

Zur Bindung siliziumorganischer Verbindungen an mineralischen Grenzflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

von der Fakultät für
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Diplom-Mineraloge
Jens Glowacky
aus Friedberg / Hessen

Tag der mündlichen Prüfung:	03.02.2014
Hauptreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Heinz G. Stosch
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller

Karlsruhe 2013

Equidem beatos puto,
quibus deorum munere datum est
aut facere scribenda aut scribere legenda,
beatissimos vero quibus utrumque.

Ich für meine Person halte die für glücklich,
denen es durch ein Geschenk der Götter gegeben wurde,
entweder Schreibenswertes zu tun, oder Lesenswertes zu schreiben,
für die Glücklichen aber halte ich diejenigen, denen beides gegeben wurde

(Plinius Briefe VI, XVI)

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich außer den vollständig und genau bezeichneten Hilfsmitteln keine weiteren benutzt und die Arbeit selbstständig verfasst habe.

Jens Glowacky

Danksagung

Die hier vorgelegte Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT), jetzt Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG), am Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

Das Thema dieser Dissertation stellt einen Untersuchungsbereich zur systematischen Charakterisierung von siliziumorganischen Verbindungen in der präventiven Oberflächenfunktionalisierung dar, der hauptsächlich in der Arbeitsgruppe Bauchemie unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Gerdes bearbeitet wurde, dem hier auch mein besonderer Dank gilt.

Betreut wurde meine Arbeit von Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch, der Leiter des Instituts am Forschungszentrum Karlsruhe und Professor für Mineralogie am Institut für Mineralogie und Geochemie an der Universität Karlsruhe (TH) war. Ihm danke ich sehr, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Institut diese Arbeit zu erstellen.

Leider überschattete der plötzliche Tod meines Doktorvaters Rolf Nüesch die Fertigstellung meiner Dissertation. Meine Gedanken sind in tiefer Trauer bei seiner Frau Ruth und seinen Kindern.

In dieser schweren Zeit danke ich allen, die es mir ermöglicht haben, diese Dissertation fortzuführen, besonders Herrn Prof. Dr. Heinz-Günter Stosch vom Institut für Angewandte Geowissenschaften am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), der die Betreuung meiner Arbeit übernommen hat. Das Korreferat dieser Dissertation übernahm Herr Prof. Dr.-Ing. Harald S. Müller vom Institut für Massivbau und Baustofftechnologie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), dem dafür und seinem Interesse an meiner Arbeit mein besonderer Dank gilt.

Auch möchte ich hier allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Bauchemie im ITC-WGT bzw. IFG danken, die mich über die Jahre begleitet und durch viele Diskussionen und Anregungen unterstützt haben.

Für die Unterstützung bei der Spektroskopie, vielen hilfreichen Anregungen und wertvollen Kontakten zu zahlreichen Fachleuten gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Faubel und Herrn Heißler, Spektroskopie Gruppe am ITC-WGT bzw. IFG.

Ich danke auch den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Nanomineralogie für die schönen gemeinsamen Mittagessen in der Kantine und dem üblichen Kaffee mit den immer heiteren Unterhaltungen, besonders aber auch Frau Dr. Emmerich für die Unterstützung bei den STA Untersuchungen und Frau Dipl. Geo. Doreen Rapp für die Einführung in die AFM-Technik.

Ich danke Herrn Dr. Geich, Wacker Chemie GmbH, für die Bereitstellung von Silanen und Si-Wafern und vielen hilfreichen Diskussionen.

Des Weiteren danke ich der Fa. Bruker für die Möglichkeit Testmessungen an einer Raman–AFM–Kopplung und Messungen an einer Hochleistungs-NMR in den Applikationslaboren in Rheinstetten in der Abteilung BioSpin bei Herrn Wackernagel durchzuführen.

Ferner möchte ich dem leider inzwischen verstorbenen Prof. Dr. Fringeli von der Universität Wien für die Realisierung von speziellen IR-ATR-Messungen an einer von ihm speziell entwickelten Messeinrichtung danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich immer in meinen Unternehmungen unterstützt haben und mir somit den Weg zum Gelingen dieser Arbeit ebneten.

Ein großes Dankeschön geht natürlich auch an meine Frau Isabel. Sie steht immer hinter mir und hilft mir Widerständen zu trotzen, indem sie mir stets den Rücken frei hält und für mich da ist.

Vielen Dank!

Meiner Frau Isabel

Kurzfassung

Zementgebundene Werkstoffe besitzen eine offene Porenstruktur, die durch kapillares Saugen wässrige Lösungen aufnehmen kann. Dabei nehmen Werkstoffe auch im Wasser gelöste Ionen auf, die zum Teil schädigende Prozesse auslösen können. Um Werkstoffe vor solchen Schädigungsprozessen zu schützen, werden in der Praxis Hydrophobierungsmittel, sogenannte Silane, eingesetzt. Diese siliziumorganischen Verbindungen dringen durch das Porensystem in den Werkstoff ein und bilden eine wasserabweisende Schicht auf der Porennenseite aus. Dadurch wird der physikalische Prozess des kapillaren Saugens unterbrochen und der Werkstoff nimmt keine im Wasser gelösten schädigenden Ionen mehr auf.

Die chemischen und mineralogischen Wechselwirkungen zwischen dem Hydrophobierungsmittel und der mineralischen Grenzfläche sind bislang wenig untersucht. Besonders die Komplexität des zementgebundenen Werkstoffes auf der einen und der siliziumorganischen Verbindungen auf der anderen Seite, vor allem bei ihrer Interaktion stellt eine Herausforderung an analytische Untersuchungen dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Untersuchungssystem aus mineralischer Grenzfläche und Silan systematisch von der Modellebene auf praxisnahe Bedingungen herangeführt. Dabei wurden die wichtigsten Parameter charakterisiert und das Untersuchungssystem dem jeweiligen Wissensstand angepasst. Es wurde dabei speziell darauf geachtet, dass die verwendeten Materialien für die praktische Anwendung von Relevanz sind. So wurden im Wesentlichen n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan als Hydrophobierungsmittel verwendet. Ausgehend von reinem Silizium als Modellsubstrat, wurde die mineralische Grenzfläche systematisch kompliziert bis zum Zementstein und Beton angepasst. Für Vorversuche, Modellanpassungen und Machbarkeitsstudien wurden ergänzend auch einfacher strukturierte Materialien untersucht.

Durch die Berücksichtigung der Komplexität des Untersuchungssystems mit einer bewusst systematisierten Annäherung an die Praxis mussten neue Analyseverfahren entwickelt und bestehende an die Materialien adaptiert werden. Dies gelang besonders bei der Rasterkraftmikroskopie und der Abgeschwächten Total Reflexion

bei der Infrarot-Spektroskopie. Daneben wurden weitere Standardmessmethoden eingesetzt, um die Materialwechselwirkungen zu charakterisieren.

In jedem untersuchten System aus mineralischer Grenzfläche und Silan wurde die Anbindung der Silane an die Oberfläche des Substrates, die Filmbildung durch die Silanreaktionen sowie der Abbauprozess betrachtet.

So konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die neuen und adaptierten Analyseverfahren für die Untersuchungen an diesem chemischen System hervorragend geeignet sind und reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zu den wichtigsten Ergebnissen gehört die Erkenntnis, dass ein optimierter Anbindungs- und Filmbildungsprozess die Lebensdauer eines Oberflächenschutzsystems signifikant verlängert. Gleichzeitig zeigte die Annäherung des Untersuchungssystems an reale Bedingungen, dass die Wahl der mineralischen Grenzfläche eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Es ist darauf zu achten, dass das jeweils betrachtete Substrat in der Lage ist eine reaktive OH-Gruppe an seiner Oberfläche auszubilden, an der dann die Silane ihre mehrstufigen chemischen Reaktionen ablaufen lassen können, um sich chemisch anzubinden. Die Struktur des verwendeten Silans hat wohl deutlichen Einfluss auf die Anbindung an das Substrat, da sich ihre Reaktionskinetiken unterscheiden. Dies führt allerdings nicht zu einem signifikanten Unterschied in ihrer Wirkung als Hydrophobierungsmittel. In der praktischen Anwendung muss im Einzelfall an Hand des zu schützenden Objektes betrachtet werden, um das passende Hydrophobierungsmittel anzuwenden. Die Dauerhaftigkeit der untersuchten Hydrophobierungsmittel und ihr Abbauprozess hängen stark vom Einsatzgebiet ab. Das Schutzsystem kann allgemein durch hohe pH-Werte, im speziellen oxidativ durch Ozon und SO_3 oder thermisch je nach Exposition nachhaltig geschädigt werden.

Abstract

The open pore structure of cementitious materials makes it possible to absorb aqueous solutions by capillary suction. Thereby, ions dissolved in the water were taken up by the material. Some of the ions can cause a degradation process. In practice cementitious materials are protected by water repellent treatments to reduce significantly such damage processes of harmful ions. These organosilicon compounds penetrate through the pore system into the material and form a water-repellent layer on the inner side of the pores. The physical process of capillary suction is cut off and the material no longer adsorbs harmful ions dissolved in the water.

The chemical and mineralogical interactions between the water-repellent treatment and the mineral interface are little studied so far. Especially the complexity of the cementitious material on the one hand and the silicon-organic compounds on the other hand, eminent in their interaction, is a challenge for analytical investigations.

In this work the system of mineral interface and silane is systematically guided from the model level to realistic conditions. Here, the most important parameters were characterized and the current knowledge was adapted to the investigation system. Attention has been paid to the used materials being of high relevance for the practical application. In particular, n-propyltriethoxysilane and isooctyltriethoxysilane were used as water-repellent treatment. Starting with pure silicon as a model substrate, the mineral interface was systematically changed to the more complex system cement stone and concrete. For preliminary testing, model adjustments and additional feasibility studies, materials of less complexity were investigated, too.

By taking into account the complexity of the examination system with a conscious systematic approach to the practice, new analytical methods had to be developed and existing methods had to be adapted to the analyzed materials. Atomic force microscopy and Attenuated Total Reflection in infrared spectroscopy were found to be particularly successful techniques. In addition, other standard measuring methods were used to characterize the material interactions.

In each investigated system consisting of mineral interface and silane, the bonding to the surface, the film formation and the degradation process of the silane to the surface structures were studied.

It was shown in this work that the new analytical methods and the adapted investigations led to excellent and reproducible results. One of the most important results is the recognition that a durable bonding and film formation process promises the longest lifetime of a surface protection system. At the same time the approach of the examination system to real conditions shows, that the choice of the mineral interface plays a minor role. It is important to ensure that the respective surface is capable of forming an OH-group on its surface, to allow a chemical bonding of the silanes by their multi-step chemical reactions. The molecular structure of the silane used in this study has probably a significant influence on the bonding to the substrate, as indicated by their different reaction kinetics. However, this does not lead to a significant difference in its effect as a hydrophobing agent. For practical application it has to be decided from case to case, depending upon the material to be protected which water repellent agent has to be used. The durability of the studied water-repellent treatment and its degradation process is highly dependent on the application. The protection system can sustainably be aggrieved by high pH values and especially by ozone and SO₃ oxidation during the uptake of contaminated air, or thermally, in dependence of its exposure.

Gliederung

Danksagung	i
Kurzfassung	iv
Abstract	vi
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Portlandzement	7
2.1.1 Historie	7
2.1.2 Zusammensetzung des Portlandzementes	8
2.1.2.1 Normen und Regelwerke	8
2.1.2.2 Rohstoffe	11
2.1.2.3 Klinkerherstellung	12
2.1.2.4 Klinkerphasen	15
<i>Tricalciumsilicat</i>	
<i>Dicalciumsilicat</i>	
<i>Tricalciumaluminat</i>	
<i>Calciumaluminatferrit</i>	
<i>Weitere Klinkerbestandteile</i>	
2.1.2.5 Zementherstellung	18
2.1.2.6 Zuschlagstoffe	19
2.1.2.7 Hydratation	21
2.1.2.8 Chemie der Oberfläche	30
2.1.2.9 Zementgebunden Werkstoffe	33
2.2 Wasser	35
2.2.1 Anmachwasser	35
2.2.2 Chemisch-physikalisches Werkstoffverhalten	36
2.3 Gesteinskörnung	38
2.4 Beton	39
2.5 Chemie der Silane	39

2.5.1	Historie	40
2.5.2	Synthese siliziumorganischer Verbindungen	42
2.5.3	Reaktionsverhalten von Alkylalkoxysilanen	44
2.5.3.1	Hydrolyse	45
2.5.3.2	Kondensation	46
2.5.3.3	Filmbildung	47
2.6	Oberflächenfunktionalisierung zementgebundener Werkstoffe	51
2.6.1	Anbindungsprozess	53
2.6.1.1	Chemische Eigenschaften des CSH-Gels	53
2.6.1.2	Silikatische Oberflächen und Silane – Hydrolyse	57
2.6.1.3	Anbindung von Silanen – Kondensation	58
2.6.2	Filmbildungsprozess	60
2.6.2.1	Einflussgrößen auf die Filmbildung	60
2.6.2.2	pH-Abhängigkeit	61
2.6.2.3	Temperatur- und Feuchteabhängigkeit	63
2.6.3	Abbauprozess	64
2.6.3.1	Alkalischer Abbau	65
2.6.3.2	Oxidativer Abbau	67
2.6.3.3	Thermischer Abbau	68
2.6.3.4	Weitere Abbauprozesse	69
3	Experimentelles Vorgehen	72
3.1	Einleitung	72
3.2.	Verwendete Substrate	72
3.2.1	Vorbemerkungen	72
3.2.2	Modellsubstrat „Siliziumwafer“	73
3.2.3	Modellsubstrat „Quarz“	74
3.2.4	Tobermorit	75
3.2.5	Calcium-Silikat-Hydrat Gel	76
3.2.6	Zementstein	78
3.2.7	Beton	79
3.3	Verwendete siliziumorganische Verbindungen (Silane)	80
3.3.1	Vorbemerkungen	80
3.3.2	Methyltriethoxysilan	80

3.3.3 n-Propyltriethoxysilan	81
3.3.4 iso-Octyltriethoxysilan	81
3.3.5 Perfluorooctyltriethoxysilan	81
3.3.6 Silres ® BS 290	82
3.4 Zusätzlich verwendete Chemikalien	82
3.5 Methoden	83
3.5.1 Vorbemerkungen	83
3.5.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	84
3.5.2.1 Messmethode	85
3.5.2.2 Probenvorbereitung und Durchführung	87
3.5.2.2.1 Anbindungs- und Filmbildungsprozess	87
Silan auf Si-Wafer über die Gasphase	
Silan auf Si-Wafer aus der Lösung	
Silan auf Quarzträger	
Silan auf Tobermorit	
Silan auf CSH	
3.5.2.2.2 Abbauprozess	92
Siloxanabbau mit Ozon	
Siloxanabbau mit SO ₂	
3.5.2.3 Fehlerbetrachtung	94
3.5.3 Infrarot-Spektroskopie	96
3.5.3.1 Messmethode	96
3.5.3.2 Probenvorbereitung und Durchführung	98
Germanium Kristall	
SiO ₂ -funktionalisierter Ge-Kristall	
Beton-funktionalisierter Ge-Kristall	
3.5.3.3 Fehlerbetrachtung	101
3.5.4 Raman-Spektroskopie / AFM-Kopplung	102
3.5.4.1 Messmethode	103
3.5.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung	104
3.5.4.3 Fehlerbetrachtung	104
3.5.5 Kernresonanzspektroskopie (NMR)	105
3.5.5.1 Messmethode	105
3.5.5.2 Probenvorbereitung und Durchführung	106

3.5.5.3 Fehlerbetrachtung	107
3.5.6 Soxhlet-Extraktion	107
3.5.6.1 Messmethode	108
3.5.6.2 Probenvorbereitung und Durchführung	108
3.5.6.3 Fehlerbetrachtung	110
3.5.7 Simultane Thermische-Analyse (STA)	111
3.5.7.1 Messmethode	111
3.5.7.2 Probenvorbereitung und Durchführung	112
3.5.7.3 Fehlerbetrachtung	114
4 Ergebnisse	115
4.1 Allgemeine Betrachtungen	115
4.2 Anbindungs- und Filmbildungsprozess	116
4.2.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	116
4.2.1.1 Substrat Si-Wafer	117
Reaktionen aus der Gasphase	
Reaktionen aus der Lösung	
4.2.1.2 Substrat Quarz	126
4.2.1.3 Substrat Tobermorit	129
4.2.1.4 Substrat Calcium-Silikat-Hydrat	132
4.2.2 Infrarot-Spektroskopie	134
4.2.2.1 Silan auf Ge-ATR-Kristall	134
4.2.2.2 Silan auf Si-funktionalisiertem Ge-ATR-Kristall	136
4.2.2.3 Silan auf Beton-funktionalisiertem Ge-ATR-Kristall	138
4.2.3 Raman / AFM-Kopplung	140
4.2.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)	143
4.3 Abbauprozess	146
4.3.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	146
4.3.1.1 Siloxanabbau mit Ozon (O ₃)	147
4.3.1.2 Siloxanabbau mit SO ₂	150
4.3.2 Soxhlett (Abbau durch Lösemittel)	154
4.3.3 STA (Thermisches Abbauverhalten)	158

5	Diskussion	162
	5.1 Allgemeine Bemerkungen	162
	5.2 Substrate	163
	5.2.1 Verwendung von Si-Wafer als Modellsubstrat	163
	5.2.2 Oberflächenreaktivität in Abhängigkeit von Si-OH-Gruppen	166
	5.2.3 Reaktionsverhalten unterschiedlicher Substrate	168
	5.2.4 Zusammenfassung	171
	5.3 Siliziumorganische Verbindungen	172
	5.3.1 Einfluss der chemischen Struktur auf das Reaktionsverhalten	173
	5.3.2 Polysiloxanfilmbildung und Filmeigenschaften	176
	5.3.3 Dauerhaftigkeit des Polysiloxanfilms	178
	5.3.4 Zusammenfassung	180
	5.4 Analytik	181
6	Folgen für die Praxis	183
7	Zusammenfassung und Ausblick	186
	7.1 Zusammenfassung	186
	7.2 Ausblick	187
8	Literatur	190
	Anhang	215

1 Einleitung und Zielsetzung

Bauwerke, unabhängig davon ob mit zementgebundenen oder natürlichen Baustoffen erstellt, werden nach ihrer Errichtung durch unterschiedliche Einflüsse beansprucht. Diese Beanspruchung kann durch die Nutzung (z.B. Einwirkung von Kräften), natürliche Umwelteinflüsse (z.B. UV-Strahlung, Ozon) oder durch anthropogene Einwirkungen (z.B. schädigende Abgase) hervorgerufen werden [248, 289]. Gerade der sich abzeichnende Klimawandel und die Umweltbelastungen der letzten Jahrzehnte spielen dabei eine große bzw. immer größere Rolle. Dadurch kommt es häufig zu einer vorzeitigen Schädigung des Bauwerkes. Da diese Schädigungen häufig schon vor dem Erreichen der geplanten Lebensdauer des Bauwerkes eintreten, muss eine Sanierungs- oder Instandsetzungsmaßnahme den Schaden beheben und den Schadensprozess stoppen. Diese Instandsetzungen sind allerdings nicht nur technisch anspruchsvoll, sondern direkt mit ökologischen und ökonomischen Belastungen gekoppelt. Alleine die Schadens- und Reparaturkosten für die bundesdeutsche Infrastruktur übersteigen die jährlichen Investitionen in Neubauten. Die Forschung in der Bauchemie und Baustofftechnologie muss daher zum Ziel haben, die Dauerhaftigkeit und Nachhaltigkeit von Bauwerken aus zementgebundenen Werkstoffen zu erhöhen.

Betrachtet man den gesamten Lebenszyklus eines Bauwerkes (Abbildung 1), so lässt sich erkennen, dass schon bei der Werkstoffauswahl, der Planung und dann beim Bau selbst mögliche Schädigungsmechanismen bereits durch konstruktive Maßnahmen verhindert bzw. in ihrem Auftreten vermindert werden können. Alternativ bzw. ergänzend können auch viele bauchemische Produkte verwendet werden, um als präventive Maßnahmen diese Schäden zu verhindern bzw. um Sanierungen technisch dauerhaft auszuführen.

Obwohl diese bauchemischen Produkte über Jahre in der Praxis angewendet werden, sind ihre physikalischen und chemischen Wechselwirkungen mit dem Baustoff und ihre Rolle bei den verschiedensten Schädigungsmechanismen kaum naturwissenschaftlich untersucht. Die Folgen sind häufig Fehlapplikationen und eine nicht ausreichende Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit. Durch zielgerichtete Untersuchungen lassen sich aber empirisch entwickelte Technologien gezielt

optimieren und neue Applikationen oder bauchemische Produkte aus diesem Wissen ableiten. Hierzu müssen allerdings zunächst die naturwissenschaftlichen Grundlagen zur Wirkung dieser bauchemischen Produkte geschaffen und die Einflussfaktoren systematisch aufgeklärt werden.

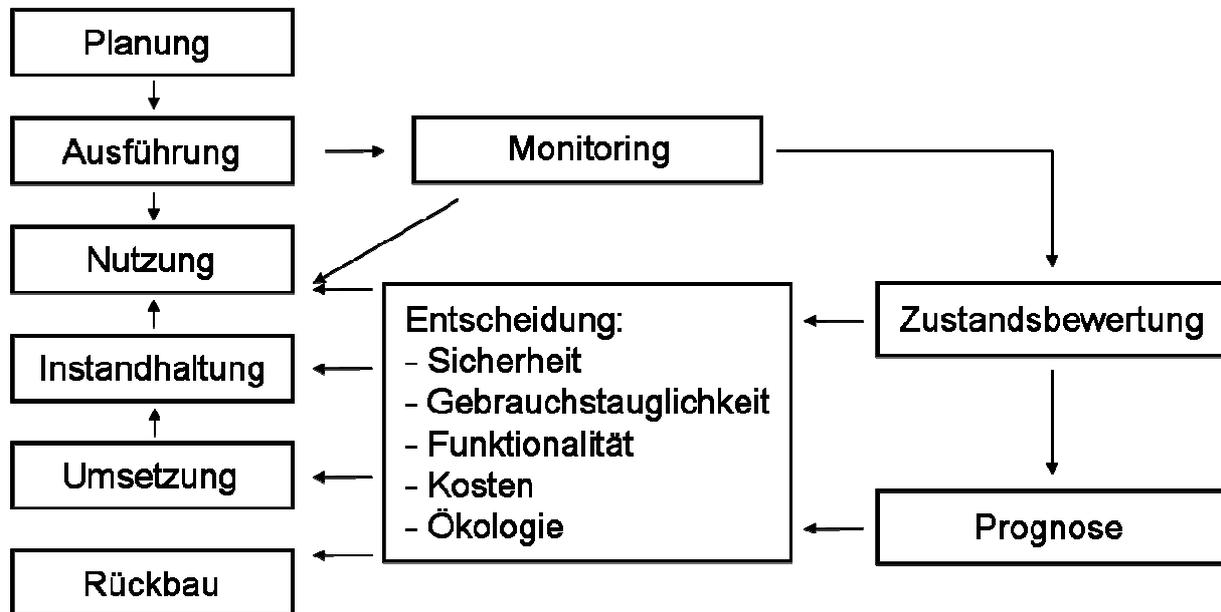


Abbildung 1: Lebenszyklus eines Bauwerkes (modifiziert nach [266])

Von besonderer praktischer Bedeutung sind die Schädigungen, die durch wässrige salzhaltige Lösungen hervorgerufen werden. Wasser spielt bei der Exposition oder Anwendung von zementgebundenen Werkstoffen eine wichtige Rolle. Stahlbeton kann beispielsweise an der Küste oder im Offshore-Bereich Meerwasser, das eine hohe Salzkonzentration aufweist, dauerhaft oder im Gezeitenbereich nur zeitweise ausgesetzt sein. Diese Salze können das Bauteil schädigen, wenn sie mit Hilfe des Wassers als Transportmedium eingetragen werden. Zementgebundene Werkstoffe in Auffangbecken und Aufbereitungsanlagen in der Trinkwasserwirtschaft oder der chemischen Industrie können mit schädigenden wässrigen Lösungen in Kontakt kommen und dadurch geschädigt werden. Diese Bauwerke müssen speziell an diese Anforderungen angepasst werden, um die möglichen Schädigungsprozesse während ihrer Nutzungsphase zu verhindern oder zumindest stark zu reduzieren. Daneben sind praktisch alle Infrastrukturbauwerke dem Klima und der Witterung ausgesetzt. Durch Regen, Nebel und Schnee kommen diese Bauwerke ständig mit Wasser in Kontakt und interagieren wie bereits beschrieben. Treten nun durch Streusalze im

Winter kritische Konzentrationen an bauschädlichen Substanzen auf, können diese mit den umweltbedingten Feuchtegehalten in den Werkstoff eindringen und zu Schädigungen führen.

Um nun den kapillaren Transport solcher gelösten Schadstoffe zu reduzieren oder gar zu verhindern, werden bereits seit längerer Zeit Produkte aus der Bauchemie verwendet. Siliziumorganische Verbindungen, so genannte Silane, werden auf das zu schützende Bauwerk appliziert [290, 401, 322, 100, 101, 122, 73]. Nach gängiger Vorstellung dringen sie durch kapillares Saugen in den Baustoff ein und reagieren dabei unter Ausbildung eines wasserabweisenden Silikonharzfilmes. Dieser Film lagert sich auf die Innenseiten der Poren ab und unterbindet durch seine hydrophobe Eigenschaft das kapillare Saugen des Werkstoffes, so dass die eindringenden Schadlösungen den Baustoff nicht erreichen und dort mit ihm reagieren können. Diese Hydrophobierungsmaßnahme kann eine Schädigung des Bauwerkes durch wässrige werkstoffaggressive Lösungen verhindern oder zumindest deutlich hinauszögern. Diese Schutzsysteme haben dabei den Vorteil, dass sie zwar die Aufnahme von werkstoffaggressiven wässrigen Lösungen unterbinden, dabei jedoch die Wasserdampfdiffusion nur in einem geringen und damit vertretbaren Maß behindern.

Es ist aber nicht nur möglich Neubauten, mit solchen Systemen zu schützen, sie können auch nachträglich bei präventiven Schutzmaßnahmen oder bei einer Instandsetzung eingesetzt werden. Durch die Applikation solcher bauchemischer Hydrophobierungsmittel werden die Unterhaltskosten, die „life cycle costs“, für Bauwerke über ihre Lebensdauer verringert und die instandsetzungsbedingte ökologische Belastung der Umwelt gesenkt.

Um diesen Oberflächenschutz langfristig zu erhalten, zeigte sich in der Praxis, dass während der Applikation darauf geachtet werden muss, den Wirkstoffgehalt und die Eindringtiefe in der Werkstoffrandzone relativ hoch zu halten. Dadurch wird ein Versagen des Systems vermieden. Die Erfahrungen der letzten Jahrzehnte zeigten allerdings, dass auch bei hohen Eindringtiefen und hohen Wirkstoffgehalten, also einer augenscheinlich sehr guten Applikation, die Schutzwirkung des Systems oft nach etwa 20 Jahren versagt, in anderen Fällen aber deutlich länger funktionstüchtig

bleibt. Hier zeigen sich die deutlichen Wissenslücken über das Verhalten solcher Systeme im porösen Werkstoff und über die Interaktionen an der Grenzfläche zwischen Polymerfilm und mineralischem Substrat. Die bisherigen empirischen Ansätze reichen nicht aus, um ein solches Systemversagen zu erklären. Systematische naturwissenschaftliche Untersuchungen müssen diese Probleme näher beleuchten, um gerade auf der molekularen Ebene, der Nanoebene, offene Fragen zur Interaktion zwischen Silanen und mineralischen Substraten zu klären und eine Entscheidungsbasis zu legen, wie bei Neuentwicklungen von Systemen und deren Anwendungen in der Praxis zukünftig vorzugehen ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Mechanismen, die zum Verlust dieser Schutzwirkung führen können, zu untersuchen. Dazu muss analysiert werden, wie die Hydrophobierungsmittel nach der Aufnahme im Baustoff mit selbigem reagieren und wie der Filmbildungsprozess abläuft. Mit dem Verständnis über das chemische oder physikalische Anbindungsverhalten des Silikonharzfilmes an den Werkstoff kann man daraus Rückschlüsse auf die Dauerhaftigkeit einer physikalischen Bindung an die Matrix und die chemische Stabilität im chemischen Umfeld des Porensystems ziehen. Dieses Verständnis soll weiter genutzt werden, um das Abbauverhalten und somit das Langzeitverhalten des Silikonharzfilmes zu verstehen und in Zukunft auch zu modellieren.

Die besondere Herausforderung stellt dabei die kombinierte Untersuchung der komplex aufgebauten Systeme zementgebundener Werkstoffe und der verschiedenen Silantypen dar. Zu dessen Aufklärung werden Experimente durchgeführt, bei denen unterschiedliche Modellsubstrate für zementgebundene Werkstoffe und Silantypen als Hydrophobierungsmittel unterschiedlichen Schadlösungen ausgesetzt werden. Diese Veränderungen werden mit diversen mineralogischen und chemischen Analyseverfahren charakterisiert. Besonders leistungsfähig ist hier die Rasterkraftmikroskopie und eine spezielle Applikationsmethode der Infrarot-Spektroskopie, die Abgeschwächten Total Reflexion (ATR-FTIR), da sie in der Lage sind auf der Nanoebene Werkstoffveränderungen charakterisieren zu können. Es sollen daher mit diversen Methoden alle Einflussgrößen ermittelt werden, die an dem Anbindungs- und Abbauprozess beteiligt sind. Durch das Einsetzen neuer analytischer

Messverfahren und deren Kombination soll ein neuer Zugang zur Untersuchung der Grenzflächen von zementgebundenen Werkstoffen im nanoskaligen Bereich gefunden und etabliert werden.

Dabei ist diese Arbeit nicht alleine zu betrachten, sondern steht zur Klärung offener Fragen bei dem Verständnis von verschiedenen Wechselwirkungen zwischen Oberflächenschutzsystem und zementgebundenen Werkstoffen und dem ganzheitlichen Erkenntnisansatz von der Nano- bis zur Makroebene als ein Themenbereich in einer Art Projektverbund. Neben dieser Dissertation beschäftigen sich weitere Wissenschaftler in der Arbeitsgruppe Bauchemie unter der Leitung von Prof. Dr. Andreas Gerdes am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) unter anderem mit der Charakterisierung der bei der Silanreaktion entstehenden Spezies mittels „Time of Flight“ Massenspektroskopie (TOF-MS), dem reaktiven Transport von Silanen in zementgebundenen Werkstoffen mittels inverser Chromatographie und computergestützter Analysen des Reaktionsverhaltens („Molecular design“) (Abbildung 2). Die Idee ist nun, das Verhalten von Oberflächenschutzsystemen durch die Kombination moderner Analyseverfahren besser zu verstehen und einen dauerhaften und nachhaltigen Oberflächenschutz zu erreichen. Daraus sollen Konzepte zum präventiven Schutz von Bauwerken im bauchemischen Bereich entwickelt werden, die dabei auch praxisrelevant sind.

Ergebnisse dieser Arbeit sollen als Grundlage dienen, um in nachfolgenden Arbeiten Vorhersagemodelle zu Reaktions- und Transportprozessen, chemisch reaktiver Verbindungen aufzustellen und diese mit realen Ergebnissen auch aus der Praxis zu vergleichen. Die Ergebnisse sollen weiter speziell der bauchemischen Industrie helfen, neue, bessere und gezielter einsetzbare Hydrophobierungsmittel herzustellen, aber auch im Allgemeinen zum besseren Verständnis über bauchemische Prozesse beitragen. Das größere Wissen über die Produkte erhöht die Einsatzmöglichkeiten für die Ingenieurbüros. Ausschreibungen für Sanierungsaufträge und Neubauten können eindeutiger und sicherer formuliert werden. Des Weiteren sollen durch die präventiven Oberflächenschutzmaßnahmen den politischen Entscheidungsträgern geholfen werden, Richtlinien für ihren Einsatz aufzustellen.

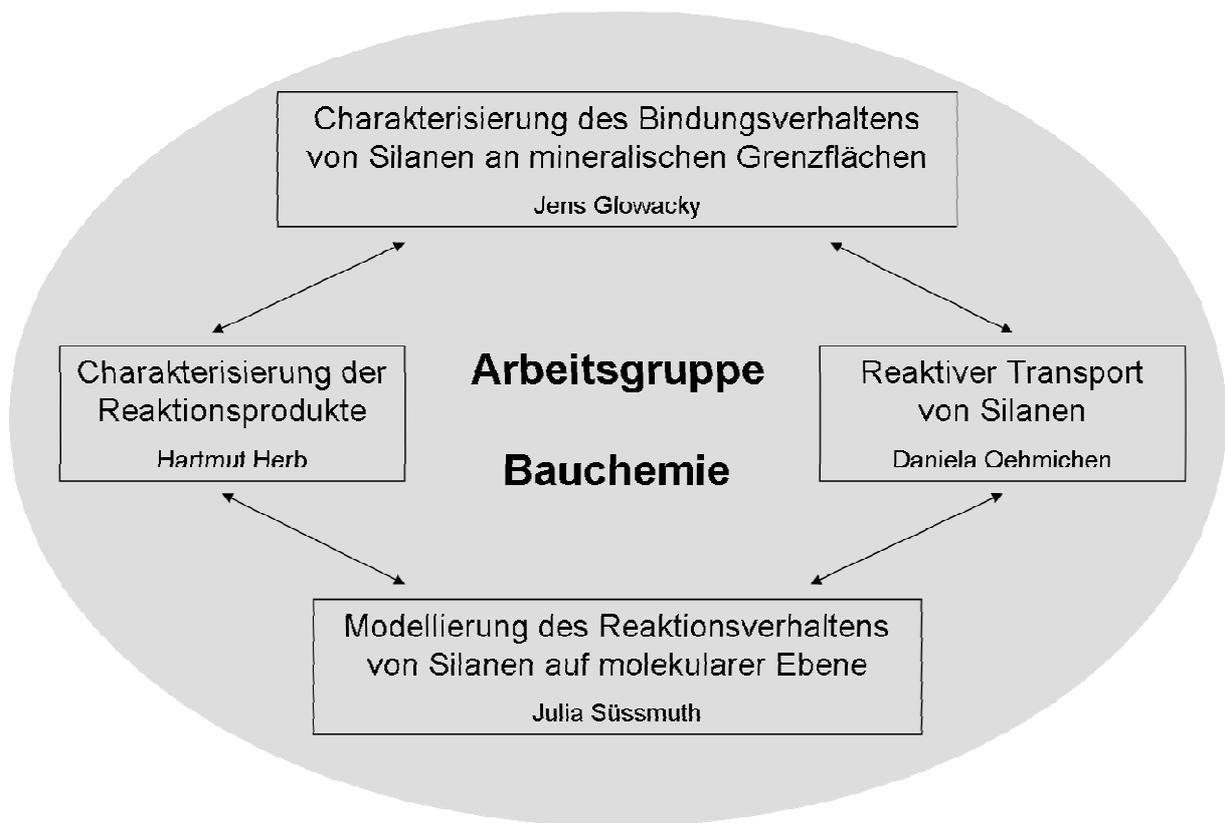


Abbildung 2 Konzept der Dissertation von Jens Glowacky im Verbundprojekt in der Arbeitsgruppe Bauchemie am Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG)

2. Grundlagen

2.1 Portlandzement

Der Portlandzement stellt den über viele Jahre am weitesten verbreiteten und einfachsten zusammengesetzten zementgebundenen Werkstoff dar, der bereits vielfach untersucht und in seinem chemisch-mineralogischen Reaktionsverhalten charakterisiert wurde. Für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollte das komplexe System zementgebundener Werkstoffe im Hinblick auf die reaktiven mineralischen Grenzflächen des Portlandzementes dargestellt werden, um sein Reaktionsverhalten an der Oberfläche und gleichzeitig Grenzfläche zur wässrigen Porenlösung exemplarisch aufzuzeigen. Als Reaktionspartner in der wässrigen Porenlösung dienen dazu oberflächenfunktionalisierende Hydrophobierungsmittel, sogenannte Silane, welche chemisch auf siliziumorganischer Basis aufgebaut sind. Im Folgenden wird im Wesentlichen auf die Eigenschaften des Portlandzementes eingegangen.

2.1.1 Historie

Der Anfang der Geschichte hydraulischer Bindemittel und damit auch die des Zementes liegen weit in der Vergangenheit zurück. Nachweislich beginnt die Geschichte der hydraulisch gebundenen Werkstoffe in römischer Zeit, wie uns Überlieferungen des römischen Architekten, Ingenieurs, Schriftstellers und Offiziers Vitruvius [287] und Bauwerke aus dieser Zeit bestätigen [278, 135, 79, 193].

Das Wort `Zement´ hat seinen Ursprung in der römischen Bezeichnung für unseren heutigen Beton `Opus Caementitium´. `Caementum´ ist das lateinische Wort für Bruchstein oder Baustein und beschreibt somit auch die Herstellungsweise des römischen Betons, der zur damaligen Zeit auch aus Gesteinssplittern, zerkleinerten Ziegelsteinen und Ziegelmehl zusammengesetzt war.

Der erste Portlandzement stammt aus dem Jahre 1824, als der Engländer Joseph Aspdin sein bekanntes Patent zur „Verbesserung der Herstellung künstlicher Steine“

anmeldete. Er benannte seinen Zement nach der Halbinsel Portland in der Grafschaft Dorsetshire, von wo aus zur damaligen Zeit viel oolithischer Kalkstein abgebaut und als Baumaterial verwendet wurde, um sein Produkt besser zu vermarkten.

Der erste deutsche Portlandzement wurde 1850 in Buxtehude hergestellt und schuf die Basis für zukünftige Verbesserungen im Herstellungsprozess durch deutsche Wissenschaftler [334, 348]. Bis heute hat sich an der Zusammensetzung des Zementes nichts geändert.

2.1.2 Zusammensetzung des Portlandzementes

Der Portlandzement ist ein hydraulisches Bindemittel, das aus unterschiedlichen Zementklinkermineralen zusammengesetzt ist. Die Klinkerphasen reagieren beim Anmachen mit Wasser unter Ausbildung eines festen Zementsteines, der aus einer Vielzahl an komplexen Hydratationsprodukten, wie Calciumsilikathydratphasen (CSH-Gel), aufgebaut ist. Diese Hydratationsreaktion des Zementes kann sowohl an Luft als auch unter Wasser stattfinden. Nach dem Erhärten bleibt der Zementstein auch unter Wasser raumbeständig. Im Folgenden wird der Portlandzement näher charakterisiert, indem die grundlegenden Normen für seine Zusammensetzung und Anwendungsbereiche, seine Ausgangsstoffe und seine mineralogischen Phasen und ihre Hydratationsreaktionen dargestellt werden.

2.1.2.1 Normen und Regelwerke

Die DIN EN 197-1 [245] regelt die 27 Normalzemente einschließlich den Normalzementen mit niedriger Hydratationswärme. Der Portlandzement wird nach der DIN EN 197-1 auch mit der Normbezeichnung CEM I als Kurzzeichen für die Zementart aufgeführt und enthält 95-100 M.-% Portlandzementklinker und 0-5 M.-% Nebenbestandteile. Tabelle 1 zeigt einen Auszug aus der DIN EN 197-1 mit der Einteilung der 27 Normalzemente nach ihrer Zusammensetzung.

Tabelle 1: Zusammensetzung der 27 Normalzemente nach DIN EN 197-1

Hauptzementarten	Bezeichnung der 27 Produkte (Normalzementarten)		Zusammensetzung: (Massenanteile in Prozent) ^a										Nebenbestandteile	
			Hauptbestandteile											
			Portlandzementklinker	Hütten sand	Silicastaub	Puzzolane		Flugasche		Gebrannter Schiefer	Kalkstein			
						natürlich	natürlich getempert	Kieselsäurereich	kalkreich		L	LL		
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Portlandzement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portlandhüttenzement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandsilicastaubzement	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandpuzzolan-zement	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandflugasche-zement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Portlandschiefer-zement	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portlandkalkstein-zement	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
CEM II/B-L		65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5	
CEM II/A-LL		80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5	
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
CEM II	Portlandkomposit-zement ^c	CEM II/A-M	80-94	←-----6-20----->								0-5		
		CEM II/B-M	65-79	←-----21-35----->								0-5		
CEM III	Hochofen-zement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Puzzolan-zement ^c	CEM IV/A	65-89	-	←-----11-35----->					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	←-----36-55----->					-	-	-	0-5	
CEM V	Komposit-zement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	←-----18-30----->			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	←-----31-50----->			-	-	-	-	0-5	

^a Die Werte in der Tabelle beziehen sich auf die Summe der Haupt- und Nebenbestandteile.

^b Der Anteil von Silicastaub ist auf 10 % begrenzt.

^c In den Portlandkompositzementen CEM II/A-M und CEM II/B-M, in den Puzzolanzementen CEM IV/A und CEM IV/B und in den Kompositzementen CEM V/A und CEM V/B müssen die Hauptbestandteile außer Portlandzementklinker durch die Bezeichnung des Zementes angegeben werden (Beispiel: siehe Abschnitt 8).

Neben dem Kurzzeichen für die Zementart werden in der DIN EN 197-1 die Zemente nach den Festigkeitsklassen 32,5, 42,5 und 52,5 sowie mit einem Hinweis auf die Anfangsfestigkeit mit den Buchstaben N (übliche Anfangsfestigkeit) und R (hohe Anfangsfestigkeit) gekennzeichnet. Die in der Norm enthaltenen Zemente mit niedriger Hydratationswärmeentwicklung erhalten die Kennzeichnung LH. Ein Beispiel für die Kennzeichnung eines Portlandzement der Festigkeitsklasse 32,5 mit einer hohen Anfangsfestigkeit ist nach Norm folgende Bezeichnung gültig: CEM I 32,5 R

Für Hochofenzemente mit niedriger Anfangsfestigkeit gilt eine zusätzliche Kennzeichnung mit L nach der Festigkeitsklasse nach der DIN EN 197-4 [246]. Neben den Normalzementen gibt es auch Regelungen für Zemente mit besonderen Eigenschaften. Für diese Zemente gilt neben der DIN EN 197 die DIN 1164-10, -11 und -12 [239, 240, 241]. Die DIN 1164-10 regelt die Kennzeichnung für Zemente mit hohem Sulfatwiderstand (HS-Zemente) und Zemente mit niedrigem wirksamen Alkaligehalt (NA-Zemente). Zemente mit verkürztem Erstarren (FE-Zemente und SE-Zemente) werden durch die DIN 1164-11 und Zemente mit einem erhöhten Anteil an organischen Bestandteilen (HO-Zemente) nach DIN 1164-12 normativ erfasst. Die DIN EN 14216 [242] regelt Sonderzemente mit sehr niedriger Hydratationswärme und die DIN EN 14647 [243] Tonerdezemente, die sich in ihren Eigenschaften deutlich von denen der Portlandzemente unterscheiden und in Deutschland nicht für den konstruktiven Ingenieurbau zugelassen sind.

Neben der Kennzeichnung der Zemente regeln die Normen auch die Zementeigenschaften. Für die Druckfestigkeit wird in die Anfangsfestigkeit nach zwei bzw. sieben Tagen und der Normfestigkeit nach 28 Tagen unterschieden. Tabelle 2 zeigt die Anforderungen an die Druckfestigkeit für Zemente nach DIN EN 197-1, DIN EN 197-4 und DIN EN 14216 sowie an das Erstarrungsverhalten nach DIN EN 197, DIN EN 14216 und DIN 1164 auf.

Tabelle 2: Anforderungen an die Druckfestigkeit und das Erstarrungsverhalten

Festigkeits- klasse	Druckfestigkeit MPa				Erstarrungs- beginn min	Raumbe- ständigkeit (Dehnungsmaß) mm
	Anfangsfestigkeit		Normfestigkeit			
	2 Tage	7 Tage	28 Tage			
32,5 N	–	≥16,0	≥32,5	≤52,5	≥75	≤10
32,5 R	≥10,0	–				
42,5 N	≥10,0	–	≥42,5	≤62,5		
42,5 R	≥20,0	–				
52,5 N	≥20,0	–	≥52,5	–	≥45	
52,5 R	≥30,0	–				

Weiterhin sind die Raumbeständigkeit und Hydratationswärme normativ geregelt. Für deren Bestimmung gelten die Regelungen aus der DIN EN 196 [244], die auch weitere Bestimmungsweisen für Zementeigenschaften aufführt und auf die hier lediglich verwiesen wird.

Allerdings bleibt abschließend festzuhalten, dass alle Portlandzemente unterschiedlich reagieren, was wiederum bedeutet, dass die Chemie der Grenzflächen unklar ist bzw. die an den Grenzflächen ablaufenden Reaktionen vielfach unklar sind und somit diese zusätzliche Vielfalt die Beschreibung und Normung erschwert.

2.1.2.2 Rohstoffe

Zur Herstellung der Portlandzementklinkerphasen wird eine genau festgelegte Rohstoffmischung in einem Drehrohfen zur Sinterung gebracht. Für diese Feststoffreaktion müssen die Rohstoffe fein gemahlen, gut vermischt und homogen verteilt sein. Als Ausgangsstoffe dienen natürlich vorkommende Gesteine, die Calcium-, Silizium-, Aluminium- und Eisenverbindungen enthalten müssen. Der Calciumanteil wird durch Kalkstein, Mergel und Kreide und der Siliziumanteil durch Ton, Quarzsand und Löss eingebracht. Der Ton liefert auch die in geringeren Mengen notwendigen Aluminium- und Eisenanteile. Selten kommen Eisenerze und besondere Schiefer zum Einsatz. Nach der Sinterung entstehen im Wesentlichen die vier Klinkerphasen;

- Tricalciumsilicat (Alit) oder C_3S
- Dicalciumsilicat (Belit) oder C_2S
- Tricalciumaluminat (Celit) oder C_3A
- Calciumaluminatferrit (Aluminatferrit) oder C_4AF

Mit $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$

auf die im Weiteren noch näher eingegangen wird. Ihre mineralogische Zusammensetzung wird üblicherweise durch die Hauptbestandteile des Klinkers in

ihrer Oxidform angeben: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 [37, 143, 187, 228, 361, 93, 92].

Für die 27 Normalzemente aus der DIN EN 197-1 können noch weitere Hauptbestandteile dem Zementklinker beigemischt werden. Dazu zählen Hüttensand, Puzzolane, Flugasche, gebrannter Schiefer, Kalkstein, Silicastaub und Calciumsulfat, die nachfolgend noch genauer beschrieben werden.

Chemisch besteht ein Zement aus den Hauptelementen Kalzium (Ca), Silizium (Si), Aluminium (Al) und Eisen (Fe). Nebenelemente sind Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Kalium (K), Natrium (Na), Phosphor (P), Barium (Ba), Strontium (Sr), Chlor (Cl) und Schwefel (S). Auch können folgende Spurenelemente enthalten sein: Kobalt (Co), Nickel (Ni), Blei (Pb), Chrom (Cr), Vanadin (V) und weitere.

In einem Portlandzementklinker liegt die Zusammensetzung dieser Hauptklinkerphasen in folgenden Bereichen [37, 143, 187, 228, 361]:

- Alit	40 – 80 %
- Belit	2 – 30 %
- Aluminat	3 – 15 %
- Aluminatferrit	4 – 15 %

2.1.2.3 Klinkerherstellung

Für die Herstellung der Klinkerphasen werden zunächst die geeigneten Rohstoffe zusammengetragen. Die Rohstoffe müssen die vier Hauptbestandteile des Zementes CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 enthalten und wenn möglich schon in einem bestimmten Mischungsverhältnis vorliegen. In der Regel werden Kalkstein und Ton oder Kalkmergel als Ausgangsstoffe verwendet. Da die Rohstoffe in der Umgebung der Zementwerke gewonnen werden und die geologisch-mineralogische Zusammensetzung der Lagerstätten variiert, kommen auch Kreide und Tonschiefer als Rohstoff zum Einsatz. Mergel ist als Ausgangsstoff besonders geschätzt, da er bereits eine Mischung aus den wichtigen Kalk- und Tonkomponenten darstellt. Auf

Grund der spezifischen Zusammensetzung der einzelnen Lagerstätten, kommt es immer wieder zu Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, so dass im Zementwerk eine ständige Kontrolle der Rohmaterialmischungen durchgeführt werden muss. Sollte die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe durch natürliche Schwankungen nicht der gewünschten Mischung entsprechen, muss das Mischungsverhältnis durch Korrekturstoffe wie Sand oder Fe-Komponenten optimiert werden.

Ist die gewünschte Zusammensetzung der Rohstoffe erreicht, werden sie mit Hilfe von Brechern und Mühlen zerkleinert. Geplant ist damit ein möglichst feines Gesteinsmehl herzustellen, das vor dem eigentlichen Brennvorgang und nach einer möglichen Zwischenlagerung homogenisiert wird, um eine gleichmäßige chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials gewährleisten zu können.

Das Klinkerbrennen erfolgt heute meistens nach dem Trockenverfahren, bei dem das Ausgangsmaterial praktisch wasserfrei in ein gekoppeltes Brennsystem aus Drehrohrofen, Vorwärmer, Calcinator und Kühler eingebracht wird. In diesem System stellt der Drehrohrofen die wichtigste Komponente dar. In diesem leicht zum Ausgang geneigten und sich ständig drehenden Ofen wird das Rohmaterial weiter befördert, dabei auf etwa 1500 °C erhitzt und so in einer Feststoffreaktion zum Klinker umgewandelt. Der Vorwärmer dient dazu, das Rohmaterial vor dem eigentlichen Brennvorgang im Drehrohrofen auf etwa 300 °C vorzuwärmen und ermöglicht so ein optimiertes Brennen. In modernen Zementwerken schaltet sich zwischen den Vorwärmer und den Drehrohrofen noch ein Calcinator. Dabei handelt es sich prinzipiell um einen Ofen, der das Rohmaterial auf etwa 1150 °C erhitzt und so zur Entsäuerung des Ausgangsmaterials zu CaO dient. Dadurch optimiert sich die Klinkerherstellung im Drehrohrofen, da nun dort bei 1500 °C keine Entsäuerungsreaktion mehr stattfindet, sondern lediglich die Phasenumwandlung in die vier Hauptklinkerphasen. Im Calcinator werden in der Regel Sekundärbrennstoffe wie Altreifen, Hausmüll und Ölschiefer verbrannt, die so recht umweltschonend entsorgt werden können. Der auf den Drehrohrofen folgende Kühler dient in erster Linie dazu, die Klinkerphasen nach dem Brand schnell herabzukühlen, um unerwünschte Mineralreaktionen zu unterbinden und die Klinkerminerale zu stabilisieren. Besonders die bei Raumtemperatur metastabile und für die Hydratationsreaktion wichtige β -C₂S

Phase wird durch das schnelle Abkühlen gefördert. Gleichzeitig verhindert das schnelle Abkühlen die Entstehung von γ -C₂S, das hydraulisch inaktiv und damit für Reaktionen im Zement unerwünscht ist. Dabei wird das Brenngut von 1500 °C auf etwa 200 °C heruntergekühlt [187, 361, 144, 186, 59, 83, 349, 380, 88, 94, 232, 381, 392, 255]. Abbildung 3 zeigt eine Übersicht des Klinkerherstellungswegs.

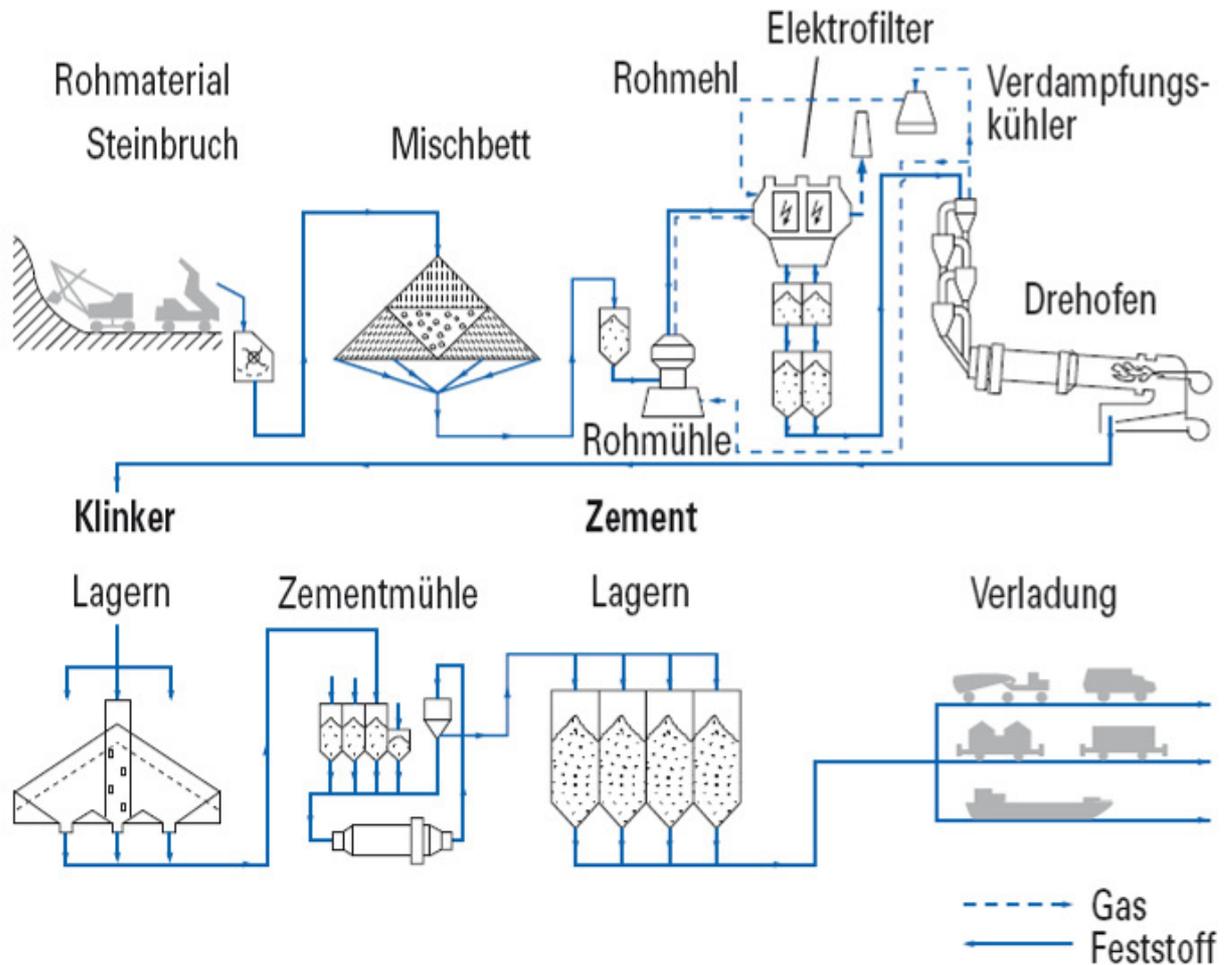


Abbildung 3: Klinkerherstellungsweg (nach VDZ)

2.1.2.4 Klinkerphasen

Im Folgenden werden die chemischen, physikalischen und mineralogischen Eigenschaften der Hauptklinkerphasen dargestellt. Abbildung 4 zeigt das Phasendiagramm des Systems aus Calciumoxid und Siliziumdioxid.

Tricalciumsilicat (C₃S)

Das Tricalciumsilicat (Alit) stellt die wichtigste Hauptklinkerphase dar und hat einen durchschnittlichen Anteil von 60 Massen-% in einem Zementklinker. Man kann zwischen sechs polymorphen Formen unterscheiden, die alle hydraulisch aktiv sind, wobei im Klinker üblicherweise die polymorphe Form M III (monoklin) vorkommt. Unterhalb von 1250° C zerfällt diese sehr langsam in Belit und CaO. Der Alit besteht zu 73,69 Massen-% aus CaO und zu 26,31 Massen-% aus SiO₂ und hat eine Rohdichte von 3,13 g/cm³. Er ist für die hohe Anfangsfestigkeit während der Hydratation verantwortlich und zeichnet sich durch seine hohe Hydratationsgeschwindigkeit aus. Der Alit ist somit die wichtigste Komponente hinsichtlich der Festigkeitsentwicklung eines Portlandzementes [37, 143, 187, 228, 361, 144, 186].

Dicalciumsilicat (C₂S)

Das Dicalciumsilicat (Belit) besitzt einen durchschnittlichen Anteil von 15 Massen-% im gesamten Klinker. Er zeigt fünf polymorphe Modifikationen, von denen allerdings nur drei hydraulisch aktiv sind. Im Allgemeinen tritt im Klinker der monokline β Belit auf, der, wie seine anderen polymorphen Formen auch, zu 65,12 Massen-% aus CaO und zu 34,88 Massen-% aus SiO₂ besteht. Er hat eine Rohdichte zwischen 3,40 und 2,97 g/cm³ und ist bei der Hydratation auf Grund seiner langsamen Hydratationsgeschwindigkeit für die hohe Endfestigkeit des Zementes verantwortlich [37, 143, 187, 228, 361, 144, 186].

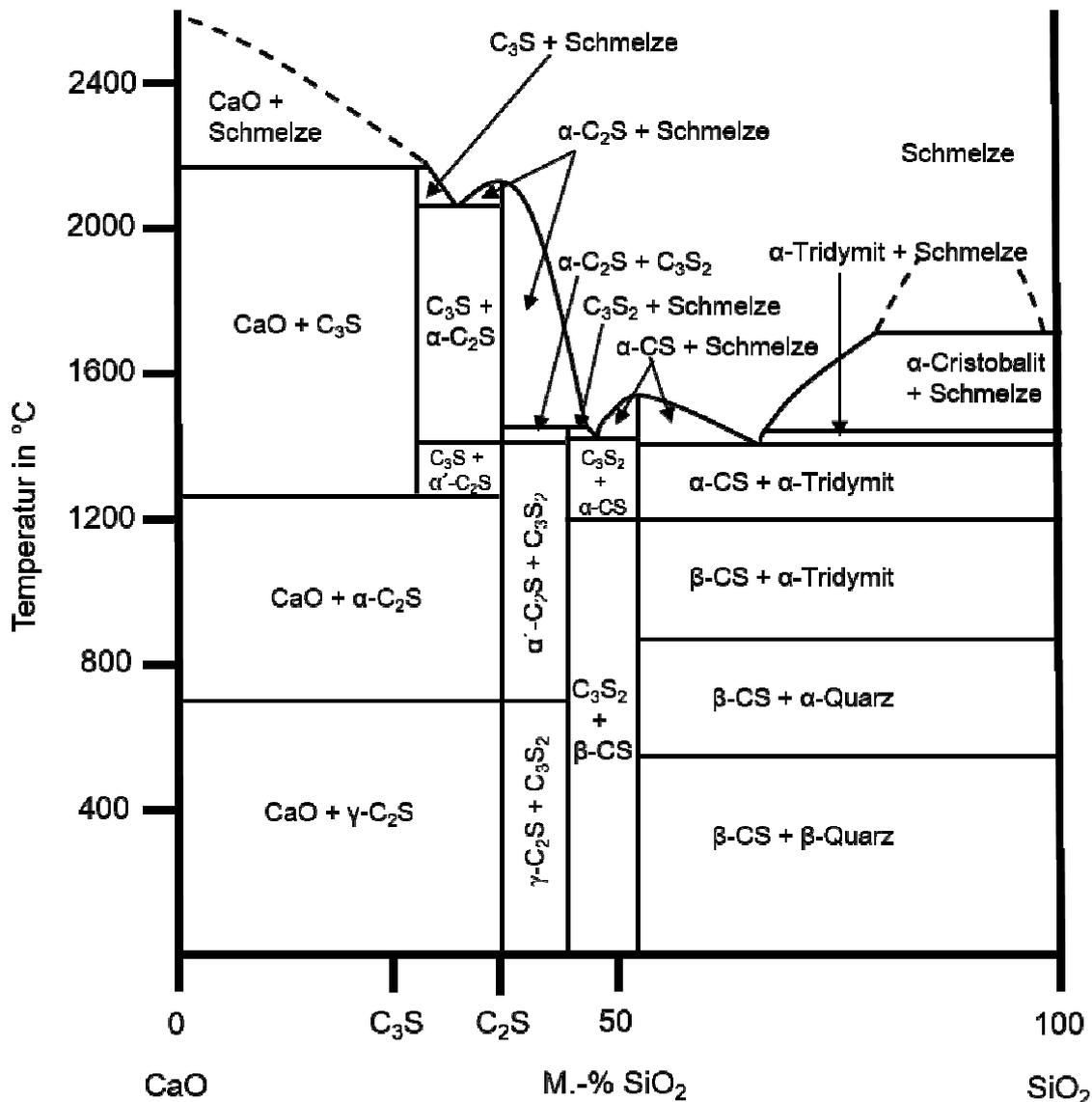


Abbildung 4: Phasendiagramm des Systems CaO-SiO₂ (eigene Darstellung)

Tricalciumaluminat (C₃A)

Das Tricalciumaluminat (Celit) hat eine Rohdichte von 3,04 g/cm³ und eine Zusammensetzung von 62,27 Massen-% CaO und 37,73 Massen-% Al₂O₃. Reines C₃A ist kubisch, kann allerdings je nach Anteil von Fremdatomen im Kristallgitter auch orthorhombische und monokline Kristallgitter aufweisen. Es sind keine polymorphen Modifikationen bekannt. Das C₃A hat einen durchschnittlichen Anteil von 7 Massen-% im gesamten Klinker und ist bei der Hydratation für eine schnelle Frühfestigkeit verantwortlich. Seine hohe Hydratationsgeschwindigkeit ist meist

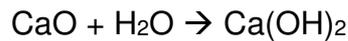
unerwünscht und muss durch Zugabe von Gips gebremst werden. Bei der Herstellung von sulfatbeständigen Betonen muss auf einen geringen Anteil an Aluminat geachtet werden, da es mit Sulfaten zu den Schadmineralen Ettringit und Thaumasit reagiert, und es so zu Schädigungen durch Sulfatreiben kommen kann. Bei der Verarbeitung von Tricalciumaluminat muss auf die Wärmeentwicklung geachtet werden, da bei seiner Hydratationsreaktion eine Hydratationswärme von 1340 J/g auftritt [37, 143, 187, 228, 361, 144, 186]. Die hohe Hydratationswärme kann besonders in massiven Bauelementen dazu führen, dass Risse entstehen, der Verbundwerkstoff vorgeschädigt wird und so bereits bei der Erstellung eines Bauwerkes Schadensbilder auftreten.

Calciumaluminatferrit (C₄AF)

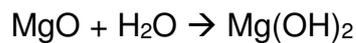
Das Calciumaluminatferrit (Ferrit) setzt sich aus 46,16 Massen-% CaO, 20,98 Massen-% Al₂O₃ und 32,86 Massen-% Fe₂O₃ zusammen. Es hat einen Anteil am Gesamtzementklinker von durchschnittlich 8 % und eine Rohdichte von 3,76 g/cm³. Der Ferrit hat eine niedrigere Hydratationsgeschwindigkeit und einen zu vernachlässigenden Anteil an der Festigkeitsentwicklung des Zementsteins oder Betons. Es ist allerdings äußerst widerständig gegen einen Sulfatangriff und tritt daher auch in sulfatbeständigen Zementen in höheren Anteilen mit bis zu 15 Massen-% auf. In das Kristallgitter von Calciumaluminatferrit kann bis zu 2 % MgO eingebaut werden. Der Ferrit ist auf Grund seines Eisengehaltes für die typische Graufärbung des Zementes mitverantwortlich [37, 143, 187, 228, 361, 144, 186].

Weitere Klinkerbestandteile

Neben den oben beschriebenen Hauptklinkerphasen können im Klinker auch noch andere Minerale auftreten. Hierbei sind vor allem Freikalk (CaO) und Periklas (MgO) zu nennen. In der Regel treten diese Phasen in über der Norm liegenden Mengen im Zementklinker auf, wenn es zu Fehlern in der Klinkerherstellung kam oder Roh- und Brennstoffe Verunreinigungen enthalten haben. Bei CaO kann es zu Kalktreiben kommen, das durch Volumenzunahme von 1,9 % bei der chemischen Reaktion zu Abplatzungserscheinungen führen kann, wenn die Konzentration an freiem CaO bei über 2 Massen-% liegt.



Auch der Periklas kann bei Konzentrationen über 3 % zu einem Treiben führen und so Schäden verursachen. Diese Reaktion läuft allerdings im Gegensatz zum Freikalk sehr langsam ab und kann erst nach Jahrzehnten zu einem Schadensbild führen [37, 143, 187, 228, 361, 144, 186, 272].



2.1.2.5 Zementherstellung

Nach dem Brand und dem Auskühlen liegen die vier Hauptklinkerphasen oft in Form eines Haufwerks mit einem Durchmesser von mehreren Zentimetern vor. Für die Handelsform des Zementes als feines Mehl, das in Säcken unterschiedlichster Größen verpackt ist, muss das Endprodukt erst noch gemahlen werden. Je nach Anteil an Tricalciumaluminat in den Klinkerphasen wird während des Mahlprozesses Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zugeführt. Nach der DIN EN 196 darf ein Zement frühestens nach einer Stunde erstarren. Das Tricalciumaluminat jedoch reagiert bei Kontakt mit Wasser unter Bildung von Calciumaluminathydrat und erstarrt sofort. Dies macht eine Verarbeitung unmöglich. Der Gips entwässert während des Mahlprozesses und bildet Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4). Dieser Sulfatzusatz im Zement verhindert die Erstarrung, indem zunächst Ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) entsteht, der sich um die Tricalciumaluminatphase herum ausbildet und damit abschirmt, so dass diese nicht weiter und vollständig hydratisieren kann. Als abschließender Prozess in der Zementherstellung trägt die Klinkermahlung dazu bei, dem Zement noch spezifische Eigenschaften zu übertragen. Die Mahlfineinheit bestimmt die Reaktionsfähigkeit während der Hydratation und ist maßgeblich für die Festigkeitsentwicklung des Zementsteins verantwortlich. Ist der Zementklinker sehr fein gemahlen, hat er eine große spezifische Oberfläche, die sehr schnell hydratisiert. Durch die Verwachsungen der bei der Hydratationsreaktion entstehenden CSH-Phasen führt dies zu einer hohen Frühfestigkeit. Ist eine hohe Frühfestigkeit im Produkt nicht gewünscht oder nicht nötig, muss der Klinker nicht so fein aufgemahlen

werden. Dies ist auch unter wirtschaftlichen Aspekten zu betrachten, da eine feine Aufmahlung des Klinkers kostenintensiver ist. Nach dem Mahlprozess liegt eine Korngrößenverteilung von 0 bis 100 μm vor. Die Fraktion 3 bis 30 μm ist für die Festigkeitsentwicklung verantwortlich, die kleinste Korngrößenfraktion bestimmt die Anfangsfestigkeit und die größte Fraktion hat de facto nur einen sehr geringen Anteil an der Gesamtfestigkeitsentwicklung eines Zementsteines. Es gilt, je feiner ein Zement gemahlen ist, umso größer ist die Frühfestigkeit. Die einzelnen Hauptklinkerphasen haben unterschiedliche Mahlbarkeiten. Das Dicalciumsilicat ist auf Grund seiner Neigung zu Agglomeratbildung schwerer zu mahlen als das Tricalciumsilicat. Gleichzeitig führt ein sinkendes Silikatmodul, das Verhältnis von SiO_2 zu $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, zu einer schwereren Mahlbarkeit des Mahlgutes. Bedingt durch die mineralogische Zusammensetzung des Klinkers, ändert sich das Mahlverhalten unterschiedlicher Zementklinkermischungen und kann so verfahrenstechnisch stetig verbessert werden [187, 361, 144, 186, 59, 83, 349, 380, 88, 94, 232, 381, 392, 255].

