilung von Silan in Wasser bewirken. Dieser Mechanismus könnte entscheidend für den Transport von Silan in den Werkstoff sein, da Silanmoleküle geschützt in einer Hülle von Silanol-Emulgatoren in den Werkstoff hinein transportiert werden können. Erst wenn die Emulsion bricht, werden die Silanmoleküle frei und können nun hydrolysieren und kondensieren. Das „Brechen“ einer Emulsion kann aus verschiedenen Gründen erfolgen. Zum einen können kleine Poren wie ein Filter wirken und die Tröpfchen aus sterischen Gründen zurückhalten. Zum anderen können Emulgatoren auf der Oberfläche von Festphasen sorbiert und so die Tröpfchen aufgelöst werden. Drittens können die Einwirkung des pH-Wertes und viertens die Einwirkung von Kationen die Stabilität einer Emulsion beeinflussen. Fünftens können auch organische Verbindungen, wie zum Beispiel niedermolekulare Alkohole, emulsionsbrechend wirken. Sechstens bewirkt auch die Abnahme der Emulgatormoleküle eine Herabsetzung der Stabilität von Emulsionen [Friberg & Yang 1996, Quaedvlieg 1956, Lissant 1983].

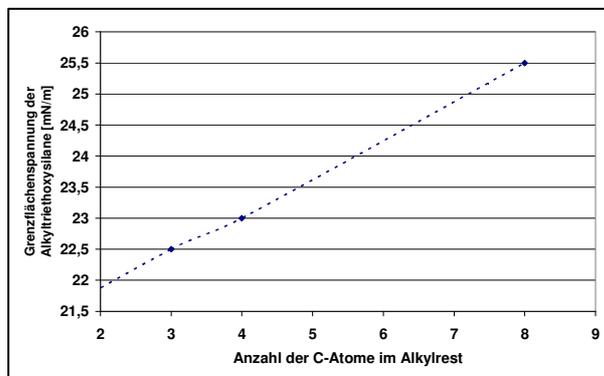
#### **6.1.2.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes**

Die Alkylrestlänge (Kapitel 5.2.2.4) hat einen deutlichen und systematischen Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannung ( $\sigma/t$ -Kurve).

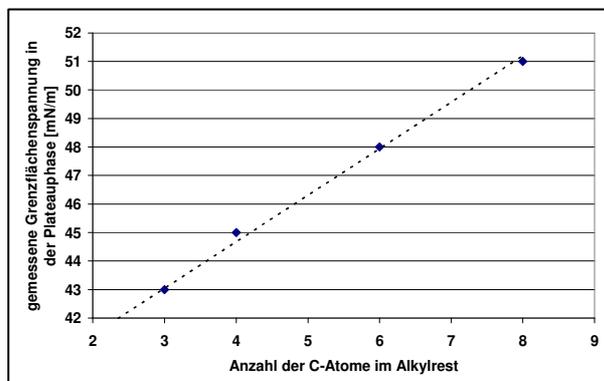
Die Länge der Startphase ist aus messtechnischen Gründen schlecht quantifizierbar und wird deshalb nicht genauer untersucht. Die Messzeit für die Bestimmung des ersten Grenzflächenspannungswertes nach Start der Messung dauert ca. 3 Minuten. Das Messgerät durchläuft zunächst den Initialisierungsprozess und bestimmt intern fünf Messpunkte und zeigt bei hinreichend großer Übereinstimmung dieser Werte einen Mittelwert auf dem Display an. In dieser Zeit stehen keine Informationen über die Entwicklung der Grenzflächenspannung in der wässrigen Phase zur Verfügung. Erst wenn die Grenzflächenspannung einen konstanten Wert erreicht hat, kann das Messgerät einen ersten Messwert ausgeben. Bei Silanen mit langen Alkylketten dauert dieser Prozess deutlich länger als bei kurz-kettigen. Dies kann durch die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion erklärt werden. Silanole stehen bei den Silanen mit kurzen Alkylketten

schnell zur Verfügung, bei denjenigen mit langen Alkylketten werden sie deutlich langsamer gebildet.

Die Abhängigkeit der Minimalwerte  $\sigma(\min)$  der Grenzflächenspannung in der Plateauphase von der Alkylrestlänge lässt sich mit den verschiedenen Grenzflächenspannungswerten der reinen Silane vergleichen. Abb. 97 und Abb. 98 geben einen Überblick. Die Grenzflächenspannungswerte der reinen Silane sowie die ermittelten Werte in der Plateauphase der hier dargestellten Untersuchungen steigen im betrachteten Bereich nahezu linear mit der Länge des Alkylrestes an. Je kürzer der Alkylrest ist, desto stärker ist der gemessene Minimalwert für die Grenzflächenspannung in der Plateauphase von der molekularen Struktur der Silane abhängig.



**Abb. 97: Grenzflächenspannung von verschiedenen Triethoxysilanen [nach: Gerdes 2002]**



**Abb. 98: Korrelation zwischen den gemessenen Minimalwerten der Grenzflächenspannung und der Länge des Alkylrestes bei Triethoxysilanen**

Die genauen Werte der Grenzflächenspannungen der einzelnen Silanole können nicht ermittelt werden, da die Silanole sich nicht isolieren lassen. Zudem wird stets ein Gemisch aus verschiedenen Silanolen vorliegen. Die Rolle der Grenzflächenspannung für den Transport des Silans in der Betonrandzone wurde von Gerdes [2002] ausführlich diskutiert. Er konnte zeigen, dass die verschiedenen Silane unterschiedliche Abweichungen vom Wurzel-t-Gesetz zeigen. Je kürzer der Alkylrest ist, desto stärker sind die Abweichung vom Wurzel-t-Gesetz und damit die erreichte Eindringtiefe. Diese Beobachtung kann nun erklärt werden: Beim kurzkettigen Propyltriethoxysilan ist die durch die Silanole entstehende Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung kleiner und die Erniedrigung des

Kapillardruckes nach Gleichung 7 größer als beim langkettigen n-Octyltriethoxysilan. Die Abweichung von dem theoretischen Eindringverhalten ist in Abb. 22 beim Propyltriethoxysilan entsprechend stärker als beim n-Octyltriethoxysilan.

Das Ende der Plateauphase deutet auf eine Unterschreitung der kritischen Mizellkonzentration hin. Wenn sich während der Plateauphasen eine Emulsion aus Silanolen als O/W-Emulgatoren und Silan als „Öl“-Phase gebildet hat, wird diese Emulsion nun brechen. Dies geschieht zum einen durch die Abnahme der Zahl der Emulgatormoleküle, zum anderen könnte auch die Zunahme der Konzentration an Ethanol als niedrigmolekularer Alkohol eine Rolle spielen.

Die Plateauphase dauert länger und die Endphase wird später erreicht, je länger der Alkylrest ist. Die Steigung  $m$  wird mit zunehmender Alkylrestlänge kleiner, wie in Abb. 56 deutlich erkennbar ist. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der Abbau der grenzflächenaktiven Strukturen durch Kondensationsprozesse umso langsamer erfolgt, je länger der Alkylrest ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Livage et al. [1994] überein, die besagen, dass die Kondensationsreaktion - wie die Hydrolyse - mit länger werdendem Alkylrest langsamer wird. Am Ende der Steigphase scheint sich der Mechanismus des Abbaus zu verändern, da die Steigung kleiner wird. Vielleicht spielen hierbei Wechselwirkungsprozesse mit der Glasoberfläche des Becherglases, in dem der Versuch durchgeführt wird, eine Rolle. Eine genauere Erklärung ist jedoch derzeit noch nicht bekannt.

### 6.1.2.3 Einfluss der Ausgangskonzentration

Bei den Versuchen zeigt sich, dass es eine Konzentrationsgrenze gibt, unterhalb derer sich der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung deutlich verändert. Diese Schwelle wird im Folgenden „kritische Konzentration“ ( $c_{\text{krit}}$ ) genannt.

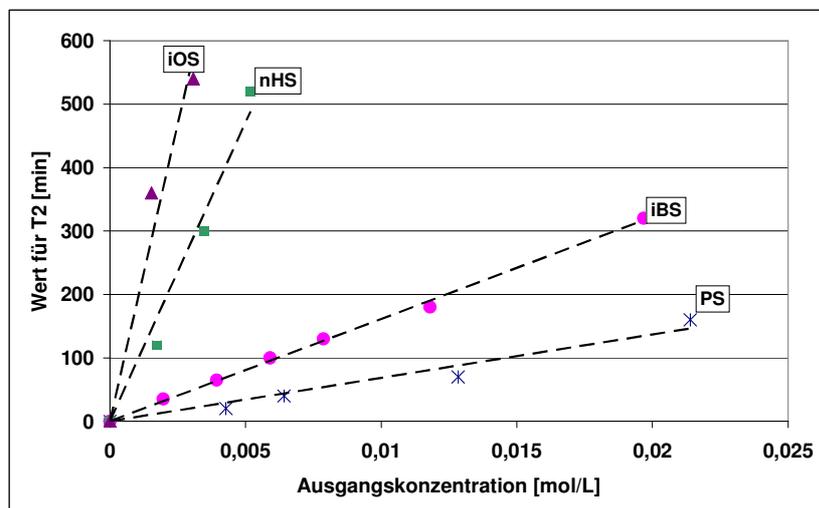
Ausgangskonzentration  $> c_{\text{krit}}$

Bei einer Variation der Ausgangskonzentration (vgl. Kapitel 5.2.2.5) oberhalb einer kritischen Konzentration  $c_{\text{krit}}$  entsprechen die Kurven dem im Kapitel 5.2.2.2. beschriebenen typischen Verlauf. Die Dauer der Startphase, der gemessene Minimalwert für die Grenzflächenspannung in der Plateauphase und die Steigung bei der Rückkehr des Messwertes auf das Ausgangsniveau bleiben bei einer Veränderung der Ausgangskonzentration nahezu unverändert.

Diese Beobachtung, dass sich der gemessene Minimalwert für die Grenzflächenspannung in der Plateauphase mit zunehmender Ausgangskonzentration nicht erniedrigt, stützt die oben erläuterte Interpretation, dass das Plateau durch Erreichen einer kritischen Mizellkonzentration ( $\text{cmc}$ ) der Silanole verursacht wird. Bei einer höheren Silan-

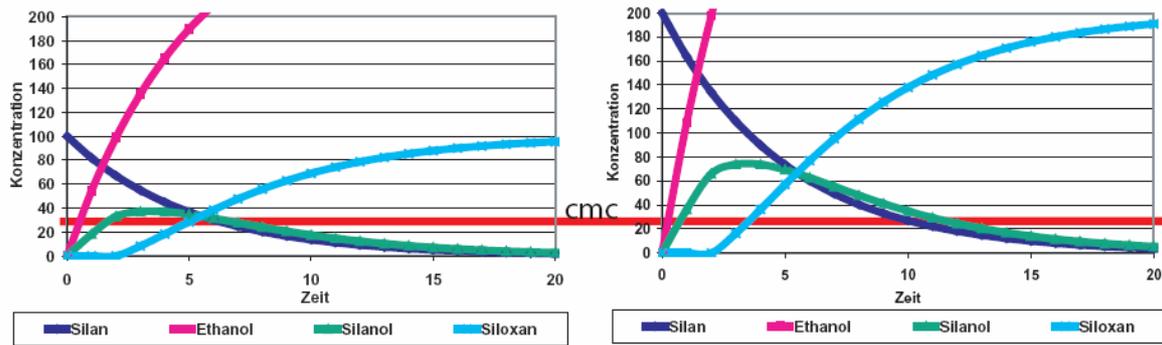
Anfangskonzentration ist auch eine höhere Silanolkonzentration zu erwarten, was unterhalb der kritischen Mizellkonzentration zu einer stärkeren Herabsetzung der Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung und damit zu kleineren Minimalwerten führen würde. Sobald die kritische Mizellkonzentration überschritten wird, bewirkt eine weitere Erhöhung der Konzentration der grenzflächenaktiven Substanzen keine Veränderung der Grenzflächenspannung. Der gemessene Minimalwert für die Grenzflächenspannung in der Plateauphase ist daher die untere Grenze der möglichen Senkung der Grenzflächenspannung unter den gegebenen Bedingungen. Dieses Charakteristikum von Tensiden wird in der Technik vielfach eingesetzt [Kosswig & Stache 1993, Dörfler 1994]. Ein Beispiel aus dem Chemieingenieurwesen ist die Anwendung von Tensiden für die mechanische Flüssigkeitsabtrennung [Kaiser et al. 1993].

Der Zeitraum, der benötigt wird, um die grenzflächenaktiven Substanzen wieder so weit abzubauen, dass ihre Konzentration unter die kritische Mizellkonzentration fällt und die Kurve nach der Plateauphase wieder steigt, ist stark abhängig von der Ausgangskonzentration des Silans. Je höher die Ausgangskonzentration ist, desto länger ist dieser Zeitraum. Es besteht bei allen untersuchten Silanen (Propyltriethoxysilan, iso-Butyltriethoxysilan, n-Hexyltriethoxysilan, iso-Octyltriethoxysilan) zwischen diesen beiden Größen in dem untersuchten Konzentrationsbereich ( $0,025 \text{ mol/L} > c_0 > 0,002 \text{ mol/L}$ ) eine deutliche Korrelation (vgl. Abb. 99).



**Abb. 99: Korrelation zwischen dem Zeitraum bis zum Wiederanstieg der Kurve nach der Plateauphase (T2) und der Anfangskonzentration bei Triethoxysilanen mit verschiedenen langen Alkylresten**

Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass bei größerer Ausgangskonzentration an Silan die absolute Silanolkonzentration zu jedem Zeitpunkt höher ist, so dass die kritische Mizellkonzentration für einen längeren Zeitraum überschritten und die Plateauphase dementsprechend länger wird (Abb. 100).



**Abb. 100: Abhängigkeit der Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration ( $c_{mc}$ ) der Silanole von der Silan-Ausgangskonzentration**

Ausgangskonzentration  $< c_{krit}$

Unterhalb von  $c_{krit}$  ist der Kurvenverlauf in verschiedenen Charakteristika verändert. Ein wesentlicher Aspekt ist das Fehlen einer Plateauphase. Die kritische Mizellkonzentration an Silanolen würde demnach bei kleinen Ausgangskonzentrationen nicht überschritten, da sich entsprechend weniger grenzflächenaktive Zwischenprodukte bilden. Dementsprechend ist auch keine Emulgatorwirkung von den Silanolen zu erwarten. Zudem ist auch die Steigung  $m$  kleiner als bei einer Ausgangskonzentration oberhalb von  $c_{krit}$ . Es dauert also länger, bis der Ursprungswert von  $72 \text{ mN/m}$  wieder erreicht wird. Diese Veränderung deutet darauf hin, dass der Abbau der grenzflächenaktiven Substanzen in diesen Fällen nach einem anderen Mechanismus verläuft. Durch die fehlende Zusammenlagerung der Moleküle (Mizellbildung) könnte die Kondensationsreaktion, die eine räumliche Nähe der Moleküle voraussetzt, erschwert werden, so dass der Abbau der grenzflächenaktiven Substanzen langsamer ist als bei einer Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration.

Eine weitere Folge der verlangsamten Kondensation könnte sein, dass noch unhydrolysierte Ethoxygruppen an den Silanolen schneller abgespalten werden können, da die Silanole nicht durch Polysiloxanbindungen sterisch behindert sind. Dies könnte eine weitere mögliche Erklärung für die in Kapitel 6.1.1.2 erläuterte Beobachtung sein, dass die Hydrolysegeschwindigkeit bei kleinen Ausgangskonzentrationen an Silan größer ist.

#### 6.1.2.4 Einfluss der Festphase

Wenn Festphasen der Silan-Wasser-Mischung beigefügt werden, können sich die Silanole auf den Oberflächen anlagern. Die Adsorption von Tensiden an Festkörperoberflächen ist aus anderen technischen Zusammenhängen bekannt [Kaiser & Burg 1993]. Die Festphasen haben einen signifikanten Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannung (Kapitel 5.2.2.6). Dabei wirken die CEM I und Beton beschleunigend bzw. Tobermorit und

quarzitischer Zuschlag verzögernd. CSH-Gel als einzelne Phase, hergestellt aus Tricalciumsilicat, wurde nicht untersucht.

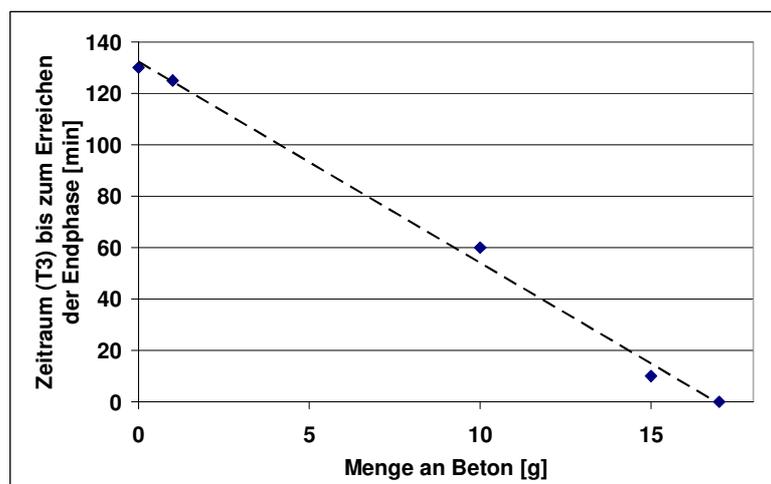
Wie in Kapitel 2.1.2 erläutert, zeichnen sich die verzögernden Phasen Tobermorit und quarzitischer Zuschlag durch einen hohen Anteil an Si-OH-Gruppen an der Festkörperoberfläche aus, die im stark alkalischen Milieu deprotoniert sind ( $>\text{Si-O}^-$  mit physisorbierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen) und zum Teil mit Calciumionen belegt werden ( $>\text{Si-O-Ca}^+$ ). Binden die Silanole kovalent an die  $>\text{Si-O-Ca}^+$  - Plätze unter Verdrängung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen an, wären sie der wässrigen Lösung dauerhaft entzogen und könnten die Grenzflächenspannung nicht mehr absenken. Findet dagegen eine Physisorption an den Wassermolekülen statt, werden die Silanole aus der Lösung zwar temporär entfernt, eine Desorption könnte jedoch weiterhin möglich sein, da sie nicht kovalent an die Oberfläche gebunden sind. Sie können also nach einiger Zeit wieder in die Lösung gelangen und dort die Grenzflächenspannung weiterhin niedrig halten. Die verlängerte Plateauphase könnte so erklärt werden. Erst durch die fortschreitende Bildung von Polysiloxanen und die Anbindung der Moleküle an die Oberfläche sinkt die Konzentration an grenzflächenaktiv wirkenden Silanolen in der Lösung langsam.

Beim Tobermorit verändern sich keine anderen Charakteristika der  $\sigma/t$ -Kurve, sondern es verlängert sich nur der Zeitraum bis zum Erreichen der Endphase. Beim quarzitären Zuschlag dagegen ist die Steigung  $m$  im Vergleich zum System ohne beigegebene Festphase viel geringer. Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte die kleinere spezifische Oberfläche des quarzitären Zuschlages sein, die eine geringere absolute Zahl an Si-OH Gruppen auf der Oberfläche zur Folge hat. Die Silanolmoleküle haben also auf der Oberfläche weniger Plätze zur Verfügung, an die sie kovalent anbinden können. Ist die erste Lage auf der Oberfläche besetzt, müssen die Silanole mit schon sorbierten Molekülen auf der Oberfläche polymerisieren. Dieser Prozess ist vermutlich aus sterischen Gründen langsam, so dass die Physisorptions-/Desorptionsprozesse lange andauern. Dabei werden immer wieder Silanole desorbiert und gelangen wieder in die Lösung, wo sie weiterhin grenzflächenaktiv wirken. Erst durch eine feste Sorption oder Polymerisation werden sie dauerhaft der Lösung entzogen. Die Konzentration der Silanole in der Lösung liegt bei diesem Prozess vermutlich lange Zeit unterhalb der kritischen Mizellkonzentration. Die fehlende Zusammenlagerung der Silanole würde eine langsamere Polymerisation bewirken und die kleinere Steigung  $m$  erklären.

Die beschleunigenden Festphasen CEM I und Beton zeichnen sich neben ihrem CSH-Anteil durch die Anwesenheit von Calciumaluminathydrat- und Calciumferrithydrat-Phasen aus. Diese haben ein deutlich höheres Zeta-Potential als CSH-Gel. Damit sind Wechselwirkungen mit den deprotonierten Silanolmolekülen denkbar (vgl. Kapitel 2.1.4 und 6.1.1.4). Die deprotonierten Silanole könnten auf Oberflächen mit hohem Zetapotential sorbiert und

zunächst festgehalten werden. Durch die Verschiebung der Elektronen im Molekül hin zur Oberfläche könnte das Silanolmolekül einen positiven Charakter erhalten. Deprotonierte Silanole aus der Lösung würden sich leichter annähern und polymerisieren können. Die Silanole würden also schneller aus der Lösung entfernt und die Grenzflächenspannung träte aus diesem Grund früher in die Steigphase und Endphase ein. Dabei kann die Entfernung der Silanole so schnell geschehen, dass in der Lösung die Konzentration der Silanole die kritische Mizellkonzentration nie überschreitet. Damit ließe sich die kleinere Steigung der Grenzflächenspannungskurve beim CEM I erklären.

Auch die Menge der beigegebenen Festphase (Beton) ist von Bedeutung. Die Erhöhung der Festphasenmenge hat einen deutlichen Einfluss auf die Länge der Zeiträume bis zum Wiederanstieg der Grenzflächenspannung bzw. bis zum Erreichen der Endphase. In Abb. 101 werden die ermittelten Zeiträume (T3-Werte) aus einer Versuchsreihe mit 0,008 mol/L iso-Butyltriethoxysilan bei pH 12,8 mit verschiedenen Mengen an Beton dargestellt (vgl. auch Abb. 60). Je mehr Beton in dem System vorliegt, desto kürzer ist der Zeitraum bis zum Erreichen der Endphase.



**Abb. 101: Zusammenhang zwischen der Länge des Zeitraumes bis zum Erreichen der Endphase und der Menge an zugegebenem Beton zum System gesättigte CH-Lösung/iso-Butyltriethoxysilan ( $c_0 = 0,008$  mol/L)**

Eine Ursache für die erkennbare lineare Korrelation könnte darin liegen, dass die Oberfläche der Festphase, die der Reaktion zur Verfügung steht, proportional mit der Menge an zugegebenem Beton steigt. Ab ca. 17 g zugegebenem Beton sinkt die Grenzflächenspannung trotz Beigabe von Silan zu keinem Zeitpunkt, was darauf hindeutet, dass alle grenzflächenaktiven Silanole sofort an der Oberfläche der Festphase sorbiert werden. Diese Grenzmenge ergibt sich sowohl aus dem experimentellen Befund als auch aus der in Abb. 101 eingezeichneten Trendlinie.

Insgesamt ergibt sich, dass der Einfluss der Festphasen auf den Abbauprozess der Silanole ähnlich stark sein kann wie der Einfluss der Silanstruktur. Ein direkter Vergleich ist aber schwierig, da die Mechanismen beim Silanol-Abbau teilweise unterschiedlich zu sein scheinen.

### 6.1.2.5 Einfluss des pH-Wertes

Auch der pH-Wert verändert den Verlauf der  $\sigma/t$ -Kurve. Bei den pH-Werten 7, 8,5 und 10 ist keine Plateauphase klar erkennbar, die Steigung  $m$  ist kleiner und die Endphase wird später erreicht. Die kritische Mizellkonzentration, die nach der hier entwickelten Vorstellung durch die Ausbildung der Plateauphase angezeigt wird, wird offenbar nicht erreicht, bzw. für längere Zeit überschritten, weil wahrscheinlich die Hydrolyse und damit Silanolbildung - wie schon in Kapitel 6.1.1 gezeigt werden konnte - bei diesen pH-Werten langsamer ist. Es bilden sich unvollständig hydrolysierte Silanole, die keine ausgeprägte Tensidstruktur haben und nicht mehr als O/W-Emulgatoren angesehen werden können. Bei pH 4 dagegen entspricht der Verlauf der  $\sigma/t$ -Kurve demjenigen bei pH 12,8. Die Bildungsgeschwindigkeit der Silanole wäre also wieder hoch genug für die Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration.

Die logarithmierten T3-Werte, die den Zeitraum bis zum Erreichen der Endphase beschreiben, werden in Abb. 102 in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Durch die Art der Achsendarstellung ist die Geschwindigkeit, mit der das untersuchte System auf seinen Ursprungswert zurückkehrt, geringer, je tiefer der Wert auf dem Graphen liegt. Die logarithmierte Auftragung von T3 ergibt eine V-förmige Kurve mit einem Minimum im Neutralen. Die in Kapitel 6.1.1.5 vorgestellte Kurve zur Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse in Abhängigkeit vom pH-Wert wird zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

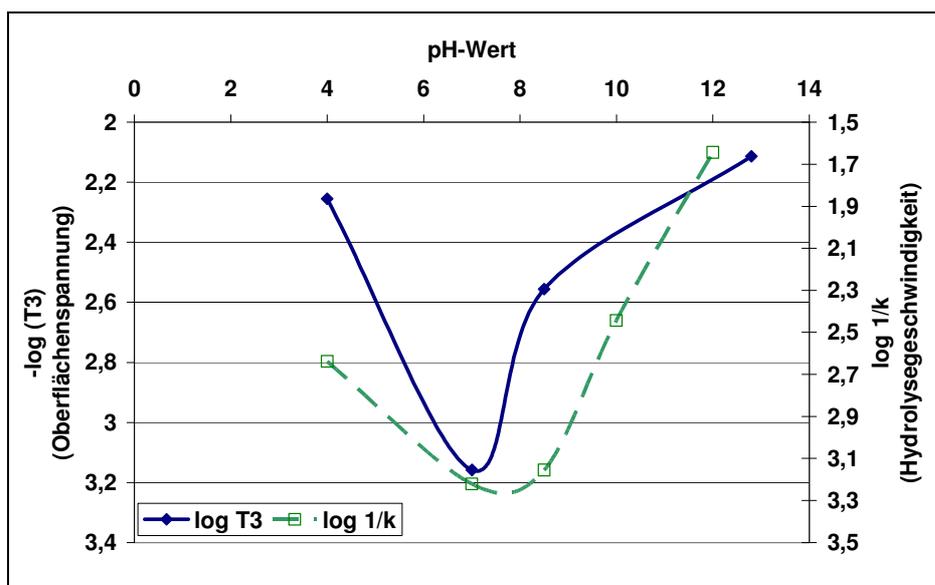


Abb. 102: Logarithmierte T3-Werte ermittelt bei verschiedenen pH-Werten des Systems gesättigte CH-Lösung/iso-Butyltriethoxysilan ( $c_0 = 0,011 \text{ mol/L}$ ) im Vergleich zu den logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse des gleichen Systems bei verschiedenen pH-Werten

Der Einfluss des pH-Wertes auf die Länge des Zeitraumes bis zum Erreichen der Endphase, d.h. auf die Lebensdauer der grenzflächenaktiv wirkenden Silanole ähnelt seinem Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit (siehe Kapitel 6.1.1.5). Je näher der pH-Wert am Neutralpunkt liegt, desto länger ist die Lebensdauer der Silanole.

#### **6.1.2.6 Zusammenfassung**

Zusammenfassend lassen sich aus der Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Grenzflächenspannung der wässrigen Lösung während der Silanreaktion folgende Feststellungen ableiten:

1. In Übereinstimmung mit Gerdes [2002] konnte die Herabsetzung der Grenzflächenspannung als ein wesentlicher Mechanismus während der Silanreaktionen herausgestellt werden.
2. Silanole - und nicht Ethanol - wirken grenzflächenaktiv als nichtionische Tenside und setzen die Grenzflächenspannung in der wässrigen Lösung herab.
3. Je kürzer der Alkylrest ist, desto stärker wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt und desto stärker ist damit der Einfluss auf den kapillaren Transport.
4. Je länger der Alkylrest ist, desto langsamer erfolgt der Abbau der oberflächenaktiven Substanzen, d.h., desto langsamer ist die Kondensation.
5. Festphasen können den Abbau der grenzflächenaktiven Silanole verzögern (Oberflächen mit Si-OH-Gruppen) oder beschleunigen (Oberflächen mit Aluminiumhydrat-Phasen).
6. Die Plateauphase deutet auf die Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration hin und legt die Bildung von Mizellen nahe. Wenn man die Silanole als O/W-Emulgatoren auffasst, die das Silan in der Wasserphase stabilisieren („Öl-in-Wasser-Emulsion“), kann dieser Mechanismus den Transport von Silan in das Porengefüge der Festphase hinein günstig beeinflussen.
7. Es findet keine Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration statt, wenn a) die Ausgangskonzentration des Silans zu gering ist oder b) eine ausreichend große Menge an einer den Abbau beschleunigenden Festphase dem System beigefügt wurde oder c) die Hydrolysegeschwindigkeit durch die Absenkung des pH-Wertes klein wird. In diesen Fällen ist daher keine Mizellbildung zu erwarten.
8. Je näher der pH-Wert am Neutralpunkt liegt, desto kleiner ist die Abbaugeschwindigkeit der Silanole, also desto langsamer ist die Kondensation.

### 6.1.3 Korrelation der Versuche

Beim Vergleich der die Ethanolfreisetzung beschreibenden Kurven mit denjenigen Kurven, welche die Entwicklung der Grenzflächenspannung in der wässrigen Lösung charakterisieren, ergeben sich interessante Beobachtungen.

Im Fall der Silane mit kurzen Alkylketten zeigt sich, dass die Freisetzung des Ethanols und damit die Bildung der Silanole beendet ist, bevor die Plateauphase der Grenzflächenspannung nach der Plateauphase wieder ansteigt, also die Konzentration der grenzflächenaktiv wirkenden Moleküle sinkt. Die Hydrolysereaktion und damit der Prozess der Bildung von grenzflächenaktiven Molekülen ist also schneller als ihr Abbau durch die Kondensationsreaktion. Bei den Silanen mit langen Alkylketten (z.B. n-Octyltriethoxysilan) ist die Freisetzung des Ethanols dagegen noch nicht beendet, wenn die Grenzflächenspannung  $\sigma$  bereits wieder auf 72 mN/m angestiegen ist, d.h. in der Lösung keine grenzflächenaktive wirkenden Substanzen mehr vorhanden sind. Dies deutet darauf hin, dass die Kondensationsreaktion und damit der Abbau der grenzflächenaktiven Substanzen unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen schon weit fortgeschritten sind, noch bevor die Hydrolyse beendet ist. Es können Moleküle gebildet werden, die teilweise schon kondensiert sind, so dass sie praktisch keine grenzflächenaktiv wirkenden Eigenschaften mehr haben, andererseits jedoch noch unhydrolysierte Gruppen aufweisen. Die Kondensation ist also unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen schneller als die Hydrolyse. Zusammenfassend ergeben sich folgende Thesen für die ablaufenden Reaktionen ohne Beigabe einer Festphase bei einem pH-Wert von 12,8:

1. Bei Silanen mit kurzen Alkylketten ist die Kondensationsreaktion langsamer als die Hydrolysereaktion
2. Bei Silanen mit langen Alkylketten ist die Kondensationsreaktion schneller als die Hydrolysereaktion.

Hüsing & Schubert [1998] weisen darauf hin, dass die Art des durch Kondensationsreaktionen gebildeten anorganischen Netzwerkes aus siliciumorganischen Molekülen nicht nur von den absoluten Geschwindigkeiten der Teilreaktionen (Hydrolyse und Kondensation) abhängt, sondern auch davon, welche Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Nach ihrem Modell ist im Sauren (pH 2 - 7) die Hydrolysereaktion bevorzugt und die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Es resultieren demnach polymerartige Gele aus wenig verzweigten Ketten, d.h., kleine Oligomere kondensieren zu einem polymerartigen Netzwerk mit kleinen Poren. Dieser

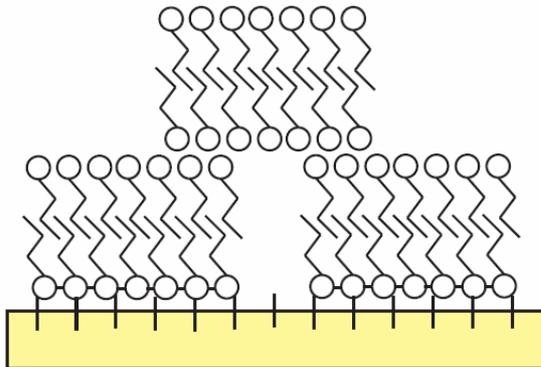
Prozess wird RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation) genannt. Dagegen ist im Basischen (pH 7 - 10) die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und wegen unterschiedlicher Reaktionsmechanismen ist die Reaktion an zentralen Siliciumatomen einer Oligomereinheit bevorzugt. Das entstehende Netzwerk sei geprägt durch einen partikulären Charakter mit großen Poren. Wegen der schneller ablaufenden Kondensation werden hydrolysierte Spezies sofort verbraucht. Die Kondensation von Clustern untereinander sei relativ ungünstig, da dazu die Inversion an einem der an der Reaktion beteiligten Siliciumatome notwendig ist. Daher wachsen die Cluster hauptsächlich durch Ankondensieren von Monomereinheiten. Dieses Modell wird als RLMC (Reaction Limited Monomer Cluster Growth) oder Eden-Wachstum bezeichnet. Da aber unvollständig hydrolysierte Silanole entstehen, sind nicht mehr alle vier Verzweigungsmöglichkeiten gleich wahrscheinlich („vergiftetes“ Eden-Wachstum).

Weil es in den hier dargestellten Versuchen, die bei dem noch höheren pH-Wert 12,8 durchgeführt werden, von der Alkylrestlänge abzuhängen scheint, ob die Hydrolyse- oder die Kondensationsreaktion schneller ist, werden im Folgenden einige theoretische Überlegungen zu den Folgen dieser verschiedenen Geschwindigkeitsverhältnisse auf die Polymerstruktur vorgestellt. Eine starke Rolle könnte die Bildung von Mizellen spielen, die eine Zusammenlagerung und damit Vorstrukturierung der Silanolmoleküle zueinander bewirken können, bevor die Kondensationsreaktionen ablaufen. Eine experimentelle Bestätigung dieser Überlegungen steht aber noch aus.

Ist die *Hydrolyse schneller als die Kondensation* (Silane mit kurzen Alkylketten), können in kurzer Zeit vollständig hydrolysierte Silantriole (0300) entstehen (siehe Kapitel 2.2.4). Diese haben einen stark grenzflächenaktiven Charakter. Die Versuchsergebnisse gaben Hinweise auf die Bildung von Mizellen, d.h. auf die Zusammenlagerung der grenzflächenaktiven Moleküle (siehe Kapitel 6.1.2). Die Kette eines n-Alkylrestes hat einen Querschnitt von ca. 0,46 nm [Yamamoto 2006]. Der Durchmesser der hydrophilen Silanolgruppe beträgt ca. 0,35 nm [Yamamoto 2006]. Gemäß dem von Hoffmann & Ebert [1998] vorgestellten Modell (vgl. Kapitel 4.3.2) können also kurz-kettige n-Alkylsilanole konvexe oder planare Mizell-Strukturen bilden. Diese Strukturen können durch horizontale Si-O-Si-Bindungen zwischen den Silanolen, die sich durch Kondensation bilden, und van der Waals Kräfte zwischen den Alkylketten stabilisiert werden [Fedeev et al. 2003].

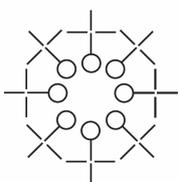
Auf den Oberflächen von zementgebundenen Werkstoffen können sich diese Strukturen zunächst insel förmig anlagern (Abb. 103). Venzmer & Wilkoski [2006] konnten bei TriPolysiloxanen zeigen, dass eine Mizellbildung wesentlichen Einfluss auf die Anbindung der siliciumorganischen Stoffe auf die Oberfläche eines Substrates haben kann. Die Ordnung, die sich schon vor der Sorption durch die Mizellen bildet, bleibt demnach im Wesentlichen auf der Oberfläche der Festphase bestehen. Auch bei einer Überschreitung

der kritischen Mizellkonzentration existieren neben den Mizellen immer auch einzelne grenzflächenaktiv wirkende Monomere in der Lösung (vgl. Abb. 32). Nach diesem Modell liegen also, solange die Oberflächenspannung gesenkt ist, in der Lösung Monomere, planare Mizellen und Polymere vor.



**Abb. 103: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Struktur der kurzkettingen Alkyl-Polysiloxane auf der Porenoberfläche eines zementgebundenen Werkstoffes**

Bei den iso-Alkylsilanen mit kurzen Alkylketten und beim Phenyltriethoxysilan ist der Querschnitt der Kette größer als bei den n-Alkylsilanen. Nach dem oben vorgestellten Modell der Mizellbildung könnten sich bei diesen Größenverhältnissen inverse Mizellen bilden (Abb. 104). Diese Struktur ist energetisch umso günstiger, je kleiner das Verhältnis von Wasser zu Silanolkonzentration ist [Pileni 1997], weil die hydrophoben Alkylreste die Kontaktfläche zum Wasser zu minimieren suchen. Die Polymerisationsprozesse zwischen den Silanol-Gruppen können zur Stabilisierung dieser Struktur beitragen. Dieses Modell ist jedoch bisher rein theoretischer Natur, da die durchgeführten Experimente nicht geeignet sind, die Struktur der Mizellen aufzuklären. Dennoch ist dieser Gedankengang interessant, da er eine Erklärung für die größere Eindringtiefe des iso-Butyltriethoxysilan bei Saugversuchen mit Beton (vgl. Kapitel 2.2.5) bietet: Die inverse Mizellstruktur, die die unreaktiven Alkylketten tendenziell nach außen stehen lässt, würde die Silane vor einem schnellen Anbinden nach kurzer Transportstrecke schützen und ein tieferes Eindringen des Wirkstoffes fördern. Falls dieser Erklärungsansatz richtig ist, müsste Phenyltriethoxysilan ebenfalls eine hohe Eindringtiefe aufweisen.



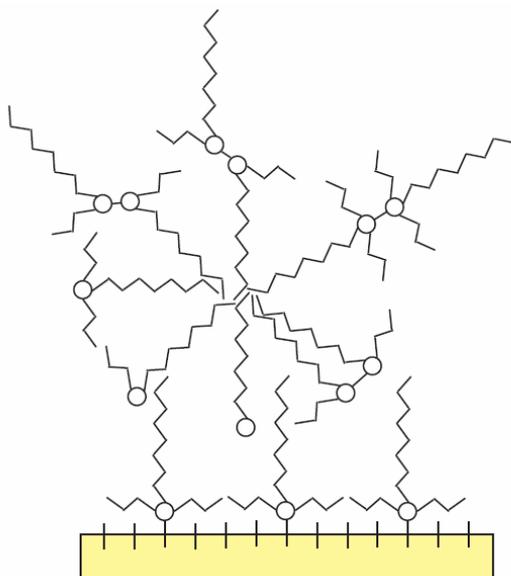
**Abb. 104: Schematische Darstellung einer möglichen Mizellstruktur von iso-Butyltriethoxysilan**

Der Durchmesser der Alkylkette ist größer als der Durchmesser der hydrophilen Gruppe des Moleküls. Es könnten sich inverse Mizellen bilden, die durch Kondensationsreaktionen zwischen den Silanolgruppen stabilisiert werden.

Ist die *Hydrolyse langsamer als die Kondensation* (langkettige n- und iso-Silane), entstehen nicht vollständig hydrolysierte Silanole (2100, 1200). An das Si-Zentralatom sind noch unhydrolysierte Ethoxy-Gruppen gebunden, also hat dieser Molekülbereich keine stark ausgeprägten hydrophilen Eigenschaften. Das Gesamtmolekül sollte demnach einen

weniger ausgeprägten grenzflächenaktiven Charakter aufweisen. Findet die Kondensation ohne Festphase in der wässrigen Phase statt, ist trotz der weit weniger grenzflächenaktiven Struktur eine Zusammenlagerung der teil-hydrolysierten Silanole wahrscheinlich, wie die Ausbildung der Plateauphase nahe legt (siehe Kapitel 6.1.2.1). Der nicht vollständig hydrolysierte Molekülbereich, der um das Si-Atom angeordnet ist, ist breit gegenüber dem Querschnitt der Alkylrestkette, so dass sich tendenziell konvexe Strukturen bilden können. Diese Strukturen sind vermutlich nicht stabilisiert, da die Silanol-Gruppen zum Teil noch unhydrolysierte Gruppen aufweisen, also nicht miteinander polymerisieren können (Abb. 105). Dennoch können sie den Kern der weiteren Polysiloxanbildung bilden. Es ist auch denkbar, dass sich „Doppelschichten“ bilden, bei der sich an den Silanolgruppen in einer konvexen Mizelle weitere Silanolmoleküle anlagern können, so dass ihre hydrophoben Ketten nun nach außen ragen. Auch in diesem Fall ist neben der Existenz von mizellartigen Strukturen auch die Anwesenheit von grenzflächenaktiven Monomeren mit mindestens einer Silanolgruppe wahrscheinlich.

Quantitative und qualitative Messungen zur Momentankonzentration des Silans bzw. von Zwischenprodukten oder des Polysiloxans würden eine wertvolle Ergänzung zu diesen Überlegungen darstellen. Schon bei Söger & Binnewies [2003] werden die Schwierigkeiten einer sicheren Strukturbestimmung und Quantifizierung der verschiedenen Produkte einer Silanreaktion beschrieben. In Zukunft wird es voraussichtlich durch den Einsatz der Time-of-Flight-Massenspektroskopie möglich sein, verschiedene siliciumorganische Spezies in alkalischer Lösung zu identifizieren und quantifizieren [Herb & Gerdes 2008].



**Abb. 105: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Struktur der n-Octyl-Polysiloxane auf der Porenoberfläche eines zementgebundenen Werkstoffes**

## 6.1.4 Sorption von Oligomeren bzw. Polysiloxan an Festphasen

### 6.1.4.1 Allgemeine Betrachtungen

Für die Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen ist die Sorption der siliciumorganischen Substanzen auf den Innenflächen der Poren der entscheidende Schritt. Deshalb wurden verschiedene Einflüsse - Silanstruktur, Festphase und pH-Wert - auf die Menge des sorbierten Polysiloxans und die Sorptionsart (Chemi-/Physisorption) untersucht.

Die ermittelten Sorptionskurven ähneln sich alle in ihrem grundsätzlichen Verlauf (vgl. Abb. 64, Abb. 68 - 69). Je mehr Silan in die Lösung gegeben wird, desto mehr Polysiloxan wird an der Festphase sorbiert, bis die Ausgangskonzentration einen Wert  $c_{\text{Grenz}}$  erreicht, über den hinaus Silan in das System gegeben werden kann, ohne dass sich die Menge des sorbierten Polysiloxans weiter erhöht. Die Konzentration an Polysiloxan liegt nun bei  $q_{\text{max}}$ . Dieser Kurvenverlauf wurde in ähnlicher Weise schon von Blum et al. [1991] und Chirachanchai et al. [1999] beschrieben.

Wie schon bei den anderen Batchversuchen liegt bei den Sorptionsversuchen eine starke Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen vor. Blum et al. [1991] führten dies auf die große Zahl möglicher Reaktionsverläufe der Silane zurück (vgl. auch Schema aus Kapitel 2.2.4). Die Temperatur, die Schüttelgeschwindigkeit und Vorgehensweise wurden bei jedem Versuch im Rahmen der Möglichkeiten gleich durchgeführt.

Neben Sorptionsprozessen kann bei einer praktischen Hydrophobierung mit Silanen, die in Lösungsmitteln gelöst auf das Material aufgebracht werden, auch die Verdampfung des Lösungsmittels und die daraus folgende Ablagerung des Silans auf der Oberfläche der Poren eine Rolle spielen. In den hier durchgeführten Batchexperimenten können solche Verdampfungseffekte jedoch vernachlässigt werden, da die Versuche in geschlossenen Systemen durchgeführt werden.

### 6.1.4.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Die Alkylrestlänge der Triethoxysilane wurde systematisch variiert (Kapitel 5.2.3.2), während als feste Phase ein Beton verwendet wurde. In Tabelle 16 werden die Werte  $c_{\text{Grenz}}$  und  $q_{\text{max}}$  für verschiedene Silane gegenübergestellt. Zudem sind die Werte der theoretischen Menge Polysiloxan  $q_{\text{th}}$ , die bei  $c_{\text{Grenz}}$  maximal sorbiert werden könnte (bei vollständiger Hydrolyse, Kondensation und Sorption), angegeben und der Anteil des davon tatsächlich sorbierten Polysiloxans  $q_{\text{max}}/q_{\text{th}}$  [in %].

**Tabelle 16: Angabe der Grenzkonzentration  $c_{\text{Grenz}}$  und des Sorptionsmaximums  $q_{\text{max}}$ , der Molmasse  $M$  des Polysiloxans und des Anteils an tatsächlich sorbierter Polysiloxankonzentration im Vergleich zur theoretisch möglichen Polysiloxankonzentration  $q_{\text{th}}$  bei  $c_{\text{Grenz}}$  in %**

Name des Silans	$c_{\text{Grenz}}$ [mg/mL]	$q_{\text{max}}$ [mg/g]	Molmasse des jeweiligen Polysiloxans $M$ [g/mol]	$q_{\text{th}}$ [mg/g]	$q_{\text{max}}/q_{\text{th}}$ [%]
PS	22	25	95	101	25
iBS	17	42	109	85	50
nHS	16	61	137	85	71
nOS	15	68	165	88	77

Von Bedeutung ist die Frage, warum es zur Ausbildung eines Sorptionsmaximums kommt und sich die Moleküle nicht in immer weiter wachsenden Lagen chemi- oder physisorbiert auf der Oberfläche des Werkstoffes anlagern. Zur Erklärung dieses Phänomens muss berücksichtigt werden, dass der Werkstoff Beton, der für diese Versuche als Adsorbens verwendet wurde, porös ist. In Porositätsmessungen wurde bei dem verwendeten Betonpulver eine Gesamtporosität von 54% festgestellt, wobei die Poren hauptsächlich im kapillaren Bereich von 1 - 10  $\mu\text{m}$  liegen (vgl. Kapitel 3.1). Wenn in diesem Porenraum so viel Polysiloxan aufgenommen wurde, dass er vollständig hydrophob ist, können die wässrige Lösung und auch darin befindliche Silanole nicht mehr eindringen. Daher kommt es bei weiterer Zugabe von Silan zu keiner zunehmenden Sorption. Die sorbierte Menge an Polysiloxan, bei der das Sorptionsmaximum erreicht ist, beträgt beim kurzketigen Propyltriethoxysilan 25 mg/g und beim langkettigen n-Octyltriethoxysilan 68 mg/g. Nach Gerdes [2002] bedarf es eines minimalen Propyl-Polysiloxangehaltes von ca. 0,7 Masse-%, bezogen auf das Betongewicht (= 7 mg/g), um eine kapillare Aufnahme von Wasser und den darin gelösten Stoffen vollständig zu verhindern. Dieser Wert wird bei den Versuchen mit Beton und den verschiedenen Silanen drei- bis neunfach überschritten. Man kann also davon ausgehen, dass der Kapillarenporenraum vollständig hydrophobiert ist. In der Praxis zeigt sich, dass eine zweite Hydrophobierungsmaßnahme einige Tage nach einer ersten Behandlung eines Betons mit Silanen eine deutliche Erhöhung der Eindringtiefe zur Folge hat [mündliche Mitteilung A. Gerdes 24.04.2008]. Dies könnte durch die hier beschriebene innere Hydrophobierung des vorderen Bereiches der Betonrandzone erklärt werden. Die kleineren Poren in der vorderen Betonrandzone sind durch die erste Maßnahme vollständig hydrophobiert, so dass Silan- und Silanolmoleküle nur durch die größeren Poren in den Werkstoff hinein transportiert werden können. Erst wenn sie den nicht hydrophobierten Bereich erreichen, können sie in kleinere Porenräume eindringen und dort sorbiert werden. Die Eindringtiefe der Silane wird erhöht und das Wirkstoffprofil verbessert.

Die Grenzkonzentration des sorbierbaren Silans  $c_{\text{Grenz}}$  wird bei ansonsten gleichen Bedingungen mit steigender Alkylrestlänge kleiner. Je länger der Alkylrest ist, desto kleiner sind also die Ausgangskonzentrationen, die man begeben muss, um die maximal erzielbare Sorption zu erreichen. Die sorbierte Konzentration an Polysiloxan  $q_{\text{max}}$  ist sowohl absolut als auch im Verhältnis zur theoretisch sorbierbaren Menge an Polysiloxan größer, je länger der Alkylrest ist. Es wird also mit steigender Alkylrestlänge mehr Polysiloxan sorbiert.

Zur Erklärung des unterschiedlichen Sorptionsverhaltens der kurz- und langkettigen Silane kann man auf die Überlegungen aus Kapitel 6.1.3 zurückgreifen. Bei den Silanen mit kurzen Alkylketten bilden sich nach dem dort vorgestellten Modell in der wässrigen Lösung Silanol-Monomere, planare Mizellstrukturen und Polymere. Die Monomere können mit den reaktiven Gruppen der Oberfläche reagieren und kovalent anbinden. Auch die planaren Mizellen können, solange noch reaktive Gruppen zur Verfügung stehen, kovalent auf der Oberfläche anbinden. Andernfalls verbleiben sie als Polysiloxan in der Lösung. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass bei Silanen mit kurzen Alkylketten kein Polysiloxan durch Hexan entfernt werden kann, was auf eine festere Bindung der Siloxane hindeutet. Da die Konzentration an Monomeren in der Lösung gering ist, muss eine große Anfangskonzentration an Silan vorliegen, bis eine innere Hydrophobierung des Porenraumes erfolgt ist. Der Wert für  $q_{\text{max}}$  ist relativ klein, weil nach diesen Vorstellungen hauptsächlich Monomere und keine großen Polymerstrukturen an die Oberfläche anbinden.

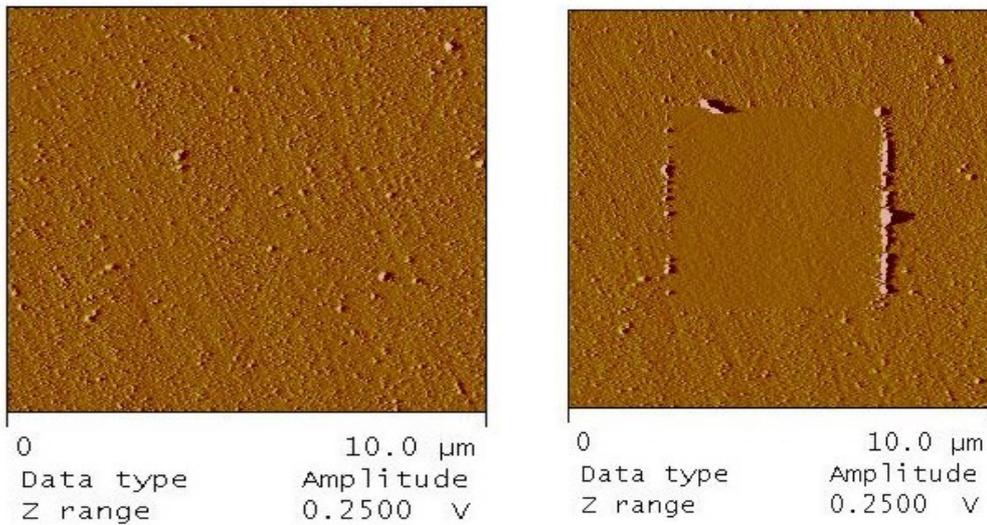
Bei den Silanen mit langen Alkylketten liegen nach dem in Kapitel 6.1.3 vorgestellten Modell in der wässrigen Lösung Monomere, tendenziell konvexe Mizellen und große, eher unstrukturierte Polymere vor. Auf der Festphase können zum einen Monomere oder auch Oligomere aus mehreren, noch nicht vollständig hydrolysierten Silanolmolekülen anbinden, die eine erste dauerhafte Schicht bilden und nicht mit Hexan entfernt werden können. Da die Hydrolyse bei der Sorption noch nicht vollständig war, können sich im Laufe der Zeit neue Silanolgruppen bilden und mit Molekülgruppen aus der wässrigen Lösung wechselwirken. Daher können auf dieser ersten Schicht weitere Polysiloxane oder mizellare Strukturen sorbieren. Die Sorption der Polysiloxane auf der ersten Schicht ist jedoch nicht sehr stark, da sie sich mit Hexan entfernen lassen. Die Schicht an sorbiertem Polysiloxan ist aufgrund der sorbierten großen Polymere aber insgesamt dicker, so dass ein größeres  $q_{\text{max}}$  erreicht wird. Insgesamt verbleiben weniger Polysiloxane in der Lösung, was zur Folge hat, dass  $q_{\text{max}}$  bei kleineren Ausgangskonzentrationen erreicht wird. Ein weiterer Grund für den höheren gemessenen Siloxangehalt bei den Silanen mit langen Alkylresten könnte die größere Alkylstabilität dieser Silane sein [Roth 1988].

Nach zwei Monaten Lagerungszeit lässt sich in den hier vorgestellten Experimenten kein Polysiloxan durch Hexan mehr entfernen. Dies lässt darauf schließen, dass im Laufe dieser Zeit (trockene Lagerung in einem abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur) immer mehr

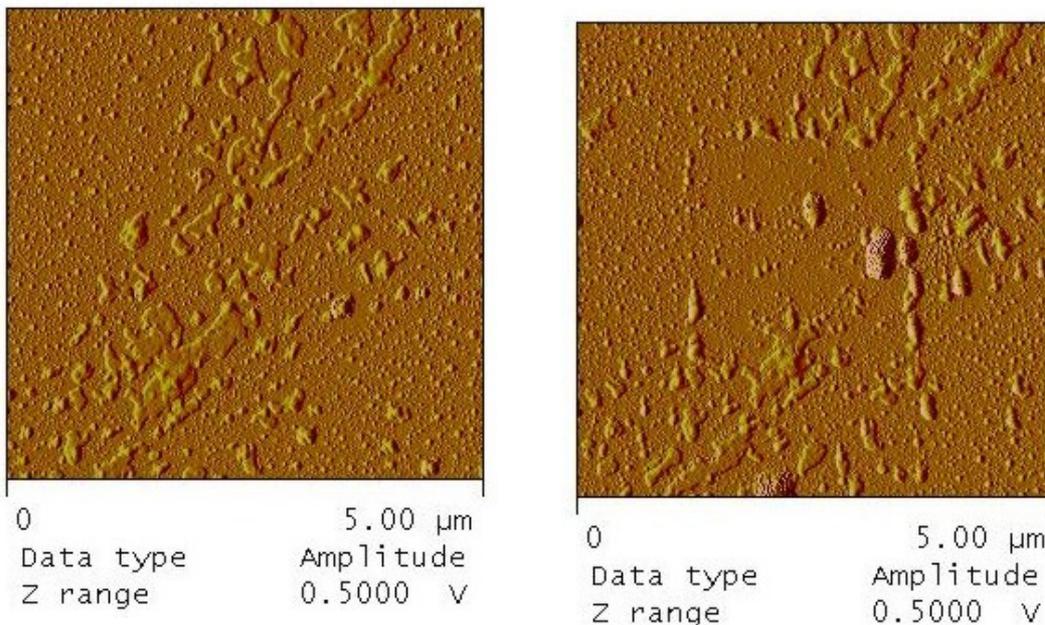
chemische Bindungen zwischen Polysiloxanmolekülen, die auf der Festphase sorbiert sind (Crosslinking) und zwischen den Polysiloxanmolekülen und den OH-Gruppen der Oberfläche entstehen. Dies entspricht den Beobachtungen von Houssiau & Bertrand [2003], dass siliciumorganische Moleküle auf Oberflächen mit endständigen OH-Gruppen „oszillierend“ sorbieren. Demnach werden die Oligomere zunächst physikalisch auf der Oberfläche sorbiert und können von Wassermolekülen wieder ersetzt (desorbiert) werden. Durch zunehmende Polymerisation und Größe der Polymere nehmen die Desorptionsprozesse ab und die Siloxane verbleiben auf der Oberfläche. Eine breitere Datenbasis zu diesem Phänomen ist aber erforderlich, um das aufgestellte Modell endgültig zu belegen.

Diese Ergebnisse lassen sich mit den Arbeiten von De Clercq [2008] vergleichen, in denen die Anbindung von Silanen an ein inertes Substrat experimentell bestimmt wurde. Für das n-octylmethyldiethoxysilan wurde eine größere Menge an angebondenem Siloxan als für ein Dimethyldiethoxysilan ermittelt sowie eine höhere Reaktivität. Dies entspricht den hier dargestellten Ergebnissen (vgl. Tabelle 16). Bei der Bestimmung des kovalent gebundenen Anteils an Siloxan ergibt sich bei De Clercq ebenfalls das Ergebnis, dass Polysiloxane der Silane mit langen Alkylketten nach Versuchsende besser mit einem organischen Lösungsmittel entfernt werden können, also weniger fest gebunden sind, als Polysiloxane mit kurzen Alkylketten.