2.1.2.6 Zumahlstoffe

Neben Gips können auch noch weitere Stoffe dem Zement zugeführt werden, um bestimmte Eigenschaften wie Festigkeitsentwicklung, Verarbeitbarkeit oder Transport- und Pumpverhalten der Zementsuspension zu erzielen. Bei diesen so genannten Zumahlstoffen handelt es sich um die latent-hydraulische Hochofenschlacke (Hüttensand), künstliche und natürliche Puzzolane und nicht reaktionsfähige Gesteinsmehle. Bei der Hochofenschlacke handelt es sich um eine Kalk-Tonerde-Silikatschmelze, die bei der Roheisenerzeugung im Hochofen anfällt. Sie kann, fein gemahlen, dem Zement zugesetzt werden und hat die Eigenschaft, durch eine langsamere Reaktionszeit die Hydratationswärmefreisetzung zu verringern, was gerade bei massiven Bauteilen notwendig ist, um thermische Spannungen und dadurch verursachte Rissbildung zu vermeiden. Gleichzeitig muss der so hergestellte Beton länger nachbehandelt werden, um einen möglichst hohen Hydratationsgrad zu erhalten, der Voraussetzung für die gewünschte Festigkeit ist. Ein hoher Anteil an glasigen Komponenten im Hüttensand erhöht seine Reaktivität im Zement. Die amorphen Glasphasen reagieren in dem alkalischen Milieu des

Zementsteins. Die Reaktion startet allerdings nicht sofort mit dem Anmischen, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt, wenn sich durch die Zementhydratation genug Portlandit gebildet hat, um eine große Alkalität im Zementstein entstehen zu lassen. Die entstehenden Reaktionsprodukte unterscheiden sich im Wesentlichen nicht von den Endprodukten der reinen Klinkerphasen, lediglich das CaO/SiO_2 Verhältnis ist unterschiedlich. Bei der Hydratation von Portlandzement entstehen CSH-Phasen mit einem CaO/SiO_2 -Verhältnis von $>1,5$, bei der Hydratation von Hochofenzementen CSH-Phasen mit einem CaO/SiO_2 Verhältnis von $<1,5$ [187, 361, 206, 315].

Gegenüber den basischen Hüttensanden zeigen die sauren Puzzolane keine direkte hydraulische Eigenschaft. Ihr hoher Gehalt an reaktionsfähiger Kieselsäure ermöglicht es ihnen, mit dem bei der Hydratation der Klinkerphasen freigesetzten Calciumhydroxid, das zum geringeren Teil in der Porenlösung gelöst ist, zu reagieren und auf diesem Weg Calciumsilicathydratphasen zu bilden. Da für die Puzzolane nach Bildung von Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) erst die Voraussetzung für die Reaktion vorliegt, verringern sie ebenso wie die Hüttensande die Hydratationsgeschwindigkeit und somit die Wärmefreisetzungsrate der Hydratation. Inerte Stoffe können ebenfalls als Zumahlstoffe verwendet werden. In der Regel handelt es sich dabei um Quarz oder Kalkstein. Diese Gesteine nehmen nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil an der Zementreaktion teil, erfüllen jedoch eine andere wichtige Funktion. Sie füllen die Zwischenräume im Zementgefüge, die bei der Hydratationsreaktion entstehen. Quarz und Kalkstein werden bereits als feingemahltes Gesteinsmehl zugeführt und verändern so die Korngrößenverteilung der gesamten Zementmischung. Dadurch ist gewährleistet, dass die inerten Zumahlstoffe die Korngrößenverteilung aufweisen, damit sie idealerweise in die Zwischenräume passen. Aus diesen Möglichkeiten der Mischung von Zementklinkern und Zumahlstoffen werden verschiedene Zementarten zusammengestellt, deren Zusammensetzung genormt ist [187, 361, 144, 186, 59, 83, 349, 380, 88, 94, 232, 381, 392, 255, 13, 206, 288, 315].

2.1.2.7 Hydratation

Die Verläufe der Hydratationsreaktionen sind stark von der mineralogischen Struktur der Zementbestandteile abhängig. Daher ist es wichtig, diese Strukturen allgemein im Folgenden näher zu beschreiben.

Hauptklinkerphasen:

Bei der Hydratation von Portlandzement handelt es sich um eine Reaktion der Klinkerphasen im Zement mit dem zugeführten Anmachwasser unter Ausbildung von Hydraten unterschiedlicher Zusammensetzung. Aus den beiden Hauptklinkerphasen Alit und Belit entstehen ein Calciumsilikathydrat, das auch als C-S-H Gel bezeichnet wird, sowie Calciumhydroxid. Das Anmachwasser wird bei diesen Reaktionen verbraucht, indem es zur Bildung von neuen Phasen, nämlich Calciumsilikathydrate und Portlandit verwendet oder in neue Phasen eingebaut wird. Eine hydraulische Verfestigung im Zementstein durch eine Hydratationsreaktion findet statt, wenn als Produkt der Reaktion eine Phase entsteht, in die das Wasser chemisch eingebaut wird (CSH-Phasen). Durch deren nadelige Struktur kommt es bei einer Vernetzung dieser Nadeln durch ihr Wachstum während der voranschreitenden Hydratation zu einer Verfestigung des Zementsteins. Eine vollständige Hydratation, das heißt eine chemische Umwandlung aller reaktionsfähigen Klinkerphasen, wird praktisch nicht erreicht; in Laborversuchen sind solche Präparationen allerdings durchzuführen. Die Reaktion läuft basisch ab, da OH⁻-Ionen abgespalten werden. Die Zusammensetzung der Endprodukte variiert je nach CaO/SiO₂ – Verhältnis, also nach der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, vom Wasser/Zement – Verhältnis, der Temperatur, der Luftfeuchte, dem Druck und den Umgebungsbedingungen während der Hydratation [361, 362, 373, 285, 286]. Vereinfachte Beispielreaktion:



Tricalciumsilicat + Wasser → C-S-H – Phase + Calciumhydroxid

Die entstehenden Produkte sind meist wasserunlöslich. Das erste entstehende Zwischenprodukt der Hydratationsreaktion ist das Gemisch aus Zement und Wasser und wird als Zementleim bezeichnet. Das Endprodukt der Hydratation von reinem Portlandzement ist der Zementstein [361, 80, 125, 146, 162, 168, 182, 191, 194, 207, 208, 209, 210, 226, 295, 325, 326, 327, 351, 412, 413, 416].

Im Allgemeinen lassen sich für die Hydratation der beiden Hauptklinkerphasen folgende Reaktionsformeln aufstellen:

Tricalciumsilicat:



Dicalciumsilicat:



Die Menge an Calciumhydroxid, die bei der Reaktion entsteht, ist nicht vernachlässigbar. Sie und andere Alkalien wie Na_2O und K_2O sind für das basische Milieu des Zementsteines verantwortlich. Die Minerale, vor allem als Hauptmineral der Portlandit, stehen im Gleichgewicht zur wässrigen Porenlösung im Zementstein, die je nach Konzentration von NaOH und KOH im pH-Bereich zwischen 13 und 13,8 liegt. Sie werden ständig in die Porenlösung nachgeliefert, bis sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Die hohe Konzentration von Portlandit bildet die Basis für die Alkalität der Porenlösung, die bei einem pH-Wert von 12,5 liegt. Die in geringen Mengen jedoch immer vorhandenen Alkalien Na_2O und K_2O stellen den endgültigen pH-Wert der Porenlösung in einem Zementstein ein. Je höher der Anteil an Na_2O , desto höher der pH-Wert der Porenlösung.

Dieser hohe pH-Wert der Porenlösung wird in der Praxis ausgenutzt. Bei Verwendung von stahlbewehrtem Beton, der sich durch eine deutlich höhere Festigkeit und Belastbarkeit als der reine Zementstein auszeichnet, bildet die alkalische Porenlösung eine Passivierungsschicht um den Stahl. Die dabei an der Oberfläche der Bewehrung entstehende dünne Eisenoxidschicht ist dafür verantwortlich, dass der Bewehrungsstahl nicht korrodiert. [15, 90, 180, 247, 372].

Die hydraulische Aktivität und somit auch die Reaktionsfähigkeit der Calciumsilikate hängt von deren Möglichkeit ab, verwachsene Hydratschichten zu bilden. Diese Aktivität nimmt dabei mit zunehmendem CaO/SiO₂ – Verhältnis zu und lässt somit folgende Reaktionsreihe mit zunehmender hydraulischer Aktivität von reinem Quarz nach Freikalk aufstellen [89, 192]:

Quarz	Wollastonit	Rankinit	Dicalciumsilicat	Tricalciumsilicat	Calciumoxid
SiO ₂	CaO*SiO ₂	3CaO*2SiO ₂	2CaO*SiO ₂	3CaO*SiO ₂	CaO

Die durchschnittliche Zusammensetzung der C-S-H – Phase wird mit 3CaO * 2SiO₂ * 4H₂O angegeben und ähnelt mineralogisch dem natürlich vorkommenden Mineral Tobermorit [364, 177]. Tobermorit (Ca₅H₂[Si₃O₉]₂ * 4H₂O) ist ein sehr seltenes Mineral und gehört mineralogisch zur Wollastonit-Gruppe. Die Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt. In der Literatur wird über vergleichbare Strukturen diskutiert, die Ähnlichkeiten zu dem Mineral Jennit aufweisen. Verschiedene Untersuchungen sollen hier den Einfluss auf die Struktur von C-S-H Gel beleuchten, werden allerdings kontrovers diskutiert [364, 67, 66, 238, 268, 387]. Ein Vergleich der mineralogischen Eigenschaften von Tobermorit und Jennit wird in der Literatur angestellt [387, 219, 140, 221, 220, 383, 39, 145].

Die Typlokalität von Tobermorit liegt auf der schottischen Insel Mull, nahe der namensgebenden Stadt Tobermory. Bei dem Mineral handelt es sich um eine Sekundärbildung, die durch hydrothermale Überprägungen einer magmatischen Intrusion in Kalkgestein entstehen kann. Heute findet man Tobermorit nur noch an wenigen Orten, meist in der Nähe von aktiven Vulkanen (Japan) als Mineralausblühungen auf Basalt oder in aktiven hydrothermalen Bereichen ehemaliger Vulkane (Ural) als Gangminerale [364, 302].

Eine der ersten Untersuchungen zur strukturellen Aufklärung von Tobermorit stammt von Megaw und Kelsey 1954 [219]. Die Kristallstruktur des charakterisierten Tobermorits (Ca₅Si₆O₂₂H₁₀), der bereits von H.F.W. Taylor beschrieben wurde, wird dabei als fast orthorhombisch bezeichnet, mit den Achsen a = 11,3 Å; b = 7,33 Å;

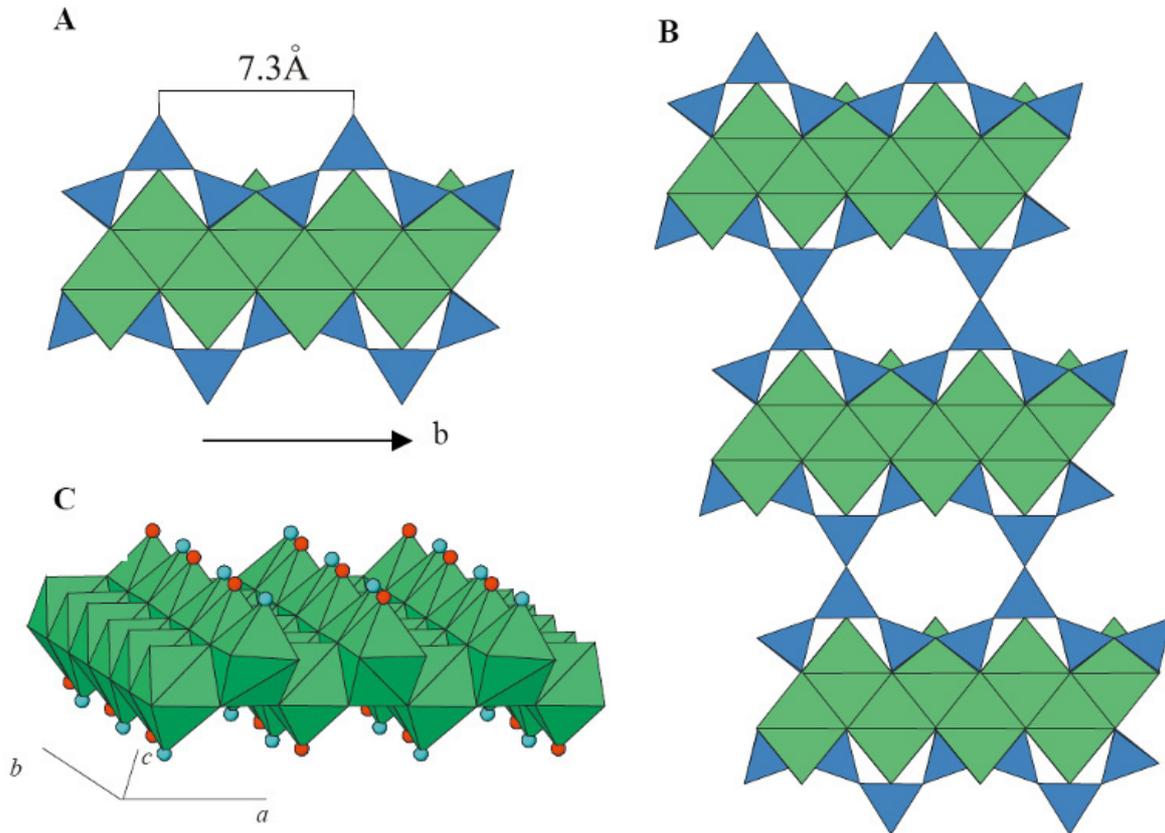


Abbildung 4: Strukturelle Elemente von Tobermorit. A: Komplex aus Ca-Schicht (grüne Polyeder) und Dreiereinfachketten vom Wollastonit-Typ. B: Verbindung mehrerer Komplexe mit Ausbildung von Zeolithräumen. C: Ca-Polyeder-Schicht mit unterschiedlicher Besetzung der pyramidalen Position (rote und blaue Kugeln, z.B. OH, H₂O, O²⁻) [112].

$c = 22,6 \text{ \AA}$. Die genaue Kristallstruktur konnte bei diesen Untersuchungen nicht dargestellt werden, allerdings war bereits bekannt, dass ein Teil des Wasserstoffes an Si-O Bindungen von zwei Doppelschichten an SiO₄ Tetraedern unter Bildung von Si-OH Gruppen beteiligt ist. Die genaue Position von OH-Gruppen und H₂O im Kristallgitter konnte nicht bestimmt werden. Durch verbesserte Herstellungsverfahren von kristallinen CSH-Phasen und neuer analytischer Methoden konnte in den letzten Jahren die Strukturaufklärung von Tobermorit und dem ihm verwandten Mineral Jennit vorangetrieben werden. Cong und Kirkpatrick verglichen 1,4-nm Tobermorit ($\text{Ca}_5(\text{Si}_{6-x}\text{O}_{18-2x}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) und Jennit ($\text{Ca}_9(\text{Si}_{6-x}\text{O}_{18-2x})(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [67, 66, 383].

Es wurde bisher von einer recht ähnlichen Kristallstruktur der beiden Minerale ausgegangen. Es stellte sich bei den Untersuchungen von Cong und Kirkpatrick heraus, dass der Tobermorit aus zwei Doppelreihen von SiO₄ Tetraedern besteht, die von pseudo-hexagonalen Ca-O Zwischenschichten mit $a = 5,3 \text{ \AA}$ und $b = 3,6 \text{ \AA}$ getrennt werden. Die untersuchte Jennit-Struktur mit einem CaO/SiO₂-Verhältnis von

1,5 unterscheidet sich deutlich vom 1,4-nm Tobermorit. Für Jennit scheint es mindestens drei unterschiedliche Polytypen zu geben. Der Aufbau variiert modular in einem Bereich von 20-40 Å für die SiO₄-Tetraederkette. In der ersten Zwischenschicht treten die CaO-Ringe auf und in der zweiten Zwischenschicht die mit OH-Gruppen gefüllten CaO-Ringe. Die SiO₄-Tetraederketten sind gegeneinander verschoben, was zu einer Verkippung der Kristallstruktur führt, so dass sich einigen OH-Gruppen aus den Zwischenschichten eine Bindungsmöglichkeit bietet. Daneben zeigt sich, dass der Jennit, ähnlich wie der Tobermorit, nichtbindende Sauerstoffstrukturen innerhalb der Kristallstruktur aufweist, die zu einer sekundären Hydratation und OH-Gruppenbildung führen kann. Der Einfluss des CaO/SiO₂-Verhältnisses auf die lokale Kristallstruktur von Tobermorit ist deutlich größer als bei Jennit und lässt sich vermutlich auf den modularen Kristallaufbau und die Verkippungen in der Jennitstruktur zurückführen.

Die Komplexität der Kristallstrukturen von Tobermorit und Jennit wird bei den Untersuchungen von Merlino et al. [221, 220, 39] deutlich. Neben den bereits beschriebenen Einflüssen auf die Kristallstruktur der beiden Minerale, konnten in den Untersuchungen weitere strukturelle Aspekte aufgeklärt und Einflüsse identifiziert werden. Verglichen wurden der natürlich vorkommende Clinotobermorit mit künstlich hergestellten 9 Å – und 11 Å – Tobermoriten. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrem Wassergehalt, der den Abstand der Zwischenschichten in den SiO₄-Tetraederschichten bestimmt. Die jeweiligen Gitterparameter sind durch das CaO/SiO₂-Verhältnis bestimmt, werden allerdings in den Untersuchungen von Merlino et al. nicht näher begründet. Vielmehr spielte die Ausbildung von SiO₄-Tetraederdoppelschichten eine große Rolle. Diese wollastonitähnliche Struktur behindert das Schrumpfverhalten des Kristalls durch Wasserabgabe. Somit konnte auch für Tobermorit die Existenz von polytypen Kristallstrukturen aufgezeigt werden.

Es liegen triklin und monokline polytype Kristalle vor, die zum Teil zeolithähnliche Calcium-Zwischenschichtstrukturen aufweisen können (Abbildung 6), in denen Wasser einlagerbar ist. Diese größeren Hohlräume in den Zwischenschichten entstehen durch Verschiebung oder Verkippung der SiO₄-Tetraederschichten in Abhängigkeit vom CaO/SiO₂-Verhältnis und dem Verhältnis von Si/Al, dem in dieser Arbeit erstmals Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Der Aufbau der unterschiedlichen

wahren Polytypen von Jennit und Tobermorit wird als „order-disorder“ (OD) Charakter bezeichnet und steht der Realstruktur der Minerale gegenüber.

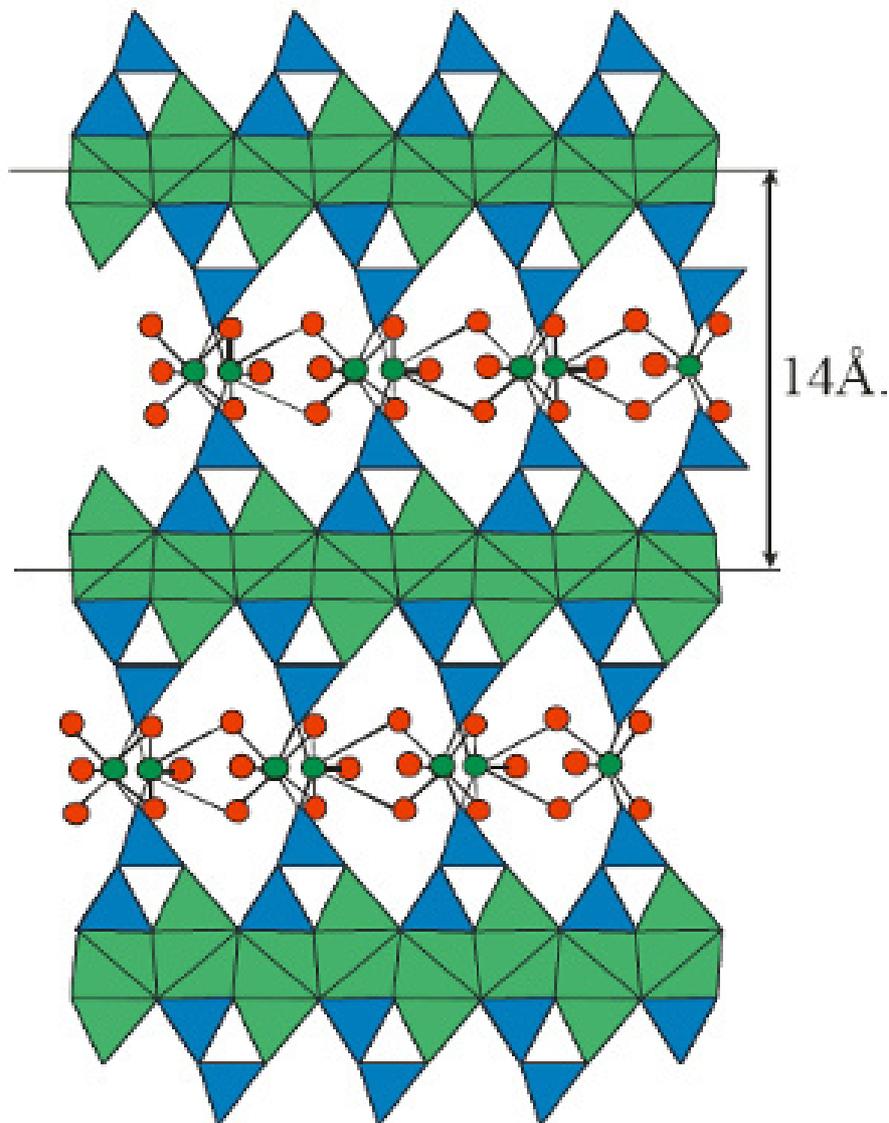


Abbildung 6: Struktur von 14Å Tobermorit entlang [010] mit wechselgelagerten Schichten und Zwischenschichten aus Ca (grüne Kugeln) und H₂O (rote Kugeln) [112, 221].

Nonat et al. fassen in ihren Arbeiten [268, 238, 115, 116, 114] zusammen, dass es sehr viele Einflussfaktoren auf die Kristallstruktur von Jennit, Tobermorit und allgemein kristallinen CSH-Phasen gibt. Die wichtigste Einflussgröße stellt wohl das CaO/SiO₂-Verhältnis dar. Dessen Einfluss lässt sich auch experimentell am einfachsten nachvollziehen. Neuere und leistungsfähigere Analyseverfahren zeigen jedoch auch, dass die Kristallstrukturen der CSH-Phasen komplizierter sind, Polytypen auftreten und es weitere Faktoren wie beispielsweise Zeolithstrukturen oder das Si/Al-Verhältnis gibt, die den Mineralaufbau beeinflussen. Ihre Gewichtung

wiederum ist bei den einzelnen CSH-Phasen unterschiedlich stark ausgeprägt und trägt somit zu der Komplexität der Strukturbetrachtung bei. Moderne Computersimulationen ermöglichen das Verhalten der Kristallstruktur und somit ihre Reaktivität besser vorherzusagen [63]. Besonderes Augenmerk wird dem Wasser innerhalb der Kristallstruktur in den Zwischenschichten und den Wasserstoffbindungen entgegengebracht. Es ist bereits dargestellt worden, dass durch Verschiebungen und Kippungen im Kristall reaktive OH-Gruppen an den Rand der Elementarzelle gebracht werden können, die für die Grenzflächenreaktionen notwendig sind. Bisher können jedoch diese Modellrechnungen experimentell nicht exakt verifiziert werden, bzw. zeigen deutliche Unterschiede in den Ergebnissen. Somit ist wohl in der Zukunft mit weiteren Darstellungen der Kristallstrukturen von CSH-Phasen zu rechnen.

Zu Beginn der Hydratation bildet sich eine wenige Nanometer dicke Schicht aus CSH-Gel auf der Oberfläche der Klinkerphasen Dicalciumsilicat und Tricalciumsilicat aus. Diese Schicht behindert in den ersten Minuten der Hydratation den Stofftransport zwischen der Klinkerphase und dem Anmachwasser und unterbindet oder verlangsamt so die weitere Reaktion. Nach rund einer halben Stunde Reaktionszeit beginnen sich die beiden Klinkerphasen langsam aufzulösen, wobei die C-S-H-Schicht stabil bleibt. Ionen gehen dabei kontinuierlich in Lösung und erhöhen damit auch den pH-Wert der Porenlösung. Rund eine Stunde nach Beginn der Hydratationsreaktion wird die C-S-H-Schicht aufgebrochen und bildet voluminösere Schichten, die über einzelne Klinkerphasen hinweg gebildet werden und diese so verbinden. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung von Calciumhydroxid (Portlandit)-Kristallen und in einem weiteren Reaktionsschritt zur Umwandlung des CSH-Gels zu nadeligen Formen, die sich stark vernetzen und so maßgeblich für die Festigkeitsentwicklung des Zementsteines verantwortlich sind. Die Zusammensetzung der entstehenden C-S-H-Phasen hängt vom Mischungsverhältnis zwischen Wasser und Zement (w/z-Wert) zu Beginn der Hydratation, der Zusammensetzung des Zementes, seiner chemischen Eigenschaften und seinem Reaktionsverhalten während der Hydratation ab.

Da das Verständnis und die analytische Charakterisierung der frühen Zementhydratation trotz langjähriger Forschung lückenhaft ist, die Entwicklung und

Anforderungen an spezielle Werkstoffe schnell voranschreitet, muss die Beschreibung der chemischen und physikalischen Abläufe auf eine neue Art dargestellt werden. Dazu kommen seit wenigen Jahren Computerprogramme wie Hymostruct, CEMHYD3D und μ ic zum Einsatz. Mit ihrer Hilfe lassen sich Vorhersagen über das Reaktionsverhalten und die Ausbildung des Porensystems bei der Zementhydratation machen. Durch Verwendung spezifischer Eingangsparameter der Ausgangsstoffe lässt sich so ein realitätsnahes Bild der Hydratation nachstellen. Je detaillierter die Eingangsdaten sind, umso besser stimmt das Ergebnis der Modellbildung mit realen Proben und ihrer klassischen Analyse überein. Daher ist es wichtig, die chemischen und physikalischen Randbedingungen bestmöglich zu analysieren, um sie für nachfolgende Simulationen einsetzen zu können [376, 61, 29].

Aluminatphase:

Wie bereits erwähnt, besitzt die Aluminatphase die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der Hydratation unter Ausschluss von Sulfat als Erstarrungsregler kommt es zur sofortigen Ausbildung von plättchenförmigem Calciumaluminathydrat. Die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen den Verlauf der Umsetzung von Aluminat und Wasser zum stabilen Aluminathydrat.



Aluminat + Wasser \rightarrow Aluminathydrat (metastabil) + Aluminathydrat (metastabil)



Aluminathydrat (metastabil) + Aluminathydrat (metastabil) \rightarrow Aluminathydrat (stabil)

Dieses führt zur sofortigen Erstarrung („flash setting“), wodurch das Material nicht mehr zu verarbeiten ist. Da im Herstellungsprozess geringe Mengen an Sulfat in Form von Gips zugeführt werden, laufen in einem Zement andere Reaktionen ab. Auf der Oberfläche der Calciumaluminatklinker bildet sich eine dichte Schicht aus Ettringit aus, die den Transport von H_2O und SO_4^{2-} behindert, so dass die Hydratationsreaktion nur noch diffusionskontrolliert ablaufen kann. Sinkt das Angebot an Sulfat in der Reaktionslösung unter einen bestimmten Wert, der abhängig von der

Lösungszusammensetzung ist, beginnt sich der Ettringit in Monosulfat umzuwandeln und das Aluminat reagiert weiter zum stabilen Aluminathydrat. Die Reaktion der Klinkerkomponente ist noch nicht vollständig geklärt, ebenso wie die Aluminatreaktion [361, 145, 190, 123]. Es bestehen mehrere mögliche Reaktionswege, wobei als Endprodukt in Abhängigkeit des Sulfatangebotes ein Calciumaluminathydrat entsteht. Ihre Zusammensetzung variiert ebenso stark wie die möglichen Zwischenprodukte der Reaktion, Eisenettringit, Aluminatferritmonosulfat und verschiedene Hydroxide. Trotz ihres geringen Anteils am Zement erfüllen die Aluminat- und die Ferritphase wichtige Funktionen, besonders für die Dauerhaftigkeit des Baustoffes. Aluminat im Zement erhöht die Frühfestigkeit des Zementsteins, verringert die 28-Tage Festigkeit und senkt die Spätfestigkeit. [182, 9, 3, 166, 165, 167, 235, 211, 300].

Das Langzeitverhalten der bei der Hydratation gebildeten Phasen weist unterschiedliche Reaktivitäten in Bezug auf ihre Stabilität auf. Die C-S-H-Phasen sind das stabilste Endprodukt. Portlandit reagiert mit dem CO_2 der Luft unter Bildung von Wasser und Calciumcarbonat. Diese Carbonatisierungsreaktion trifft den gesamten Porenraum des Zementsteins und kann zu Bauschäden führen, die durch die Absenkung des pH-Wertes und durch Abplatzungen durch die Volumenvergrößerung der entstehenden Calcitkristalle hervorgerufen werden. Ist der Portlandit im Zementstein vollständig carbonatisiert, beginnen auch die C-S-H-Phasen mit dem CO_2 zu reagieren und bauen sich ab, so dass dann keine Festigkeit des Zementsteines mehr zu erwarten ist. Dieser Schadensmechanismus ist allerdings von sehr untergeordneter Bedeutung, da dieser Prozess sehr langsam abläuft.

Neben den Hydratationsprodukten der einzelnen Klinkerphasen spielen für die Hydratation des Portlandzementes bestimmte Einflussfaktoren eine wichtige Rolle. Durch die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Klinkerphasen ist die Reaktionsgeschwindigkeit des gesamten Portlandzementes unbestimmt und hängt mit der Menge der einzelnen Klinkerphasen zusammen. In der ersten Phase reagiert das Aluminat, danach das Tricalciumsilicat, dann Ferrit und zuletzt das Dicalciumsilicat. Da die Hydratationsreaktionen exotherm ablaufen, kann die Hydratationszeit über die zeitabhängige Wärmeentwicklung qualitativ dargestellt werden (Abbildung 7) [250]. Der bei der Hydratation auftretende Temperaturanstieg

durch die chemischen Reaktionen hat ebenfalls einen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. Eine Wärmebehandlung durch Erwärmen des Anmachwassers beschleunigt das Erreichen der Normdruckfestigkeit. Da für die Hydratationsreaktionen Wasser benötigt wird, spielt das Verhältnis von Wasser zu Zement (w/z-Wert) eine entscheidende Rolle. Steht zu wenig Wasser zur Verfügung, kommt es zu einer unvollständigen Hydratation des eingesetzten Zementklinkers und die Verarbeitbarkeit des Zementleimes sinkt durch die geringere Viskosität. Ist das Angebot an Wasser zu groß, steigt die Porosität im Zementsteingefüge und macht ihn dadurch zugänglicher für Schadstoffe [361, 207, 208, 209, 210, 326].

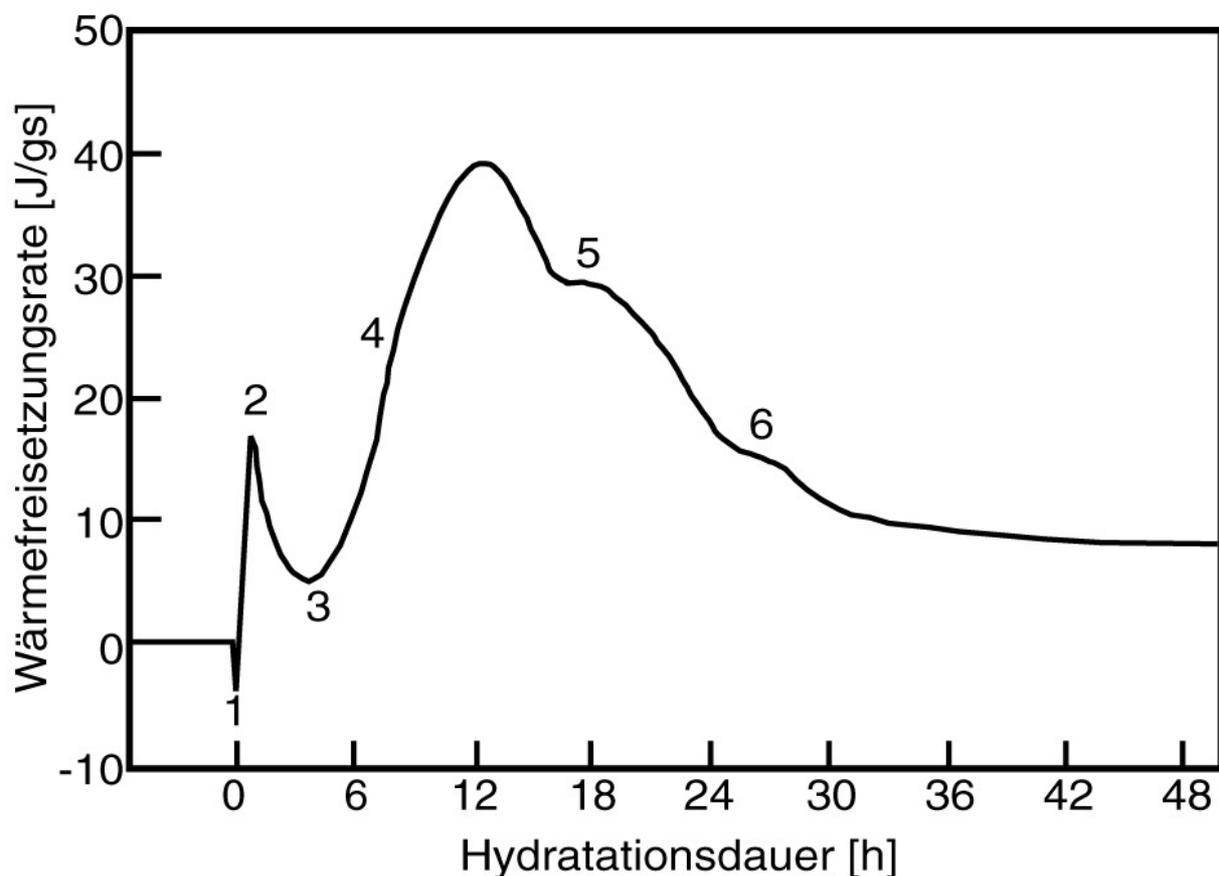


Abbildung 7: Zeitabhängige Wärmeentwicklung während der Hydratation [250]

2.1.2.8 Chemie der Oberfläche

Das Reaktionsverhalten der Hydratationsprodukte hängt neben ihrer bereits beschriebenen mineralogischen Struktur im Besonderen auch von ihrer Oberflächenchemie ab. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass sich reaktive

Gruppen an der Mineraloberfläche ausbilden und die Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Kristall und wässriger Umgebung maßgeblich beeinflussen. In den unterschiedlichen Hydratationsprodukten stellen sich aufgrund der vorher beschriebenen chemischen Reaktionen, verschiedene Atomverhältnisse zwischen den hierbei wichtigsten chemischen Elementen Calcium, Silizium, Aluminium und Eisen ein, die sich auch an ihren reaktiven Kristalloberflächen widerspiegeln. Das Kristallgitter gibt die Position der Atome vor. Die Belegung dieser Atompositionen durch unterschiedliche Elemente ist durch deren Atomgröße bestimmt, so dass bei gleichem Kristallgitter durchaus unterschiedliche Elementverhältnisse vorkommen können. Dadurch kann es bei bestimmten Atomverhältnissen zwischen den eingebauten Elementen zusätzlich zu den reaktiven Gruppen zu Fehlstellen, Versetzungen und anderen Kristalldefekten kommen, die sich ebenfalls auf die Oberflächenreaktionen auswirken [221, 220, 39].

Die wichtigste reaktive Gruppe an den Mineraloberflächen stellt die Si-OH-Gruppe dar. Aufgrund der Mineralstruktur und unabhängig von den Atomverhältnissen sitzen die Si-Atome direkt an der Oberfläche und bilden die Grenzfläche zur wässrigen Umgebung (2.1.2.7). Diese, durch die Hydratationsreaktion stark alkalische Porenlösung, führt zur Anlagerung von OH-Gruppen an die Si-Atome der CSH-Phasen und somit zur Bildung der Si-OH-Gruppe. Die reaktive Gruppe ist maßgeblich für die Reaktionsfähigkeit der Mineraloberflächen verantwortlich und spielt eine entscheidende Rolle für alle weiteren chemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen wässriger Porenlösung und mineralischem Hydratationsprodukt. Neben der Si-OH-Gruppe ist auch die Ausbildung einer OH-Gruppe an ein Aluminiumatom möglich. In der Regel stellt Aluminium eine eher untergeordnete Rolle bei der reaktiven Gruppe dar, kann aber je nach Ionengehalt und Ionenkonzentration in der Porenlösung eine wichtige Rolle bei den Oberflächenreaktionen einnehmen. Vor allem in Anwesenheit von Chloridionen in der Porenlösung kommt der Reaktionsfähigkeit der Aluminiumphasen eine besondere Bedeutung zu, welche hier aber nicht näher beleuchtet wird [21].

Die OH-Gruppen der Mineraloberflächen deprotonieren stetig mit zunehmendem pH-Wert der Porenlösung, bis sich die Oberfläche in einem chemischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden Porenlösung befindet. Die Oberfläche der

Hydratationsprodukte wird somit zunehmend negativ geladen. Die Oberflächenladung der mineralischen Struktur wird durch Ladungsumverteilung an der Grenzfläche zur Porenlösung von dieser ausgeglichen und bildet eine elektrische Doppelschicht aus. Die erste Schicht im direkten Kontakt mit der Mineraloberfläche ist nahezu reaktionsträge und unbeweglich. Ihre Dicke wird durch die Adsorption von Ionen aus der Porenlösung bestimmt. Die zweite Schicht ist dagegen beweglich und enthält eine geringere Konzentration an den Ionen, die die erste Schicht ausbilden. Diese Schicht wird auch diffuse Schicht genannt. Das Potenzial zwischen den Schichten wird Zetapotential genannt und ist analytisch bestimmbar. Bei der Hydratation von Zementklinkerphasen entsteht neben den CSH-Phasen auch Portlandit, welcher in der Porenlösung gelöst wird und dort die Ionenkonzentration bestimmt. Dadurch erfolgt die Absättigung der Oberflächenladung durch die Ca-Ionen, die sich in der Doppelschicht an die Oberfläche adsorptiv anbinden. In der Porenlösung ebenfalls vorliegende Wassermoleküle können durch ihre Dipoleigenschaften ebenfalls zum Ladungsausgleich über Wasserstoffbrückenbindungen an der Oberfläche der Hydratphasen anbinden. Dabei ist auch die Ausbildung von mehreren Wassermolekülschichten möglich. Da das Zetapotential vom Ca/Si-Verhältnis der Mineraloberfläche und seinen Ionenanlagerungen abhängt, ist es bei Aluminatphasen deutlich höher als bei CSH-Phasen [382, 271, 355].

Nach der Ausbildung der Doppelschicht an der Kristalloberfläche und dem Ladungsausgleich zwischen der Mineralphase und der wässrigen Porenlösung über ihre Grenzflächen sind die reaktiven Gruppen an den Oberflächen inaktiv bis reaktionsträge. Sie führen lediglich Gleichgewichtsreaktionen mit der Porenlösung aus. Um diese reaktiven Gruppen an den Mineralen zu aktivieren und gezielte Oberflächenreaktionen ablaufen lassen zu können, muss über die Porenlösung in das chemische Gleichgewicht der Reaktionspartner eingegriffen werden. Bereits kleine Veränderungen in der Ionenkonzentration oder der chemischen Zusammensetzung der Porenlösung kann die OH-Gruppen zur Durchführung von zielgerichteten Oberflächenreaktionen anregen. Mit solchen zielgerichteten Reaktionen kann das Material bestimmte Eigenschaften erhalten, die zum Beispiel für dessen Dauerhaftigkeit von großer Wichtigkeit sind.

Die in dieser Arbeit untersuchte Hydrophobierung von mineralischen Stoffsystemen stellt solch eine zielgerichtete Veränderung dar, die aufgrund der Oberflächenreaktionsfähigkeit der CSH-Phasen den mineralischen Werkstoff nachträglich und dauerhaft verbessern kann. Auf die Materialoberfläche aufgetragen und über die Poren und die Porenlösung in das Material eindringend, verändert die Hydrophobierung die Porenlösung derart, dass es zu Grenzflächenreaktionen zwischen den reaktiven OH-Gruppen auf der einen und den Inhaltstoffen in der Porenlösung auf der anderen Seite kommt. Auf die Wirkweise dieser Hydrophobierungen wird im Folgenden noch näher eingegangen.

2.1.2.9 Zementgebundene Werkstoffe

Der Zementstein ist ein Reaktionsprodukt aus Wasser und Portlandzement. Er spiegelt bei optimaler Herstellung und perfekten Randbedingungen der Einflussgrößen, nämlich Zementart, Verarbeitung, Hydratationsgrad und w/z-Wert, die Festigkeit eines Zementsteins wider. Der Gefügebau des Zementsteines und die Änderungen durch die Hydratation sind bis heute noch nicht im Detail geklärt. Nach Powers [275] können die Hydratationsprodukte den ursprünglichen Raum ihrer Ausgangsprodukte, den Klinkerphasen, durch ihre geringere Größe nicht einnehmen, so dass Hohlräume entstehen. Diese so genannten Gelporen sind als Teil der Hydratationsprodukte anzusehen. Bei der Verwendung eines w/z-Wertes von 0,35 hydratisieren alle Klinkerphasen vollständig. Senkt man diesen Wert ab, bleiben nicht hydratisierte Phasen zurück, erhöht man den Wert durch die Zugabe von Wasser, werden Zwischenräume nicht vollständig von den Hydratationsprodukten eingenommen und es entstehen Kapillarporen. In dem Zementsteinsystem unterscheidet Powers auch zwischen dem chemisch gebundenen Wasser (Kristallwasser), dem adsorbierten Wasser (Gelwasser) und dem freien Wasser (Kapillarwasser), so dass der Wasserinhalt des Zementsteins verdampfbares (Kristallwasser) und nichtverdampfbares (adsorbiertes und freies Wasser) Wasser aufweist (bei Temperaturen bis knapp über 100 °C). Neuere Modelle des Zementsteinsystems von *Feldman* und *Sereda* [418] auf der einen Seite und *Wittmann* und *Setzer* [419] auf der anderen Seite unterscheiden den Wasserinhalt nicht. Ihre Ziele liegen in der chemischen und mineralogischen Strukturaufklärung

und der Beschreibung physikalischer Verhalten wie beispielsweise dem Schwinden. Sie gehen davon aus, dass bei Temperaturen von 105°C jede Form von Wasser den Zementstein verlassen kann. Das Porengefüge durch den Wasserinhalt wird nach Feldman und Sereda durch den Wasserdampfpartialdruck und die Temperatur bestimmt, der die C-S-H-Schichten mehr oder weniger aufrollt und somit Zwischenräume schafft. Bei Wittmann und Setzer besteht der Zement grundsätzlich aus trockenem C-S-H-Gel, das durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten wird. Steigt in dem System die relative Feuchte auf über 40 % an, übersteigt der Spaltdruck des Wassers die Van der Waals Kräfte und verändert so das Gefüge. Nach Pratt [420] ist etwa fünf Stunden nach Beginn der Hydratation die erste mechanische Festigkeit bestimmbar. Nach 24 Stunden sind rund 30 % des Zementes hydratisiert, so dass eine erste ausreichende mechanische Festigkeit erreicht werden kann. Die durch DIN Normen erwartete Normdruckfestigkeit wird nach 28 Tagen erreicht und geprüft. Ein Hydratationsgrad von 1 lässt sich am realen Bauwerk nur schwer erreichen. Untersuchungen an über 2000 Jahre alten römischen Betonbauwerken zeigen, dass selbst nach so langer Zeit noch ursprüngliche Klinkerphasen vorhanden sind, die hydratisieren können. Nach Garbev [112] wird besonders die Strukturaufklärung und die Umwandlung verschiedenster C-S-H-Phasen erarbeitet. Er betrachtet dabei einen weitaus größeren Temperaturbereich, um die mineralogische Struktur der bei der Hydratation entstehenden Phasen bis zu ihrer thermischen Umwandlung zu betrachten. Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen (XPS) von Black *et al.* zur Strukturaufklärung von verschiedenen kristallinen CSH-Phasen in Abhängigkeit von ihrem CaO/SiO₂-Verhältnis zeigen unterschiedliche Einflüsse auf das Bindungsverhalten der in der Kristallstruktur enthaltenen Elemente. Die Bindungsenergie von Calcium verändert sich bei unterschiedlichen CaO/SiO₂-Verhältnissen und Kristallstruktur kaum, wohingegen die Bindungsenergie von Si je nach Kristallstruktur und CaO/SiO₂-Verhältnis variiert. Ein hohes CaO/SiO₂-Verhältnis führt zu einer niedrigeren Bindungsenergie des Si im Silikattetraeder. Dieses Verhalten kann auf ein verändertes O/Si-Verhältnis in der Kristallstruktur zurückgeführt werden, was die Länge der Si-O-Bindung verändert. So sollte in zukünftigen Untersuchungen zur Strukturaufklärung und dem Reaktionsverhalten von CSH-Phasen neben dem CaO/SiO₂-Verhältnis auch das Verhältnis von O/Si betrachtet werden. Bei ihren Untersuchungen von Tobermorit stellten Black *et. al.*

weiterhin fest, dass sich die experimentell bestimmte Bindungsenergie von Calcium und Silizium von den erwarteten Werten unterschied. Dies ist auf strukturelle Variationen und intrinsische Fehlstellen in der Kristallstruktur zurückzuführen, die zu einer Veränderung der Bindungslängen im Kristallgitter führen. Hochkristalline CSH-Phasen können also lediglich als Modellsubstanz betrachtet werden, die sich in vielfacher Hinsicht von natürlichen Hydratationsprodukten in zementgebundenen Werkstoffen unterscheiden. Weitere chemische und mineralogische Untersuchungen werden auch in den nächsten Jahren notwendig sein [31, 33, 32].

2.2 Wasser

2.2.1 Anmachwasser

Wasser spielt grundsätzlich eine große Rolle im System von zementgebundenen Werkstoffen. Wie bereits bei der Hydratation und dem Zementstein dargestellt, führt das bei der Herstellung von Baustoffen zugeführte Wasser, das sogenannte Anmachwasser, zu wichtigen, zum Teil allerdings auch unerwünschten Materialeigenschaften. So muss bei der Herstellung von Zementstein und Beton nicht nur auf die Menge an zugeführtem Wasser geachtet werden, sondern auch auf dessen Qualität. Der Einfluss des w/z-Wertes auf Frischbeton-, Festbeton- und Zementsteineigenschaften ist bereits dargestellt worden. Da Wasser eines der besten Lösungsmittel ist, kann das Anmachwasser bereits Stoffe enthalten, die sich negativ auf die dauerhafte Stabilität des Baustoffes auswirken können. Betonaggressive Stoffe wie Chloride, Sulfate und Nitrate können hier bereits im Herstellungsprozess in den Baustoff eingebracht werden und zu einem frühzeitigen, kaum zu kontrollierenden Bauschaden führen. In der Praxis werden die Einflüsse des Wassers bei der Zementstein- und Betonherstellung durch Normen geregelt, so dass bei Einhaltung aller normativen Aspekte dadurch eine hohe Qualitätssicherung gewährleistet ist.

2.2.2 Chemisch-physikalisches Werkstoffverhalten

Nach der Fertigstellung eines zementgebundenen Werkstoffes verliert das Wasser keinesfalls seinen systembedingten Einfluss. Im Gegenteil, das Wasser beeinflusst das Werkstoffverhalten durch Transportprozesse, Quell- und Schrumpfprozesse und Interaktion mit mineralischen Oberflächen, was das System komplexer gestaltet. Je nach nutzungsbestimmter Herstellung ist der poröse Werkstoff wassergesättigt oder in den Randbereichen trocken. Das Porensystem ermöglicht einen Wassertransport von flüssigem und gasförmigem Wasser innerhalb des Werkstoffes durch die Kapillarkräfte. Dieses Verhalten wird auch als Kapillartransport bezeichnet. Mit der Umgebung ist der Werkstoff über die an die Oberfläche reichenden Poren verbunden und gleicht die Unterschiede der Feuchte durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser aus. Dies kann eine längere Zeit dauern und führt am Ende zur Einstellung einer so genannten Ausgleichsfeuchte.

Der Kapillartransport spielt in der Praxis eine große Rolle, da der poröse Werkstoff Wasser und darin gelöste Stoffe in das Bauwerk aufnimmt. Dabei kann es sich auch um bauschädliche Stoffe wie Chloride, Sulfate und Nitrate handeln, die bei Überschreitung von bestimmten Konzentrationen oder Eindringtiefen zu Bauschäden führen können.

Dieser Kapillartransport lässt sich aufgrund des komplexen Porengefüges und der Porenradienverteilung eines zementgebundenen Werkstoffes nur annähernd darstellen [215]. *Lunk* [215] stellt dabei beispielhaft die Einflüsse der Temperatur auf die Porenlösung, die Mikrostruktur und die Hydratation dar, die wiederum einen sehr großen Einfluss auf die Entwicklung der Porenstruktur im zementgebundenen Werkstoff aufweisen. Dabei hängt die Eindringtiefe von der Viskosität der Flüssigkeit, der Oberflächenspannung, der Kontaktzeit und der Porenradienverteilung ab und lässt sich mit Hilfe des Wurzel-t-Gesetzes beschreiben.

$$d = \sqrt{\frac{\sigma \cdot r_{\text{eff}}}{2\eta}} \cdot \sqrt{t}$$

mit:

d = Eindringtiefe [m]

σ = Oberflächenspannung [N/m]

r_{eff} = effektiver Porenradius [m]

η = Viskosität [Ns/m²]

t = Kontaktzeit [s]

Weitere Einflussfaktoren sind die Löslichkeitsprodukte der im Wasser enthaltenen Stoffe, die die Oberflächenspannung und Viskosität beeinflussen können. Aber auch Temperaturveränderungen, die die Geschwindigkeit von Reaktionen beeinflussen, Reaktionen mit der Oberfläche und physikochemische Interaktionen zwischen Wasser und dem Porengefüge üben einen Einfluss aus.

Neben den möglichen negativen Auswirkungen des Kapillartransportes kann diese physikalische Eigenschaft auch dazu genutzt werden, Oberflächenfunktionalisierungen kontrolliert in den Werkstoff einzubringen. Durch die Kombination des Transportes und gleichzeitig ablaufender chemischer Reaktionen, bezeichnet als „reaktiver Transport“, wird die Beschreibung dieses gekoppelten Prozesses noch komplexer und wird hier nicht weiter vertieft.

Die Diffusion spielt für Stofftransportprozesse im porösen Werkstoff eine sehr große Rolle. Einige bauschädliche Prozesse, wie z.B. die Carbonatisierung, laufen nach diesen Gesetzmäßigkeiten ab. Dabei dringt das CO₂ durch Diffusionsprozesse in den Porenraum ein. Es gibt inzwischen bauchemische Produkte, die den Transport von wässrigen Lösungen in den porösen Werkstoff verhindern können. So genannte Hydrophobierungsmittel gehören zur Gruppe der Oberflächenfunktionalisierungen und erzeugen nach mehreren Reaktionsschritten an der Poreninnenseite in der Randzone des zementgebundenen Werkstoffes einen hydrophoben Polymerfilm, der den physikalischen Prozess des kapillaren Saugens verhindert. Nach einer erfolgreichen Hydrophobierungsmaßnahme kann ein Feuchtetransport in die Betonrandzone lediglich diffusionsgesteuert stattfinden, da der Kapillartransport nach einer solchen Maßnahme verhindert wird.

Diffusion und kapillares Saugen müssen deutlich getrennt voneinander betrachtet werden. Durch den geringeren Energiebedarf wird zunächst die Diffusion die treibende Kraft in einem porösen System sein. Erst bei einem größeren Energieangebot im Gesamtsystem kommt es zu kapillarem Saugen.

2.3 Gesteinskörnung

Gibt man beim Anmachen eines Zementes neben dem Wasser auch Gesteinskörnung dazu, spricht man am Ende der Hydratation von einem Beton. Als Gesteinskörnung werden in der Regel Sand und Kies (hauptsächlich silikatisch) verwendet, die je nach Anwendung des Werkstoffes diesem weitere positive Eigenschaften übertragen. So erhöhen sich durch die Zugabe von Gesteinskörnung die Festigkeit und das E-Modul des Betons. Die Gesteinskörnung darf keine negativen Einflüsse auf den zementgebundenen Werkstoff ausüben und muss über die Lebensdauer des Bauwerkes konstant sein. Eine Reaktion mit dem Zementstein, der Porenlösung und weiteren Bestandteilen des Bauwerkes müssen genauso ausgeschlossen werden können, wie eine Veränderung des Hydratationsverhaltens und des pH-Wertes im Werkstoff. Beton ist in der Regel dauerhafter als reiner Zementstein. Diese Gesteinskörnung ist bei der Hydratation inert und führt alleine durch ihre Anwesenheit und die statistische Verteilung im Werkstoff zur Erhöhung der Festigkeit. Gleichzeitig reduziert sie die notwendige Menge an Zement, was zu geringeren Kosten, geringeren Umweltbelastungen (CO₂) und auch einer geringeren Wärmeentwicklung bei der Hydratation im Bauteil führt. Der Zementstein bildet im Betongefüge die Matrix, die die Gesteinskörnung miteinander verbindet. Die Größe der Gesteinskörnung wird durch die Maße des Bauteils, die Verwendung und die Zusammensetzung bestimmt und durch die sogenannte Sieblinie beschrieben. Durch eine Optimierung der mineralogischen Zusammensetzung und Größe der Gesteinskörnung können Betone deutlich höhere Festigkeiten erreichen. Das für den Zementstein wichtige Porengefüge wird durch die Gesteinskörnung nicht verändert. Es kann allerdings zu einer veränderten Zusammensetzung der Porenradien führen. Die Grenzfläche zwischen der zementösen Matrix und der Gesteinskörnung ist die Schwachzone in dem Verbundwerkstoff Beton. Daneben verändert die Zugabe der Gesteinskörnung das Zetapotential im Werkstoff, da in der Regel die Anteile von

SiO₂ in der Gesteinkörnung überwiegen. Durch den höheren Anteil an SiO₂ im Werkstoff verschiebt sich das Ca/Si-Verhältnis. Das Zetapotential wird dadurch maßgeblich beeinflusst, der SiO₂-Gehalt wird kleiner. Somit hat die Zugabe einer Gesteinkörnung eine Veränderung der Oberflächenchemie der mineralischen Strukturen im Werkstoff zur Folge [157, 34].

2.4 Beton

Der Beton stellt einen Kompositwerkstoff dar, der im Allgemeinen aus Zement, Wasser und einer Gesteinkörnung besteht. Nach der Hydratation von Zement liegt der Zementstein als Matrix vor, in dem die Gesteinkörnung homogen verteilt ist. Die Gesteinkörnung macht dabei ca. 70 Vol.-%, die Matrix ca. 30 Vol.-% des Betons aus, kann jedoch in Einzelfällen auch variieren.

Für das Reaktionsverhalten der in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme ist vor allem das Gefüge des Betonrandes entscheidend. Der w/z-Wert des Betons und die Gesteinkörnung bestimmen das Porengefüge, das sich in der Betonrandzone deutlich von anderen Betonbereichen unterscheidet. Die Betonrandzone, die die ersten 0 bis 2 mm des Werkstoffes ausmacht, zeichnet sich durch ein sehr offenes Porensystem aus, das nach der Hydratation schnell austrocknen kann. In der sich an die Betonrandzone anschließenden Übergangzone gleicht sich das Porensystem dem statistischen Mittel der Porenradienverteilung im gesamten Beton an, kann jedoch auch zum Teil ausgetrocknet sein. Diese trockene Randzone mit dem offenen Porensystem erleichtert den Zugang von wässrigen Lösungen durch kapillares Saugen und stellt den Bereich des Betons dar, der durch eine Oberflächenfunktionalisierung geschützt werden muss.

2.5 Chemie der Silane

Die oberflächenfunktionalisierenden Silane stellen eine wichtige Gruppe von siliziumorganischen Stoffsystemen dar, die einen mineralischen Werkstoff nachhaltig gegen das Eindringen von Schadsubstanzen über die wässrige Phase schützen

können. Im Rahmen dieser Dissertation wurden solche Hydrophobierungsmittel als Reaktionspartner von mineralischen CSH-Phasen auf ihre Dauerhaftigkeit und Stabilitätskriterien hin untersucht. Die Anwendung der Silane im Bauwesen erfolgte über die letzten Jahre meist empirisch, so dass es in der Literatur kaum systematische Untersuchungen über ihr Reaktionsverhalten gibt. Besonders die Charakterisierung ihres Verhaltens in hochalkalischen Porenlösungen eines Zementsteins ist ein wesentlicher Teil dieser Arbeit und wird im Folgenden näher beschrieben.

2.5.1 Historie

Die Silan- oder auch Silikonchemie umfasst einen sehr großen und vielfältigen Teil der Chemie. Es handelt sich dabei um so genannte siliziumorganische Verbindungen, die seit der Entdeckung der „Müller-Rochow-Synthese“ im Jahr 1940, aus Quarz (SiO_2) und Kohlenstoff (C) mit Chlormethan unter Cu-Katalyse hergestellt werden können. In einem elektrothermischen Umsetzungsprozess von Quarz mit Kohle entsteht elementares Silizium. Dieses wird mit Methylchlorid umgesetzt und bildet Methylchlorsilane, die in der Regel den Grundstoff für alle, auch im präventiven Oberflächenschutz eingesetzte siliziumorganische Verbindungen darstellen. [128, 131].

Als erste siliziumorganische Verbindungen wurden die Silikonate im Bautenschutz eingesetzt. Nach militärischen Forschungen im 2. Weltkrieg für den Flugzeugbau und die Elektrotechnik [30, 270, 269], kamen Anfang der 1950er Jahre die ersten Methylsilikonate als Bautenschutzmittel zum Einsatz. Die stark alkalische Lösung der Methylkieselsäure wurde mit Wasser verdünnt auf den zu schützenden Untergrund aufgetragen. Durch chemische Reaktionen mit dem Kohlendioxid der Luft kam es zur Ausbildung eines wasserabweisenden Methylsilikonharzes sowie Carbonat als Nebenprodukt. Dieses Silikonharz hatte allerdings keine dauerhafte Anbindung auf alkalischen Oberflächen, wie sie bei zementgebundenen Werkstoffen üblich ist und war außerdem schwer zu dosieren. Dies führte zu einer mangelhaften Beständigkeit des Schutzsystems, so dass es zu farblichen Oberflächenveränderung kam, die nicht erwünscht und unansehnlich waren. Die Forschung in dieser Zeit zeigt, dass längere

Alkylgruppen am Siliconharzfilm die Anbindung an alkalische Oberflächen verbessert.

So kam es ab dem Ende der 1950er Jahre zu einer Entwicklung von Silikonharzen für den Oberflächenschutz. Diese Silikonharze sind in organischen Lösungsmitteln löslich und wurden als Lösung eingesetzt. Das organische Lösungsmittel verdunstete und hinterließ einen hydrophoben Silikonharzfilm. Innerhalb kürzester Zeit ließ sich so ein Oberflächenschutz ausführen. Allerdings zeigte sich auch bei diesem System ein Schwachpunkt. Durch die Molekülstruktur des Silikonharzes kam es bei dichten Baustoffen zu relativ geringen Eindringtiefen, was die Dauerhaftigkeit der Schutzwirkung deutlich herabsetzte. Im Bereich von Silikonharzfarben finden heute noch die Silikonharze in wässrigen Emulsionen als Co-Bindemittel einen großen Anwendungsbereich.

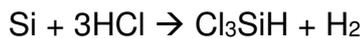
Aus diesen ersten Erfahrungen heraus kam es zu Beginn der 1970er Jahre zur Entwicklung von Bautenschutzmitteln auf Basis von Alkylsilanen. Diese monomeren Silane besitzen eine geringe Molekülgröße und im Gegensatz dazu eine recht große Alkylgruppe, die die hydrophobe Wirkung an alkalischen Oberflächen gewährleistet. Die Struktur des Silan-Moleküls hat auf die Dauerhaftigkeit des Oberflächenschutzes keinen Einfluss. Diese Silane werden als Konzentrat oder verdünnt auf die zu schützende Oberfläche aufgetragen und werden durch kapillares Saugen in den Baustoff transportiert. Moderne Produkte unterscheiden sich in ihrer Viskosität. Hochviskose Produkte enthalten insgesamt mehr Wasser und andere Additive wie Lösungsmittel als niedrigviskose Produkte. Ihre Wirkungsweise ist vergleichbar, allerdings kommen sie in der Praxis je nach Exposition des zu schützenden Bauwerks in unterschiedlichen Anwendungsbereichen zum Einsatz. Schwer zugängliche Stellen werden einfacher und günstiger mit einem hochviskosen Produkt lediglich einmal behandelt. Leichter zu erreichende Oberflächen werden eher mehrfach mit einem niedrigviskosen Produkt behandelt.

Bis heute finden diese Alkylsilane Anwendung im Bautenschutz. Über die letzten Jahre kam es zu Weiterentwicklungen bei der chemischen Struktur, so dass die hohe Flüchtigkeit der Silane reduziert werden konnte. Eine nähere Beleuchtung der

geschichtlichen Entwicklung der siliziumorganischen Verbindungen ist in der Literatur dargestellt, auf die hier verwiesen wird [270, 269, 265, 231, 214].

2.5.2 Synthese siliziumorganischer Verbindungen

Die Entwicklung der „Müller-Rochow-Synthese“ im Jahr 1940 ermöglichte erst die großtechnische Herstellung der Chlorsilane, die das Ausgangsprodukt für die im Bauwesen verwendeten Silane von heute darstellen [398, 301]. Dabei wird elementares Silizium (Si) mit Salzsäure (HCl) und Chlormethan (CH₃Cl) in Anwesenheit von verschiedenen Katalysatoren in einem Reaktor bei 300 °C und bis zu 2 bar Druck zur Reaktion gebracht, wobei Trichlorsilan (HSiCl₃) und Wasserstoff (H₂) entsteht.

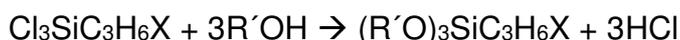


Das Trichlorsilan wird in einem zweiten Reaktionsschritt, der Hydrosilylierung, mit Alkenen verschiedenster Kettenlänge umgesetzt.



mit X = (C₂H₅)_n

Das bei dieser Reaktion entstehende Chlorsilan kann noch nicht im präventiven Bautenschutz eingesetzt werden, da das darin enthaltene Cl den Bewehrungsstahl angreifen und zu Bauschäden führen würde. Daher wird das Chlorsilan in einer weiteren Reaktion, der Alkoholyse, meist mit Ethanol (R'OH) zur Reaktion gebracht. Dabei spaltet sich Salzsäure ab und es entsteht ein Alkylsilan.



Je nach verwendetem Alkylierungsmittel bei der Alkoholyse oder Chlorsubstitution am Chlorsilan durch verschiedene Alkylgruppen kann die chemische Struktur des entstehenden Endproduktes gesteuert werden. Man erhält eine unterschiedliche

Anzahl an funktionellen Gruppen. Für den präventiven Oberflächenschutz von zementgebundenen Werkstoffen kommen in der Regel trifunktionelle Silanverbindungen zum Einsatz. An einem zentralen Si-Atom hängen drei reaktionsfähige funktionelle Gruppen und ein Alkylrest, der die hydrophobe Wirkung des Moleküls bestimmt [301, 217, 11, 304, 237].

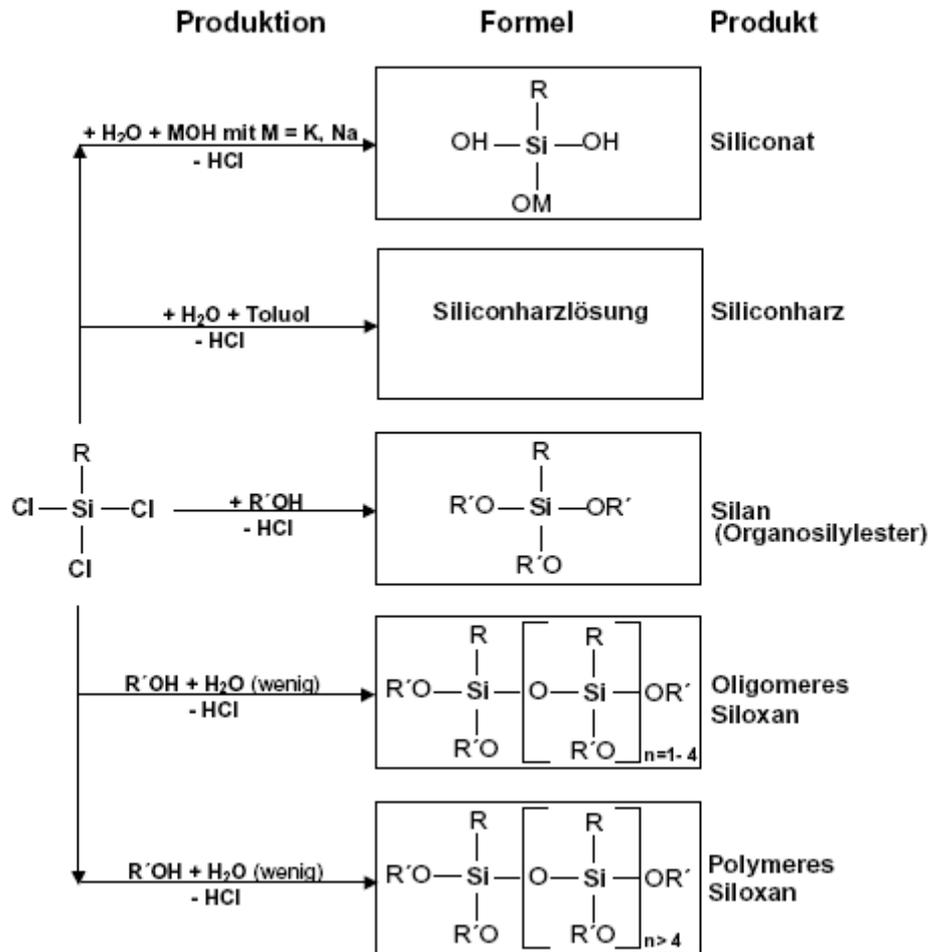


Abbildung 8: Zur Herstellung siliziumorganischer Verbindungen für den Bautenschutz nach [74].

Neben diesen Silanen für den präventiven Oberflächenschutz können mit dem oben beschriebenen Verfahren auch noch weitere ähnlich zusammengesetzte siliziumorganische Verbindungen hergestellt werden, die in anderen Bereichen des Bautenschutzes eingesetzt werden. Dazu gehören Silikonate, gelöste und feste Siliconharze und polymere Siloxane. Eine Zusammenstellung der Produkte und ihre Herstellung ist in Abbildung 8 aufgezeigt [304, 404, 74].