Auch die Arbeiten von Glowacky [2006, 2008] können mit den hier dargestellten Beobachtungen verglichen werden. Glowacky et al. [2008] nahm AFM- (Atomic Force Microscope) Messungen an aktivierten Siliciumwafern und CSH-Gel vor, die mit verschiedenen Silanen (Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan) über die Gasphase in Kontakt gebracht wurden (vgl. Abb. 106, 107). Es zeigte sich, dass sowohl die kurzkettigen Propyltriethoxysilane als auch die langkettigen iso-Octyltriethoxysilane nicht als homogener Film, sondern inselförmig auf der Substratoberfläche aufwachsen. Mit der Zeit (einige Tage) wachsen diese Inseln zu einem flächendeckenden Film zusammen. Die „Inseln“ des Propyltriethoxysilans können im Kontakt-Modus des AFM, bei dem die Spitze des Mikroskops direkt über die Oberfläche fährt, bis zu zwei Tage lang noch verschoben werden, bis die Bindung zwischen Substratoberfläche und Polysiloxan stark genug waren, um eine Verschiebung unmöglich zu machen (vgl. Abb. 106). Dies deutet darauf hin, dass das kurzkettige Propyltriethoxysilan zunächst physikalisch an die Oberfläche gebunden wird. Eine chemische Anbindung erfolgt erst nach einigen Tagen. Dies widerspricht nicht den oben dargestellten Überlegungen zur Sorption der Silane mit kurzen Alkylketten, da die Sorptionsversuche über einen Zeitraum von zwei Wochen angelegt sind. Beim langkettigen iso-Octyltriethoxysilan ist eine Verschiebung der Inseln zu keinem Zeitpunkt möglich, was auf eine stärkere Bindung mit der Oberfläche hindeutet (vgl. Abb. 107).



**Abb. 106: AFM-Aufnahmen von Propyltriethoxysilan auf Silicium-Wafer nach 24 Stunden (links) und nach 7 Tagen (rechts) [Glowacky 2006]**



**Abb. 107: AFM-Aufnahmen von n-Octyltriethoxysilan auf Silicium-Wafer nach 24 Stunden (links) und nach 7 Tagen (rechts) [Glowacky 2006]**

Ein Aufwachsen von Multilagen auf der Substratoberfläche konnte ebenfalls bei allen Silanen beobachtet werden. Diese konnten zunächst im Kontakt-Modus leicht verschoben werden (Propyltriethoxysilan: 2 – 3 Tage lang; iso-Octyltriethoxysilan: 7 – 14 Tage lang), bevor auch hier die Bindung zur Oberfläche zu stark wurde. Dies bestätigt die Ergebnisse aus den Sorptionsversuchen, bei denen für die Silane mit langen Alkylketten auch eine erste stärker gebundene, mit Hexan nicht entfernbare Siloxanschicht gefunden wurde, die von einer weniger stark gebundenen und mit Hexan entfernbaren Siloxanschicht überdeckt wurde. Nach einiger Lagerungszeit waren alle Schichten auf der Oberfläche stark gebunden.

### 6.1.4.3 Einfluss der Festphase

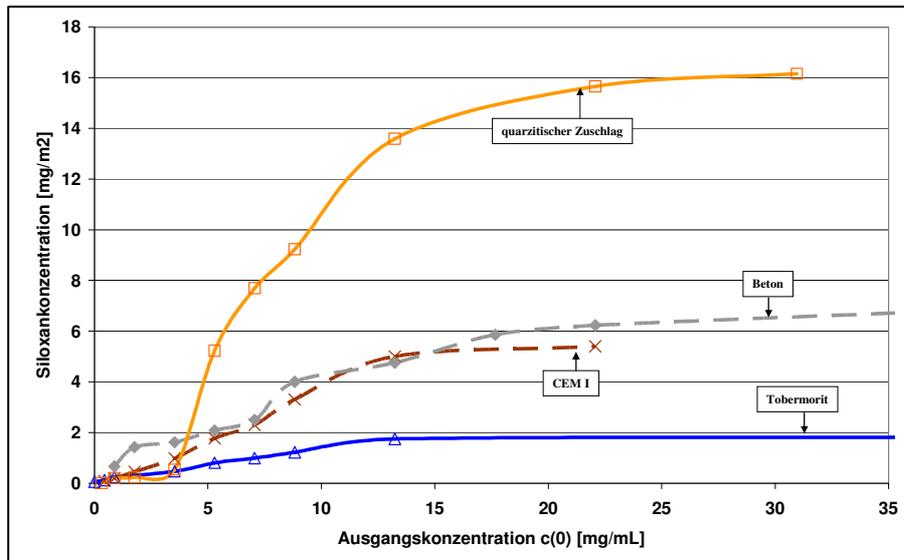
Wie schon in Kapitel 6.1.3.2 für Beton festgestellt wurde, wird auch bei den anderen Festphasen umso mehr Propyl-Polysiloxan sorbiert, je größer die Anfangskonzentration an Propyltriethoxysilan ist, bis zum Erreichen der maximalen Polysiloxankonzentration  $q_{\max}$ , die bei jeder Festphase unterschiedlich ist. Am Tobermorit und am CEM I wird eine größere Menge an Polysiloxan [in mg/g] sorbiert als an quarzitischem Zuschlag und Beton. Es muss allerdings beachtet werden, dass bei allen Versuchen zwar die gleiche Masse an Festphase verwendet wurde, aber die Festphasen sehr unterschiedliche spezifische Oberflächen haben. In Tabelle 17 werden die spezifischen Oberflächen der verschiedenen Festphase, ihre absoluten Oberflächen (bei 10 g Material), sowie ihre Flächendichte und absolute Anzahl an reaktiven Oberflächenplätzen zusammengefasst (vgl. auch Kapitel 2.1.5).

Da sich die spezifischen Oberflächen der verschiedenen Festphasen (in BET-Messungen ermittelt) stark unterscheiden, sind auch die absoluten Oberflächen, die zur Sorption zur Verfügung stehen, sehr verschieden. Deshalb werden die gemessenen Polysiloxankonzentrationen zur absoluten Oberfläche der Festphase ins Verhältnis gesetzt, so dass die Menge des sorbierten Polysiloxans [mg] auf eine Flächeneinheit der Festphase [ $m^2$ ] bezogen wird (siehe Tab. 18 „Belegungsdichte“). Diese Belegungsdichte gibt einen Hinweis darauf, wie dicht die Polysiloxane auf der Oberfläche sorbiert sind. Wenn die gemessenen Sorptions-Kurven aus Kapitel 5.2.2.3 entsprechend normiert werden und die gemessene Siloxankonzentration auf die Fläche bezogen wird, verändern sich die Lage der Kurven zueinander (Abb. 108). Man erkennt in der neuen Darstellungsweise, dass sich die Belegungsdichte der Polysiloxane auf den Oberflächen der verschiedenen Festphasen deutlich unterscheidet.

**Tabelle 17: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Festphasen**

<b>Festphasen</b>	<b>O<sub>spezifisch</sub></b> <b>[m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>O<sub>absolut</sub></b> <b>[m<sup>2</sup>]</b>	<b>Flächendichte der reaktiven Oberflächenplätze</b> <b>[μmol/m<sup>2</sup>]</b>	<b>Absolute Anzahl der reaktiven Oberflächenplätze</b> <b>[μmol]</b>
<b>Quarzitischer Zuschlag</b>	1,25	12,5	15	187,5
<b>Beton</b>	4	40	10	400
<b>CEM I</b>	10	100	6	600
<b>Tobermorit</b>	33	330	8	2640

Die Belegungsdichte des Propyl-Polysiloxans pro Flächeneinheit [ $mg/m^2$ ] ist also beim quarzitischem Zuschlag am größten und bei Tobermorit am kleinsten. Die Werte für die Polysiloxan-Belegungsdichten sind beim CEM I und Beton ähnlich und liegen zwischen Tobermorit und quarzitischem Zuschlag. Der Kurvenverlauf für die Werte im unteren Konzentrationsbereich wird nicht weiter diskutiert, weil die gemessenen Siloxankonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze liegen.



**Abb. 108: Einfluss verschiedener gemahlener Festphasen auf die Sorption von Propyltri-ethoxysilan normiert auf die spezifische Oberfläche der Festphasen**

Für die Polysiloxankonzentration im Sorptionsmaximum  $q_{\max}$  kann unter den in Kapitel 6.1.3.2 und 2.1.5 genannten Annahmen berechnet werden, wie groß die Anzahl an Polysiloxanmolekülen pro Oberflächenplatz ist (siehe Tabelle 18 „molare Belegungsdichte“). Die Werte für  $c_{\text{Grenz}}$  konnten nicht sicher bestimmt werden, da die Anzahl der Datenpunkte im entsprechenden Bereich zu klein ist. Dieser Aspekt bedarf genauerer Untersuchungen.

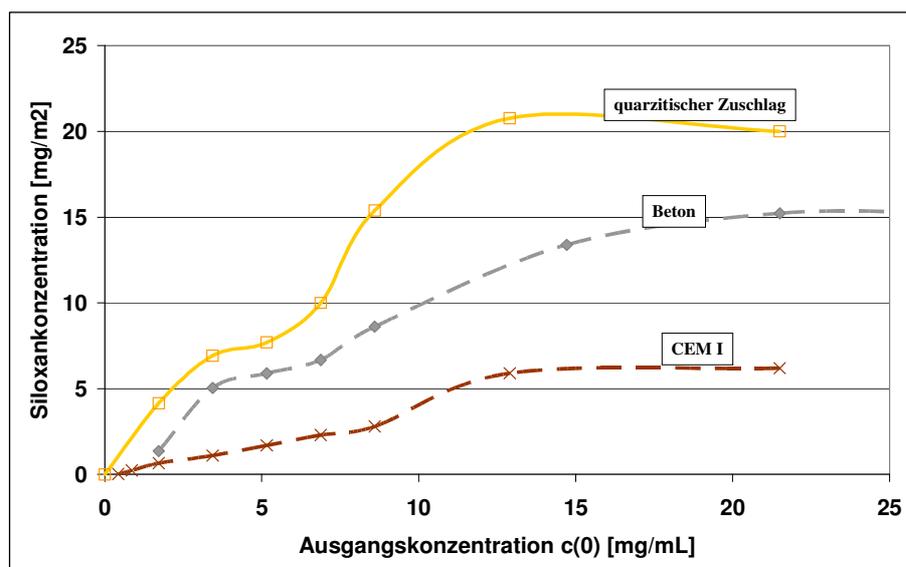
**Tabelle 18: Berechnete Belegungsdichte für Propyl-Polysiloxanmoleküle auf der Oberfläche verschiedener Feststoffe**

Festphasen	$q_{\max}$ [mg/g]	Belegungsdichte der Polysiloxane am Maximum bezogen auf Fläche [mg/m <sup>2</sup> ]	Stoffmenge Polysiloxan im Maximum [μmol]	Molare Belegungsdichte der Polysiloxane am Maximum bezogen auf Oberflächenplätze [μmol/μmol]
Quarzitischer Zuschlag	22	16	2315	11,3
Beton	25	7	2631	7
CEM I	55	5	5790	9,5
Tobermorit	60	2	6315	2,5

Nach dieser Abschätzung wird deutlich, dass im Sorptionsmaximum pro Sorptionsplatz an der Oberfläche der Festphasen mehr als ein Propyl-Polysiloxanmolekül sorbiert wird, also Polymere aus mehreren Polysiloxanen, die über eine reaktive Gruppe an einen reaktiven Oberflächenplatz gebunden sind. Es liegt also eine Mehrfachbelegung der reaktiven Oberflächenplätze vor. Am Tobermorit werden dabei am wenigsten Moleküle pro Oberflächenplatz sorbiert, die Dicke der Polysiloxanschicht ist also klein (2 - 3 Moleküle pro Oberflächenplatz). Beim quarzitären Zuschlag sitzen im Durchschnitt pro Oberflächenplatz die meisten Polysiloxanmoleküle (ca. 11 Moleküle pro Oberflächenplatz), die Dicke der Polysiloxanschicht ist also am größten. CEM I und Beton sorbieren im Vergleich dazu eine mittlere Menge an Polysiloxan pro Oberflächenplatz (7 - 10 Moleküle).

Auch beim n-Hexyltriethoxysilan hängt die sorbierte Menge an Polysiloxan signifikant von der Art der Festphase ab. Am quarzitären Zuschlag wird eine geringere Hexyl-Polysiloxankonzentration [mg/g] sorbiert als am CEM I oder Beton. Die experimentell ermittelten sorbierten Konzentrationen wurden auf die spezifischen Oberflächen der einzelnen Festphasen bezogen. In Abb. 109 ist die Belegungsdichte des Polysiloxans [mg] pro Fläche der Festphase [m<sup>2</sup>] in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration des Silans dargestellt.

Auch für diese Ergebnisse wird die molare Belegungsdichte der Polysiloxanmoleküle im Sorptionsmaximum berechnet (Tab. 19). Bei n-Hexyltriethoxysilan wird ebenso wie beim Propyltriethoxysilan pro Oberflächenplatz deutlich mehr als ein Polysiloxanmolekül sorbiert. Dabei ist die Dicke der Polysiloxanschicht pro Oberflächenplatz und pro Flächeneinheit beim quarzitären Zuschlag höher als bei anderen Festphasen, was den Ergebnissen aus den Versuchen mit Propyltriethoxysilan entspricht.



**Abb. 109: Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von n-Hexyltriethoxysilan – bezogen auf die spezifische Oberfläche**

**Tabelle 19: Berechnete Belegungsdichte für n-Hexyl-Polysiloxanmoleküle auf der Oberfläche verschiedener Feststoffe**

Festphasen	$q_{\max}$ [mg/g]	Belegungsdichte der Polysiloxane am Maximum pro Fläche [ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ]	Stoffmenge Polysiloxan Im Maximum [ $\mu\text{mol}$ ]	Molare Belegungsdichte der Polysiloxane am Maximum pro Oberflächenplatz [ $\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$ ]
Quarzitischer Zuschlag	25	20	1825	10
Beton	60	15	4380	11
CEM I	60	7	2190	7

Im Folgenden sollen die Unterschiede im Verhalten der Festphasen diskutiert werden. Die Beobachtung, dass Tobermorit und quarzitischer Zuschlag unterschiedliche

Sorptionsverhalten zeigen, obwohl sich die Oberflächen bei beiden Materialien durch die Anwesenheit von reaktiven Si-OH-Gruppen auszeichnet, deutet darauf hin, dass in diesem Fall weniger die Oberflächenchemie, sondern die Porenstruktur und spezifische Oberfläche eine wichtige Rolle spielen könnten (vgl. Kapitel 3.1).

Tobermorit mit seiner sehr großen spezifischen Oberfläche hat viele Oberflächenplätze, auf denen das Polysiloxan anbinden kann (vgl. Kapitel 3.1.3 und 2.1.5). Es werden zwar bis zum Erreichen des Sorptionsmaximums Polysiloxane aus der Lösung sorbiert, aber die resultierende Polysiloxanschicht nach den hier durchgeführten Abschätzungen ist nicht sehr dick: es binden nur 2 - 3 (Propyl-)Polysiloxanmoleküle auf der Oberfläche an. Ein Erklärungsansatz hierfür ist die Porenstruktur des Tobermorits. Die Porosität dieses Werkstoffes ist sehr hoch (58%). Der Durchmesser der meisten Poren liegt zwischen 0,3 und 3  $\mu\text{m}$ , ist also im Vergleich zu den anderen Porenradien anderer Festphasen klein (vgl. Abb. 30). Die kleinen Porenradien können dazu beitragen, dass schon bei einer Polysiloxanaufnahme von 2  $\text{mg}/\text{m}^2$  ein weiteres Eindringen der wässrigen Lösung in den Porenraum durch eine Hydrophobierung der Poren und damit eine weitere Zunahme des sorbierten Polysiloxans an den Innenwände der Kapillarporen verhindert wird. Auf den äußeren Oberflächen kann durchaus eine dickere Schicht an Polysiloxanen sorbiert sein, eine Differenzierung des Polysiloxangehaltes auf inneren Poren- und äußeren Oberflächen ist aber nicht möglich.

Quarzitischer Zuschlag hat eine deutlich geringere Gesamtporosität (36%, vgl. Kapitel 3.1) und eine kleinere spezifische Oberfläche als alle anderen in den Versuchen eingesetzten Festphasen. Es werden 22-25  $\text{mg}/\text{g}$  Polysiloxan sorbiert, bevor ein weiteres Eindringen der wässrigen Lösung und damit eine weitere Polysiloxansorption verhindert wird. Dies entspricht nach den hier vorgenommenen Abschätzungen ca. 10 - 11 Polysiloxanmolekülen pro Oberflächenplatz. Die Dicke der sich ausbildenden Schicht auf der Oberfläche ist also im Vergleich zum Tobermorit sehr viel größer. Dies deutet darauf hin, dass die Poren, deren Querschnitt im Vergleich zu den anderen eingesetzten Festphasen größer ist (1 – 80  $\mu\text{m}$ , vgl. Abb. 30), durch die ersten Moleküllagen an sorbiertem Polysiloxan nicht vollständig wasserabweisend werden, so dass weiterhin wässrige Lösung mit neuen Silanolen eindringen kann. Es können also weitere Polysiloxane auf den Porenoberflächen physisorbiert werden, bis ein Sorptionsmaximum erreicht wird. Die Poren sind nun so hydrophob, dass keine weiteren siliciumorganischen Moleküle mehr eindringen können.

An CEM I und Beton binden ebenfalls mehrere Polysiloxanmoleküle pro Oberflächenplatz an. Die Dicke der Polysiloxanschichten liegt – ebenso wie die spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung dieser Festphasen (vgl. Kapitel 3) - zwischen denjenigen des Tobermorits und des quarzitären Zuschlags. Auf den Oberflächen von Beton und CEM I binden ca. 7 - 11 Polysiloxanmoleküle pro Oberflächenplatz an. Auch hier reicht offenbar

eine dünne Lage an Polysiloxan nicht aus, um ein Eindringen der wässrigen Lösung in den Porenraum vollständig zu verhindern.

Bei allen untersuchten Festphasen bestätigt sich die Beobachtung, dass das Polysiloxan von Silanen mit kurzen Alkylketten schlecht mit Hexan entfernt werden kann, also sehr fest (unter Umständen kovalent) gebunden ist (s. Kapitel 2.2.3.2). Polysiloxan von Silanen mit langen Alkylketten bildet dagegen eine erste fest gebundene Schicht aus, auf der eine zweite physisorbierte Polysiloxanschicht liegt, die nach zwei Monaten Lagerungszeit auch dauerhaft auf der Oberfläche fixiert ist.

#### **6.1.4.4 Einfluss des pH-Wertes**

Durch Carbonatisierungsprozesse kann der pH-Wert der Porenlösung zementgebundener Werkstoffe bis auf ca. pH 8,5 sinken und der Gehalt an Calciumcarbonat im Werkstoff steigen (vgl. Kapitel 2.1.7). Um diese Einflüsse auf die Sorption von Polysiloxanen zu untersuchen, wurde der pH-Wert in der wässrigen Lösung, mit der die Batchversuche durchgeführt wurden, entsprechend gesenkt und Calciumcarbonat als Adsorbens verwendet.

Sowohl bei kurz- als auch bei langkettigen Silanen wird aus einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert von 8,5 weitgehend unabhängig von der Festphase und Silan eine ähnliche Silankonzentration sorbiert (ca. 15 mg/g, vgl. Kapitel 5.2.3.4). Diese Konzentration ist niedriger als bei Versuchen mit höheren pH-Werten. Bei den Versuchen mit sowohl kurz- als auch langkettigen Silanen kann das Polysiloxan zum Teil durch Hexan entfernt werden. Es verbleibt eine Polysiloxankonzentration von 8 - 10 mg/g an der Festphase. Das Fehlen der reaktiven Zentren auf Calciumcarbonat macht eine chemische Anbindung unmöglich. Daher hätte man eine vollständige Entfernung des Polysiloxans erwartet. Andererseits konnte schon in anderen Studien gezeigt werden, dass eine Hydrophobierung von Kalksteinen dauerhaft möglich ist [DeClercq 2008, DeClercq & de Witte 1998]. Diese Beobachtungen führen zu der Vermutung, dass neben der kovalenten Anbindung an die Oberfläche auch andere Mechanismen existieren, die zur dauerhaften Anbindung des Siloxans führen. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen anderer Gruppen. Bullock et al. [1998] beschreibt eine Behandlung von  $\text{CaCO}_3$  mit Silanen und eine anschließende zeitabhängige Untersuchung mit der Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA). Bei dieser Methode wird in einem Ultrahochvakuum die Elektronenspektroskopie an Oberflächen angewendet. Durch Bestrahlung der Proben mit Röntgenlicht werden Photoelektronen angeregt, deren kinetische Energie und Intensität nach Austritt aus der Probenoberfläche im Analysator detektiert und verstärkt werden. Die so gemessenen Spektren liefern Ergebnisse zur Elementzusammensetzung der Oberflächen und ihre chemische Umgebung. Bullock et al. stellen ein „Verschwinden“ des  $\text{CaCO}_3$ -Signals fest. Dies wird damit erklärt, dass sich das

Polysiloxan wie eine Hülle um das  $\text{CaCO}_3$ -Korn legt. Zum gleichen Schluss kommen auch Demjen et al. [1997]. Ishida & Miller [1984] und Ishida [1985] beschreiben bei pH-Werten zwischen 7 und 10 die Bildung von höhermolekularen Polysiloxanen, die ein Gel bilden, das chemisch an Calciumcarbonat gebunden zu sein scheint.

#### **6.1.4.5 Zusammenfassung**

Zusammenfassend lassen sich aus der Untersuchung der Sorption der Silane auf Festphasen unter verschiedenen Bedingungen folgende Feststellungen ableiten:

1. Eine Sorption der Polysiloxane erfolgt, bis der kapillare Porenraum hydrophobiert ist.
2. Je kürzer der Alkylrest ist, desto mehr Silan muss für eine vollständige Hydrophobierung des Porenraumes beigegeben werden.
3. Je länger der Alkylrest ist, desto mehr Siloxanmoleküle binden an die Festphase an.
4. Die Polysiloxane mit kurzen Alkylketten sind fester an die Oberfläche gebunden als die Polysiloxane mit langen Alkylketten, die sich zu großen Teilen mit einem organischen Lösungsmittel entfernen lassen.
5. Nach Beendigung des Versuches erfolgen unter trockenen Bedingungen weitere Vernetzungsreaktionen, die eine feste Bindung der sorbierten Polysiloxane bewirken.
6. Die Porenstruktur der sorbierenden Festphase beeinflusst die Aufnahmefähigkeit für Siloxan. Je kleiner der Durchmesser der Poren ist, desto weniger Polysiloxan wird aufgenommen, bis eine vollständige Hydrophobierung erreicht ist.
7. Durch die Absenkung des pH-Wertes von 12,8 auf 8,5 wird weniger Polysiloxan sorbiert.
8. Eine feste Bindung von Polysiloxan an  $\text{CaCO}_3$  scheint - eventuell über die Ausbildung von „Käfigstrukturen“ - möglich zu sein.

## **6.2 Der reaktive Transport in einem Modellsystem**

### **6.2.1 Allgemeine Betrachtungen**

Während bei den Batchversuchen die chemischen Reaktionen in einem geschlossenen System untersucht werden, können mit Hilfe der Reaktorversuche die Einflüsse der chemischen Wechselwirkungen zwischen Silanen und Festphasen auf die Verteilung der Reaktionsprodukte der Silanreaktion systematisch analysiert werden. Der Transport des Silans durch die Festphase ist dabei experimentell durch eine Pumpe kontrollierbar. Um die Wechselwirkungen zu charakterisieren werden die Kinetik der Ethanolfreisetzung und die

Polysiloxanverteilung auf dem Säulenmaterial tiefenabhängig analysiert. Die Neutronenradiographie ermöglicht zusätzlich eine „in situ“ - Beobachtung der Vorgänge in der Säule.

Die Säule wird mit Werkstoffen in gemahlener Form (einheitliche Korngröße 90 – 110 µm) gefüllt. Die Modifizierung der Werkstoffe durch ihre Aufmahlung reduziert die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den realen Vorgängen beim Eindringen von siliciumorganischen Verbindungen in zementgebundene Werkstoffe, ermöglicht aber andererseits eine deutlich höhere Reproduzierbarkeit der Durchführung. Das kapillare Saugen ist in der Praxis der dominierende Mechanismus, durch den das Silan in den Werkstoff eindringt. Er wird nun ersetzt durch einen flussgesteuerten Transport des Eluenten. Um bei einer Fließstrecke von 50 cm (Säulenlänge) und einer durchflossenen Querschnittsfläche von 0,8 cm (Säulenquerschnitt) die gewünschte Durchflussmenge pro Zeit zu erhalten, muss ein Druck angelegt werden. Damit dieser Druck nicht zu hoch für die Versuchsanordnung ist, muss der Durchlässigkeitswert der Säulenfüllung erniedrigt werden, was durch das Aufmahlen der Festphase erreicht wird. Auf diese Weise können sowohl der Transport als auch der Ablauf der chemischen Reaktion gezielt beeinflusst werden. Ein weiterer Vorteil der aufgemahlten Festphase besteht in der Homogenisierung des Materials und einer Vergrößerung der den reaktiven Molekülen zur Verfügung stehenden Oberfläche.

Es muss bedacht werden, dass die hier vorgenommenen Säulenversuche auf spezielle Fragestellungen zielen. Es werden weder Durchlässigkeitsversuche noch Retardationsversuche durchgeführt. Während des Durchganges durch die hier verwendete Säule verändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase laufend. Es wird daher auch nur von „Freisetzungskurven“ und nicht von „Durchbruchkurven“ gesprochen. Die Angabe einer Ausgangskonzentration ist nicht sinnvoll, denn das im Eluat nachgewiesene Ethanol bildet sich erst im Laufe des Versuches, so dass die bestimmten Konzentrationen der Endprodukte nicht mit einer Anfangskonzentration in Relation gesetzt werden können, wie dies üblicherweise bei der Auswertung von Säulenversuchen erfolgt [z.B. Danzer 1999].

Voraussetzung für eine sinnvolle Auswertung der Reaktorversuche ist die homogene Füllung der Säule. Durch die Neutronentransmissionsaufnahmen zu den Referenzzeitpunkten, also noch vor Injektion des Silans (Abb. 81), wird deutlich, dass diese Voraussetzung gegeben ist. Die Menge an Festphase, die in die Säulen eingefüllt werden kann, führt zu einem Raumfüllungsgrad von 66 %.

Da die Retentionszeiten von Uranin (vgl. Kapitel 4.5.3) und reinem Ethanol gleich sind, kann geschlossen werden, dass reines Ethanol ungehindert durch die Säule transportiert wird. Gleiches kann daher auch für das Ethanol angenommen werden, das während der Silanreaktion frei wird. Wenn in den Versuchen mit Silanen als Testsubstanz die Maxima der

Ethanolfreisetzungskurven im Vergleich zum Versuch mit reinem Ethanol verschoben sind, so ist dies auf die zeitabhängige Freisetzung während der Hydrolyse bzw. Sorptionsprozesse und nicht auf chemische Wechselwirkungen des Ethanols mit der stationären Phase zurückzuführen. Die Beobachtung, dass reines Ethanol als Testsubstanz die Säule nicht vollständig verlässt, kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Zusätzliche orientierende Sorptionsversuche legen die Vermutung nahe, dass das Teflon® einen Teil des Ethanols sorbiert. Lion et al. [1990] haben ähnliche Effekte schon beobachtet. Die Arbeiten von Beaudoin [1987] und Day [1981] deuten auf eine chemische Umsetzung von Methanol und Zement hin. Bei den Batchversuchen ergaben sich jedoch keine Hinweise auf eine Sorption oder chemische Umsetzung von Ethanol an den Festphasen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist die Diffusion von Ethanolmolekülen in der Gelporen des Säulenmaterials hinein, wo sie dauerhaft verbleiben können.

### 6.2.2 Einfluss der Länge des Alkylrestes

Die Länge der Alkylkette hat einen systematischen Einfluss auf die Ethanolfreisetzung und die Polysiloxansorption (Kapitel 5.3.2.1 und 5.3.3.1). Um die einzelnen Kurven miteinander vergleichen und diskutieren zu können, werden jeweils die Lage des Maximums der Ethanolfreisetzung und die Höhe des Maximums bestimmt.