2.5.3 Reaktionsverhalten von Alkylalkoxysilanen

Die im letzten Abschnitt beschriebenen siliziumorganischen Verbindungen stellen die Verbindungen dar, die in der Praxis Anwendung finden. Gerade die auch in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden trifunktionellen Alkylsilane werden im präventiven Oberflächenschutz eingesetzt. Das Verhalten dieser Verbindungen und deren Anwendung lässt sich im Allgemeinen wie folgt beschreiben: (Abbildung 9).

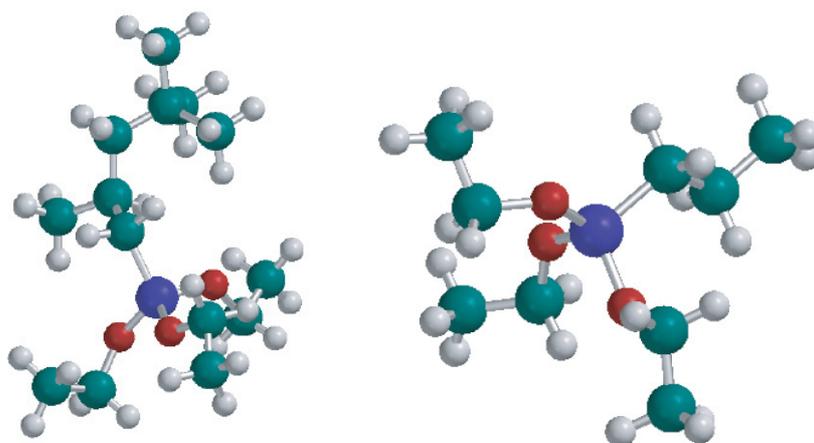


Abbildung. 9: *n*-Propyltriethoxysilan (rechts) und *iso*-Octyltriethoxysilan (links) Blau: Siliziumatom, Rot: Sauerstoffatom, Grün: Kohlenstoffatom, Weiß: Wasserstoffatom erstellt mit SPARTAN (Wavefunction INC)

Ihre Wirkungsweise beruht zum Einen auf ihrem hydrophoben Alkylrest und zum Anderen auf den reaktiven funktionellen Gruppen. In der Praxis werden die Silane in unterschiedlichen Produktformulierungen in Form von Pasten, Gelen oder als Flüssigkeit auf das zu schützende Bauwerk aufgetragen. Die porösen zementgebundenen Werkstoffe saugen das Silan durch kapillare Effekte auf. Dieses kapillare Saugen und somit die Aufnahme von chemischen Verbindungen ist in der Literatur bereits studiert worden [217, 121, 342, 84, 181, 309, 312, 389, 174, 324, 293, 98, 316, 341, 105, 291, 14, 292]. Dabei lassen sich zwei Reaktionsschritte unterscheiden, die Hydrolyse und die anschließende Kondensation. Bei Kontakt mit der wässrigen Porenlösung und den Innenwänden der Kapillare kommt es zur Reaktion der Silane mit diesen. Besonders die Molekülstruktur der aus den verwendeten Silanen entstehenden Silanole und Siloxane spielt bei diesen Reaktionen eine wichtige Rolle. Im folgenden Abschnitt soll darauf näher eingegangen werden. Ihr Eindringverhalten in den porösen Werkstoff durch

kapillares Saugen ist direkt durch ihre Interaktion mit dem Werkstoff gekoppelt. Die beim Eindringen in den Werkstoff ablaufenden chemischen Reaktionen beeinflussen das Transportverhalten der Silane erheblich. Die Silane und ihre Reaktionsprodukte unterscheiden sich in ihrer Affinität zu den angebotenen mineralischen Grenzflächen und reaktiven Gruppen.

2.5.3.1 Hydrolyse

Die Silane reagieren in zwei Reaktionsschritten. Der erste Reaktionsschritt ist die Hydrolyse, deren metastabiles Zwischenprodukt das Silanol darstellt. Diese Reaktion kann in wässriger Lösung oder bei feuchten Umgebungsbedingungen sowohl sauer, als auch basisch katalysiert ablaufen. In zementgebundenen Werkstoffen entsteht durch die Hydratation, wie in Kapitel 2.1.3.4 bereits erwähnt, eine alkalische Porenlösung, so dass die saure Katalyse der Silane in dieser Arbeit keine Rolle spielt und nicht betrachtet wird. Die basisch katalysierte Hydrolyse von Alkylsilanen ist durch eine fortlaufende Reaktion der funktionellen Gruppen charakterisiert. Dabei werden Alkylgruppen abgespalten, was zur Freisetzung von Ethanol führt. An dem Si-Atom bleibt eine OH-Gruppe zurück, die als Silanolgruppe bezeichnet wird. Bei trifunktionellen Silanen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, können bis zu drei Silanolgruppen entstehen. Die bei den chemischen Reaktionen ablaufenden Mechanismen sind noch nicht vollständig aufgeklärt, werden allerdings meist als nukleophile Substitutionsreaktion beschrieben [2, 171, 339].

Die Hydrolysereaktion ist grundsätzlich reversibel. Dabei kommt es zu einer Veresterung der Silanolgruppen, die aber eher bei niedrigen pH-Werten abläuft (Abbildung 10). Je länger der Alkylrest und somit sein sterischer Einfluss auf die Reaktionsbedingungen ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion bei hohen pH-Werten [170, 183].

Et – Ethoxy-Gruppe, R – Alkylrest

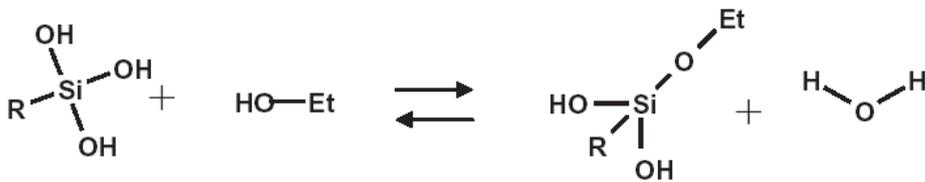
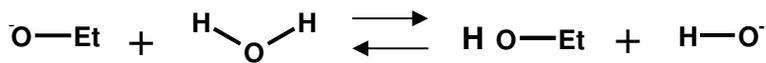
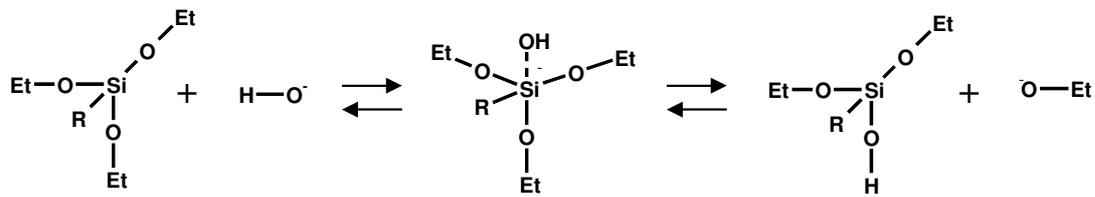


Abbildung 10: Verlauf der Rückreaktionen bei der Silanreaktion

2.5.3.2 Kondensation

Die Kondensation stellt den zweiten Reaktionsschritt der Silanreaktion dar. Im alkalischen Milieu der Porenlösung eines zementgebundenen Werkstoffes deprotonieren dabei die Silanolgruppen. Das somit entstehende Siloxanyl-Anion kann an ein Si-Atom weiterer Silanole anbinden und dabei unter Abspaltung von Wasser ein fünffach koordiniertes Si-Atom bilden. Das Produkt dieser Reaktion wird als Siloxan bezeichnet und bildet bei mehrfach ablaufender Kondensationreaktion ein dreidimensionales Netzwerk über Si-O-Si Bindungen [406, 163].

Da die Elektronendichte an Si-Atomen in Siloxanmolekülen kleiner ist als an Si-Atomen in Silanolmolekülen oder Silanen, wird die Kondensationsreaktion an Siloxanen bevorzugt. Die Kondensationsreaktion findet also vor allem zwischen oligomeren Siloxanen und Silanolen als Monomer statt, entspricht damit einer Säure-Base-Reaktion und führt zu einer Clusterbildung. Die Siloxane werden ständig größer

und bilden so wenige, aber dafür große vernetzte Polymere [171, 172, 46, 313, 47, 75]. Je nach Länge des Alkylrestes sinkt der Vernetzungsgrad des Polymers, da ein großer Alkylrest einen größeren sterischen Raumbedarf aufweist, ebenso wie noch nicht hydrolysierte funktionelle Gruppen.

Die Kondensationsreaktion ist wie die Hydrolyse reversibel. Eine Rückreaktion der Siloxanbindung ist in Abhängigkeit von dem pH-Wert möglich und findet bevorzugt im alkalischen Milieu statt. Dies ist auch ein Hinweis auf die Beständigkeit des Polymers in der basischen Porenlösung eines zementgebundenen Werkstoffes. Grundsätzlich ist dieser Reaktionsschritt aber eher unwahrscheinlich [356, 12].

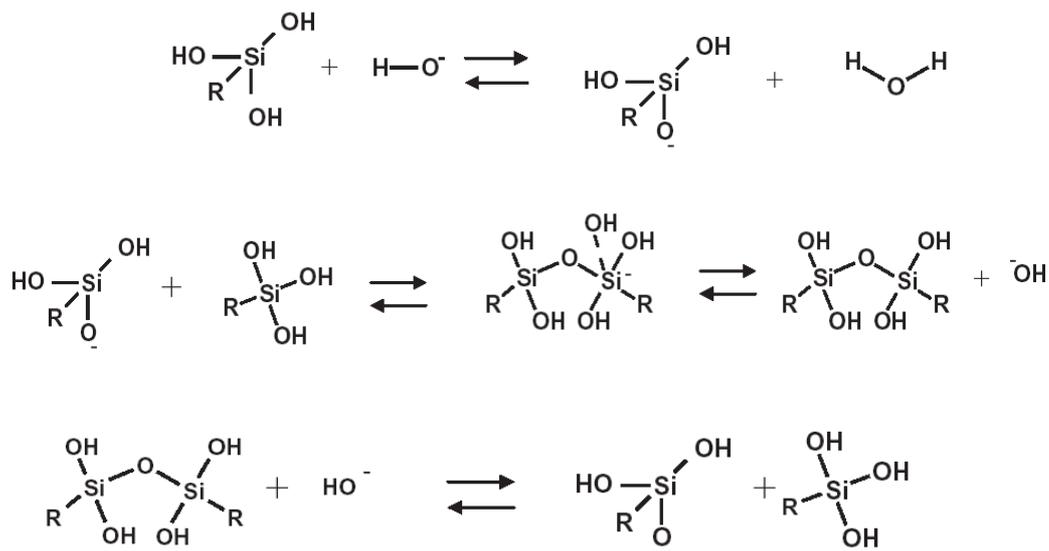


Abbildung 11: Die Reaktionsschritte - Hydrolyse und Kondensation - der Silanreaktion schematisch nach [10, 257, 200, 308, 307, 306, 27, 26, 311, 345]

2.5.3.3 Filmbildung

Unter einer Filmbildung im Zusammenhang mit der Silanreaktion versteht man im Allgemeinen die Bedeckung einer mineralischen Oberfläche, um die mit den verwendeten Reaktionspartnern angestrebte Funktionalisierung zu erreichen. Wie dicht diese Bedeckung ist und ob diese auch zu einer ausreichenden Funktionalisierung führt, hängt von mehreren äußeren Faktoren ab. Zunächst ist der

Reaktionspartner der Silane, die mineralische Grenzfläche, von entscheidender Wichtigkeit. Sie ist charakterisiert durch die Anzahl und Verteilung von reaktiven Gruppen auf ihrer Oberfläche, die mit den Silanen in einem wässrigen Medium reagieren können. Systematische Untersuchungen zur Funktionalisierung von zementgebundenen Werkstoffen wurden auf Grund der chemisch-physikalischen Komplexität des Werkstoffes bisher kaum durchgeführt, lediglich für die Baupraxis empirisch ermittelt. Es kam in den letzten Jahren vielmehr zu Untersuchungen der Funktionalisierung auf Modellsubstraten wie verschiedenen Formen von SiO_2 , Metallen und Metalloxiden sowie mineralischen Naturbaustoffen (z.B. Sandstein) [131, 355, 23, 205, 156, 136, 129, 363]. Dies erfolgte allerdings meist nicht im alkalischen Umgebungsmilieu. Daher wurde die mineralische Grenzfläche in dieser Arbeit, ausgehend von einem einfachen Modellsubstrat (chem. Zusammensetzung, reaktive Gruppen), systematisch bis zum praxisrelevanten Beton verändert, beziehungsweise den realistischen Gegebenheiten angepasst. Eine weitere wichtige Einflussgröße auf die Filmbildung ist die Zusammensetzung und vor allem der pH-Wert der Lösung, in der die Reaktionen ablaufen. Es ist dabei zu beachten, dass in der Regel die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen ihre maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen pH-Bereichen aufweisen, so dass die ablaufenden Teilreaktionen direkt durch den pH-Wert der Lösung beeinflusst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Einfluss des pH-Wertes über einen repräsentativen und praxisnahen pH-Bereich untersucht. Wie bereits oben beschrieben, unterscheiden sich die in dieser Arbeit verwendeten Silane unter anderem in der Größe ihres Alkylrestes. Dieser hat einen sehr großen Einfluss auf die Filmbildung, da er, je nach seiner Ausrichtung und Reaktion, freie reaktive Gruppen auf der mineralischen Oberfläche sterisch abschirmt. Die Abschirmung kann unter Umständen dazu führen, dass die Oberfläche des Kristalls nicht ausreichend funktionalisiert werden kann und in der Praxis keine Wirkung festzustellen ist. Dieser Einflussparameter auf die Filmbildung wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Untersuchung von verschiedenen Silanen mit unterschiedlich langen Alkylketten überprüft. Ein letzter wichtiger Parameter der Filmbildung stellt die Bindungsart der Silane dar. Es ist von wesentlicher Bedeutung, besonders für die Dauerhaftigkeit der Funktionalisierung, ob die Bindung der Polysiloxane an die Oberfläche physikalisch oder chemisch erfolgt. Die Bindungsart korreliert in der Regel mit der Kettenlänge des Alkylrestes dahingehend, dass bei

längeren Alkylketten eine chemische Anbindung an die mineralische Oberfläche bevorzugt wird.

Betrachtet man nun die Filmbildung im Speziellen am Beispiel der Funktionalisierung einer mineralischen Grenzfläche bei Kontakt mit einer wässrigen stark alkalischen Lösung, muss zunächst von einer Vernetzung der Silane zu Oligomeren ausgegangen werden. Sobald sich mehrere Silanole und Oligomere verbinden, kommt es zu einem Flächenwachstum in der wässrigen Lösung, so dass ein Polymer entsteht. Da je nach Alkylrest des Silanmoleküls durch sterische Einflüsse im Durchschnitt nur 50% der funktionellen Gruppen reagieren, kommt es zu einer flächigen Vernetzung der Moleküle und nicht zu einem Polymernetzwerk [276]. Dieser Film hat nun wiederum andere physikalische und chemische Eigenschaften, die ihn deutlich vom einzelnen Silanmolekül unterscheiden. Im Gegensatz zu Chlorsilanen, die sogenannte „self assembled monolayers“ (SAM) ausbilden, verhält sich der Siloxanfilm der Alkylsilane nicht, wie man annehmen könnte, nach den Gesetzmäßigkeiten eines „Langmuir Blodgett“ [95, 96]. Langmuir und Blodgett zeigten bereits in den 1930er Jahren, dass Monolagen von Flüssigkeiten beim Eintauchen oder Herausziehen von festen Substraten auf ihnen abgelagert werden und sich nach ihrer oder einer bestimmten Struktur ausrichten [35]. Bei dieser Ablagerung handelt es sich um Physisorption, die bei Molekülen mit hydrophobem und hydrophilem Ende besonders ausgeprägt ist. Siloxane zeigen ein ausgeprägtes Inselwachstum auf der mineralischen Grenzfläche, unabhängig von der Kristallfläche und dem verwendeten Substrat. Dabei kommt es zu einem statistisch auf der Oberfläche des Substrates verteilten gleichmäßigen Aufwachsen von Polysiloxan oder Silan an die reaktiven Gruppen des Kristalls. Das Wachstum wird durch die dreidimensionale Vernetzbarkeit der hier untersuchten Silane in alle Richtungen über die mineralische Oberfläche fortgesetzt. Die kleinen Inseln stellen somit die Ausgangspunkte der Oberflächenfixierung dar, wobei die Inseln selbst weiter wachsen. Eine maximale Belegung der Oberfläche ist dann gegeben, wenn sich die einzelnen Inseln verbunden haben. Die Inselbildung ist dabei unabhängig davon, ob die Anbindung an die Oberfläche physikalisch durch Adsorption erfolgt oder chemisch über eine kovalente Bindung. Das Inselwachstum führt zwangsläufig bei entsprechend hoher Konzentration an Silan und ausreichender Reaktionszeit bei guten Reaktionsbedingungen (Substrat, pH-Wert, Silantyp) auch zu einer kompletten

Bedeckung der Substratoberfläche. Die Ausgangspunkte der ersten Anbindung an die Oberfläche werden aber auch zu einem späteren Reaktionszeitpunkt als Inseln erkennbar bleiben und als Hügel aus den Polylagen herausragen. Auf verschiedenen anorganischen Substraten wurden bereits einige wenige Untersuchungen dazu durchgeführt [344, 188].

Die Filmbildung erfolgt aus der Lösung heraus. Diese Reaktionen werden in einer wässrigen Lösung daher von deren pH-Wert beeinflusst. Bei pH-Werten im stark sauren sowie im stark alkalischen Bereich wird die Hydrolyse begünstigt, bei sehr sauren pH-Werten und Werten um 10 die Kondensation. Abbildung 12 zeigt die Geschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit vom pH-Wert [313].

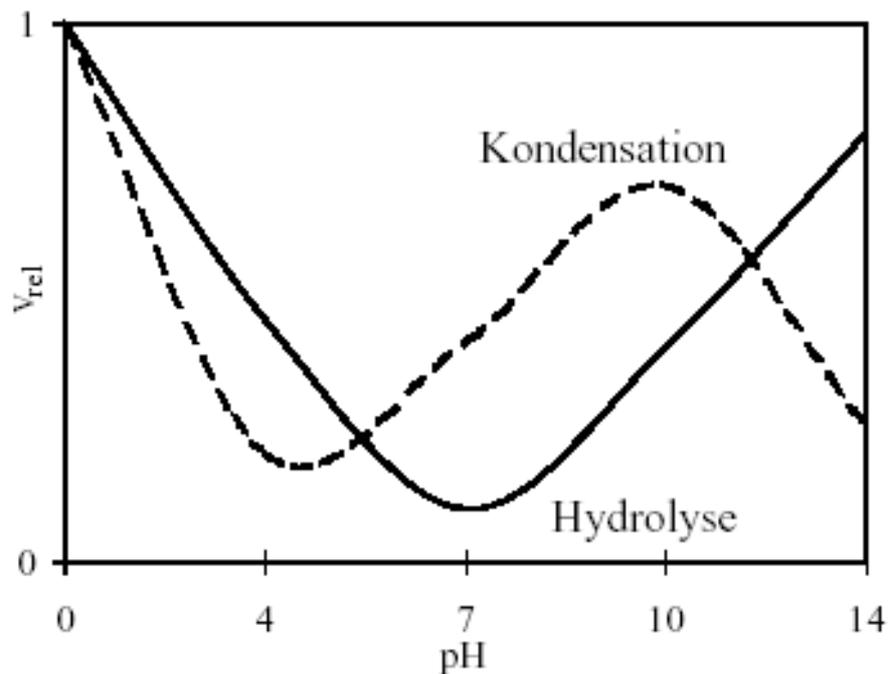


Abbildung 12: Relative Reaktionsgeschwindigkeiten v_{rel} für Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei Tetraorthosilikat $\text{Si}(\text{OH})_4$ [313].

Der Anwendungsbereich für diese Filmbildungsprozesse ist sehr groß, egal ob es sich dabei um Funktionalisierungen mittels speziellen SAMs handelt oder unterschiedliche Substrate verwendet werden. Aktuell werden Monolagen spezieller Moleküle im Bereich der Sensorik eingesetzt, was zu einer Miniaturisierung der analytischen Möglichkeiten und Einsatzbereiche führt [233, 395, 58, 18, 60, 175, 161, 150, 407, 110, 338, 251, 7, 225, 56, 410].

2.6 Oberflächenfunktionalisierung zementgebundener Werkstoffe

Im Bezug auf die allgemeine Anwendung ist das Ziel einer Silanisierung oder Hydrophobierung die Reduktion der als Transportmittel aufgenommenen Feuchte in den porösen zementgebundenen Werkstoff. Ihre Wirksamkeit wird auch direkt mit diesem Effekt charakterisiert [265, 390]. In der Baupraxis wird die zerstörungsfreie Qualitätssicherung einer solchen Oberflächenfunktionalisierung beispielsweise durch die Messung der Wasseraufnahme und deren Vergleich mit der Wasseraufnahme vor der Hydrophobierung sichergestellt. Dabei ist es möglich die kapillare Wasseraufnahme um mehr als 90 % herabzusetzen [72]. Ein wirksamer Schutz wird allerdings nur erreicht, wenn eine ausreichende Eindringtiefe der Silane in den Werkstoff erreicht wird. Das reaktive Transportverhalten der Silane bei einer optimalen Funktionalisierung wird in Abbildung 13 dargestellt.

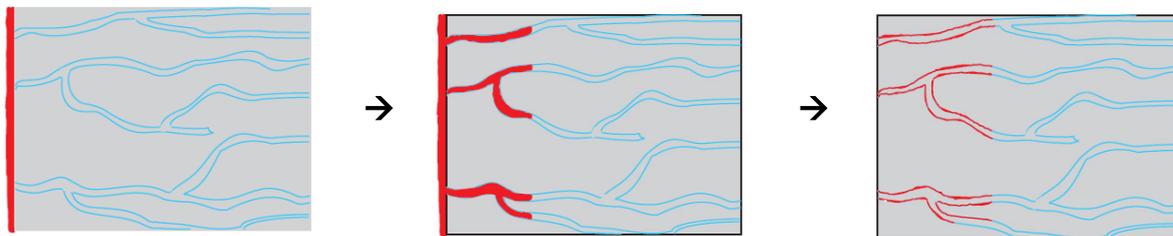


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines porösen zementgebundenen Werkstoffes mit einer optimalen Funktionalisierung (links: Applikation, Mitte: reaktiver Transport, Rechts: Funktionalisierung) nach Gerdes [117].

Die Eindringtiefe kann auf die Dauerhaftigkeit des Schutzes hindeuten. Allgemein gilt, je höher die Eindringtiefe, desto höher wird der Eindringwiderstand. Die Eindringtiefe hängt neben den Werkstoffeigenschaften auch von der Dauer der Applikation und der relativen Luftfeuchtigkeit ab. Die Hydrolysereaktion in einer wässrigen Lösung wird durch eine Reaktionskinetik erster Ordnung beschrieben. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Konzentration der Reaktanten, so dass bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit von einem schnellen reaktiven Transport des Silans in den porösen Werkstoff ausgegangen werden kann, der sich durch die

Anbindungsreaktion in einer geringeren Eindringtiefe widerspiegelt [2, 44]. Diese Abhängigkeiten sind in Abbildung 14 nach [249] dargestellt.

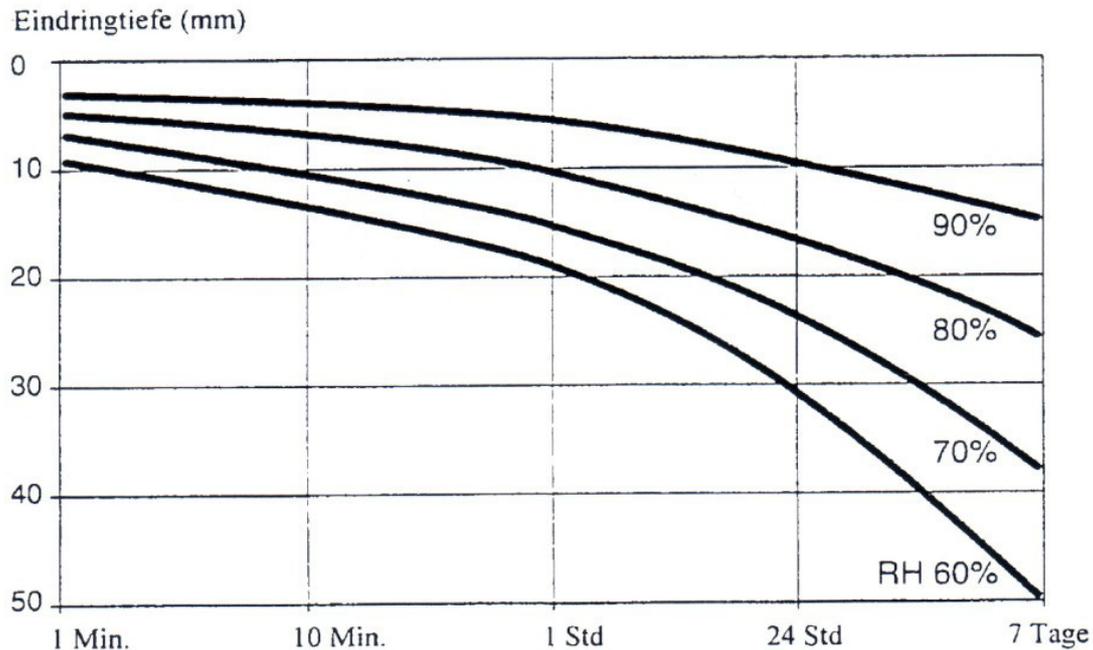


Abbildung 14: Eindringtiefe von Alkoxysilanen in zementgebundene Werkstoffe in Abhängigkeit von der Luftfeuchte [249]

Neben der chemischen Reaktion der Silane an der silikatischen Oberfläche, kommt es auch auf den Transport der Silane in den porösen Werkstoff an. Wie bereits beschrieben, sind beim Eindringverhalten der Silane auf die werkstofftechnischen Eigenschaften und den Chemismus des zementgebundenen Werkstoffes, sowie die Zusammensetzung und den pH-Wert der Porenlösung zu achten. Da die Porenradien der Betonrandzone nur eine geringe Streuung aufweisen, dringen Silane und ihre Reaktionsprodukte mit unterschiedlichen Molekülstrukturen in verschieden große Poren und unterschiedliche Tiefen ein. Die Kapillarporen sind auf Grund ihrer Größe im μm -Bereich besonders gut zugänglich für die Hydrophobierungsmittel, wohingegen die wenige nm großen Gelporen wassergesättigt sind und nicht am kapillaren Saugen teilnehmen. Die Moleküldurchmesser der in dieser Arbeit untersuchten Alkylsilane betragen zwischen 1,6 und 2,4 nm [195]. Sie sind also auf Grund ihrer Größe grundsätzlich nur für Poren mit Durchmessern deutlich über 3 nm zugänglich. Die realistische Betrachtung zeigt, dass durch die Wassersättigung des Gelporenraums eine Zugänglichkeit lediglich der Kapillarporen möglich ist. Da während des Kapillartransportes der Silane in den Werkstoff die Silanreaktionen ablaufen (reaktiver Transport), kommt es zum Auftreten größerer Moleküle aus den

Reaktionen, so dass immer weniger Porenraum für die Produkte zugänglich wird und das tiefere Eindringen in die Poren mit fortschreitender Reaktion der Silane abnimmt und zum Stehen kommt.

Negative Veränderungen der Werkstoffeigenschaften der zementgebundenen Baustoffe durch Oberflächenfunktionalisierungen wurden in der Literatur noch nicht beschrieben. Ein hydrophobierter Baustoff ist durchlässig für Wasserdampf, da die Hydrophobierung die Poren nicht verschließt. Dadurch stellt sich allerdings die Ausgleichsfeuchte und somit die Desorption von Wasser langsamer ein und trocknet somit auch langsamer aus [303, 402, 130]. Das langsame Trocknungsverhalten kann zu einem Problem für den Werkstoff werden, da dadurch die Wasserdampfdurchlässigkeit herabgesetzt wird.

2.6.1 Anbindungsprozess

Der Anbindungsprozess der Hydrophobierungsmittel an die mineralische Grenzfläche stellt den Beginn der Funktionalisierung der Oberfläche dar. Nur die kontinuierliche und dauerhafte Anbindung der Silane an die Kristallflächen kann die positiven Eigenschaften einer Oberflächenschutzmaßnahme nachhaltig gewährleisten und ist ein wichtiger wenn auch sehr komplexer Prozess, der im Folgenden mit seinen wichtigsten Einflussgrößen näher beschrieben wird.

2.6.1.1 Chemische Eigenschaften des CSH-Gels

Die Topochemie der CSH-Phase, als realitätsnahe mineralische Grenzfläche, lässt sich analytisch nicht so leicht darstellen. Neue Herangehensweisen an die schon über viele Jahre untersuchte, allerdings noch nicht vollständig charakterisierte, Zementchemie, nutzen neue analytische Methoden im Nanobereich und computerbasierte Modellierungsmöglichkeiten [337, 263]. Besonderes Interesse wird dabei, neben der Charakterisierung der Phasenbestandteile, auch der Verteilung und Position der Elemente in den mineralischen Phasen während der Zementhydratation entgegengebracht. Hierbei werden allerdings nur die chemischen Eigenschaften

betrachtet, die durch die Kristallisation der CSH-Phasen während der Hydratation entstanden sind. Das Wissen um die Elementverteilung innerhalb von Zementphasen ermöglicht die Vorhersage von mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften, die maßgeblich auch für die Dauerhaftigkeit des zementgebundenen Werkstoffes verantwortlich sind.

Besonders wichtig im Zusammenhang mit dieser Arbeit ist das Wissen über die Elementverteilung an der Mineraloberfläche. Die Nanoanalytik ist in diesem Bereich noch nicht so ausgereift und aussagekräftig, dass sie direkt Anwendung finden kann. Eine auch in dieser Arbeit verwendete Herangehensweise ist die Verwendung von bekannten, einfachen und wenig strukturierten Modellsubstraten, die sukzessive durch komplizierter aufgebaute Substrate ersetzt werden, bis das eigentlich interessierende CSH-Gel verwendet wird. Die stetige Veränderung des Modellsubstrates lässt die einzelnen Reaktionsschritte an der Materialoberfläche auch im Kontakt zum umgebenden Medium einzeln charakterisieren, so dass am Ende das sehr komplizierte Untersuchungssystem zum Verständnis gebracht wird.

Die Topochemie der CSH-Phasen wird allerdings nicht nur alleine durch ihre Entstehungsreaktionen hervorgerufen, sondern durch weitere äußere Einflussfaktoren stetig verändert. Besonders die Interaktion der mineralischen Grenzflächen mit der Porenlösung und dessen pH-Wert, Zumahl- und Zusatzstoffen und nicht zuletzt bauchemischen Zusatzmitteln wie Oberflächenfunktionalisierungssystemen spielen bei der Veränderung der topochemischen Eigenschaften eine große Rolle. Wichtig wird deren Untersuchung in besonderem Maße unter dem Hintergrund, dass die Hydratation in einem Zementstein lokal sehr inhomogen abläuft und dies mit modernen Messmethoden noch nicht vollständig aufgelöst werden kann, allerdings die Eigenschaften des Werkstoffes auch lokal variieren lässt.

Während der Hydratation des Zementes entsteht im Werkstoff neben der Porenlösung auch das Porengefüge des Materials und damit die in dieser Arbeit betrachtete Grenzfläche. Diese Porenlösung wird zu Beginn der Zementreaktionen vom, in der Regel pH-neutralen Anmachwasser charakterisiert, erhöht jedoch durch die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen seinen pH-Wert stetig. Je nach

Zusammensetzung des Zementes und Konzentration darin enthaltener Alkalien werden in jungen Zementsteinen pH-Werte von über 13 ausgebildet. Die Porenlösung steht in einem chemischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden Zementmatrix und verändert sich lokal, je nach Reaktionspartner (Klinkerphasen) und Ionenkonzentration. Neben der Zementzusammensetzung verändert auch die Mikrostruktur der sich ausbildenden CSH-Phasen und die Temperatur während der Reaktion die Porenlösung [49, 213]. Durch das chemische Gleichgewicht der Porenlösung mit ihrer Umgebung kommt es zu ständigen Veränderungen ihrer Zusammensetzung durch Reaktionen mit der Zementsteinmatrix, allerdings auch mit Phasen, die von außen auf das Porensystem einwirken. CO_2 aus der Luft reagiert mit der alkalischen Porenlösung unter Bildung von Calcit bei gleichzeitiger Absenkung des pH-Wertes, was die Gleichgewichtsbedingungen und das Reaktionsverhalten der Porenlösung verändert. Diese stetig ablaufenden Reaktionen und Interaktionen beeinflussen die topochemischen Eigenschaften der mineralischen Oberflächen kontinuierlich, worauf sich auch die Anbindungsreaktionen der Silanreaktionen auswirken.

Die mineralische Oberfläche des zementgebunden Werkstoffes bildet in der alkalischen Porenlösung an den endständigen Si-Atomen an der Grenzfläche zwischen Oberfläche und Porenlösung Silanolgruppen, die reaktiven Gruppen, aus [65, 298, 81, 299]. Das Vorhandensein dieser Si-OH-Gruppen ist für eine chemische Anbindung von Silanen zwingend nötig und stellt die wichtigste topochemische Veränderung der mineralischen Oberfläche dar. Die möglichen Si-OH Gruppen auf der mineralischen Grenzfläche sind in Abbildung 15 dargestellt.

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Mineralphasen, im Besonderen an den Kristalloberflächen, können Si-OH-, Al-OH- oder auch andere Me-OH-Gruppen ausgebildet werden. Die Menge an freiem Wasser in der Porenlösung und die Oberflächenenergie der Minerale, steuert dabei die Dichte der OH-Gruppen an der Oberfläche [264]. Neben diesen für chemisch dauerhaft fixierbare reaktionsfähigen OH-Gruppen, können je nach Substrat auch –H-Gruppen an der Oberfläche etabliert werden, die schwache physikalische Anbindungen mittels Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Bindungen ermöglichen [185].

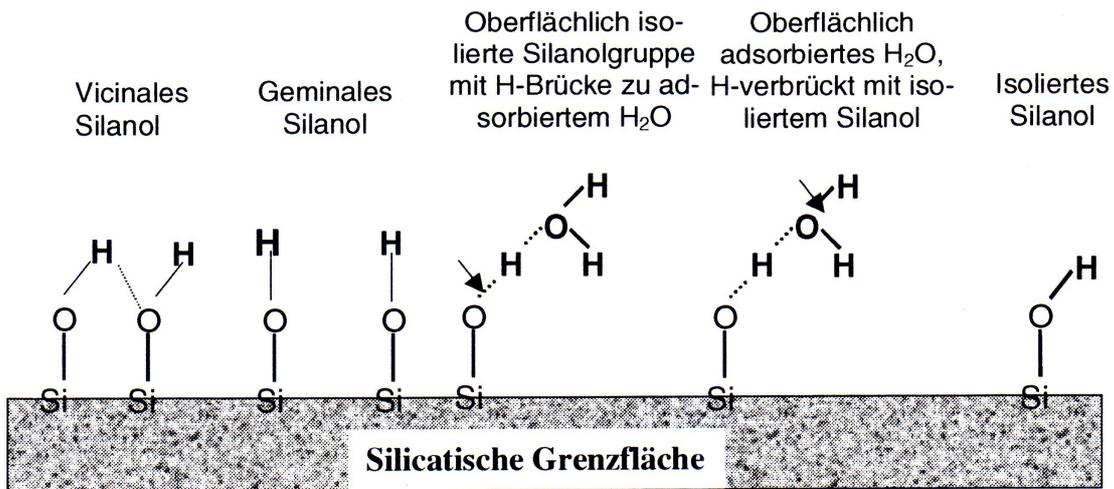


Abbildung 15: Mögliche Si-OH Gruppen auf der mineralischen Grenzfläche [117]

Durch die vielfältigen Möglichkeiten an topochemischen Veränderungen der mineralischen Oberflächen wird eine besondere Aufmerksamkeit den relativ gut zu charakterisierenden entstehenden und modellierbaren Mineralphasen entgegengebracht [297, 68], auch wenn dabei das Hauptaugenmerk auf den mechanischen und nicht den chemischen Eigenschaften des Werkstoffes liegt. Besonders auf Basis der Arbeiten von *Richardson* und *Ulm et al.* lassen sich die für die Silanreaktionen wichtigen Oberflächen der entstehenden CSH-Phasen näher charakterisieren. Dazu nutzen neue Studien vielfach oberflächensensitive Messverfahren, wie die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Mit deren Hilfe ist es auch möglich, den Einfluss in und aus einer liquiden Umgebung, zum Beispiel einer künstlichen Porenlösung, festzustellen.

Das Wissen über die Topographie der Oberfläche ermöglicht die Vorhersage bzw. Modellierung von Anbindungsmöglichkeiten von Oberflächenfunktionalisierungen zur Optimierung eines Schutzsystems. Auch werden mit solchen Verfahren in-situ Messungen des Hydratationsverhaltens von Zementen möglich, die die Entwicklung der Umwandlung und Neubildung von Mineralphasen während der Hydratation aufzeigen, mit denen die Silane reagieren können und auch den für die Anbindung optimalen Zeitpunkt finden [260].

Zusammenfassend lässt sich über die Oberflächenchemie der CSH-Gele sagen, dass sie praktisch nicht direkt analysiert werden kann. Vor allem die Verteilung der

für die in dieser Arbeit betrachteten Silanreaktionen bedeutenden reaktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche lassen sich nur durch indirekte Verfahren beziehungsweise durch Erklärungsansätze über vereinfachte Modellsubstrate und in dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführte Computermodelle charakterisieren.

2.6.1.2 Silikatische Oberflächen und Silane - Hydrolyse

Unabhängig von ihrer Oberflächenstruktur besitzen silikatische Substrate eine große Oberflächenenergie, die schnell Wasser an die Oberfläche anlagern lässt, so dass es zu einer Reaktion beider und zur Ausbildung von endständigen OH-Gruppen an der mineralischen Oberfläche kommt [414, 264]. Dieser Wasserfilm und die OH-Gruppen auf der Oberfläche sind für das Verständnis der ablaufenden Reaktionen und thermodynamischen Prozesse wichtig. Eine dauerhafte Anbindung von Silanen bzw. Silanolgruppen ist erst durch diese Oberflächenenergie der Silikate möglich. In der Porenlösung eines zementgebundenen Werkstoffes liegt, wie bereits beschrieben, kein reines Wasser sondern eine alkalische Lösung vor, die für die Funktionalisierung der Oberfläche Hydrophobierungsmittel enthalten kann. Das Verhalten solch komplex zusammengesetzter Lösungen an der Oberfläche von Silikaten ist bisher noch nicht beschrieben worden, kann aber mit dem Verhalten von reinem Wasser verglichen werden. Studien von Müller et al., Shioji et al., Kellum et al. und Takei et al. [173, 230, 331, 360] zeigen, dass Wasser sowohl physikalisch adsorbiert als auch chemisorbiert an der Oberfläche von Silikaten vorliegen kann und somit auch im Wasser transportierte Silane oder gelöste Ionen. Bei einer vollständig hydroxylierten Substratoberfläche wird Wasser adsorbiert und über Wasserstoffbrücken fixiert. Im Wasser enthaltenes Silan kann durch seine Hydrolysereaktion und die dabei ablaufende chemische Umsetzung in Alkohol und Silanol die Oberflächenenergie des Wasserfilms reduzieren, so dass OH-Gruppen an der mineralischen Oberfläche deprotoniert werden und für eine Anbindungsreaktion mit dem Silan zur Verfügung stehen [264]. Si-H-Gruppen auf dem Substrat führen zu einer Anbindung mittels Wasserstoffbrückenbindung oder Van-der-Waals-Kräften des Siloxans, da hier physikalisch fixiertes Wasser leicht verdrängt werden kann. In verschiedenen Studien konnte festgestellt werden, dass die Komplexität des Systems, die Anbindung zwischen Silan und Oberfläche stark beeinflusst. Liegt in einer Lösung das Silan in

reiner Form ohne weitere gelöste Stoffe vor, findet die Fixierung schnell statt, wobei einfache Strukturen und in Abhängigkeit von der Silanstruktur orientierte Monolagen an Polysiloxanen ausgebildet werden [386, 367]. Da gerade in der zu hydrophobierenden Randzone eines zementgebundenen Werkstoffes die Poren nicht immer wassergesättigt sind, spielt der Feuchtegehalt im Porenraum eine große Rolle bei der Anbindung. Hier zeigen AFM-Studien, dass relative Feuchten zwischen 25 % und 30 % r.F. die stärksten Anbindungen an silikatische Substrate zeigen und höhere Feuchtigkeiten zu einer längeren Reaktionszeit und einer einfacheren Ablösung von der Oberfläche führen [69].

Zusammenfassend stellt die Reaktivität zwischen silikatischen Oberflächen und Silanen ein Zusammenspiel aus pH-Wert der Porenlösung und den Oberflächenreaktionen auf Grund von Protonierung und Deprotonierung der mineralischen Grenzflächen dar.

2.6.1.3 Anbindung von Silanen - Kondensation

Haben in einem ersten Schritt die Silanole des Hydrophobierungsmittels die Wasserschicht an der mineralischen Oberfläche überbrückt, kommt es zur ersten Anbindung an das Substrat. Dieses wird zunächst auf Grund von Oberflächenladungen der Moleküle und der Oberfläche adsorptiv ablaufen [216, 262, 66, 238, 268]. Die dauerhafte Fixierung des Polysiloxans auf der Oberfläche des Werkstoffes hängt, wie bereits beschrieben, von der Anzahl an OH-Gruppen an der Oberfläche ab. Diese chemische Anbindung ist sehr stabil und für einen dauerhaften Oberflächenschutz gewünscht [152]. Kommt es zu einer Silanreaktion mit der Oberfläche, bilden sich zunächst über die Oberfläche statistisch verteilte Inseln aus Siloxan. Ihre Verteilung hängt von der Anzahl an Si-OH-Gruppen und der Konzentration an Silan in der Lösung ab [178, 38, 22, 336, 358, 176, 42, 310, 62, 350, 97, 120, 212, 5, 415, 377, 64, 229]. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Anbindungsreaktion unterliegt den oben beschriebenen Einflussfaktoren und wird in aktuellen Studien besonders bei dem Einbau von Glas- und Carbonfasern in zementgebundenen Werkstoffen untersucht, bei denen Silane als Verbindungsglied zwischen den Kunstfasern und der Zementmatrix dienen [314].

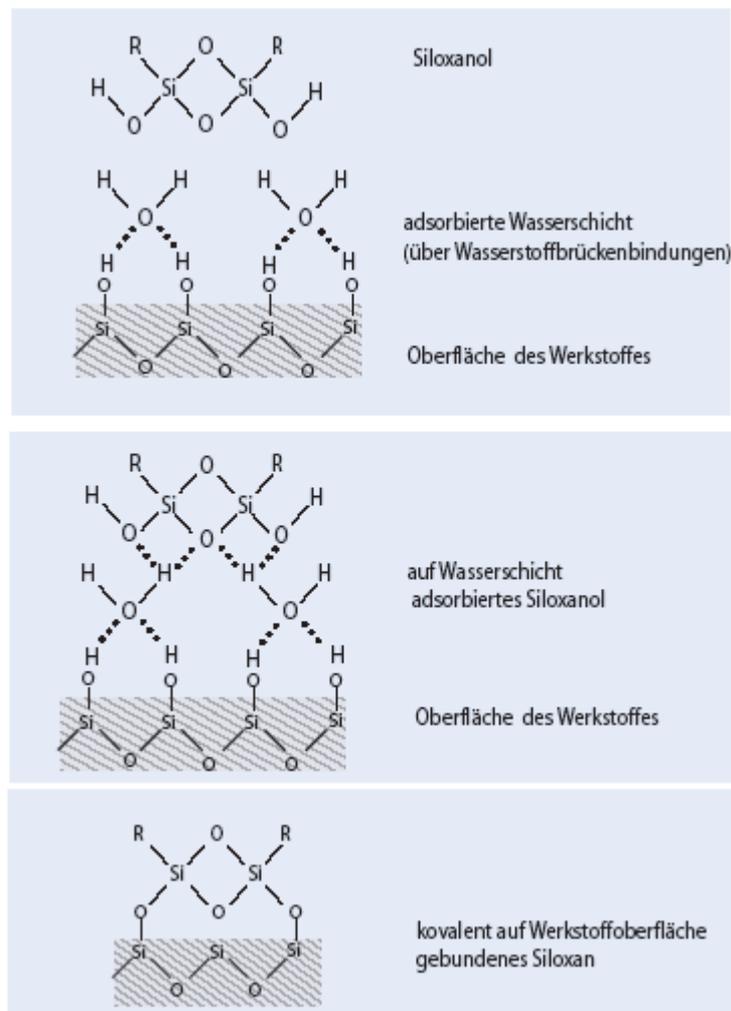


Abbildung 16 Anbindungsarten an silikatische Oberfläche. Verschiedene Stufen im Adsorptionsprozess von Siloxan auf der Oberfläche eines Werkstoffes mit endständigen OH-Gruppen unter Anwesenheit einer auf der Oberfläche sorbierten Wasserschicht (die ungebundenen Elektronenpaare wurden nicht eingezeichnet) [117]

Neben den einzelnen Silanolmolekülen können auch Oligomere und Polymerfilme, die sich bereits in der Lösung gebildet haben, an der Oberfläche anbinden. Eine chemische Anbindung von bereits vernetzten Polymeren ist aus sterischen Gründen meist stark gehemmt, wodurch es lediglich zu einer nicht dauerhaften Adsorbierung an die Oberfläche kommt. Die Adsorption erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Kräfte [95]. Abbildung 16 zeigt die möglichen Anbindungen der Silane auf die mineralische Oberfläche.

Bei der Anbindung der Silane kann nicht von einem einfachen System ausgegangen werden. Auf Grund der Vielzahl an Einflussfaktoren und Reaktionsmöglichkeiten und der Inhomogenitäten des Reaktionssystems aus Silan, Porenlösung und

mineralischem Substrat, wird kein Anbindungsverhalten dominieren. Lokal wird es bestimmte dominierende Anbindungsmechanismen geben, die jedoch analytisch nicht aufgelöst werden können und bei der Betrachtung des Gesamtsystems relativiert werden.

2.6.2 Filmbildungsprozess

Nach der Anbindung an eine mineralische Oberfläche kommt es zu weiteren Reaktionen zwischen den Makromolekülen und dem Substrat. Dies führt zu einer Filmbildung an der Grenzfläche, die sich, wie bereits beschrieben, durch ein Inselwachstum darstellt (Abschnitt 2.5.3.3). Da die Anbindung nicht gleichmäßig über die gesamte Oberfläche abläuft, sondern durch die Konzentration an OH-Gruppen reguliert wird, bildet sich der Polymerfilm ebenfalls unregelmäßig auf dem Substrat, was in der Praxis für die hydrophobe Wirkung ausreichend ist, da die Wassermoleküle sich nicht zwischen den Inseln an die mineralische Grenzfläche anlagern können [111, 411, 253]. Es kommt zu einem, auch in der Literatur allerdings auf unterschiedlichen Substraten schon vielfach beschriebenen Inselwachstum, bei dem die OH-Gruppen der aktivierten Oberfläche während der Anbindung als Keimzelle des Wachstumsprozesse dienen. Dieses Inselwachstum lässt sich sehr gut mittels Rasterkraftmikroskopie beobachten [158, 267, 330, 6]. Die Filmbildung zeigt deutliche Abhängigkeitsfaktoren, die im Weiteren dargestellt werden.

2.6.2.1 Einflussgrößen auf die Filmbildung

Bereits bei der Anbindung der Silane zeigt sich die große Strukturabhängigkeit der Silanmoleküle, und dies setzt sich auch bei dem Filmbildungs- und Wachstumsprozess fort. Die Ausbildung von selbstorganisierten Monolagen auf anorganischen Substraten ist strukturgesteuert und führt in Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen zu einem homogenen Polymerfilm [104]. Diese idealen Prozessbedingungen lassen sich in der Realität nicht darstellen. Untersuchungen zum Filmbildungsprozess auf unterschiedlichen, jedoch einfachen Substraten wie Platin, Aluminium, Kupfer und Quarz zeigen, dass trotz einer optimal präparierten

Oberfläche ein Inselwachstum den Beginn des Filmbildungsprozesses darstellt [256, 71, 417, 227]. Grund für dieses Inselwachstum scheint die Ausrichtung der Silanmoleküle auf der Oberfläche während der Anbindung zu sein. Die Ausrichtung hängt von der Oberflächenrauigkeit des Substrates und dem Alkylrest des Silanmoleküls ab [25, 24, 374, 320]. Das Wachstum ist im Bereich der Inseln von der Oberfläche weg gerichtet, in den Bereichen zwischen den Inseln kommt es dagegen zu einer eher waagerechten Formation der Silanmoleküle. Dadurch lässt sich keine gleichmäßige Oberflächenmorphologie generieren, obwohl das anorganische Substrat dazu in der Lage wäre [365]. Diese Problematik der Topochemie der mineralischen Grenzfläche macht die Verwendung von verschiedenen, immer komplexeren Modellsubstraten bei der vorliegenden systematischen Untersuchung des Hydrophobierungsprozesses bei CSH-Phasen notwendig.

Zusätzlich hängt die Ausrichtung von der funktionellen Gruppe und dem Alkylrest des Silanmoleküls ab. Beide Molekülteile haben sterischen Einfluss auf die Nachbarmoleküle und beeinflussen so direkt deren Anbindungs- und Filmbildungsprozess. Die Polykondensation der Silanolgruppen führt auch zu unterschiedlichen Filmbildungen an Substraten. Die Anzahl der funktionellen Gruppen eines Moleküls entscheidet darüber, ob während der Polymerisation ein zwei- bis dreidimensionales Netzwerk ausgebildet wird oder sich eine Monolage auf der Oberfläche formiert. Diese strukturelle Größe bildet den Beginn des konzentrationsabhängigen Wachstums der Polymere, die in einigen Untersuchungen zu einer Schichtdicke von bis zu 500 nm führen kann [196].

2.6.2.2 pH-Abhängigkeit

Wie bereits beschrieben, reagieren die Silane pH-Wert abhängig. Die zwei wichtigsten Reaktionsschritte, die Hydrolyse und die Polykondensation, zeigen unterschiedliche relative Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen pH-Werten, die auch den Filmbildungsprozess beeinflussen. Da in technischen Prozessen die Funktionalisierung von Oberflächen mit verschiedenen Silanen in der Regel in sauren Lösungen stattfinden, erfahren in der Literatur Untersuchungen bei niedrigen pH-Werten einen größeren Stellenwert als die für die Hydrophobierung von

zementgebundenen Werkstoffen notwendigen alkalischen Reaktionsbedingungen. Aber bereits die pH-Wert-Studien in sauren Lösungen zeigen, dass es hier starke Einflüsse auf den Filmbildungs- und Wachstumsprozess von Polysiloxanen gibt [330, 6, 256, 417, 227, 196, 203, 234]. Ein niedriger pH-Wert führt zu einer schnelleren Ausbildung von kovalent gebundenen Polymeren an dem mineralischen Substrat und lässt den Polymerfilm bei ausreichender Konzentration an Silanolgruppen schnell wachsen. Dies gilt sowohl für SAMs, als auch für dreidimensionale Netzwerke. Dies ist auch ein Hinweis auf die gute Stabilität der Polymerfilme in sauren Lösungen und erklärt die schwierigen Untersuchungsbedingungen im alkalischen Milieu, bei der neben der Filmbildung Abbauprozesse nebeneinander ablaufen. Studien zum Einfluss der Filmbildung aus alkalischen Lösungen sind daher notwendig, um Reaktionswechselwirkungen der ablaufenden Gleichgewichts- und Abbaureaktionen zu charakterisieren.

Die Silane werden aus Kostengründen selten in Reinform für die Funktionalisierung von Oberflächen eingesetzt. In der Regel handelt es sich um Mischungen verschiedener Silane, die unterschiedliche, manchmal konkurrierende Reaktionsparameter aufweisen oder Mischungen von einem Silan in einem organischen Lösungsmittel. Auch der Einfluss dieser Lösungsmittel ist in der Literatur beschrieben und führt zu einem Einfluss auf das Filmwachstum der Polysiloxane auf Oberflächen [216, 262, 133, 218]. Die Lösungsmittel können den pH-Wert verändern und somit zu einem anderen Reaktionsverhalten der Silane führen. Außerdem können sie die Oberfläche des Substrates verändern, indem Sekundärreaktionen ablaufen oder die für die Anbindung der Silane notwendigen OH-Gruppen abgeschirmt werden, so dass die Silane und ihre Reaktionsprodukte die Oberfläche nicht mehr erreichen können. Je nach verwendetem Silan und Reaktionsbedingungen kommt es zur Bildung von Wasser. In den Porenlösungen von zementgebundenen Werkstoffen ist das Wasser bereits vorhanden und bildet einen Film auf der Substratoberfläche. Dieses Wasser beeinflusst ebenfalls den pH-Wert des Reaktionssystems und ist somit auch ein wichtiger Parameter im Filmbildungsprozess der Polysiloxane. Einige Studien zum Einfluss von Wasser zeigen die Relevanz, allerdings auch die noch nicht hinlänglich geklärten Einflussfaktoren des Wassers [57, 357, 189].

2.6.2.3 Temperatur- und Feuchteabhängigkeit

Bei allen chemischen Prozessen spielt die Temperatur eine wichtige Rolle. Auch bei der Ausbildung eines Polymerfilmes auf mineralischen Substraten kommt der Einfluss der Temperatur deutlich zum Tragen. Je nach verwendetem Silan ist sein Siloxan bis zu Temperaturen von etwa 600 °C stabil. Gerade bei technischen Prozessen zur Funktionalisierung von Metalloberflächen in der Elektroindustrie und dem Korrosionsschutz, seltener als Verbindungsmittel bei unterschiedlichen Materialien, kommt der thermischen Stabilität eine große Rolle zu. Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit zeigen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperatursteigerung [378, 51]. Bereits bei leicht erhöhten Temperaturen von 40 °C, bedingt durch die Sonneneinstrahlung, die in einem zementgebundenen Werkstoff während seiner Hydratation erreicht werden können, ist eine signifikante Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Untersuchungen mit einer besseren Temperaturauflösung besonders in niedrigen Temperaturbereichen müssen durchgeführt werden, um praxisrelevante Daten zu erhalten. Bisher dazu durchgeführte Studien zeigen zwar eine Tendenz zur Charakterisierung von Temperaturen um 21 °C, lassen sich aber noch nicht praxisrelevant darstellen [227].

Um den Filmbildungsprozess und die Wachstumsphasen von Polymerfilmen zu charakterisieren, werden AFM-Untersuchungen durchgeführt [158, 267, 203]. Bei diesen Analysen können die Oberflächen im trockenen und feuchten Zustand charakterisiert werden. Dies ermöglicht die Bestimmung der Feuchteabhängigkeit des Filmbildungsprozesses. Die Silane werden in flüssiger Form auf die Substrate aufgebracht und reagieren in Lösungen. Wird die Lösung von der Oberfläche entfernt, bleibt ein dünner Silanfilm auf der Oberfläche des Substrates und kann auf Grund seines pH-Wert-unabhängigen Reaktionsvermögens auch ohne ihn umgebende Lösungen reagieren. Gasförmiges Wasser als Reaktionspartner reicht in diesem Fall aus. In verschiedenen Studien wird die Lösung durch warme oder heiße Luft entfernt [417, 227, 196]. Es zeigt sich dabei, dass neben einer verbesserten Anbindung an die Oberfläche der Wachstumsprozess in einer Warmluftumgebung signifikant höher ist als in einer Lösung im Temperaturbereich bis 38 °C. Dies ist ein

Hinweis darauf, dass die Temperatur einen größeren Einfluss auf den Filmbildungsprozess zeigt als bestimmte Lösungsbedingungen.

Grundsätzlich können die Einflussfaktoren auf den Filmbildungsprozess nicht losgelöst voneinander betrachtet werden. Alle Faktoren ergänzen und behindern sich in einem gewissen Maße und zeigen somit die Komplexität zur Beurteilung des Polykondensations- und Wachstumsverhaltens.

2.6.3 Abbauprozess

Die bei dem Filmbildungsprozess ausgebildete wasserabweisende Siloxanstruktur schützt die Poreninnenseiten vor aggressiven Substanzen aus der wässrigen Porenlösung. Damit ist das CSH-Gel des Zementsteins vor Schädigungsprozessen geschützt. Gleichzeitig muss nun die Siloxanstruktur stabil genug sein, um diesen chemischen Angriffen dauerhaft standzuhalten. Praktische Erfahrungen zeigen jedoch, dass diese Stabilität nicht dauerhaft, sprich über die Lebensdauer des Bauwerkes gewährleistet ist. So lässt sich eine durchschnittliche Lebensdauer von 15 bis 20 Jahren durch Praxisstudien ab minimaler Lebensdauer für einen Polysiloxanfilm ableiten [391, 394]. Die Schutzfunktion des Hydrophobierungsmittels lässt zum Teil spontan nach und kann die aggressiven Lösungen nicht mehr von der Zementstruktur fernhalten.

Im Gegensatz zu den Anbindungs- und Filmbildungsprozessen kommen beim Abbauprozess andere Einflussfaktoren zum Tragen. Die Interaktionen zwischen dem Substrat, der Porenlösung und den Produkten aus den Silanreaktionen können bei der Betrachtung der möglichen Abbaureaktionen vernachlässigt werden und weichen neuen Einflüssen, die sich in der Regel auf das ausgebildete Polysiloxan auswirken. Bei einer rein chemischen Betrachtung des Polysiloxanfilmes lassen sich verschiedene mögliche Abbau- und Degenerationsreaktionen aufzeigen. Schwachstellen stellen die Stärke und Art der Verbindung zwischen dem Polysiloxan und der mineralischen Oberfläche, die C-C-Bindungen des Alkylrestes und zum Teil fehlende sterische Abschirmungen gegen oxidative Angriffe dar. Weiterhin ist die thermische Stabilität von Polysiloxanen begrenzt.

Die Frage nach dem Abbauverhalten und dem Verlust der Funktionalisierung führt damit zu einem Teil der Zielsetzung dieser Arbeit.

2.6.3.1 Alkalischer Abbau

Die Porenlösung in zementgebundenen Baustoffen ist auf Grund der Zementhydratationsreaktion hochalkalisch mit einem pH-Wert über 13. Somit ist der Polysiloxanfilm diesem pH-Wert ausgesetzt, der allerdings auch die Struktur des Siloxans angreift. Dieser hydrolytische Angriff zielt auf die Si-O-Si-Bindungen sowohl in den Polysiloxanen als auch zwischen Siloxan und mineralischer Oberfläche. Untersuchungen von Olmos [252] hierzu zeigen, dass dieser Abbauprozess strukturunabhängig ist und verschiedene Siloxane gleichermaßen betrifft. Der Abbau wird von OH-Gruppen katalysiert und läuft somit bei hohen pH-Werten stärker ab. Gleichzeitig wird eine untergeordnete Temperaturabhängigkeit beschrieben, die trotzdem signifikante Unterschiede im Temperaturbereich zwischen 10 und 50 °C aufzeigen. Im Gegensatz zu ersten Untersuchungen von Schrader [320, 319] laufen diese chemischen Reaktionen auch bei niedrigen Temperaturen ab, dann allerdings langsamer. Der Abbauprozess des Polysiloxans beginnt sowohl bei Temperaturerhöhung als auch bei pH-Werterhöhung zunächst linear und schnell innerhalb weniger Minuten, bis sich der Abbau stark verlangsamt und nicht mehr nachzuweisen ist. Dies zeigt, dass es sich bei diesem Abbauprozess um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Dieser Abbauprozess muss demnach bereits zeitgleich mit der Anbindungs- und dem Filmbildungsprozess ablaufen, zunächst jedoch vernachlässigbar sein. Erst bei einer ausreichenden Anzahl an stabilen und zugänglichen Si-O-Si-Bindungen beginnt der Prozess, auch weil diese chemische Reaktion durch OH-Gruppen katalysiert wird, die jedoch zu Beginn der Silanreaktion als Reaktionspartner in der Hydrolyse an der Reaktion teilnehmen. Die Konzentration der OH-Gruppen, sowohl in den metastabilen Silanolen als auch an den mineralischen Oberflächen, hat einen signifikanten Einfluss auf das Reaktionsverhalten der Silane und ihrer Reaktionsprodukte im Porenraum von zementgebundenen Werkstoffen.

Da dieser alkalische Abbauprozess auf die Si-O-Si-Bindungen im Siloxanmolekül beschränkt ist, kann dieser Prozess gezielt unterbunden werden, indem durch sterische Einflüsse das Erreichen dieser Bindungen verhindert wird. Ein längerer Alkylrest am Silan kann hier bereits einen möglichen Abschirmungsschutz darstellen.

Wird durch diesen Abbaumechanismus die Si-O-Si Bindung aufgebrochen, löst sich das Siloxan von der mineralischen Oberfläche durch den Verlust der kovalenten Anbindung und wird in die mobile Phase, die Porenlösung, transportiert und steht als Schutzsystem nicht mehr zur Verfügung. Gleiches gilt für den Abbau der Si-O-Si Bindungen in den Polysiloxanen, die dadurch zu kleineren Einheiten umgewandelt werden, die ebenfalls in der Porenlösung abtransportiert werden können, wenn sie keinen weiteren Reaktionspartner finden.

Neben Si-O-Si-Verbindungen an der mineralischen Grenzfläche von zementgebundenen Werkstoffen treten auch Aluminiumverbindungen auf. Auch an diesen mineralischen Oberflächen können die Hydrophobierungsmittel anbinden und kovalent über Al-O-Si Bindungen chemisch fixiert sein. Untersuchungen zur Silanisierung von Aluminium sind vergleichsweise neu und die Betrachtung ist noch nicht ausreichend [352, 384, 385]. Durch die vielseitige Verwendung von Aluminium kommt der Funktionalisierung mit Silanen eine immer größere Beachtung zu. Neue Untersuchungen zur Stabilität von Silanen auf Aluminiummembranen [359] zeigen eine hohe Stabilität der Bindungen bei hohen pH-Werten. Ein alkalischer Abbauprozess konnte hier noch nicht nachgewiesen werden, lässt sich allerdings aus den bisherigen Kenntnissen zum Abbauverhalten von Si-O-Si-Bindungen nicht ausschließen. Vergleichende Experimente zum Verhalten von Al- und Si-Substraten können hier Aufklärung bringen.

Die Beobachtungen zum alkalischen Abbauverhalten von Silanen wird von Xu et al. [408] bei Untersuchungen zur Silanisierung von paramagnetischen Partikeln bestätigt. Besonders Zeta-Potential-Messungen zeigen deutlich auf, wie der pH-Wert den Abbauprozess an Si-O-Si-Bindungen beeinflusst. Der Verlust der Oberflächenfunktionalisierung wird auch unabhängig von der chemischen Struktur der Silane und der Anwesenheit von Eisen im System beobachtet. Allerdings zeigen

sich Hinweise, dass aminofunktionalisierte Silane in hochalkalischen Lösungen stabilere Bindungen zum Substrat eingehen.

2.6.3.2 Oxidativer Abbau

Eine weitere Möglichkeit, das Polysiloxan abzubauen, ist ein oxidativer Angriff auf seine chemische Struktur. Im hochalkalischen Milieu des zementgebundenen Werkstoffes müssen dafür allerdings einige Faktoren zusammenkommen, was grundsätzlich jedoch keinen Hinderungsgrund darstellt. UV-Strahlung spielt bei diesen oxidativen Angriffsprozessen eine wichtige Rolle, sowohl aktiv als auch passiv. Aktiv kann die UV-Strahlung, deren Wellenlänge in etwa der Bindungsenergie der C-H- und C-C-Bindungen entspricht, den Alkylrest angreifen. Dabei zerstört die Strahlung die Kohlenstoffkette durch Radikaleinwirkung auf Grund der zugeführten Energie und das Siloxanmolekül verliert seinen hydrophoben Anteil. Damit kann das Molekül seine Schutzfunktion nicht mehr wahrnehmen [403, 280]. Der Verlust des hydrophoben Alkylrestes ermöglicht danach den Weg für den alkalischen Angriff auf die noch verbliebenen Si-O-Si-Bindung des Makromoleküls, die durch den Alkylrest sterisch geschützt waren.

Wie tief die UV-Strahlung in die Betonrandzone eindringen kann, ist hier noch nicht hinreichend untersucht worden. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieser Abbauprozess bei Hydrophobierungsmitteln eine eher untergeordnete Rolle spielt, da das Silan einige Millimeter in den zementgebundenen Werkstoff eindringt und die Strahlung nur wenige Mikrometer. Von größerer Bedeutung wird dieser zerstörende Angriff bei dichteren Natursteinoberflächen, bei denen die Konzentration von Silanen an der Oberfläche größer ist, und bei Funktionalisierungen, die speziell an der Oberfläche des Werkstoffs wirken müssen.

Die UV-Strahlung trägt allerdings einen deutlich höheren Anteil zum oxidativen Angriff bei. Die Strahlung reagiert mit Luftschadstoffen wie NO_x , SO_x und Ozon (O_3) unter Bildung von freien Radikalen. Diese Verbindungen reagieren über einige Zwischenschritte mit dem Polysiloxan zu Endprodukten, die keinerlei hydrophobe Eigenschaften mehr aufweisen. Das Polymer wird dabei vollständig abgebaut [280,

254, 321, 8, 20, 223, 160]. Da dieser chemische Angriff auch nur in den ersten μm des Werkstoffes stattfindet, die Eindringtiefe der Hydrophobierungsmittel jedoch mehrere mm beträgt, kann dies nicht den maßgeblichen Abbaumechanismus des Polymers darstellen. Die gasförmigen Luftschadstoffe können trockenliegende Bereiche des porösen Werkstoffes erreichen, es fehlt dann die wässrige Phase, um die chemischen Reaktionen zu katalysieren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Schadgase sind in der Porenlösung schneller, müssen jedoch dazu zunächst in Lösung gehen und diffusionsgesteuert an die Polysiloxane gelangen, was die Geschwindigkeit dieses Abbauprozesses verlangsamt. In wässrigen Lösungen kommt es mit den Luftschadstoffen zur Ausbildung von Säuren, die neben der Reduzierung des pH-Wertes auch die Polysiloxane angreifen und abbauen, so dass allgemein der Einfluss der Luftschadstoffe am Abbauprozess als hoch eingestuft werden muss.