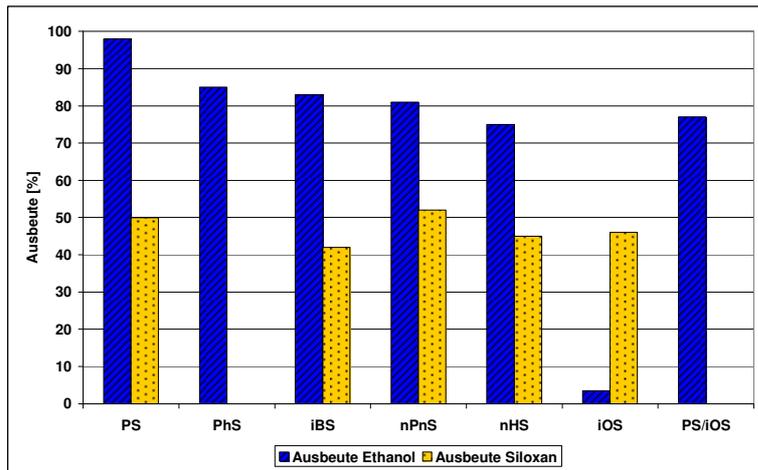
**Tabelle 20: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxan-Sorption der verschiedenen Silane**

	Reines Ethanol	PS	iBS	nPnS	nHS	iOS	PhS	PS/iOS
<b>Lage Ethanol-Maximum [min]</b>	500	550	1100	1600	1700	2500	550	800
<b>Höhe des Ethanol-Maximums</b>	0,6	0,33	0,14	0,095	0,065	0,005	0,14	0,145
<b>Breite des Ethanol-Peaks [min]</b>	500	1000	2500	3500	4000	8000	1000	1800
<b>Normierte Ethanol-Ausbeute [%]</b>	100	98	83	81	75	4	85	77
<b>Lage des Polysiloxan-Maximums vom Säulenanfang [cm]</b>	-	27	13	13	5	5	n.b.	n.b.
<b>Polysiloxan-Ausbeute (sorbierte Menge an Polysiloxan (experimentell ermittelt) im Vergleich zur theoretischen Gesamtmenge) [%]</b>	-	49	42	51	45	46	n.b.	n.b.

Um die Form der Ethanol-Freisetzungskurven zu vergleichen, werden auch die Breite der Kurven (Zeit zwischen Anfangs- und Endpunkt der Kurve) und damit die Zeitspanne der Ethanolfreisetzung bei der Silanreaktion festgehalten. Zusätzlich wird die Ausbeute an Ethanol bestimmt. Dazu wird der Quotient aus absolut gemessenen und maximal theoretisch freisetzbaren Volumen an Ethanol beim jeweiligen Versuch berechnet (vgl. Tab. 20). Zudem werden die Länge des Maximums der sorbierten Polysiloxankonzentration, sowie die Ausbeute an sorbiertem Polysiloxan (Quotient aus gemessener und theoretisch - bei

vollständiger Hydrolyse und Sorption - möglicher Siloxankonzentration) über die gesamte Säulenlänge angegeben.

Bei allen Silanen werden 40 – 50% des theoretisch möglichen Polysiloxans am Säulenmaterial sorbiert. Die übrigen Polysiloxane verlassen aller Wahrscheinlichkeit nach die Säule im Eluat. Tendenziell wird weniger Polysiloxan am Säulenmaterial sorbiert, je länger der Alkylrest ist (vgl. Abb. 110). Gleiches gilt auch für die Ausbeute an Ethanol, die ebenfalls in Abb. 110 dargestellt wird.



**Abb. 110: Ausbeute der Ethanol freisetzung und des sorbierten Polysiloxans in Abhängigkeit von der Alkylrestlänge (Ausbeute an Polysiloxan bei Phenyltriethoxysilan und PS/iOS nicht bestimmbar)**

Die Ethanol freisetzungskurven des kurzkettenigen Propyltriethoxysilans und des Phenyltriethoxysilans sind der Durchbruchkurve des reinen Ethanols ähnlich und die Ethanol ausbeute liegt bei fast 100%. In den Batchversuchen konnte gezeigt werden, dass die Hydrolyse dieser Silane sehr schnell ist (vgl. Kapitel 6.1.1.2). Silanole und Ethanol werden also nach kurzer Zeit gebildet und mit dem Eluentenstrom ungehindert transportiert. Der Transport des Ethanols wird demnach wenig durch die Kinetik der Hydrolyse beeinflusst. Die leichte Verbreiterung der Ethanol freisetzungskurve des Propyltriethoxysilans im Vergleich zur Durchbruchkurve des reinen Ethanols legt nahe, dass einige wenige Silanole unvollständig hydrolysiert an der Festphase sorbiert werden. Damit sind diese sterisch behindert und setzen langsamer weitere Ethanolmoleküle frei.

Die Anbindung der Poly-Propyl-Siloxane findet über die gesamte Säulenlänge statt, wobei in der Mitte der Säule ein Bereich bevorzugter Sorption ausgemacht werden kann. Da die Silanole durch die schnelle Hydrolyse schon am Säulen anfang zur Verfügung stehen, kann also geschlossen werden, dass die Sorption der Silanole am Säulenmaterial keine bevorzugte Reaktion ist. Die Silanole werden nur teilweise sorbiert, teilweise werden sie mit der mobilen Phase durch die Säule transportiert und können untereinander polymerisieren. Die so entstandenen Polymere können, wenn sie noch über freie Silanolgruppen verfügen, am Festphasenmaterial anbinden. In der Säulenmitte binden nach dieser Vorstellung keine

Silanol-Monomere, sondern Polysiloxane an, was den Bereich größerer Siloxankonzentration in der Säulenmitte erklärt. Auf der stationären Phase am Ende der Säule ist kein Polysiloxan mehr nachweisbar. Die Polymere, die sich inzwischen in der Lösung gebildet haben, haben nun wahrscheinlich keine reaktiven Gruppen mehr, sind also abgesättigt und werden aus der Säule mit dem Eluat heraus transportiert. Wie schon in den Sorptionsversuchen (vgl. Kapitel 6.1.4.3) können die Polysiloxane, die sich aus den Silanen mit kurzen Alkylketten gebildet haben, nicht mit Hexan von der stationären Phase entfernt werden. Man kann also davon ausgehen, dass sie sehr fest, unter Umständen kovalent, an der Festphase gebunden sind. Die nicht sorbierten Polysiloxane liegen vermutlich als freie Polysiloxan-Polymere vor und verlassen die Säule mit dem Eluat. Zusammenfassend lässt sich bei den Silanen mit kurzen Alkylketten eine schnelle Hydrolyse und eine langsame Sorption der siliciumorganischen Moleküle feststellen. Die deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 6.1.3.

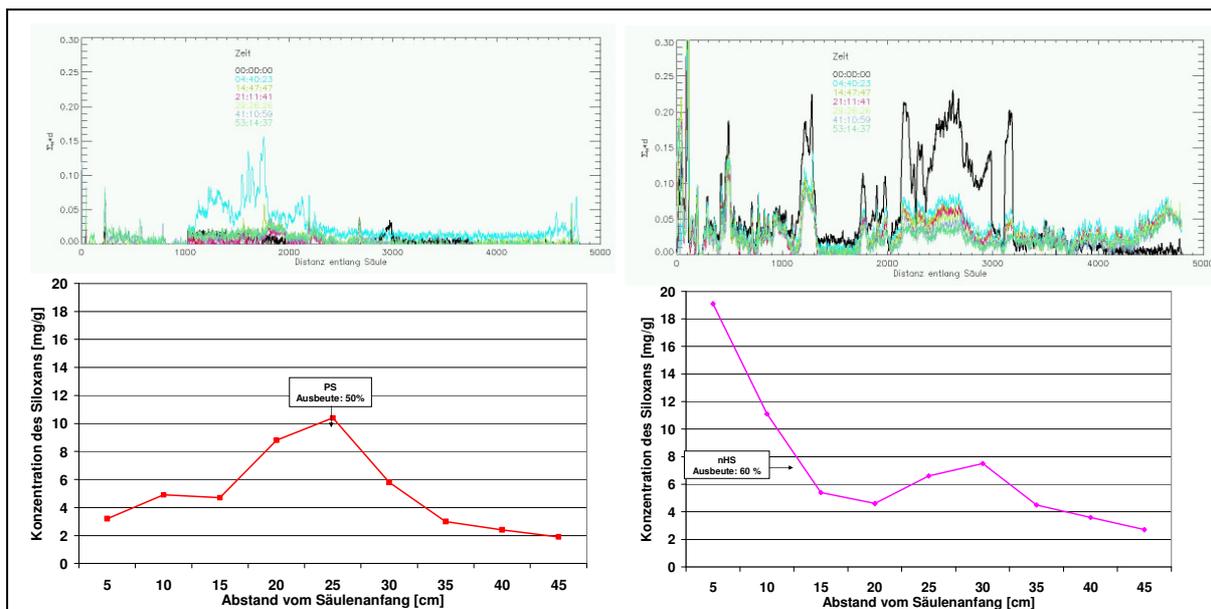
Je länger der Alkylrest des Silans ist, desto später erscheint das Maximum der Ethanolfreisetzungskurve. Zudem dauert die Ethanolfreisetzung bei Silanen mit langen Alkylketten insgesamt länger, die Ausbeute an Ethanol ist kleiner und das „Tailing“ der Kurve (schneller Anstieg, langsamer Abfall) ist stärker ausgeprägt. Das Maximum der Siloxansorption liegt mit zunehmender Länge der Alkylkette immer näher am Säulenanfang. Die Polysiloxanausbeute auf dem Säulenmaterial ist im prozentualen Vergleich kleiner als die Ethanol ausbeute (vgl. Abb.110). Aus der Form der Ethanolfreisetzungskurven und der Ethanolbilanzierung lässt sich also schließen, dass die Hydrolyse der Silane langsam und unvollständig ist. Das Maximum an Polysiloxan am Säulenanfang deutet darauf hin, dass die Silanole auch dann am Säulenmaterial sorbiert werden, wenn sie noch nicht vollständig hydrolysiert sind. Sie setzen nach dieser Vorstellung in der Folgezeit langsam weitere Ethoxygruppen frei. Dieser Prozess verzögert sich nicht nur wegen der langsamen Hydrolysegeschwindigkeit der Silane mit langen Alkylketten, sondern auch aufgrund ihrer sterischen Behinderung durch die vorangegangene Sorption. Lage und Form der Ethanolfreisetzungskurve sind dementsprechend völlig abhängig von der Kinetik der Hydrolysereaktion und von der vorausgegangenen Sorption. Die Unvollständigkeit der Ethanolfreisetzung deutet darauf hin, dass an den sorbierten Molekülen dauerhaft Ethoxygruppen verbleiben, die aufgrund der sterischen Behinderung des Moleküls nicht hydrolysiert werden können. Werden die Silanole nicht sofort sorbiert, können sie miteinander in der mobilen Phase polymerisieren. Als Polymere können sie sorbieren oder die Säule verlassen. Das sorbierte Siloxan lässt sich zum Teil mit Hexan entfernen. Der nicht entfernbare Anteil der sorbierten Moleküle scheint also sehr fest gebunden zu sein, der mit Hexan entfernbare Anteil dagegen physikalisch. Eine genauere Differenzierung ist experimentell sehr aufwendig und soll in weiteren Experimenten vorgenommen werden. Auf

der zweiten Hälfte der Säule sorbieren keine Polysiloxane an der Festphase. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass alle Monomere zur Polysiloxanbildung verbraucht wurden und die entstandenen Polymere abgesättigt sind, also keine reaktiven Gruppen zur Sorption aufweisen. Nicht sorbierte Polysiloxane verlassen die Säule im Eluat, was die geringere Polysiloxanausbeute im Vergleich zur Ethanolausbeute erklärt. Die quantitative Analyse dieser Moleküle im Eluat ist für weitere Betrachtungen zwingend notwendig. In naher Zukunft wird es voraussichtlich durch den Einsatz der Time-of-Flight-Massenspektroskopie möglich sein, verschiedene siliciumorganische Spezies in alkalischer Lösung zu identifizieren und zu quantifizieren [Herb & Gerdes 2008].

Zusammenfassend lässt sich also für die Silane mit langen Alkylketten feststellen, dass die Hydrolyse langsam, die Sorption dagegen eine schnelle Teilreaktion ist. Schon in den Batchversuchen konnte gezeigt werden, dass bei den Silanen mit langen Alkylketten die Hydrolyse langsamer als bei denjenigen mit kurzen Alkylketten ist (vgl. Kapitel 6.1.1.2, 6.1.3). Dieses Modell wird durch die Ergebnisse aus den Reaktorversuchen gestützt.

Die Polysiloxanverteilungskurven aus den Reaktorversuchen können mit dem Wirkstoffprofil in Betonproben, wie Gerdes [2002] es für die verschiedenen Silane zeigt (Abb. 29), verglichen werden. Dabei zeigt sich, dass die Maxima der Wirkstoffprofile in der gleichen Reihenfolge angeordnet sind wie die Sorptionsmaxima auf der Säule. Für n-Octyltriethoxysilan liegt das Maximum der Polysiloxankonzentration in Abb. 29 bei 3,5 mm, für iso-Butyltriethoxysilan bei 4,5 mm und bei Propyltriethoxysilan bei 5,5 mm. Dies unterstreicht den Erkenntnisgewinn, der aus den Reaktorversuchen gezogen werden kann. Die Tiefendifferenzierung der Polysiloxanverteilung ist bei der 50 cm langen Säule besser möglich als in den wenigen Millimetern der Betonrandzone. Strukturbedingte Unterschiede, die bei den Saugversuchen nicht aufgelöst werden können, treten in den Ergebnissen der Reaktorversuche deutlich hervor. Mit diesem Erkenntnisgewinn können Versuchsergebnisse von Saugversuchen und anderen Praxisbeobachtungen besser interpretiert werden. Es zeigt sich, dass die chemischen Reaktionen Hydrolyse und Kondensation einen starken Einfluss auf den Reaktionsverlauf und die Verteilung der Reaktionsprodukte haben. Eine 100%-ige Vergleichbarkeit des Modell- und Realsystems ist dennoch nicht gegeben, da es sich bei den Saugversuchen im Gegensatz zum Reaktorversuch um ein geschlossenes System handelt, aus dem die Polysiloxane nicht heraustransportiert werden können.

Die Ergebnisse aus den Neutronenradiographiemessungen bestätigen und ergänzen die dargelegten Interpretationen. Die Verteilung der Nettowasserstoffkonzentration bei den Säulen lässt sich mit dem Endzustand, der mittels der FT-IR-Spektroskopie ermittelt wurde, vergleichen (Abb. 111).



**Abb. 111: Vergleich der Ergebnisse aus den Neutronenradiographiemessungen (OBEN) mit den Ergebnissen der FT-IR-Messungen (UNTEN) an Säulen 1 (Propyltriethoxysilan, LINKS) und Säule 2 (n-Hexyltriethoxysilan, RECHTS)**

Beim Propyltriethoxysilan wird in der Mitte der Säule am meisten Polysiloxan sorbiert, beim n-Hexyltriethoxysilan auf den ersten zwei Dritteln des Transportweges. Die Sorption auf der Säule erfolgt nicht kontinuierlich. Es bilden sich Zonen erhöhter Gehalte. Diese diskontinuierliche Sorption wird durch die FT-IR-Analyse nicht erfasst, da die Konzentrationswerte durch die Vorgehensweise bei der Analyse über einen bestimmten Abschnitt der Säule gemittelt werden. Eine genauere Quantifizierung der Polysiloxankonzentration ist über die Neutronenradiographie zum jetzigen Zeitpunkt aber nicht möglich.

Schon nach kurzer Zeit kann man auf der Säule eine partiell erhöhte Wasserstoffkonzentration feststellen, die auf die Wasserstoffatome der unvollständig hydrolysierten Silane zurückzuführen ist. Die Wasserstoffkonzentration bleibt zunächst unverändert, obwohl sich der Eluent durch die Säule bewegt, ungebundene Moleküle also aus der Säule heraus transportiert werden. Dies stützt die Vorstellung, dass Silan unvollständig hydrolysiert sorbiert wird. Ethoxy-Gruppen werden jedoch mit der Zeit abgespalten und aus der Säule transportiert. Die Abschwächung der Wasserstoffkonzentration mit der Zeit ist auf diese Ethanolabspaltung zurückzuführen. Die Zeiträume, in denen diese Abschwächungen ablaufen, sind bei Propyltriethoxysilan und n-Hexyltriethoxysilan sehr unterschiedlich. Beim Propyltriethoxysilan verändert sich die Nettowasserstoffkonzentration nach spätestens 14 Stunden nicht mehr wesentlich. Beim n-Hexyltriethoxysilan dagegen ist erst nach 55 Stunden ein Endzustand erreicht, in dem sich die Wasserstoffkonzentration auf der Säule nicht mehr verändert. Die Ethanolabspaltung ist

nun beendet. Die Erhöhung der Wasserstoffkonzentration am Ende der Säulen stimmt nicht mit den FT-IR-Analysen überein und muss noch genauer untersucht werden.

Hervorzuheben ist bei diesen Ergebnissen die beobachtbare zeitliche Veränderung bei der Behandlung des Säulenmaterials mit Silanen. Dies ist keine Selbstverständlichkeit, wie die Arbeiten von Cnudde et al. 2008 zeigen, bei denen zwar die Anwesenheit von siliciumorganischen Verbindungen detektiert, aber keine zeitliche Veränderung beobachtet werden konnte.

### 6.2.3 Einfluss der Festphase

Die Variation der Festphasen als stationäre Phase beeinflusst ebenfalls die Ethanolfreisetzung sowie die Polysiloxansorption. In Tabelle 21 und 22 werden die Kennwerte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxanverteilungskurven zusammengefasst.

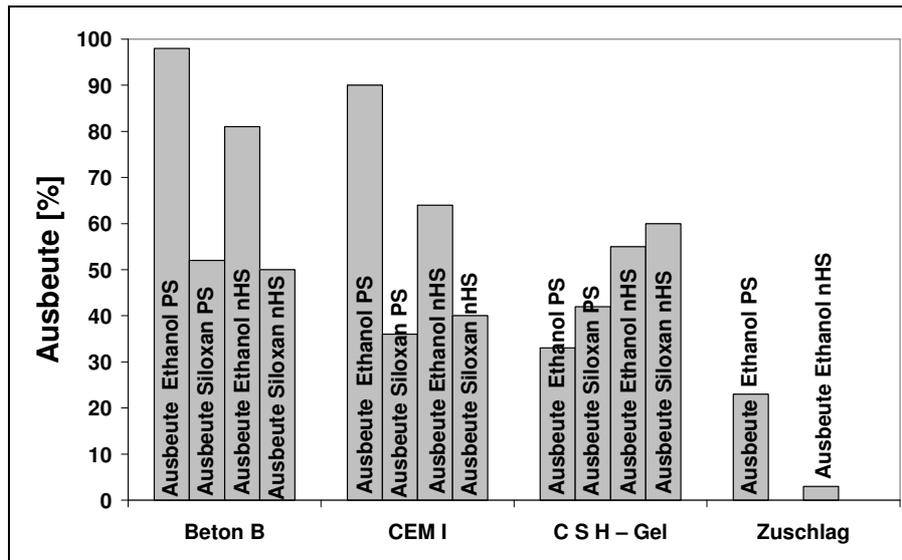
**Tabelle 21: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxanverteilungskurven bei verschiedenen Festphasen und Propyltriethoxysilan**

	Beton	CEM I	CSH-Gel	Quarzitischer Zuschlag
<b>Lage des Ethanol-Maximums [min]</b>	550	500	1000	900
<b>Höhe des Ethanol-Maximums</b>	0,33	0,15	0,06	0,03
<b>Breite des Ethanol-Peaks [min]</b>	1000	1250	2000	2500
<b>Normierte Ethanol-Ausbeute [%]</b>	98	90	33	23
<b>Lage des Polysiloxan-Maximums vom Säulen-anfang [cm]</b>	~ 25	~30	~20	n.b.
<b>Polysiloxan-Ausbeute [%]</b>	55	36	42	n.b.

**Tabelle 22: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxanverteilungskurven bei verschiedenen Festphasen und n-Hexyltriethoxysilan**

	Beton	CEM I	CSH-Gel	Quarzitischer Zuschlag
<b>Lage des Ethanol-Maximums [min]</b>	1700	1800	n.b.	n.b.
<b>Höhe des Ethanol-Maximums</b>	0,065	0,035	0,015	0,015
<b>Breite des Ethanol-Peaks [min]</b>	4000	2500	4250	3000
<b>Normierte Ethanol-Ausbeute [%]</b>	75	64	55	45
<b>Lage des Polysiloxan-Maximums vom Säulen-anfang [cm]</b>	~ 5	~ 5	~ 15	n.b.
<b>Polysiloxan-Ausbeute [%]</b>	50	40	60	n.b.

Die prozentuale Ausbeute an Polysiloxan ist sowohl beim Propyltriethoxysilan als auch beim n-Hexyltriethoxysilan kleiner als die Ethanol-Ausbeute (vgl. Abb. 112). Dies deutet darauf hin, dass ein großer Anteil der hydrolysierten Moleküle untereinander polymerisiert und anschließend als abgesättigtes Polysiloxan die Säule verlassen.



**Abb. 112: Ausbeute der Ethanol freisetzung und vom sorbiertem Polysiloxan bei verschiedenen Festphasen, Testsubstanz: Propyltriethoxysilan bzw. n-Hexyltriethoxysilan**

Prinzipiell ergeben sich bei den unterschiedlichen Säulenfüllungen für Propyltriethoxysilan und n-Hexyltriethoxysilan ähnliche Ergebnissen wie bei den Versuchen mit Beton (vgl. 6.2.2). Das Maximum der Ethanol freisetzungskurve erscheint bei n-Hexyltriethoxysilan stets später als beim Propyltriethoxysilan und die Ethanol ausbeute ist geringer; das Maximum der Polysiloxan sorption erscheint beim Propyltriethoxysilan für alle Säulenfüllungen auf der Mitte der Säule, beim längerkettigen n-Hexyltriethoxysilan eher am Anfang. Trotz dieser Ähnlichkeiten werden insbesondere die Kurven des Propyltriethoxysilans von der Art der stationären Phase signifikant modifiziert.

Werden quarzitischer Zuschlag und CSH-Gel als Säulenfüllung verwendet, wird das Maximum der Ethanol freisetzung herausgezögert und die Gesamtdauer (Breite der Kurve) erhöht. In den Batchversuchen konnte gezeigt werden, dass diese Festphasen, die sich durch einen hohen Anteil an reaktiven Si-OH-Gruppen an ihren Oberflächen auszeichnen, bevorzugt Reaktionen mit den Silanolen eingehen, auch wenn diese noch nicht vollständig hydrolysiert sind. Die nachfolgenden Hydrolyseschritte werden verzögert, da das siliciumorganische Molekül sterisch behindert ist (vgl. Kapitel 6.1.1.4). Auch bei den Reaktorversuchen werden nach dieser Vorstellung die Silanmoleküle in noch nicht vollständig hydrolysiertem Zustand am Säulenmaterial sorbiert, so dass die verzögerte Ethanol freisetzung durch eine sterische Hinderung erklärt werden kann. Zu diesem Erklärungsansatz passt die Beobachtung, dass das Sorptions-Maximum des Propyl-Polysiloxans bei CSH-Gel als stationärer Phase in einer geringen Tiefe auftritt als beim Beton, d.h. die Anbindung an die Festphasen findet nach kürzerem Transportweg statt.

CEM I verkürzt für Propyltriethoxysilan die Zeitspanne der Ethanolfreisetzung im Vergleich zu den Versuchsergebnissen mit Beton. Wie schon bei den Batchversuchen gezeigt und diskutiert wurde (vgl. Kapitel 6.1.1.4), beschleunigt CEM I die Hydrolyse und damit die Ethanolfreisetzung. Die Ausbildung der Polysiloxanschichten unterscheidet sich nicht signifikant von den für Beton beschriebenen Ergebnissen, die Ausbeute an Polysiloxan ist aber geringer, es können also weniger Polysiloxane auf CEM I sorbieren. Der Anteil an Calciumaluminathydratphasen könnte hierbei eine wichtige Rolle spielen. Gemäß der in Kapitel 6.1 entwickelten Vorstellung beschleunigen diese Phasen die Ethanolfreisetzung, können aber andererseits keine Polysiloxane dauerhaft binden.

Beim n-Hexyltriethoxysilan unterscheidet sich die Lage der Ethanolfreisetzungsmaxima zwischen den einzelnen Festphasen generell wenig. Die Geschwindigkeit der Ethanolfreisetzung wird also durch die Säulenfüllung kaum beeinflusst. Dabei tritt die Sorption bei allen Festphasen am Anfang der Säule auf. Die frühe Sorption hat also bei allen Säulenfüllungen gleichermaßen eine behindernde Wirkung auf die Geschwindigkeit der Ethanolfreisetzung durch die sterische Behinderung der sorbierten, aber noch nicht vollständig hydrolysierten Moleküle. Die Struktur des Silans ist nach diesen Beobachtungen für die Verteilung der Reaktionsprodukte auf der Säule im Vergleich zu der Struktur der Festphase der dominierende Faktor.

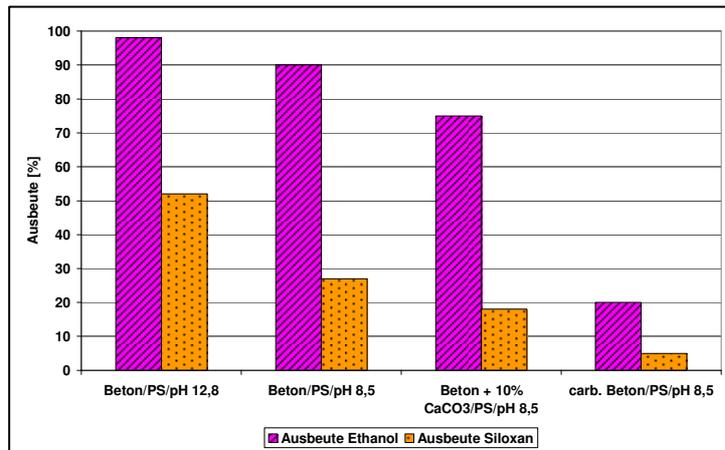
#### 6.2.4 Einfluss des pH-Wertes

Um Systeme mit hohem Calciumcarbonatanteil zu untersuchen, wurde ein Eluent mit dem pH-Wert 8,5 zunächst unter Beibehaltung der stationären Phase Beton verwendet. In einem zweiten Schritt wurde als stationäre Phase ein Beton mit hohem Calciumcarbonatgehalt verwendet (40M-%). Tabelle 23 fasst die Charakteristika der Kurven zusammen.

**Tabelle 23: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxanverteilungskurven bei Systemen mit kleinem pH-Wert und hohem Calciumcarbonatanteil**

	Beton/ PS/ pH 12,8	Beton/ PS/ pH 8,5	Beton + 10% CaCO <sub>3</sub> / PS/pH 8,5	Beton + 20% CaCO <sub>3</sub> / PS/pH 8,5	Carb. Beton/ PS/pH 8,5
<b>Lage des Maximums [min]</b>	550	600	700	650	420
<b>Höhe des Maximums</b>	0,33	0,24	0,15	0,09	0,03
<b>Breite der Kurve [min]</b>	1000	1500	1200	1000	300
<b>Normierte Ethanol-Ausbeute [%]</b>	98	90	75	55	20
<b>Lage des Polysiloxan-Maximums vom Säulen-anfang [cm]</b>	-	25	20	17	15
<b>Polysiloxan-Ausbeute [%]</b>	-	55	35	19	5

In Abb. 113 werden die Ethanolausbeute und die Polysiloxan ausbeute in einem Säulendiagramm gegenübergestellt.



**Abb. 113: Vergleich der Ausbeuten an Ethanol und Polysiloxan bei verschiedenen Systemen mit kleinem pH-Wert und hohem Calciumcarbonatanteil**

Die Lagen der Maxima der Ethanol freisetzungskurven werden in diesen Versuchen nicht verschoben, die Maxima werden aber kleiner. Es senkt sich also die Ethanol ausbeute. Dies zeigt, dass unvollständig hydrolysierte und auf der Festphase sorbierte Moleküle ihre Ethoxy-Gruppen nicht weiter freisetzen, was auf den schwächeren Angriff der OH<sup>-</sup>-Ionen bei pH 8,5 im Vergleich zum stark basischen System (pH 12,8) zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 6.1.1.5). Die Hydrolyse läuft zudem bei geringerem pH-Wert des Eluenten langsamer ab, so dass mehr unhydrolysierte Ethoxy-Gruppen mit dem Eluat die Säule verlassen. Das Propyl-Polysiloxan wird durch die Senkung der pH-Wertes des Eluenten schon in einem geringeren Abstand vom Säulen anfang sorbiert (siehe Abb. 80), was noch nicht eindeutig erklärt werden kann.

In einem zweiten Schritt zur Untersuchung des Einflusses der Carbonatisierung wurde nicht nur ein Eluent mit kleinerem pH-Wert verwendet, sondern auch der CaCO<sub>3</sub>-Gehalt in der stationären Phase erhöht. Die Geschwindigkeit der Ethanol freisetzung und die Lage der Ethanol freisetzungskurve ändern sich dadurch nicht, die Ausbeute an Ethanol wird jedoch mit steigendem Carbonatgehalt noch weiter herabgesetzt. Bei der Polysiloxanverteilungskurve verschiebt sich die Lage des Maximums des sorbierten Polysiloxans durch die Erhöhung des Carbonatgehaltes nicht, aber die Ausbeute an Polysiloxan wird deutlich geringer. Die Calciumcarbonatanteil der stationären Phase senkt also die Menge an sorbiertem Polysiloxan. Das sorbierte Polysiloxan lässt sich teilweise von den carbonathaltigen Festphasen mit Hexan entfernen. Dies deutet darauf hin, dass an den calciumcarbonathaltigen Phasen kein Polysiloxan fest gebunden wird. Auch eine bei den Batchversuchen vermutete „Kafig“-Bildung des Polysiloxans um die Festphasenkörner herum (vgl. Kapitel 6.1.4.4) kann in dem dynamischen, transportdominierten System in der Säule offenbar nicht stattfinden. Es wird vermutet, dass die Moleküle wegtransportiert werden, bevor sie eine solche Struktur ausbilden können.

### 6.2.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lassen sich aus Reaktorversuchen folgende Feststellungen ableiten:

1. Die Silanstruktur beeinflusst die Verteilung der Reaktionsprodukte aus der Silanreaktion auf der Säule. Dies geschieht zum einen durch die unterschiedliche Kinetik der Hydrolyse, zum anderen durch Neigung zu Sorptionsprozessen.
2. Je kürzer der Alkylrest ist, desto schneller ist die Hydrolyse und desto langsamer ist die Sorption der Silanole.
3. Je länger der Alkylrest ist, desto langsamer ist die Hydrolyse und desto schneller ist die Sorption auch unvollständig hydrolysierter Silanole.
4. Die chemischen Reaktionen beeinflussen den Transport der löslichen Reaktionsprodukte auch unabhängig vom kapillaren Saugen.
5. Die Struktur der Festphasen hat ebenfalls einen Einfluss auf die Verteilung der Reaktionsprodukte auf der Säule. Dieser Einfluss ist jedoch gering gegenüber demjenigen der Struktur der Silane.
6. Die Senkung des pH-Wertes auf 8,5 und die Erhöhung des Carbonatanteils in der Festphase führt zu einer Erniedrigung des Reaktionsumsatzes, d.h. weniger Silan hydrolysiert innerhalb der Säule und sorbiert an der Säulenfüllung.

## **7 Modell zu den Mechanismen einer Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit Silanen**

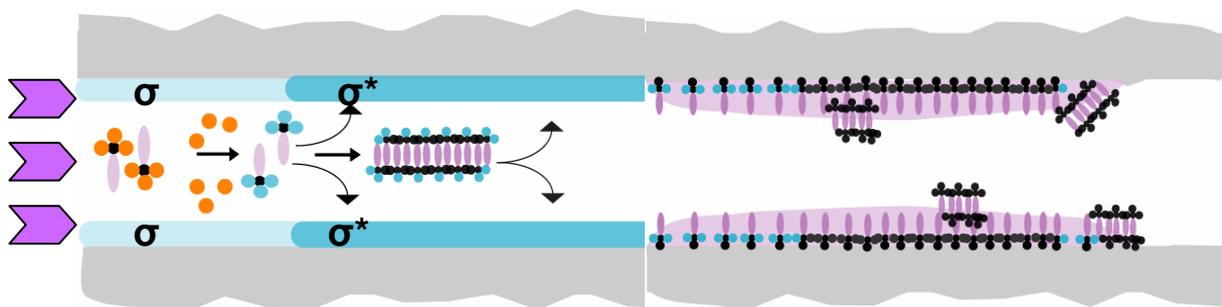
Bauwerke aus zementgebundenen Werkstoffen können durch das kapillare Eindringen von Wasser mit darin gelösten, korrosionsfördernden, chemischen Verbindungen, wie z.B. Chloride oder Sulfate, erheblich geschädigt werden. Technologisch, ökologisch und ökonomisch aufwendige Instandsetzungsmaßnahmen werden dann mit der Zeit notwendig. Eine Vermeidung bzw. Minimierung dieser Maßnahmen ist anzustreben. Die Tiefenhydrophobierung von zementgebundenen Baustoffen unter Verwendung von siliciumorganischen Verbindungen (Silanen) kann eine wirksame präventive Oberflächenschutzmaßnahme für neue, aber auch für schon bestehende Bauwerke sein. Für die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung (Performance) sind die Eindringtiefe und der Wirkstoffgehalt in der Betonrandzone entscheidend. Um die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Tiefenhydrophobierung zu optimieren, müssen daher die Eindringtiefe und der Wirkstoffgehalt der siliciumorganischen Stoffe möglichst hoch sein.

Das in dieser Arbeit entwickelte Modell ergänzt die in den 1990er Jahren an der ETH Zürich entwickelten Vorstellungen zu den Wechselwirkungen zwischen Silanen und zementgebundenen Werkstoffen [Gerdes 2002]. In diesem erweiterten Modell wird grundsätzlich zwischen kurzkettigen und langkettigen Silanen unterschieden (vgl. Abb. 114, 115, 116). Nach der Applikation jedes flüssigen Silans auf der Werkstoffoberfläche findet zunächst ein Transport der Verbindungen in das Porengefüge des Werkstoffes hinein nach Gesetzmäßigkeiten statt, die sich gut mit dem Modell des kapillaren Saugens beschreiben lassen. Dabei kommt das Silan mit dem auf den Poreninnenwänden sorbierten Wasser in Kontakt. An der Grenzfläche hydrolysieren die Silane unter Bildung von Silanolen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese als Zwischenprodukte entstehenden Silanolen eine grenzflächenaktive Struktur haben und die Grenzflächenspannung herab setzen. Damit beeinflussen sie aber auch das kapillare Saugen. Eine schon in früheren Arbeiten beobachtete makroskopisch messbare Verlangsamung des Transportes in den Werkstoff hinein einige Stunden nach Applikation des Hydrophobierungsmittels, vor allem bei kurzkettigen Silanen, wird auf diese Weise schlüssig erklärt. Der die Grenzflächenspannung senkende Effekt wirkt umso stärker, je kürzer der Alkylrest des Silans ist. Die molekulare Struktur der siliciumorganischen Verbindungen beeinflusst also den Transportprozess.

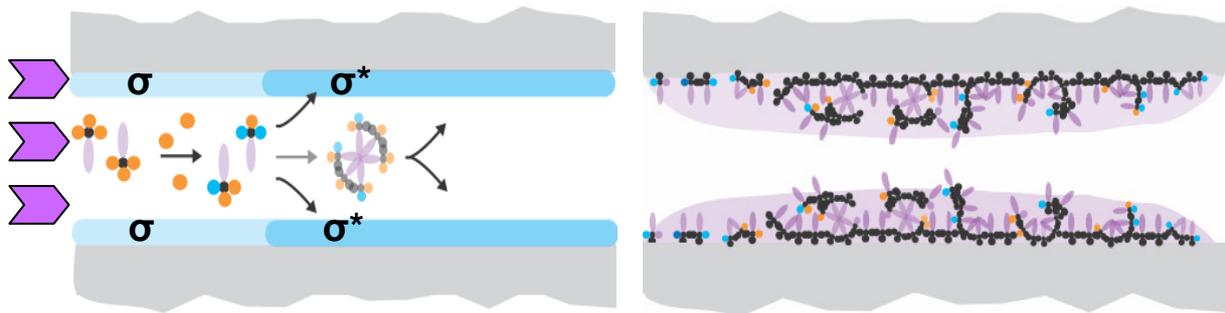
Zudem konnten den Silanolen Eigenschaften von O/W-Emulgatoren zugeordnet werden. Sie könnten demnach unreaktierte Silanmoleküle einschließen, auf diese Weise die Verteilung des Silans in der wässrigen Porenlösung und den Transport von Silan in das Porengefüge des Werkstoffes hinein fördern. Gemäß den hier dargestellten Ergebnissen bewirkt die tensidähnliche Struktur der Silanole darüber hinaus eine Zusammenlagerung von

Silanolmolekülen zu Mizellen. Bei kurzkettigen Silanen sind nach theoretischen Überlegungen tendenziell laminar strukturierte Mizellen zu erwarten, bei langkettigen Silanen eher konvex strukturierte. Da die Silanole chemisch reaktiv sind, können sie untereinander Kondensationsreaktionen eingehen. Die entstehenden Polysiloxane sollten in ihrer Struktur den vorher gebildeten Mizellen ähneln. Die Silanole, Mizellen bzw. Polysiloxane können auch in Wechselwirkung mit den reaktiven Gruppen von Festphasen treten bzw. auf den Oberflächen der Festphasen sorbieren.

Es konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede bei der Struktur der Silanole, Mizellen und Polysiloxane, sowie ihre Neigung zur Sorption an der Festphase auf die Kinetik der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zurückzuführen sind. Dabei sind nicht nur die absoluten Geschwindigkeiten relevant, sondern auch die Geschwindigkeitsverhältnisse zwischen den beiden Teilreaktionen. Diese werden hauptsächlich von der Länge der Alkylrestkette der Triethoxysilane bestimmt. Silane mit kürzeren Alkylrestketten zeichnen sich durch schnelle Hydrolysereaktionen und langsame Kondensations-/Sorptionen aus. Allerdings sind nahezu alle sorbierten Polysiloxane schon nach kurzer Zeit (einige Tage) fest an die Oberfläche der Festphase gebunden. Silane mit längeren Alkylrestketten dagegen zeichnen sich durch langsamere Hydrolysereaktionen, aber schnelle Kondensationsreaktionen/Sorption aus. Die Sorptionsneigung ist so stark ausgeprägt, dass auch unvollständig hydrolysierte Silanole an die Festphasen anbinden können. Dabei kann die Anbindung an die Festphase sowohl physikalischer als auch chemischer Natur sein. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich physikalische Bindungen an der Oberfläche im Laufe mehrerer Wochen in chemische (kovalente) Bindungen umwandeln können.



**Abb. 114: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit kurzkettigen siliciumorganischen Verbindungen; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliciumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreinnenfläche wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (laminaren) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreinnenflächen; die Moleküle sind in einem dünnen Film fest auf der Oberfläche gebunden.**



**Abb. 115: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit langkettigen siliziumorganischen Verbindungen; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliciumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Porenninnenfläche hinein wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma^{**} < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (konvexen) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Porenninnenflächen; die Moleküle sind in einem dicken Film fest auf der Oberfläche gebunden.**

Diese Arbeit konnte darüber hinaus zeigen, dass für die bei der Hydrophobierung ablaufenden Prozesse und chemischen Reaktionen auch die chemische Struktur und das Gefüge der zu hydrophobierenden Feststoffe eine Rolle spielen. Die Festphasen greifen hauptsächlich in den Ablauf der Kondensationsreaktionen ein und beeinflussen die Kinetik der Hydrolyse nur sekundär. Es konnte gezeigt werden, dass Si-OH-Gruppen auf den Oberflächen der Festphasen die chemischen Reaktionen verlangsamen, was auf sterische Effekt zurückgeführt wird. Neben ihrer Rolle als Reaktionspartner für die Silanole, ist die Porengrößenverteilung in dem zu hydrophobierenden Material besonders wichtig für die Aufnahmefähigkeit von Silanen, da Poren im Nanometer-Bereich durch die Aufnahme von Polysiloxan zwar nicht verschlossen, aber schon nach kurzer Zeit so wasserabweisend werden, so dass keine neuen Silanole in die entsprechende Poren eindringen und sich auf der ersten hydrophoben Lage anlagern können. Die Dicke der sorbierten Polysiloxanschicht ist dementsprechend dünn.

Durch die Carbonatisierung zementgebundener Werkstoffe kann der pH-Wert der Porenlösung in den zementgebundenen Werkstoffen auf bis 8,5 sinken und der Anteil an Calciumcarbonat steigen. Es konnte gezeigt werden, dass beide Einflussfaktoren sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation verlangsamen und die Reaktion der Silane unvollständig ablaufen lassen. Dennoch konnten auch unter diesen Bedingungen eine Sorption von Polysiloxanen und damit eine Sorption von Polysiloxanen nachgewiesen werden.

Die chemischen Reaktionen der siliciumorganischen Verbindungen sind also anhängig von ihrer eigenen molekularen Struktur, von dem Einfluss der Festphasen als Reaktionspartner und vom pH-Wert der Porenlösung im Werkstoff. Damit werden aber nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit und die Struktur der Silanole und Polysiloxane beeinflusst, sondern

auch der Transport dieser Reaktionsprodukte in die Poren des Werkstoffes hinein. Sobald eine dauerhafte Sorption auf der Oberfläche der Festphasen stattgefunden hat, ist der Transportprozess beendet und die Hydrophobierung erfolgt (Abb.116).

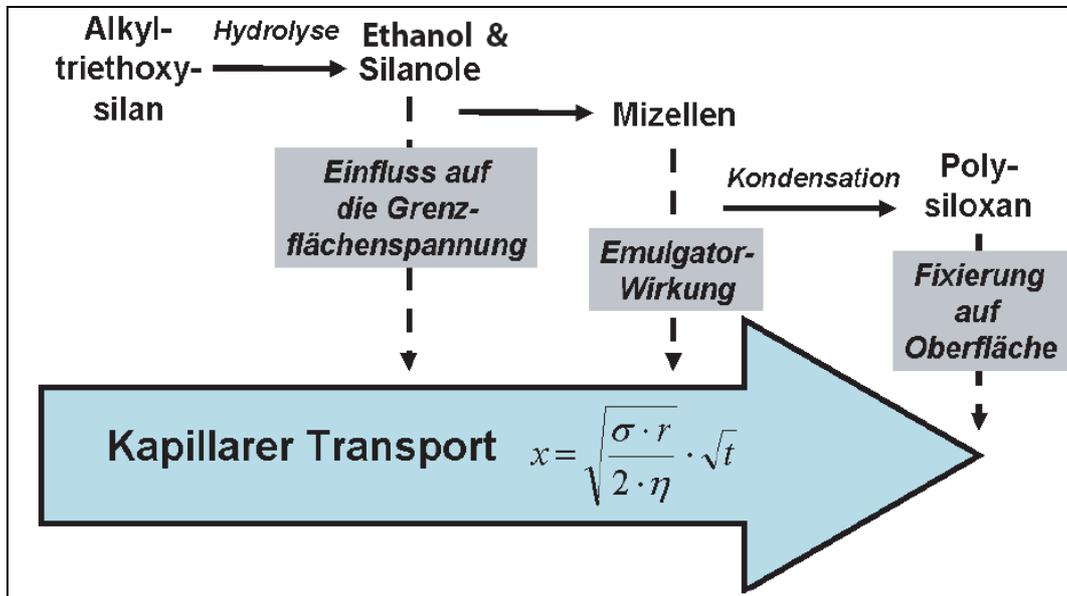


Abb. 116: Modellvorstellung des Einflusses der chemischen Reaktionen und ihrer Reaktionsprodukte auf den Transportprozess

## 8 Praxisrelevante Schlussfolgerungen

Wissenschaftliche Arbeiten und Pilotprojekte konnten zeigen, dass eine gute Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung auf Silanbasis erreicht werden kann, wenn Eindringtiefe und Wirkstoffgehalt der siliciumorganischen Verbindungen hoch genug sind. Dazu müssen die Kontaktzeit zwischen Werkstoffoberfläche und Hydrophobierungsmittel möglichst hoch sein sowie Verdampfungsverluste gering gehalten werden. Die „wirksame Eindringtiefe“, also der maximale Abstand von der Oberfläche an dem das kapillare Eindringen von Wasser praktisch noch vollständig unterbunden wird, sollte bei hoher Beanspruchung mindestens 6 mm betragen. Die Struktur der Silane wurde in bisherigen Arbeiten zwar als Einflussfaktor genannt, die Mechanismen der Einflussnahme konnten jedoch noch nicht genauer benannt werden [Gerdes 2006, Gerdes 2002].

In der hier vorgestellten Arbeit konnte der Einfluss der Silanstruktur genauer geklärt werden. Es wurde gezeigt, dass bei Silanen mit kurzen Alkylketten unter allen untersuchten Bedingungen (verschiedene pH-Werte, Anwesenheit verschiedener Festphasen) sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensation schneller ablaufen als bei Silanen mit langen Alkylketten. Sind in der Praxis hohe Verdampfungsverluste zu erwarten, z.B. durch große Porenradien in dem zu hydrophobierenden Material, ist demnach der Einsatz von Silanen mit kurzen Alkylketten sinnvoll. Bei diesen Silanen laufen die chemischen Reaktionen schnell ab und die Verdampfungsverluste werden gering gehalten. Gleiches gilt auch für Werkstoffe mit hohem Calciumcarbonatanteil. Je kleiner der pH-Wert der Porenlösung ist, desto langsamer verläuft die Reaktion bei allen Silanen, desto größer sind also die zu erwartenden Verluste. Da aber die Silane mit kurzen Alkylketten auch unter diesen Bedingungen schneller reagieren, ist ihr Einsatz bei carbonatisierten Materialien zu bevorzugen.

Nicht nur die absoluten Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion sind von Belang, sondern auch die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten zueinander. Bei den kurz-kettigen Silanen ist nach den vorliegenden Erkenntnissen die Hydrolyse schneller als die Kondensation, bei den langkettigen Silanen ist die Kondensation schneller als die Hydrolyse. Diese Geschwindigkeitsverhältnisse haben Einfluss auf die Bildung und die Sorption von Polysiloxan. Bei den Silanen mit kurzen Alkylketten kann eine geordnete, feste und dichte Anbindung auf der Oberfläche des Werkstoffes nach kurzer Zeit (einige Tage) festgestellt werden. Der Nachteil der Silane mit kurzen Alkylketten liegt darin, dass diese ausgebildete Polysiloxanschicht im Vergleich zu derjenigen von Silanen mit langen Alkylketten dünn ist, was mit der Zeit Abbauprozesse begünstigen könnte. Die Silane mit langen Alkylketten bilden dagegen eine erste Lage an fest gebundenem Polysiloxanen auf den Porenninnenoberflächen der Festphasen aus, auf der sich weitere Polysiloxane anlagern können. Eine kovalente Bindung dieser Moleküle zur ersten Schicht erfolgt nur langsam. Erst

nach einer mehrwöchigen Lagerungszeit unter trockenen Bedingungen werden die physikalisch sorbierten Polysiloxane durch Kondensationsprozesse an die Oberfläche fest gebunden. Die Bildung dieser dickeren Polysiloxanschicht ist für die Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung von Vorteil. Eine sorgfältige Nachbehandlung nach einer Hydrophobierung mit Silanen mit langen Alkylketten erscheint ratsam, d.h., Verdampfungsverluste und chemische Angriffe auf die frisch hydrophobierte Fläche sind weitestgehend zu vermeiden.

Bei Silanen mit iso-Alkyl-Ketten (z.B. iso-Butyltriethoxysilan) wurde in der Praxis eine höhere Eindringtiefe festgestellt als bei anderen Silanen. Die vorliegende Arbeit konnte einen Erklärungsansatz hierfür herausarbeiten, der aber in weiteren Untersuchungen noch bestätigt werden muss. Insbesondere bei geringem Wassergehalt auf den inneren Porenoberflächen des Werkstoffes könnte bei iso-Butyltriethoxysilan zur Ausbildung von inversen Mizellstrukturen kommen, d.h., die Silanole lagern sich zu runden Strukturen zusammen und die hydrophoben Alkylketten ragen nach außen. Dies würde die Anbindung an die Oberfläche des Werkstoffes erschweren und ein weites Eindringen der Silans in den Werkstoff zur Folge haben. Wie die Auswirkungen auf die Sorption der kurzkettigen iso-Alkyl-Silane bei diesen Bedingungen sind, konnte noch nicht geklärt werden.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Beeinflussung des Transportprozesses durch reaktive Zwischenprodukte der Silanreaktion, die Silanole. Diese haben eine grenzflächenaktive Struktur und setzen die Oberflächenspannung der Porenlösung herab. Dies hat einen Einfluss auf das Wurzel-t-Gesetz zur Folge, das den kapillaren Transport des flüssigen Silans in das Porensystem des Werkstoffes hinein beschreibt. Je kürzer der Alkylrest des Silans ist, desto stärker ist die Senkung der Oberflächenspannung. Dadurch wird die Transportleistung des kapillaren Saugens herabgesetzt, was wiederum die Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels verkleinert. Unter diesem Aspekt ist die Verwendung von Silanen mit langen Alkylketten zu bevorzugen, da hohe Eindringtiefen erreicht werden sollen. Andererseits können Silanole auch als O/W-Emulgatoren aufgefasst werden, die eine Stabilisierung der Silane in der Wasserphase bewirken. Dies könnte den Transport der Silanmoleküle in das Porengefüge des Werkstoffes hinein begünstigen, da sie zunächst abgeschirmt vom Wasser transportiert werden, erst beim Brechen der Emulsion frei werden und weiterreagieren können. Für diesen Mechanismus müsste aber die Konzentration an Silanol-Emulgatoren hoch genug sein, was nicht in allen untersuchten Fällen der Fall war. Je kürzer der Alkylrest ist, desto mehr Silanole mit den Eigenschaften eines O/W-Emulgators sind zu erwarten. Dieser Aspekt bedarf genauerer Untersuchung, da die Wirkung der Silanole als innere Emulgatoren einen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Eindringtiefe leisten könnte.

Bei Sorptionsversuchen konnte beobachtet werden, dass eine Anbindung von Hydrophobierungsmitteln nur so lange stattfinden kann, bis eine innere Hydrophobierung des

Porenraumes erfolgt war. Dies lässt Rückschlüsse auf die Wirksamkeit von Nachhydrophobierungsmaßnahmen einige Tage nach der ersten Hydrophobierung zu. Wenn der Porenraum in der oberflächennahen Betonrandzone durch die erste Maßnahme hydrophob ist, liegt zum einen kein Wasser vor, das für die Hydrolyse notwendig ist und zum anderen können sich die siliciumorganischen Verbindungen nicht in die Porenräume verteilen bzw. anbinden und werden unverbraucht tiefer in den Werkstoff hinein transportiert. Dies hätte eine starke Erhöhung der Eindringtiefe der Silane zur Folge, was in der Praxis auch beobachtet werden kann.

Auch die Anwesenheit von Festphasen hat Auswirkungen auf die chemischen Silanreaktionen. Zum einen spielt der Porenraum eine wichtige Rolle, wie in der Diskussion zu den Verdampfungsverlusten schon deutlich geworden ist. Je größer die Poren, desto höher sind die Verdampfungsverluste. Es hat sich darüber hinaus aber auch gezeigt, dass umso weniger Polysiloxan auf der Oberfläche anbinden kann, je kleiner der Porenraum ist, da in einem Porenraum mit kleinen Durchmessern die innere Hydrophobierung schneller ausgebildet wird als in solchen mit großen Durchmessern. Zum anderen spielen auch die reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der Festphasen eine Rolle. Es wurde festgestellt, dass ein hoher Anteil an Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche die chemischen Reaktionen der Silane verlangsamt. Diese Beobachtung konnte auch von anderen Arbeitsgruppen bestätigt werden [DeClercq 2008]. Erklärungsmodelle für diese Beobachtung stellen die sterische Behinderung von schnell mit der Oberfläche reagierenden Silanmolekülen in den Vordergrund. Für die Praxis könnte dies bedeuten, dass bei Festphasen mit einem hohen Anteil an Si-OH-Gruppen die Verwendung von Silanen mit kurzen Alkylketten sinnvoller sein kann, da die Reaktionszeiten insgesamt schneller sind, wie oben erläutert.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Einflussfaktoren kann insgesamt festgestellt werden, dass die molekulare Struktur der Silane einen größeren Einfluss auf die chemischen Reaktionen hat als die reaktiven Gruppen auf den Festphasenoberflächen.

Durch Carbonatisierungsprozesse sinkt der pH-Wert der Porenlösung und der Carbonatgehalt in der Festphase erhöht sich. Trotz des Fehlens entsprechender reaktiver Zentren auf dem entstehenden Calciumcarbonat sorbieren die Polysiloxane. Zum einen stehen offenbar noch genügend reaktive Oberflächenplätze, die mit den Silanolen und Polysiloxanen wechselwirken können, zur Verfügung. Obwohl keine chemische Sorption an diesem Material möglich ist, wurden Hinweise darauf gefunden, dass an Calciumcarbonat eine dauerhafte Anlagerung der Polysiloxane über physikalische Sorptionsprozesse möglich ist. Insgesamt stellt eine vorangegangene Carbonatisierung keinen Hinderungsgrund für eine Hydrophobierung mit Silanen dar.

Die Tabelle 24 fasst die oben erläuterten Anregungen für die Praxisanwendung von Silanen tabellarisch zusammen. Man erkennt, dass sich weder Silane mit kurzen, noch mit langen Alkylketten als die eindeutig bessere Wahl herausstellen. In jedem Praxisfall muss neu entschieden werden, welchen Silan unter den vorliegenden Bedingungen die bessere Performance der Hydrophobierung ausbilden wird. Es ist daher von großem Interesse für die Anwendung in der Praxis, dass durch Untersuchungen an Probenkörpern mit unterschiedlicher Betonzusammensetzung bzw. realen Objekten diese Aussagen überprüft und ein Konzept für die Anwendung in der Praxis erarbeitet wird.

Für die Synthese von optimierten siliciumorganischen Verbindungen sollte versucht werden, die Vorteile von lang- und kurzkettigen Silanen zu vereinen und die Nachteile zu vermeiden. Die Untersuchungen des Phenyltriethoxysilans in dieser Arbeit zeigen, dass Silane mit nichtlinearen Alkylketten einen erfolgversprechenden Ansatz hierfür bieten.