2.6.3.3 Thermischer Abbau

Grundsätzlich werden Polysiloxane thermisch unter Luftsauerstoff zu Quarz, CO_2 und H_2O abgebaut. Dies ist in den letzten Jahren auch vielfach untersucht worden [199, 126, 368, 198]. Dabei wurden die Zersetzungstemperaturen unterschiedlicher Siloxane bis über $650\text{ }^\circ\text{C}$ und bei verschiedenen Atmosphären betrachtet. Neuere Untersuchungen [53, 52] mit Hilfe moderner Analytik zeigen verschiedene Mechanismen des Abbaus von Polysiloxanen durch die Identifizierung von Zwischen- und Endprodukten. Dabei zeigen die verschiedenen Bindungen des Polymers unterschiedliche Abbaumechanismen. Die Si-O-Bindung im Molekül führt zu einem Abbau durch Umwandlungsreaktionen bei denen energetisch günstigeren Strukturen entstehen, einhergehend mit dem Verlust der Funktionalisierung. Si- CH_3 -Bindungen reagieren in einem Radikalmechanismus. Dabei kommt es bei hohen Temperaturen zur Abspaltung von Radikalen und strukturabhängigen Zersetzungsprodukten wie z.B. Methan. Gleichzeitig können die Radikale zu einer weiteren Vernetzung des Makromoleküls führen, was es thermisch stabiler macht, allerdings die hydrophobe Wirkung aufhebt.

In funktionalisierten zementgebundenen Werkstoffen werden solche hohen Temperaturen nicht erreicht. Interessant ist daher der Temperaturbereich bis maximal 100 °C. Für diesen Bereich sind bereits die geringen Einflüsse der Temperatur auf das Abbauverhalten in alkalischen Lösungen dargestellt worden [199]. Der Einfluss der Temperatur auf das Abbauverhalten von Polysiloxanen, besonders auf Keramik, ist hinlänglich untersucht worden [347, 340, 4]. Aktuelle Untersuchungen zum thermischen Verhalten von Polysiloxanen auf keramischen Substraten [149] zeigen, dass in einem Reaktionsstadium von wenigen Tagen die Anbindung und Vernetzung der Moleküle durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt wird. Dieser positive Effekt geht bei höheren Temperaturen über 50 °C verloren und führt schließlich zu einem Abbau des Polymers. Dieser Abbaueffekt ist unabhängig von der Oberflächenstruktur des Substrates und der chemischen Struktur des Siloxans, hängt allerdings von der Dauer der Temperaturerhöhung ab. In zementgebundenen Werkstoffen kann je nach Exposition die Sonneneinstrahlung zu einer Temperaturerhöhung führen, welche ein thermisches Abbauverhalten begünstigen kann. Daneben müssen allerdings noch weitere Faktoren der Temperaturerhöhung, wie unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten, Störungen und Unregelmäßigkeiten im Strukturaufbau von Substrat und Polymer berücksichtigt werden.

2.6.3.4 Weitere Abbauprozesse

Weitere Abbauprozesse lassen sich grob in den Abbau durch physikalische und chemische Prozesse unterteilen. Chemischer Abbau kann durch Alterung oder einen biogenen Angriff erfolgen, ein physikalischer Abbau läuft hingegen durch eine Überdeckung des Polysiloxanfilms ab, der seine Wirkung durch Abschirmung schwächt. Nachfolgend sind mögliche weitere Abbauprozesse kurz dargestellt.

Der Polysiloxanfilm kann durch eigene Alterungserscheinungen wie unvollständige Polykondensation und Eigen- und Orientierungsspannungen zerstört werden [371]. Thermische Prozesse, die selbst nicht zur Zerstörung des Polymers beitragen, können Alterungserscheinungen und Eigenspannungen hervorrufen, die zu einem

späteren Zeitpunkt den Abbau hervorrufen. Dazu tragen auch mechanische Einflüsse bei, wie sie von [403, 396, 397] näher beschrieben werden.

Je nach Exposition des funktionalisierten zementgebundenen Werkstoffes kann es zu einem biogenen Abbau des Polymers kommen [141]. Bei ausreichender Feuchtezufuhr und geeigneten Umweltbedingungen, können sich an der Oberfläche des Werkstoffes Mikroorganismen ansiedeln, die durch ihren Stoffwechsel Ausscheidungen produzieren, die den Polysiloxanfilm zerstören oder den Polymerfilm selbst verstoffwechseln.

Außerdem können durch den Eintrag und die Fixierung von mineralischen Stäuben, wie zum Beispiel durch anthropogene Umweltschädigungen, der Wassereintrag an den Siloxanfilm erhöht werden. Somit wird der Angriff auf den Film erleichtert [393].

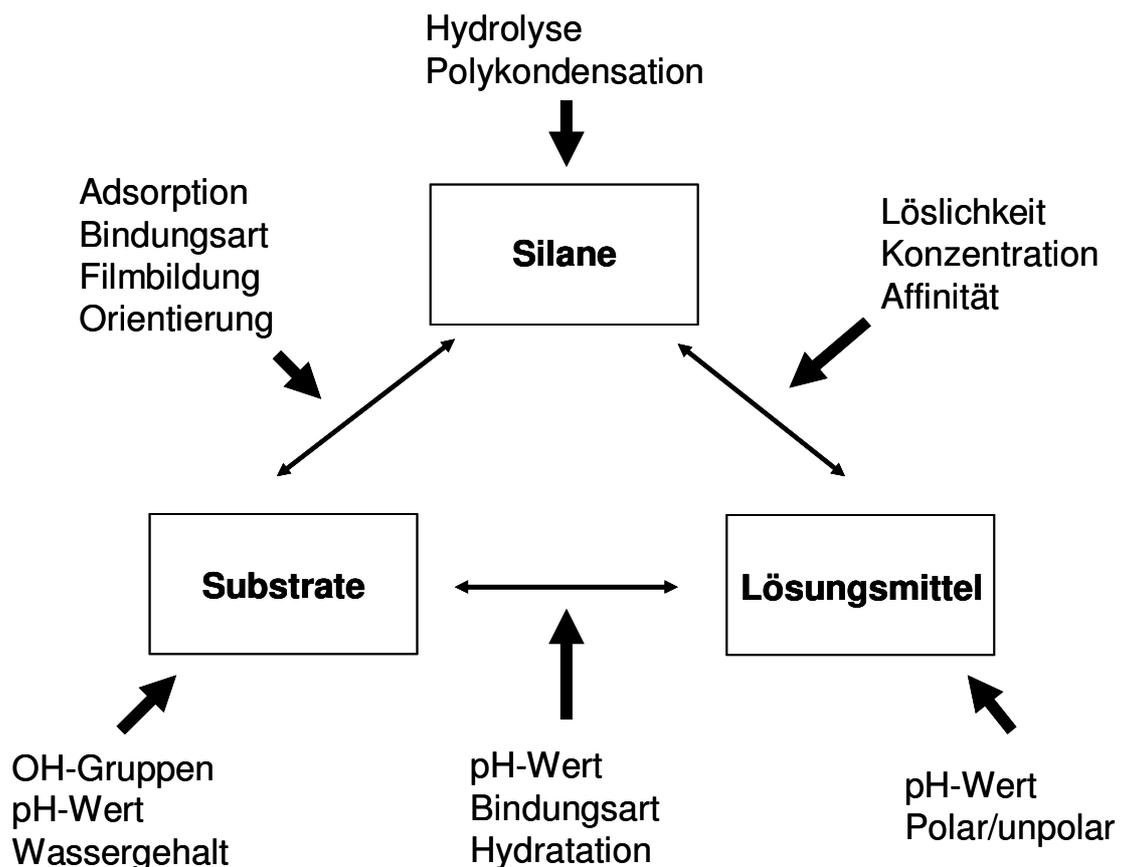


Abbildung 17: Schematische Darstellung aller Einflussfaktoren auf die Silanisierung

Aus der Praxis lässt sich so eine durchschnittliche Lebensdauer von 15 bis 20 Jahren für einen Polysiloxanfilm vorhersagen [391, 394]. Dies führte zu den ersten Hinweisen auf den Abbau und damit zu einem Teil der Zielsetzung dieser Arbeit. Abbildung 17 fasst alle beschriebenen Einflussfaktoren der unterschiedlichen Interaktionen bei der Silanisierung zusammen.

3. Experimentelles Vorgehen

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die in der Arbeit untersuchten Substrate sowie deren Herstellung und Präparation näher beschrieben. Daneben wird der Aufbau der verwendeten siliziumorganischen Verbindungen aufgezeigt, wobei hier deren molekularer Aufbau im Vordergrund steht. Anschließend werden die eingesetzten Untersuchungs- und Analyseverfahren vorgestellt. Dabei wird auf die spezifischen Probenvorbereitungen genauso eingegangen, wie auf die Durchführung und die Genauigkeit der Methode bzw. ihren Fehler.

In der Realität stellt die Kombination aus siliziumorganischen Verbindungen auf der einen und den zu funktionalisierenden zementgebundenen mineralischen Oberflächen auf der anderen Seite ein hochkomplexes System mit einer Vielzahl von möglichen Variablen und Einflussgrößen dar. Für eine systematische Untersuchung der Reaktionen auf der Oberfläche ist ein modellhafter Ansatz notwendig. Daher wurde das betrachtete System zunächst stark vereinfacht und im Laufe der folgenden Arbeitsschritte und Untersuchungsergebnisse immer weiter den realen Bedingungen angepasst. So ist auch die nachfolgende Zusammenstellung der verwendeten Materialien zu erklären.

3.2 Verwendete Substrate

3.2.1 Vorbemerkungen

Die im Folgenden beschriebenen mineralischen Substrate wurden für diese Arbeit systematisch von einfachen Modellsubstraten bis hin zum realitätsnahen Beton ausgesucht. Diese Auswahl war notwendig, um das hochkomplexe Untersuchungssystem in seiner Gesamtheit zu erfassen und alle Einflussparameter verifizieren zu können. Die Substratauswahl erfolgte dabei nach einem allgemeinen Ordnungs- bzw. Homogenitätsprinzip, das in Abbildung 18 dargestellt ist.

Maßgebende Einflussgrößen für die Verwendung bestimmter Materialien als Substrat waren dabei die chemische Reinheit, die mineralogische Zusammensetzung, die Oberflächenmorphologie, die Reaktivität und die präparativen Verwendungsmöglichkeiten.

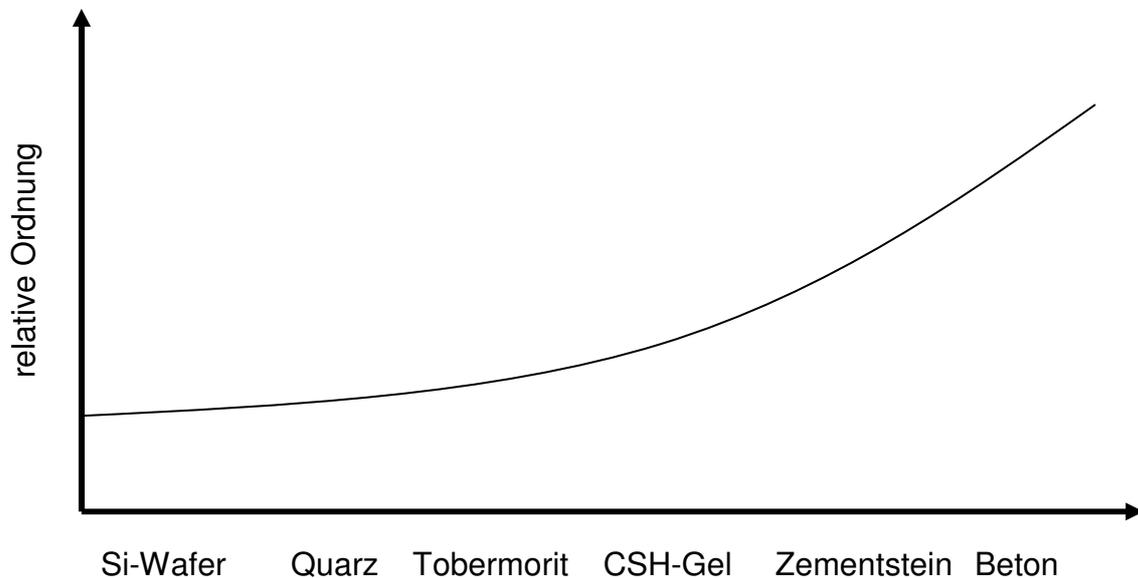


Abbildung 18: *relativer abnehmender Ordnungsgrad der verwendeten Substrate.*

3.2.2 Modellsubstrat „Siliziumwafer“

Die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumwafer sind von der Firma Wacker Chemie GmbH zur Verfügung gestellt worden. Die Wafer wurden aus einem Siliziumeinkristall herausgeschnitten und poliert und haben einen Durchmesser von 300 mm und eine Dicke von 450 μm . Die Siliziumwafer bestehen zu über 99,99% aus Silizium und haben damit den höchsten Reinheitsgrad. Die Oberfläche des Wafers nach dem Zuschneiden und Polieren entspricht der Kristallfläche [111]. Technisch eingesetzt werden die Si-Wafer hauptsächlich in der Mikroelektronik als Substrat für elektronische Bauelemente. In Vorversuchen zeigte sich, dass die Siliziumwafer auch als Modellsubstrat für die Untersuchungen von Oberflächenfunktionalisierungen im Rahmen dieser Arbeit geeignet sind, da sie chemisch und mineralogisch homogen sind. Außerdem reagieren die siliziumorganischen Verbindungen, die hier untersucht wurden, mit den endständigen Si- bzw. Si-OH Gruppen auf der Wafer-Oberfläche.

Damit für die Verwendung als Modellsubstrat sich Si-OH-Gruppen an der Oberfläche des Wafers ausbilden, musste dieser zuerst aktiviert und damit reaktionsfähig gemacht werden. Dazu wurde die Oberfläche zunächst mit destilliertem Wasser, danach mit Ethanol gereinigt und an der Luft getrocknet. Um eine Fläche mit möglichst hoher Reinheit zu erhalten, wurde dieser Reinigungsschritt dreimal wiederholt. Die eigentliche Aktivierung der Waferoberfläche erfolgte dann nach der Trocknung mittels UV-Strahlung. Wegen des besseren Handlings wurden mit einem Diamantschneider kleinere Stücke mit 100 mm Kantenlänge aus dem Wafer herausgeschnitten, nochmals mit Ethanol gereinigt, an der Luft getrocknet und in den Strahlengang einer Hg-Dampflampe gestellt. Die UV-Strahlung der Lampe ist für eine Stunde auf die Waferstücke projiziert worden. Nach der Aktivierung wurden die Siliziumwaferstücke nochmals mit einem Diamantschneider zu Quadraten der Kantenlänge 10 mm zerschnitten, um sie für die Probenkammer des Rasterkraftmikroskopes passend zu machen. Für eine weitere Untersuchungsserie von Anbindungsversuchen auf einem Si-Wafer in einer Pufferlösung wurden Rechtecke mit Kantenlänge 10x150mm zugeschnitten. Um eine Kontaminierung der Oberflächen zu verhindern, sind die Waferstücke in neuen Transportboxen aus PVC bis zur Verwendung gelagert worden. Vor der Verwendung in Anbindungsexperimenten wurden die Wafer noch auf Schäden und Verunreinigungen untersucht bzw. charakterisiert.

3.2.3 Modellsubstrat „Quarz“

Ein Quarzträger als Modellsubstrat stellt die logische Fortsetzung zum vorher verwendeten Si-Wafer dar. Es hat ebenfalls eine strukturierte und glatte Oberfläche und ist neben Si-Atomen nur noch aus O-Atomen aufgebaut. Dieser Kristallaufbau stellt damit die leichte Vergrößerung der relativen Ordnung des Substrates im Vergleich zum Si-Wafer dar. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Quarze stammen von der Fa. Heraeus (Herasil 1) und besitzen eine Reinheit von 99,99 %. An den Oberflächen befinden sich nun Si-O-Si-Gruppen. Die Dichte an möglichen reaktionsfähigen Si-OH-Gruppen an der Oberfläche sinkt im Vergleich zum Si-Wafer deutlich. Die reaktionsträgen Si-O-Si-Gruppen müssen für die Oberflächenreaktionen

wie die Si-Atome an der Oberfläche der Si-Wafer ebenfalls aktiviert werden, um endständige reaktionsfähige Si-OH-Gruppen auszubilden.

Für die Verwendung als Modellsubstrat wurde der Quarzträger den selben Reinigungs- und Aktivierungsprozessen wie der Siliziumwafer unterzogen. Somit konnte verhindert werden, dass sich durch die Probenpräparation Einflussparameter auf die Oberflächenreaktionen im Vergleich zwischen den eingesetzten Substraten ändern können.

3.2.4 Tobermorit

Für diese Arbeit wurde auf natürlichen kristallinen (Clino)-Tobermorit aus dem Ural zurückgegriffen. Es handelt sich dabei um Ausblühungen auf basaltischen Magmen oder um Kluffüllungen im Gestein. Durch seinen kristallinen Aufbau mit definierter Kristallstruktur sind viele Kenntnisse über seinen Aufbau und seine Topochemie bekannt (Kapitel 2). Dadurch kann der Tobermorit als systematisch nächstes Modellsubstrat eingesetzt werden. Er stellt als Calcium-Silikat-Mineral einen weiteren Schritt in Richtung realitätsnahes Substrat für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen mit siliziumorganischen Verbindungen dar. In der Zementchemie spielt bei vielen chemischen Reaktionen gerade das Verhältnis von Calcium zu Silizium eine entscheidende Rolle, und hier kann mit Hilfe des Tobermorits erstmals der Einfluss von Calcium auf die Oberflächenreaktionen untersucht werden. Gleichzeitig bietet der Tobermorit keine ebene Oberfläche für die dort ablaufenden Reaktionen. So zeigt sich hier der Einfluss der Oberflächentopographie auf das Reaktionsverhalten bei Anwesenheit von Silanen.

Aus einem walnussgroßen Handstück wurden für die Untersuchungen einige Gramm mechanisch abgebrochen und in einer Achatmühle analysenfein aufgemahlen. Dieses Tobermoritpulver sind anschließend mit einem Handsieb (Maschenweite 250 μm) durchgeseibt und die zu großen Reststücke erneut gemahlen worden. Um eine glatte Oberfläche für die Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop zu erhalten, wurden jeweils 250 mg des Tobermoritpulvers mit einem Presswerkzeug, welches üblicherweise für die Herstellung von KBr-Presslingen in der FT-IR-

Spektroskopie verwendet wird, mit ca. 10 t Druck zu runden Presslingen verarbeitet. Diese hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von ca. 3 mm.

Das dazu verwendete Presswerkzeug besteht aus zwei glatt polierten Edelstahlstücken, die für die Oberfläche des Presslings verantwortlich sind. Verpresst wurde das Pulver mit einer Hydraulikpresse, die bis zu 30 t Druck aufbauen kann. Um Luft einschließen bei der Verpressung zu verhindern, ist während des Pressvorganges eine Drehschieberpumpe an das Presswerkzeug angeschlossen worden und erzeugt so einen Unterdruck.

3.2.5 Calcium-Silikat-Hydrat Gel

Das Calcium-Silikat-Hydrat-Gel (C-S-H-Gel) stellt das erste Substrat dar, welches faktisch auf Grund seiner zementchemischen und mineralogischen Zusammensetzung als realitätsnahes Substrat angesehen werden kann. Sein Calcium/Silizium-Verhältnis entspricht natürlichen Zementsystemen und enthält daneben die bei der Hydratationsreaktion entstehenden Hydratphasen. Deren Einfluss auf die Oberflächenreaktionen mit den hier untersuchten Silanen kann somit erstmals aufgezeigt werden. Gleichzeitig zeigen C-S-H-Gele auf Grund ihrer Hydratationsreaktion und den dabei entstehenden nadeligen Kristallformen eine komplexere Oberflächenmorphologie auf, deren Einfluss bei den Reaktionen mit den Silanen hier im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden kann. Da die Herstellung des C-S-H-Gels aus einer stöchiometrisch berechneten Mischung erfolgte, kann der Phasengehalt genau bestimmt werden, so dass deren Einfluss auf die Reaktionen nachvollziehbar ist.

Zur Herstellung des C-S-H-Gels wurden zunächst reiner Alit und Belit nach Garbev [117] in einem Ofen hergestellt. Dazu kam eine Mischung von Reinphasen der Fa. Merck aus SiO_2 , CaCO_3 , Al_2O_3 und etwas MgO (Tabelle 3) in einen Platintiegel und wurde bei 1450°C für zuerst 10-12 Stunden erhitzt. Da es sich bei der Darstellung von Alit und Belit aus der Mischung um eine Feststoff-Feststoff-Umwandlung handelt, wurde die Mischung der Ausgangsprodukte kompaktiert. Dazu wurden 50 g der Mischung bei 250 bar in einer Presse zu einer Tablette geformt. So war es möglich,

eine große Packungsdichte zu erhalten, um eine schnelle Phasenumwandlung sicherzustellen. Um eine Rückwandlung zu verhindern, kühlte das Material nach dem ersten Brand in einem Platintiegel an der Luft schnell ab. Anschließende röntgenographische Untersuchungen des Materials charakterisierten die mineralogische Zusammensetzung.

Tabelle 3 Mischungsverhältnis für Klinker

Mineral	Einwaage [g]
SiO ₂	80,19
CaCO ₃	416,16
Al ₂ O ₃	2,62
MgO	1,03
Gesamt	500

Nach einem Brand ist noch keine vollständige Umsetzung des Materials zu erwarten, so dass das abgekühlte Gemisch aus dem Tiegel fein aufgemahlen und erneut zu einer Tablette verpresst wurde. Diese Tablette kam für einen zweiten Brand bei 1450° C erneut in einem Platintiegel für nun ca. 6-8 Stunden in den Ofen. Nach einer schnellen Abkühlung an der Luft wurde ein Teil des Materials zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung erneut röntgenographisch untersucht. Die vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe in die beiden Hauptklinkerphasen Tricalciumsilicat und Dicalciumsilicat war im Normalfall zu diesem Zeitpunkt gegeben. Wäre noch ein messbarer Anteil von Fremdmineralen nach den Röntgenuntersuchungen vorhanden gewesen, hätte ein weiterer Brand durchgeführt werden müssen.

Das erhaltene Klinkermaterial wurde fein aufgemahlen und mit Wasser vermischt. Dabei wurde ein w/z-Wert von 10 verwendet, damit eine schnelle und möglichst vollständige Reaktion des C₃S zu C-S-H erreicht werden konnte. Zusätzlich wurde die Reaktion in einer PET-Weithalsflasche unter Ausschluss von CO₂ in einem Trockenschrank bei 40°C durchgeführt, um eine Carbonatisierung zu verhindern und die Reaktionszeiten zu beschleunigen. Nach zehn Tagen war eine nachweisbar komplette Umwandlung in C-S-H-Gel erreicht. Das überschüssige Wasser wurde

abfiltriert und das C-S-H-Gel direkt in den Experimenten eingesetzt, um unerwünschte Umwandlungen und Carbonatisierungserscheinungen zu verhindern.

3.2.6 Zementstein

Mit einem Zementstein kommt ein Substrat zum Einsatz, das den praxisnahen Bedingungen noch näher kommt als das C-S-H-Gel. Die mineralogische Zusammensetzung lässt sich nicht genau bestimmen, da die aus den bekannten Ausgangssubstanzen entstehenden C-S-H-Phasen teilweise amorph sind und sich nicht stöchiometrisch berechnen lassen. Die entstehenden Phasen zeigen Unterschiede im Calcium/Silizium Verhältnis, in der Kristallmorphologie und in der Phasenverteilung an der Substratoberfläche. Die Topographie ist durch den Hydratationsprozess bestimmt und führt zu unterschiedlichsten Ausprägungen. Aus den Ergebnissen der vorher untersuchten Modellsubstrate kann jedoch möglicherweise auf die hier beobachteten Oberflächenreaktionen zurückgeschlossen werden.

Für den Zementstein wurde ein CEM I 42,5 R Zement der Firma Heidelberger Zement verwendet. Er wurde mit einem w/z-Wert von 0,35 hergestellt. Nach dem Mischen mit einem Handrühraufsatz auf einer Bohrmaschine kam der Zementleim in eine flache, nicht saugende Holzform von 500 mm Kantenlänge und 100 mm Höhe. In dieser Form wurde der Zementleim auf einem Rütteltisch gerüttelt, bis keine erkennbaren Luftblasen mehr aus dem Leim austraten. Danach hydratisierte der Zementleim in der Form für zwei Tage in einer Klimakammer bei 70 % relativer Luftfeuchte und 20 °C. Danach wurde der Zementstein aus der Form genommen und für 28 Tage bei Raumtemperatur in einem Wasserbecken gelagert. Nach der Lagerung wurde der Zementstein mit einer Kreissäge und einer Handkreissäge mit Diamantschneideblatt in Würfel mit 20 mm Kantenlänge zerschnitten und den Experimenten zugeführt.

3.2.7 Beton

Ein Beton stellt das reale Substrat für die Untersuchungen in dieser Arbeit dar. Er enthält neben dem Zementstein auch eine silikatische Gesteinskörnung. Diese unterbricht das homogenere Gefüge von reinem Zementstein und verändert auch die für die Oberflächenreaktionen notwendige Dichte an endständigen reaktionsfähigen Si-OH-Gruppen auf der Reaktionsfläche. Da auf Grund der Komplexität des Betongefüges viele Untersuchungen in dieser Arbeit mit gegossenen Betonproben nicht möglich waren, wurde der verwendete Beton zunächst nach der Betonrezeptur (Tabelle 4) hergestellt, für 28 Tage gelagert und anschließend zu einem Pulver vermahlen. Mit diesem Betonpulver konnten die Experimente in dieser Arbeit durchgeführt werden.

Tabelle 4: Betonrezeptur Beton B

Komponente	Massenanteil [kg/m ³]	Volumenanteil [dm ³ /m ³]
Sand, 0 – 4 mm	870,57	328,52
Sand, 4 – 8 mm	386,92	146,01
Kies, 8 – 16 mm	677,11	255,51
Gesteinskörnung, total	1934,59	730,04
Portlandzement CEM I 42,5	350	111,46
Wasser	140	140,00
Betonverflüssiger	3,5	3,5
Luftporen (angenommen)	-	15,00
Total	2451,19	1000

Für den Beton wurde ein CEM I 42,5 R Portlandzement der Firma Heidelberger Zement mit Wasser und Zuschlag in einem 60 l Zwangsmischer gemischt. Der w/z-Wert des Betons lag bei 0,4 und die Gesteinskörnung war eine Mischung aus Kies (8-16 mm), Sand (4-8 mm) und Sand (0-4 mm) im Verhältnis 2:1:3. Nach dem Mischen wurde der Leim in eine nicht saugende Holzschalung der Kantenlänge 500 mm und der Höhe 200 mm eingefüllt und auf einem Rütteltisch für einige Minuten gerüttelt, bis keine Blasen mehr aus dem Material an die Oberfläche kamen.

Der Beton erhärtete für zwei Tage bei 20 °C und 70 % relativer Luftfeuchte in einer Klimakammer, bevor er ausgeschalt werden konnte. Anschließend kam er für 21 Tage in ein Wasserbecken und hydratisierte dort weiter. Danach wurde der Beton grob zerkleinert und für die Experimente in einer Achatmühle fein gemahlen. Für eine gleichmäßige Probe wurde das Betonmehl mit einem Sieb der Maschenweite 250 µm gesiebt und so den Versuchen zugeführt.

3.3 Verwendete siliziumorganische Verbindungen (Silane)

3.3.1 Vorbemerkungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen entsprechen den Silanen, die in der Praxis zur Funktionalisierung der Oberflächen eingesetzt werden. Nachfolgend werden die einzelnen Reinverbindungen der Silane näher beschrieben und ihre wichtigsten chemischen Daten angegeben. Neben den für die praktischen Anwendungen typischen Silanen wurden auch ein Modellsilan, sowie ein technisches Silan ausgewählt. Ihre Untersuchung soll im Vergleich zu den Reinverbindungen helfen, die Reaktionsmechanismen aufzuklären. Das Reaktionsverhalten der Silane in Lösung wurde in Abschnitt 2.5.3 bereits beschrieben.

3.3.2 Methyltriethoxysilan

Das in der Arbeit verwendete Methyltriethoxysilan ist das einfachste trifunktionelle Silan mit Ethoxygruppen. Es wird von der Wacker Chemie GmbH hergestellt und kommt mit dem Namen Silan M1-Triethoxy (CAS: 2031-67-6) in den Handel. Methyltriethoxysilan ist eine farblose klare Flüssigkeit, die nicht in Wasser löslich ist. In der Praxis wird das Methyltriethoxysilan als hydrophobe Modifizierung von Glas, Karton, Pigmenten und mineralischen Füllstoffen eingesetzt. Seine Summenformel lautet $C_7H_{18}O_3Si$, die Rohdichte beträgt $0,89 \text{ g/cm}^3$ bei einem Molgewicht von $178,3 \text{ g/mol}$. Seine Reinheit beträgt 98 %; es wurde für die Experimente direkt mit diesem Reinheitsgrad verwendet.

3.3.3 n-Propyltriethoxysilan

Die Firma Evonik AG stellt das in dieser Arbeit verwendete n-Propyltriethoxysilan her. In den Handel gelangt das Silan unter dem Markennamen Dynasylan® PTEO (CAS: 2550-02-9). Es ist eine wasserklare, flüchtige Flüssigkeit mit typischem leicht süßlichem Geruch. In der Praxis wird es für die hydrophobe Ausführung von Baustoffen, Glas und Füllstoffen verwendet. N-Propyltriethoxysilan hat die Summenformel $C_9H_{22}O_3Si$, eine Rohdichte von $0,88 \text{ g/cm}^3$ und ein Molgewicht von $206,4 \text{ g/mol}$.

3.3.4 iso-Octyltriethoxysilan

Das iso-Octyltriethoxysilan wird ebenfalls von der Wacker Chemie GmbH hergestellt und kommt mit der Bezeichnung Silan IO-Triethoxy (CAS: 35435-21-3) auf den Markt. Es ist eine klare und farblose Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch. Die Summenformel von iso-Octyltriethoxysilan ist $C_{14}H_{32}O_3Si$, es hat eine Rohdichte von $0,90 \text{ g/cm}^3$ und ein Molgewicht von $276,5 \text{ g/mol}$. Die hier verwendete Reinheit liegt bei 98 %. Silan IO-Triethoxy wird in der Praxis für hydrophobe Oberflächenfunktionalisierung von Baustoffen und Füllmaterialien verwendet.

3.3.5 Perfluorooctyltriethoxysilan

Das 1H,1H,2H,2H Perfluorooctyltriethoxysilan (CAS: 51851-37-7) für diese Arbeit wird von der Firma ABCR GmbH & Co.KG. hergestellt und diente als Modellsilan für die Untersuchung der Abscheidung von Monolagen auf einer mineralischen Oberfläche. Es handelt sich dabei um ein fluoriertes Alkylalkoxysilan, das in der Baupraxis als wasser- und ölabweisendes Oberflächenschutzmittel, besonders beim Graffitischutz, eingesetzt wird. Es handelt sich um eine wässrige und farblose Flüssigkeit mit einem charakteristischen Geruch. Auch dieses Silan reagiert in zwei Reaktionschritten zu einem Polysiloxan über die Zwischenstufe eines Silanols unter Ethanolabspaltung. Durch seine Fluorierung findet allerdings keine dreidimensionale

Vernetzung der Polymere statt, sondern es bilden sich Monolagen auf den funktionalisierten Oberflächen aus. Das Perfluorooctyltriethoxysilan hat die Summenformel $C_{14}H_{19}F_{13}O_3Si$, eine Rohdichte von $1,351 \text{ g/cm}^3$ und eine Molmasse von $510,37 \text{ g/mol}$. In dieser Arbeit wird es in einer Reinheit von 95 % verwendet, wobei es sich beim Rest von 5 % um einen Katalysator handelt.

3.3.6 Silres ® BS 290

Silres ® BS 290 ist ein technisches Produkt der Firma Wacker Chemie AG, das sich aus iso-Octyltriethoxysilan (98 %) (CAS: 34396-03-7), und Di-n-Butylzinnlaurat (1 %) bzw. Methanol (1 %) als Katalysator und Zusatz zusammensetzt. In dieser Zusammensetzung findet es Anwendung für eine Vielzahl von Applikationen, beispielsweise für die Hydrophobierung bzw. Grundierung von mineralischen Oberflächen mit hoher Alkalität. In der Praxis wird es in organischen Lösemitteln verdünnt aufgetragen, in dieser Arbeit kam es unverdünnt zum Einsatz, um eine schnelle Reaktionszeit zu gewährleisten. Die Zusätze stabilisieren das vernetzte Polysiloxan und sorgen für einen sehr hohen Polymerisationsgrad. Das Molgewicht beträgt $234,41 \text{ g/mol}$ bei einer Reinheit von 98 %. Die Rohdichte variiert und ist abhängig von der Konzentration an Methanol im Gemisch.

3.4 Zusätzlich verwendete Chemikalien

Für verschiedene Versuchsserien und Reinigungszyklen kamen Salzsäure (HCl), zweifach gereinigtes und destilliertes Wasser, pH-Pufferlösungen und Ethanol zum Einsatz. HCl (0,1 mol), pH-Pufferlösungen und Ethanol stammen von der Firma Merck und wurden mit dem Reinheitsgrad pur verwendet. Die pH-Pufferlösungen für pH 4, pH 7 und pH 10 sind applikationsfertige Mischungen aus Borsäure und Natronlauge und wurden nach Lieferung mittels pH-Elektrode auf ihren pH-Wert hin überprüft und dann direkt für die Experimente verwendet. Das destillierte Wasser wurde im Institut über eine Millipore-Filteranlage aus dem Leitungswasser hergestellt.

3.5 Methoden

3.5.1 Vorbemerkungen

Die Betrachtung der mineralischen Grenzfläche, an der die in dieser Arbeit untersuchten chemischen Reaktionen ablaufen, stellt auf Grund ihrer bereits beschriebenen Komplexität eine besondere Herausforderung an die analytische Herangehensweise dar. Neben der Identifizierung und zeitlichen Einordnung der chemischen Reaktionen sollen auch die Morphologie der mineralischen Grenzfläche beschrieben und ihr Einfluss auf die ablaufenden Prozesse charakterisiert werden.

Tabelle 5: Übersicht über alle durchgeführten Experimente

Messmethode	Anzahl an Messserien		
	Anbindungs- und Filmbildungsprozess	Abbauprozess	Gesamt
Rasterkraftmikroskopie	128	32	160
Infrarot-Spektroskopie	40		40
Raman-AFM-Kopplung	2		2
Kernresonanzspektroskopie	5		5
Soxhlet-Extraktion		70	70
Simultane-Thermische- Analyse		12	12

Weiterhin setzt die geringe Probengröße ein Höchstmaß an Messgenauigkeiten voraus, die nur durch das Zusammenspiel verschiedener Analyseverfahren optimiert werden kann. Dazu müssen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene analytische

Messverfahren an die Fragestellungen und den nanoskaligen Reaktionsbereich entsprechend ihrer Vorteile adaptiert, mit anderen Analysetechniken kombiniert und neue Messverfahren entwickelt werden. In der Tabelle 5 werden die im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich durchgeführten Messserien in ihrer Gesamtheit dargestellt. Dabei besteht jede Messserie je nach Messmethode aus bis zu 10 Einzelmessungen, bei der Infrarot-Spektroskopie aus bis zu 500 Einzelmessungen.

Im folgenden Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren vorgestellt. Gleichzeitig wird auf die spezifischen Probenvorbereitungen eingegangen, um den komplexen Randbedingungen der betrachteten Substrate, verwendeten Silane und ihrer jeweiligen Reaktionen zu genügen. Weiterhin wird die Durchführung der Experimente erläutert, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel dargestellt werden. Dabei wird auch auf die jeweils möglichen Fehler und Nachteile der einzelnen Analyseverfahren eingegangen und deren Grenzen aufgezeigt.

3.5.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (im Englischen Atomic Force Microscopy, AFM) stellt nach ihrer Entwicklung im Jahr 1986 durch Binnig, Quante und Gerber [28] eine wichtige Analysemethode dar. Oberflächen können damit, abhängig von ihrer Rauigkeit, mit einer sehr hohen Auflösung charakterisiert werden. Bis in den Nanometerbereich sind so mechanische Abtastungen von Oberflächen möglich, die gerade in dieser Arbeit durch die Untersuchung von dünnen Siloxan-Filmen mit Dicken zwischen 20 und 200 nm nötig sind [28, 222, 40, 113, 55].

In dieser Arbeit diente die Rasterkraftmikroskopie als wichtigstes Analyseverfahren zur Bestimmung und zum Vergleich der Oberflächenmorphologie der untersuchten Substrate vor, während und nach der Reaktion mit unterschiedlichen Silanen. Da bisher kaum AFM-Untersuchungen von zementgebundenen Werkstoffen mit bauchemischen Mitteln durchgeführt wurden, wird das AFM in dieser Arbeit erstmals gezielt und systematisch zur Betrachtung von Grenzflächenreaktionen zwischen mineralischen Oberflächen und Alkylsilanen in einer alkalischen Lösung eingesetzt.

Die Ergebnisse entstanden an einem AFM der Firma „digital instruments (DI)“ mit dem Gerätetyp „multimode nanoscope III“.

3.5.2.1 Messmethode

Die zu untersuchende Probe wird mit Hilfe eines Piezo-Kristalls (Quarz) in einem Probenhalter unter einer sehr feinen Metallspitze (Cantilever) in alle Raumrichtungen bewegt. Die Metallspitze besitzt an ihrem Ende lediglich ein einzelnes Atom und ermöglicht durch eine sehr starke Annäherung an die Probe die Charakterisierung der Probenoberfläche durch ein mechanisches Abtasten. Ein auf die Metallspitze fokussierter Laserstrahl wird von der Spitze reflektiert und in einem Vierfeldphotodetektor in ein elektrisches Signal umgewandelt. Bewegt sich die Metallspitze durch die Oberflächentopographie der Probe in z-Richtung, verändert sich auch die Position des reflektierten Laserstrahls im Detektor. Durch diese Veränderungen wird ein Bild erzeugt, das die Oberflächenkonturen nachzeichnet. Das AFM verfügt über zwei unterschiedliche Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie. Wird der Cantilever vereinfacht in einen direkten Kontakt mit der Probe gebracht, spricht man von „Contact Mode“. Im zweiten Messverfahren, dem sogenannten „Tapping Mode“ oder „Non Contact Mode“ schwingt die Metallspitze in einem festgelegten Abstand zur Probenoberfläche mit einer bestimmten Anregungsfrequenz. Wird die Spitze bei der Messung von der Oberfläche auf Grund ihrer Morphologie angezogen oder abgestoßen, ändert sich die Anregungsfrequenz durch die wirkenden Kräfte. Diese Frequenzänderung kann ebenfalls in ein Abbild der Oberflächenmorphologie umgerechnet werden. Das allgemeine Messprinzip des AFM ist in Abbildung 19 dargestellt. Eine ausführlichere Beschreibung zum AFM findet sich bei Butt et. al. [50].

In der Untersuchung von zementgebundenen Werkstoffen kommt das AFM schon seit einigen Jahren zum Einsatz. Dabei wird meist die Anfangshydratation von C_3S [238, 78, 261, 224, 115, 116, 114], die Oberflächenstruktur von Zuhaltstoffen und ihren Einfluss auf die Mikrostruktur des Zementsteins [147, 283, 281, 282, 41, 76, 259], sowie Oberflächenreaktionen von Aerosolen und Staub auf Portlandit, Calcit und Stahl untersucht [284, 139, 272, 138, 353]. Das Anbindungsverhalten und die

Filmbildung von Silanen werden ebenfalls mit dem AFM untersucht. Dazu werden meist Silane verwendet, die Monolagen des Siloxans auf Metallen und Kristallen ausbilden und die Oberfläche spezifisch funktionalisieren [155, 102]. Dies findet vor allem in der Mikroelektronik, aber auch im biologisch-medizinischen Bereich Verwendung [233, 395, 58, 18, 60, 175, 161, 150, 407, 110, 338, 251, 7, 225, 56, 410, 323, 48, 375].

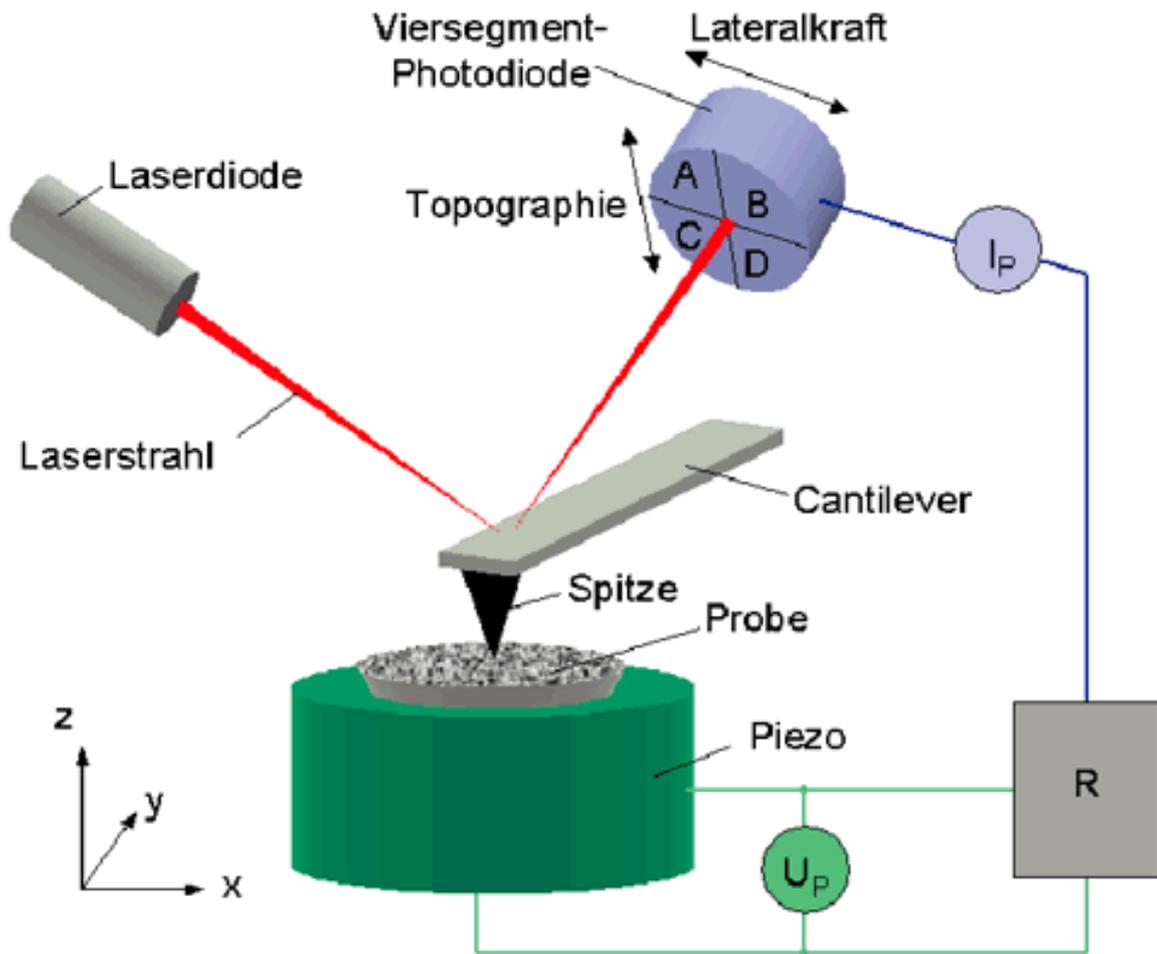


Abbildung 19: Messprinzip AFM nach [50]

Vorteile:

- Hohe spezifische Auflösung
- Dreidimensionale Informationen der Morphologie
- In situ Messungen von Oberflächen während einer Reaktion
- Messungen bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen (Luft, Wasser)
- Spezifische Kraftübertragung und Messung an und auf der Oberfläche

Nachteile:

- Aufwendige Probenvorbereitung und Messung
- Meist Verwendung von Modellsubstraten
- Sehr kleiner Untersuchungsbereich
- Keine chemische Information
- Dadurch mögliche Fehlinterpretation der Ergebnisse
- Mögliche Messartefakte

3.5.2.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Die Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente wird im folgenden Abschnitt näher erläutert. Dabei muss man sowohl die Untersuchungen zum Anbindungs- und Filmbildungsprozess von der Charakterisierung der Abbauprozesse trennen als auch auf die verschiedenen Substrate, auf denen die chemischen Reaktion ablaufen. Dies ist notwendig, um durch die systematische Veränderung des betrachteten Systems von einfachen Modellbedingungen zu praxisnahen Verhältnissen die jeweils wichtigen Einflussgrößen zu ermitteln und zu verstehen.

3.5.2.2.1 Anbindungs- und Filmbildungsprozess

Silan auf Si-Wafer über die Gasphase

Für die ersten Experimente zur Anbindung von Silanen (Methyltriethoxysilan, n-Propyltriethoxysilan, iso-Octyltriethoxysilan, Perfluorooctyltriethoxysilan, Silres ® BS 290) auf Si-Wafern als Modellsubstrat wurde in dieser Arbeit die Reaktion über die Gasphase untersucht. Dazu wurde in einem Exsikkator zunächst eine relative Luftfeuchte von 85 % bei 23 °C mit Hilfe einer gesättigten Kaliumchloridlösung (KCl) eingestellt. Dann wurden einige UV-aktivierte Si-Wafer-Quadrate mit der Kantenlänge von 1 cm zusammen mit einem offenen Rollrandglas, das mit 10 ml eines Silans gefüllt war, in den Exsikkator gestellt. Durch die relativ hohe Flüchtigkeit des Silans verdunstete es langsam aus dem Rollrandglas, verteilte sich im Exsikkator und reagierte bei der hohen Luftfeuchtigkeit auf dem Si-Wafer. Der Vorteil dieser

Probenvorbereitung besteht darin, dass sich so langsam ein dünner Polysiloxanfilm auf dem Si-Wafer ausbildet.

Für jedes der untersuchten Silane wurde ein eigener Exsikkator mit denselben Rahmenbedingungen wie Luftfeuchte, Anzahl der Proben und Menge an Silan eingesetzt.

Zur experimentellen Durchführung wurde jede Probe nach einer Reaktionszeit von einem Tag, drei Tagen, fünf Tagen, sieben Tagen, zehn Tagen, 14 Tagen, einem Monat und drei Monaten analysiert. Dazu wurde ein Si-Wafer-Quadrat aus dem Exsikkator genommen und unter das AFM gelegt. Mit Hilfe einer Si-AFM-Spitze wurde zunächst im „tapping mode“ eine Übersichtsaufnahme der Topographie auf dem Si-Wafer mit 5 μm Kantenlänge durchgeführt. Danach wurden „tapping mode“-Messungen von 2,5 oder 2 μm , 1 μm und wenn möglich noch 500 nm charakterisiert. Anschließend wurde zur Ermittlung der Anbindungsstärke eine Messung im „contact mode“ mit einer Kantenlänge von 2,5 oder 2 μm durchgeführt. Um diese Anbindungsmessung charakterisieren zu können, wurde danach erneut eine Übersichtsaufnahme mit der Kantenlänge von 5 μm im „tapping mode“ gemacht. Diese diente zum Vergleich mit der Eingangsmessung der Probe. Nachdem eine Messung beendet war, wurde das Si-Wafer-Quadrat wieder zurück in den Exsikkator gelegt, um weiter mit dem Silan reagieren zu können. Dies ermöglichte das Reaktionsverhalten über die Zeit charakterisieren zu können.

Silan auf Si-Wafer aus der Lösung

Zur Reaktion der Silane (n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan) mit dem Si-Wafer aus einer Lösung wurden zunächst Lösungen hergestellt, die die Porenlösung in einem zementgebundenen Werkstoff simulieren sollten. Dazu wurden drei Standard-Pufferlösungen (Borsäure- und Natronlauge-Mischung; Fa. VWR) mit pH-Werten von 4, 7 und 10 verwendet, wobei eine chemische Reaktion mit den Silanen ausgeschlossen werden kann. Sie dienten zur Charakterisierung der pH-Abhängigkeit der Silanreaktion. Die Pufferlösungen wurden in je eine PET-Weithalsflasche mit einem Inhalt von 100 ml gefüllt. Die Silane wurden einzeln

ebenfalls in die Weithalsflaschen gegeben. Zum Vergleich des Konzentrationseinflusses wurde für jedes zu untersuchende Silan eine Probe mit 1000 μl und eine mit 100 μl je 100 ml Pufferlösung in der Weithalsflasche analysiert. Zusätzlich wurde eine weitere Probenserie mit einem Gemisch aus n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan von jeweils 500 μl untersucht. Der Deckel der Weithalsflasche wurde aufgeschnitten und ein ca. 10 cm langer und 1 cm breiter Si-Wafer-Streifen durch die Öffnung im Deckel in die Weithalsflasche geschoben. Durch ständiges Schütteln der Proben auf einem Rütteltisch war eine homogene Verteilung des Silans in der Probe gewährleistet und somit auch eine homogene Reaktion über den gesamten Si-Wafer. Für eine Probenentnahme zur Analyse wurde ein Stück des Wafers abgebrochen und untersucht, der Rest des Wafers wurde wieder in die Lösung in der PET-Flasche eingetaucht.

Bei der Untersuchung der Si-Wafer bei ihrer Reaktion mit einer Mischung aus Pufferlösung und Silan wurde zunächst der Deckel der Weithalsflasche geöffnet und ein ca. 1 cm großes Stück des Wafers abgebrochen und im AFM analysiert. Anschließend wurde der Deckel wieder auf die Weithalsflasche und in die Lösung gesetzt und weiter gerüttelt, so dass die Reaktion zwischen Silan und Si-Wafer über die Zeit weiterlaufen konnte. Die Probe wurde zunächst mit Ethanol von Schmutz und absorbiertem Wasser an der Oberfläche befreit und an der Luft getrocknet, bevor sie ins AFM zur Analyse überführt wurde. Im AFM wurde zuerst ein Übersichtsbild der Topographie der Probe von 5 μm Kantenlänge im „tapping mode“ mit einer Si-AFM-Spitze aufgenommen. Zur Ermittlung der Anbindungsstärke wurde anschließend eine „contact mode“-Messung mit einer Kantenlänge von 2 μm durchgeführt und schließlich zur Verifizierung der Anbindung eine neuerliche Übersichtsaufnahme von 5 μm Kantenlänge im „tapping mode“. Diese Vorgehensweise war bei allen Silanproben gleich und wurde nach einer Reaktionszeit von einem Tag, zwei Tagen, vier Tagen, sieben Tagen, zehn Tagen und 14 Tagen in der Lösung wiederholt.

Silan auf Quarzträger

Für die Untersuchungen der Silanreaktion auf Quarzträgern wurden diese mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt. Die Quarzträger waren aus einem

Einkristall geschnitten und hatten einen Durchmesser von 1 cm. Die Oberfläche und somit auch die Reaktionsfläche stellte die Kristallfläche [100] dar. Der Quarzträger repräsentiert die nächste Stufe in der systematischen Weiterentwicklung der zu untersuchenden Modellsubstrate und besitzt eine reaktive Oberfläche mit OH-Gruppen, die die Reaktion mit den Silanen ermöglichen. Die Silanreaktion wird aus der Lösung direkt auf der Oberfläche der Quarzträger durchgeführt. Dazu wurde eine Mischung aus einer Standard-pH-10-Pufferlösung und n-Propyltriethoxysilan hergestellt, bei der auf 100 ml Pufferlösung 1000 µl Silan kommen. Der Quarzträger lag für die Anbindungsreaktion seiner Oberfläche mit dem Silan in der Mischung aus Pufferlösung und Silan in einem Rollrandglas und reagierte über mehrere Tage.

Für die AFM-Untersuchung wurde der Quarzträger aus dem Gemisch aus Silan und Pufferlösung herausgeholt und mit Ethanol von anhaftenden Partikeln und Lösungsresten gereinigt. Der an der Luft getrocknete Quarzträger wurde mit einer Si-AFM-Spitze charakterisiert. Zunächst wurde eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche im „tapping mode“ mit einer Kantenlänge des Analysenbereichs von 5 µm durchgeführt. Zur Ermittlung der Anbindungsstärke wurde im nächsten Schritt eine „contact mode“-Messung von der Kantenlänge 2 µm vollzogen. Um diese Ergebnisse zu verifizieren, wurde die Probe erneut einer „tapping mode“-Messung der Kantenlänge 5 µm unterzogen. Nach den Messungen ist die Probe erneut in das Gemisch aus Silan und Pufferlösung gelegt worden, um weitere Reaktionen zwischen Silan und Oberfläche zu ermöglichen.

Silan auf Tobermorit

Es wurden insgesamt drei Tobermorit-Presslinge präpariert und untersucht. Ein Pressling diente als Referenzprobe, an den beiden anderen Presslingen wurden die Anbindungsreaktion mit n-Propyltriethoxysilan, bzw. iso-Octyltriethoxysilan untersucht.

Die Tobermorit-Presslinge wurden zunächst mit einem leichten Druckluftstoß von Staub und anhaftenden Partikeln befreit und in einem Exsikkator gelagert. Mit Hilfe einer gesättigten Salzlösung ist die Luftfeuchte in den Exsikkatoren für die

Experimente auf ca. 75 % eingestellt worden. Das zu untersuchende Silan (10 ml) wurde in einem offenen Rollrandglas in die entsprechenden Exsikkatoren gestellt, so dass es verdunsten und auf der Oberfläche der Tobermorit-Presslinge reagieren konnte.

Der Tobermorit-Pressling wurde nach einem Tag im Exsikkator zur Analyse im AFM herausgenommen und charakterisiert. Dazu wurde zunächst eine Übersichtsaufnahme der Probe mit einer Kantenlänge von 5 μm im „tapping mode“ aufgenommen. Zur Analyse der Anbindungsstärke zwischen den Silanen und dem Tobermorit wurde als nächstes eine „contact mode“-Messung mit einer Kantenlänge von 2,5 oder 2 μm gemacht. Um diese zu verifizieren und den untersuchten Bereich der Probe mit der Ausgangssituation zu vergleichen, erfolgte nun eine neuerliche Messung im „tapping mode“ mit einer Kantenlänge von 5 μm . Untersucht wurden auf diese Weise sowohl die Anbindung von n-Propyltriethoxysilan, als auch iso-Octyltriethoxysilan. Die Proben wurden nach einer Messung direkt wieder in ihre Reaktionslösung gebracht, um zu gewährleisten, dass dort die Silanreaktion weiterlaufen konnte. Diese Messungen wurden über einen längeren Zeitraum mehrmals in der Woche durchgeführt (1 Tag bis 2 Monate), um den Reaktionsverlauf verfolgen zu können.

Silan auf CSH

Für die Untersuchungen wurden insgesamt drei CSH-Presslinge hergestellt, wobei ein Pressling als Vergleichsprobe diente und die beiden anderen Presslinge als Substrat für n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan eingesetzt wurden. Nach der Herstellung der Presslinge wurden sie mit leichter Druckluft von locker anhaftendem Material befreit. Anschließend wurden sie in ein Gemisch aus einer pH 10-Pufferlösung (Borsäure-Natronlauge-Mischung) und des jeweils zu untersuchenden Silans in eine abgeschlossene Weithalsflasche überführt, wo sie miteinander reagieren konnten. Die zeitnahe Verarbeitung des CSH-Pulvers ist hier besonders wichtig, um eine Carbonatisierung des Materials zu verhindern, was zu einer chemischen und physikalischen Veränderung der mineralischen Oberfläche

führen würde. Die Anbindungsverhältnisse wären durch diese Veränderungen nicht mit denen von silikatischen Grenzflächen vergleichbar.

Zur Analyse der Reaktion zwischen Silan und CSH-Gel wurde der CSH-Pressling zunächst aus der Lösung mit der Pufferlösung und dem Silan herausgeholt und kurz an der Luft getrocknet. Anschließend wurde der Pressling mit Ethanol gereinigt, um anhaftende Teilchen zu entfernen. Die getrocknete Probe wurde nun in das AFM überführt, wo zuerst eine Übersichtsaufnahme der Kantenlänge 5 µm im „tapping mode“ durchgeführt wurde. Anschließend kam es zu einer „contact mode“-Messung der Kantenlänge 2 µm zur Untersuchung der Anbindung zwischen Silan und mineralischer Oberfläche. Abschließend wurde der ursprüngliche Untersuchungsbereich von 5 µm Kantenlänge erneut im „tapping mode“ gemessen, um durch die möglichen Veränderungen der Oberfläche durch die „contact mode“ Messungen Rückschlüsse auf die Reaktionen an der Grenzfläche ziehen zu können. Nach einer Messung wurde die Probe sofort wieder in ihre Reaktionslösung überführt, damit die Anbindungsreaktionen weiterlaufen konnten und der CSH-Pressling nicht zu lange der Luft und somit CO₂ ausgesetzt war, das bei Reaktion mit Portlandit zu einer Karbonatisierung geführt hätte. Um den Reaktionsverlauf über eine längere Reaktionsdauer zu untersuchen, wurden diese Messungen mehrmals in der Woche wiederholt.

3.5.2.2.2 Abbauprozess

Siloxanabbau mit Ozon

Für die Untersuchungen zum Abbauverhalten von Siloxanen durch Ozon wurden gereinigte und UV-aktivierte Si-Wafer mit einer dünnen Siloxanschicht in einem Exsikkator hergestellt. Dazu wurden sie bei 85 % relativer Luftfeuchte zusammen mit einem Schälchen reinem n-Propyltriethoxysilan gelagert. Um eine stabile Anbindung an das Substrat zu gewährleisten, lagerten die Proben für einige Wochen im Exsikkator und wurden vor den Ozonversuchen mit dem AFM charakterisiert, um sicherzustellen, dass an der Oberfläche keine Polysiloxanpartikel adsorptiv gebunden waren. Die so präparierten Proben kamen für die Versuche in eine mit

destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche. Das Ozon wurde für die Versuche mit Hilfe eines Ozongenerators aus Sauerstoff frisch hergestellt.

Die präparierten und silanisierten Si-Wafer in der wassergefüllten Waschflasche wurden für den Versuch gleichmäßig über den Boden der Waschflasche verteilt, um eine möglichst große reaktionsfähige Oberfläche zu erzeugen. Die Waschflasche wurde dann über einen Teflonschlauch mit dem Ozongenerator verbunden. Der Generator war so eingestellt, dass er eine Konzentration von 10 mg/l erzeugte. Da Ozon im Wasser nicht stabil ist und schnell zerfällt und auch mit der Probe reagiert, musste der Generator während des gesamten Versuches Ozon erzeugen und über eine Waschflasche in das Wasser mit den Proben einleiten. Eine höhere Konzentration im Wasser konnte durch eine frühzeitige Ausgasung nicht erreicht werden. Da Ozon gesundheitsgefährdend ist, wurde der Versuch in einem Laborabzug durchgeführt. In Abständen von zunächst wenigen Stunden und danach täglich wurde eine Probe aus der Waschflasche entnommen an der Luft getrocknet und dann mit Hilfe des AFM charakterisiert. Dazu wurde, wie bereits bei den vorher beschriebenen Versuchen, eine Übersichtsaufnahme der Oberfläche von 5 µm Kantenlänge im „tapping mode“ aufgenommen. Anschließend wurde detaillierter ein Bereich von 2 µm Kantenlänge analysiert, bis schließlich eine „contact mode“-Messung von einem 1 µm-Bereich durchgeführt wurde, die die Anbindungsstärke untersuchen sollte. Eine abschließende Übersichtsaufnahme im „tapping mode“ an der im „contact mode“ gemessenen Probenstelle komplettierte die Messserie für eine Messeinheit. Nach den AFM-Untersuchungen kam die Probe wieder in die Waschflasche und konnte so weiter mit dem ozonhaltigen Wasser reagieren, bis sie erneut oberflächentopographisch untersucht wurde.

Siloxanabbau mit SO₂

Für die Untersuchungen des Abbaus der Polysiloxane durch das Schadgas SO₂ sind zunächst gereinigte und UV-aktivierte Si-Wafer mit n-Propyltriethoxysilan belegt und in einem Exsikkator gelagert worden. Die Ausbildung und Anbindung des Siloxanfilms auf und an das Substrat sind mit dem AFM verifiziert worden. Die so präparierten Proben stellten das Ausgangsmaterial für die Versuche dar und sollen

einen realitätsnahen Polysiloxanfilm aufzeigen. Um auch bei der Konzentration des Schadgases einen Realitätsbezug zu erhalten, wurde eine Mischung aus synthetischer Luft mit einer Konzentration von 500 µl SO₂ pro l Luft verwendet. Diese Werte sind rund 2- bis 10-fach höher als in Bereichen mit erhöhter SO₂-Konzentration, führen jedoch zu einer schnelleren Versuchsdurchführung, ohne die Realitätsnähe zu verlieren. Die im Exsikkator gelagerten Proben wurden darin mit dem Gasgemisch aus synthetischer Luft und SO₂ begast. Nach jeder Probenentnahme, bei der der Exsikkator geöffnet werden musste, wurde das Gasgemisch erneuert, um so eine gleich bleibende Konzentration an Schadgas an den Proben zu gewährleisten.

Die im Schadgas in einem Exsikkator gelagerten Proben wurden für eine AFM-Messung herausgenommen und ohne weitere Behandlungsschritte ins AFM überführt. Dort wurde die Oberfläche zuerst im „tapping mode“ auf einer Fläche von 5 µm² charakterisiert, um eine Übersichtsaufnahme des Polymerfilms zu erhalten und mögliche Veränderungen des Films zu erkennen. Nach der Untersuchung der Oberfläche und des Polymerfilms im „tapping mode“ in einem kleineren Bereich mit Flächen von 2 und 1 µm² wurde eine Fläche von 1 µm² im „contact mode“ untersucht, um die Stärke der Bindung zwischen Siloxan und Substrat zu verifizieren. Nach der „contact mode“-Messung wurden die Oberfläche und dieser Bereich erneut im „tapping mode“ charakterisiert, um einen Überblick über die Veränderungen der Oberfläche und des Polysiloxanfilms durch die „contact mode“-Messungen zu erhalten. Diese Untersuchungsschritte wurden für jede der folgenden Messungen der Messreihe wiederholt, um nachvollziehbar Veränderungen dokumentieren zu können.

3.5.2.3 Fehlerbetrachtung

Ein grundsätzliches Problem bei Untersuchungen mit dem AFM stellt die Interpretation der gemachten Aufnahmen dar. Da es sich um ein indirektes Messverfahren handelt, bei dem die Auslenkungen der AFM-Spitze durch die Oberflächenmorphologie in ein Bild umgerechnet werden, können unbemerkte Veränderungen der AFM-Spitze und der Substratoberfläche zu Fehlinterpretationen

führen. Gerade bei der Charakterisierung von Polymeren auf der Oberfläche ist es möglich, dass sich das Polymer auch an die Spitze des Cantilevers heftet und so die Abbildungsgenauigkeit nachlässt. Eine Zerstörung der Spitze während einer Messung ist nahezu ausgeschlossen, lediglich beim Einbau könnte die Spitze abbrechen. Die Einstellung der Messparameter am AFM muss auch für jede neue Messung überprüft werden, um nicht durch falsche Eingaben die Berechnung des Bildes zu beeinflussen. Vibrationen der Umgebung durch Luftzug, Schallimpulse oder zuschlagende Türen führen ebenfalls zu Aufnahme Fehlern. Diese können allerdings nur durch teure Schallschutzboxen oder durch den Betrieb im Vakuum vermieden werden. Auch die Umgebungsbedingungen haben einen großen Einfluss. Raumtemperatur- und Luftfeuchtigkeitsveränderungen durch den jahreszeitlichen Wechsel oder Starkregen und Hitzeperioden beeinflussen die Messgenauigkeit eines AFMs, so dass wegen schlechter Randbedingungen gegebenenfalls auf eine Messung verzichtet werden muss. Die Messgenauigkeit des eingesetzten AFM-Scanners (Piezo-Kristall) lässt mit der Zeit nach und kann nicht angegeben werden. Bei den Messungen für diese Arbeit spielten Abweichungen des Messareals nur eine geringe Rolle. Durch regelmäßiges Kalibrieren sollte der Fehler gering gehalten werden. Eine sehr gute Übersicht und Zusammenfassung möglicher Fehler bei AFM-Messungen finden sich bei Butt et al. [50].

Da bei AFM-Messungen die chemische Information fehlt, kann nie mit Sicherheit gesagt werden, was gerade auf der Oberfläche abgebildet wird. Im Fall dieser Arbeit war es möglich, dass die Oberfläche mit Polysiloxanpartikeln belegt war oder dass es sich um Staubteilchen handelte. Dieser Fehler musste durch eine saubere Probenvorbereitung und Durchführung des Experimentes klein gehalten werden, da sonst die angesprochenen Fehlinterpretationen auftreten konnten.

Eine saubere Probenvorbereitung und Durchführung vermeidet mögliche Fehler durch die Probe selbst. Die verwendeten Chemikalien liegen in Reinstform vor, so dass Kontaminationen ausgeschlossen werden können. Der Einstellung von Konzentrationen der Silane in den Pufferlösungen ist in dieser Arbeit nur ein geringer Stellenwert beigemessen worden. Es musste lediglich die Größenordnung stimmen und ließe sich auch durch die Flüchtigkeit der Silane nur schwer bewerkstelligen. Bei der Verwendung der CSH-Presslinge musste auf eine zeitnahe Verarbeitung und

Messung geachtet werden. Das CSH-Gel reagiert mit dem CO₂ der Luft und bildet an der Oberfläche des Substrates Karbonat, das in dieser Arbeit nicht als mineralische Grenzfläche untersucht werden soll.

3.5.3 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektroskopie stellt ein bewährtes analytisches Werkzeug dar, das weit verbreitet, reproduzierbar und effektiv misst und dabei seit mehr als 100 Jahren einen großen Anwendungsbereich findet [36]. Im Bereich der Bauchemie und des Bauwesens wird die IR-Spektroskopie als Standardverfahren zur Charakterisierung von Hydratationsprodukten, Zement, Beton, Betonzusatzmittel und chemischen Reaktionen verwendet [21, 119, 346, 99, 151]. Gerade die Aufklärung der Silanreaktionen und ihrer Zwischenprodukte spielt eine wichtige Rolle. Es ist möglich, die Eindringtiefe der Silane und ihrer Reaktionsprodukte zu analysieren, indem für jeden Millimeter von der Oberfläche des Werkstoffes eine Probe mittels FTIR-Spektroskopie gemessen wird [118, 277, 103, 400, 117]. Das Verständnis der Reaktionskinetik ist ein wichtiger Punkt bei der Klärung des Langzeitverhaltens und der Stabilität von Polysiloxanen und ihren Einflussgrößen. Zu dieser Charakterisierung werden zeitaufgelöste Untersuchungen durchgeführt und verschiedenste Silane miteinander verglichen [305, 153, 179, 201, 132]. Mit Hilfe von Reaktionskinetiken der Silane kann dann auch ihr Reaktionsverhalten mit anorganischen Substraten und zementgebundenen Werkstoffen analysiert werden, um ein einigermaßen reales Bild der Reaktionsbedingungen zu erhalten [202, 169, 329, 194, 77, 333, 332, 124].

3.5.3.1 Messmethode

Die IR-Spektroskopie ist gerade in der chemischen Analytik ein wichtiges Messverfahren. Viele Moleküle und chemische Verbindungen sind IR-aktiv, das heißt, dass sie sich durch IR-Strahlung zu Rotations-, Streck- oder Deformationsschwingungen anregen lassen. Die dafür notwendige Energie beziehen die Moleküle aus dem eingestrahlteten IR-Licht. Die Schwächung der Intensität des IR-

Strahls (Absorption) wird dann detektiert und ist bei bestimmten Wellenzahlen charakteristisch für spezifische Schwingungen von Molekülen oder Molekülgruppen. Somit lassen sich quantitative wie qualitative Untersuchungen durchführen. Dargestellt wird das IR-Spektrum einer Substanz als Absorption oder Transmission in Abhängigkeit der Wellenzahl [cm^{-1}] (Abbildung 20).