**Tabelle 24: Vor- und Nachteile von Silanen mit verschiedenen Strukturen bei der Praxisanwendung („+“ = vorteilig, „-“ = nachteilig, = daraus resultiert)**

	<b>Silane mit kurzen Alkylketten</b>	<b>Silane mit langen Alkylketten</b>
<b>Wechselwirkung zu Festphasen mit großen Poren im Gefüge</b>	+ schnelle Reaktion geringere Verdampfungsverluste	- langsame Reaktion höhere Verdampfungsverluste
<b>Einfluss auf kapillaren Transport</b>	- stärkere Abnahme der Transportleistung	+ schwächere Abnahme der Transportleistung
<b>Ausbildung einer sorbierten Polysiloxanschicht</b>	+ feste Anbindung - dünnere Polysiloxanschicht	- zunächst nur physisorbierte Anbindung + dickere Polysiloxanschicht + nach mehreren Wochen Lagerungszeit feste Anbindung
<b>Wechselwirkung zu Festphasen mit vielen reaktiven Si-OH-Gruppen</b>	+ schnelle Reaktion wirkt verlangsamer Wirkung entgegen	- langsame Reaktion verstärkt verlangsamer Wirkung
<b>Wechselwirkung zu Festphasen mit hohem Calciumcarbonat-Anteil</b>	+ schnelle Reaktion wirkt verlangsamer Wirkung aufgrund des geringeren pH-Wertes entgegen	- langsame Reaktion verstärkt verlangsamer Wirkung aufgrund des geringeren pH-Wertes

## 9 Zusammenfassung

Poröse zementgebundene Werkstoffe sind nutzungsbedingt Umweltbedingungen ausgesetzt, die diese Werkstoffe schädigen können. Für die Praxis ist vor allem das Eindringen von Wasser durch kapillares Saugen problematisch, da auf diese Weise gelöste, korrosiv wirkende Stoffe (z.B. Chloride) in das Porensystem gelangen und unter bestimmten Randbedingungen eine Korrosion der Stahlbewehrung auslösen können. Die Notwendigkeit zu technologisch, ökonomisch wie ökologisch aufwendigen Instandsetzungsmaßnahmen ist die Folge. Präventive Oberflächenschutzmaßnahmen haben zum Ziel, diese Schadensprozesse zu verhindern oder stark zu verzögern. Eine wirksame Möglichkeit ist die Tiefenhydrophobierung mit Silanen (siliciumorganischen Verbindungen). Diese werden seit Jahrzehnten als Hydrophobierungsmittel im Bauwesen eingesetzt, um die Poreinnenflächen der zementgebundenen Werkstoffe wasserabweisend auszurüsten. In der Praxis wiesen Hydrophobierungen jedoch immer wieder eine zu geringe Dauerhaftigkeit und Wirksamkeit auf. Um die Performance einer Hydrophobierung zu verbessern, muss das Wirkstoffprofil optimiert werden, d.h. es sollen hohe Eindringtiefen und Wirkstoffgehalte in der Betonrandzone erzielt werden [Gerdes 2002]. Das Wirkstoffprofil wird wiederum von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Neben der Kontaktzeit zwischen Hydrophobierungsmittel und Werkstoffoberfläche wurde bei der bisherigen Modellvorstellung auch die molekulare Struktur der Silane und ihre Reaktionsfähigkeit als Einflussfaktoren benannt, aber nicht weiter im Detail erläutert. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Alkyltriethoxysilanen mit unterschiedlich langen Alkylresten mit drei (Propyltriethoxysilan) bis acht (Octyltriethoxysilan) Kohlenstoffatomen findet in einer zweistufigen Reaktion zunächst eine Hydrolysereaktion der Silane bei gleichzeitiger Abspaltung von Ethanol statt. Es folgt eine Kondensationsreaktion, in der die reaktiven Zwischenprodukte (Silanole) zu Polymeren, den Polysiloxanen, reagieren, die auf der Oberfläche eines Werkstoffes anbinden (sorbieren) können und diesen hydrophob ausrüsten. Über die Struktur des Silans hinaus spielen noch andere Einflussfaktoren eine Rolle, v.a. die Struktur des Werkstoffes (Gefüge und Oberflächenchemie) und der pH-Wert der Porenlösung. Die Situation bei der Anwendung der Silane als Hydrophobierungsmittel gewinnt zusätzlich an Komplexität, da nach Applikation der Silane auf dem zu hydrophobierenden Werkstoff parallel zu den chemischen Reaktionen Transportprozesse in den Werkstoff hinein stattfinden. Chemische Reaktion und Transportprozess beeinflussen sich dabei gegenseitig („reaktiver Transport“). Somit bestimmen die zu Beginn der Hydrophobierung vorliegenden Bedingungen wesentlich das Wirkstoffprofil und damit die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die systematische Aufklärung dieser Struktur-Wirkungs-Beziehungen, also das Verständnis der Silanreaktionen (Kinetik, Polymerbildung, Sorptionsneigung, Transport) in Abhängigkeit von der chemischen Struktur der miteinander wechselwirkenden Reaktionspartner. Die auf molekularer Ebene entwickelten Modelle dieser Prozesse sollen in Zukunft helfen, Hydrophobierung auf Silanbasis zu optimieren.

Methodisch wurde ein zweistufiges Vorgehen entwickelt. Zum einen wurden Batchversuche, zum anderen Reaktorversuche durchgeführt. Es wurden die Länge des Alkylrestes, die Ausgangskonzentration, die zu hydrophobierenden Festphasen und der pH-Wert der wässrigen Lösung bzw. den Anteil an  $\text{CaCO}_3$  an der Festphase systematisch variiert.

Bei den Batch-/Rührversuchen handelt es sich um geschlossene Systeme, in denen sich die Zusammensetzung der Phasen durch chemischen Reaktionen bis zum Erreichen eines Gleichgewichtes stetig ändert. Es wurden die Endprodukte der Reaktionen bzw. die physikalischen Zustände der Phase analysiert. Auf diese Weise konnte erstens die Kinetik der Hydrolysereaktion über die Geschwindigkeit der Ethanolfreisetzung bestimmt und durch die Ermittlung von Reaktionskonstanten quantifiziert werden. Zweitens konnte erstmals die Dynamik der Grenzflächenspannung in der wässrigen Phase verfolgt werden, die mit der Bildung und dem Abbau von Reaktionsprodukten korreliert werden kann. Der zeitliche Vergleich dieser Versuche miteinander ergab Hinweise darauf, wie sich die Geschwindigkeiten der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zueinander verhalten. Schließlich konnte drittens die Anbindung von Polysiloxan in Sorptionsversuchen qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrolysegeschwindigkeit mit zunehmender Länge des Alkylrestes abnimmt und dabei sowohl sterische als auch induktive Effekte eine Rolle spielen. Dabei zeigt sich, dass die Hydrolysegeschwindigkeit auch von der Ausgangskonzentration an Silan abhängig ist und mit abnehmender Ausgangskonzentration zunimmt. Die Bestimmung von Reaktionskonstanten erweist sich als hilfreich, um verschiedene Einflüsse miteinander vergleichen zu können.

In Übereinstimmung mit Gerdes [2002] konnte die Herabsetzung der Grenzflächenspannung als ein wesentlicher Mechanismus während der Silanreaktionen herausgestellt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die reaktiven Zwischenprodukte der Silanreaktion, die Silanole mit ihrer grenzflächenaktiven Struktur und nicht das frei werdene Ethanol die Grenzflächenspannung in der wässrigen Lösung herabsetzt. Je kürzer der Alkylrest ist, desto stärker wird Grenzflächenspannung während der Reaktion herabgesetzt. Damit wird der kapillare Transport negativ beeinflusst und die Eindringtiefe des Silans verringert. Je länger der Alkylrest ist, desto langsamer erfolgt der Abbau der oberflächenaktiven Substanzen, d.h. desto langsamer ist die Kondensation. Sowohl Hydrolyse als auch Kondensation werden

also durch längere Alkylketten in ihrer Geschwindigkeit verlangsamt. Es ergaben sich Hinweise auf eine Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration während der Silanreaktion unter bestimmten Bedingungen, was die Bildung von Mizellen, die durch Kondensationsprozesse und van-der-Waals Kräfte zwischen den Alkylketten stabilisiert werden können, nahelegt. Dies würde die Polymerbildung und die Sorptionsneigung der Polysiloxane stark beeinflussen. Die Struktur der Mizellen hängt nach derzeitigem Kenntnisstand von der Struktur der Silanole ab, die wiederum durch die Geschwindigkeitsverhältnisse von Hydrolyse- und Kondensationsreaktion beeinflusst wird. Bei Silanen mit kurzen Alkylketten ist die Kondensationsreaktion langsamer als die Hydrolysereaktion, bei Silanen mit langen Alkylketten ist die Kondensationsreaktion schneller als die Hydrolysereaktion. Ein weiterer Aspekt ist die mögliche Wirkung der Silanole als O/W-Emulgatoren, die eine stabile Verteilung von Silantröpfchen in der Wasserphase ermöglichen und so einen Transport von Silan in das Porengefüge hinein begünstigen könnten. Weitere Untersuchungen zum Thema Mizellbildung sind notwendig.

In Sorptionsversuchen konnte gezeigt werden, dass eine Anbindung der Polysiloxane stattfindet bis der kapillare Porenraum hydrophobiert ist. Je kürzer der Alkylrest ist, desto mehr Silan muss für eine vollständige Hydrophobierung des Porenraumes beigegeben werden und desto weniger Siloxanmoleküle binden insgesamt an die Festphase an. Andererseits sind die Polysiloxane mit kurzen Alkylketten fester an die Oberfläche gebunden als die Polysiloxane mit langen Alkylketten, die sich zu großen Teilen mit einem organischen Lösungsmittel entfernen lassen. Nach Beendigung des Versuches finden jedoch unter trockenen Bedingungen weitere Vernetzungsreaktionen statt, die eine feste Bindung aller sorbierten Polysiloxane bewirken.

Der Einfluss der Festphasen wird über die reaktiven Gruppen an ihrer Oberfläche und die Porenstruktur bestimmt. Wenn die Festphasen viele Si-OH-Gruppen auf ihrer Oberfläche aufweisen, verlangsamen sie die Hydrolysereaktion vermutlich durch die sterische Behinderung unvollständig hydrolysierter Silanmoleküle. Der Einfluss der Festphasen auf die Hydrolysegeschwindigkeit ist aber gering gegenüber demjenigen der Silanstruktur. Darüber hinaus verzögern sie ebenfalls den Abbau der grenzflächenaktiven Silanole. Festphasen, wie Zement, die sich durch einen zusätzlichen Anteil an Aluminiumhydrat-Phasen auszeichnen, beschleunigen dagegen die Hydrolysereaktion und den Abbau der grenzflächenaktiven Silanole. Auch die Porenstruktur der Festphasen spielt eine wichtige Rolle, da sie die Aufnahmefähigkeit für Polysiloxan beeinflusst. Je kleiner der Durchmesser der Poren ist, desto weniger Polysiloxan kann aufgenommen werden, bis eine vollständige Hydrophobierung erreicht ist.

Durch die Senkung des pH-Wertes auf 8,5, wie er typisch für einen carbonatisierten Werkstoff ist, werden die Geschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion stark

verlangsamt. Die sorbierte Polysiloxankonzentration ist deutlich niedriger. Eine Fixierung des Polysiloxans an calciumcarbonathaltigen Phasen ist möglich, zum einen über die reaktiven Gruppen der nicht-carbonatisierten Phasenanteile und eventuell durch die Ausbildung eines Polysiloxan-„Käfigs“ um die  $\text{CaCO}_3$ -Körner herum.

Die Reaktorversuche sind ein Modellsystem des reaktiven Transportes unter kontrollierten Bedingungen. Der entsprechende Versuchsaufbau „Inverse Chromatographie“ wurde in wesentlichen Punkten weiterentwickelt. Durch eine mit einer gemahlene Festphase gefüllten Säule wird in dem kontinuierlichen Strom des wässrigen Eluenten mit definiertem pH-Wert Silan injiziert und die Reaktionsprodukte im Eluat, das die Säule wieder verlässt, und am Säulenmaterial nach Beendigung des Versuches analytisch bestimmt. Es laufen vier Teil-Prozesse gleichzeitig ab: Die Hydrolyse der Silane, die Kondensation der Silane untereinander, die Sorption der siliciumorganischen Verbindungen an der Festphase und der Transport der Silane bzw. der Reaktionsprodukte durch den Eluenten. Der Einfluss auf die Verteilung der Reaktionsprodukte durch die Kinetik der Hydrolyse und die Sorption der Polysiloxane können durch diesen Versuchsaufbau bestimmt werden. Die Neutronenradiographie, die im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit dem Paul-Scherrer-Institut in Villingen (Schweiz) eingesetzt werden konnte, erlaubt eine „in situ“ - Beobachtung der Kinetik der Anbindung. Die Ergebnisse zeigen, dass die chemischen Reaktionen die Verteilung der Reaktionsprodukte der Silanreaktion auf der Säule und damit den Transportprozess in Abhängigkeit von der Struktur der Reaktionspartner stark beeinflussen.

Die Silanstruktur beeinflusst die Kinetik der Hydrolyse und die Sorptionsprozesse. Je kürzer der Alkylrest ist, desto schneller ist die Hydrolyse und desto langsamer ist die Sorption der Silanole. Die Silane mit kurzen Alkylketten hydrolysieren beim Durchgang durch die Säule so schnell, dass sie in schon vollständig hydrolysiertem Zustand am Säulenmaterial fest sorbiert werden. Die Sorption findet nahezu über die gesamte Säulenlänge statt. Je länger der Alkylrest ist, desto langsamer ist die Hydrolyse und desto schneller ist die Sorption auch unvollständig hydrolysiert Silanole. Am Säulenanfang liegen Silanole mit nur einer reaktiven Silanolgruppe vor. Die unvollständig hydrolysierten Moleküle können in Wechselwirkung mit der Oberfläche der Festphase treten. Der Sorptionsprozess findet unmittelbar nach dem ersten Hydrolyseschritt statt, so dass das Sorptionsmaximum am Säulenanfang liegt. Die weitere Hydrolyse der so sorbierten Moleküle ist aufgrund sterischer Behinderungen stark verzögert. Nicht sorbierte Moleküle polymerisieren untereinander und verlassen die Säule. Damit konnte gezeigt werden, dass der Transport der löslichen Reaktionsprodukte auch unabhängig vom kapillaren Saugen durch die Struktur der Silane beeinflusst wird. Darüber hinaus hat auch die Struktur der Festphasen einen Einfluss auf die Verteilung der Reaktionsprodukte auf der Säule. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass in desto

geringerem Abstand vom Säuleneingang das Polysiloxan an die Festphase sorbiert wird, je mehr Si-OH-Gruppen vorhanden sind. Dabei wird die Hydrolyse ggf. verzögert bzw. verläuft unvollständig, wenn noch nicht vollständig hydrolysierte Silanole sorbiert worden sind. Je mehr Aluminiumhydrat-Phasen in der Festphase vorhanden sind, desto schneller scheint die Hydrolyse zu verlaufen, allerdings wird die Sorption der Polysiloxane behindert. Der Einfluss der Festphasen ist jedoch gering gegenüber demjenigen der Struktur der Silane.

Bei Absenkung des pH-Wertes der wässrigen Phase auf 8,5 findet keine Ethanolabspaltung von Silanolen mehr statt, die bei ihrer Sorption noch nicht vollständig hydrolysiert waren. Die Hydrolyse bleibt also aufgrund des schwächeren Angriffs der  $\text{OH}^-$  - Ionen unvollständig. Ein zunehmender Carbonatgehalt der Festphase verringert die Ausbeute an Ethanol und Polysiloxan zusätzlich.

Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse konnten ein erweitertes Modell des reaktiven Transportes aufgestellt und konkrete Empfehlungen für die Praxisanwendung von Silanen formuliert werden.

## 10 Literatur

- Aelion R., Loebel A., Erich F.: Hydrolysis of ethyl silicate; Contribution from the Institute of Polymer Research, Polytechnic Institute of Brooklyn, 72, 1950, 5705-5712.
- Arkles B., Steinmetz J. R., Zazyczny J., Mehta P.: Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution; J. Adhesion Sci. Technol. 6 No. 1, 1992, 193-206.
- Arkles B.: Silanes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Volume 22, J. Wiley & Sons, New York, 1997, 38 – 69
- Assink R.A., Kay B.D.: NMR Studies of the Sol-Gel Transition; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32, 1984.
- Atkins P.W., Jones L.: Chemie - Einfach alles; Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1996.
- Beaudoin J.J., Brown P.W.: The Structure of Hardened Cement Paste; 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 1992, 485-502.
- Beaudoin J.J.: Validity of using methanol for studying the microstructure of cement paste; Materials and structures, 20, 1987, 27-31.
- Blankenburg H.J., Götze J., Schulz H.: Quarzrohstoffe, 2. überarbeitete Auflage; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1994.
- Blum F.D., Meesiri W., Kang H.-J., Gambogi J.E.: Hydrolysis, adsorption and dynamics of silane coupling agents on silica surfaces; J. Adhesion Sci. Technol., 5, No. 6, 1991, 479-496.
- Blümel J.: Reactions of Ethoxysilanes with silica: a solid-state NMR study; Journal of American Chemical Society, 117, 1995, 2112-2113.
- Boonstra A.H., Baken J.M.E.: Relation between the acidity and reactivity of a TEOS, ethanol and water mixture; Journal of Non-Crystalline Solids, 122, 1990, 171-182.
- Brand M., Frings A., Jenker P., Lehnert R., Metternich H.J., Monkiewicz J., Schram J.: NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse von funktionellen Trialkoxysilanen; Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen, 1999, 156-164.
- Brezesinski G., Mögel H.J.: Grenzflächen und Kolloide; Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg, Berlin, Oxford, 1993.
- Breugel K.V.: Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials, TU Delft: Prüfschrift, 1991
- Brinker C.J.: Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure; Journal of Non-Crystalline Solids, 100, 1988, 31-50.

- Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Ashley C.S.: Sol-gel transition in simple silicates; *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48, 1982, 47-64.
- Broekmans M.: Structural properties of quartz and their potential role for ASR; *Materials Characterisation*, 53, 2004, 129-140.
- Brunauer S.: Tobermorite Gel - the Heart of Concrete; *American Scientist*, 1962, 210- 229.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.: Adsorption of gases in multimolecular layers; *Journal of American Chemical Society*, 60, 1938, 309-319.
- Brunauer S., Odler I., Yudenfreund M.: A new model of hardened Portland cement paste; *Highway Res.Rec. No.328*, 1970, 89-101.
- Brzoska J.B., Azouz I., Rondelez F.: Silanisation of solid substrates: A step toward reproducibility; *Langmuir*, 10, 1994, 4367-4373.
- Bullock S., Johnston E.E., Willson T., Gatenholm P., Wynne J.: Surface Science of a filled polydimethylPolysiloxane-based alkoxyane-cured elastomer: RTV 11 ; *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, 1999, 18-36.
- Castelotte M., Llorente I., Andrade C.: Influence of the composition of the binder and the carbonation on the zeta potential values of hardened cementitious Materials; *Cement and Concrete Research*, 36, Issue 10, 2006, 1915-1921.
- Chen S.S., Mehta P.K.: Zeta Potential and Surface Area Measurements on Ettringite; *Cement and Concrete Research*, 12, 1982, 257-259.
- Chirachanchai S., Chungchamroenkit R., Ishida H.: Adsorption of tetrasulfide silane on high surface area silica treated with aqueous and non-aqueous solutions; *Composite Interfaces*, 6, No. 2, 1999, 155-167.
- Cnudde V., Masschaele B., Vlassenbroeck ., Dierick M., De Witte Y., Lehmann E., Van Hoorebeke L., Jacobs P.: X-ray and Neutrons used für the Visualisation of Oligomeric Siloxanes; *Hydrophobe V, Brüssel*, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Cook R.A., Hover K.C.: Quecksilberporosimetrie von Zementstein; *Cement and Concrete Research*, 29, No.6, 1999, 933-943.
- Danzer J.: Surfactant Transport and Coupled Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Natural Aquifer Material - Laboratory Experiments; *Dissertation Universität Tübingen*, 1999.
- Das S., Jain T.K., Maitra A.: Inorganic-organic hybrid nanoparticles from n-Octyl Triethoxy silane; *Journal of Colloid and Interface Science*, 252, 2002, 82-88.

- Day R.L.: Reactions between Methanol and portland cement paste; *Cement and Concrete Research*, 11, 1981, 341-349.
- De Clercq H.: Function of Silane Type on its Reactivity of Surface and In-Depth Applications to Different Substrates; *Hydrophobe V*, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- De Clercq H., de Witte E.; Reactivity of functionalised silicon compounds on brick and limestone, *Proceedings of Hydrophobe II*, Zürich, F.H. Wittmann (eds.), Aedificatio Publishers, 1998.
- Deutscher Ausschuss für Stahlbeton , Richtlinie für Schutz und Instandsetzung von Betonbauteilen – Teil 1 bis 3, Beuth-Verlag, Berlin, 1990.
- Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Richtlinie für hochfesten Beton, Beuth-Verlag, Berlin, 1995.
- De Vries H., Polder R.B.: Hydrophobic Treatment of Concrete; *Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen*, 2, 1996, 145 - 160.
- De Vries H., Polder R.B., Borsje H.: Durability of Hydrophobic Treatment of Concrete; *Water Repellent Treatment of Building Materials*, *Proceedings of Int. Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials*, *Hydrophobe II*, ETH Zürich, F.H. Wittmann (ed.), Aedificatio Publishers, Freiburg, 1998, 77-90.
- De Witte E., De Clercq H., De Bruyn R., Pien A.: Systematic Testing of Water Repellent Agents; *Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, *Proceedings of Hydrophobe I*, 1. Int. Symposium, Delft NE, F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes und L.G.W. Verhoef (ed.), Delft University of Technology, Delft, 1995, 5/1 - 5/10.
- Delattre L., Babonneua F.: Influence of the nature of the R-group on the hydrolysis and condensation process of trifunctional silicon alkoxides,  $R-Si(OR')_3$ ; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 346.*, 1994, 365-370.
- Demjén Z., Pukánszky B., Foldes E., Nagy J.: Interaction of silane coupling agents with  $Ca(CO)_3$ ; *Journal of Colloid and Interface Science*, 190, 1997, 427-436.
- Depke F.: *Hydrophobierter Beton*; *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, Nr. 3, 1972.
- Diamond S.: The Microstructure of Cement Paste in Concrete, in: *Proc. 8<sup>th</sup> Int. Symposium on the Chemistry of Cement*, Stockholm 1986, 122-147.
- DIN 66 131: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET); *Grundlagen*; Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1973.

- DIN EN 197-1: Teil 1: Zement - Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement (Dt., Engl., Frz.); CEN, Brüssel, Mai 1999.
- DIN ISO 5018, Feuerfeste keramische Werkstoffe, Bestimmung der Dichte, Oktober 1989
- Doerr, H.: Hydration of tricalcium silicate at an early stage, Dissertation, Universität Clausthal, 1979
- Dörfler H.D.: Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH, Weinheim, 1994.
- Dräger: Boden-, Wasser- und Luftuntersuchungen.; Drägerwerk AG Lübeck, 1991.
- Dullien F.A. L.: Porous Media – Fluid Transport and Pore Structures, Academic Press, San Diego, 1979
- Eckart A., Ludwig H.-M., Stark J.: Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzementes; ZKG-INTERNATIONAL 48, Nr. 8, 1995, 443-452.
- Fan H., Chen Z., Brinker J., Clawson J., Alam T.: Synthesis of organo-silane functionalized nanocrystal micelles and their self-assembly; Journal of American Chemical Society, JACS Communications, 2005, 13746-13747.
- Feher F.J., Weller K.J., Ziller J.W.: Reactions of Incompletely-Condensed Silsesquioxanes with Pentamethylantimony: A New Synthesis of Metallsilsesquioxanes with Important Implications for the Chemistry of Silica Surfaces; Journal of American Chemical Society, 114, 1992, 3859-3866.
- Fehling E., Schmidt M., Teichmann T., Bunje K., Bornemann R. Middendorf B.: Entwicklung, Dauerhaftigkeit und Berechnung Ultrahochfester Betone, Forschungsbericht DFG FE 497/1-1, Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 1, No.1, 2005
- Flieder C.: Silane als Hydrophobierungsmittel für Beton (Teil 1 und 2); Bautenschutz und Bausanierung 17, 1994, 40-42; 52-54.
- Friberg S.E., Yang J.: Emulsion Stability; J. Sjöblom (ed.), Emulsions and Emulsion Stability, Surfactant Science Series 61, Marcel Decker Inc., New York, 1996, 1-40.
- Ganßmantel J.: Ökonomie und Ökologie in der Bauwerkserhaltung, Sonderheft Denkmal, Wissenschaftlich-Technische Arbeitsgemeinschaft für Bauwerkserhaltung und Denkmalpflege e.V. -WTA-, WTA-Publications, München 2004.
- Garbev K.: Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen); Dissertation Universität Heidelberg, 2004.

- Gebhart T.: Protection of Existing Highway Bridges by Means of Water Repellent Treatment – A Pilot Project; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClerque H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Georgi U.: Chemistry of Silica Surfaces; Dissertation Technische Universität Freiberg, 1998.
- Gerdas A.: Assessment of Water Repellent Treatments by the Application of FT-IR-Spectroscopy; F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes and L.G.W. Verhoef (eds.), Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft University, 1995, 121-128.
- Gerdas A.: Nachweis der Wirksamkeit einer Hydrophobierung; A. Gerdas (Hrsg.), Hydrophobieren – Grundlagen und Anwendung, WTA-Schriftenreihe Heft 10, Aedificatio-Verlag Freiburg, 1996, 25-40.
- Gerdas A.: Transport und chemische Reaktion siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone; Building Materials Reports No.15., Aedificatio Verlag Freiburg, 2002.
- Gerdas A.: Silane gegen Korrosion; Farbe und Lack, 112. Jahrgang, 2006, 45–50.
- Gerdas A., Wittmann F.H.: Oberflächenschutzsysteme für die Herstellung von hochbeständigen Betonkonstruktionen; Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen, 3, 1997, 515-534.
- Gerdas A., Oehmichen D., Preindl B., Nüesch R.: Chemical Reactivity of Silanes in Cement-Based Materials; Hydrophobe IV, 4th International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Stockholm, Aedificatio Publishers, 2005, 69-78.
- Girifalco L.A., Good R.J.: A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies - I: Derivation and Application to Interfacial Tension; Journal of Physical Chemistry, 61, 1957, 904-909.
- Giudici I., Gerdas A., Wittmann F.H.: Einfluss einer Hydrophobierung auf das Eindringverhalten von Chloridlösungen in Beton; Beton, 4. Int. Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen, Band I, Aedificatio Publishers, Freiburg, 1996, 317-333.
- Glowacky, J., Heißler, St., Faubel, W., Gerdas, A., Nüesch, R.: Charakterisierung der chemischen Reaktionen von Silanen mittels IR-Reflexionsspektroskopie an funktionalisierten ATR Kristallen. 8. Tagung Bauchemie, Karlsruhe, 5.-6. Oktober 2006 Frankfurt : GDCh, 2006, 321-327.
- Glowacky J., Heißler S., Boese M., Leiste H., Koker T., Faubel W., Gerdas A., Müller H.S.: Investigation of Siloxane Film Formation on Functionalized Germanium Crystals by

- Atomiv Force Microscopy and FTIR-ATR-Spectroscopy; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Goldmann M., Davidovits J.V., Silberzahn P.: Kinetics of self-assembled silane monolayers at various temperatures: evidence of 2D foam; *Thin solid films* 372-329, 1998, 166-171.
- Gonnet A.: Tiefenhydrophobierung einer Betonoberfläche zur Erhöhung der Lebensdauer eines Stahlbetonbauteils; Semesterarbeit am Institut für Baustoffe der ETH Zürich, Prof. Wittmann F.H., 2001.
- Griffin W.C.: Classification of surface active agents by HLB; *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1, 1949.
- Grobe J.: Grundlagenforschung im Dienste des Bautenschutzes; *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 41, Nr. 11, 1993, 1233 ff.
- Grobe J.: Organosiliciumverbindungen für den Bautenschutz – Makroskopische Effekte und molekulare Grundlagen; A. Gerdes (Hrsg.), *Hydrophobieren – Grundlagen und Anwendung*, WTA-Schriftenreihe Heft 10, Aedificatio-Verlag Freiburg, 1996, 1-24.
- Gruber M., Schröfl C., Plank J.: Polycarboxylat-Fließmittel zur Verflüssigung von ultrahochfestem Beton (UHPC) mit Wasser-Zement-Werten unter 0,25; *GdCh-Monographie Bd. 37*, 2007.
- Guse U.: Calciumstearatmodifizierter Zementmörtel – Eigenschaften und Anwendung bei der Instandsetzung von Stahlbeton; Dissertation, TH Leipzig, 1992.
- Haag C.: Ökologische Bewertung von oberflächentechnologischen Massnahmen im Stahlbetonbau; *Building Materials Reports No.16.*, Aedificio Verlag Freiburg, 2002.
- Haegermann G.: Vom Caementum zum Zement; Teil A in „Vom Caementum zum Spannbeton“, Hrsg. Dyckerhoff Zementwerk AG, Bauverlag GmbH, Wiesbaden, 1964.
- Hager R.: Silicone Based Water Repellents in New Physikal State; *ConCem 1997*, Verlag für chemische Industrie H.Ziolkowsky GmbH, Ausburg, 1997, 93-101.
- Hall C.: Water anomaly in capillary liquid absorption by cement-based materials; *Journal of Materials Science Letters*, 14, 1995, 1187-1181.
- Hamid S.A.: Die Kristallstruktur von natürlichem 11A-Tobermorit; *Zeitschrift Krist.* 154, 1981, 189-198.
- Hankvist K., Karlsson F.: Gel-Impregnation of Concrete - Theoretical Resultes and Practical Experiences; *Proceedings of Hydrophobe III - Third Int. Conference on Surface*

- Technology with Water Repellent Agents, Hannover, K.Littmann und A.E. Charola (eds.), Aedificatio Publishers, Freiburg, 2001, 93-110.
- Harrison A.M., Winter N.B., Taylor H.F.W.: Untersuchungen einiger Pasten aus Portlandzement ohne und mit Zumischung unter Verwendung der Rasterelektronenmikroskopie mit Röntgenanalyse; 8. Int.Congr. Chem.Cem., Rio de Janeiro, Bd. 4 , 1987, 213-222.
- Hartmann M.R., Berliner R.: Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques; Cement and Concrete Research, 36, 2006, 365 - 370.
- Hassan K.E., Cabrera J.G.: Short and Long Term Performance of Silane Treated Concrete; F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes and L.G.W. Verhoef (eds.), Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft University, 1995, 33-1 - 33-18.
- Hauffe K., Morrison S.R.: Adsorption - Eine Einführung in der Probleme der Adsorption; de Gruyter & Co. Verlag Berlin, 1974.
- Heck J., Kaim W., Weidenbruch M., Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H.: Anorganische Chemie, Wiley-VCH, 1997, 384-385.
- Heinrichs J., Gerdes A.: Numerische Berechnung zum Einfluss der Hydrophobierung auf die Carbonatisierung von Beton, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference, 2005.
- Heng S.: Ökonomische Betrachtungen zum Straßenverkehr - Die Modellierung der Verkehrsproblematik in der Bundesrepublik Deutschland“, Verlag Dr Kovac, Hamburg, 2000.
- Henning O., Knöfel D.: Baustoffchemie – eine Einführung für Bauingenieure und Architekten; Verlag für Bauwesen Berlin & Bauverlag Wiesbaden, 1997.
- Henning O., Kühl A., Ölschläger A., Philipp O.: Technologie der Bindebaustoffe, Bd.1 - Eigenschaften, Rohstoffe, Anwendung; Verlag für Bauwesen, Berlin, 2. Aufl.1989.
- Herb H., Gerdes A.: TOF/MS for Characterisation of Silicon Water Repellents; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Hilbig G., Girlich N.: Bemerkungen zum Flüssigkeitstransport in porösen Medien – das Wurzel-t-Gesetz, Bauphysik, 6, 1984, 214-216
- Hilsdorf H.K., Reinhardt H.W.: Beton; Betonkalender 2000, Ernst & Sohn, Berlin, 2000
- Hirayama M., Soares M.C., Caseri W.R., Suter U.W., Gerdes A., Wittmann F.H.: Strongly Adhering Layers on Inorganic Surfaces Obtained by Activation of Silicon-Hydrogen-Bonds; Water Repellent Treatment of Building Materials, Proceedings of Int.

- Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Hydrophobe II, ETH Zürich, F.H. Wittmann (ed.), Aedificatio Publishers, Freiburg, 1998, 49-54.
- Hoffmann H., Ebert G.: Tenside, Micellen und faszinierende Phänomene; Angewandte Chemie, 100, 1988, 933-944.
- Houssiau L., Bertrand P.: TOF-SIMS study of organosilane adsorption on model hydroxyl terminated surfaces; Applied Surface Science, 203/204, 2003, 580-585.
- Hüsing N., Schubert U.: Aerogele – luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften; Angewandte Chemie, 110, 1998, 22-47.
- Imura K., Nakajima Y., Kato T.: A study on structures and formation mechanisms of self-assembled monolayers of n-alkyltrichlorosilanes using infrared spectroscopy and atomic force microscopy; Thin solid films, 379, 2000, 230-239.
- Iler R.K.: The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979.
- Ishida H., Miller S.: Substrate effects on the chemisorbed and physisorbed layers of methacryl silane modified particulate minerals; Macromolecules, 17, No. 9, 1984, 1659-1666.
- Ishida H., Suzuki Y.: Hydrolysis and condensation of aminosilane coupling agents in high concentration aqueous solutions: A simulation of silane interphase; Department of Macromolecular Science, Case Western University, Cleveland, Ohio, 1986, 317-327.
- IUPAC: Manual of Symbols and Terminology, App. 2, Part I, ; Coll. Surface Chem., Pure and Appl. Chem. 31, 1972, 578.
- Iwaida, T., Nagasaki, S., Tanaka, S.: Sorption study of strontium onto hydrated cement phases using a sequential desorption method; Radiochim. Acta, 88, 2000, 483-486.
- Jakob T., Hermann K.: Schutz von Betonoberflächen (3): Hydrophobierungen; Cementbulletin 65, Nr. 10, TFB Wildegg, 1997.
- Jennings H.M., Thomas J.J., Gevrenov J.S., Constantinides G., Ulm F.-J.: A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste; Cement and Concrete Research 37, 2007, 329-336.
- Johnson S.E., Deiters J.A., Day R., Holmes R.R.: Pentacoordinated molecules. 76. Novel hydrolysis pathways of dimethylsilyldifluorosilane via an anionic five-coordinated silicate and a hydrogen-bonded bisilicate. Model intermediates in the sol-gel process; Journal of American Chemical Society, 111, 1989, 3250-3261.

- Kaiser M., Burg B., Köster R., Schreck B.: Anwendung von Tensiden bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung, Chemie Ingenieur Technik - CIT, Vol. 65, 10, 1993, 1214-1220.
- Karsten R.: Bauchemie für Studium und Praxis; Lüdeke Verlagsgesellschaft, Haslach i.K., 7. Auflage, 1983, 498-500.
- Kazmierski K., Chojnowski J., McVie J.: The acid-catalyzed condensation of methyl substituted model oligoPolysiloxanes bearing silanol and ethoxysilane functions; Europ.Polym.J., 30, 1994, 515-527.
- Keefer K. D.: The effects of hydrolysis conditions on the structure and growth of silicate polymers; Brinker C.J., Ulrich D.R., Clark D. E. (eds.), Better Ceramics through Chemistry III, 1984.
- Keefer K. D.: Silicon Based Polymer Science: A Comprehensive Resource; Zeigler J.M., Fearon F.W. (eds.), ACS Advances on Chemistry, 224, 1984 (2), 227-240.
- Keefer K.D., Schaefer D.W.: Growth of Fractally Rough Colloids; Physical Review Letters, 56, Nr. 22, 1986, 2376-2379.
- Keller H., Plank J.: Zusammenhang zwischen Intercalation und Wirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln bei früher und später Zugabe, GdCh-Monographie Bd. 37, 2007, 69-77.
- Kerner D., Leiner W.: Bestimmung der Ionenverteilung in wässrigen Dispersionen von unbehandelten und oberflächenmodifizierten SiO<sub>2</sub>-Teilchen aus Zetapotentialmessungen; Colloid & Polymer Sci., 253, 1975, 960-968.
- Kiessl K.: Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen - Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Essen, 1983
- Klawiter J., Kamiski M., Kowalczyk J.S.: Investigation of the relationship between packing methods and efficiency of preparative columns \*1; I. Characteristics of the tamping method for packing preparative columns; Journal of Chromatography A, 243, Issue 2, 1982, 207-224.
- Klopfer H.: Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen, Bauverlag, Wiesbaden, 1974
- Kohlheim I., Lange D., Kelling H.: Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoholen; Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung Vol.338-1, 1996, 660-662.
- Kosswig K., Stache H.: Die Tenside, Carl Hanser Verlag, München, 1993.
- Kreijger P.C.: The Skin of Concrete – Composition and Properties; Matériaux et Constructions, 4, No. 20, 1971, 107-114.

- Krenkler K. : Chemie des Bauwesens, Teil 1: Anorganische Werkstoffe; Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- Krus M.: Feuchtetransport- und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe - Theoretische Grundlagen und neue Messtechniken, Dissertation, Universität Stuttgart, 1995.
- Krus M., Hansen K.K., Kunzel H.M.: Porosity and liquid absorption of cement paste; Materials and Structures, 30 (201), 1997, 394-398.
- Kuchling H.: Taschenbuch der Physik, 5. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Thun, 1984, 160-172
- Künzel H.M., Kießl K.: Drying of Brick Walls after Impregnation; Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen 2, 1996, 87-100.
- Kunzel H.J.W.: Ettringitbildung in Zementstein durch Reaktionen mit CO<sub>2</sub>; Betoninstandsetzung '94, Berichtsband der 3. Fachtagung über Betoninstandsetzung, Innsbruck, 1994, 41-49.
- Lage J. L.: The fundamental Theory of Flow through permeable Media from Darcy to turbulence; Transport Phenomena in porous media by Derek B. Ingham & Ioan Pop, Pergamon Verlag, 1997.
- Lamprecht H.-O.: Opus Cementitium, Bautechnik; Bautechnik der Römer, 1987.
- Lawrence C.D.: Untersuchung möglicher Fehler bei der Bestimmung von Stickstoffisothermen von hydratisierten Zementen; CEM.Concr.Assoc.Techn.Rep. 520, 1978.
- Lehmann E., Vontobel P., Hermann A.: Non-destructive analysis of nuclear fuel by means of thermal and cold neutrons; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 515, 2003, 745–759.
- Lenz M., Lehmann E., Imhof R., Exnar I., Novák P.: In situ neutron radiography of lithium-ion batteries during charge/discharge cycling; Journal of Power Sources 101, 2001, 177-181.
- Leyden D.E., Atwater J.B.: Hydrolysis and condensation of alkoxysilanes investigated by internal reflection FTIR spectroscopy; Journal of Adhesion Science Technology, 5, 1991, 815 - 829.
- Lion L.W., Stauffer T.B., MacIntyre W.G.: Sorption of hydrophobic compounds on aquifer materials: Analysis methods and the effect of organic carbon; Journal of Contaminant Hydrology, 5, 1990, 215-234.

- Lissant K.J.: Demulsification - Industrial Applications, Surfactant Science Series 13, Marcel Decker Inc., New York, 1983.
- Litvan G.G.: Schwankung der Stickstoff-Oberfläche hydratisierter Zementpasten; Cement and Concrete Research 6, No.1, 1976, 139-143.
- Livage F., Babonneau C., Sanchez B.: Sol-gel chemistry for optical materials ; Sol-Gel Optics: Processing and Applications, L.C.Klein, Kluwer Academic Press, Boston, 1994, 371-394.
- Locher F.W.: Zement - Grundlagen der Herstellung und Verwendung; Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2000.
- Locher F.W., Richartz W., Sprung S.: Erstarren von Zement Teil 1. Reaktion und Gefügeentwicklung; Zement-Kalk-Gips 29, Nr. 10, 1976, 435-442.
- Lübke W., Semrau M.: Grundriss der Kunstgeschichte; Paul Neff Verlag, Wien/Berlin/Stuttgart, 1904.
- Luckat S.: Steinzerfall und Steinkonservierung: Chemie gegen Chemie, Chemie in unserer Zeit, 16, 1982, 89 – 93.
- Luley H.: Instandsetzen von Stahlbetonoberflächen; Bundesverband der Deutschen Zementindustrie (Hrsg.), Beton-Verlag, Düsseldorf, 7. Auflage, 1997.
- Lunk P.: Kapillares Eindringen von Wasser und Salzlösungen in Beton, Building Materials Reports No. 8, Aedificatio Verlag, Freiburg i.Br. und IRB Verlag, Stuttgart, 1997, 5-22.
- Maisch A., Grom E.: Füllmethoden; Laborpraxis, Mai 1987, 457-461.
- Mayer H.: Siliconharze – Chemismus und Eigenschaften, in Wolfgang Schultze, Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme für Fassaden, Kontakt & Studium Band 522, expert-Verlag, Renningen, 1996, 63 – 80.
- McNeil K.J., Di Caprio J.A., Welsh J.D., Pratt F.: Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester, tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane; Journal of American Chemical Society, 102, 1980, 1859-1868.
- Meier S.J.: Grundlagen und Möglichkeiten einer Hydrophobierung von Betonbauteilen ; Building Materials Reports Nr. 21, Aedificatio Verlag, Freiburg, 2002.
- Meier S.J.: Applikation und Qualitätskontrolle einer hydrophobierenden Maßnahme; Diplomarbeit am Institut für Baustoffe der ETH Zürich, Prof. Wittmann F.H., 1998.
- Meier S.J., Wittmann F.H.: Notwendige Kriterien für eine Tiefenhydrophobierung; 5. Internationales Kolloquium Werkstoffwissenschaften und Bausinstandsetzen „MRS '99“, Aedificatio Publishers, Freiburg, 1999, 751-762.

- Meier S.J., Wittmann F.H.: Influence of Quality of Concrete, Moisture Content and Age on Penetration Depth of Water Repellent Agents; Proceedings of Hydrophobe III - Third Int. Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Hannover, K.Littmann und A.E. Charola (eds.), Aedificatio Publishers, Freiburg, 2001, 123-132.
- Meier S.J., Wittmann F.H.: Influence of Quality of Concrete, Moisture Content and Age on Penetration Depth of Water Repellent Agents; Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen 8, 2002.
- Metha P., Monteiro P.J.: Concrete - Microstructure, Properties and Materials; Prentice Hall Inc., New York, 2.nd Edition, 1993.
- Meyer V.R.: Praxis der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie; Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004.
- Moranville-Regourd M., Boikova A.I.: Chemistry, structure, properties and quality of clinker; Congress Report 8th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol.1, 1992, 3-45.
- Moro F.: Modeling of Humidity-Transport in Concrete; Dissertation, ETH-Zürich, 2003.
- Mouka M., Aitcin P.C.: Die Auswirkungen des Trocknens auf das durch Quecksilberdruck-Porosimetrie bestimmte Porengefüge von Zementstein; Cement and Concrete Research 18, No.5, 1988, 745-752.
- Müller H.S.: Denkmalgerechte Betoninstandsetzung - Überblick und technisch-wissenschaftliche Grundlagen; Tagungsband zum Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Karlsruhe, 30.03.2004, 2004, 35-43.
- Müller H.S.: Vorlesung über Baustofftechnologie - Teil D Beton, 2006.
- Müller R.H.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis, 1996.
- Müller T., Gerdes A., Wittmann F.H.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung von Beton; Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, Teil 1, Expert Verlag, 1993, 476-493.
- Nachbaur L., Nkinamubanzi P.-C., Nonat A.: Electrokinetic Properties with Control the Coagulation of Silicate Cement Suspension during Early Age Hydration; Journal of Colloid and Interface Science, 202, 1998, 261-268.
- Nägele E. (1): The Zeta-Potential; Cement and Concrete Research,15, 1985, 453-462.
- Nägele E. (2): The Interaction of Flotation Reagents with reacting Surfaces; Chemical Engineering Science, 40, No.11, 1985, 2141-2148.

- Nägele E. (3): Hydrophobierung von Baustoffen - Theorie und Praxis; Bautenschutz und Bausanierung 8, 1985, 163-172.
- Nemec T., Polsak G., Apih V.: Testing of Efficiency of Hydrophobic Treatment of Concrete by Freeze-Thaw Test and by Neutron Radiography; Proceedings of IXth International Congress on Polymers in Concrete, Bologna, 1998.
- Nerpin S., Derjaguin B.: Role of capillary and surface forces in moisture transfer in porous bodies; Bulletin Rilem (II), No. 27, 1965, 55-60.
- Nonat A.: The structure and stoichiometry of C-S-H; Cement and Concrete Research, 34, 2004, 1521-1528.
- Nürnberg H.W., Dürbeck H.W.: Zusammenhänge zwischen der Konstitution von Carbonsäuren und der Kinetik ihrer Dissoziation und Rekombination; Fresenius' Journal of Analytical Chemistry Vol. 205, Nr. 1, 1964, 217-237.
- Nürnberger U.: Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen; Bauverlag, 1995.
- Odler I.: Strength of cement (final report); Materials and Structures 24, 1991, 143-157.
- Odler I.: The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials; Cement and Concrete Research, 33, 2003, 2049-2056.
- Oehmichen D.S., Gerdes A., Nüesch R.: Inverse Chromatographie – Chemische Reaktionen an zementgebundenen Werkstoffen; 7. Tagung Bauchemie, Berlin, GDCh, 2005, 181-191.
- Oehmichen D.S., Gerdes A., Nüesch R.: Reaktiver Transport von zementgebundenen Werkstoffen; 8. Tagung Bauchemie, Karlsruhe, 2006.
- Oehmichen D.S., Gerdes A., Wefer-Roehl A.: Reactive Transport of Silanes in Cement-based Materials; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Ogasawara T., Yoshino A., Okabashi H., O'Connor C.J.: Polymerisation process of the silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxa silane - H-NMR spectra and kinetics of ethanol release; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, Vol. 180, 2001, 317-322.
- Osterholtz F.D., Pohl E.R.: Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review; J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 6, No.1, 1992, 127-149.
- Pachaly B., Achenbach F., Herzig Ch., Mautner K.: Silicone, Wiley-VCh 2005

- Parikh A.N., Allara D.L., Azouz I.B., Rondelez F.: An intrinsic relation between molecular structure in self-assembled n-alkylPolysiloxane monolayers and deposition temperature; *Journal of Physical Chemistry*, 98, 1994, 7577-7590.
- Parrott, L. J.: Water absorption in cover concrete; *Materials and Structures* 25, 1992, 284-292
- Peil U., Telljohann G.: Dynamisches Verhalten hoher Bauwerke im böigen Wind. *Stahlbau* 66, Heft 3, Ernst & Sohn, 1997
- Piana K., Schubert U.: Spectroscopic and Chromatographic Investigation of the Hydrolysis and Condensation of [(N,N-Diethylamino)propyl]trimethoxysilane; *Chem. Mater.*, 7, 1995, 1932-1937.
- Pileni M.P.: Colloidal Assemblies used as Microreactors; *Surface and Colloid Chemistry*, ed. By K.S. Birdi, 1997, 495-532.
- Plank J.: 40 Jahre Fließmittel – von Polykondensaten zu Polycarboxylaten, *GdCh-Monographie Bd. 24*, 2002, 13-17.
- Pleinert H.: Determination of Moisture Distribution on Porous Building Materials - Neutron Signal Transfer Analysis; *Building Materials Reports Nr. 10*, Aedificatio Verlag, Freiburg, 1998.
- Pointeau I., Reiller P., Macé N., Landesma C., Coreau N.: Measurements and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation; *Journal of Colloid and Interface Science* 300, 2006, 33-44.
- Potter R. J., Guirguis S.: Concrete - the durable material; *Symposium on Concrete*, Adelaide, 1981.
- Powers T.C.: Some Observations on the Interpretation of Creep Data; *RILEM Bulletin No. 33*, 1966, 381-391.
- Preindl, Bernd: Hydrophobieren von Beton; *Technikerarbeit am FZK*, 2004.
- Preuß V.: Laboruntersuchungen von Stoffübergangsvorgängen in Modellsystemen Kippsand - Grundwasser; *Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt*, Heft 3, 1999.
- Quaedvlieg M.: Brechen von Emulsionen in E. Müller (Hrsg.), *Houben-Weyl - Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band I/1 *Allgemeine Laboratoriumspraxis*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1958, 213-221.
- Quietmeyer F.: Zur Geschichte der Erfindung des Portlandzementes; *Dissertation*, Technische Hochschule Hannover; Verlag Tonind.-Ztg., Berlin, 1911.

- Rayment D.L., Lachowski E.E.: The analysis of OPC pastes: A comparison between analytical electron microscopy and electron microanalysis; *Cement and Concrete Research*, 14, 1984, 43-48.
- Rayment D.L., Majumdar A.J.: The composition of the C-S-H-phases in portland cement pastes; *Cement and Concrete Research*, 12, 1982, 753-764.
- Reinhard H.W.: Transport of Chemicals through Concrete; *Materials and Structures*, 31, Nr. 3, 1998, 162-169.
- Reul H., Ziolkowsky H.: *Handbuch Bauchemie*; Verlag für Chem. Industrie KG, Augsburg, 1991, 111-115.
- Richter M., Mallon Ch., Gründig M.: Labortests an Fluoreszenztracern zur Untersuchung geohydrodynamischer Prozesse im Boden; *Colloid & Polymer Science*, 77, 1998, 271-285.
- RILEM (ed.): CPC 11.2: Absorption of Water by Concrete by Capillarity, RILEM Technical Recommendations for the Testing and Use of Construction Materials, E & FN Spon, London, 1994, 34-35.
- Rochow E.G.: *Silicium und Silicone*, Springer Verlag, 1991.
- Rödder K.M. (1): Betonschutz durch Hydrophobierung; Instandsetzen und Erhalten von Bauten aus Beton und Stahlbeton, *Berichtsband der internationalen Fachtagung*, Innsbruck, 1988, 143-148.
- Rödder K.M. (2): Grundlagen der Hydrophobierung mineralischer Bindemittel; *Fassadenschutz und Bausanierung*, 4. Auflage, Expert Verlag, 1988, 351-367.
- Römpf H., Falber J., Regitz M.: *Römpf-Lexikon Chemie*, Thieme-Verlag, Band 4, 10. Auflage, 1998
- Roos M, König F., Stadtmüller S, Weyershausen B.: Evolution of Silicon Based Water Repellents für Modern Building Protection; *Hydrophobe V*, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Rösch L., John P., Reitmaier R.: Silicon compounds, Organic, *Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th edition, Volume 24, Verlag Chemie, Weinheim, 1993, 21 – 56
- Roth M.: Möglichkeiten einer Erhöhung der Eindringtiefe von Imprägniermitteln; *Bautenschutz und Bausanierung* 10, 1987, 9-13.
- Roth M.: Silicate – Siliconharze – Silane – Polysiloxane – Silicon-Bautenschutzmittel für die Oberflächenimprägnierung von mineralischen Baustoffen, in H. Weber (Hrsg.),

- Fassadenschutz und Bausanierung, Kontakt & Studium Band 40, 4. Auflage, expert-Verlag, Renningen-Malmsheim, 1988, 369-380.
- Sahimi M.: Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock, VCH Verlag, Weinheim, 1995.
- Sandin K.: Surface Treatment with Water Repellent Agents; Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Proceedings of Hydrophobe I, 1. Int. Symposium, Delft NE, F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes und L.G.W. Verhoef (ed.), Delft University of Technology, Delft, 1995, 18/1-18/9.
- Sarich W., Surkus A., Lange D., Popowski E., Kelling H.: Konkurrenz von Silanolkondensation und Polysiloxanspaltung bei der sauer katalysierten Reaktion von Silanolen; Z. anorg. Allgemeine Chemie, 581, 1990, 199-208.
- Schaefer D. W.: Polymers, fractals, and ceramic materials; Science, 243, 1989, 1024 ff..
- Schaefer D. W., Keefer K.D.: Fractal Aspects of Ceramic Synthesis; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 73, 1986, 277-289.
- Scheidegger A. E.: Hydrodynamics in Porous Media; Handbuch der Physik, Band VIII/2, Strömungsmechanik II, 1963, 625-647.
- Scheffer F., Schachtschabel P.: Lehrbuch der Bodenkunde, 14. Auflage. Enke Verlag Stuttgart, 1998.
- Schiessl O., Raupach M.: Chloridinduzierte Korrosion von Stahl in Beton; Beton-Information H.3/4, 1988, 33-45.
- Schiessl O., Raupach M.: Korrosionsgefahr von Stahlbetonbauwerken; Beton 45, H.3, 1994, 146-149.
- Schoonbrood J.: Maximizing Penetration Depth of Water Repellent Agents; Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Proceedings of Hydrophobe I, 1. Int. Symposium, Delft NE, F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes und L.G.W. Verhoef (ed.), Delft University of Technology, Delft, 1995, 6/1-6/22.
- Schueremans L., Van Gemert D.: Service Life Prediction Model for Reinforced Concrete Constructions, Treated with Water-repellent Compounds; 8th International Conference on Durability of Building Materials and Components, 1999.
- Schwarz B.: Die kapillare Wasseraufnahme von Baustoffen, Gesundheitsingenieur, 93, 1972, 206-211.

- Setzer M.J.: Interaction of Water with Hardened Cement Paste; S. Mindness (ed.), *Advances in Cementitious Materials*, Ceramic Transactions Vol. 16, American Ceramic Society, 1991, 415 - 440.
- Sharma R.K., Das S., Maitra A.: Surface modified ormosil nanoparticles; *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 2004, 342-346.
- Silberzan P., Léger L., Ausserré D., Benattar J.J.: Silanation of silica surfaces. A method of constructing pure or mixed monolayers; *Langmuir*, 7, 1991, 1647-1651.
- SITA – Messtechnik GmbH: Gebrauchsanweisung SITA online t 60.; [www.sita-messtechnik.de](http://www.sita-messtechnik.de), 26.06.2006.
- Skoog D.A., Leary J.J.: *Instrumentelle Analytik - Grundlagen, Geräte, Anwendungen*; Springer Verlag, Berlin, 1996.
- Snethlage R.: Der Einfluss von Hydrophobierungsmitteln auf Karbonatisierung von Sumpfkalkmörteln; *Bautenschutz und Bausanierung* 11, 1988, 212-213.
- Söger N., Binnewies M.: Hydrolyse und Kondensation von Si(OEt)<sub>4</sub>: Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung der Zwischenprodukte; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629, 2003, 232-238.
- Sommer H.: Zur Auswahl geeigneter Hydrophobierungsmittel; *Zement und Beton* 28, Verein der österreichischen Zementfabrikanten und Österreichischer Betonverein, Wien, 1983, 32-33.
- Sommer H.: Concrete Soft Barriers in Internal Hydrophobic Treatment; *Water Repellent Treatment of Building Materials*, Proceedings of Int. Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Hydrophobe II, ETH Zürich, F.H. Wittmann (ed.), Aedificio Publishers, Freiburg, 1998, 197-202.
- Sosoro M.: Transport of organic fluids through concrete; *Materials and Structures*, 31, 1998, 162-169.
- Sosoro M.: Modell zur Vorhersage des Eindringverhaltens von organischen Flüssigkeiten in Beton, in *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.)*, Heft 446, Beuth Verlag, Berlin, 1995.
- Sosoro M., Reinhardt H.-W.: Eindringverhalten von Flüssigkeiten in Beton in Abhängigkeit von der Feuchte der Probekörper und der Tempera, in *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.)*, Heft 445, Beuth-Verlag, Berlin, 1994, 87–110.
- Standke B., McGettigan E.: Neues Verfahren zur drastischen Senkung aktiver Korrosion in Stahlbeton; *Moderne silanbasierte Schutzsysteme für mineralische Oberflächen*, WTA-Conference Notes Heft 5, Aedification Publishers, 2001, 25-32.

- Stark J., Wicht B.: Zement und Kalk; Birkhäuser Verlag, Basel, 2000.
- Stark J., Wicht B.: Dauerhaftigkeit von Beton; Birkhäuser Verlag, Basel, 2001.
- Stern O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht; Zeitschrift für Elektrochemie 30, 1924, 508-516.
- Stoppek-Langner K.: Untersuchungen zur Hydrophobierung von Festkörperoberflächen mit siliciumorganischen Steinschutzmitteln; Dissertation, Westfälische Wilhelms – Universität Münster, 1991.
- Störger L.: Concrete protection with silanes - an efficient surface protection system; Degussa AG, 115-125.
- Straub H.: Die Geschichte der Bauingenieurkunst - Ein Überblick von der Antike bis in die Neuzeit; Zimmermann P. (Hrg.), Birkhäuser Verlag, Basel, 1992.
- Su S.R., Onorato P.I.K.: Process for production of high purity silica gel ; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73, 1986, 237-246.
- Suprynowicz Z., Jaroniec M.: Analogy between gas adsorption and liquid adsorption chromatography; Journal of Chromatography, 117, 1976, 11-21.
- Süßmuth J., Gerdes A.: Computational Chemistry to Investigate the Chemical Behaviour of Silanes and CSH-Gel; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClerque H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Tanford: The Hydrophobic Effect; Wiley, New York, 1973.
- Taylor H.F.W.: Cement Chemistry; Academic Press, London, 1990, 216-221.
- Taylor H.F.W.: Tobermorite, Jennite and cement gel; Zeitschrift für Kristallographie, 202, 1992, 41-50.
- Taylor H.F.W.: Nanostructure of C-S-H: Current Status; Advn. Cem. Bas. Mat., 1993, 38-46.
- Taylor H.F.W., Newbury D.E.: An electron microprobe study of a mature cement paste; Cement and Concrete Research, 14, 1984, 565 - 573.
- Tennis P.D., Jennings H.M.: A model for two types of calcium silicate hydrates in the microstructure of Portland cement pastes; Cement and Concrete Research 30(2000), 855-863.
- Thielmann F.: Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography; Journal of Chromatography A, 1037, 2004, 115-123.
- Thoke-Weidlich S.: Alkaliionendiffusion in carbonatisierte und nicht carbonatisierte Betone; Dissertation Universität Hannover, 2002.