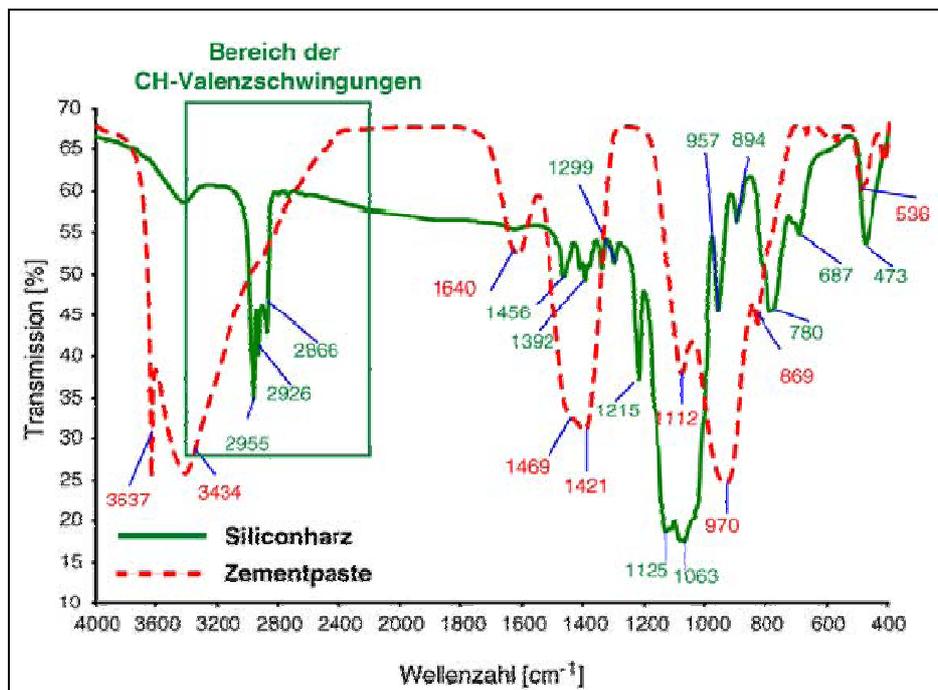


Abbildung 20: (IR-Spektrum von Silan, Siloxan, Zement) Transmissionsspektrum eines Silikonharzes und eines Zementsteins mit dem W/Z-Wert 0.35 [117]

Für die IR-Spektroskopie gibt es neben den vielen Anwendungsbereichen auch viele spezielle Anwendungsverfahren. Eine spezielle Messmethode der IR-Spektroskopie, die vor allem in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Abgeschwächte Total Reflexion (ATR). Dabei wird der IR-Strahl in einem Winkel von 45° in einen ATR-Kristall (z.B.: Ge, SiO_2 , ZnSe) geleitet. Die ATR-Kristalle interagieren nicht mit dem eingestrahlt IR-Licht und schwächen es nicht ab. Der Strahl wird an den Grenzflächen des Kristalls totalreflektiert, wobei er wenige Nanometer tief in den angrenzenden Bereich eindringt. Die Eindringung erfolgt in das zu untersuchende Probenmaterial. Dabei schwächt sich der IR-Strahl entsprechend der charakteristischen Wechselwirkung mit der Probe ab. Diese Absorptionsinformationen lassen sich wiederum in einem IR-Spektrum darstellen. Abbildung 21 zeigt die Funktionsweise der ATR-IR-Spektroskopie. Somit ist es möglich, Reaktionen auf dem ATR-Kristall in situ zu untersuchen. Detailliertere

Informationen zur IR-Spektroskopie im Allgemeinen und der ATR-IR-Spektroskopie im Speziellen, bei denen auch die physikalischen Gesetzmäßigkeiten zur Wechselwirkung zwischen IR-Strahl und Probenmaterial dargestellt wird, findet sich bei *Gremlich, Günzler, Wartewig und Fringeli* [134, 388, 108, 106, 107, 109].

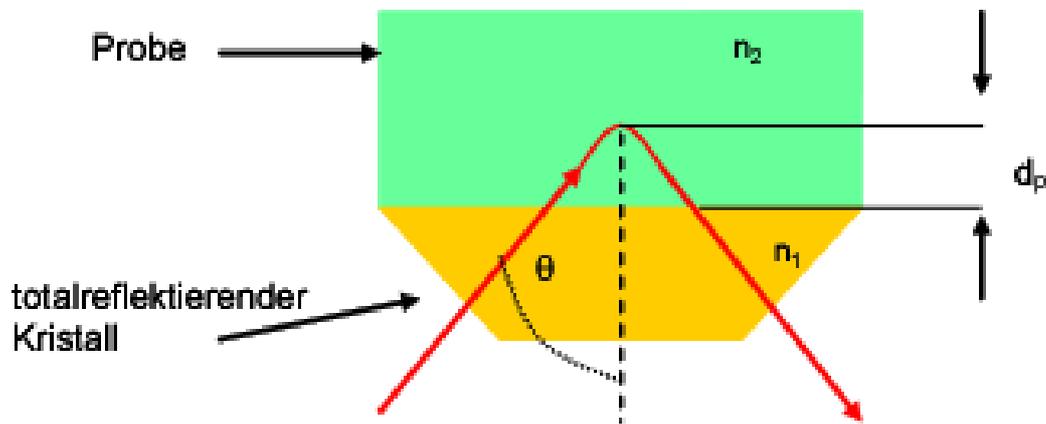


Abbildung 21: ATR-IR-Spektroskopie, Prinzip; mit θ = Einfallswinkel, $n_{1,2}$ = Brechungsindizes, d_p = Eindringtiefe

3.5.3.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Die Beschreibung der Probenvorbereitung und Durchführung der Experimente bei der IR-Spektroskopie erfolgt erneut in der Unterscheidung des verwendeten Substrates. Hierbei wird wieder, zunächst von einem einfachen Modellsubstrat ausgehend, durch systematische Angleichung an praxisnahe Reaktionsbedingungen das Untersuchungssystem angepasst. Ziel muss es dabei sein, das Reaktionsverhalten der Silane in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat, beziehungsweise der mineralischen Grenzfläche zu bestimmen.

Germanium-Kristall

Zur in-situ-Untersuchung der Silanreaktion auf einem Germanium (Ge)-ATR-Kristall (Standard) wurde der Kristall mit Ethanol gereinigt und an der Luft getrocknet. Die ATR-Halterung wurde in das FT-IR-Spektrometer (Fa. Bruker IFS 66/s) eingesetzt und in den Strahlengang justiert. Da die ersten Versuche als Machbarkeitsstudie

angelegt waren, wurde das einfachste Silan (Methyltriethoxysilan) untersucht. Seine Reaktionszeit ist am kürzesten. Das reine Silan wurde dazu im Verhältnis 1:1 mit verdünnter HCl gemischt, was als Hydratationspartner und Katalysator diente.

Die Messung umfasste den Wellenzahlenbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, wobei zur langen Messzeit ein DTGS (deuteriertes Triglycinsulfat)-Detektor bei einer Scannergeschwindigkeit von 10 kHz und einer Auflösung von 4 cm^{-1} zum Einsatz kam.

Nachdem das IR-Spektrometer kalibriert war, wurden 2 bis 3 Tropfen des Gemisches aus Silan und verdünnter HCl auf den Ge-ATR-Kristall aufgetragen. Damit das Schutzgas des Spektrometers die Verdunstung des Tropfens nicht vorantreibt, wurde ein Plastikdeckel über dem Kristall installiert. Die Messung wurde gestartet und nach jeweils 10 min wiederholt. Nach 150 Messungen oder 1500 Minuten wurden die Messungen beendet.

SiO₂-funktionalisierter Ge-Kristall

Auf Grund der Tatsache, dass der Ge-Kristall nicht die ideale Reaktionsfläche darstellt, um die realen Reaktionsverhältnisse einer silikatischen Oberfläche darzustellen, wurde der Kristall mit SiO₂ besputtert. Dazu wurde die Oberfläche des Ge-Kristalls in einem Fluorplasma einer chemischen Gasphasenabscheidungsanlage gereinigt und dadurch etwa 50 nm abgetragen. Damit wurde neben der Beseitigung von Verunreinigungen auf der Oberfläche eine natürliche Oxidschicht generiert, die eine optimale Anbindung des neuen Substrates (SiO₂) ermöglicht. Die Beschichtung mit SiO₂ wurde in einem reaktiven Magnetron Sputter-Prozess bei einer Ar/O₂-Mischung mit 10 % reaktivem Gas in einer Leybold Z550 Sputter-Anlage hergestellt. Das Target als SiO₂-Quelle bestand aus 6 mm Quarzglas und wurde mit „radio frequency sputtering“ bei 13,56 MHz, bei einem Druck von 0,6 Pa und 300 W mit einer Wachstumsrate von 7,6 nm/min auf den Ge-Kristall aufgebracht. Am Ende des Prozesses war eine Schicht von ca. 30 nm Dicke erreicht. Beim Herstellungsprozess musste darauf geachtet werden, dass die SiO₂-Schicht nicht dicker als 50 nm war, damit der IR-Strahl diese Schicht noch durchdringen konnte.

Im FT-IR-Spektrometer eingebaut, wurde die ATR-Halterung mit dem besputterten Kristall justiert und im IR-Strahl kalibriert. Durch die SiO₂-Schicht wurde das detektierbare Signal deutlich schwächer, so dass ein stickstoffgekühlter MCT (Quecksilber-Cadmium-Tellurid)-Detektor eingesetzt wurde. Die Scangeschwindigkeit betrug 10 kHz und die Auflösung 4 cm⁻¹.

Bei diesem Versuch wurde die Reaktion von n-Propyltriethoxysilan auf dem funktionalisierten Kristall untersucht. Dazu wurde das reine Silan im Verhältnis 1:1 mit einer pH-Puffer-Lösung (pH 10) gemischt.

Auf den funktionalisierten Ge-Kristall wurden einige Tropfen der Mischung aus Silan und pH-Puffer aufgebracht. Um auch hier ein Verdunsten der Lösung durch das Schutzgas des Spektrometers zu verhindern, wurde der Kristall mit einem Plastikdeckel geschützt. Zu Beginn der Messung musste der Detektor schon gekühlt sein, um sensitiv reagieren zu können. Dazu wurde zunächst Stickstoff zur Kühlung eingefüllt und dann ca. eine Stunde bis zum Start der Messung gewartet. Die Mischung aus Silan und pH-Puffer musste kurz vor dem Start frisch hergestellt werden, damit die Silanreaktion nicht schon früher begann. Nachdem die Messung gestartet wurde, ist alle 10 Minuten eine neue Messung durchgeführt worden. Damit sollte das in-situ-Reaktionsverhalten von n-Propyltriethoxysilan auf dem funktionalisierten Ge-Kristall charakterisiert werden. Die Messung wurde nach 45 Messungen oder 450 Minuten beendet.

Beton-funktionalisierter Ge Kristall

Die Präparation des Beton besputterten Ge-Kristalls erfolgte analog zum SiO₂-funktionalisierten Ge-Kristall mit dem Magnetron-Sputter-Prozess (Abschnitt 3.5.3.2). Die Randbedingungen waren dieselben, lediglich als Targetmaterial wurde nun ein Beton der Zusammensetzung B (Abschnitt 3.2.7) verwendet. Da der Herstellungsprozess sehr schnell bei niedrigem Druck und lokal sehr hohen Temperaturen erfolgt, muss hier einschränkend erklärt werden, dass es sich bei dem auf dem Ge-Kristall abgeschiedenen Material nicht um einen Beton im klassischen

Sinn handelte. Bei den gegebenen Prozessbedingungen ließ sich lediglich eine Mischoxidschicht aus den Elementen herstellen, die auch im Beton vorhanden sind. So fand sich in der Reaktionsschicht lediglich das Elementverhältnis aus dem Beton der Elemente Calcium, Silizium, Aluminium und Eisen wieder. Die betontypischen CSH-Phasen ließen sich mit diesem Herstellungsverfahren nicht darstellen. Diese Vereinfachung, beziehungsweise Einschränkung in der mineralischen Grenzfläche, wurde in dieser Arbeit in Kauf genommen, da es bisher kein anderes Verfahren gibt, mit dem eine 30 nm dünne Betonschicht auf einem Ge-Kristall abgeschieden werden kann.

Die Durchführung der Messungen auf dem vereinfachten Betonsubstrat auf dem Ge-Kristall erfolgte exakt wie im oberen Abschnitt bei dem SiO₂-funktionalisierten Ge-Kristall beschrieben.

3.5.3.3 Fehlerbetrachtung

Die IR-Spektroskopie und hier im Speziellen die ATR-IR Spektroskopie ist ein sehr präzises Verfahren, das standardmäßig in der Laboranalytik eingesetzt wird. Die Fehlerquellen beschränken sich auf Grund vorher ablaufender Leermessungen in der Regel auf die spezifischen Proben. In diesem Fall könnte die Beschichtung auf dem Ge-Kristall nicht homogen über die gesamte Oberfläche ausgebildet sein, was dann das Ergebnis möglicherweise geringfügig verfälschen würde. Die Silanreaktion könnte dann auch von einer inhomogen zusammengesetzten Oberfläche beeinflusst werden und nicht einheitlich ablaufen. Es ist ebenfalls denkbar, dass bei Bildung von zu dicken Siloxanschichten der IR-Strahl komplett absorbiert wird und so nicht mehr detektiert werden kann. Diese Fehlerquellen lassen sich allerdings durch sauberes Arbeiten und die Kontrolle der eingesetzten Materialien gering halten, so dass hier kaum Auswirkungen auf das Ergebnis zu erwarten waren. Weitere apparative und physikalische Fehlerquellen sind von *Gremlich* und *Wartewig* beschrieben [388, 258].

3.5.4 Raman-Spektroskopie / AFM-Kopplung

Die Raman-Spektroskopie kommt als analytische Messmethode immer dann zur Anwendung, wenn die zu untersuchenden Stoffe nicht IR-aktiv sind oder ein hoher Wassergehalt das zu untersuchende Gesamtsystem im IR-Bereich stört [78]. Um die Strukturaufklärung von CSH-Gel voranzutreiben und Vergleiche mit den natürlich vorkommenden Mineralen Tobermorit und Jennit durchzuführen, sind Raman-Spektren dieser Stoffe untersucht worden [177]. Daneben wird auch die Zusammensetzung von Zement mit der Raman-Spektroskopie charakterisiert. Besonders der Einbau von Hochofenschlacke und Flugasche in den Zementsteinen wird analysiert [273, 274]. Eine anwendungsbezogenere Untersuchung stellt die Spektroskopie von Thaumasit bei einem Sulfatangriff auf einen Mörtel nach Jallad et al. dar [159]. Es zeigt sich bereits hier, dass die Raman-Spektroskopie zur Untersuchung von anorganischen Bestandteilen des Beton- und Zementsystems eine große Rolle spielen kann und gute Ergebnisse erzielt werden.

Besonders sensitiv ist die Raman-Spektroskopie bei der Untersuchung von organischen und siliziumorganischen Verbindungen. Dabei wird die Anbindung von Silanen zur Funktionalisierung von Oberflächen beschrieben und zeitaufgelöst erfasst. Außerdem kommt es zur Analyse der Ausbildung von Polymerfilmen auf Oberflächen und die dabei auftretenden Veränderungen im Raman-Spektrum, sowie die systematische Untersuchung von chemischen Strukturen und den dazugehörigen Raman-Spektren für bestimmte Silane [328, 16, 85, 86]. In den kombinierten Untersuchungen der Reaktion von Silanen an zementgebundenen mineralischen Oberflächen stellt die Raman-Spektroskopie ein hervorragendes Werkzeug dar, das es ermöglicht, zeitaufgelöste Reaktionen, die dabei auftretenden Reaktionskinetiken, die Anbindung an die Oberfläche und den Filmbildungsprozess aufzuzeigen.

Eine Kopplung zwischen einem Raman-Spektrometer und einem AFM ermöglicht es, die Vorteile beider Analysemethoden zu verbinden. Die Oberfläche einer Probe kann topographisch mit Hilfe eines AFM charakterisiert werden und für interessante Stellen an der Oberfläche kann eine chemische Analyse mit Hilfe des Raman-

Spektrometers erfolgen. So ist eine nahezu zeitgleiche Messung von Oberflächenstruktur und Chemismus möglich. Diese relativ neue Methode in der Instrumentellen Analytik ist an einer Probe aus dieser Arbeit in den Applikationslaboren der Fa. Bruker getestet worden. Bei dem dabei verwendeten Raman-Spektrometer handelt es sich um ein dispersives Raman (Abbildung 22).



Abbildung 22: Raman-AFM Kopplung Fa. Bruker

3.5.4.1 Messmethode

Die Raman-Spektroskopie misst Veränderungen in der Frequenz eines gestreuten Laserstrahls nach seiner Interaktion mit einem Probenmaterial. Eine monochromatische Strahlung (Laser) regt das zu analysierende Material an, aus seinem elektronischen Grundzustand bei Kontakt mit einem Photon Energie aufzunehmen und ein höheres Energieniveau zu erreichen. Da dieser Energiegewinn

wellenlängenabhängig und damit nicht gequantelt ist, können hier beliebige Energieniveaus erreicht werden. Das Energieniveau des Probenmaterials fällt aus dem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand. Geht das Molekül bei der Energieabgabe nicht in den Grundzustand zurück, sondern in das erste Schwingungsniveau des Grundzustandes, entsteht dabei Raman-Streuung. Diese Streuung wird dann in ein Spektrum übertragen, bei dem die Raman-Intensität gegen die Wellenzahl aufgetragen wird. Eine detailliertere Beschreibung der Grundlagen der Raman-Spektroskopie findet sich bei *Schrader* und *Gremlich* [318, 317, 127].

3.5.4.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Um die Applikation einfach zu gestalten, wurde ein gereinigter und UV-aktivierter Si-Wafer als Substrat verwendet. Auf ihn wurde ein Tropfen n-Propyltriethoxysilan gegeben, damit die Oberfläche benetzt ist. Anschließend wurde der Wafer in einen Exsikkator mit einer Schale n-Propyltriethoxysilan bei einer relativen Luftfeuchte von 85 % gelegt und für mehrere Tage dort gelagert. Bis zur Untersuchung reagierte das Silan 5 Tage an dem Si-Wafer.

Die Untersuchungen wurden von Mitarbeitern der Fa. Bruker in ihren Applikationslaboren in Ettlingen durchgeführt. Aus Gründen einer bevorstehenden Firmenübernahme mit verschiedenen Geheimhaltungsvereinbarungen durften keine näheren Informationen zum Ablauf erfolgen.

3.5.4.3 Fehlerbetrachtung

Die Fehlerbetrachtung für die Raman / AFM-Kopplung stellt zunächst eine Addition der Fehlermöglichkeiten beider Einzelgeräte da. Das führt zu einem größeren Gesamtfehler, der allerdings durch die analytische Leistung der Gerätekopplung wieder kompensiert wird. Auf Grund der chemischen Informationen durch das Raman-Spektrometer lassen sich Fehlinterpretationen der AFM-Aufnahmen der Oberfläche fast gänzlich ausschließen. Die errechneten AFM-Bilder sind in dieser Kombination aussagekräftiger, allerdings können bei den Raman-Messungen

Fluoreszenzprobleme durch die verwendeten Substrate auftreten, was dann zu schlechten chemischen Analysen führt, aber eine Oberflächentopographie der Probe durch das AFM nicht behindert. Neue Geräte weisen hier allerdings schon eine Technik mit Fluoreszenzunterdrückung auf, was diesen Fehler wieder kompensieren kann. Durch die fehlenden Informationen zum Ablauf auf Grund von Betriebsgeheimnissen können Fehler während der Messung nicht beurteilt werden.

3.5.5 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) ist eines der wichtigsten spektroskopischen Analyseverfahren. Für die Untersuchung von Silanen und zementgebundenen Werkstoffen eignet sich sowohl die ^{13}C -NMR-Spektroskopie als auch die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, da neben Si-Atomen auch C-Atome am Aufbau des Siloxansystems beteiligt sind. In der Praxis setzte sich allerdings die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie durch, da die Signalstärke von ^{13}C sehr viel schwächer ist und nur durch besondere Geräte mit hohen Magnetfeldstärken die Proben analysieren können [45]. So konnten die für die chemische Anbindung von Silanen an der Oberfläche von zementgebundenen Werkstoffen notwendige Silanolgruppen mit Hilfe der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie detektiert werden [65, 298, 81, 299, 204]. Für die chemische Beschreibung von Synthesen von Silanen mit Katalysatoren zur Bildung von organisch-anorganischen Hybridmaterialien kommen ^1H -NMR-Charakterisierungen zur Anwendung, um Protonenaustauschprozesse in der Reaktion detektieren zu können [70].

3.5.5.1 Messmethode

Die Messmethode beruht auf Absorptionsmessungen elektromagnetischer Hochfrequenzstrahlung zwischen 4 und 600 MHz. Atomkerne können elektromagnetische Strahlung absorbieren, wenn durch ein starkes äußeres Magnetfeld ihre Energieniveaus aufgespaltet werden. Atomkerne besitzen einen Kernspin. Ist dieser ungleich null, hat der Atomkern ein magnetisches Dipolmoment, das sich nach dem äußeren Magnetfeld ausrichtet. Für das in dieser Arbeit

verwendete ^{29}Si beträgt der Spin $\frac{1}{2}$ und richtet sich daher parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld aus. Aus quantenmechanischen Gesetzmäßigkeiten sind andere Stellungen nicht erlaubt. Beide Stellungen unterscheiden sich im Energiezustand. Ihre Energiedifferenz ist zur Stärke des Magnetfelds proportional und kann durch eine Energiezufuhr mittels elektromagnetischer Strahlung in einen ungünstigeren Energiezustand überführt werden. Diese Resonanzfrequenz wird ermittelt.

Da anisotrope Wechselwirkungen in pulverförmigen Proben auftreten (Zeeman-Wechselwirkung, Elektronenspinwechselwirkung, dipolare Wechselwirkung, Quadrupolwechselwirkung), greift man auf einen kleinen statistischen Trick zurück. Man dreht die Probe in der „magischen Achse“ von $54,74^\circ$ zum äußeren Magnetfeld, so dass die dipolaren Wechselwirkungen gemittelt werden und im Spektrum nicht mehr auftauchen. Die Methode wird dann MAS (magic angle spinning) NMR genannt [19, 43, 164, 1].

3.5.5.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Die festen Proben für NMR-Untersuchungen waren reine Zementsteinwürfel, die nach Kapitel 3 hergestellt wurden. Die Würfel wurden in einem Mörser fein gemahlen und durch ein Feinsieb ($63\ \mu\text{m}$) gesiebt. Ein unbehandelter Würfel diente dabei als Referenzprobe und ein weiterer Würfel wurde eine Minute in reinem n-Propyltriethoxysilan hydrophobiert und einen Tag bei $60\ ^\circ\text{C}$ im Trockenofen gelagert, bevor er bei Raumtemperatur eine Woche konditionierte. Anschließend wurde auch dieser Würfel gemahlen und gesiebt, um NMR-Analysen durchführen zu können. Für die Messungen in einem NMR-Spektrometer wurde das Pulver in eine Probenhülle aus Zirkon verpresst, wobei darauf zu achten war, dass keine überschüssige Luft im Röhrchen ist und sich das Pulver nicht bewegen kann. Nicht reagiertes Silan kann auf Grund der geringen Reaktionsmenge ausgeschlossen werden.

Die Messungen wurden dankenswerterweise im Applikationslabor der Fa. Bruker BioSpin GmbH in Rheinstetten durchgeführt. Mit Hilfe des Avance II 500WB wurde die Probe analysiert. Zunächst wurde die Referenzprobe des reinen Zementsteines

untersucht, um bei den weiteren Aufnahmen direkt Vergleiche mit der hydrophobierten Probe durchführen zu können. Bei den Messungen stellte es sich heraus, dass die Relaxationszeit zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand sehr groß war, so dass mit einem Magnetfeld von 13 MHz gemessen werden musste. Die Messzeit betrug für die Messungen der n-Propyltriethoxysilanprobe eine Woche, da der Unterschied zwischen dem Si des Zementsteins und dem Si aus dem Silan herausgearbeitet werden musste.

3.5.4.3 Fehlerbetrachtung

Die NMR-Spektroskopie besitzt eine relativ geringe Empfindlichkeit, also ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis. Der Grund dafür liegt in der geringen Energiedifferenz der beiden Energiezustände. Um dieses Problem zu lösen, kann sowohl die Magnetleistung erhöht als auch die Messzeit verlängert werden. In dieser Arbeit wurde bereits das stärkste Spektrometer der Fa. Bruker verwendet. Ein weiteres Problem stellt die Probe selbst dar. Bei der ^{29}Si -MAS-NMR-Spektroskopie wird lediglich das Si Atom untersucht. Dieses kommt sowohl im Zementstein als auch im Siloxan vor und unterscheidet sich nur durch seine Umgebungsatome. Um hier unterscheidbare Ergebnisse zu erhalten, muss die Messzeit erneut verlängert werden, was dann zu Messzeiten für eine Probe von mehr als 10 Tagen führt.

3.5.6 Soxhlet-Extraktion

Das Soxhlet-Extraktionsverfahren ist ein typisches nasschemisches Verfahren zur Untersuchung von Abbau- und Stabilitätsverhalten von Proben durch verschiedene Lösemittel. Hydrophobierte Natursteinproben wurden bereits mit diesem Verfahren analysiert [355] und der Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Hydrophobierung charakterisiert.

In dieser Arbeit wird das Extraktionsverhalten von verschiedenen Lösungsmitteln auf hydrophobierte Zementsteinkörper, den Einfluss auf das Abbauverhalten und somit

die wasserabweisende Wirkung von verschiedenen Hydrophobierungsmitteln untersucht.

3.5.6.1 Messmethode

Bei der Soxhlet-Extraktion handelt es sich um eine fest/flüssig-Extraktion. Ein Lösungsmittel wird in einem Destillationskolben zum Sieden gebracht und steigt als Dampf auf. In einem Kühler kondensiert das Lösungsmittel und tropft auf die Probe in einer Extraktionshülle. Die extrahierten Stoffe gelangen zusammen mit dem Lösungsmittel zurück in den Destillationskolben und reichern sich dort an. Das Lösungsmittel wird erneut zum Sieden gebracht, kondensiert am Kühler, laugt die Probe aus und durchläuft so in einem kontinuierlichen Kreislauf die Soxhlet-Apparatur. Abbildung 23 zeigt den Aufbau einer Soxhlet-Extraktion.

3.5.6.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Die Probenkörper für die Soxhlet-Extraktion bestanden aus reinem Zementstein (Abschnitt 3.2.6). Damit die Proben in die vorhandene Soxhlet-Apparatur passen, wurden sie mit Hilfe eines Trennschleifers in Würfel mit der Kantenlänge 2 cm geschnitten. Die Probenkörper wurden mit Druckluft von anhaftenden Staubteilen befreit und bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C im Trockenschrank gelagert. Anschließend wurden die Proben im Normalklima des Labors bis zur Gewichtskonstanz gelagert, um die freiwillige Feuchtaufnahme, die so genannte Ausgleichsfeuchte, zu bestimmen. Nach Bestimmung der freiwilligen Feuchtaufnahme wurden die Probenkörper einer 24-stündigen Druckwasserlagerung unterzogen, um die maximale Wasseraufnahme zu bestimmen. Anschließend wurden die Zementsteinwürfel in regelmäßigen Abständen, bis zur Gewichtskonstanz gewogen, um die freiwillige Feuchtabgabe zu ermitteln. Die so vorbereiteten Proben wurden für die Versuchsreihe eingesetzt.

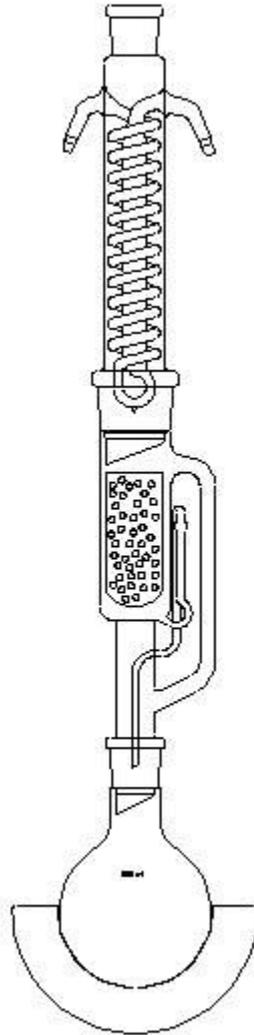


Abbildung 23: schematische Darstellung einer Soxhlet-Extraktionsanlage [nach www.chempage.de]

Die vorbereiteten und konditionierten Probenkörper wurden zunächst für vier Versuchsreihen aufgeteilt. Ein Teil der Proben diente als Referenzproben und zwei weitere Gruppen wurden mit handelsüblichen Hydrophobierungsmitteln behandelt. Jeweils eine Gruppe mit iso-Octyltriethoxysilan und eine Gruppe mit n-Propyltriethoxysilan. Für die Hydrophobierungsmaßnahme wurden die Probenkörper einzeln für eine Minute komplett in das jeweilige pure Silan getaucht. Nach kurzem Abtropfen von überschüssigem Silan, wurden die Probenkörper bei 60 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach bis zur Gewichtskonstanz im Normalklima des Labors gelagert. Somit wurde die freiwillige Feuchtaufnahme ermittelt. Anschließend wurden die hydrophobierten Probenkörper einer 24-stündigen Druckwasserlagerung unterzogen, um die maximale Wasseraufnahme und danach die freiwillige Feuchteabgabe durch regelmäßiges Wiegen bis zur Gewichtskonstanz zu bestimmen.

Die drei Gruppen von Probenkörpern wurden nun der Soxhlet-Extraktion unterzogen. Dazu wurde jede Gruppe erneut unterteilt und vier verschiedenen Lösungsmitteln ausgesetzt; Ether, Hexan, Heptan, Oktan. Jede Extraktion dauerte 48 Stunden, wobei jeweils zwei Probenkörper gleichzeitig in der Soxhlet-Extraktionsanlage lagen. Um einen kontinuierlichen Siedevorgang gewährleisten zu können, wurde die Temperatur des Destillationskolbens bei konstanten 95 °C gehalten und Siedesteine verwendet. Vorversuche haben bei dieser Anordnung einen optimalen Rückfluss an Lösungsmittel ergeben.

Nach dem Ende der Extraktion wurden die Probenkörper bis zur Gewichtskonstanz bei 60 °C im Trockenofen und anschließend im Normalklima zur Bestimmung der Ausgleichsfeuchte gelagert. Die Proben wurden dann einer erneuten 24-stündigen Druckwasserlagerung unterzogen, um dann durch regelmäßiges Wiegen den freiwilligen Feuchteverlust zu bestimmen.

Zur betontechnologischen Charakterisierung wurde jeweils eine Probe aus jeder Messreihe einer Hg-Druck-Porosimetriemessung unterzogen, um die Gesamtporosität und die Porengrößenverteilung zu ermitteln.

3.5.6.3 Fehlerbetrachtung

Die Fehlerquellen dieser Versuchsanordnung sind überschaubar, können allerdings signifikant sein. Durch den geschlossenen Extraktionskreislauf kann auf die Vorgänge während der Versuche kein Einfluss genommen werden. Die Reinheit der verwendeten Chemikalien und die Vorarbeiten der Hydrophobierung spielen dabei eine große Rolle. Bei einer schlechten Hydrophobierung lassen sich die Silane besser aus den Probenkörpern herauslösen. Gleichzeitig können möglicherweise auch Reaktionen zwischen den Lösungsmitteln und dem Zementstein auftreten, die nicht nachzuweisen sind. Die extrahierten Stoffe, die sich im Destillationskolben sammeln wurden nicht untersucht, da hierfür kein Verfahren zur Verfügung steht. Eine Kontrolle der Extraktionswirkung lässt sich demnach nur indirekt über die Wasseraufnahme und die freiwillige Wasserabgabe ermitteln.

Daneben treten die üblichen Messfehler durch klimatische Schwankungen und die Waagenungenauigkeiten auf, die über die gesammelten Messgrößen allerdings sehr klein sind.

3.5.7 Simultane Thermische Analyse (STA)

Bei einer thermischen Analyse wird die Masse, beziehungsweise der Masseverlust einer Probe bei konstanter Temperaturerhöhung über die Zeit gemessen. Dieses Messverfahren wird häufig in der instrumentellen Analytik eingesetzt und ist dabei seit vielen Jahren ein Standardverfahren. Die STA kommt im Bauwesen und der Bauchemie in vielen Anwendungsbereichen zum Einsatz. Gerade Messserien von Tiefenprofilen lassen sich mit Hilfe der STA leicht untersuchen und dabei beispielsweise die Karbonatisierungstiefe feststellen. Auch Silane und Polysiloxane lassen sich mit dieser Methode untersuchen. Bei höheren Temperaturen ab ca. 200 °C bauen sie sich ab und bilden SiO_2 , CO_2 und H_2O . Durch eine oben beschriebene Kombination mit einem Massenspektrometer lassen sich diese Bestandteile gut aufklären [379, 91, 82, 335, 87, 405].

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Gerät der Fa. Netzsch handelt es sich um das STA 449 C Jupiter mit angeschlossenem Quadrupolmassenspektrometer QMS 403 C Aèolus zur zusätzlichen Gasanalyse.

3.5.7.1 Messmethode

Die Simultane Thermische Analyse ermöglicht die Untersuchung der gravimetrischen Veränderungen einer Probe bei konstanter Temperaturerhöhung durch daraus resultierende Umwandlungsprozesse wie thermische Zersetzung, Entgasung und Mineralumwandlungen.

Im Bereich der anorganischen, instrumentellen Analytik kommt die STA oft zum Einsatz, um Minerale zu identifizieren. Enthält ein Mineral Wasser oder andere

flüchtige Stoffe, wie CO₂ oder Methan, entweichen diese Stoffe bei charakteristischen Temperaturen und führen dann gleichzeitig zu einem Gewichtsverlust, so dass durch die in-situ-Messung von Temperatur und Gewicht qualitative und quantitative Aussagen über die Probe getroffen werden können. Bei höheren Temperaturen kann es auch zu Stoff- und Mineralumwandlungen kommen, die ebenfalls detektiert und interpretiert werden können. Weiterhin ist es möglich, die Temperaturerhöhung in verschiedenen Atmosphären durchzuführen. Bei Luft oder reinem Sauerstoff kommt es bei Erwärmung zu Oxidationsreaktionen, die bei Schutzgasatmosphäre mit Argon in der Regel auszuschließen sind. Je nach Fragestellung muss die Atmosphäre während der Untersuchung gewählt werden. Durch die Verwendung von Massenspektrometern ist es auch möglich, die aus der Probe entweichenden Stoffe zu analysieren, um detailliertere Informationen über die Probe zu erhalten. Dies ist besonders dann wichtig, wenn es sich um eine Probe mit unbekannter Zusammensetzung handelt [399, 142].

Die Kombination aus Thermogravimetrie und dynamischer Differenzkalorimetrie in einem Messgerät erhöht den Informationsgehalt aus einer Probe. Sie wird durch konstante Randbedingungen wie Aufheizrate, Atmosphäre, Gasdruck und Strömungsrate charakterisiert und ermöglicht so erst die Detektion verschiedenster gleichzeitig stattfindender Prozesse wie z.B. Kondensations-, Oxidations- und Verbrennungsreaktionen oder Phasenumwandlungen in einer Probe. *Widmann* stellt die Möglichkeiten der Thermischen Analyse zusammenfassend dar und gibt dazu auch Beispiele mit Fehlerbetrachtungen [399].

3.5.7.2 Probenvorbereitung und Durchführung

Für die Messungen an der STA wurden vier verschiedene Proben verwendet. Eine Referenzprobe enthielt lediglich reinen Beton, der für die Messung fein gemahlen und gesiebt wurde, so dass eine Korngröße von kleiner 63 µm vorlag. Die Herstellung des verwendeten Betons ist in Abschnitt 3.2.7 beschrieben. Für die Untersuchungen von hydrophobierten Betonproben wurden diese ebenfalls nach der Rezeptur aus Abschnitt 3.2.7 hergestellt. Anschließend wurde der Beton fein gemahlen und gesiebt, bis er eine Korngröße kleiner 63 µm aufwies. Für die STA-

Analyse wurde 1 g Beton mit dem zu untersuchenden Silan gemischt und das jeweils mit unterschiedlichen Mengen. So kamen auf 1 g Beton 250 μl , 500 μl und 1000 μl Silan. Für diese Reihenuntersuchung wurden n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan verwendet. Das Betonpulver und das Silan wurden in einem Rollrandglas gemischt und für 5 Tage im Trockenschrank bei 60 °C gelagert, um eine nahezu vollständige Silanreaktion gewährleisten zu können. Danach wurde das Gemisch in einen Aluminiumtiegel umgefüllt, mit einem Deckel verschlossen und in die Thermowaage für die anschließende STA-Messung überführt. Neben diesen Proben und einer reinen Betonprobe als Referenz wurde auch pures Polymer der verwendeten Silane thermogravimetrisch untersucht. Dazu wurden im Institut hergestellte Siloxane aus n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan in einen Aluminiumtiegel gefüllt, verschlossen und zur Analyse in die STA gebracht.

Die im Aluminiumtiegel liegenden Betonproben wurden einzeln in die Thermowaage gestellt und durch das Gerät exakt gewogen. Für die spätere Auswertung der Messdaten war diese Wägung von entscheidender Bedeutung. Das Messprogramm wurde so gewählt, dass die Probe eine Heizrate von 10 K je Minute erfuhr. Bei 550 °C wurde die Messung automatisch beendet.

Die Referenzmessungen der reinen Siloxane erfolgten in ähnlicher Weise. Das vom Gerät gemessene Gewicht bestimmte die Ausgangslage. Nach dem Starten der Messung wurde für die ersten 10 Minuten keine Temperaturerhöhung programmiert, um einen Gewichtsausgleich durch adsorbiertes Wasser kompensieren zu können. Nach 10 Minuten wurde dieser isotherme Messparameter durch eine kontinuierliche Aufheizrate von 10 K pro Minute ersetzt, bis schließlich die Endtemperatur von 550 °C erreicht wurde. Diese Temperaturobergrenze war durch das verwendete Tiegelmateriale bestimmt. Die Ergebnisse zeigten allerdings auch, dass höhere Temperaturen für die untersuchten Stoffe keine zusätzlichen Aussagen ermöglichen hätten.

3.5.7.3 Fehlerbetrachtung

Durch die kombinierte Messung von Thermogravimetrie und Dynamischer Differenzkalorimetrie mit Hilfe eines Messprogramms können größere Fehler bei der Messung selbst ausgeschlossen werden. Mögliche Fehlerquellen können lediglich durch eine unsaubere Probenvorbereitung in die Analyse eingetragen werden. Wägefehler in den Konzentrationenmischungen zwischen Beton und Silan können die Ergebnisse ebenso verfälschen und zu Fehlinterpretationen führen wie nicht vollständig polymerisierte Siloxane, die zu Referenzzwecken analysiert wurden. Die Gewichtsermittlung kann fehlerbehaftet sein, da das verwendete Material Wasser adsorbieren kann. Daher sollte auch bei der Probenvorbereitung auf konstante Klimabedingungen geachtet werden. *Widmann* und *Riesen* zeigen dazu in ihrem Buch noch weitere, meist untergeordnete Fehlerquellen bei der Thermischen Analyse auf [399].

4 Ergebnisse

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Bei der Erstellung und Darstellung der Ergebnisse in dieser Arbeit wurde darauf abgezielt, das sehr komplexe Untersuchungssystem der Reaktionen aus zementgebundenen mineralischen Grenzflächen und siliziumorganischen Verbindungen systematisch abzubilden und zu charakterisieren. Dabei wurde das Untersuchungssystem auf Seiten der mineralischen Oberflächen stark vereinfacht, indem bekannte und gut zu charakterisierende Modellsubstrate verwendet wurden. Sobald die an den Grenzflächen ablaufenden Reaktionen mit den Silanen verstanden und analysiert waren, wurde das Substrat jeweils schrittweise verändert, um am Ende das reale System des Betons als mineralische Grenzfläche zu betrachten und zu verstehen. Gleichzeitig wurden unterschiedliche Silane und Reaktionsbedingungen von wenigen bis hin zu vielen Einflussgrößen (Trägerflüssigkeit, pH-Wert, Silangröße, ...) betrachtet, um am Ende auch hier vom realen Reaktionssystem der Silane in einer alkalischen Lösung auszugehen. Somit wurde für die zielführenden Untersuchungen dieser Arbeit der Ansatz der „inversen Analyse“ verwendet. Das Verständnis des sehr komplexen Reaktionssystems aus zementgebundener Grenzfläche mit praxisrelevanten Silanen in einer typischen Betonporenlösung wurde somit schrittweise aus einfachen, gut zu charakterisierenden und gut zu verstehenden Modellsystemen bis zum Realsystem aufgebaut, untersucht und dargestellt.

Ein ähnlicher Ansatz zum Verständnis des komplexen Reaktionssystems musste auch bei der verwendeten instrumentellen Analytik gewählt werden. Um die Reaktionsschritte verfolgen und charakterisieren zu können, musste eine Vielzahl von Analysemethoden eingesetzt, kombiniert und auch modifiziert werden. Um dem Untersuchungsansatz auf der Nanoebene Rechnung zu tragen, lag das Hauptaugenmerk der Analytik auf Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Infrarot-Spektroskopie (IR). Besonders die beiden AFM-Messmethoden „tapping mode“ und „contact mode“ spielten bei der Ergebniserzeugung eine entscheidende Rolle und wurden so erstmals systematisch angewendet. Weiterhin spielte die Entwicklung

eines besputterten ATR-Kristalls für die Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie eine entscheidende Rolle, um Erkenntnisse, gerade der Grenzflächenreaktion an komplexen Substraten, zu gewinnen. Daher wird im folgenden Kapitel die Ergebnisbetrachtung der Untersuchungssysteme anhand der verwendeten Substrate, eingesetzten Analyseverfahren und Reaktionsprozesse dargestellt.

4.2 Anbindungs- und Filmbildungsprozess

Bei der Ergebnisdarstellung werden der Anbindungs- und Filmbildungsprozess zusammen betrachtet, da der Filmbildungsprozess eine reaktionsbedingte Weiterentwicklung des Anbindungsprozesses darstellt (Abschnitt 2). Gerade die vergleichende Abgrenzung der beiden chemischen Prozesse bei den in dieser Arbeit untersuchten siliziumorganischen Verbindungen ist schwierig und macht eine gemeinsame Betrachtung sinnvoll. Ebenfalls kann die analytische Betrachtung des Reaktionsfortschrittes der verwendeten Silane nicht getrennt charakterisiert werden, da die Untersuchungen entweder in situ erfolgen oder ein chemischer Reaktionsabbruch nicht möglich ist.

4.2.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie stellt die wichtigste Analysemethode in dieser Arbeit dar, da die Topochemie des Untersuchungssystems erstmals systematisch charakterisiert werden sollte. Daher musste zunächst die Machbarkeit der Charakterisierung untersucht werden. Dazu wurden im Rahmen einer Parameterstudie Randbedingungen und Messparameter ermittelt (Abschnitt 3). Im Folgenden werden nun die Ergebnisse aus der systematischen Messserie dargestellt, die aus der systematischen Angleichung der Parameterstudie für die Untersuchung von Silanen auf CSH-Gel hervorgeht. Dabei handelt es sich um topographische Darstellungen von Oberflächen, die dabei nicht chemisch charakterisiert werden können. Die chemischen Informationen werden in einem der nächsten Unterpunkte bei der IR-Spektroskopie beschrieben.

4.2.1.1 Substrat Si-Wafer

Der Si-Wafer stellt das erste Substrat dar, welches im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fand. Es ist bereits in der Literatur vielfach beschrieben, besitzt an seiner Oberfläche nach UV-Aktivierung reaktive OH-Gruppen und ist für AFM-Untersuchungen durch seine glatte Oberfläche optimal geeignet. Auf Grund dieser grundlegenden Anforderungen erfolgten Referenzcharakterisierungen der Si-Wafer Oberfläche mit Hilfe der AFM und mit den in der Parameterstudie entwickelten Messparametern. Die Abbildungen 24 und 25 zeigen AFM Aufnahmen der reinen Si-Wafer Oberfläche im „tapping mode“ und „contact mode“.

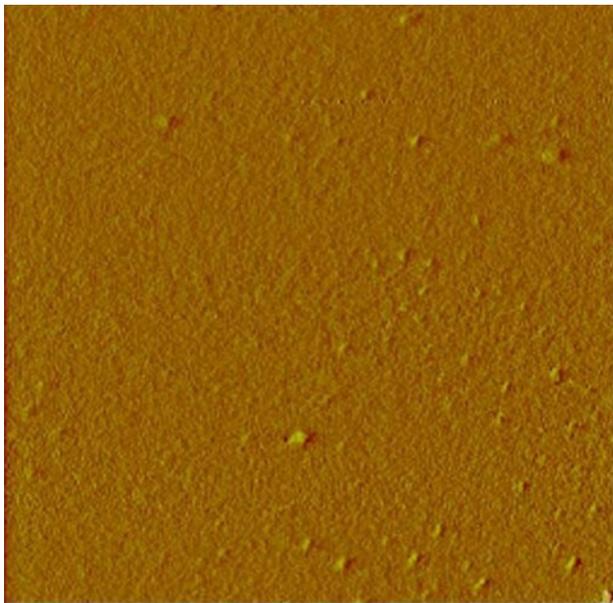


Abbildung 24: AFM-Aufnahmen, Si-Wafer im „tapping mode“ ($5 \mu\text{m}^2$)

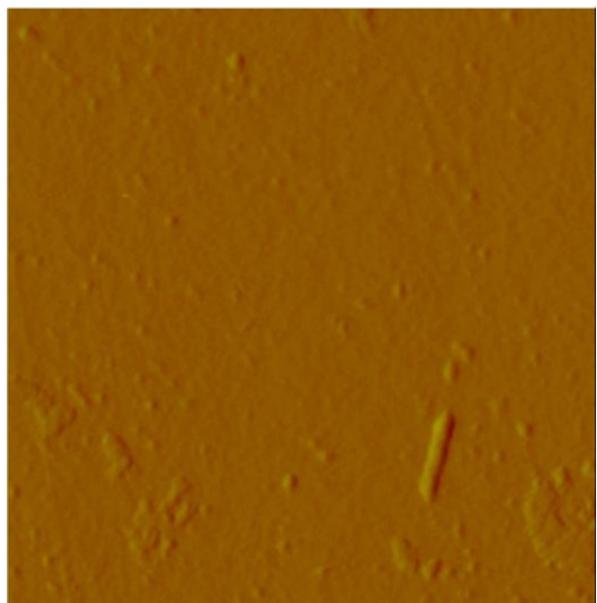


Abbildung 25: AFM-Aufnahme, Si-Wafer im „contact mode“ ($5 \mu\text{m}^2$)

Es zeigte sich, dass die Oberfläche praktisch vollkommen glatt ist und es nur geringe Verunreinigungen oder Kratzer gibt. Gleichzeitig sind keine signifikanten Unterschiede in den verwendeten Messmethoden des AFMs festzustellen. Daher bestätigen die Ergebnisse die gewünschten Anforderungen an den Si-Wafer als Modellsubstrat, sowie die verwendeten Messmethoden „tapping mode“ und „contact mode“.

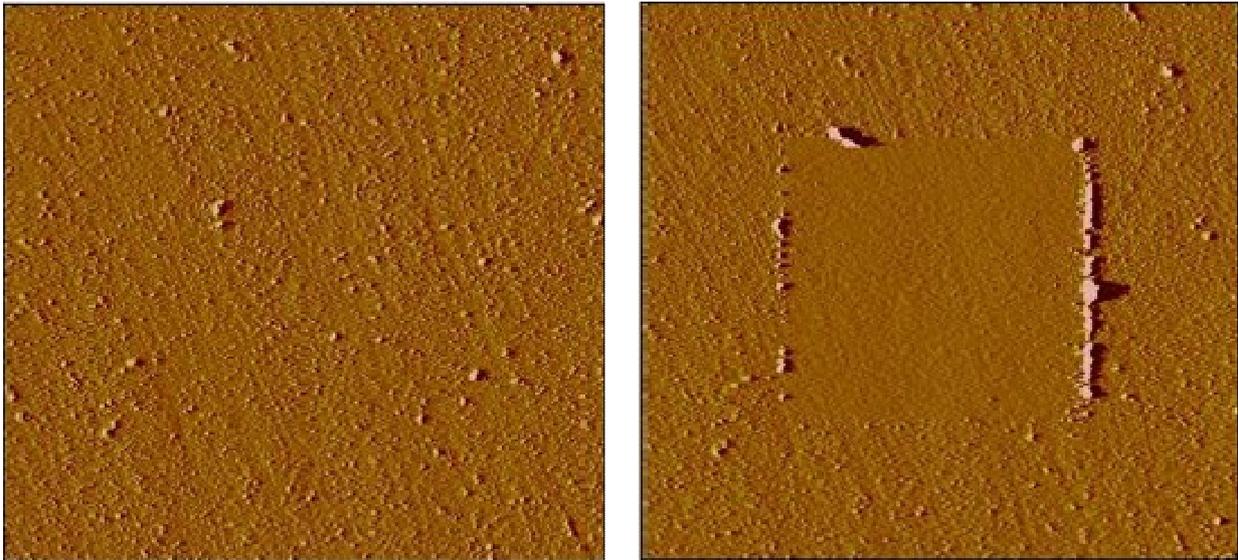
Reaktionen aus der Gasphase

Die Untersuchung der Anbindungs- und Filmbildungsprozesse der Silane über die Gasphase auf das Modellsubstrat Si-Wafer diente dem Ziel, eine erste Charakterisierung der Silanreaktion als sehr dünne Monolage mit dem AFM durchzuführen.

Dazu wurden die leicht flüchtigen Silane in einem Exsikkator bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 75 % mit einem gereinigten und aktivierten Si-Wafer gelagert. So verteilten sich die Silane gleichmäßig im Exsikkator und auf dem Si-Wafer und reagierten dort als dünne Schicht. Die Reaktion erfolgte somit nur über die Dampfphase und nicht durch direkten Kontakt. Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist die Ausbildung von sehr dünnen Silan- und Polysiloxanschichten, die sehr gut mit dem AFM charakterisiert werden können. Jedes der untersuchten Silane wurde in einem eigenen Exsikkator mit den Si-Wafern in Kontakt gebracht. Über die Reaktionszeit wurden regelmäßig Aufnahmen der Si-Wafer-Oberfläche durchgeführt. Im Folgenden zeigen die Abbildungen 26 – 27 die Veränderungen der Oberfläche über die Reaktionszeit von 14 Tagen bei der Reaktion von n-Propyltriethoxysilan. Die Bilderserie zeigte jeweils „tapping mode“-Aufnahmen. Dabei lag zwischen zwei Messungen einer Probe jeweils eine Messung im „contact mode“, die nicht dargestellt ist, da es sich dabei lediglich um eine Hilfsmessung handelte, um eine mögliche Anbindung des Silans in einer späteren „tapping mode“-Darstellung aufzuzeigen. Die erste Aufnahme zeigte den Ist-Zustand der Probenoberfläche, die zweite Aufnahme die Oberfläche nach einer „contact mode“-Aufnahme. Letztere sollte darstellen, wie stark die Anbindung an die Oberfläche war.

Nach bereits wenigen Stunden Reaktionszeit kam es zur Anlagerung von über die Oberfläche statistisch verteilten Silan- und Polysiloxanpartikeln. Mit zunehmender Reaktionszeit wuchsen diese Partikel auf der Oberfläche in alle Richtungen, bis sich bei ausreichender Konzentration an Silan die Oberfläche komplett mit Polysiloxan bedeckte. Die „tapping mode“-Aufnahmen, die keinen direkten Kontakt zur Oberfläche haben, nach den „contact mode“-Messungen, die direkt mit der Oberfläche im Kontakt stehen, zeigten über einen sehr langen Reaktionszeitraum

keine Anbindung an die Oberfläche, da während der „contact mode“-Messung das beobachtete Areal ($5 \mu\text{m}^2$) von der AFM-Spitze und seinem Einflussbereich während der Messung komplett frei geräumt wurde. Das bedeutet, dass an der Oberfläche angelagerte Silan- und Polysiloxanmoleküle lediglich adsorptiv, also physikalisch mit dem Substrat verbunden war.

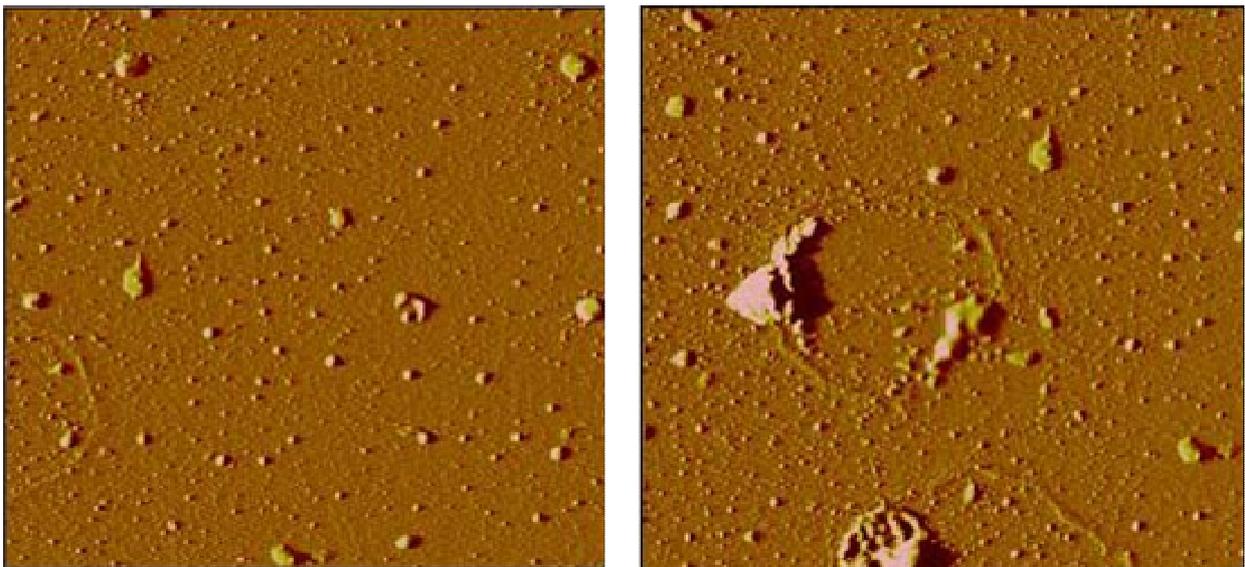


Abbildungen 26-27: AFM-Aufnahmen, links: *n*-Propyltriethoxysilanreaktion (Inseln) über die Gasphase auf Si-Wafer nach 1 Tag Reaktionszeit; rechts *n*-Propyltriethoxysilanreaktion (Inseln) über die Gasphase auf Si-Wafer nach 14 Tagen Reaktionszeit und mit durch „contact mode“-Messung ($5 \mu\text{m}^2$) frei geräumten Bereich (jeweils $10 \mu\text{m}^2$). Höhe maximal 25 nm.

Analog zur Charakterisierung der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan erfolgte die Durchführung und Messung der iso-Octyltriethoxysilanreaktion auf einem Si-Wafer über die Gasphase in einem Exsikkator. Die Abbildungen 28 und 29 zeigen zwei AFM-Bilder als Ergebnis einer im „tapping mode“ durchgeführten Messung ($5 \mu\text{m}^2$) zum einen vor und zum anderen nach einer „contact mode“-Messung eines kleinen Areals von $2,5 \mu\text{m}^2$.

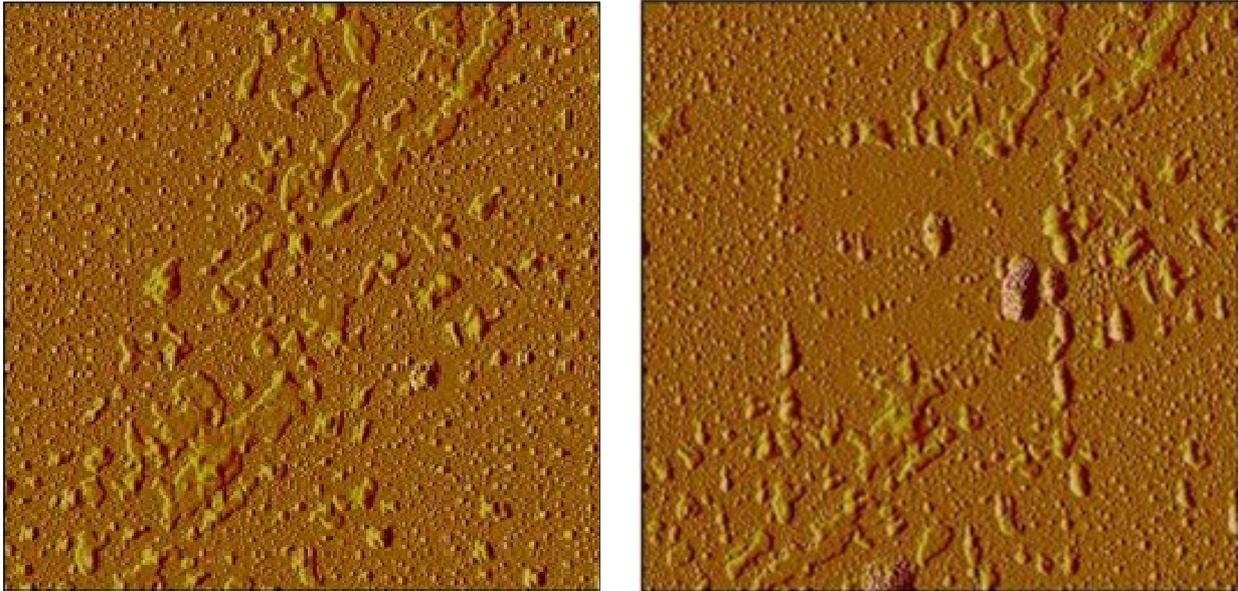
Wie bei den Messungen von *n*-Propyltriethoxysilan kam es auch bei iso-Octyltriethoxysilan bereits nach wenigen Stunden zu einer Ausbildung von Silan- und Polysiloxanpartikeln auf der Oberfläche des Si-Wafers. Diese Partikel waren ebenfalls statistisch verteilt und wuchsen bei längerer Reaktionszeit und ausreichender Silankonzentration langsam zusammen und formten einen, maximal 40 nm dicken, Polysiloxanfilm. Im Gegensatz zu der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan zeigten die „tapping mode“-Aufnahmen der iso-

Octyltriethoxysilanreaction nach der „contact mode“-Messung bereits nach wenigen Tagen Reaktionszeit einen deutlichen Unterschied im Anbindungsverhalten an die Oberfläche. So ließen sich die Partikel während einer Messung im „contact mode“ nicht mehr mit der AFM-Spitze über die Oberfläche verschieben. Die Silanreaktion erfolgte demnach nicht nur mit anderen Silanmolekülen, sondern auch mit Silanolgruppen (Si-OH-Gruppen) auf der Oberfläche des UV-aktivierten Si-Wafers. Damit handelte es sich um eine chemische Anbindung der Silane an das Substrat.



Abbildungen 28-29: AFM-Aufnahmen, links: iso-Octyltriethoxysilanreaktion (Inseln) über die Gasphase auf Si-Wafer nach 1 Tag Reaktionszeit; rechts iso-Octyltriethoxysilanreaktion (Inseln) über die Gasphase auf Si-Wafer nach 14 Tagen Reaktionszeit und mit durch „contact mode“-Messung ($2,5 \mu\text{m}^2$), frei geräumten Bereich (jeweils $5 \mu\text{m}^2$). Höhe maximal 40 nm.

Die nächsten Ergebnisse zur Anbindungs- und Filmbildungsuntersuchung an der Si-Wafer-Oberfläche zeigten die Reaktion von Perfluorooctyltriethoxysilan (Abbildungen 30-31). Dieses in der Praxis häufig eingesetzte Silan zeichnete sich dadurch aus, dass es durch die Fluorierung des Alkylrestes nicht nur wasser- sondern auch ölabweisend ist. Die Fluorierung des Moleküls führte weiterhin dazu, dass es sich auf dem mineralischen Substrat als Monolage ausbildet weil eine Vernetzung mit anderen Molekülen sterisch behindert wird. Auf Grund seiner Molekülgröße ist anzunehmen, dass das Reaktionsverhalten dem von iso-Octyltriethoxysilan ähnelt.

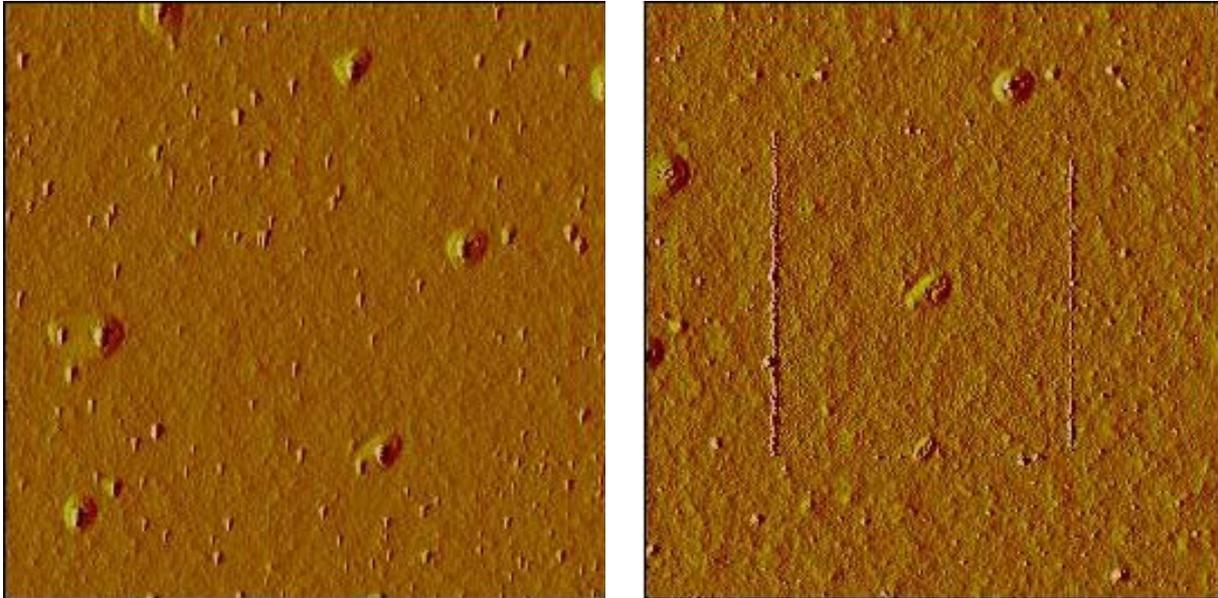


Abbildungen 30-31: AFM-Aufnahmen, links: Perfluorooctyltriethoxysilanreaktion über die Gasphase auf Si-Wafer nach 1 Tag Reaktionszeit; rechts Perfluorooctyltriethoxysilanreaktion über die Gasphase auf Si-Wafer nach 14 Tagen Reaktionszeit und mit durch „contact mode“-Messung ($2,5 \mu\text{m}^2$) frei geräumten Bereich (jeweils $5 \mu\text{m}^2$). Höhe maximal 25 nm.

Die vermutete Ähnlichkeit im Reaktionsverhalten von Perfluorooctyltriethoxysilan zu iso-Octyltriethoxysilan ließ sich in den topographischen AFM-Aufnahmen bestätigen. Die Anbindung an die Oberfläche und das damit verbundene Verhalten während der „contact mode“-Messungen war analog. Auch hier zeigte sich, dass die AFM-Spitze bereits nach wenigen Tagen nicht mehr in der Lage ist, die statistisch verteilten Polysiloxanpartikel von der Oberfläche des Substrates zu bewegen. Es bestätigte sich damit die Annahme, dass auch das Perfluorooctyltriethoxysilan bei seiner Reaktion chemisch an die Oberfläche des Substrates angebonden wird und nicht adsorptiv gebunden war. Auf den AFM-Bildern ist im Vergleich zur Reaktion von iso-Octyltriethoxysilan ein eher flächiges Anbindungsverhalten zu erkennen, das sich schon eher als Filmbildungsprozess darstellte. Bei gleicher Reaktionszeit und Molekülgröße ist dieses Verhalten durch die Fluorierung zu erklären. Diese führt zur Ausbildung einer Monolage auf der Oberfläche und damit zu einem flächigen Siloxanwachstum. Der Filmbildungsprozess wurde damit durch eine sterische Abschirmung von reaktiven Gruppen am Silanmolekül, zum Beispiel mittels Fluorierung, gefördert.

Ergänzend zum Filmbildungsprozess der oben genannten Silane zeigen die Abbildungen 32 und 33 die topographischen AFM-Aufnahmen im „tapping mode“ eines kommerziell eingesetzten Silanproduktes der Fa. Wacker Chemie AG (Silres ®

BS 290) auf einem Si-Wafer vor und nach einer „contact mode“ Messung. Das Silan besteht aus iso-Octyltriethoxysilan und einem Katalysator zur Beschleunigung der Reaktionen.



Abbildungen 32-33: AFM-Aufnahmen, links: Reaktion von Silres ® BS 290 über die Gasphase auf Si-Wafer nach 1 Tag Reaktionszeit; rechts Reaktion von Silres ® BS 290 über die Gasphase auf Si-Wafer nach 14 Tagen Reaktionszeit und mit durch „contact mode“ Messung ($10 \mu\text{m}^2$) frei geräumten Bereich (jeweils $20 \mu\text{m}^2$). Höhe maximal 40 nm.

Es war deutlich zu erkennen, dass bereits nach wenigen Tagen Reaktionszeit die komplette Oberfläche von Polysiloxan bedeckt war. Im „contact mode“ ist die AFM-Spitze zwar nicht mehr in der Lage, das Polymer so zu beschädigen, dass die Oberfläche des Si-Wafers zu erkennen ist, allerdings lassen sich die obersten Bereiche des Polysiloxanfilmes noch ablösen und auf der Oberfläche verschieben. Der im Silan enthaltene Katalysator beschleunigte demnach sowohl den Anbindungs- als auch den Filmbildungsprozess des Silans an das Substrat. Die Ausbildung des Polysiloxanfilms erfolgte in mehreren Schichten, die stark vernetzt und so chemisch gebunden waren. Lediglich die oberste Polymerschicht konnte noch bewegt werden. Die Ergebnisse machten deutlich, dass die Charakterisierung der Reaktionen von unterschiedlichen Silanen auch mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie erfolgreich ist. Die auf Grund der in Abschnitt 3 beschriebenen Unterschiede im Reaktionsverhalten konnten mit den hier vorliegenden Ergebnissen bestätigt werden, so dass weitere Untersuchungen mit systematischer Annäherung an die Bedingungen der Praxis möglich waren.