- Tomanek A.: *Silicone & Technik – Ein Kompendium für Praxis, Lehre und Selbststudium*, Hanser Verlag, 1990
- Uchikawa H., Uchid S., Hanehara S.: Element distribution on the polished surface of hardened cement paste estimated by EPMA with ultra high speed multianalyzer II, *Cemento*, 84, 1987, 117-130.
- Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D.: The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepares with organic admixtures, *Cement and Concrete Research* 27, 1997, 37-50.
- Venzmer J., Wilkovski S.P.: Tri-Polysiloxane surfactants - mechanisms of spreading and wetting; *Organosilicon Chemistry IV: From molecules and materials*. Ed. By N. Auner & J. Weis, 2006, 690-698.
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh): *Slag Atlas*; 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, 1995.
- Verein Deutscher Zementwerke e.V.: *Tätigkeitsbericht 1993-1996*; Forschungsinstitut der Zementindustrie, 1996.
- Viallis-Terrisse H., Nonat A., Petit J.-C.: Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations; *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 2001, 58-65.
- Vitruvius: *De architectura libri decem - Zehn Bücher über Architektur* (deutsch von C. Fensterbusch); Darmstadt, 1976.
- Voelkel A., Krysztafkiewicz A.: Acid-base properties of silicas modified by organic compounds as determined by inverse gas chromatography; *Powder technology*, 95, 1998, 103-108.
- Voelkel A., Milczewska K., Héberger K.: Inverse gas chromatographic and chemometric tools for determination of interactions between the components of polymeric composition; *Analytica Chimica acta*, 559, 2006, 221-226.
- Vogel M., Bohner E., Müller H.S.: Lebensdauerprognose und Dauerhaftigkeit von Betonrandzonen; *Tagungsband zum Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung*, Karlsruhe, 30.03.2004, 53-63.
- Wacker Silicones: *EU - Sicherheitsdatenblätter 91/155/EWG*, 2006
- Walker C.S.: *Characterisation and solubility behaviour of synthetic calcium silicate hydrates*; University of Bristol, 2003, 184.

- Weber H.H.: Vorbeugende Schutzmassnahmen an Stahlbetonbauteilen; Weber und Wenderoth (Hrsg.), Stahlbeton: Schadensursachen, Schadensdiagnose, Schutz und Instandsetzung, expert-Verlag, Sindelfingen, 46-72, 1986.
- Wedler G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie; VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- Weigler H., Karl S.: Beton - Arten, Herstellung, Eigenschaften; Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1989.
- Wendler E., Sattler L.: Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Steinkonservierungen mit Siliciumorganischen Stoffen; Bautenschutz und Bausanierung 12, 1989, 70-75.
- Wendler E., Charola A.E.: Water and its Interaction with Porous Inorganic Building Materials; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Wendler E., von Plehwe-Leisson E.: Water Repellent Treatment of Porous Materials. A New Edition of the WTA Leaflet; Hydrophobe V, Brüssel, eds. DeClercq H., Charola A.E., Aedificatio Publishers, 2008.
- Weyers R.E., Zemajtis J., Drumm R.O.: Service Lives of Concrete Sealers; Transportation Research Record 1490, 1995, 54-58.
- Wick M., Kreis G., Kreuzer F.-H.: Silicium-Verbindungen, organische, in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, 485-510
- Wittmann F.H.: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung der charakteristischen Eigenschaften des Betons; DAfSt Heft 290, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 1977.
- Wittmann F.H.: Einfluss der Hydrophobierung auf die Eigenschaften des Betons; Bautenschutz und Bausanierung / 10. Jahrgang, 1987, 151-155.
- Wittmann F.H.: Hydrophobieren, Trocknen und Frostbeständigkeit des Betons; WTA-Schriftenreihe Nr. 10, Aedificatio Publishers, Freiburg, 1996, 41-57.
- Wittmann F.H.: Protective Coatings with Water Repellent Agents; Water Repellent Treatment of Building Materials, Proceedings of Int. Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Hydrophobe II, ETH Zürich, F.H. Wittmann (ed.), Aedificatio Publishers, Freiburg, 1998, 107-118.
- Wittmann F.H., Gerdas A.: Anwendung der FT-IR-Spektroskopie zur Charakterisierung einer hydrophobierenden Maßnahme; Conchem '93, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg, 1993, 183-209.

- Wittmann F.H., Meier S.J., Gerdes A.: Hydrophobieren von Betonoberflächen; NR-Workshop, Paul-Scherr-Institut, 2001, 36-39.
- Wohlfarth Ch., Wohlfarth B.: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures; M.D. Lechner (eds.), Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technologies, New Series, Group IV: Physical Chemistry, Vol. 16, Springer Verlag, Berlin, 1990.
- Wolter H.: Eigenschaften und Anwendungsgebiete von siliciumorganischen Verbindungen bei der Hydrophobierung und Verfestigung von mineralischen Baustoffen; Bautenschutz + Bausanierung, 12, 1989, 9-14.
- Wood D., Rabinovich E.M.: Heat evolution, light scattering, and infrared spectroscopy in the formation of silica gels from alkoxides; Journal of Non-Crystalline Solids, 107, 1989, 199-207.
- [www.kruss.de/index.php?content=http%3A//www.kruss.de/messtechnik/oberflaechenspannung\\_de.html](http://www.kruss.de/index.php?content=http%3A//www.kruss.de/messtechnik/oberflaechenspannung_de.html), 08.08.2007.
- Yamamoto H., Watabnabe T., Nishiyama K., Tatsumura K.: Structural investigation of organosilane self-assembled monolayerd by atomic scale simulation; J.Phys. IV France, 132, 2006, 189-193.
- Yang M., Neugebaur C.M., Jennings H.M.: Interparticle Potential and Sedimentation Behaviour of Cement Suspensions; Advanced Cement Bas Materials, 5, 1997, 107-115.
- Young J.F.: Untersuchungen der Calciumsilikatstruktur mit der 29-Si-magnetischen Kernresonanz-Spektrometrie; J. Am. Ceram.Soc. 71, Nr. 3, 1988, C118 - C120.
- Zhang T., Shang S., Yin F., Aishah A., Salmiah A., Ooi T.L.: Adsorptive behaviour of surfactants on surface of Portland cement; Cement and Concrete Research, 31, 2001, 1009-1015.
- Zouaouoi N., Lesti M., Sieber R., Plank J.: Zur Wechselwirkung zwischen PCE-Fließmitteln und Mikrosilica, GdCh-Monographie zur Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie, Band 37, 2007, 313-320.

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Lebenszyklus eines Bauwerkes .....	12
Abb. 2: Konzept des Verbundprojektes „Hydrophobierung von Betonbauteilen“ .....	15
Abb. 3: Pont du Gard in Frankreich, mehrfeldrige Bogenbrücke und Aquädukt aus dem 1. Jh. n. Chr., Höhe 47,4 m, Gesamtlänge 275 m; Foto: Nicolas Janberg (Structurae).....	17
Abb. 4: Rechts: Struktur Tobermorit und Jennit aus Kuzel [1994], Links: Idealisierte Struktur von 1.1 nm-Tobermorit von (210) aus betrachtet [aus: Walker 2003] .....	24
Abb. 5: Struktur der Calciumaluminatphase Monosulfat [nach Allmann 1977] .....	25
Abb. 6: Projektion der Ettringitstruktur entlang der c- Achse [Hartmann & Berliner 2006] .....	25
Abb. 7: Typische Porenradienverteilung bei einem Beton mit w/z 0,5 .....	28
Abb. 8: Ladungsänderung an der Festphasenoberfläche durch eine pH-Wert-Veränderung.....	30
Abb. 9: Modell der elektrischen Doppelschicht [nach: Scheffer & Schachtschabel 1998]; .....	31
Abb. 10: Oberfläche des CSH-Gels in gesättigter CH-Lösung;.....	32
Abb. 11: Schematische Darstellung der Kräfte bei der Entstehung einer Grenzflächen-spannung.....	34
Abb. 12: Kräftegleichgewicht und Definition des Randwinkels entlang der Grenze zwischen einer festen, einer flüssigen bzw. einer gasförmigen Phase [aus: Gerdes 2002].....	34
Abb. 13: Mögliche Funktionalitäten von Silanmolekülen (R – Restgruppen, z.B. Alkylketten, Wasserstoffatome) .....	46
Abb. 14: Herstellung und Benennung von verschiedenen siliciumorganischen Verbindungen [aus: Gerdes 2002].....	47
Abb. 15: n-Propyltriethoxysilan (links) und iso-Octyltriethoxysilan (rechts).....	48
Abb. 16: Schema der Reaktion eines Alkyltriethoxysilans mit Wasser ohne oder unter Ein-bezug einer Festphase: .....	49
Abb. 17: Theoretischer zeitabhängiger Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion (Annahme: Kondensationsreaktion beginnt, wenn ca. 30% des Silans hydrolysiert sind und es gilt: $k_1 >$ $k_2$ ) .....	54
Abb. 18: Theoretischer zeitabhängiger Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion (Annahme: Kondensationsreaktion beginnt, wenn ca. 30% des Silans hydrolysiert sind und es gilt: $k_1 <$ $k_2$ ) .....	55
Abb. 19: Theoretischer zeitabhängiger Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion (Annahme: Kondensationsreaktion beginnt, wenn ca. 30% des Silans hydrolysiert sind und es gilt: $k_1 =$ $k_2$ ) .....	55
Abb. 20: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten $v_{rel}$ für Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Tetraorthosilikat $Si(OH)_4$ [nach Schaefer 1989].....	56
Abb. 21: Schematische Darstellung der Prozesse während einer Hydrophobierungsmaßnahme .....	58
Abb. 22: Aufnahme von Propyltriethoxysilan (links) und n-Octyltriethoxysilan (rechts) als Funktion der Wurzel der Kontaktdauer bei Saugversuchen; Vergleich des theoretischen Kurvenverlaufes mit den experimentell ermittelten Daten [aus: Gerdes 2002].....	59
Abb. 23: Veränderung der Grenzflächenspannung der flüssigen Phase durch die Silanreaktion [aus: Gerdes 2002] .....	60
Abb. 24: Grundbegriffe der Adsorption .....	61
Abb. 25: Verschiedene Stufen im Adsorptionsprozess von Polysiloxan auf der Oberfläche eines Werkstoffes mit einer endständigen OH-Gruppe unter Anwesenheit einer auf der Oberfläche sorbieren Wasserschicht (die ungebundenen Elektronenpaare wurden nicht eingezeichnet) 63	63
Abb. 26: Schema der Reaktionsmöglichkeiten bei der Reaktion von Tri-Alkoxy-Silanen nach Arkles [1992]; 1. Stelle: Anzahl der Alkoxy-Gruppen, 2. Stelle: Anzahl der Silanol-Gruppen, 3. Stelle: Anzahl der Polysiloxangruppen .....	64
Abb. 27: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionswege und Zwischenzustände für ein Silanmolekül; 1. Stelle: Anzahl der Ethoxy-Gruppen; 2. Stelle: Anzahl der Silanol-Gruppen; 3. Stelle: Anzahl der Polysiloxanbindungen zu anderen Polysiloxanen; 4. Stelle: Anzahl der Polysiloxanbindungen zur Oberfläche einer Festphase .....	65
Abb. 28: Idealisiertes Saugprofil für einen silanhydrophobierten Beton [aus: Gerdes 2002].....	66
Abb. 29: Beispiel für die Bestimmung des minimal erforderlichen Wirkstoffgehaltes .....	67
[aus: Gerdes 2002] .....	67
Abb. 30: Verteilung der Porenradien bei den verwendeten mineralischen Festphasen .....	74
Abb. 31: Schwächung eines Lichtstrahls durch eine adsorbierende Lösung.....	79
Abb. 32: Wirkung der zunehmenden Konzentration von Tensiden in einer wässrigen Lösung auf die Grenzflächenspannung und Definition der CMC .....	81
Abb. 33: Mögliche Strukturen von Mizellen [aus: Hoffmann & Ebert 1988] ( $a_h = a_k$ ; $a_c = a_s$ ).....	82
Abb. 34: Prinzip der Blasendruckmethode [Gebrauchsanweisung Messgerät SITA online t60].....	85

Abb. 35: Transmissionsspektrum eines Silikonharzes und eines Zementsteins mit dem W/Z-Wert 0.35 [aus: Gerdes 2002].....	87
Abb. 36: Bestimmung der Peakfläche nach der Basislinien-Methode; A,B = Basispunkte [nach Gerdes 2002] .....	88
Abb. 37: Kalibrationskurve verschiedener Silane für die FT-IR-Spektroskopie [nach: Preindl 2004] ...	88
Abb. 38: Schematische Darstellung des Prinzipes der Chromatographie.....	90
Abb. 39: Prinzip der Inversen Flüssigkeits-Chromatographie (ILC) .....	91
Abb. 40: Foto der Versuchsanlage „Reaktorversuch“ .....	92
Abb. 41: Links: Ethanolfreisetzungskurve nach Injektion von reinem Ethanol in Abhängigkeit von der Zeit [min] , Rechts: Beispiel für eine Verteilungskurve von Polysiloxan auf dem Säulenmaterial in Abhängigkeit von der Position auf der Säule .....	93
Abb. 42: Freisetzung des Uranins bei mehrmaliger Injizierung in die gleiche Säule .....	94
Abb. 43: Schematische Darstellung der Messeinrichtung für Neutronenradiographie [aus: Lehmann et al. 2003] .....	96
Abb. 44: Kopplung der Versuchsanlage „Inverse Chromatographie“ mit der Neutronenradiographie..	98
Abb. 45: Zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei verschiedenen Tri-Ethoxy-Silanen (pH 12,8; ohne Festphase, $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$ ) .....	103
Abb. 46: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei iso-Butyltriethoxysilan .....	104
Abb. 47: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei n-Hexyltriethoxysilan .....	104
Abb. 48: Einfluss der Ausgangskonzentration auf die zeitabhängige Ethanolfreisetzung bei iso-Octyltriethoxysilan .....	104
Abb. 49: Einfluss verschiedener Feststoffe auf die Ethanolfreisetzung für verschiedene Silane (pH-Wert = 12,8; $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$ ) .....	105
Abb. 50: Einfluss des pH-Wertes auf die Ethanolfreisetzung bei iso-Butyltriethoxysilan .....	106
Abb. 51: Einfluss des pH-Wertes auf die Ethanolfreisetzung bei iso-Octyltriethoxysilan .....	107
Abb. 52: Aufbau der Grenzflächenspannungs-versuche mit dem Messgerät sita online.....	107
Abb. 53: Schematische Darstellung des prinzipiellen Kurvenverlaufes der $\sigma/t$ -Kurven .....	109
Abb. 54: Ergebnis der Auto-Modus-Messung in der Phase II (links) und Phase III (rechts) des iso-Butyltriethoxysilan (pH 12,8; keine Festphase; $c_0 = 0,02 \text{ mol/L}$ ) .....	110
Abb. 55: Einfluss der Ethanolkonzentration auf die Grenzflächenspannung einer gesättigten Calciumhydroxidlösung .....	111
Abb. 56: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung bei Triethoxysilanen mit verschiedenen langen Alkylresten.....	112
Abb. 57: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung von iso-Butyltriethoxysilan bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen für $c_0 > 0,002 \text{ mol/L}$ .....	113
Abb. 58: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung von iso-Butyltriethoxysilan bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen für $c_0 < 0,002 \text{ mol/L}$ .....	114
Abb. 59: Zeitabhängiger Verlauf der Grenzflächenspannung einer iso-Butyltriethoxysilan/ Wasser-Mischung bei Zugabe von verschiedenen Feststoffen (pH = 12,8, $c_0 = 0,008 \text{ mol/L}$ ) .....	114
Abb. 60: Einfluss der Menge an zugegebenem Beton zum System gesättigte CH-Lösung/iso-Butyltriethoxysilan ( $c_0 = 0,008 \text{ mol/L}$ ).....	115
Abb. 61: Einfluss des pH-Wertes auf die zeitabhängige Veränderung der Grenzflächenspannung (ino-butylsilan, keine Festphase) .....	116
Abb. 62: Vergleich des zeitlichen Verlaufes der Ethanolfreisetzung mit der Entwicklung der Grenzflächenspannung bei iso-Butyltriethoxysilan (pH=12,8; $c_0 = 0,0114 \text{ mol/L}$ ; keine Festphase) .....	117
Abb. 63: Vergleich des zeitlichen Verlaufes der Ethanolfreisetzung mit der Entwicklung der Grenzflächenspannung bei n-Octyltriethoxysilan (pH=12,8; $c_0 = 0,0114 \text{ mol/L}$ ; keine Festphase) .....	118
Abb. 64: Einfluss der Silanstruktur auf die Menge des sorbierten Polysiloxans auf Beton .....	120
Abb. 65: Vergleich des sorbierten Polysiloxans vor und nach der Waschung mit Hexan - Silan: Propyltriethoxysilan .....	120
Abb. 66: Vergleich des sorbierten Polysiloxans vor und nach der Waschung mit Hexan - Silan: n-Hexyltriethoxysilan .....	121
Abb. 67: Vergleich des sorbierten Polysiloxans vor und nach der Waschung mit Hexan - Silan: n-Octyltriethoxysilan .....	121
Abb. 68: Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von Propyltriethoxysilan.....	122
Abb. 69: Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von n-Hexyltriethoxysilan.....	123
Abb. 70: Einfluss des pH-Wertes auf die Sorption von Propyltriethoxysilan bzw. n-Octyltriethoxysilan an verschiedene Festphasen.....	124

Abb. 71: Nachweisbare Polysiloxankonzentration nach Waschen mit Hexan bei PS/pH8,5/carb. Beton .....	124
Abb. 72: Nachweisbare Polysiloxankonzentration nach Waschen mit Hexan bei nOS/pH8,5/CaCO <sub>3</sub> .....	125
Abb. 73: Durchbruchskurven von reinem Ethanol und Freisetzungskurven des in der Silanreaktion freigesetzten Ethanol (stationäre Phase: Beton; Eluent: gesättigte CH-Lösung) .....	128
Abb. 74: Ethanolfreisetzung bei unterschiedlichen Säulenmaterialien; Testsubstanz: Propyltriethoxysilan .....	129
Abb. 75: Ethanolfreisetzung bei unterschiedlichen Säulenmaterialien; Testsubstanz: n-Hexyltriethoxysilan .....	130
Abb. 76: Ethanolfreisetzung bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen (zunehmende Carbonatisierung der Festphase, sinkender pH-Wert) .....	131
Abb. 77: Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial (Beton) in Abhängigkeit von der Länge des Alkylrestes der Triethoxysilane .....	132
Abb. 78: Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial in Abhängigkeit von der gewählten Säulenfüllung; Testsubstanz: Propyltriethoxysilan .....	133
Abb. 79: Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial in Abhängigkeit von der gewählten Säulenfüllung; Testsubstanz: n-Hexyltriethoxy-silan .....	133
Abb. 80: Verteilung des Polysiloxans auf dem Säulenmaterial (zunehmende Carbonatisierung der Festphase, sinkender pH-Wert) .....	134
Abb. 81: Referenzbilder Säule 1 (oben) und Säule 2 (unten) .....	135
Abb. 82: Axiales Profil (Distanz entlang der Säule in Millimetern gemessen) des Produktes aus linearem Schwächungskoeffizient und Durchstrahlungsdicke von Wasserstoff d.h. relative Nettowasserstoffkonzentration (nach Mittelung über den Säulenquerschnitt) in Säule 1 (Testsubstanz: Propyltriethoxysilan) .....	135
Abb. 83: Axiales Profil (Distanz entlang der Säule in Millimetern gemessen) des Produktes aus linearem Schwächungskoeffizient und Durchstrahlungsdicke von Wasserstoff, d.h. relative Nettowasserstoffkonzentration (nach Mittelung über den Säulenquerschnitt) in Säule 2 (Testsubstanz: n-Hexyltriethoxysilan) .....	136
Abb. 84: Ethanolfreisetzungskurve bei Säule 1 bzw. 2 (Radiographiemessungen) .....	137
Abb. 85: Polysiloxanverteilungskurve bei Säule 1 bzw. 2 (Radiographiemessungen) .....	137
Abb. 86: Visualisierung der LUMOS und molekularen Oberfläche von Propyltriethoxysilan (links) und iso-Octyltriethoxysilan (rechts); die rot eingefärbten Bereiche kennzeichnen die LUMOS [Süßmuth & Gerdes 2008] .....	140
Abb. 87: Schematische Struktur des Phenyltriethoxysilans mit ihrem aromatischen Ring (Benzolring) .....	140
Abb. 88: Vergleich der ermittelten Reaktions-konstanten (log <sub>10</sub> 1/k) bei den Versuchen zum Einfluss der Ausgangskonzentration mit verschiedenen Silanen .....	141
Abb. 89: Korrelation zwischen pH-Wert und log 1/k bei iso-Butyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan: Während beim iso-Butyltriethoxysilan die Geschwindigkeit der Hydrolyse mit steigendem pH-Wert weiter zunimmt, stagniert die Zunahme der Geschwindigkeit bei iso-Octyltriethoxysilan bei pH 10. ....	145
Abb. 90: Zusammenhang zwischen pH-Wert und log k bei Phenyl-bis-(2-methoxy-ethoxy) silanol [nach: McNeil et al. 1980] .....	146
Abb. 91: Gegenüberstellung der logarithmierten reziproken Werte der ermittelten Reaktionskonstanten (je größer der Wert, desto langsamer die Reaktion) .....	147
Abb. 92: Schematische Darstellung der tensidartigen Struktur eines Silantriolmoleküls .....	149
Abb. 93: Gemessener Konzentrationsverlauf bei der Silanreaktion [aus: Brand et al. 1999] .....	150
Abb. 94: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Grenzflächenspannung .....	151
Abb. 95: Aufbau der bei Das et al. [2002] beschriebenen Mizellen aus Silanmolekülen .....	152
Abb. 96: Rechnerisch (vgl. Kapitel 4.3.2) ermittelte HLB-Werte von verschiedenen Silanolen .....	153
Abb. 97: Grenzflächenspannung von verschiedenen Triethoxysilanen [nach: Gerdes 2002] .....	155
Abb. 98: Korrelation zwischen den gemessenen Minimalwerten der Grenzflächenspannung und der Länge des Alkylrestes bei Triethoxysilanen .....	155
Abb. 99: Korrelation zwischen dem Zeitraum bis zum Wiederanstieg der Kurve nach der Plateauphase (T <sub>2</sub> ) und der Anfangskonzentration bei Triethoxysilanen mit verschieden langen Alkylresten .....	157
Abb. 100: Abhängigkeit der Überschreitung der kritischen Mizellkonzentration (cmc) der Silanole von der Silan-Ausgangskonzentration .....	158
Abb. 101: Zusammenhang zwischen der Länge des Zeitraumes bis zum Erreichen der Endphase und der Menge an zugegebenem Beton zum System gesättigte CH-Lösung/iso-Butyltriethoxysilan (c <sub>0</sub> = 0,008 mol/L) .....	160

Abb. 102: Logarithmierte T3-Werte ermittelt bei verschiedenen pH-Werten des Systems gesättigte CH-Lösung/iso-Butyltriethoxysilan ( $c_0 = 0,011 \text{ mol/L}$ ) im Vergleich zu den logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse des gleichen Systems bei verschiedenen pH-Werten.....	161
Abb. 103: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Struktur der kurz-kettigen Alkyl-Polysiloxane auf der Porenoberfläche eines zementgebundenen Werkstoffes.....	165
Abb. 104: Schematische Darstellung einer möglichen Mizellstruktur von iso-Butyltriethoxysilan.....	165
Abb. 105: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Struktur der n-Octyl-Polysiloxane auf der Porenoberfläche eines zementgebundenen Werkstoffes.....	166
Abb. 106: AFM-Aufnahmen von Propyltriethoxysilan auf Silicium-Wafer nach 24 Stunden (links) und nach 7 Tagen (rechts) [Glowacky 2006].....	171
Abb. 107: AFM-Aufnahmen von n-Octyltriethoxysilan auf Silicium-Wafer nach 24 Stunden (links) und nach 7 Tagen (rechts) [Glowacky 2006].....	171
Abb. 108: Einfluss verschiedener gemahlener Festphasen auf die Sorption von Propyltri-ethoxysilan normiert auf die spezifische Oberfläche der Festphasen.....	173
Abb. 109: Einfluss verschiedener Festphasen auf die Sorption von n-Hexyltriethoxysilan – bezogen auf die spezifische Oberfläche.....	174
Abb. 110: Ausbeute der Ethanolfreisetzung und des sorbierten Polysiloxans in Abhängigkeit von der Alkylrestlänge (Ausbeute an Polysiloxan bei Phenyltriethoxysilan und PS/iOS nicht bestimmbar).....	180
Abb. 111: Vergleich der Ergebnisse aus den Neutronenradiographiemessungen (OBEN) mit den Ergebnissen der FT-IR-Messungen (UNTEN) an Säulen 1 (Propyltriethoxysilan, LINKS) und Säule 2 (n-Hexyltriethoxysilan, RECHTS).....	183
Abb. 112: Ausbeute der Ethanolfreisetzung und vom sorbiertem Polysiloxan bei verschiedenen Festphasen, Testsubstanz: Propyltriethoxysilan bzw. n-Hexyltriethoxysilan.....	185
Abb. 113: Vergleich der Ausbeuten an Ethanol und Polysiloxan bei verschiedenen Systemen mit kleinem pH-Wert und hohem Calciumcarbonatanteil.....	187
Abb. 114: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit kurz-kettigen siliziumorganischen Verbindungen; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliciumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreinnenfläche wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (laminaren) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreinnenflächen; die Moleküle sind in einem dünnen Film fest auf der Oberfläche gebunden.....	190
Abb. 115: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit lang-kettigen siliziumorganischen Verbindungen; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliciumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreinnenfläche hinein wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma^{**} < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (konvexen) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreinnen-flächen; die Moleküle sind in einem dicken Film fest auf der Oberfläche gebunden.....	191
Abb. 116: Modellvorstellung des Einflusses der chemischen Reaktionen und ihrer Reaktionsprodukte auf den Transportprozess.....	192

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abkürzungen der Oxidphasen in Baustoffen .....	20
Tabelle 2: Hauptkomponenten von Portlandzement (Klinkerkomponenten) [Krenkler 1980, Verein Deutscher Zementwerke e.V. Tätigkeitsbericht 1993-1996].....	20
Tabelle 3: Arten der CEM - Zemente und Zusammensetzung in M.-% gemäß DIN EN 197-1, Ausgabe 06.2000 .....	21
Tabelle 4: Einteilung der Porenarten nach Setzer [1991] bzw. IUPAC [1972] .....	28
Tabelle 5: Übersicht über die Carbonatisierungsprodukte der Hydratphasen.....	40
Tabelle 6: Verwendete Festphasen und ihre Eigenschaften.....	76
Tabelle 7: Verwendete Silane und ihre Eigenschaften.....	77
Tabelle 9: Technische Daten des Messgerätes SITA online t60 [Gebrauchsanweisung Messgerät SITA online t60].....	85
Tabelle 10: Abkürzungen für die verwendeten Silane .....	101
Tabelle 11: Gegenüberstellung der ermittelten Grenzkonzentrationen und Sorptionsmaxima, der theoretischen Polysiloxankonzentrationen bei $c_0 = c_{\text{Grenz}}$ .....	120
Tabelle 12: Übersicht über die Reaktionskonstanten der verschiedenen Silane (Hydrolysereaktion)	139
Tabelle 13: Aufstellung der ermittelten Ausbeuten (in %) / k-Werte [ $\text{min}^{-1}$ ] / log 1/k-Werte (n.b. - nicht bestimmt) .....	143
Tabelle 14: Einfluss des pH-Wertes beim iso-Butyltriethoxysilan und beim iso-Octyltriethoxysilan ...	145
Tabelle 15: Zwischenprodukte mit tensidähnlichen Eigenschaften.....	149
Tabelle 16: Angabe der Grenzkonzentration $c_{\text{Grenz}}$ und des Sorptionsmaximums $q_{\text{max}}$ , der Molmasse M des Polysiloxans und des Anteils an tatsächlich sorbierter Polysiloxankonzentration im Vergleich zur theoretisch möglichen Polysiloxankonzentration $q_{\text{th}}$ bei $c_{\text{Grenz}}$ in %.....	168
Tabelle 17: Vergleich der Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Festphasen.....	172
Tabelle 18: Berechnete Belegungsdichte für Propyl-Polysiloxanmoleküle auf der Oberfläche verschiedener Feststoffe.....	173
Tabelle 19: Berechnete Belegungsdichte für n-Hexyl-Polysiloxanmoleküle auf der Oberfläche verschiedener Feststoffe.....	174
Tabelle 20: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxan-Sorption der verschiedenen Silane.....	179
Tabelle 21: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxan-verteilungskurven bei verschiedenen Festphasen und Propyltriethoxysilan.....	184
Tabelle 22: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxan-verteilungskurven bei verschiedenen Festphasen und n-Hexyltriethoxysilan .....	184
Tabelle 23: Charakteristische Werte der Ethanolfreisetzungskurven und Polysiloxanverteilungskurven bei Systemen mit kleinem pH-Wert und hohem Calciumcarbonatanteil.....	186
Tabelle 24: Vor- und Nachteile von Silanen mit verschiedenen Strukturen bei der Praxisanwendung („+“ = vorteilig, „-“ = nachteilig, = daraus resultiert) .....	196