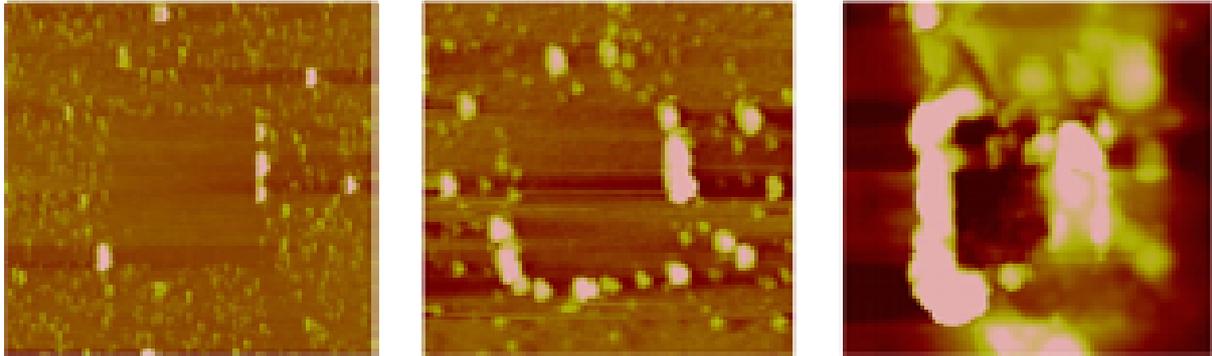
Reaktionen aus der Lösung

Nach der Betrachtung der Silanreaktionen über die Gasphase zur Bestätigung der Machbarkeit der analytischen Herangehensweise, stellt die Untersuchung der chemischen Reaktionen aus einer wässrigen Lösung heraus die erste Annäherung an das reale Reaktionssystem dar. In der Praxis werden die oberflächenfunktionalisierenden siliziumorganischen Verbindungen in Form von Lösungen oder zähflüssigen Pasten verwendet, so dass diese Anwendungsform auch in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden muss.

Nach der Probenpräparation (vgl. Abschnitt 3) wurden für die Betrachtung der Silanreaktion aus der Lösung drei unterschiedliche Pufferlösungen als Modellporenlösung mit den pH-Werten 4, 7 und 10 eingesetzt. Die verwendeten Pufferlösungen dienten dazu, die in Abschnitt 2 beschriebenen Reaktionsmaxima der beiden Teilreaktionen der Silane, die Hydrolyse und die Polykondensation, abzudecken und zur Aufklärung der Reaktionskinetik getrennt betrachten zu können. Gleichzeitig wurde gezielt auf die Verwendung einer Pufferlösung mit einem höheren pH-Wert verzichtet. Dieser gleicht einer Porenlösung, die in zementgebundenen Werkstoffen vorkommt. Zum Einen, weil Pufferlösungen mit höheren pH-Werten zeitlich nicht stabil sind und zum Anderen, weil die siliziumorganischen Verbindungen bei hohen pH-Werten sehr schnell abgebaut und zerstört werden. Weiterhin wurde auf die Betrachtung der Ionenart und Ionenkonzentration in dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Zu den Pufferlösungen wurden jeweils bestimmte Mengen an den betrachteten Silanen (n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan) zugemischt und homogenisiert. Danach wurden kleinere präparierte Si-Wafer in der Lösung bis zur jeweiligen Untersuchung gelagert. Zur Analyse wurden die Si-Wafer aus der Lösung herausgeholt, anhaftende Lösungsreste abtropfen gelassen und direkt unter das AFM verbracht.

Die erste Bilderserie zeigt AFM-Aufnahmen ($20 \mu\text{m}^2$) der Reaktion von n-Propyltriethoxysilan mit einem Si-Wafer nach vier Tagen in den drei untersuchten pH-Pufferlösungen (pH 4, pH 7, pH 10) (Abbildungen 34-36). Die vermeintliche Unschärfe in diesen und ähnlichen Aufnahmen ist durch die gemessene Höhe der

Partikel zu erklären, die mit maximal 100 nm am oberen Limit der Messbarkeit liegt. Dabei wurden jeweils nur Aufnahmen dargestellt, die im „tapping mode“ gemessen wurden, nachdem zuvor ein kleinerer Ausschnitt im Zentrum der Probe ($10 \mu\text{m}^2$) im „contact mode“ gemessen wurde. Dies geschah, um die Anbindungsstärke des Silans zur Oberfläche zu untersuchen. In den Randbereichen zeigt sich demnach die ursprüngliche Verteilung der Polysiloxane.

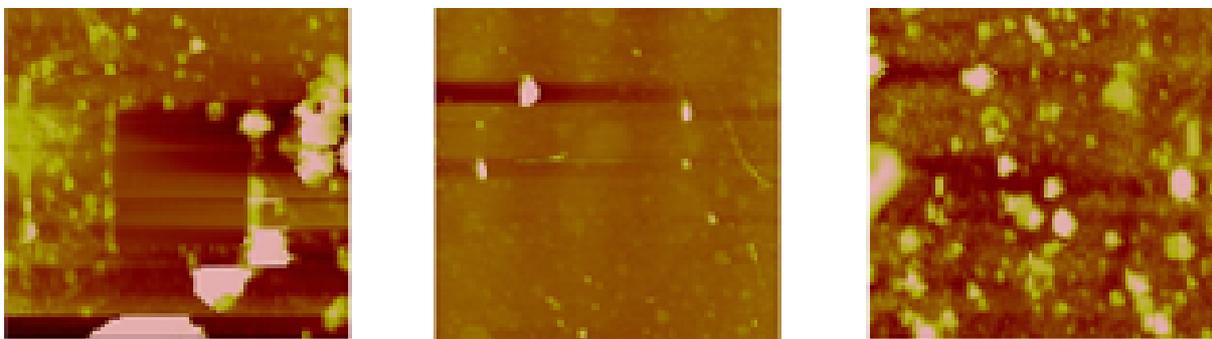


Abbildungen 34-36: ($20 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan auf Si-Wafer bei einer Reaktionszeit von 4 Tagen (links: in pH 4 Pufferlösung, Höhe maximal 25 nm, Mitte: in pH 7 Pufferlösung, Höhe maximal 100 nm, rechts: in pH 10 Pufferlösung, Höhe maximal 100 nm).

Die Abbildungen zeigen den Reaktionsverlauf des Silans mit der Oberfläche des Si-Wafers sehr gut. Wie bereits bei den Untersuchungen aus der Gasphase lässt sich die Entwicklung des Polymerfilms gut erkennen. Zu Beginn der Reaktion kommt es zur Ausbildung von statistisch über die Oberfläche verteilten Polysiloxanpartikeln. Diese wachsen mit längerer Reaktionszeit in alle Richtungen, bis schließlich ein Film entstanden ist, der die komplette Oberfläche bedeckt. Die Reaktionsgeschwindigkeit, also der Zeitraum, in dem sich der Film ausbildet, hängt vom pH-Wert ab. Die Aufnahmen zeigen deutliche Unterschiede im Filmbildungsprozess bei den unterschiedlichen pH-Werten der Modellporenlösung. Die schnellste Filmbildung und damit Reaktionszeit läuft bei pH 10 ab und die langsamste bei pH 7. Die Anbindung an die Oberfläche kann mit den Ergebnissen der Reaktion aus der Gasphase verglichen werden. Die AFM-Spitze ist in der Lage, die Polysiloxanpartikel auf der Oberfläche zu verschieben und so die Oberfläche vollkommen zu säubern. Eine chemische Anbindungsreaktion erfolgt demnach nach einer Reaktionszeit von vier Tagen in diesem betrachteten System noch nicht. Lediglich eine physikalische Anbindung ist zu erkennen, die Ausbildung von Filmen zeigt jedoch, dass die

Polykondensationsreaktion bereits stattfindet, allerdings zunächst nur in der Reaktionslösung und nicht mit dem Substrat.

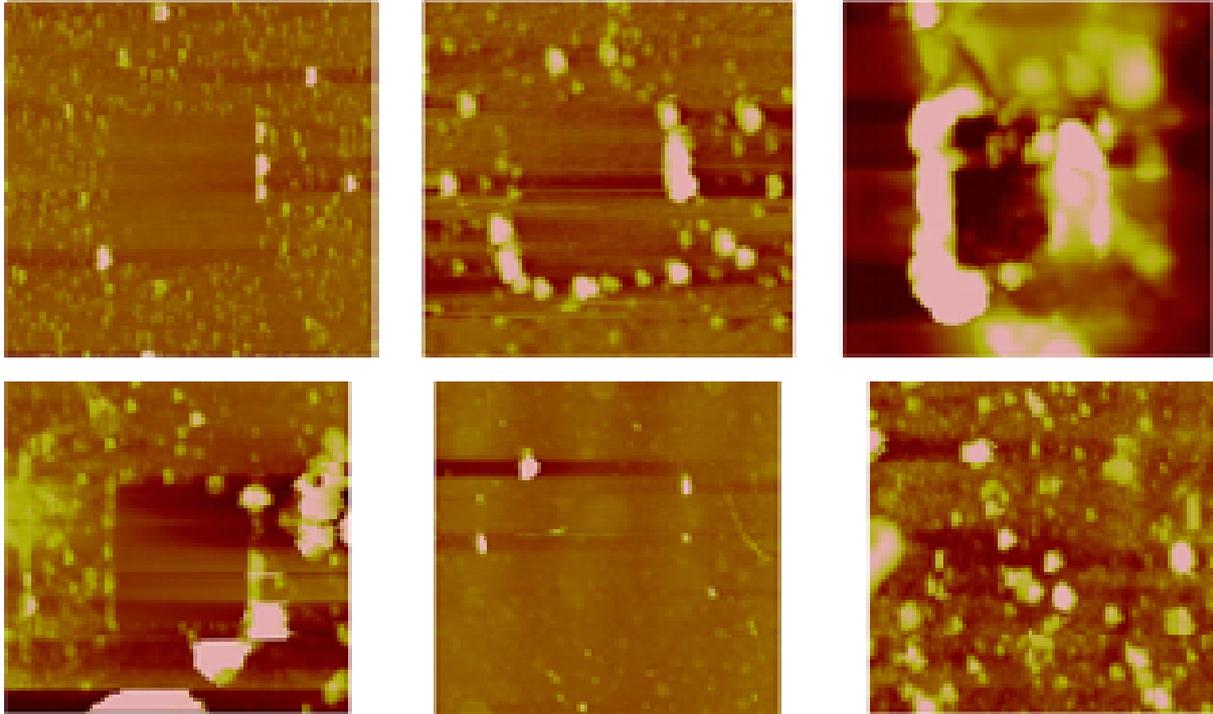
Die AFM-Abbildungen 37-39 zeigen die Reaktionen von iso-Octyltriethoxysilan analog zur oberen Versuchsbeschreibung von n-Propyltriethoxysilan bei unterschiedlichen pH-Werten, nach einer Reaktionszeit von vier Tagen. Die Bilder ($20\ \mu\text{m}^2$) sind im „tapping mode“ aufgenommen, nachdem zuvor die Anbindungsstärke der Silanreaktion mit dem Substrat durch eine „contact mode“-Aufnahme ($10\ \mu\text{m}^2$) charakterisiert wurde.



Abbildungen 37-39 ($20\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Reaktion von iso-Octyltriethoxysilan auf Si-Wafer bei einer Reaktionszeit von 4 Tagen (links: in pH 4-Pufferlösung, Mitte: in pH 7-Pufferlösung, rechts: in pH 10-Pufferlösung)

Auch diese Abbildungen lassen sich mit den Ergebnissen aus der Untersuchung von iso-Octyltriethoxysilan bei der Reaktion über die Gasphase vergleichen. Die AFM-Spitze ist bereits nach einer kurzen Reaktionszeit nicht mehr in der Lage, von der kompletten Oberfläche Polysiloxanpartikel zu entfernen. Die Reaktionskinetik von iso-Octyltriethoxysilan hängt ebenso vom pH-Wert ab wie die des n-Propyltriethoxysilans, unterscheidet sich aber in der Reaktionszeit. Es zeigt sich auch in dieser Untersuchung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit, angezeigt durch den Filmbildungsprozess, bei pH 7 am geringsten und bei pH 10 am größten ist.

Um nun die beiden untersuchten Silane besser miteinander vergleichen zu können, folgen die Abbildungen 40-41. Sie zeigen die vorangegangenen AFM-Aufnahmen von n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan bei gleicher Reaktionszeit und gleicher pH-Pufferlösung im direkten Vergleich.



Abbildungen 39-40 ($20 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan (obere Reihe) und *iso*-Octyltriethoxysilan (untere Reihe) auf Si-Wafer bei einer Reaktionszeit von 4 Tagen (links: in pH 4-Pufferlösung, Mitte: in pH 7-Pufferlösung, rechts: in pH 10-Pufferlösung)

Der direkte Vergleich der Aufnahmen von *n*-Propyltriethoxysilan und *iso*-Oktyltriethoxysilan bestätigt die oben getroffenen Aussagen. Es ist deutlich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert zu erkennen. Der Filmbildungsprozess ist bei beiden Silanen gleich, jedoch ist die Anbindungsstärke des Polysiloxanfilms an die Oberfläche beim *iso*-Octyltriethoxysilan deutlich größer, als bei *n*-Propyltriethoxysilan.

4.2.1.2 Substrat Quarz

Im nächsten Schritt zur systematischen Annäherung des Untersuchungssystems an die praxisnahen Gegebenheiten und Randbedingungen, erfolgte die Verwendung von Quarz als Modellsubstrat. Im Gegensatz zum Si-Wafer besitzt Quarz eine SiO_2 -Tetraederstruktur, bei der an der Oberfläche nicht so viele Si-Atome zur Ausbildung von reaktiven Silanolgruppen zur Verfügung stehen (Abschnitt 2 und 3). Quarz stellt damit nicht nur die nächstmögliche systematische Veränderung des untersuchten Reaktionssystems dar, sondern findet als Mineral auch im realen System in Form der Gesteinskörnung Verwendung, was ihn zu einem natürlichen, wenn auch

untergeordneten Reaktionspartner im Beton macht. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Quarz als Modellsubstrat ist trotz schlechter Spaltbarkeit seine relativ glatte Oberfläche, die ihn für die Untersuchungen mit einem AFM prädestiniert.

Die Probenpräparation und der experimentelle Aufbau erfolgten, auch zum besseren und direkten Vergleich zu den AFM-Untersuchungen des Si-Wafers, wie in Abschnitt 4.2.1.1 beschrieben. Die Abbildung 42 zeigt eine AFM-Referenzaufnahme ($20\ \mu\text{m}^2$) der Oberflächentopographie im „tapping mode“ von einem verwendeten Quarzträger. Es sind dabei keine signifikanten Oberflächenrauigkeiten zu erkennen, die Einfluss auf die Reaktion haben könnten.

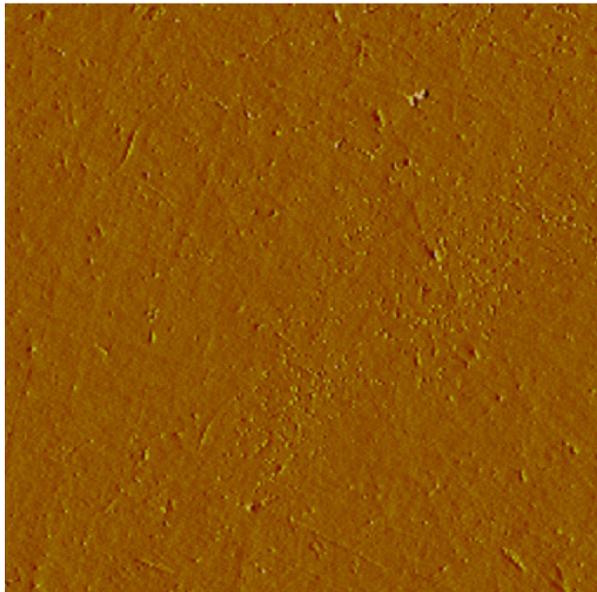
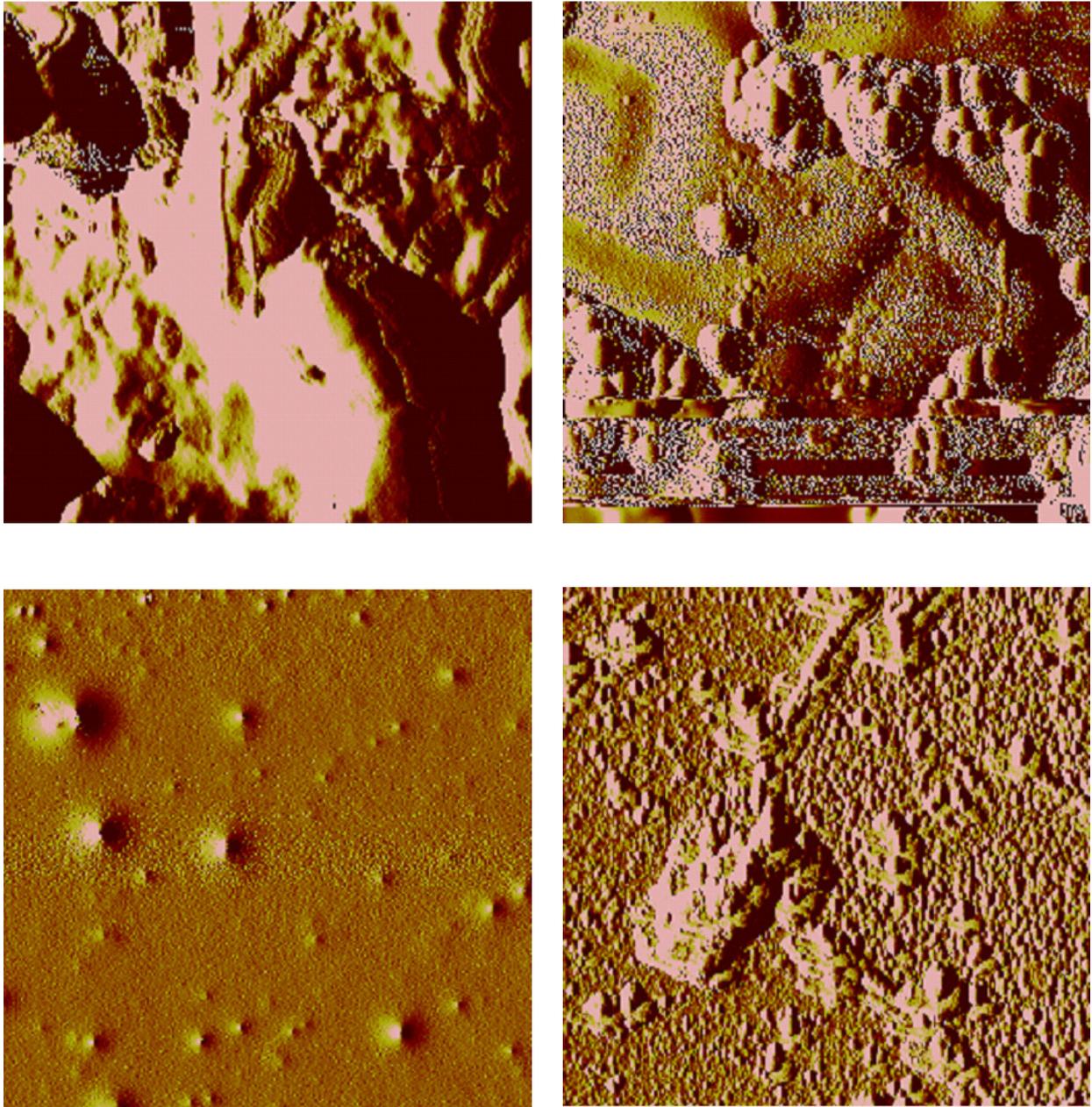


Abbildung 42 ($20\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme eines Quarzträgers

Die Ergebnisse hinsichtlich der Anbindung der Silane auf dem Quarzträger werden in den Abbildungen 43-46 dargestellt. Es sind, im direkten Vergleich, n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan dargestellt. Diese topographischen AFM-Aufnahmen zeigen die untersuchten Silane jeweils bei gleicher Konzentration des Silans in einer pH 10-Pufferlösung und bei Reaktionszeiten von einem Tag und sieben Tagen. Auch in dieser Untersuchungsserie wurden vor den „tapping mode“-Aufnahmen „contact mode“-Messungen im zentralen Bereich der Probe durchgeführt, um die Anbindungsstärke der Polysiloxane an das Substrat abschätzend vergleichen zu können. Die Entscheidung zur Verwendung der pH 10-Pufferlösung erfolgte auf Grund der Ergebnisse aus den ersten Untersuchungen von Si-Wafern in

unterschiedlichen Pufferlösungen und der Tatsache, dass im realen Reaktionssystem höhere pH-Werte vorherrschen.



Abbildungen 43-46 ($5 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan (obere Reihe) und *iso*-Octyltriethoxysilan (untere Reihe) auf einem Quarzsubstrat bei einer Reaktionszeit von 1 Tag (links) und 7 Tagen (rechts) in einer pH 10-Pufferlösung, Höhe maximal 50 nm.

Vergleicht man diese AFM-Aufnahmen mit den Ergebnissen der Anbindungsuntersuchungen mit dem Si-Wafer, so erkennt man keine Unterschiede. Auch in diesen Ergebnissen zeigen sich die bereits bekannten Ausbildungen im Filmbildungsprozess der statistisch über die Oberfläche verteilten Polysiloxanpartikel.

Ebenso ist zu erkennen, wie sich die Anbindungsstärke der beiden untersuchten Silane unterscheidet. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass n-Propyltriethoxysilan nicht so schnell an die Oberfläche angebunden wird, wie das iso-Octyltriethoxysilan, da die AFM-Spitze über einen längeren Reaktionszeitraum in der Lage ist, die Partikel auf der Oberfläche zu verschieben.

Es kann hieraus sicherlich angenommen werden, dass das Modellsubstrat Quarz keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionskinetik, das Anbindungs- und das Filmbildungsverhalten der untersuchten Silane im Vergleich mit Si-Wafern hat. Die Anzahl der reaktiven Gruppen an der Oberfläche des Substrates scheint demnach zumindest beim Vergleich von Quarz und Si-Wafer vernachlässigbar zu sein, obwohl besonders das chemische Anbindungsverhalten grundsätzlich davon abhängt.

4.2.1.3 Substrat Tobermorit

Bei systematischer Veränderung des Substrats an die realen Reaktionssysteme zur Charakterisierung der Silanreaktionen, werden nachfolgend die Ergebnisse der Reaktion zwischen Silan und Tobermorit aufgezeigt. Das natürlich vorkommende Mineral Tobermorit kommt dem sich aus der Hydratationsreaktion des Zementes bildenden Calcium-Silikat-Hydrat im Reaktionsverhalten und der chemischen Zusammensetzung am nächsten. Es lässt sich dabei mit mineralogischen Untersuchungsmethoden noch sehr gut charakterisieren, da es kristallin und homogen aufgebaut ist. Es enthält nur im Vergleich mit den bisher verwendeten Modellsubstraten erstmals Calcium, was die Oberflächenreaktionsfähigkeit und die Ausbildung von reaktiven Gruppen deutlich beeinflussen sollte. Gleichzeitig ist der Tobermorit präparativ sehr gut zu verarbeiten, so dass er bei der analytischen Betrachtung auch im AFM charakterisiert werden kann.

Die Herstellung von Tobermorit als Substrat für die AFM-Untersuchungen ist in Abschnitt 3 beschrieben. Das verwendete natürliche Mineral Tobermorit stammt aus dem Ural, wurde zunächst fein aufgemahlen und dann zu einem Pressling mit 1 cm Durchmesser verpresst. Die dabei entstandene Oberfläche ist so flach, dass sie mit dem AFM topographisch untersucht und dargestellt werden kann. Abbildungen 47

und 48 zeigen topographische Aufnahmen des reinen Tobermorit-Presslings mit der Kantenlänge $3\ \mu\text{m}$, im „tapping mode“ sowie im „contact mode“ von unterschiedlichen Oberflächenstellen.

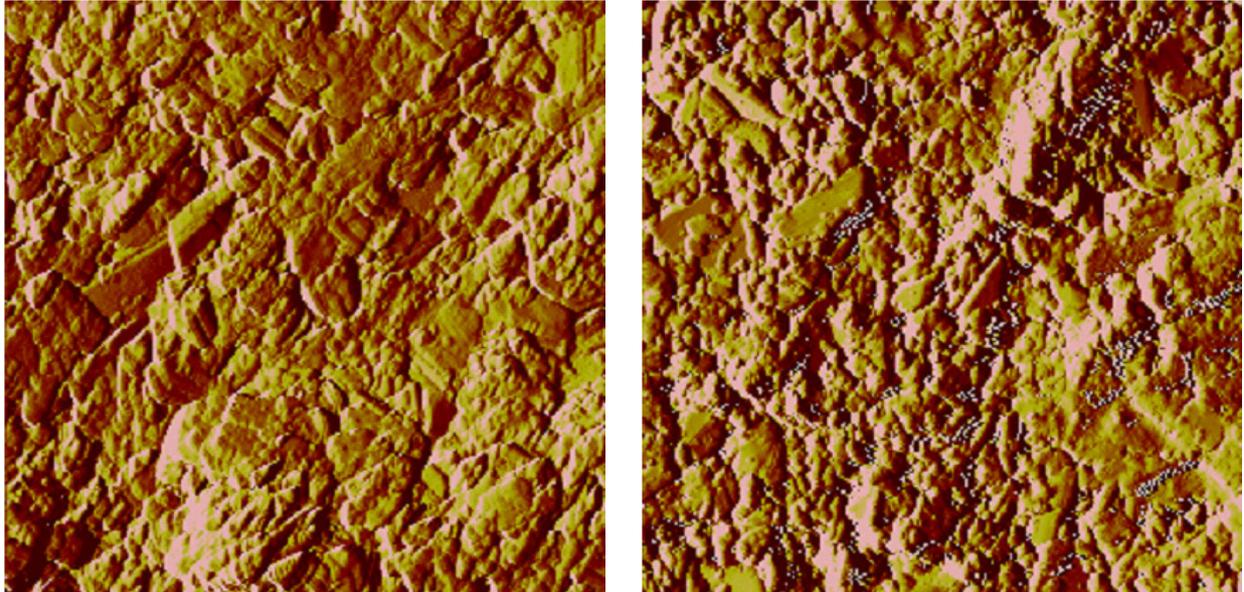


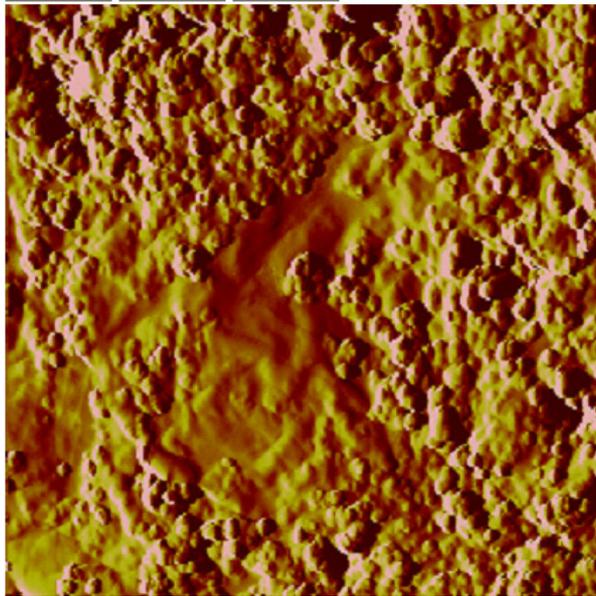
Abbildung 47 und 48 ($3\ \mu\text{m}^2$): AFM-Aufnahmen der Oberflächenmorphologie von Tobermorit-Pressling (links: „tapping mode“; rechts: „contact mode“)

Deutlich lässt sich der Unterschied zur Oberfläche des Si-Wafers oder des Quarzträgers erkennen. Die Oberfläche ist nicht glatt, sondern durch die verpressten Tobermoritkristalle strukturiert. Die Auflösung der Oberflächentopographie liegt aber noch ausreichend im Rahmen der Messbedingungen für das AFM, so dass sich Aufnahmen der Oberfläche darstellen lassen.

Da der natürliche Tobermorit im Rahmen dieser Arbeit nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung stand, wurden bei der Auswahl an möglichen Reaktionsuntersuchungen der Anbindungs- und Filmbildungsprozess von n-Propyltriethoxysilan in einer pH 10-Pufferlösung charakterisiert. Diese Auswahl erfolgte auf Grund der bisherigen Ergebnisse, bei denen dieses Reaktionssystem nicht nur die Realitätsnähe widerspiegelte, sondern sich auch analytisch gut mit dem AFM nachweisen ließ.

Das nachfolgende Bild zeigt eine AFM-Aufnahme im „tapping mode“ der Reaktion von n-Propyltriethoxysilan auf Tobermorit (Abbildungen 49). Die Abbildung entstand,

nachdem im Zentrum der Probe eine „contact mode“-Messung ($1 \mu\text{m}^2$) durchgeführt wurde.



Abbildungen 49 ($3 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Reaktion von n-Propyltriethoxysilan auf Tobermorit bei einer Reaktionszeit von einem Tag in einer pH 10-Pufferlösung.

Im Unterschied zu den AFM-Aufnahmen der Silanreaktion von n-Propyltriethoxysilan auf dem Si-Wafer oder dem Quarzträger lässt sich hier besonders im Vergleich zur Referenzmessung des Tobermoritsubstrates bereits eine andere Verteilung des Polysiloxans erkennen. Auf Grund der Morphologie des Substrates und auch der porösen Struktur des gesamten Presslings ist die Verteilung der Polysiloxanpartikel auf der Oberfläche nur schwer zu erkennen. Die grundsätzliche Topographie des Tobermorit-Presslings ist auch nach der Reaktion mit dem Silan zu erkennen. Gleichzeitig scheint die Oberfläche etwas eingeebnet zu sein. Dies spricht für eine Ansammlung der Polysiloxanpartikel in den Zwickeln der Tobermoritoberfläche. Dies wird auch durch die Tatsache bestätigt, dass eine statistische Verteilung mit einem inselartigen Wachstum des Siloxanfilms, wie es auf den anderen Substraten bisher zu beobachten war, jetzt nicht mehr vorliegt. Nach der AFM-Aufnahme im „contact mode“ zeigt sich vielmehr, dass die Polysiloxanpartikel dazu neigen, in die Zwickel der Tobermoritteilchen auf der Oberfläche zu wandern, und sich von dort aus im Laufe der Reaktion zu verbreitern und die Oberfläche langsam zu bedecken. Trotz gleicher Silankonzentration bei den Experimenten ist auf der Oberfläche nicht die Menge an Polysiloxan zu erkennen wie bei den Untersuchungen auf Si-Wafern oder

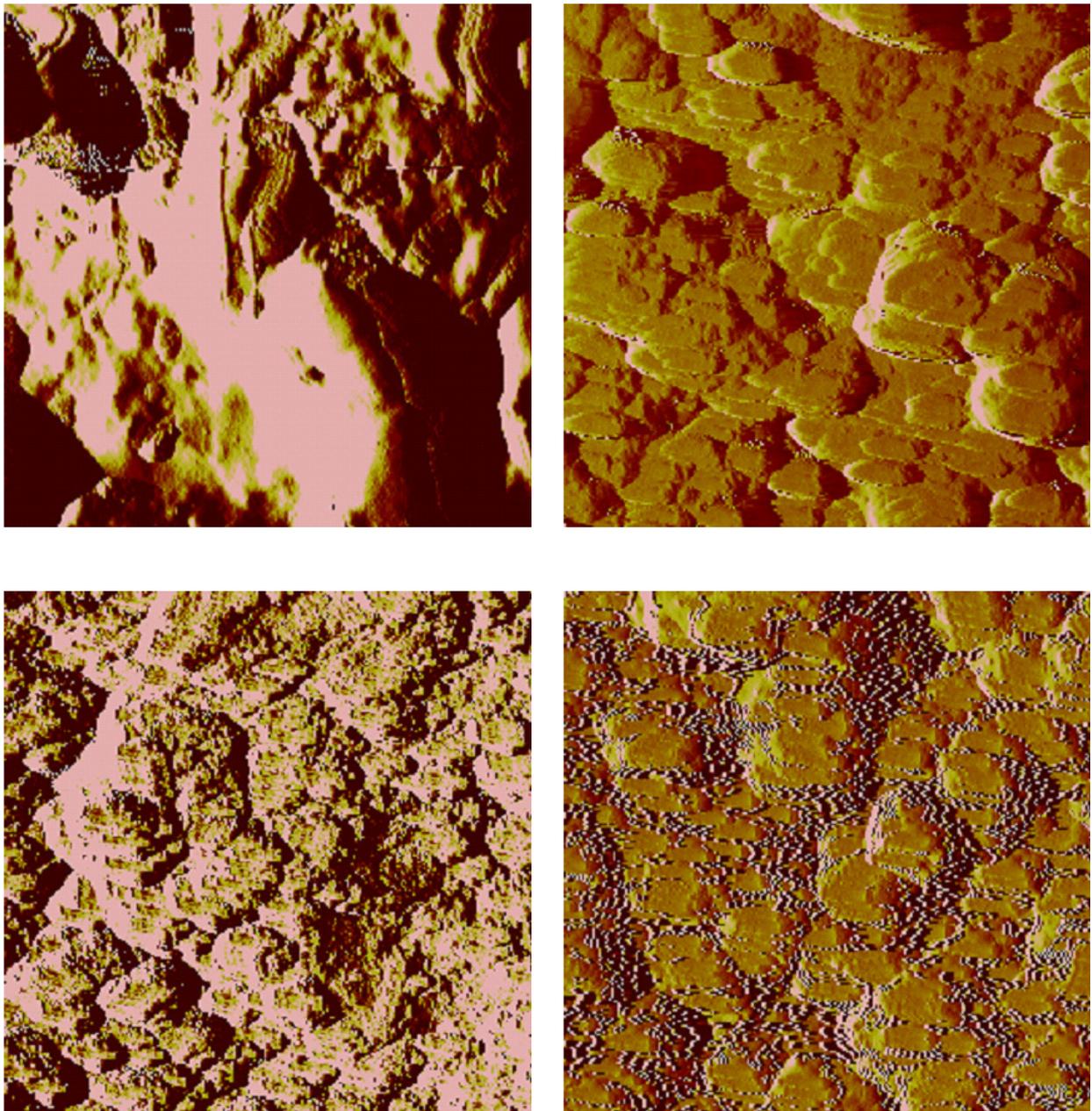
Quarzträgern. Diese Ergebnisse können mehrere Ursachen haben. Sicherlich stellt der Tobermorit-Pressling ein poröseres Substrat dar, in das die Reaktionslösung während der Reaktionszeit eindringt. Dadurch verringert sich die Konzentration an Polysiloxan an der Oberfläche und wird mit dem AFM nicht mehr messbar. Gleichzeitig stellt die Morphologie des Tobermorit-Presslings eine neue Struktur dar, die durch Teilladungseffekte, besonders im Bereich von Zwickeln und Kanten geprägt ist. Besonders dort werden sich die Polysiloxane anbinden, was mit den AFM-Aufnahmen eine Bestätigung findet. Ein Oberflächenschutz ist alleine durch die Anbindung an Ecken und Kanten gewährleistet.

4.2.1.4 Substrat Calcium-Silikat-Hydrat

Der letzte Schritt in der systematischen Untersuchung der Silane an unterschiedlichen Substraten ist der Wechsel von einem Modellsubstrat wie dem Si-Wafer oder dem Tobermorit hin zum Calcium-Silikat-Hydrat. Das CSH-Gel baut im Wesentlichen den zementgebundenen Werkstoff auf und ist im realen Untersuchungssystem der Reaktionspartner des Oberflächenschutzsystems (vgl. Abschnitt 2). Für die AFM-Untersuchungen von CSH-Gel als Substrat, wurde dieses wie in Abschnitt 3 hergestellt und präpariert. Die verwendeten Presslinge mit einem Durchmesser von 1 cm bestanden aus ca. 300 mg Material. Aus den Untersuchungen und Ergebnissen mit dem Modellsubstrat Tobermorit war bekannt, dass die poröse Struktur und raue Oberfläche einen deutlichen Einfluss auf die Silanreaktionen haben. Daher wurde auch bei den nachfolgenden Untersuchungen mit dem nun realitätsnahen CSH-Gel eine Reaktion der Silane (n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan) über mehrere Tage, sowie in einer pH 10-Pufferlösung verwendet. Die folgenden Abbildungen 50-53 zeigen topographische AFM-Aufnahmen ($5 \mu\text{m}^2$) im „tapping mode“ der einzelnen Silanreaktionen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und jeweils nach einer „contact mode“-Messung im zentralen Probenbereich.

Die Ergebnisse der Anbindungsreaktion der Silane an CSH-Gel sind mit den Ergebnissen der Anbindung an natürlichen Tobermorit zu vergleichen. Die AFM Aufnahmen zeigen eine große Ähnlichkeit in der Oberflächenstrukturierung von CSH-

Gel und Tobermorit. Auch hier lässt sich die Verteilung der Polysiloxanpartikel nur nach den „contact mode“-Messungen in den Zwickelbereichen des CSH-Gels erkennen. Da die Porosität des CSH-Gels mit der des Tobermorits vergleichbar ist, ist es nicht verwunderlich, dass bei gleicher Silankonzentration nicht die erwartete Menge an Polysiloxan auf der Oberfläche erkennbar ist. Auch bei diesen Experimenten dringt das Silan in den Probenkörper ein. Es reagiert dort nicht nur an der Oberfläche wie bei Si-Wafern oder Quarzträgern.



Abbildungen 50-53 ($5\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan (obere Reihe) und *iso*-Octyltriethoxysilan (untere Reihe) auf CSH-Gel bei einer Reaktionszeit von 1 Tag (links) und 10 Tagen (rechts) in einer pH 10-Pufferlösung.

4.2.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie stellt neben den AFM-Untersuchungen einen weiteren wichtigen analytischen Grundstein dieser Arbeit dar. Da das AFM lediglich die Oberflächenmorphologie abbilden kann, wird die IR-Spektroskopie benötigt, um die fehlenden chemischen Informationen der auf einem Substrat ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Für diese Arbeit kam eine spezielle Methode der IR-Spektroskopie zum Einsatz, die ATR-Technik (Abschnitt 3). Mit Hilfe der Spektroskopie sollten Messreihen der untersuchten Silane zeitlich charakterisiert werden und die dabei auftretenden Veränderungen der Spektren, den bei der chemischen Reaktion entstehenden Produkten, beziehungsweise Verbindungen zugeordnet werden.

4.2.2.1 Silan auf Ge-ATR-Kristall

Der zeitaufgelöste Reaktionsverlauf von Silanreaktionen lässt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie bestimmen. Diese Methode kann helfen, die Unterschiede in der Reaktionskinetik der in dieser Arbeit untersuchten Silane aufzuzeigen und vor allem auch die entstehenden Reaktionsprodukte zur Verifizierung der Reaktionsschritte nachzuweisen.

Der Reaktionsverlauf der Silanreaktion ist bisher jedoch noch nicht auf einem Ge-ATR-Kristall untersucht worden. So waren zunächst Untersuchungen an einfachen Reaktionssystemen notwendig, die die Möglichkeiten der IR-Spektroskopie zur Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Reaktionspartner aufzeigen sollten. Besonders der Einsatz einer ATR-Messzelle wurde dabei näher betrachtet. Die Machbarkeit dieser Experimentierserie wurde zuerst mit einem Methyltriethoxysilan auf einem Germanium-ATR-Kristall untersucht. Dabei diente der Ge-Kristall als Modellsubstrat. Durch seinen Kristallaufbau und auf Grund seines mit dem Silizium verwandten chemischen Reaktionsverhaltens besitzt Germanium auf seiner Oberfläche reaktionsfähige OH-Gruppen, die eine Anbindung der Silane ermöglichen und ihn daher als Modellsubstrat geeignet erscheinen ließen. Das

verwendete Methyltriethoxysilan (M1) diente im ersten Experiment als Modellsilan, da bekannt war, dass es innerhalb weniger Stunden komplett reagiert und man so zeitnah den Verlauf der kompletten Silanreaktion in situ aufnehmen kann. Die spezifischen Probenvorbereitungen sind in Abschnitt 3 beschrieben. Das folgende IR-Spektrum (Abbildung 54) zeigt die Ergebnisse der ersten Untersuchung von Methyltriethoxysilan bei seiner Reaktion auf dem Ge-Kristall. Für eine bessere Verdeutlichung und Herausarbeitung der Unterschiede im Spektrum zeigt Abbildung 53 ausgewählte Spektren mit den Veränderungen in den Banden und den dazugehörigen Molekülschwingungen. Die Messungen erfolgten in einem zehnmütigen Rhythmus, über den eine Reaktionsdauer von 1500 Minuten abgebildet wurde, um den kompletten Reaktionsverlauf aufzuzeichnen.

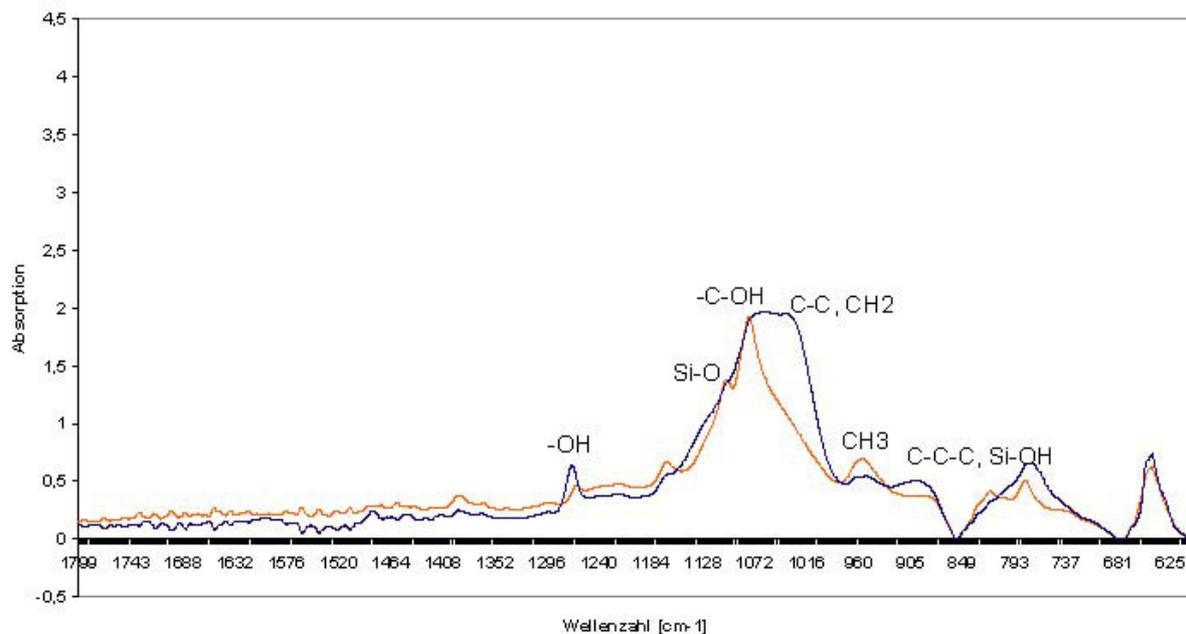


Abbildung 54: ATR-IR-Spektren der Reaktion von Methyltriethoxysilan (M1) auf einem Ge-Kristall mit der ersten Messung nach 10 Minuten (rot) und der 150ten Messung nach 1500 Minuten (schwarz). Peakwachstum, Peakshifts und Peakverbreiterungen auf Grund der Silanreaktionen sind im Wellenzahlenbereich zwischen 1300 bis 750 cm^{-1} mit entsprechenden Molekülschwingungen dargestellt.

Besonders deutlich erkennt man das Anwachsen der OH-Bande und die Vernetzung durch das Wachsen der C-C-Schwingungen, sowie das Verschwinden der CH_3 -Bande. Das bedeutet, dass sich über die Reaktionszeit sehr schnell die Silanolgruppen ausbilden (Hydrolyse) und ebenso schnell vernetzen (Polykondensation). Dies bestätigt die Möglichkeit zur Charakterisierung der Silanreaktion auf Modellsubstraten mit Hilfe der IR-ATR-Spektroskopie.

4.2.2.2 Silan auf Si-funktionalisiertem Ge-ATR-Kristall

Nachdem mit den ersten IR-Spektroskopie-Experimenten von Methyltriethoxysilan auf dem Ge-ATR-Kristall die Machbarkeit der in-situ-Messungen von Silanreaktionen geklärt war, erfolgte der Einsatz eines realitätsnäheren Substrates. Zur Ausbildung einer reaktiven silikatischen Grenzfläche als Modellsubstrat und Reaktionspartner für die Silanreaktion wurde der Ge-ATR-Kristall wie in Abschnitt 3 beschrieben mit Hilfe des Magnetronsputterprozesses funktionalisiert. Dabei wurde eine 30 nm dicke SiO₂-Schicht aufgebaut, so dass der IR-Strahl diese auch noch für die Messung durchdringen konnte. Die Funktionalisierung des Ge-Kristalls beeinflusste dabei die IR-Messungen lediglich durch einen geringen Intensitätsverlust, so dass für die weiteren Experimente auf eine praxisnahe reaktive Oberfläche als Substrat zurückgegriffen werden konnte.

Nachdem die Funktionalisierung des Ge-ATR-Kristalls mit SiO₂ erfolgreich durchgeführt war, konnten sowohl n-Propyltriethoxysilan als auch iso-Octyltriethoxysilan, also Reaktionspartner, mit Hilfe der IR-Spektroskopie charakterisiert werden. Abbildung 55 zeigt dazu Spektren der Messung von n-Propyltriethoxysilan auf dem funktionalisierten ATR-Kristall. Es wurden dabei über einen Zeitraum von 1500 Minuten in Abständen von 10 Minuten Messungen durchgeführt, um den zeitlichen Verlauf der Silanreaktion abzubilden. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Machbarkeitsexperimenten mit Methyltriethoxysilan zeigen sich über die Reaktionszeit von n-Propyltriethoxysilan nur wenige, aber doch deutlich erkennbare Veränderungen in den IR-Spektren. Das Auftreten von OH-Schwingungsbanden ist ebenso zu erkennen wie das Verschwinden von CH₃-Schwingungen. Damit kann der Reaktionsverlauf aufgeklärt werden und konnte gezeigt werden, dass bei n-Propyltriethoxysilan die Hydrolyse fast abgeschlossen ist, die Polykondensationsreaktion aber erst am Anfang steht. Dies lässt sich auch in der Peakverbreiterung und dem Peakshift an einigen Spektren erkennen. Abbildung 54 zeigt diese Veränderungen hervorgehoben und auf zwei ausgewählte Spektren verteilt.

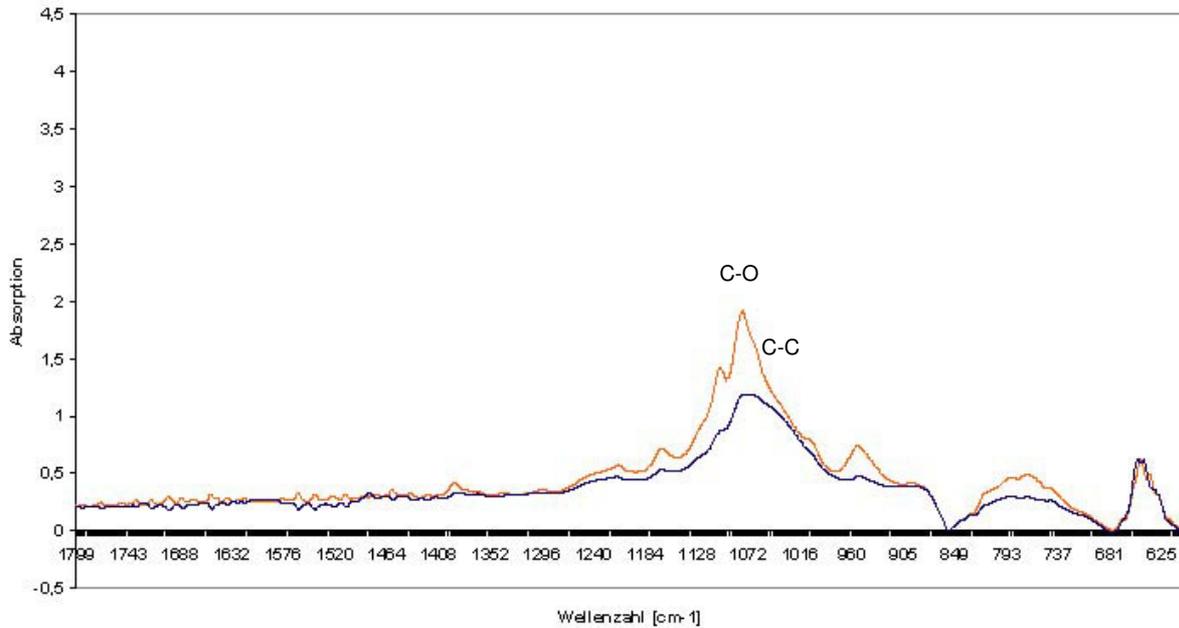


Abbildung 55: ATR-IR-Spektren der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan auf einem Si-funktionalisierten Ge-Kristall mit der ersten Messung nach 10 Minuten (rot) und der 150sten Messung nach 1500 Minuten (schwarz). Peakwachstum, Peakshifts und Peakverbreiterungen auf Grund der Silanreaktionen sind im Wellenzahlenbereich zwischen 1250 bis 700 cm^{-1} erkennbar.

Für das Bestimmen des Reaktionsverhaltens von iso-Octyltriethoxysilan sind äquivalente Messungen durchgeführt worden. Aus den bisher gewonnenen Ergebnissen war bereits deutlich geworden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von iso-Octyltriethoxysilan deutlich langsamer ist, wenngleich sein chemisches Anbindungsverhalten stärker ist. So liegt der augenscheinlich größte Unterschied zunächst in der etwa 4mal längeren Messdauer. Da auf Grund der vielen Einzelmessungen die Veränderungen über die Reaktionszeit sehr unübersichtlich darzustellen sind, zeigt Abbildung 56 nur ausgewählte Spektren, die die Veränderungen während der Reaktion auf dem Si - funktionalisierten Ge-ATR-Kristall verdeutlichen.

Die Änderungen der Spektren über die auch wesentlich längere Reaktionszeit sind zwar zu erkennen, jedoch nicht so deutlich ausgeprägt, wie bei der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan. Die charakteristischen Veränderungen im Schwingungsspektrum liegen in denselben Wellenzahlbereichen wie bei den vorangegangenen Experimenten und lassen sich somit auch auf dieselben Banden, die OH-Bande, die CH_3 -Bande und die C-C-Bande, zurückführen. Im Detail zeigen sich jedoch auch noch in höheren Wellenzahlenbereichen zumindest

Intensitätsschwankungen. Aus den vorherigen Experimenten ist allerdings klar, dass das Reaktionsverhalten von iso-Octyltriethoxysilan eher von seiner Polykondensationsreaktion bestimmt wird. Die während seiner Hydrolyse langsamer auftretenden Silanolgruppen werden sehr schnell wieder abgebaut, da sie an der Anbindung zum Substrat oder zu anderen Silanolen in der Reaktionslösung beteiligt sind. Diese Reaktion läuft bevorzugt an und führt somit im IR-Spektrum zu einer undeutlicheren Peakausbildung der Hydrolyseprodukte.

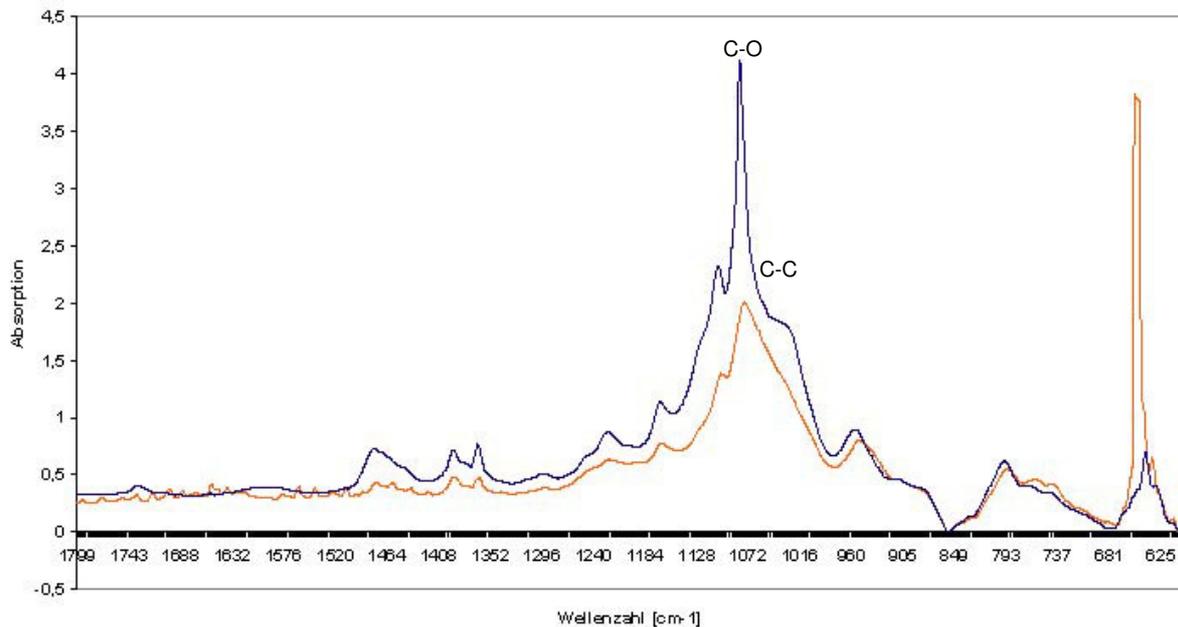


Abbildung 56: ATR-IR-Spektren der Reaktion von iso-Octyltriethoxysilan auf einem Si-funktionalisierten Ge-Kristall mit der ersten Messung nach 10 Minuten (rot) und der 530ten Messung nach 5300 Minuten (schwarz). Peakwachstum, Peakshifts und Peakverbreiterungen auf Grund der Silanreaktionen sind im Wellenzahlenbereich zwischen 1500 bis 650 cm^{-1} erkennbar.

4.2.2.3 Silan auf Beton-funktionalisiertem Ge-ATR-Kristall

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen der Silanreaktionen auf Si-funktionalisierten Ge-ATR-Kristallen stellt bereits eine sehr praxisnahe Probenpräparation dar. Gleichzeitig ist es noch kein relevantes Substrat im Rahmen der dieser Arbeit zugrundeliegenden Fragestellung. Trotzdem ist es noch möglich, sinnvoll und daher auch wichtig, das Modellsubstrat noch weiter der Realität anzupassen. Mit Hilfe des Magnetronsputterprozesses ist es möglich, dünne Schichten als Substrate zu generieren, die von praktischem Interesse sind. Da

bereits bei den AFM-Untersuchungen die Verwendung von Tobermorit und CSH Phasen als Substrate einen deutliche Einfluss auf das Reaktionsverhalten der hier charakterisierten Silane hatten, war es notwendig, diesen Schritt auch bei der IR-Spektroskopie durchzuführen. Besonders das Einführen von Ca-Atomen in das Substrat führt hier möglicherweise zu signifikanten Änderungen im Reaktionsverhalten.

Für die experimentellen Untersuchungen an einem Beton-funktionalisierten Ge-ATR-Kristall wurde dieser, wie in Abschnitt 3 beschrieben, präpariert. Es soll hier nochmals darauf hingewiesen werden, dass durch das Herstellungsverfahren im Hochvakuum keine wasserhaltigen Phasen ausgebildet werden können und sich

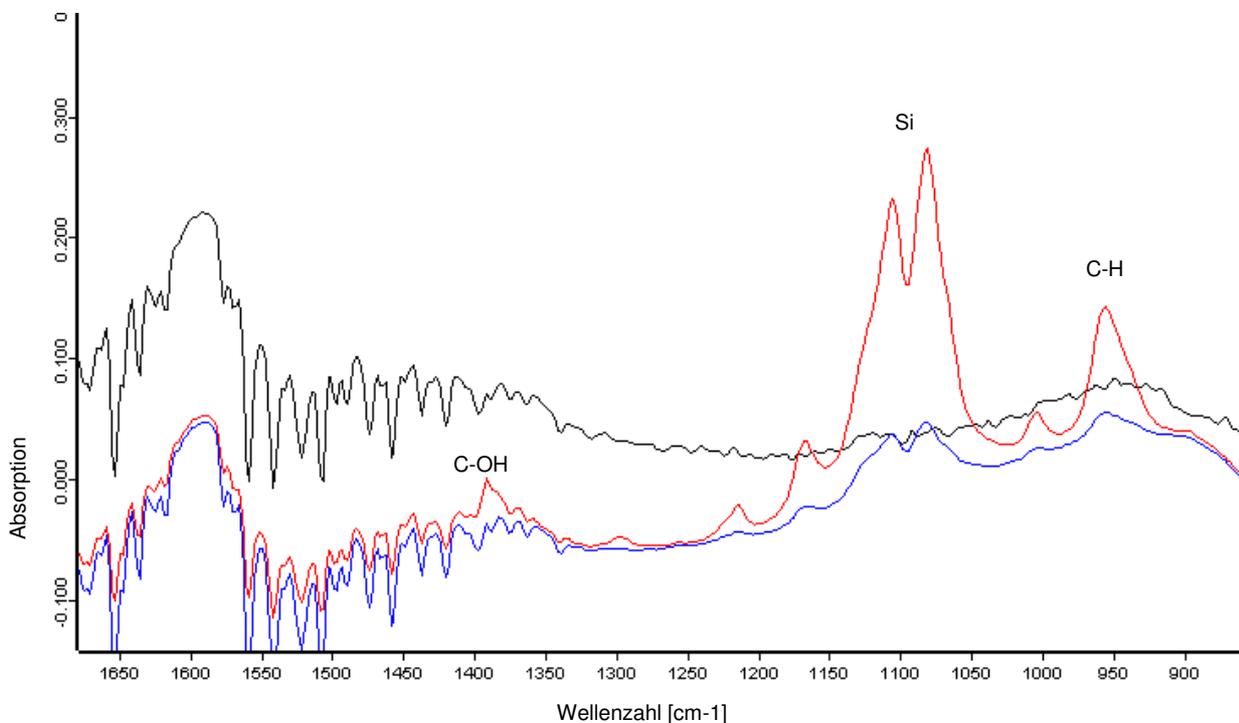


Abbildung 57: ATR-IR Spektren der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan auf einem Beton-funktionalisierten Ge-Kristall mit der ersten Messung nach 10 Minuten (rot), der 12ten Messung nach 120 Minuten (blau) und der 70sten Messung nach 700 Minuten (schwarz). Peakveränderungen auf Grund der Silanreaktion mit der funktionalisierten Oberfläche sind zwischen 1250 bis 900 cm^{-1} erkennbar.

lediglich das Atomverhältnis von hauptsächlich im Beton enthaltenem Ca, Si, Al und Fe in der Funktionalisierung widerspiegelt. Da aber, wie in Abschnitt 2 beschrieben, die Ausbildung von reaktiven OH-Gruppen an der Oberfläche eine ausschlaggebende Größe darstellt und nicht der Wassergehalt, konnte bei den IR-Untersuchungen auf eine genauere Abbildung des Betons verzichtet werden. Die

Abbildung 57 zeigt ausgewählte ATR-IR-Spektren der Reaktion von n-Propyltriethoxysilan auf einem Beton-funktionalisierendem Germanium Kristall.

4.2.3 Raman / AFM-Kopplung

Wie bereits weiter oben beschrieben, bietet das AFM eine hervorragende Möglichkeit, die Oberfläche einer Probe und damit ihrer Topographie zu charakterisieren. Allerdings ist dieses Messverfahren nicht in der Lage, die Analyse der in dieser Arbeit untersuchten chemischen Reaktionen der siliziumorganischen Verbindungen an den mineralischen Grenzflächen durchzuführen. Daher wurde auch auf die IR-Spektroskopie zurückgegriffen, die diese chemischen Informationen liefern kann, allerdings wiederum nicht in der Lage ist, die morphologischen Veränderungen der Oberflächen während der chemischen Reaktionen darzustellen. Eine optimale Ergänzung zur bisher verwendeten instrumentellen Analytik wäre ein Messverfahren, das praktisch gleichzeitig in der Lage ist, die Oberflächenmorphologie darzustellen und die chemischen Informationen der Reaktionen auf der Oberfläche zu gewinnen. Die Raman / AFM-Kopplung stellt solch ein kombiniertes Messverfahren dar (vgl. Abschnitt 3). Dieses neue Messverfahren stand im Rahmen dieser Arbeit für einige Testmessungen bei der Fa. Bruker Optics zur Verfügung.

Ziel der für die Testmessungen vereinfachten Probenzusammenstellung war es, die gekoppelte Analyse in der Praxis auszutesten und mit den bisher ermittelten Ergebnissen, der getrennten Betrachtung durch AFM- und IR-Untersuchungen, zu vergleichen. Analysiert wurde der Anbindungs- und Filmbildungsprozess von n-Propyltriethoxysilan über die Gasphase in einem Exsikkator über eine Reaktionszeit von mehreren Tagen auf einem Si-Wafer als Modellsubstrat (vgl. Abschnitt 3). Abbildung 58 zeigt eine AFM-Aufnahme im „tapping mode“ nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen. Deutlich zu erkennen ist die bereits in den anderen AFM-Aufnahmen verifizierte statistische Verteilung von Polysiloxanpartikeln auf der Oberfläche des Si-Wafers. Das Gerät ermöglicht dasselbe Messareal, das mit dem AFM abgebildet werden kann, auch als Mikroskopaufnahme darzustellen. Diese mikroskopische Aufnahme ist in Abbildung 59 zu sehen. Man erkennt deutlich die Übereinstimmungen zwischen dem AFM- und dem Mikroskopbild.

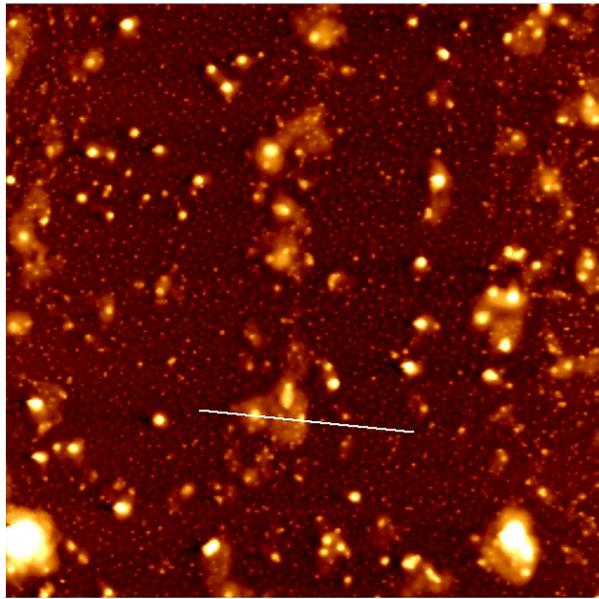


Abbildung 58 ($25\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan auf Si-Wafer bei einer Reaktionszeit von 3 Tagen über die Gasphase in einem Exsikkator, Höhe maximal 200 nm.

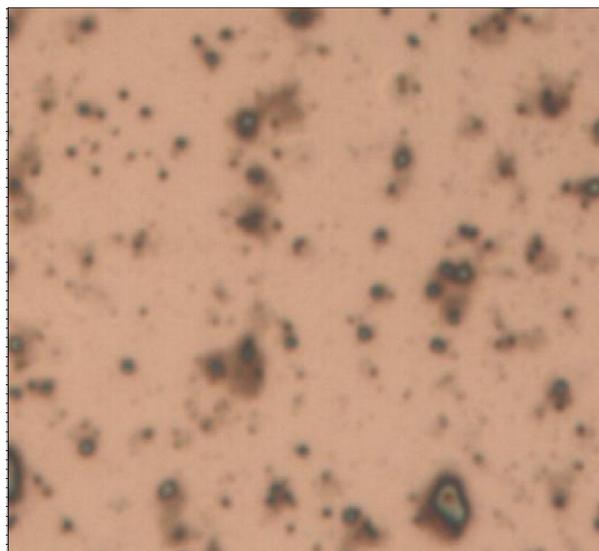


Abbildung 59 ($25\ \mu\text{m}^2$): Mikroskopische Aufnahmen der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan auf Si-Wafer bei einer Reaktionszeit von 3 Tagen über die Gasphase in einem Exsikkator (etwa gleicher Bildausschnitt wie Abbildung 58 vorher).

Um nun die chemische Information zusätzlich zur Oberflächentopographie zu erhalten, ist eines der Polysiloxanpartikel auf der Oberfläche ausgewählt worden, um daran ein Raman-Spektrum zu generieren. Abbildung 60 zeigt das Raman-Spektrum des Polysiloxanpartikels auf dem Si-Wafer. Es handelt sich dabei um ein dispersives Ramanspektrum.

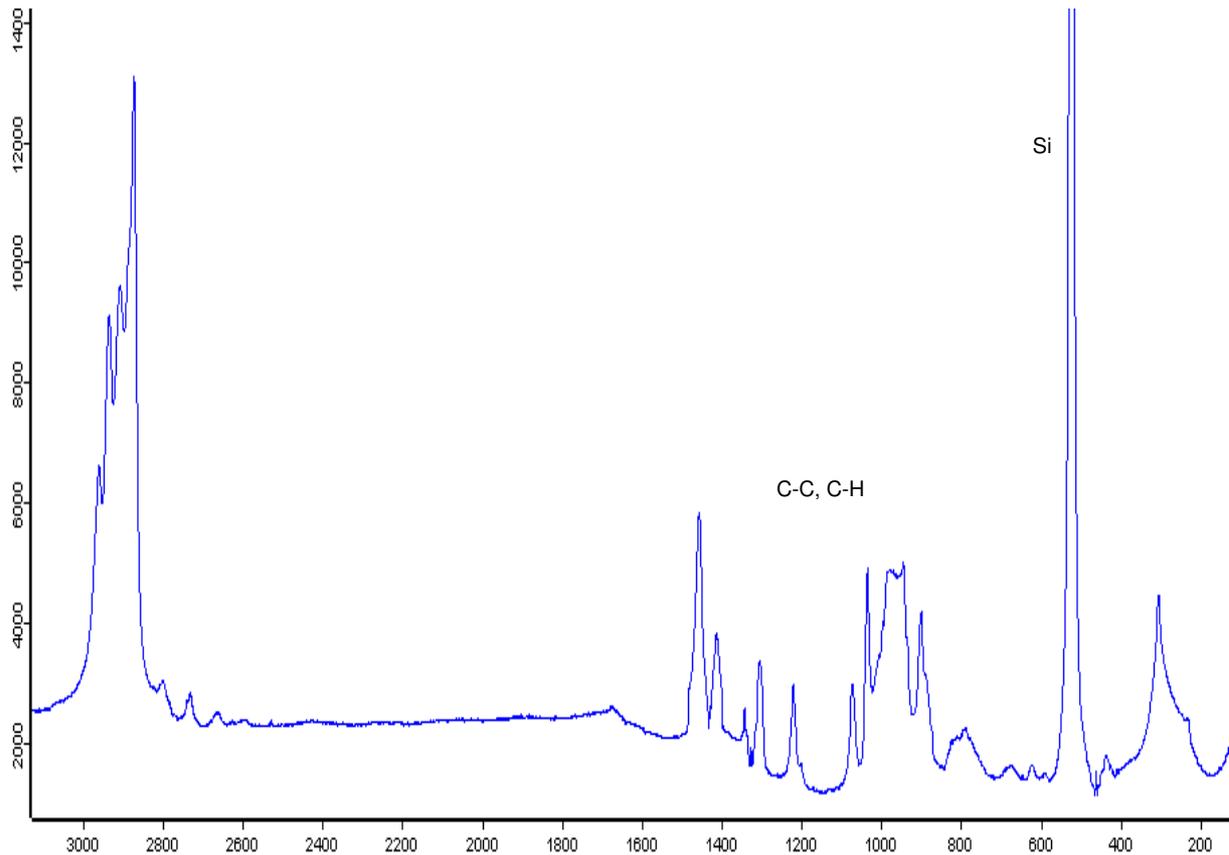


Abbildung 60: Ramanspektrum eines Polysiloxanpartikels aus dem AFM- bzw. Mikroskopbild der gekoppelten AFM / Raman-Messung der Reaktion von *n*-Propyltriethoxysilan auf einem Si-Wafer.

Deutlich ist die SiO_2 -Bande bei ca. 500 Wellenzahlen des Si-Wafers zu erkennen. Um dieses Spektrum im Rahmen der reaktionskinetischen Untersuchungen mit der Silanreaktion vergleichen und einordnen zu können, sind in Abbildung 61 Ramanspektren von reinem *n*-Propyltriethoxysilan und seinem vollkommen polymerisierten Polysiloxan im direkten Vergleich dargestellt.

Die Silan- und Siloxan-Spektren sind mit einem FT-Raman-Gerät aufgenommen worden. Sie lassen sich somit nicht direkt mit dem dispersiven Raman-Spektrum von *n*-Propyltriethoxysilan auf dem Si-Wafer vergleichen, ermöglichen allerdings bereits einen deutlichen Anhaltspunkt des Reaktionsstadiums. So lässt sich im reinen Silan-Spektrum die SiO_3 -Bande bei ca. 600 Wellenzahlen erkennen, die beim dazugehörenden Polymer nicht mehr zu erkennen ist. Auch sind die Intensitätsunterschiede und Shifts in den Peaks von Silan und Siloxan im Bereich der C-C, CH_2 -, CH_3 - und Si-Schwingungen zwischen 800 und 1500 Wellenzahlen erkennbar (Abbildung 61).

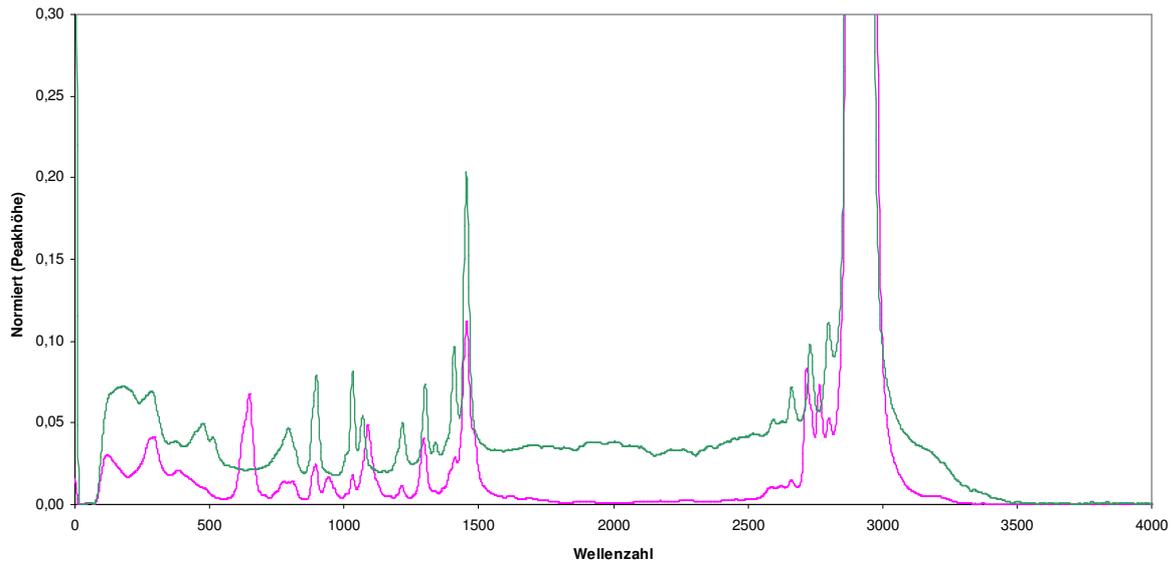


Abbildung 61: FT-Ramanspektrum von reinem *n*-Propyltriethoxysilan (violett) und *n*-Propylpolysiloxan (grün) in einem auf die Peakhöhe von 2950 cm^{-1} (CH_2 , CH_3) normierten Spektrum.

Die Untersuchungen mit der Raman / AFM-Kopplung an einem ausgesuchten einfachen Testsystem bestätigen einerseits die bisher gewonnenen Ergebnisse aus der einzelnen Betrachtung der Morphologie der Substratoberflächen, die Informationen zu den chemischen Reaktionen und andererseits die praktische Bedeutung dieses neuen Messverfahrens. Es wird zukünftig ein wichtiges analytisches Verfahren darstellen, um in situ chemische Reaktionen an verschiedenen Substraten zu verifizieren und dabei die morphologischen Veränderungen der reaktiven Grenzflächen darzustellen.

4.2.4 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Der Anbindungs- und Filmbildungsprozess der siliziumorganischen Verbindungen an die silikatischen Grenzflächen wird durch die Möglichkeit der chemischen Bindung über reaktive Silanolgruppen bestimmt. Dieses Reaktionsverhalten ist auch aus der Chemie der Silane und theoretischen Überlegungen bekannt. Eine Verifizierung dieses Reaktionsverhaltens mit instrumentellen Möglichkeiten an in-situ-Reaktionen ist schwierig, lässt sich aber durch die Kernresonanzspektroskopie (NMR) ermöglichen. Die ^{29}Si -MAS-NMR soll dabei einen Unterschied der Silizium-Atome der mineralischen Grenzfläche und der Atome des Silans, das an der Oberfläche anbindet, aufzeigen. Durch die geringe Konzentration an Si-Atomen im Silan, die sich

chemisch an die silikatischen Grenzflächen des Substrates binden, sind äußerst lange Messzeiten notwendig. Die lange Relaxationszeit der Siliziumatome in der Probe machte es notwendig, auf die größten zur Verfügung stehenden NMR-Geräte zurückzugreifen, um dauerhaft die Probe großen Magnetfeldern auszusetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die NMR-Untersuchungen in Kooperation mit der Fa. Bruker BioSpin in deren Applikationslaboren in Rheinstetten durchgeführt. Die Probenpräparation und die Messmethode sind in Abschnitt 3 näher beschrieben. Abbildung 62 zeigt das erste Ergebnis aus den NMR-Messungen von *n*-Propyltriethoxysilan an der mineralischen Grenzfläche im Vergleich zu einer Referenzmessung des verwendeten Zementsteins.

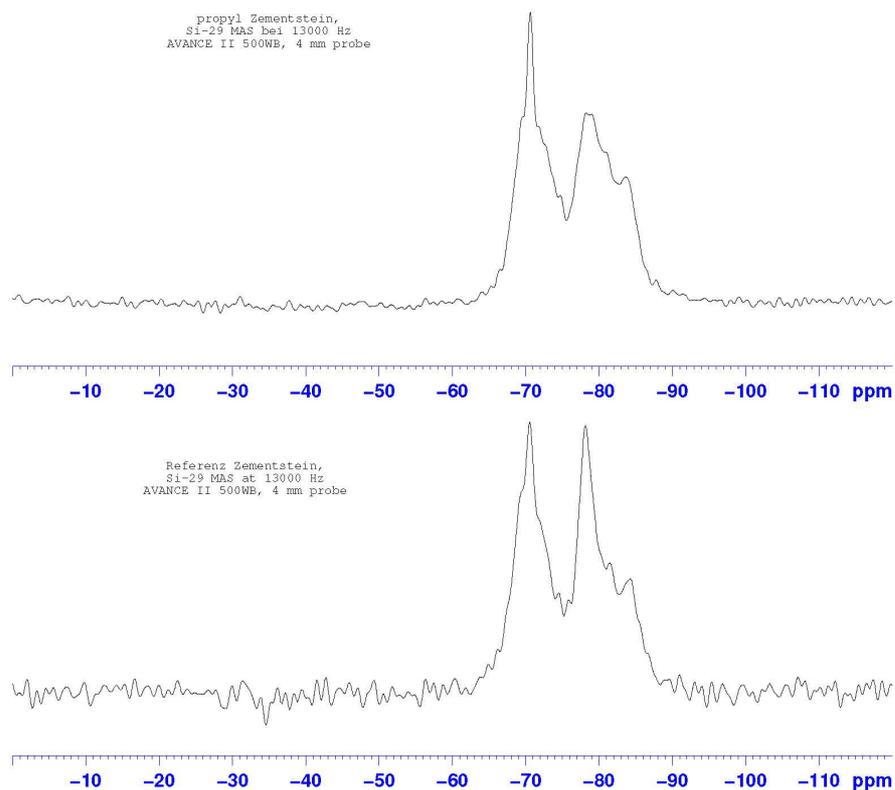


Abbildung 62: NMR-Spektren einer Zementsteinprobe nach einer Behandlung mit *n*-Propyltriethoxysilan (oben) und der Referenzprobe aus Zementstein (unten) mit Messparametern (rechts).

Trotz einer Messzeit von sieben Tagen konnte in ersten Experimenten kein signifikanter Unterschied in den Siliziumatomen erkannt werden. Man erkennt aus

dem direkten Vergleich von Referenzprobe mit reinem Zementstein und der Probe mit einer Mischung aus n-Propyltriethoxysilan mit Zementstein lediglich geringe Intensitätsunterschiede in den gemessenen Spektren. Es sind jedoch keine signifikant unterschiedlichen Positionen der Peaks im Spektrum zu erkennen. Durch die Vereinfachung der Probenzusammensetzung auf das einfachste bisher untersuchte System aus n-Propyltriethoxysilan mit Zementstein sowie der Anregungsfrequenz und damit eine Veränderung des quantenmechanischen Verhaltens der Si-Atome aus dem Silan, konnte in einem weiteren Experiment in Abbildungen 63 und jeweils eine Unterscheidungsmöglichkeit durch die Peakhöhe und Peakbreite gefunden werden.

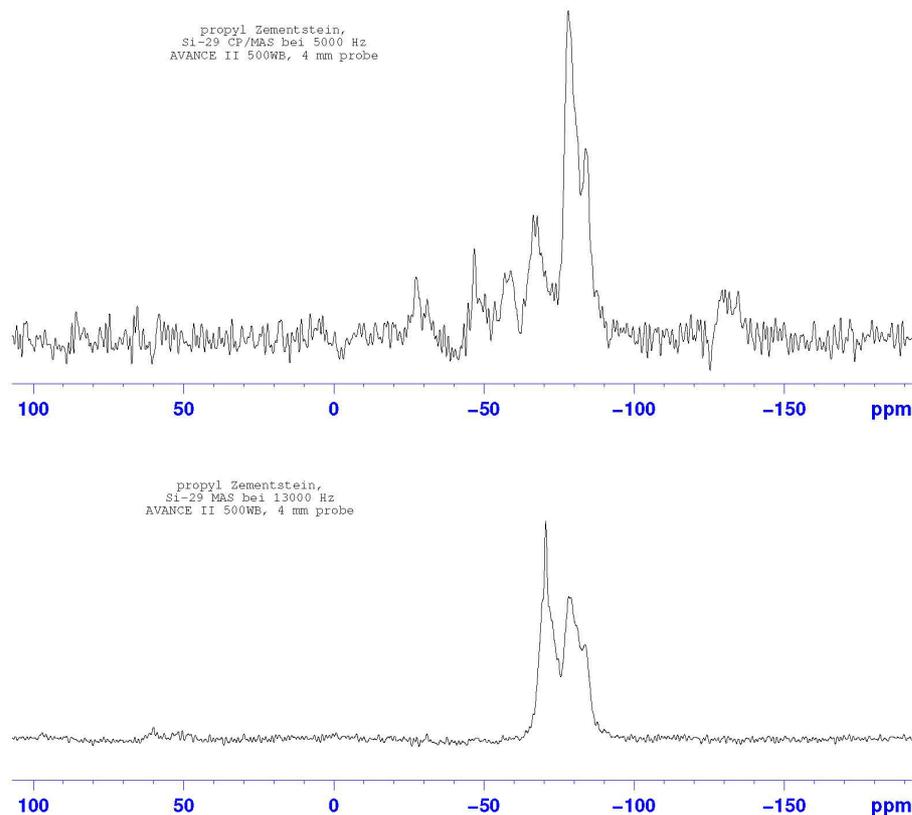


Abbildung 63: NMR-Spektren einer mit n-Propyltriethoxysilan behandelten Zementsteinprobe nach der Optimierung der Messbedingungen bei unterschiedlichen Frequenzen (oben 5000 Hz, unten 13000 Hz) und mit den Messparametern (rechts).

In diesem NMR-Spektrum sind zwar die unterschiedlichen Entwicklungen der Siliziumatome aus der silikatischen Grenzfläche und dem Silan zu erkennen, zeigen allerdings auch den nicht mehr zu verantwortenden messtechnischen Aufwand. Im Rahmen dieser Arbeit und ihrer Zielsetzung wurden die weiteren NMR-

Untersuchungen verworfen, da eine Messzeit von minimal einer Woche für eine Probe mit einer geringen Signifikanz nicht mehr in Relation zu dem Erkenntnisgewinn stand.

4.3 Abbauprozess

Nach dem Anbindungs- und Filmbildungsprozess sind die siliziumorganischen Verbindungen in unterschiedlicher Form an die Substrate gebunden und führen ihre Funktionalisierung aus. Gleichzeitig sind sie allerdings verschiedenen Abbauprozessen ausgesetzt, die ihre Funktionsfähigkeit einschränken können oder sie sogar zerstören. Unter dem Gesichtspunkt einer dauerhaften und nachhaltigen Funktionalisierung von mineralischen Oberflächen müssen auch die Abbauprozesse verstanden werden. Daher wird in den nächsten Abschnitten auf die unterschiedlichen Einflussgrößen des Polysiloxanfilmabbaus eingegangen und die gewonnenen Ergebnisse in Abhängigkeit ihres maßgeblichen Abbauprozesses sowie der verwendeten Messmethode dargestellt.

4.3.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Der erfolgreiche Einsatz der AFM bei den Anbindungs- und Filmbildungsprozessen an unterschiedlichen Substraten stellt im Rahmen dieser Arbeit ein wichtiges Messverfahren zur Charakterisierung der Morphologie von Oberflächen dar. So kommt die AFM auch bei der Untersuchung des Filmabbaus zum Einsatz, um die Auswirkung verschiedener Schadprozesse auf den Polysiloxanfilm topographisch darzustellen. Da sich die Messbedingungen und Messparameter im Vergleich zu den Untersuchungen zum Anbindungsverhalten nicht unterscheiden, sind zur Charakterisierung des Filmabbaus keine gerätebedingten Änderungen vorgenommen worden. Nachfolgend sind die Ergebnisse aus den Filmabbauversuchen dargestellt.

4.3.1.1 Siloxanabbau mit Ozon (O₃)

Ozon (O₃) stellt ein natürlich auftretendes Gas dar, dessen Konzentration sehr stark von den gegebenen Umweltbedingungen (Sonneneinstrahlung, Temperatur, Windverhältnisse, sonstige Schadgase) abhängt. Es ist einem ständigen Entstehungs- und Abbauprozess ausgesetzt und dabei selbst sehr reaktiv. Gerade im Bereich von Infrastrukturbauwerken (Straßen, Tunnel, Brücken,...) kommt es durch die zusätzliche Einwirkung von Abgasen aus dem Straßenverkehr zu einer erhöhten Konzentration an Ozon. Da gerade auch an solchen Infrastrukturbauwerken eine Oberflächenfunktionalisierung mit Silanen durchgeführt wird, muss auch das Abbauverhalten des Polysiloxans durch Ozon untersucht werden.

Eine rein chemische Betrachtung der Reaktion von Ozon mit einem Polysiloxan in einer wässrigen Lösung zeigt, dass es einen oxidativen Angriff des Ozons bzw. eines Sauerstoffradikals auf die C-C-Bindung des Alkylrestes gibt. Dieser Alkylrest ist für die hydrophobe Wirkung des Polymers verantwortlich und führt bei seiner Zerstörung zum Verlust der Funktionalisierung. Bei der Reaktion von Ozon mit dem Polysiloxan in einer Gasphase kommt es zu sekundären Reaktionen mit NO unter Bildung von NO₂ und Hydroxidradikalen. Diese können zur Bildung von Salpetersäure (HNO₃) und somit zu einem Säureangriff auf das Polymer und zusätzlich auf die mineralische Grenzfläche führen (vgl. Abschnitt 3).

Da die Erzeugung von Ozon im Labor recht schwierig und nicht ungefährlich ist (vgl. Abschnitt 3.5.2.2.2), wurde das Versuchsprogramm auf ein gut zu charakterisierendes Reaktionssystem vereinfacht. Dazu ist ein stabiler und ausreagierter Polysiloxanfilm aus n-Propyltriethoxysilan auf einem Si-Wafer abgelagert worden. Dieser bereits aus den Versuchen zum Anbindungs- und Filmbildungsverhalten bekannte Polysiloxanfilm wurde anschließend für mehrere Tage in einem ozongesättigten Wasserbad gelagert und in regelmäßigen Abständen mit dem AFM untersucht. Abbildung 64 zeigt eine AFM-Aufnahme des Polysiloxanfilms im „tapping mode“ nach einer Reaktionszeit von einem Tag im ozongesättigten Wasserbad, wobei noch keine Veränderung durch den chemischen Angriff mit Ozon zu erkennen ist.

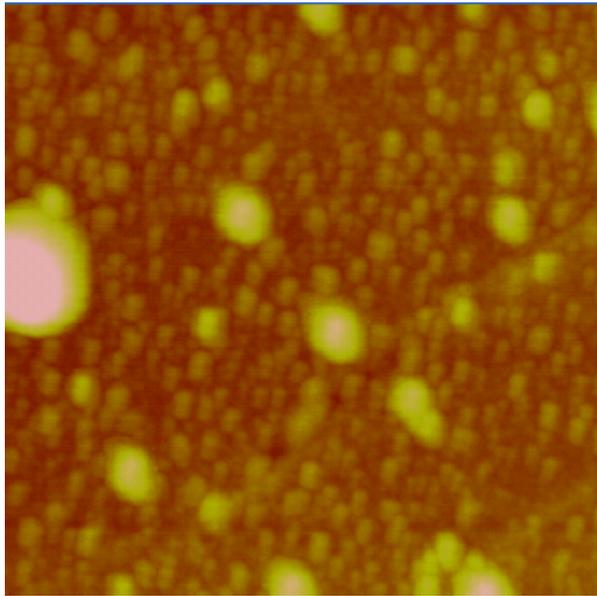


Abbildung 64 ($1 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von *n*-Propylpolysiloxan auf Si-Wafer durch ozongesättigte Lösung nach einer Reaktionszeit von einem Tag. Höhe maximal 40 nm.

Auch Messungen im „contact mode“ zeigen keine Veränderungen im Polysiloxanfilm, so dass auch davon ausgegangen werden kann, dass das Ozon neben dem funktionalisierten Polymer auch die chemische Bindung mit dem Substrat nach einer Reaktionszeit von einem Tag nicht schädigt.

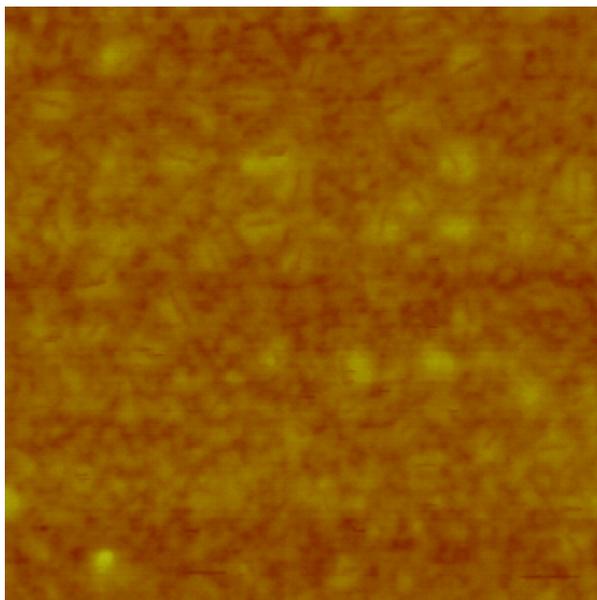


Abbildung 65 ($1 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von *n*-Propylpolysiloxan auf Si-Wafer durch ozongesättigte Lösung nach einer Reaktionszeit von drei Tagen. Höhe maximal 20 nm.

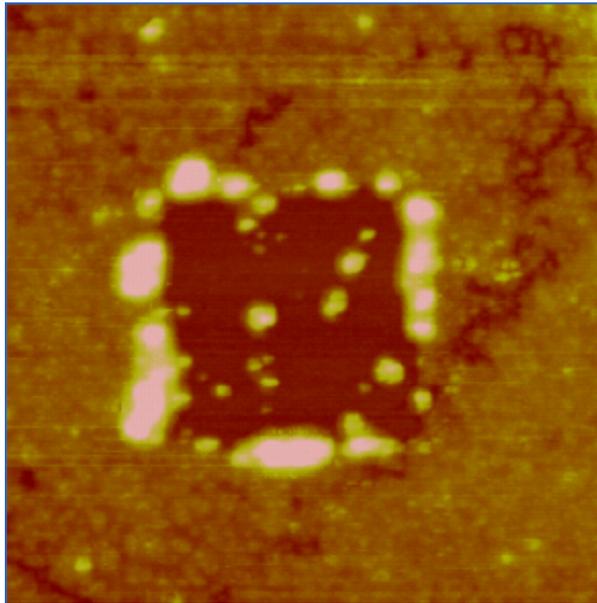


Abbildung 66 ($2,5 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von *n*-Propylpolysiloxan auf Si-Wafer durch ozongesättigte Lösung nach einer Reaktionszeit von drei Tagen und einer „contact mode“-Messung von $1 \mu\text{m}^2$. Höhe maximal 50 nm.

Nach einer Verlängerung der Reaktionszeit in dem ozongesättigten Wasser auf drei Tage zeigt sich in Abbildung 65 eine deutliche Veränderung des Polysiloxanfilms auf dem Si-Wafer. Die Oberfläche ist nicht mehr gleichmäßig eben und von einigen statistisch verteilten Siloxaninseln belegt, sondern von kleineren Vertiefungen durchzogen, die in der ersten Aufnahme (Abbildung 65) trotz unterschiedlicher Bildgrößen nicht zu erkennen waren. Gleichzeitig hat sich die maximale Höhe der Polysiloxanpartikel auf der Oberfläche reduziert und liegt nur noch bei knapp 20 nm und damit fast halb so hoch wie nach einem Tag Reaktionszeit.

Einen noch deutlicheren Hinweis auf den ozonbedingten Abbau des Polysiloxanfilms lässt sich in Abbildung 66 sehen. Es handelt sich dabei um eine „tapping mode“-Aufnahme, die im Anschluss an eine „contact mode“-Messung durchgeführt wurde. Mit Hilfe der AFM-Spitze ist es möglich, den Polymerfilm auf dem Substrat zu verschieben. Das bedeutet, dass hier das Ozon auch die Anbindung an das Substrat zerstört hat und der Polysiloxanfilm somit als Ganzes oder schichtweise vom Substrat abgelöst werden kann.

Die Ergebnisse zeigen, dass nach drei Tagen Kontakt zwischen dem anfangs chemisch gebundenen Propylsiloxanfilm und dem im Wasser gelösten Ozon eine Schädigung sowohl des Films als auch der Anbindung an das Substrat stattfindet.

4.3.1.2 Abbau mit SO₂

Das Schadgas SO₂ stellt eine weitere natürliche Quelle für mögliche Abbauprozesse an Polysiloxanfilmen dar. Es entsteht bei unterschiedlichen chemischen Prozessen, vor allem in der Industrie. Da auch in diesem Bereich Oberflächenfunktionalisierungen Verwendung finden, um zementgebundene Werkstoffe zu schützen, wird im Rahmen dieser Arbeit die Schädigung durch die Gasphase betrachtet (vgl. Abschnitt 3).

Für die Ausgangsproben wurden zunächst Si-Wafer mit n-Propyltriethoxysilan sowie mit iso-Octyltriethoxysilan bis zur vollständigen Reaktion und Filmbildung belegt und der Filmbildungsprozess verifiziert. Der Abbauprozess erfolgte in einem künstlichen Gemisch aus synthetischer Luft und SO₂ in einem Exsikkator und wurde in regelmäßigen Abständen mit dem AFM überprüft (vgl. Abschnitt 3).

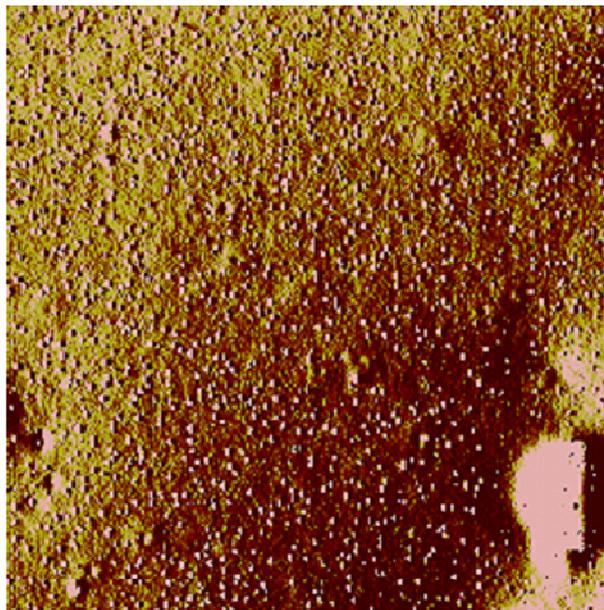


Abbildung 67 (5 μm^2 , „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von n-Propyltriethoxysilan auf Si-Wafer durch SO₂-haltiges Schadgas nach einer Reaktionszeit von einem Tag. Höhe maximal 50 nm

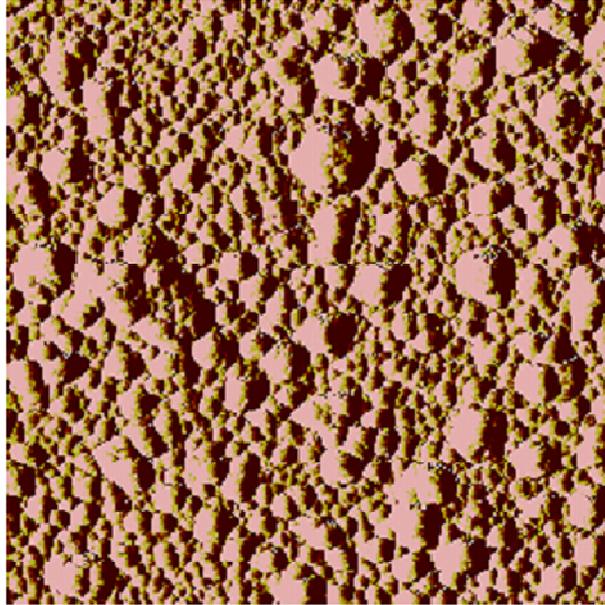


Abbildung 68 ($5\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von iso-Octyltriethoxysilan auf Si-Wafer durch SO_2 -haltiges Schadgas nach einer Reaktionszeit von einem Tag. Höhe maximal 50 nm

Die AFM-Aufnahmen (Abbildungen 67-68) zu den Abbauversuchen des Polysiloxans von n-Propyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan mit SO_2 zeigen nach einer Reaktionszeit von einem Tag keinerlei Veränderungen.

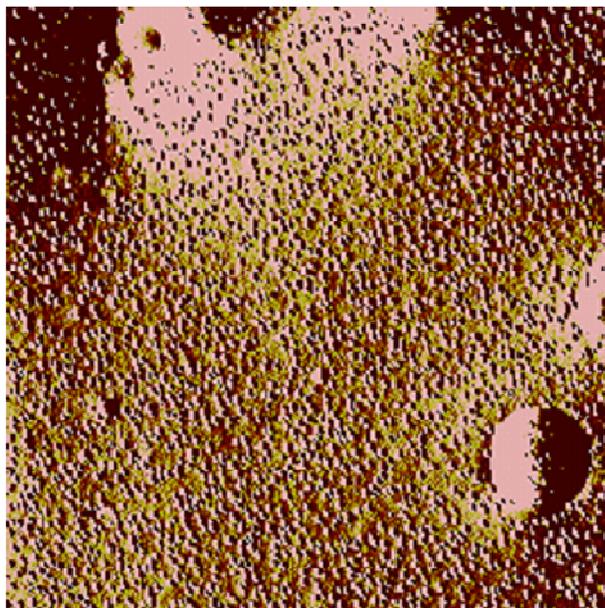


Abbildung 69 ($5\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von n-Propyltriethoxysilan auf Si-Wafer durch SO_2 -haltiges Schadgas nach einer Reaktionszeit von drei Tagen. Höhe maximal 50 nm

Die erste signifikante Veränderung im Abbauverhalten ist nach einer Reaktionszeit von drei Tagen im Schadgas zu erkennen. Abbildung 69 zeigt eine

Übersichtsaufnahme im „tapping mode“ einer Probe mit n-Propylpolysiloxan. Es sind deutlich kleine Löcher als Anzeichen für die Auflösungserscheinungen zu erkennen.

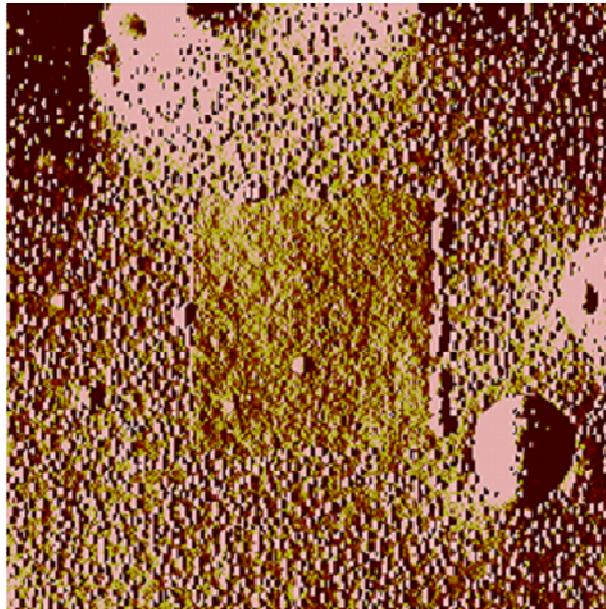


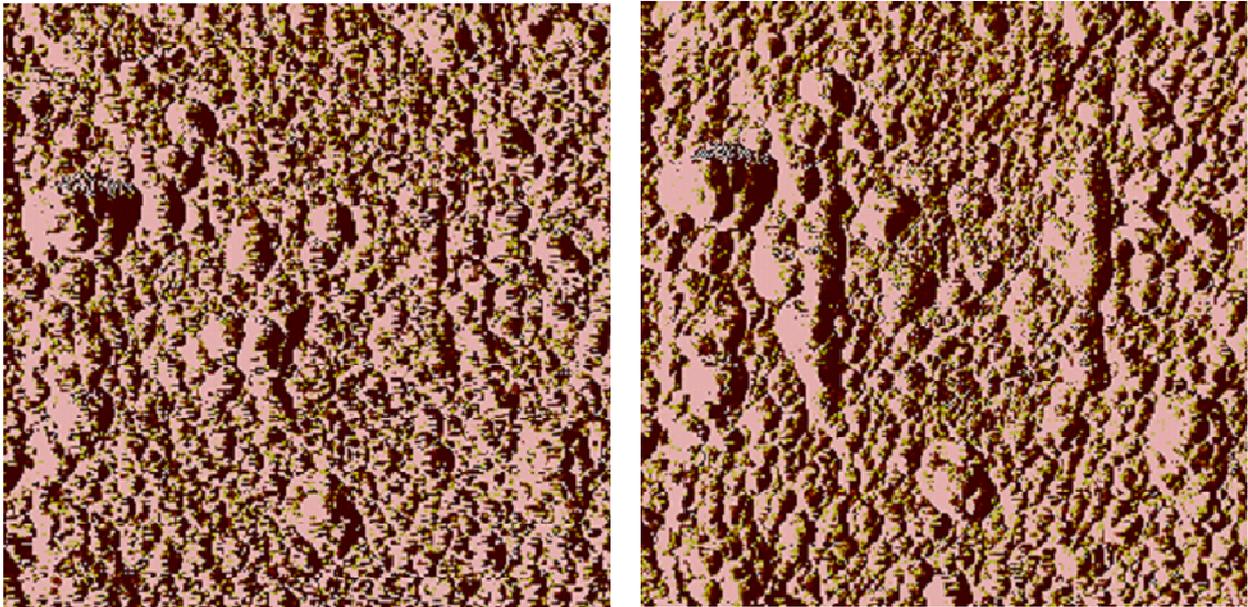
Abbildung 70 ($5\ \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahme der Abbaureaktion von n-Propyltriethoxysilan auf Si-Wafer durch SO_2 -haltiges Schadgas nach einer Reaktionszeit von einem Tag und einer „contact mode“-Messung in Bildmitte. Höhe maximal 50 nm

Bestätigung findet dieses Auflösungsverhalten in der „tapping mode“-Abbildung (Abbildung 70) im Anschluss an eine „contact mode“-Messung. Der Polymerfilm ist angegriffen und lässt sich mit der AFM-Spitze auf dem Substrat verschieben. Der Angriff ist allerdings noch nicht bis an die Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat vorgedrungen, so dass nur obere Schichten des Polysiloxanfilmes angegriffen werden.

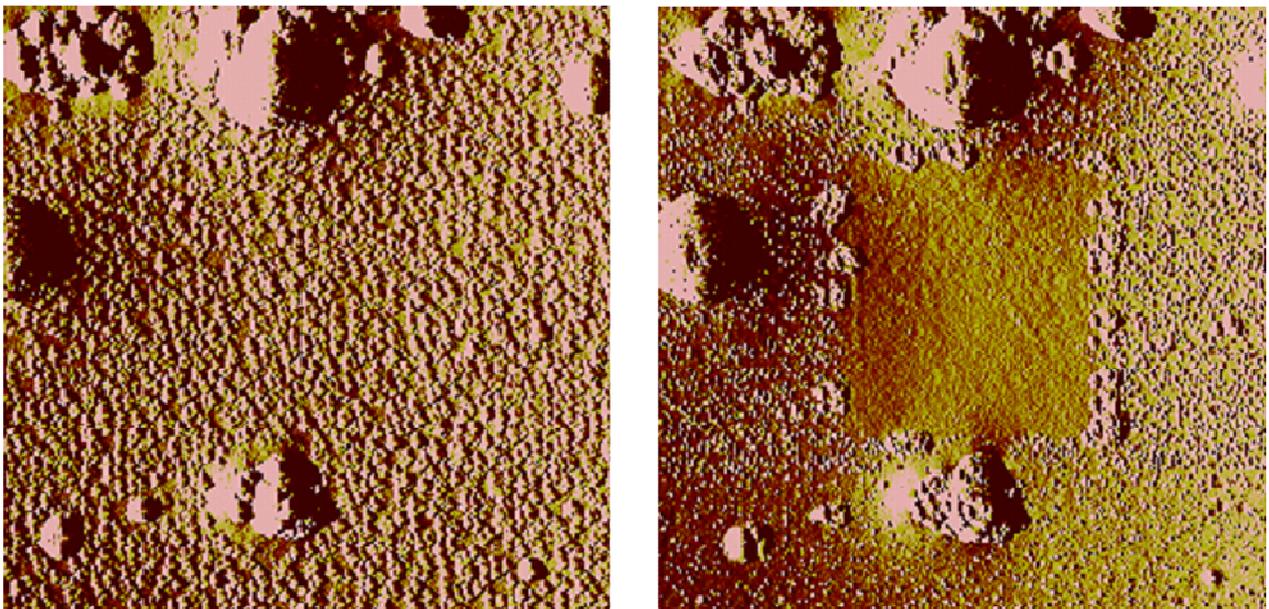
Die AFM-Aufnahmen von iso-Octylpolysiloxan bei gleicher Reaktionszeit von drei Tagen mit dem SO_2 -Schadgas zeigen keinerlei Veränderungen oder Angriffe auf den Film. Auch seine Anbindung an das Substrat ist unvermindert stabil und widersteht den mechanischen Angriffen der AFM-Spitze bei „contact mode“-Messungen fast unbeschadet (Abbildung 71 und 72).

Nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen mit dem Schadgas zeigen sowohl n-Propylpolysiloxan als auch iso-Octylpolysiloxan deutliche Schädigungserscheinungen. Der Polymerfilm der n-Propyltriethoxysilanprobe lässt sich nun komplett mit der AFM Spitze im „contact mode“ vom Substrat entfernen und

der Film zeigt deutliche Schädigungen der Oberfläche bei „tapping mode“-Aufnahmen. Ebenso zeigt der Polymerfilm der iso-Octyltriethoxysilanprobe



Abbildungen 71 und 72 ($5 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Abbaureaktion von iso-Octyltriethoxysilan auf Si-Wafer durch SO_2 -haltiges Schadgas nach einer Reaktionszeit von drei Tagen. Links vor und rechts nach einer „contact mode“-Messung in Bildmitte. Höhe maximal 50 nm



Abbildungen 73 und 74 ($5 \mu\text{m}^2$, „tapping mode“): AFM-Aufnahmen der Abbaureaktion von iso-Octyltriethoxysilan auf Si-Wafer durch SO_2 -haltiges Schadgas nach einer Reaktionszeit von fünf Tagen. Links vor und rechts nach einer „contact mode“-Messung in Bildmitte. Höhe maximal 50 nm

Abbauprozesse in Form von löchrigen Strukturen im Polysiloxanfilm und einer insgesamt größeren Oberflächenrauigkeit. Die folgenden exemplarisch ausgewählten

„tapping mode“-Aufnahmen der iso-Octyltriethoxysilanprobe vor und nach einer „contact mode“-Messung verdeutlichen diese Aussagen (Abbildungen 73 und 74).

Zusammenfassend zeigt sich, dass das AFM nicht nur geeignet ist die Anbindungs- und Filmbildungsprozesse auf unterschiedlichen Substraten zu visualisieren, sondern auch in der Lage ist, den Abbauprozess in unterschiedlichen Medien zu verfolgen. Es stellt folglich ein wichtiges Werkzeug in der Charakterisierung von Oberflächen dar.

4.3.2 Soxhlet (Abbau durch Lösemittel)

Die Hersteller von siliziumorganischen Verbindungen zur Funktionalisierung mineralischer Grenzflächen geben auf ihren Produktdatenblättern Hexan als Lösungsmittel für das Silan und das daraus entstehende Polysiloxan an. Diese Angabe und die Tatsache, dass in der Praxis Lösungsmittel immer wieder in Kontakt mit oberflächenfunktionalisierten mineralischen Werkstoffen kommen, lassen vermuten, dass hier ein Abbauprozess vorliegt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Abbauprozess indirekt über die maximale und die freiwillige Wasseraufnahme sowie die freiwillige Wasserabgabe untersucht. Verglichen wurde dieses Verhalten an Zementsteinwürfeln ohne Hydrophobierungsmittel und mit je einem von drei in der Praxis verwendeten unterschiedlichen Silanen (n-Propyltriethoxysilan, iso-Butyltriethoxysilan, iso-Octyltriethoxysilan) gegenüber verschiedenen Lösungsmitteln (Hexan, Heptan, Octan, Diethylether). Die Wasseraufnahme erfolgte durch Druckwasserlagerung mit 5 cm Wassersäule über der Probe bzw. Bestimmung der Ausgleichsfeuchte im Normalklima und wurde jeweils gravimetrisch bestimmt. Um den Zementstein und die Polysiloxanfilme regelmäßig mit frischem Lösungsmittel in Kontakt zu bringen, kam im Rahmen dieser Arbeit die Soxhlet-Extraktion zur Anwendung (vgl. Abschnitt 3).

Ein Abbauprozess konnte aus den ermittelten Ergebnissen nicht abgeleitet werden. Im Gegenteil zeigen die Ergebnisse aus den Extraktionsmessserien der drei untersuchten Silane, n-Propyltriethoxysilan, iso-Butyltriethoxysilan und iso-Octyltriethoxysilan, eine deutliche Verbesserung der hydrophoben Wirkung. Zunächst

verbessert der Einsatz der Silane die Hydrophobizität des Zementsteins und die anschließende Reaktion mit warmem Lösungsmittel erhöht diese Verbesserung nochmals deutlich. Nachfolgend sind die ermittelten Ergebnisse beschrieben.

Im Vergleich mit den nicht hydrophobierten Zementsteinwürfeln (Referenz) sinkt die maximale Wasseraufnahmefähigkeit deutlich bei allen mit Silan behandelten Würfeln von 12 % in den nicht hydrophobierten Würfeln auf 2,5 % in den hydrophobierten Würfeln; also um ca. 70 %. Nach einer Extraktionsbehandlung mit einem der untersuchten Lösungsmittel kommt es zu einer weiteren Abnahme der maximalen Wasseraufnahme um 50 %. Die hydrophobierten Zementsteinwürfel nehmen nur noch rund 1 bis 1,5 % Wasser bei einer 24stündigen Druckwasserlagerung auf. Gleichzeitig ist die freiwillige Wasserabgabe nach der Druckwasserbehandlung beschleunigt. Sowohl die hydrophobierten, besser jedoch noch die extrahierten Proben, lassen mehr Wasser nach der Druckwasserlagerung aus dem Zementsteinwürfel entweichen als die unbehandelten Referenzproben.

Nicht ganz so deutlich sind die Unterschiede in der freiwilligen Feuchteaufnahme der Proben zu erkennen. Das Einstellen der Ausgleichsfeuchte bei nicht hydrophobierten Proben im Normalklima bei 25 °C und 65 % r. F. führt zu einer Gewichtszunahme von 2,5 bis 3 % und dauert ca. 3 bis 4 Wochen. Nach einer Hydrophobierungsmaßnahme beträgt die Dauer zur Einstellung der Ausgleichsfeuchte weniger als 3 Wochen, führt aber auch nur zu einer Zunahme von rund 1 bis 1,3 %. Nach einer Extraktion mit einem der verwendeten Lösungsmittel lässt sich hier keine Veränderung mehr erkennen. Die Ausgleichsfeuchte bei extrahierten Zementsteinproben beträgt wiederum maximal 3 Wochen und führt zu einer Aufnahme von 1 bis 2 % Wasser aus dem Normalklima.

Sowohl bei der Untersuchung zur maximalen Wasseraufnahme nach einer 24stündigen Druckwasserlagerung als auch bei der Feststellung der Ausgleichsfeuchte spielt es keine Rolle, welches Extraktionsmittel verwendet wurde. Hexan, Heptan und Oktan haben wie erwartet sehr ähnliche Ergebnisse produziert. Lediglich der Diethylether führte zu einer etwas geringeren Verbesserung der hydrophoben Wirkung.

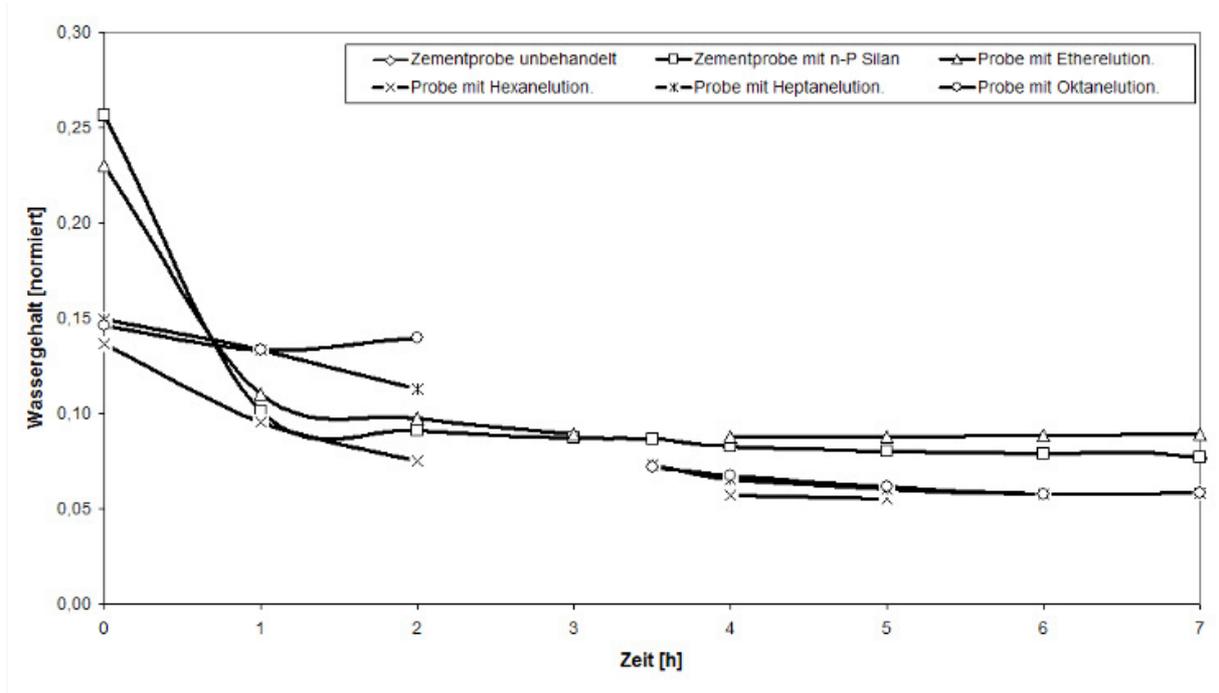


Abbildung 75: Ergebnisse aus Soxhlet-Extraktionen mit n-Propyltriethoxysilan: Wassergehalt (normiert auf unbehandelte Probe) der Proben mit unterschiedlichen Lösungsmitteln über eine Reaktionszeit von 7 Tagen.

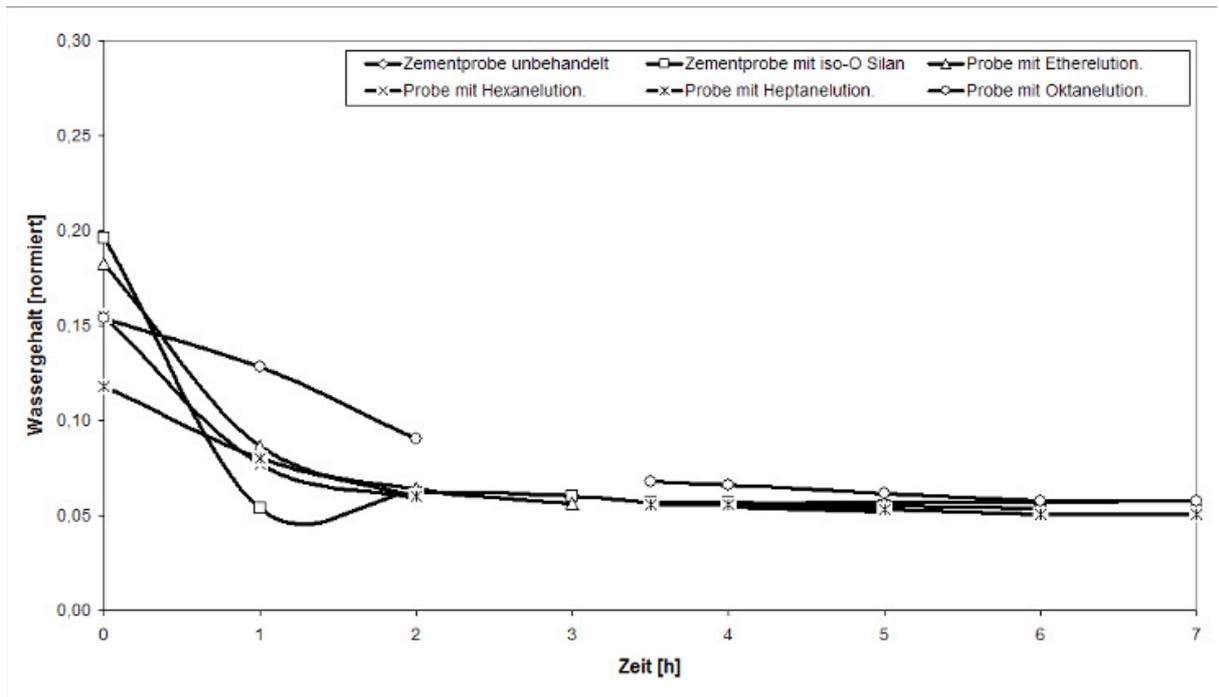


Abbildung 76: Ergebnisse aus Soxhlet-Extraktionen mit iso-Octyltriethoxysilan: Wassergehalt (normiert auf unbehandelte Probe) der Proben mit unterschiedlichen Lösungsmitteln über eine Reaktionszeit von 7 Tagen.

Die drei Abbildungen 75-77 zeigen normierte Graphen des Wassergehaltes und des freiwilligen Wasserverlustes der Proben mit den drei verschiedenen Silanen (n-Propyltriethoxysilan, iso-Octyltriethoxysilan, iso-Buthyltriethoxysilan). Dabei sind

sowohl die unbehandelten, als auch die hydrophobierten und extrahierten Proben dargestellt.

An diesen Graphen erkennt man auch, dass n-Propyltriethoxysilan und iso-Butyltriethoxysilan sich sehr ähnlich verhalten. Ihre hydrophobe Wirkung ist nahezu identisch. Lediglich das iso-Octyltriethoxysilan zeigt in den Abbildungen (75-77) bessere hydrophobe Eigenschaften, durch eine im Mittel bis zu 5 % geringere Wasseraufnahme, die sich allerdings im Laufe der Zeit (ca. 7 Stunden) angleicht.

Weitere Unterscheidungsmöglichkeiten bei den untersuchten Silanen, aber auch bei den verwendeten Lösungsmitteln, lassen sich nicht erkennen. Jedes Silan und jedes Lösungsmittel verringert die maximale Wasseraufnahme und die Einstellung der Ausgleichsfeuchte.

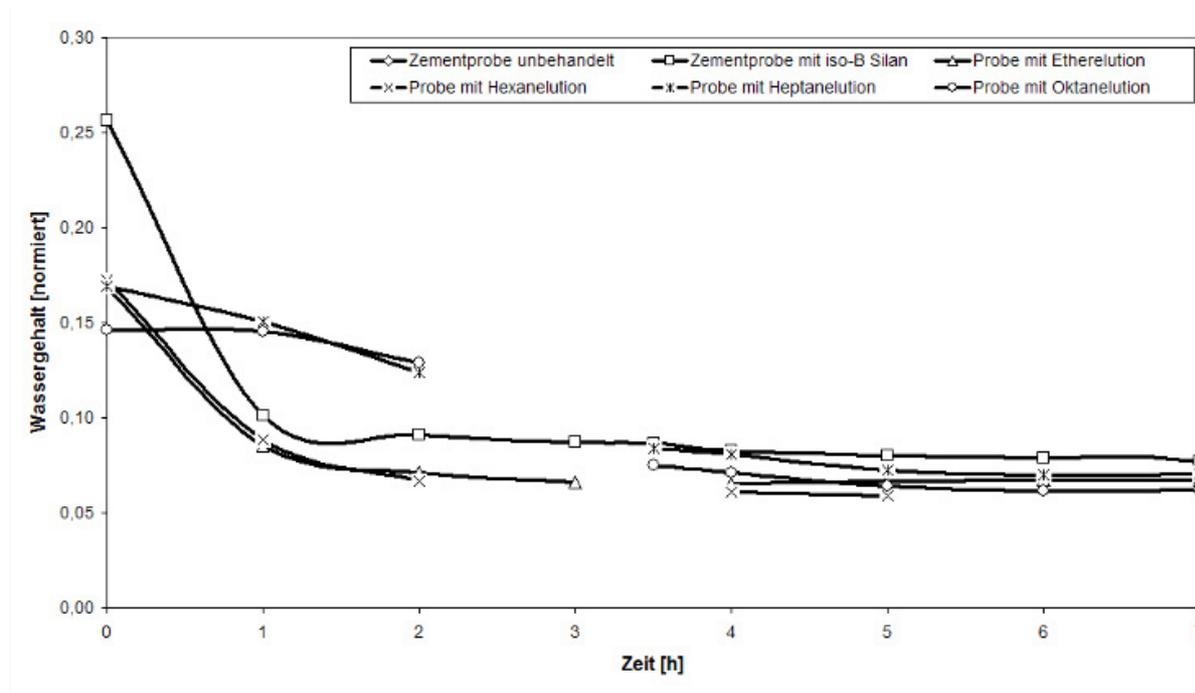


Abbildung 77: Ergebnisse aus Soxhlet-Extraktionen mit iso-Butyltriethoxysilan: Wassergehalt (normiert auf unbehandelte Probe) der Proben mit unterschiedlichen Lösungsmitteln über eine Reaktionszeit von 7 Tagen.

Im untersuchten Reaktionszeitraum und unter den praxisferneren Laborbedingungen konnte mit dem beschriebenen Versuchsaufbau und den theoretisch denkbaren chemischen Reaktionen der Polysiloxanfilme mittels geeigneter Lösungsmittel kein Abbauprozess festgestellt werden. Es kam im Gegenteil zu einer nicht zu erwartenden Verbesserung der Funktionalisierung. Grundsätzlich eignet sich der

verwendete Versuchsaufbau zur Charakterisierung eines Lösungsmittelangriffs, führte in diesem Fall allerdings nicht zu den vermuteten Ergebnissen.

4.3.3 STA (Thermisches Abbauverhalten)

Das thermische Abbauverhalten stellt einen in der Praxis eher untergeordneten Prozess dar, da die zementgebundenen Werkstoffe selten überhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Zur vollständigen Betrachtung möglicher Abbauprozesse wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch das thermische Abbauverhalten dreier in der Praxis verwendeter Silane bzw. ihrer Polysiloxane nach chemischer Reaktion mit der mineralischen Grenzfläche betrachtet. Ziel ist es die Abbauprodukte sowie ggf. Einflüsse auf das Verhalten der mineralischen Phasen durch die Anwesenheit von Silanen bei Temperaturerhöhung zu identifizieren.

Die Probenpräparation sowie das analytische Vorgehen bei der Ermittlung der Ergebnisse erfolgten, wie in Abschnitt 3 beschrieben. Es ist nochmals darauf hinzuweisen, dass der thermische Abbauprozess unter oxidativen Reaktionsbedingungen erfolgte und somit als Abbauprodukte gasförmiges CO₂ und festes SiO₂ entstanden (vgl. Abschnitt 3).

Bei der Untersuchung des thermischen Abbauverhaltens von reinen Siloxanen zeigten sich deutliche Unterschiede bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymeren. Abbildung 78 zeigt eine Darstellung des oxidativen Abbaus (DSC-TG Kurve) von n-Propylsiloxan, iso-Butylsiloxan und iso-Octylsiloxan. Es ist zu erkennen, dass die thermische Zersetzung von allen drei untersuchten Siloxanen bei knapp über 200° C beginnt. Propyl- und Butylsiloxan weisen dann einen ersten Reaktionshöhepunkt bei 300° C auf, bevor sie sich bis zu Temperaturen um 380° C kaum verändern. Das Octylsiloxan zeigt einen deutlichen Unterschied. Der kontinuierliche Abbau beginnt zwar auch bei 200° C, endet allerdings erst bei 360° C, bevor eine Ruhephase im Abbauverhalten auftritt, die Ruhephase erst mit zwei weiteren Reaktionen bei 420° und 460° C endet. Das Propylsiloxan hat nach der Ruhephase bei 300° C seinen Höhepunkt in der thermischen Zersetzung bei 380° C und eine letzte kleinere Reaktion bei 490° C. Das Butylsiloxan zeigt bis in den Temperaturbereich von rund

500° C keine weiteren Reaktionen, so dass hier lediglich zwei Reaktionstemperaturen im Gegensatz zu drei Reaktionstemperaturen bei Propyl- und Octylsiloxan zu finden sind.

Während der kontinuierlichen Temperaturerhöhung in den Experimenten nimmt das Gewicht der untersuchten Siloxane stetig ab. Das Propyl- und das Octylsiloxan beginnen mit einer ähnlichen Gewichtsabnahme bei etwa 300° C, bevor bei etwa 400° C das Propylsiloxan nicht mehr so stark an Gewicht verliert wie das Octylsiloxan. Ab etwa 500° C sind kaum noch signifikante Gewichtsverluste zu erkennen. Etwas anders sieht der Gewichtsverlust bei Butylsiloxan aus. Es beginnt bei etwa 250° C sein Gewicht konstant, allerdings äußerst langsam zu verlieren. Erst bei ca. 450° C verliert das Siloxan deutlicher an Gewicht, bis schließlich bei knapp über 500° C ein konstantes Gewicht erreicht ist.

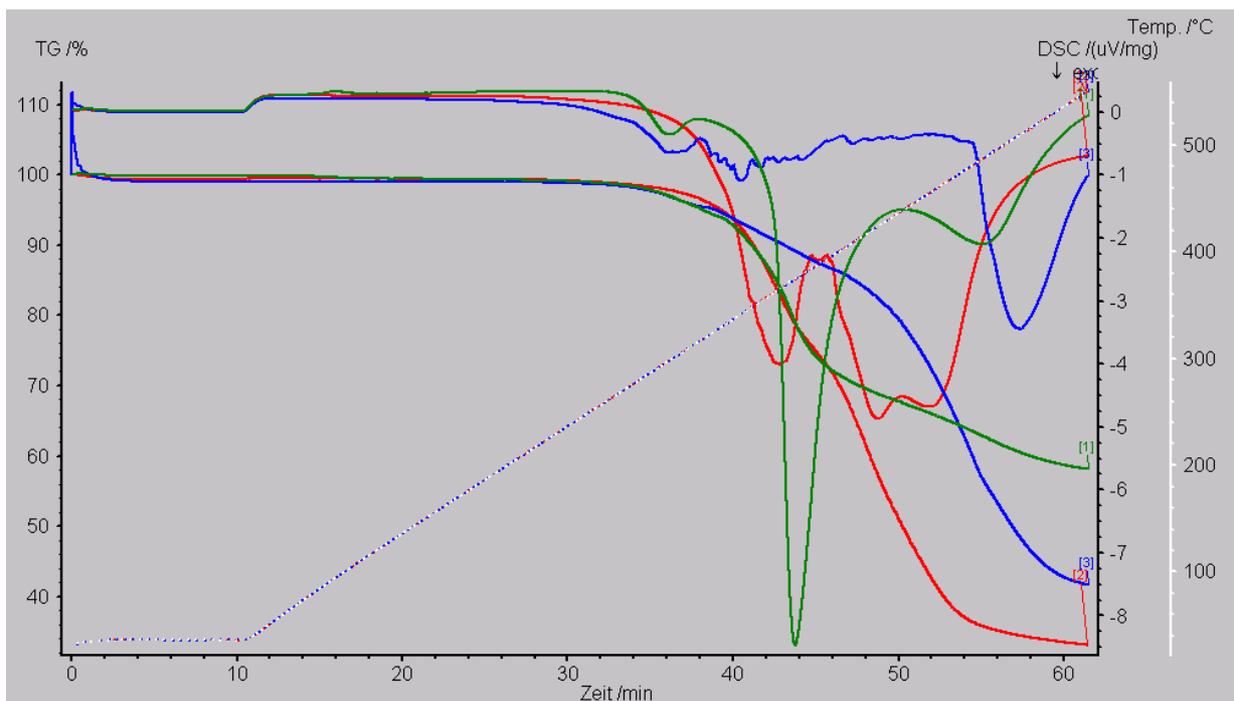


Abbildung 78: DSC- und TG-Signale reiner Polysiloxane aus *n*-Propyltriethoxysilan (grün), *iso*-Butyltriethoxysilan (blau) und *iso*-Octyltriethoxysilan (rot) mit deutlich erkennbaren Unterschieden im thermischen Zersetzungsprozess zwischen 300° und 500° C.

Auffällig ist, dass sich am Ende der Experimente ein Gewicht der Endprodukte einstellt, das mit der Länge der Alkylkette des verwendeten Silans korreliert. Das leichteste Polysiloxan aus *n*-Propyltriethoxysilan verliert etwa 40 % seiner Masse während der Temperaturerhöhung im Experiment. Butylsiloxan verliert fast 60 % bei

der Abbaureaktion und das Octylsiloxan verliert sogar 70 % seiner Ausgangsmasse und damit am meisten von alle verwendeten Polysiloxanen.

Bei den Messserien mit unterschiedlichen Mischungen aus iso-Octyltriethoxysilan oder n-Propyltriethoxysilan mit 1 g Beton lassen sich im Vergleich zur Referenzmessung von reinem Beton ebenfalls deutliche Unterschiede im Reaktionsverhalten der verwendeten Silane erkennen. Abbildung 79 zeigt die TG- und DSC-Daten von den Mischungen 1000 µl n-Propyl- oder iso-Octyltriethoxysilan mit 1 g Beton und die Referenzprobe aus reinem Beton.

Sehr ähnliche Reaktionsverläufe sind bei der Referenzprobe und der Mischung aus n-Propyltriethoxysilan mit Beton zu erkennen. Während der kontinuierlichen Temperaturerhöhung bis 550 °C verliert die Probe nur wenig an Masse (ca. 5 %) und weist lediglich zwei Reaktionen bei etwas über 100 °C und bei etwa 450 °C auf. Einen signifikanten Unterschied zwischen der Betonreferenzprobe und dem hydrophobierten Beton lässt sich nicht erkennen. Anders sieht es dann allerdings bei der Betonprobe aus, die mit iso-Octyltriethoxysilan behandelt wurde. Ihr Reaktionsverlauf unterscheidet sich deutlich von den beiden anderen Proben. Bei ca. 180 °C ist eine deutliche Reaktion zu erkennen, im weiteren Verlauf des Experimentes bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung findet dann jedoch keine weitere Reaktion mehr statt. Daneben fällt auf, dass das Gewicht der Probe stärker abnimmt als bei den anderen Proben, und das nicht kontinuierlich sondern stark im Temperaturbereich von 150 bis 200 °C. Am Ende der Versuche verliert die mit iso-Octyltriethoxysilan hydrophobierte Betonprobe etwa 15 % ihrer Masse.

Im oxidativen thermischen Abbauprozess bestätigt sich das vermutete Verhalten in der Ausbildung von CO₂ aus der Zersetzung des Alkylrestes im Polysiloxan. Die Tatsache, dass sich alle Abbaureaktionen bei Temperaturen weit über 200 °C abspielen, macht diesen Abbaumechanismus für die Praxis zu einer untergeordneten Fragestellung. Beim Vergleich der Polysiloxane aus unterschiedlichen Silanen lassen sich allerdings die bereits bei den vorangegangenen Ergebnissen gewonnenen Erkenntnisse bestätigen, wonach es auf Grund der Kettenlänge ihres Alkylrestes zu einer unterschiedlichen Stabilität gegen äußere Einflüsse kommt und sich die Stärke der Anbindung an das Substrat unterscheidet.

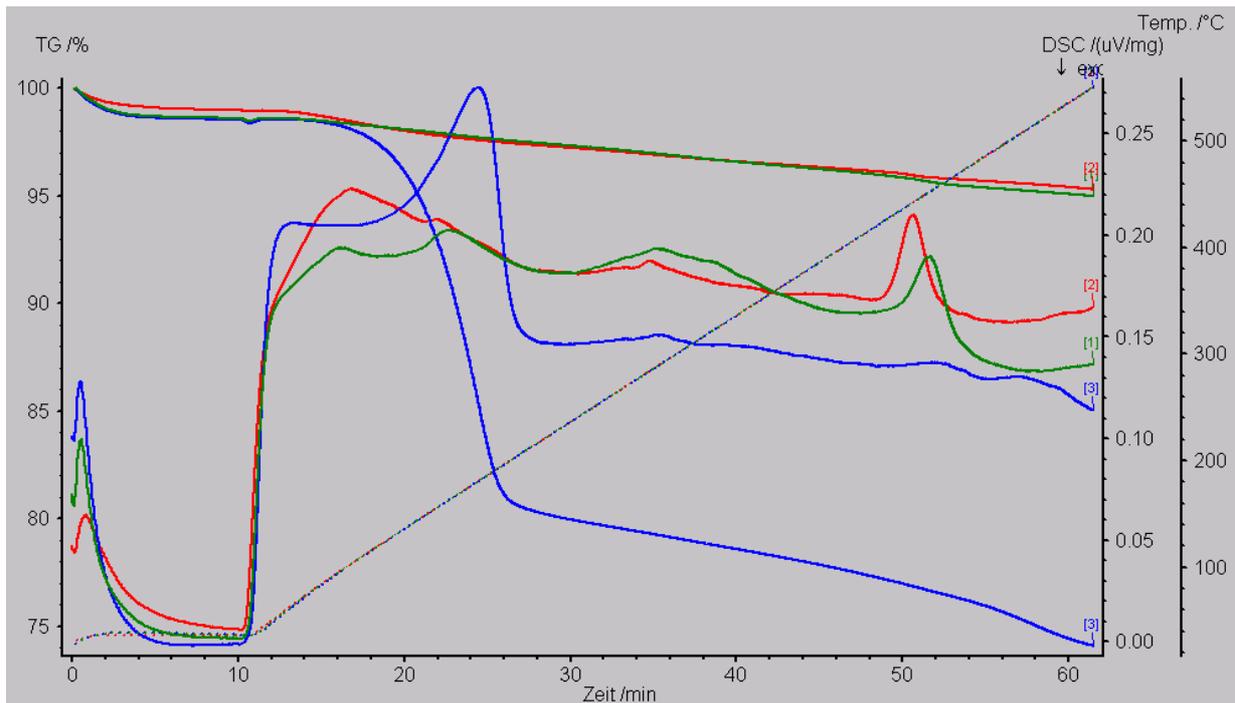


Abbildung 79: DSC- und TG-Signalvergleich einer Betonreferenzprobe (rot), einer Betonprobe mit 1 ml n-Propyltriethoxysilan (grün) und einer Betonprobe mit 1 ml iso-Octyltriethoxysilan (blau). Die thermische Zersetzung der Proben unterscheiden sich, wobei die Betonprobe mit iso-Octyltriethoxysilan etwas stabiler ist und die Zersetzung erst bei etwa 150° C beginnt.

5. Diskussion

5.1 Allgemeine Bemerkungen

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten von siliziumorganischen Verbindungen an mineralischen Grenzflächen eingehend untersucht. Dabei wurden unterschiedliche Substrate verwendet, um von einem zuerst eingesetzten Modellsubstrat zu einer praxisrelevanten mineralischen Grenzfläche zu gelangen. Charakterisiert wurden dabei jeweils chemische und mineralogische Eigenschaften sowie das Alterungsverhalten über den betrachteten Reaktionszeitraum. Während der systematischen Veränderung des Substrates wurden die Reaktionen von verschiedenen praxisrelevanten siliziumorganischen Hydrophobierungsmitteln auf dem jeweiligen Substrat untersucht. Vor allem ihr Anbindungs- und Filmbildungsverhalten sowie ihr Abbau wurde dabei unter Berücksichtigung ihrer chemischen Struktur, der spezifischen Interaktion mit dem Substrat und Polymerfilmeigenschaften charakterisiert. Die Untersuchungen und Analysen erfolgten dabei unter Einsatz von modernen Analyseverfahren. Diese wurden zum Teil weiterentwickelt und für die vorliegende Arbeit spezifisch und systematisch an die zu analysierenden Reaktionspartner angepasst und zusammengestellt.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die wichtigsten Arbeitshypothesen zu den Substraten und Silanen im Hinblick auf die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse und unter Berücksichtigung von aktueller Literatur kritisch diskutiert. Grundlagen dabei sind unter anderem die Zielsetzung der Arbeit und die naturwissenschaftlichen Grundlagen der untersuchten Reaktionssysteme, auch im Hinblick auf praxisrelevante Fragestellungen und Anwendungsmöglichkeiten.

5.2 Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit kamen unterschiedliche Substrate angefangen von einem einfachen Modellsubstrat (Si-Wafer) bis zu einem praxisnahen CSH-Gel bzw. Beton zum Einsatz. Eine systematische Untersuchung der Substrate im Hinblick auf ihre chemischen und mineralogischen Eigenschaften sowie ihr Alterungsverhalten waren notwendig, da das Substrat einen wichtigen Reaktionspartner im Untersuchungssystem dieser Arbeit darstellt. Basierend auf den Grundlagen aus dem Literaturstudium (vgl. Kapitel 2) konnten verschiedene, nachfolgend auf Grund der gewonnenen Ergebnisse (vgl. Kapitel 4) diskutierte Arbeitshypothesen aufgestellt werden, deren Bearbeitung durch das entsprechende Versuchsprogramm und der einzusetzenden Analytik (vgl. Kapitel 3) der vorliegenden Arbeit erfolgte.

5.2.1 Verwendung von Si-Wafer als Modellsubstrat

Die Verwendung von Si-Wafer als Modellsubstrat in dieser Arbeit stellt den ersten Schritt in einer systematischen Betrachtung von silikatischen Substraten und Grenzflächen bei Interaktion mit Hydrophobierungsmitteln dar. Gleichzeitig ist es ein übliches Substrat für die Untersuchung von Reaktionen auf seiner Oberfläche, wenngleich er dann als Substrat in der Regel nicht an chemischen Reaktionen teilnimmt (vgl. Kapitel 2). Weiterhin kann ein Si-Wafer in fast allen analytischen Verfahren recht einfach untersucht werden, besonders bei der Charakterisierung seiner Oberfläche (vgl. Kapitel 3).

In der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ging es in erster Linie um die Reaktion von Silanen mit dem Substrat und ihre analytische Charakterisierung. Dazu muss das Substrat reaktionsfähig und frei von mineralogischen Verunreinigungen sein, sowie reaktive Si-OH-Gruppen an der Oberfläche ausbilden. *Peng et al.* [264] bestätigen die Notwendigkeit von Silanolgruppen an der Si-Substratoberfläche für Anbindungsreaktionen jeglicher Art. Diese können ohne chemische Reaktionspartner nur durch eine Temperaturerhöhung des Substrates auf bis zu 190° C erreicht werden.

In dieser Arbeit gelang dies bei Si-Wafern mit Hilfe der UV-Aktivierung bei erhöhten Temperaturen über eine Reaktionszeit von mindestens 24 Stunden während der Probenvorbereitung (vgl. Kapitel 3). Weiterhin war die Ausbildung von reaktiven Gruppen durch die Verwendung von Reaktionslösungen mit hohen pH-Werten möglich, die dann gleichzeitig auch die praxisnahen Bedingungen darstellten. Besonders die Vielzahl von Ergebnissen der AFM-Untersuchungen mit Reaktionen von Silanen auf dem Si-Wafer (vgl. Kapitel 4) zeigt die Fähigkeit einer kovalenten Anbindung und chemischen Reaktion zwischen dem Substrat und dem Hydrophobierungsmittel, sowohl aus einer Lösung als auch über die Gasphase. Während der AFM-Untersuchungen im „contact mode“ war es zum Teil nicht mehr möglich, Polymerfilme von der Substratoberfläche zu bewegen. Die notwendige Kraft dafür entspricht der Energie einer kovalenten Si-O-Si Bindung. Diese Anbindungs- und Filmbildungsreaktion konnte in dieser Arbeit mehrfach auf einem Si-Wafer bei seiner Reaktion mit unterschiedlichen Silanen nachgewiesen werden, was gleichzeitig ein Beweis für die Anwesenheit von reaktiven OH-Gruppen darstellt. Bestätigt wird das von *Souza et al.* [343], die zeigen konnten, dass Silane hauptsächlich kovalent auf Si-Wafern und, unter definierten Bedingungen, oxidierten Si-Wafern angebunden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde damit ein indirekter Nachweis zur Ausbildung reaktiver Si-OH-Gruppen auf dem Substrat erbracht und die Möglichkeit einer dauerhaften kovalent-chemischen Fixierung von siliziumorganischen Verbindungen zur Oberflächenfunktionalisierung auf Si-Wafern bestätigt. Dies wird ebenfalls durch *Souza et al.* untermauert, die mittels XPS-Untersuchungen die Silanolgruppen an der Substratoberfläche bei einer ähnlichen Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung aufzeigen konnten. Daneben verglichen sie die Si-Wafer-Oberfläche und ihr Reaktionsverhalten mit ZnO-Oberflächen und kamen zu fast identischen Ergebnissen, wie sie in dieser Arbeit erzielt wurden, so dass man bei Si-Wafern von einem universell zu verwendeten Modellsubstrat mit reproduzierbaren Resultaten sprechen kann, welches sich auch in einem weiteren Schritt mit Metallsubstraten vergleichen lässt.

Gleichzeitig konnten die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen in dieser Arbeit nur gewonnen werden, weil der Si-Wafer ein flaches Substrat mit einer sehr geringen

Oberflächenrauigkeit darstellt, welches sich ideal eignet, um mit einem Cantilever über das Rasterkraftmikroskop vermessen zu werden. Weiterhin besitzen Si-Wafer eine enorme Reinheit, so dass eine hohe Dichte an reaktiven OH-Gruppen an seiner Oberfläche erzeugt werden kann. Diese Vorteile von Si-Wafern, Hauptgrund für die Verwendung in dieser Arbeit, zeigen auch die Untersuchungen von *Niehoff et al.* [236] die kovalente Anbindungen von Silanen als Monolagen mit Hilfe von AFM- und XPS-Untersuchungen charakterisierten. Daneben bestätigten sie auch die Notwendigkeit und das Vorhandensein von Silanolgruppen an der Substratoberfläche.

Der Reaktionskinetik wurde im Rahmen dieser Arbeit keine systematische Betrachtung gewidmet, allerdings konnten deutliche Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Silane in Abhängigkeit von der Kettenlänge ihres Alkylrestes, besonders bei ihrer Reaktion mit Si-Wafern, festgestellt werden. Kurzkettige Silane reagieren schneller mit der Oberfläche als langkettige Silane, wobei zunächst eine adsorptive Anbindung dominiert, bevor während der Kondensationsreaktion der Silanole die kovalente Anbindung aufgebaut wird. *Tero et al.* [366] vergleichen in ihrer Arbeit das Anbindungsverhalten von Phospholipid auf Si-Wafern und silanisierten Si-Wafern. Sie zeigen, dass die Anbindungsverhalten stark von der Substratoberfläche abhängen. Glatte, reine und hydrophile Oberflächen neigen zu einer schnelleren Anbindung von Silanen als Substrate mit hydrophoben Inseln an der Oberfläche. Dies dominiert das Oberflächenverhalten und lässt keine Reaktion im hydrophilen Zwischenraum zwischen dem Substrat und anderen hydrophoben Reaktionspartnern zu. Es reichen demnach wenige reaktive Oberflächenbereiche zur Ausbildung von Funktionalisierungen durch verschiedenste Silane. Der dafür notwendige und auf dem Si-Wafer nicht auszuschließende Wasserfilm ist nach *Peng et al.* [264] als ein wichtiger Parameter neben dem pH-Wert und der Temperatur nach *Cao et al.* [54] für die Reaktivität von siliziumhaltigen Substraten in ihren Arbeiten bestätigt worden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass Si-Wafer ein sehr gutes Modellsubstrat zur Abbildung einer silikatischen Grenzfläche darstellen, auch wenn es den realen Bedingungen nur durch die Anwesenheit von Si-OH-Gruppen gleicht. Chemische Reaktionen zwischen dieser Grenzfläche und siliziumorganischen

Verbindungen konnten im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert und differenziert werden. Es war dabei möglich, die Oberfläche des Substrates für die Reaktionen zu aktivieren, um so die Silanreaktionen entweder aus einer Lösung oder über die Gasphase darauf ablaufen zu lassen. Somit können die Ergebnisse mit anderen reaktiven Oberflächen verglichen werden. Für die Untersuchungen zur Oberflächencharakterisierung während der ablaufenden Silanreaktionen bei den AFM-Untersuchungen zeichneten sich die Si-Wafer durch ihre glatte Oberfläche und hohe Dichte an reaktiven Silanolgruppen aus, was die Charakterisierung der Morphologie erst ermöglichte.

5.2.2 Oberflächenreaktivität in Abhängigkeit von Si-OH-Gruppen

Aus den chemischen und mineralogischen Grundlagen zu dieser Arbeit (vgl. Kapitel 2) und den experimentellen Ergebnissen aus den Interaktionen zwischen Silanen und Si-Wafern (vgl. Kapitel 4) war anzunehmen, dass die Oberflächenreaktivität der mineralischen Grenzfläche stark vom Auftreten und der Konzentration von Si-OH-Gruppen an der Oberfläche der Substrate abhängt. Dies machte eine systematische Annäherung des mit den Silanen reagierenden Substrates an praxisrelevante Oberflächen wichtig. Dabei nimmt die Konzentration von Si-OH-Gruppen an der Substratoberfläche auf Grund der mineralogischen Zusammensetzung, Elementverteilung, Elementverhältnisse oder Kristallstruktur anderer Substrate von Modellsubstrat Si-Wafer über Quarz und Tobermorit bis zu einem beispielhaften Beton stark ab (vgl. Kapitel 2). Bewusst wurde so in dieser Arbeit versucht, die Oberflächenreaktivität durch die verwendeten Substrate zu beeinflussen, um dadurch eine Vergleichsgröße zu erhalten.

Neben *Souza et al.* [343] und *Niehoff et al.* [236] zeigten auch *Lee et al.* [197], dass dauerhafte Anbindungen von oberflächenfunktionalisierenden Silanen an silikatische Substrate durch eine kovalente Bindung nur über eine Si-OH-Gruppe erfolgt. Sie zeigten dies neben reinem Silizium auch an SiO₂-Nanopartikeln, bei denen die Si-Dichte an der Oberfläche durch die Si-O-Tetraederstruktur deutlich geringer ist. Da Si-O-Bindungen relativ unpolar sind, stellt eine Aktivierung mit Ausbildung von Silanolgruppen an der Substratoberfläche durch eine Temperatur- oder pH-Wert-

Änderung zum Aufbau kovalenter Bindungen mit einem Polymerfilm kein Problem dar.

Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit zeigen, dass alle Silane bei basischen pH-Werten kovalent an alle systematisch untersuchten Substrate angebunden werden. Es konnten keine Unterschiede im Anbindungs- und Filmbildungsverhalten der Silane zwischen Si-Wafern und Quarzplättchen nachgewiesen werden. Bei weiteren Veränderungen des Substrates zeigten sich wiederum kovalente Anbindungen, wobei die Si-Konzentration an der Substratoberfläche mit jedem Substrat (von Tobermorit bis Beton) abnahm. Bei dem zuletzt untersuchten Beton als Substrat dominieren auf Grund der Elementverhältnisse und Kristallographie in dem Material Ca-O-Bindungen an der Oberfläche der Substrate gegenüber Si-O-Bindungen. Da bei der Charakterisierung der Polymerfilme an der Substratoberfläche keine bevorzugten Anbindungsstellen identifiziert werden konnten und die Filmbildung gleichmäßig über die gesamte Oberfläche erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass die kovalente Anbindung von Silanen während ihrer Reaktionen an und mit der Oberfläche über verschiedene Reaktionspunkte erfolgt. Dieser Erklärungsansatz wird von *Ramanathan et al.* [279] und *Iijima et al.* [154] bestätigt. Beide Gruppen untersuchten das Anbindungsverhalten von Silanen auf TiO₂ und konnten dabei nachweisen, dass eine pH-Wert-abhängige Ausbildung von Ti-OH-Gruppen an der Substratoberfläche vorliegt und diese kovalent mit dem Silanol aus der Silanreaktion reagiert. *Szczepanski et al.* [359] zeigten, dass eine Anbindung von Silanen an Aluminiumoxid ebenfalls dauerhaft sein kann. Die Al-O-Gruppen an der Substratoberfläche sind polarer als die Si-O-Bindungen und daher schwerer zu aktivieren, um eine Al-OH-Gruppe auszubilden. Dies kann durch höhere pH-Werte ab 9,1 erfolgen und führt auch zu einer stabilen Si-O-Al-Gruppe bei Anbindungsreaktionen von Silanen am Substrat.

Somit ist die Ausbildung von kovalenten und damit dauerhaften Bindungen zwischen Silan und Aluminium nicht nur möglich, sondern auch wahrscheinlich, sobald ein alkalisches Niveau mit pH-Werten über 9 erreicht wird. Bestätigung findet dieser Ansatz der Anbindung von Silanen über unterschiedliche Reaktionspunkte auch in den Untersuchungen von *Riccio et al.* [296]. Sie untersuchten das Anbindungsverhalten von Triethoxysilanen auf unterschiedlichen anorganischen

Substraten (SiO_2 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Silizium-Aluminium-Verbindung). Sie konnten feststellen, dass alle untersuchten Substrate nach Wärmeaktivierung OH-Gruppen auf der Oberfläche ausbilden, die zu einer kovalenten Anbindung von Silanen über eine Metall-O-Si-Bindung führt.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine elementspezifische Betrachtung der Anbindungs- und Filmbildungsprozesse auf der Substratoberfläche durchgeführt wurden, kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nur der indirekte Nachweis erbracht werden, dass reaktive Oberflächen unabhängig von der Ausbildung von Si-OH-Gruppen sind. Die Indizien auf Grund der Ergebnisse hier sprechen aber deutlich für eine unabhängige Reaktionsfähigkeit der Silane mit dem verwendeten Substrat, solange die Ausbildung einer OH-Gruppe gegeben ist. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit zeigt sich auch ein gleichmäßiges Interaktionsverhalten der Silane mit den untersuchten Substraten, obgleich diese sich in ihrem chemischen Aufbau und ihrer mineralogischen Struktur stark unterscheiden. Um diese Reaktionsverhalten der Silane während ihrer Interaktion mit den Substraten zu erklären, kann davon ausgegangen werden, dass es je nach Zusammensetzung des Substrates unterschiedliche, aber gleich starke Interaktionspunkte mit dem Substrat gibt. Diese können sich dabei nicht nur auf Si-OH-Gruppen beschränken, sondern müssen weitere OH-Gruppen an anderen Elementen an der Substratoberfläche beinhalten, da die Si-Gehalte an den Substraten stark variieren.

5.2.3 Reaktionsverhalten unterschiedlicher Substrate

Bei der Betrachtung und Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Substrate musste zunächst auf Grund der chemischen und mineralogischen Grundlagen (vgl. Kapitel 2) davon ausgegangen werden, dass sich ihr Reaktionsverhalten stark unterscheidet. Das dafür ausschlaggebende Argument war die Aktivierung von reaktiven Si-OH-Gruppen und ihre Verteilung und Konzentration auf der mineralischen Grenzfläche. Wie aus den vorangegangenen Abschnitten bereits deutlich wurde, spielen diese Einflüsse keine signifikante Rolle bei dem Reaktionsverhalten. Zwar wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine systematischen Untersuchungen der Reaktionskinetik von Silanreaktionen mit den

untersuchten Substraten durchgeführt, trotzdem zeigen die gewonnenen Ergebnisse einige wichtige Parameter und Einflussgrößen für das Reaktionsverhalten der Substrate wie die Oberflächenmorphologie, den pH-Wert und die Dauer der Reaktion. Diese müssen jedoch auch direkt mit den Silanreaktionen korreliert werden, da diese an sich bereits einen wichtigen Parameter darstellen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Unterschied im Anbindungs- und Filmbildungsverhalten der Silane auf Substraten über die Gasphase und aus einer Lösung betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass der Beginn einer Interaktion zwischen Silan und Substrat in beiden Fällen mit einem Inselwachstum von Polymeren auf dem Substrat beginnt. Die Ausbildung und Dicke des Polysiloxanfilmes schwankt dabei jedoch zwischen 20 und 100 nm. Gleichzeitig begannen die Reaktionen auf der Substratoberfläche aus der Lösung deutlich schneller als über die Gasphase. Beides spricht für einen gegenseitig wechselwirkenden sterischen Einfluss der Silane während ihrer Silanreaktionen und ihrer Wechselwirkungen mit dem Substrat. *Honkanen et al.* [148] bestätigten die optimale Filmbildung der kovalent gebundenen Polysiloxane über das Inselwachstum mit Dicken bis zu 20 nm bei ihren Untersuchungen zum Bindungsverhalten von Silanen an rostfreien Stählen und Fe_2O_3 mit Hilfe von AFM-, XPS- und REM-Untersuchungen. Gleichzeitig erkannten *Riccio et al.* [296] Unterschiede im Reaktionsverhalten der Silane mit Substraten bei Interaktion aus der Gasphase oder aus einer wässrigen Lösung. Bei der Reaktion über die Gasphase kommt es demnach eher zu einer Interaktion mit dem Substrat und zur Ausbildung von wenige Nanometer dicken Monolagen und weniger zur Reaktion mit anderen Silanmolekülen. Aus wässrigen Lösungen kann eine vermehrte Silan-Silan-Reaktion nachgewiesen werden, die auch eine unterschiedliche Belegung des Substrates bei der Filmbildung nach sich zieht. In beiden Fällen kommt es jedoch stets zu einer Interaktion von Silan mit dem Substrat und zur Ausbildung von Polymerfilmen. Auch hier ist der postulierte sterische Einfluss der Silane und ihrer Reaktionsprodukte erkennbar.

Eine wichtige Randbedingung und damit ein wichtiger Parameter für das Reaktionsverhalten der Substrate stellt ihre Oberflächenbeschaffenheit dar. Neben der Änderung des chemischen und mineralogischen Aufbaus der Substrate wurde

bei der systematischen Untersuchung in dieser Arbeit auch die Oberflächenmorphologie variiert. Neben sehr glatten Oberflächen wie bei Si-Wafern und Quarzplättchen kamen auch raue Oberflächen wie bei Tobermorit und CSH-Gel zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die rauen Oberflächen von Tobermorit und CSH-Gel schneller und stärker mit den Silanen reagiert haben als die glatten Oberflächen von Si-Wafern und Quarzträgern, sowohl über die Gasphase als auch aus der Lösung. Eine größere spezifische Oberfläche stellt mehr reaktive OH-Gruppen zur Verfügung und lässt an Ecken und Kanten durch Oberflächenteilladungen vermehrt physikalische Adsorptionen zu. Nach dieser sehr schnell erfolgten physikalischen Anbindung kommt es zu weiteren Interaktionen der Silanole. Es folgen Ausrichtungen auf Grund von Teilladungen und sterischen Wechselwirkungen, die zu einer energetisch günstigeren Anordnung auf dem Substrat und einer chemischen Anbindung über eine kovalente Bindung führt. Sowohl *Hooshmand et al.* [149] als auch *Ying Kei Lung et al.* [409] bestätigen diesen Ansatz. Beide Gruppen vergleichen das Anbindungsverhalten von Silanen an unterschiedlich aufbereiteten Keramikoberflächen und konnten feststellen, dass ein an das Substrat angepasstes Silan auf einer rauen Oberfläche schneller und dauerhafter fixiert wird, als auf einer glatten Oberfläche.

Neben den Startbedingungen bei der Interaktion von Silanen mit mineralischen Grenzflächen spielt die Temperaturabhängigkeit der Filmbildung und die chemische Fixierung eine wesentliche Rolle in der Betrachtung von dauerhaften Oberflächenfunktionalisierungen. Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden bei Labor- bzw. Raumtemperatur durchgeführt, die in der Regel auch sehr praxisnah sind. Ein Einfluss der Temperatur auf das Reaktionsverhalten der Substrate wurde in dieser Arbeit auf Grund der praxisnahen Randbedingungen nicht durchgeführt, aber nach *Niehoff et al.* [236] liegen optimale Bedingungen für die Ausbildung von kovalenten Bindungen an silikatischen Substraten bei 30 °C vor. Bei *Hooshmand et al.* [359] liegt eine optimale Reaktion mit dem Substrat bei 50 °C und bei *Honkanen et al.* [148] bei bis zu 100 °C vor. Diese erhöhten Temperaturen spielen für die praxisnahen Betrachtungen von unterschiedlichen Substraten jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

Im Gegensatz dazu ist der Einfluss des pH-Wertes auf das Reaktionsverhalten der Substrate signifikant. Bei den vergleichenden Untersuchungen in dieser Arbeit zum Reaktionsverhalten bei pH 4, 7 und 10 zeigte sich, dass im sauren wie im basischen Bereich ein beschleunigtes Reaktionsverhalten erkennbar war. Im neutralen pH-Wert-Bereich liefen alle Reaktionen langsam und mit einer weniger deutlichen Anbindung an das Substrat ab. Dies galt für jedes Substrat, wobei nur die hohen pH-Werte praxisrelevant waren. Wie in den oberen Abschnitten bereits beschrieben, spielt der pH-Wert die wichtigste Rolle in der Aktivierung des Substrates und zur Ausbildung von reaktiven OH-Gruppen. Vor allem *Peng et al.* [264] sehen in dem pH-Wert einen wichtigen Parameter zur Reaktivität von silikatischen Substraten. Daneben weisen besonders *Lee et al.* [197], *Szczepanski et al.* [359], *Riccio et al.* [296] und *Honkanen et al.* [148] auf die Relevanz eines hohen pH-Wertes hin, um besonders Metallatome auf der mineralischen Grenzfläche zur Ausbildung von reaktiven OH-Gruppen zu aktivieren. Dabei wird darauf hingewiesen, dass je polarer eine Me-OH-Gruppe ist, der pH-Wert umso höher sein muss. Gleichzeitig dauert es auch länger bis diese Aktivierung und Ausbildung der OH-Gruppe erfolgt, wobei diese bei Eisen besonders lange dauert.

Nach der Aktivierung, der Anbindungsreaktionen und der Filmbildung auf den Substraten ist ihre Reaktivität auch noch auf ihr Alterungsverhalten hin zu charakterisieren. Im Rahmen der Experimente in dieser Arbeit und den Grundlagen aus Kapitel 2 können die hier untersuchten Substrate als sehr stabil und widerstandsfähig bezeichnet werden. Es konnten keine Hinweise auf Alterungserscheinung gefunden werden.

5.2.4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene anorganische Grenzflächen als Reaktionspartner von Silanreaktionen eingesetzt und während ihrer Interaktion systematisch auf ihre chemischen und mineralogischen Eigenschaften untersucht, sowie ihr Alterungsverhalten charakterisiert. Zum Einsatz kamen, neben in der Literatur bekannten Substraten, wie Si-Wafer und Quarzträger auch praxisnahe und für betontechnologische Fragestellungen wichtige Oberflächen aus

Tobermorit, CSH-Gel und Beton. Diese Oberflächen wurden mit modernen Analyseverfahren über den gesamten Reaktionszeitraum vom Anbindungs- und Filmbildungsprozess bis zum Abbau- bzw. Alterungsverhalten mit unterschiedlichen Silanen charakterisiert.

Es konnte festgestellt werden, dass sich die untersuchten Substrate in ihrem allgemeinen Reaktionsverhalten bei ihrer Interaktion mit Silanen nicht unterscheiden. Als wesentlicher Parameter für eine gezielte und dauerhafte Verbindung von Hydrophobierungsmitteln mit einer mineralischen Grenzfläche dient das Vorhandensein von reaktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche. Diese Aktivierung wird zum Einen durch pH-Werte größer 9 und zum Anderen von Temperaturen zwischen 30 und 100 °C erreicht. Die Geschwindigkeit zur Ausbildung von reaktiven OH-Gruppen ist von der Zusammensetzung und der Oberflächenmorphologie des Substrates bestimmt. Je polarer eine Me-OH-Gruppe ist, umso länger dauert die Aktivierung, wenngleich eine Quantifizierung dieses Effektes wegen der Vielzahl an Einflussfaktoren bei dem Reaktionsystem aus anorganischen Substraten und Silanen nicht möglich ist. Si-OH und Ti-OH-Gruppen sind recht unpolar und lassen sich schnell im alkalischen pH-Bereich ausbilden, wohingegen Al-OH und Fe-OH-Gruppen bei gleichen Randbedingungen deutlich länger benötigen. Rauere Oberflächen neigen zu deutlich schnelleren Anbindungen von Silanen als glatte Oberflächen, da Ecken und Kanten verschiedener Kristallflächen Partialladungen auf der Oberfläche ausbilden, die eine Adsorption von Silanen fördern. Laufen die Silanreaktionen direkt an der Substratoberfläche ab, kommt es zu einer deutlich schnelleren Anbindung mit der mineralischen Grenzfläche als bei Silanreaktionen in einer Lösung oberhalb des Substrates.

5.3 Siliziumorganische Verbindungen

Die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten siliziumorganischen Verbindungen stellen den zweiten wichtigen Reaktionspartner neben dem jeweiligen Substrat im zu Grunde gelegten Untersuchungssystem dar. Es wurden trifunktionelle Silane mit unterschiedlich langen Alkylketten eingesetzt und analysiert, wobei darauf geachtet wurde, dass es sich um praxisrelevante Hydrophobierungsmittel handelte. Die aus

den Grundlagen (vgl. Kapitel 2) und ersten Ergebnissen (vgl. Kapitel 4) gewonnenen Erkenntnisse zum Verhalten solcher siliziumorganischen Verbindungen, führten zu nachfolgenden Arbeitshypothesen. Diese werden in den folgenden Abschnitten auf Grund der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse kritisch diskutiert. Dabei muss auf die einzelnen Reaktionsschritte bei der Silanreaktion hingewiesen und diese wiederum in Verbindung mit ihrem Interaktionsverhalten mit einem Substrat (Anbindungs- und Filmbildungsprozess, Abbauverhalten) gebracht werden.

5.3.1 Einfluss der chemischen Struktur auf das Reaktionsverhalten

Die grundsätzlich ablaufenden Silanreaktionen lassen sich vereinfacht in die Hydrolyse und Polykondensation unterteilen. Beide Reaktionsschritte werden von der Temperatur und dem pH-Wert maßgeblich beeinflusst. Daneben spielt die Molekülgröße bzw. die Länge des Alkylrestes eine wesentliche Rolle bei der Fähigkeit zur Interaktion mit einem Substrat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden immer mindestens zwei Silane mit unterschiedlichem Molekülaufbau verwendet, die sich in ihrem Reaktionsmechanismus allerdings glichen. So konnte bei den AFM-Untersuchungen zur Anbindung von Silanen über die Gasphase festgestellt werden, dass beide Silane auf der Oberfläche mit einem statistischen Inselwachstum anbinden. *Honkanen et al.* [148] konnte mit den Ergebnissen dieser Arbeit bestätigt werden. Sie zeigten dieses Inselwachstum in ihren Untersuchungen zum Bindungsverhalten von Silanen an rostfreien Stählen. Gleichzeitig konnte jedoch auch festgestellt werden, dass das kurzkettige n-Propyltriethoxysilan schneller an der Oberfläche angebunden wird als das iso-Octyltriethoxysilan und eine schnellere Polysiloxanfilmbildung nach sich zieht. Dieses Verhalten wird durch die Länge des Alkylrestes bestimmt, da kurzkettige Silanmoleküle eine schnellere Hydrolyse erfahren, dann jedoch deutlich langsamer in die Polykondensationreaktion übergehen. *Cao et al.* [54] konnten dieses unterschiedliche Verhalten bei Silanen mit verschiedenen Kettenlängen bei Interaktionen mit silikatischen Oberflächen ebenfalls nachweisen und die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit damit bestätigen.

Bei der Hydrolysereaktion der Silane kommt es noch nicht zu einer kovalenten Anbindung an das Substrat. Zunächst werden die Reaktionsprodukte adsorptiv, also nur physikalisch, auf der Oberfläche gebunden. Diese Adsorption konnte ebenfalls mit Hilfe der AFM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Im „contact mode“ war der Cantilever am Rasterkraftmikroskop noch in der Lage, die Moleküle über die Substratoberfläche zu bewegen. Gleichzeitig war lediglich eine dünne Polymerschicht zu erkennen, bzw. zeigten die statistisch verteilten Inseln maximale Dicken von 30 nm. Die Polykondensationsreaktion läuft in diesem Fall zuerst zwischen Silanolmolekülen ab, bevor es zu einer Reaktion mit dem Substrat kommt. Dies hängt wiederum mit der Ausrichtung der Moleküle an der Oberfläche zusammen. Ihr sterischer Einfluss, sowie Oberflächenteilladungen werden durch eine Ausrichtung auf der Oberfläche ausgeglichen, um eine energetisch stabile Lage zu erhalten. *Kowalczyk et al.* [184] kamen in ihren Untersuchungen zum Anbindungsverhalten von Silanen an Quarz mittels XPS zu gleichen Ergebnissen und konnten das Sorptionsverhalten solcher Silane als Langmuir-Isotherm-Modell bestimmen.

Neben den AFM-Untersuchungen zeigen vor allem die Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie und der Raman-Untersuchungen die Ausbildung erster Reaktionsprodukte aus der Silanreaktion, die zunächst adsorptiv gebunden werden. Ohne genaue Betrachtung der Reaktionskinetik konnten hierbei jedoch deutliche Unterschiede in der Reaktivität verschiedener Silane festgestellt werden, wobei das n-Propyltriethoxysilan schneller seine Reaktionsschritte durchläuft als das iso-Octyltriethoxysilan. Nachweisbar ist dies durch das Auftreten von Ethanol als Reaktionsprodukt der Silanhydrolyse. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurde in dieser Arbeit, unabhängig vom verwendeten Substrat, bei dem kurzkettigen n-Propyltriethoxysilan eine frühere Ethanolentwicklung festgestellt als bei dem länger-kettigen iso-Octyltriethoxysilan. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen also, dass Silane mit einem kurzen Alkylrest schneller die Hydrolysereaktion durchlaufen und damit auch der Filmbildungsprozess auf dem Substrat früher beginnt. Die AFM-Ergebnisse zeigen dabei, ebenfalls unabhängig vom verwendeten Substrat, dass bei der Reaktion von n-Propyltriethoxysilan eine gleichmäßige Filmdicke, auch bei längeren Reaktionszeiten auftrat. Jeweils ausgehend vom beschriebenen Inselwachstum kommt es bei iso-Octyltriethoxysilan nicht zu einer einheitlichen

Filmbildung, sondern selbst über längere Reaktionszeiten lassen sich die ursprünglich vorhandenen Inseln, die dann als Keim für die weitere Filmbildung dienen, noch erkennen. Diese Unterschiede im Filmbildungsprozess der verschiedenlangen Alkylketten lassen sich durch orientierte Anbindungen der Moleküle auf dem Substrat erklären. Bei optimalen Randbedingungen (Temperatur, pH-Wert, Substrat) orientieren sich die hydrophoben Reste der kurzkettigen Silanmoleküle von der mineralischen Grenzfläche weg. Berücksichtigt werden muss dabei allerdings auch, dass langkettige Silane eher zu einer Polykondensation mit dem Substrat und nicht mit weiteren Silanolmolekülen neigen. So belegt sich die Oberfläche unterschiedlich schnell und dick mit Polykondensaten und zeigt damit rauere Oberflächenmorphologien, so wie hier bei den AFM-Ergebnissen zur Filmbildung von iso-Octyltriethoxysilan. Die Orientierung bestätigen *Niehoff et al.* [236] in ihren Untersuchungen, ebenfalls mittels AFM-Untersuchungen und ATR-IR-Spektroskopie. Die schnelle Hydrolysereaktion kurzkettiger Silane und die dabei entstehenden Ethanol- und Silanolmoleküle unterstützen gleichzeitig die Ausbildung von reaktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche der Substrate. Dies führt dann in Kombination zu einer gleichmäßigen Oberflächenreaktion und führt demnach zu dem in dieser Arbeit beobachteten gleichmäßigen Polysiloxanfilm. *Riccio et al.* [296] konnten diesen Effekt bei Untersuchungen an unterschiedlichen Substraten ebenfalls nachweisen. Die orientierte Anbindung der Reaktionsprodukte auf der Substratoberfläche auf Grund der schnellen Hydrolysereaktion erklärt gleichzeitig das dominierende Sorptionsverhalten und das fehlende Auftreten von kovalenten Anbindungspunkten. Die Silane und ihre Reaktionsprodukte bewirken eine Aktivierung von reaktiven OH-Gruppen an der mineralischen Grenzfläche. Dieser Prozess schreitet über die gesamte Oberfläche fort, so dass die Moleküle in Bewegung sind oder ihre OH-Gruppen nur über schwache Wasserstoffbrückenbindungen, also adsorptiv, gebunden sind. Zur Ausbildung von kovalenten Bindungen mit dem Substrat wird Zeit benötigt, da die zunächst nur schwach gebundenen, aber orientierten Reaktionsprodukte auf Grund ihres Alkoholcharakters die Oberflächenspannung des Wasserfilms an der Substratoberfläche herabsetzen müssen, um in direkten Kontakt mit dem Substrat zu gelangen.

Im Gegensatz zu diesen Reaktionen kurzkettiger Silane zeigen die langkettigen Silane ein anderes Verhalten. Ihre Hydrolysereaktion verläuft im Vergleich relativ langsam ab. Sobald sich Silanolmoleküle gebildet haben, reagieren sie mit den an der Substratoberfläche vorhandenen reaktiven OH-Gruppen kovalent und dauerhaft. Die AFM-Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen dies, da im „contact mode“ der Cantilever nicht mehr in der Lage war, die Moleküle auf der Oberfläche zu bewegen. Dies geschah deutlich schneller als bei kurzkettigen Silanen. Während der ATR-IR-Analysen konnten die Reaktionsprodukte der Hydrolysereaktion von iso-Octyltriethoxysilan deutlich später identifiziert werden als von n-Propyltriethoxysilan. Dieses Verhalten von Silanen mit langem Alkylrest lässt sich durch den sterischen Einfluss seines Moleküls erklären. Zunächst kann das Molekül den Wasserfilm auf der Substratoberfläche schneller durchdringen, um die reaktiven OH-Gruppen zu erreichen. Dies erkennt man auch im Inselwachstum, das während der Filmbildung nicht zu einer einheitlichen Polysiloxanoberfläche führt, sondern sich in einem ausgeprägten Wachstum der einzelnen Inseln widerspiegelt. Gleichzeitig ist eine ausgeprägte Orientierung der größeren Moleküle durch ihren sterischen Einfluss nicht möglich, was auch die schneller ablaufende Polykondensationsreaktion bestätigt. *Tero et al.* [366] konnten dieses Verhalten ebenfalls in ihren Untersuchungen nachweisen. Demnach waren nach dem Reaktionsbeginn mit dem Inselwachstum keine Reaktionen im hydrophilen Zwischenraum auf dem Substrat zwischen den einzelnen Inseln möglich. Trotzdem reichte der sterische Einfluss der Moleküle aus, um eine ausreichende Oberflächenfunktionalisierung zu gewährleisten. Zusätzlich bestätigen *Shimura et al.* [330] die längere Hydrolysereaktion langkettiger Silane und das Verhindern eines regelmäßigen Anbindungsverhaltens auf Grund der sterischen Kräfte. Diese behindern sich selbst in der Ausrichtung des hydrophoben Alkylrestes, was zu einer schwächeren Oberflächenfunktionalisierung führen kann.

5.3.2 Polysiloxanfilmbildung und Filmeigenschaften

Nach der strukturabhängigen Anbindung verschiedener Silane an mineralische Grenzflächen kommt es zu einem Filmbildungsprozess, der bei einer ausreichend hohen Konzentration an Silan die komplette Oberfläche des Substrates bedeckt. Wie

oben bereits dargestellt, ist eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit einem Polysiloxanfilm für das Erreichen einer Funktionalisierung nicht notwendig, spielt aber für die veränderten Oberflächeneigenschaften und die Dauerhaftigkeit der Hydrophobierung eine Rolle.

Vor allem die Ergebnisse aus den systematischen AFM-Untersuchungen über längere Reaktionszeiträume von 14 Tagen und mehr zeigen das Wachstum des Polysiloxanfilms deutlich. Ausgehend von den ersten inselförmigen Anbindungserscheinungen wächst der Film radial und vergrößert so die statistisch über die Oberfläche verteilten Inseln. Diese werden dabei nicht nur größer, sondern auch höher und erreichen Filmdicken von über 100 nm. Um diese Schichtdicken zu erreichen müssen, je nach verwendetem Silan, mehrere Polymerschichten übereinander angelagert werden. Da zum Zeitpunkt der Filmbildung die Silanreaktion ihr Gleichgewicht bereits auf die Polykondensation gelegt hat, wächst der Film zuerst adsorptiv. Auf die erste Monolage Polysiloxan, die dann bereits kovalent mit dem Substrat verbunden ist, wird eine neue Polysiloxanlage physikalisch gebunden. Ihre Ausrichtung hängt dabei von mehreren Einflussfaktoren ab. Die erste Filmlage richtet das Siloxanmolekül so aus, dass ihr Alkylrest von der Oberfläche wegzeigt, gleichzeitig beeinflusst es sterisch auch Nachbarmoleküle, so dass es nicht zu einer einheitlichen Ausrichtung kommen kann, was *Shimura et al.* [330] bestätigen. Der sterische Einfluss ist dabei bei langen Alkylketten wie beim iso-Octyltriethoxysilan größer als bei kleineren, wie dem n-Propyltriethoxysilan. Neben dem sterischen Einfluss auf das Filmwachstum stellt die Silanreaktion selbst einen wesentlichen Faktor dar. Bei kurzkettigen Molekülen dominiert die Hydrolysereaktion, was zu einer Polysiloxanbildung in der Trägerflüssigkeit oberhalb der mineralischen Grenzfläche führen kann [54]. Diese wachsenden Polysiloxane richten ihre kurzkettigen Alkylreste innerhalb der Reaktionslösung ebenfalls auf Grund ihres sterischen Einflusses aus und bilden damit kugelartige Polysiloxane. Gelangen diese in Kontakt mit der kovalent gebundenen Monolage aus Polysiloxan auf der Substratoberfläche, sind die Anbindungs- und Reaktionsgruppen gering und lassen nur ein schwach gebundenes Inselwachstum zu. Da langkettige Silanmoleküle dominierend Polykondensationen durchführen, neigen sie eher zu einer lagigen Filmbildung auf einem bereits mit dem Substrat gebundenen Polysiloxanfilm. Dies stärkt die Bindungen zwischen den einzelnen Polymerlagen und damit die Dauerhaftigkeit. Diese Beobachtungen

wurden mit den AFM-Ergebnissen über längere Reaktionszeiten systematisch bestätigt. Bei Messungen im „contact mode“ war es bei Versuchen mit langkettigen Molekülen praktisch nicht mehr möglich die einzelnen Polymerlagen auf der Oberfläche des Substrates zu bewegen. Bei gleicher Reaktionszeit aber bei kurzkettigen Silanen zeigte sich neben einer raueren Oberfläche mit angedeutetem Inselwachstum auch eine größere Beweglichkeit der Polymere an der Oberfläche. Gleichzeitig konnte festgestellt werden, dass gezielt verwendete Zusätze in den Silanen (Silres ® BS 290), die eine Polykondensationsreaktion beschleunigen, zu einer schnelleren Filmbildung führen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Filmbildung stark vom sterischen Einfluss der entstehenden Moleküle und der strukturabhängigen Silanreaktion abhängt. Gleichzeitig spielt der Einfluss der verwendeten Substrate keine signifikante Rolle, was für den Aspekt der Dauerhaftigkeit im nächsten Abschnitt von entscheidender Bedeutung ist.

5.3.3 Dauerhaftigkeit des Polysiloxanfilms

Eine der wesentlichen Fragenstellungen dieser Arbeit war die dauerhafte Funktionalisierung von zementgebundenen mineralischen Grenzflächen durch Polysiloxanfilme. Aus den praktischen Erfahrungen in der Applikation der letzten Jahre zeigte sich, dass ein Oberflächenschutzsystem funktioniert, seine Lebensdauer aber nicht abgeschätzt werden kann. Dazu fehlten systematische Studien zum Verhalten der Polysiloxanfilme unter praxisrelevanten aggressiven Umgebungsbedingungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden, basierend auf den recherchierten Grundlagen (Kapitel 2), Versuchsserien geplant und durchgeführt, bei denen Polysiloxanfilme systematisch schädigenden Stoffen ausgesetzt wurden. Dabei wurden die Abbaumechanismen und die Veränderungen der Morphologie charakterisiert.

Als einer der wichtigsten Parameter zur Stabilisierung und Schädigung von Polysiloxanfilmen wurde die Temperatur identifiziert. In der Praxis können an zu schützenden Bauwerken Temperaturen von bis zu 80 °C erreicht werden. Diese Temperaturen schädigen die Funktionalisierung jedoch nicht, sondern führen im Gegenteil sogar zu einer besseren Ausbildung und Funktionalisierung durch Polysiloxane [148, 330]. Bei den Experimenten zur thermischen Zersetzung der Polysiloxane zeigten sich erste Degenerationsreaktionen ab etwa 200 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung waren weitere Zersetzungsreaktionen in der DTA-TG-Auswertung sichtbar, die dann je nach verwendetem Polysiloxan bei 500 °C abgeschlossen waren. *Riccio et al.* konnten dieses thermische Zersetzungsverhalten an den von ihnen untersuchten Systemen bestätigen, zeigten dabei allerdings auch, dass während des thermischen Abbauprozesses immer noch eine, dann allerdings schwächer werdende, Funktionalisierung vorhanden war. Grundsätzlich spielt in der Praxis die thermische Zersetzung keine Rolle bei der Dauerhaftigkeit von Polysiloxanfilmen.

Dies sieht bei lösenden Angriffen auf die Polymerstruktur der Funktionalisierung jedoch anders aus. In Rahmen dieser Arbeit wurden dazu zwei wesentliche Angriffsreaktionen in Experimenten im Labormaßstab nachgestellt und charakterisiert, zum Einen der Angriff von Lösungsmitteln und zum Anderen der Säureangriff durch die Reaktion von gasförmigen Schadstoffen aus der Umgebung mit der Porenlösung im zu schützenden Bauteil.

Bei den Soxhlett-Extraktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln konnten keine Verluste der Funktionalisierung festgestellt werden. Alle untersuchten Proben zeigten nach der Behandlung mit Lösungsmitteln eine Verbesserung der Funktionalisierung und damit sogar eine Erhöhung der Dauerhaftigkeit des Oberflächenschutzsystems. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die noch nicht chemisch mit dem Substrat gebundenen Silanole und Polysiloxane mit dem Lösungsmittel weiter in das Porensystem befördert werden. Dies führt zu einer größeren Eindringtiefe, was die Dauerhaftigkeit deutlich erhöht. Da für einen funktionierenden Oberflächenschutz keine komplette Bedeckung des Substrates notwendig ist, kommt es durch das Lösungsmittel zu einer größeren Polymer-Verteilung und somit zu dem Schutz einer größeren Fläche.

Diese Verbesserung war bei den Untersuchungen zum Säureangriff auf das Polysiloxan nicht zu erkennen. Im Gegenteil zeigten sich bereits nach wenigen Tagen des Säureangriffs starke Degenerierungserscheinungen in Form von Auflösungen in der Morphologie der Polysiloxanfilme. Die Säure greift dabei den Alkylrest an, trennt Teile oder die komplette Kette und zerstört somit den hydrophoben Teil des Polysiloxans. Die Auflösung führte am Ende der Experimente zu einem kompletten Verlust der Funktionalisierung.

Eine weitere Versuchsserie dieser Arbeit beschäftigte sich mit einem oxidativen Angriff auf das Polysiloxan durch gelöstes Ozon in die Porenlösung eines zu schützenden Baustoffes. Ebenso wie der Säureangriff zerstört das gelöste Ozon den hydrophoben Alkylrest und führt zu einem Verlust der Funktionalisierung. Durch die Reaktion über freie Radikale kann das Ozon auch direkt die chemischen Kontaktstellen des Polysiloxans mit dem mineralischen Substrat angreifen. Dies führt zu einer schnelleren und kompletteren Zerstörung des Oberflächenschutzsystems.

Fehlende Studien zu den lösenden Angriffen in der Literatur machen eine Bewertung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse schwer. Die Tendenzen im Abbauverhalten der Polysiloxane bei oxidativen - und Säureangriffen sprechen allerdings dafür, dass diese den wesentlichen Parameter im Abbauverhalten der Oberflächenschutzsysteme darstellen.

5.3.4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene meist praxisrelevante Silane zur Hydrophobierung von mineralischen Grenzflächen systematisch charakterisiert. Durch vergleichende Untersuchungen wurde dabei das Anbindungs-, Filmbildungs- und Abbauverhalten näher in Augenschein genommen. Bei dem Vergleich der Ergebnisse wurde der Einfluss der Molekülstruktur und der gegebenen Randbedingungen bestimmt, um vor allem eine Verbesserung der Dauerhaftigkeit des hydrophoben Polysiloxanfilmes für die praktische Anwendung zu ermöglichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass der molekulare Aufbau der Silane einen wesentlichen Parameter im Anbindungs- und Filmbildungsprozess darstellt. Vor allem die Länge der Alkylkette mit ihrem entsprechenden sterischen Einfluss auf die Umgebung wurde als wesentliches Merkmal identifiziert. Die Art der funktionellen Gruppe spielt eine untergeordnete Rolle, wenn das Vorhandensein von reaktiven OH-Gruppen am Substrat gewährleistet ist. Die Kettenlänge beeinflusst während der Silanreaktionen die Fähigkeit der chemischen Anbindung an die Oberfläche, aber auch die Bildung von Polysiloxanfilmen. Beides sind wichtige Faktoren zur dauerhaften Funktionalisierung. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse aus den Versuchen zum Abbauverhalten, dass vor allem lösende Angriffe von Säuren oder ozonhaltiger Porenlösungen die Polysiloxanfilme zerstören, womit auch die hydrophoben Eigenschaften verloren gehen.

5.4 Analytik

Um die Untersuchungen des komplexen Systems aus verschiedenen mineralischen Substraten und unterschiedlichen Silanen zu ermöglichen, musste der instrumentellen Analytik in dieser Arbeit eine besondere Bedeutung beigemessen werden.

Bereits nach der Literatursichtung und den ersten Voruntersuchungen war klar, dass neue sehr spezifische Messmethoden, wie die Rasterkraftmikroskopie, systematisch in das Untersuchungsprogramm integriert werden mussten. Mit der Hilfe des AFM's können an Oberflächen ablaufende Veränderungen der Morphologie charakterisiert werden. Weiterhin ist es mit Hilfe des AFMs möglich, Messungen zügig in verschiedenen Reihenuntersuchungen durchzuführen und verschiedene externe Parameter gezielt zu verändern, um vergleichende Studien an Messserien durchzuführen. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, wie leistungsfähig diese moderne Hochleistungsanalytik ist. So war es möglich, die Unterschiede im Anbindungs- und Filmbildungsverhalten von Silanen, die sich nur geringfügig in ihrer Molekülstruktur unterscheiden, an unterschiedlichen Substraten aufzuzeigen. Somit konnte die Vielzahl an Untersuchungen zur Abbildung der Morphologie durchgeführt werden.

Gleichzeitig kam aber auch die Schwäche der Rasterkraftmikroskopie zum Tragen. Sie ist nicht in der Lage, chemische Informationen aus den Oberflächenreaktionen zu erhalten. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit die Infrarot-Spektroskopie eingesetzt. Mit ihrer Hilfe war es möglich, chemische Veränderungen während der Silanreaktion zu messen und Zwischen- sowie Endprodukte zu verifizieren. Allerdings hatte auch der analytische Ansatz der Infrarot-Spektroskopie Schwächen. Es ist mit ihm nicht möglich, die morphologischen Veränderungen während der Silanreaktionen abzubilden. Zudem musste zur Charakterisierung der ablaufenden chemischen Reaktionen bei der „Abgeschwächten Total Reflexion“ (ATR) -Infrarot-Spektroskopie ein Germaniumkristall als Träger und Reaktionsfläche verwendet werden. Nur mit Hilfe des Germaniumkristalls können charakteristische Reaktionspeaks im Wellenzahlenbereich zwischen 400 und 600 cm^{-1} nachgewiesen werden. Germanium stellt allerdings kein praxisrelevantes Substrat dar. Diese Erkenntnisse wurden innerhalb der Arbeit aufgegriffen und in neue adaptierte Messmethoden übertragen.

In einer ersten Neuerung wurde das Trägermaterial aus Germanium mit einem praxisrelevanten silikatischen Material bedampft. Damit konnten die positiven Eigenschaften der ATR-IR-Spektroskopie zur chemischen Charakterisierung der Silanreaktionen bei gleichzeitiger Interaktion mit einem praxisnahen Substrat als Träger weiterhin Verwendung finden. Diese adaptierte Methode kann auch zur Darstellung weiterer Substratmaterialien verwendet werden und stellt somit eine wesentliche Entwicklung der Analytik durch diese Arbeit dar. Um allerdings die Änderungen der Morphologie durch die Silanreaktionen in situ verfolgen zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals eine Neuentwicklung in der instrumentellen Analytik eingesetzt, nämlich die Raman-AFM-Kopplung. Die Ramanspektroskopie lässt sich dabei, ähnlich wie die Infrarot-Spektroskopie, zur chemischen Charakterisierung von Reaktionen einsetzen. Ein Rasterkraftmikroskop tastet gleichzeitig die Oberfläche ab und misst dabei die Veränderung in der Morphologie. Dieses Messverfahren ermöglicht somit das gleichzeitige Messen der Oberflächenaktivitäten und der dabei ablaufenden chemischen Reaktionen. Erste Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit zeigen reproduzierbare Ergebnisse, die sich durch andere Messverfahren verifizieren ließen.

6 Folgen für die Praxis

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der präventive Oberflächenschutz von zementgebundenen Werkstoffen mit Silanen eine sehr gute Möglichkeit darstellt, in der Praxis Schädigungen des Bauwerkes durch wasserlösliche Schadsubstanzen zu unterbinden, indem die kapillare Saugkraft des porösen Werkstoffes deutlich herabgesetzt wird. Um dabei einen dauerhaften Schutz zu gewährleisten, sind die gegebenen Randbedingungen und die in dieser Arbeit angesprochenen Einflussparameter zu beachten.

Grundsätzlich muss der Anwendungsbereich des Oberflächenschutzsystems in der Praxis Berücksichtigung finden, nämlich ob ein Neubau geschützt oder das Hydrophobierungsmittel bei einer Sanierung eingesetzt werden soll. Bei einem Einsatz im Neubaubereich gilt es neben den verwendeten Baustoffen auch die meist offenere Substratstruktur und den hohen pH-Wert zu beachten. Im Gegensatz dazu muss bei einer Sanierungsmaßnahme von einem niedrigeren pH-Wert und einer dichteren Materialstruktur auf Grund einer Karbonatisierung ausgegangen werden.

Ein dauerhafter Schutz ist vor allem durch ein tiefes Eindringen der Silane in den Werkstoff gegeben, sowie durch eine optimale chemische Anbindung an das jeweils vorhandene Substrat. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass bei hohen pH-Werten der Einfluss des Substrates auf die dauerhafte Anbindung und Wirkung der Silane vernachlässigt werden kann, nicht jedoch die Molekularstruktur der Silane. Silane mit kurzen Alkylketten wie das n-Propyltriethoxysilan zeigen schnellere Reaktionskinetiken, auch unabhängig vom pH-Wert. Diese eignen sich demnach besonders zum Einsatz bei Sanierungsmaßnahmen. Auf Grund ihrer Molekülstruktur können sie in ein dichteres Gefüge eindringen, sollten dann aber mit höheren Konzentrationen verwendet werden und eine längere Nachbehandlung bzw. Applikation erfahren. Dies ist notwendig, um ihre länger andauernde Kondensationsreaktion zur Ausbildung von chemischen Bindungen mit dem Substrat zu unterstützen. Diese Silane eignen sich auch für den Neubau. Sie können durch die größere Porosität von jungen zementgebundenen Werkstoffen tief in die zu schützenden Oberflächen eindringen. Optimiert wird ihr Einsatz durch eine Mischung

aus Silanen mit längeren Alkylketten wie dem iso-Octyltriethoxasilan. Diese dringen auf Grund ihrer Molekülgröße und schnellen Kondensationsreaktion nicht so tief in den Werkstoff ein, binden sich aber schnell chemisch an das Substrat und formen somit schnell ein sehr gutes Schutzsystem. Damit ist die Dauerhaftigkeit durch die Kombination von tiefem Eindringen und schneller Anbindungsreaktion durch die Silanmischung gegeben.

Die Dauerhaftigkeit von Hydrophobierungsmitteln in der Praxis ist jedoch nicht alleine von ihrer Reaktion mit dem Substrat und der Ausbildung eines Schutzfilms abhängig, sondern auch von möglichen Abbauprozessen auf Grund der Umgebungsbedingungen. Der Abbau des Hydrophobierungsschutzes durch den alkalischen Angriff aus dem zementgebundenen Werkstoff lässt sich nicht verhindern und führt über längere Sicht zu einem Verlust des Schutzes. Weitere meist gasförmige Schädigungsszenarien (O_3 , SO_x , NO_x ,...), wie sie zum Teil auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, können und müssen beim praktischen Einsatz berücksichtigt werden. Besonders bei Infrastrukturbauwerken lassen sich Schadgase aus dem Straßenverkehr und die Einwirkung von Sonnenlicht nicht verhindern. Die Abbauprozesse dieser Schadgase oder der Säuren, die sich daraus bilden, laufen den Silane auf unterschiedliche Weise ab. Je nach Schädigungsszenario kann für die Praxis ein Silan verwendet werden, dass durch eine molekulare Anpassung seines Alkylrestes oder von funktionellen Gruppen resistenter gegenüber solchen Abbauprozessen ist. Hier gelten vor allem Silane mit einem längeren Alkylrest als vorteilhaft, da ihre hydrophoben Molekülanteile größer sind als bei kurzkettigen Silanen und selbst einige chemische Angriffe von Schadstoffen überstehen, ohne ihre Funktion als Hydrophobierungsmittel zu verlieren.

Relativieren muss man die Anwendungshinweise der Silane für die Praxis dahingehend, dass alle ablaufenden Transport- und Reaktionsprozesse im Werkstoff ablaufen und in situ nicht erfasst bzw. überprüft werden können. Eine Kontrolle der Wirksamkeit ist neben der richtigen Applikation und Nachbehandlung zwingend notwendig. Diese sollte dabei im Rahmen eines Qualitätssicherungskonzeptes durchgeführt werden. Dabei können zerstörungsfreie und zerstörungssarme Messverfahren eingesetzt werden. Regelmäßige Kontrollen der Hydrophobierung

sind in diesem Qualitätssicherungskonzept über die Nutzungsdauer des zu schützenden Objektes sinnvoll einzuplanen, da sich der Funktionsverlust des Oberflächenschutzsystems nicht über einen längeren Zeitraum ankündigt, sondern spontan auftritt. Ein analytischer Nachweis der Funktionsfähigkeit einer Hydrophobierungsmaßnahme ist durch die Kontrolle der Polysiloxankonzentration z.B. mittels Infrarotspektroskopie möglich. Durch regelmäßige Kontrollen vor Ort im Rahmen einer Qualitätssicherung ließe sich so frühzeitig eine Konzentrationsabnahme feststellen, selbst wenn dadurch die Funktionsfähigkeit noch nicht beeinflusst wird. Eine frühzeitige Nachhydrophobierung zum dauerhaften Erhalt des Schutzsystems kann somit eingeplant werden und wirkt sich dann auch positiv auf Nachhaltigkeitsaspekte aus. Die Nachhaltigkeit einer Oberflächenschutzmaßnahme ist nur dann gegeben, wenn durch regelmäßige, aber kostengünstige Qualitätskontrollen rechtzeitig die Funktionsfähigkeit durch dann ebenfalls kostengünstige Sanierungsmaßnahmen erhalten werden kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Zementgebundene Werkstoffe wurden seit den 1970iger Jahren mit Hilfe von siliziumorganischen Verbindungen funktionalisiert. Dieser präventive Oberflächenschutz soll das Eindringen von schädlichen Lösungen verhindern, indem das kapillare Saugvermögen des porösen Baustoffes herabgesetzt wird. Aus den praktischen Erfahrungen der letzten Jahre zeigte sich allerdings, dass es immer wieder zu einem unvorhersehbaren Verlust des Oberflächenschutzes kam und Schädigungen des Bauwerkes auftraten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Anbindungs-, Filmbildungs-, sowie Abbauprozesse von praxisrelevanten Silanen auf systematisch angepassten mineralischen Grenzflächen analytisch charakterisiert.

Dabei konnte festgestellt werden, dass die Anbindung und die Filmbildung der Silane und Silanole bei hohen pH-Werten unabhängig von dem verwendeten mineralischen Substrat abliefen. Durch den hohen pH-Wert wurden an jedem der verwendeten Substrate reaktive OH-Gruppen an deren Oberfläche ausgebildet, die als Kopplungsstelle für die Funktionalisierung dienten. Die verwendeten Silane zeigten bei ihren Interaktionen mit der mineralischen Grenzfläche unterschiedliche Reaktionskinetiken. Abhängig von ihrem molekularen Aufbau, im speziellen der Länge ihres Alkylrestes, liefen die wesentlichen chemischen Reaktionen, die Hydrolyse und die Polykondensation, unterschiedlich schnell ab, führten am Ende jedoch immer zu einer optimalen Oberflächenfunktionalisierung des Substrates. Diesem Aspekt der Ergebnisse muss vor allem bei der praktischen Applikation eine besondere Beachtung geschenkt werden, um eine dauerhafte Funktionalisierung gewährleisten zu können.

Die hier betrachteten Schädigungsprozesse können durch gasförmige oder wässrige Stoffe ausgelöst werden. Die durch besondere äußere Einflussfaktoren (Luftverschmutzung, Abgase, ...) hervorgerufenen gasförmigen Stoffe (Ozon, NO_x,

SO_x, ...) müssen zunächst in einer ausreichend hohen Schädigungskonzentration die Oberflächenfunktionalisierung erreichen. In der Regel ist hier ihre Löslichkeit in der Porenlösung ausschlaggebend, wobei die Gase in Säuren umgewandelt werden können und die Polysiloxanfilme auf den Porennenseiten durch oxidative Angriffe zerstören können. Allerdings werden die Funktionalisierungen durch die hochalkalischen Porenlösung selbst auch angegriffen. Dieser Schädigungsprozess lässt sich nicht verhindern, jedoch durch eine gezielte Optimierung des Molekülaufbaus verlangsamen. Da die Abbauprozesse in der Praxis nicht verhindert werden können, ist eine Qualitätssicherung durch regelmäßige Überprüfung der Funktionsfähigkeit einer Schutzmaßnahme sinnvoll.

Da die in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen sowohl chemisch als auch auf den Substraten zur Charakterisierung der Topographie morphologisch untersucht wurden, kam eine Vielzahl von analytischen Messverfahren zum Einsatz. Besonders die gleichzeitige Betrachtung von chemischen Reaktionen und ihrem Einfluss auf die Oberflächenmorphologie verschiedener Substrate war ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit. Durch den Einsatz von oberflächensensitiven rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen an den verwendeten Substraten und die infrarotspektroskopischen Messungen der dabei ablaufenden chemischen Reaktionen mit Silanen konnten die Prozesse der Grenzflächenreaktionen charakterisiert werden. Neben diesen modernen Messverfahren wurden zusätzlich neue Messverfahren entwickelt und adaptiert. Besonders die besputterten Ge-Kristalle zur Ausbildung von praxisnahen Oberflächen für die IR-Spektroskopie stellen eine wichtige Entwicklung aus dieser Arbeit dar und können in ähnlichen Anwendungsbereichen ebenfalls eingesetzt werden.

7.2 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können als Basis für weitere Untersuchungen an oberflächenfunktionalisierenden Grenzflächenreaktionen dienen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass im nächsten Schritt eine Optimierung der Funktionalisierung durch Anpassungen der Silane erfolgen muss. Dabei sollen die hier aufgezeigten Einflussgrößen der Silane auf ihr Reaktionsverhalten, wie Alkylrest

und funktionelle Gruppe, auf das Alter und die Art des Substrates angepasst werden. Weiterhin sollten auf das Substrat, die Porenstruktur und die Porenlösung abgestimmte Silanmischungen untersucht werden, um eine bessere Anbindung an das Substrat und eine größere Eindringtiefe zu erhalten. Diese Untersuchungen sollten zum Ziel haben, die Dauerhaftigkeit einer Oberflächenschutzmaßnahme in der Praxis weiter zu erhöhen.

Der erfolgreiche Einsatz von modernen Analyseverfahren zeigt, dass es weitere Optimierungsmöglichkeiten zum besseren Verständnis der kombiniert ablaufenden chemischen Reaktionen gibt. Insbesondere zeigen gekoppelte Messverfahren wie Raman-AFM-Kopplung, dass es möglich ist, morphologische und chemische Veränderungen einer Grenzflächenreaktion zu charakterisieren. Diese moderne Analytik muss dann für die Qualitätssicherung in der Baupraxis adaptiert werden, um schnell, reproduzierbar und, wenn möglich, zerstörungsfrei die Oberflächenfunktionalisierung zu bewerten.

Neben den weiteren experimentellen Ansätzen und der Weiterentwicklung der Analyseverfahren können die Ergebnisse dieser Arbeit in Computermodelle einfließen. So ließe sich das Anbindungs- und Filmbildungsverhalten am Computer nachstellen und mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen. Dem gekoppelten Prozess von Transport und Reaktion kann so möglicherweise ein Modell zu Grunde gelegt werden. Dieses könnte eine schnelle Änderung bzw. Anpassung der Molekülstruktur ermöglichen und diese Moleküle zur Interaktion mit verschiedenen Substraten bringen. Dadurch können schneller als durch systematische Laboruntersuchungen optimierte Systeme entwickelt werden, die dann erst im Labormaßstab überprüft werden. Dieses „molecule modelling“ ergänzt die experimentelle Herangehensweise, optimiert Wechselwirkungsreaktionen und vereinfacht so ganze Versuchsmischungen. Gleichzeitig können solche Modellberechnungen möglicherweise auch im Lebenszyklusmanagement Verwendung finden. Durch weitere Erkenntnisse aus Qualitätssicherungsmaßnahmen zu Materialverhalten, Eindringtiefe, Molekülstruktur, etc. können Modelle entwickelt werden, die die äußeren Einfluss- und Schädigungsfaktoren an bestimmten Oberflächenfunktionalisierungen bemessen und damit die Dauerhaftigkeit über die Lebensdauer bewerten und abschätzen lassen.

Bei weiteren Entwicklungen sind aber auch die verschiedenen Einsatzbereiche von Grenzflächenreaktionen zu beachten, die sich nicht nur auf Oberflächenfunktionalisierungen, Silane und mineralische Grenzflächen beschränken dürfen.

8. Literatur

- [1] Abraham R.J., J.Fischer, P. Loftus, Introduction to NMR Spectroscopy, Wiley, New York (1988)
- [2] 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
- [3] Ahmed S.J., L.S. Dent Glasser, F.H.W. Taylor, Kristallstrukturen und Reaktionen von C₄AH₁₂ und der davon abgeleiteten basischen Salze, 5 Intern. Sympos. Chem. Cem., Tokyo (1968) Bd. 2, 118-126
- [4] Aida, M. Hayakawa, T., Mizukawa, K., Adhesion of composite to porcelain with various surface conditions. J. Prosthet. Dent. 1995, 73, 464-470
- [5] Albert K., E. Bayer, Characterization of bonded phases by solid-state NMR spectroscopy, Journal of Chromatography A, 544 (1991) 345-370
- [6] Aleksandrov, L.N., Edelman, F.L., Voskoboinikov, V.V., Formation of structure in polysilicon films, Thin solid films, 32 (1976) 241-245
- [7] Almanza-Workman A.M., S. Raghavan, S. Petrovic, B. Gogoi, P. Deymier, D.J. Monk, R. Roop, Characterization of highly hydrophobic coatings deposited onto pre-oxidized silicon from water dispersible organosilanes, Thin Solid Films, 423 (2003) 77-87
- [8] Altshuller A.P., Chemical reactions and transport of alkanes and their products in the troposphere, J. Atmos. Chem., 9 (1991) 19-61
- [9] Ans J.D., H. Eick, Das System CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O bei 20° C und das Erhärten der Tonerdezemente, ZKG Intern. 6 (1953) 197-210
- [10] Arkles B., J.R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Metha, Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution, Journal of Adhesion Science Technology, 6 (1992) 193-106
- [11] Arkles B., Silanes, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Volume 22, J. Wiley & Sons, New York (1997) 38-69
- [12] Arkles, B., Steinmetz, J.R., Zazyczny, J., Mehta, P. Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution, J. Adhesion Sci. Technol. 6 No. 1 (1992) 193-206
- [13] Asim M.E., Die Verarbeitung von Hochofenschlacken zu Zusatzstoffzementen, in : Zement-Kalk-Gips 45 (1992), H.10, S. 519-528
- [14] Aufrecht M., H.-W. Reinhardt, Investigations of the tightness of concrete for gas stations, in: Otto-Graf-Institut (Hrsg.), Otto-Graf-Journal, Vol. 5 (1994) 41-51
- [15] Bakker R.F.M., G. Roessink, Zum Einfluss der Carbonatisierung und der Feuchte auf die Bewehrung im Beton, in: Beton-Informationen 31 (1991) H. 3./4., 32-35
- [16] Baptiste A., A. Gibaud, J.F. Bardeau, X-ray, Micro-Raman, and Infrared Spectroscopy Structural Characterization of Self-Assembled Multilayer Silane Films with Variable Numbers of Stacked Layers, Langmuir, 18 (2002) 3916-3922
- [17] Barrat, A., Silberzan, P., Bourdieu, L., Chatenay, D., How Are the Wetting

- Properties of Silanated Surfaces Affected by Their Structure? An Atomic-Force Microscopy Study, *Europhys. Lett.* 20 (1992) 633-638
- [18] Bassett D.R., Hydrophobic coatings from emulsion polymers, *J. Coat. Technol.*, 73 (2001) 42
- [19] Becker E.D., *High Resolution NMR*, Academic Press, New York (1980)
- [20] Becker H.G.O., *Einführung in die Photochemie*, Thieme Verlag, 1983
- [21] Bensted J., Oilwell-Cements-Characterization by Infrared Spectroscopy, *II Cemento*, 84 (1987), 35-46
- [22] Berendsen G.E., L. de Galan, Role of the chain length of chemically bonded phases and the retention mechanism in reversed-phase liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 196 (1980) 21-37
- [23] Bergna H.E., *Colloid Chemistry of Silica*, in: H.E. Bergna, *The Colloid Chemistry of Silica*, *Advances in Chemistry Series 234*, American Chemical Society, 234 (1994) 1-48
- [24] Bierbaum, K., Grunze, M., Baski, A.A., Chi, L.F., Schrepp, W., Fuchs, H., Growth of Self-Assembled n-Alkyltrichlorosilane Films on Si(100) Investigated by Atomic Force Microscopy, *Langmuir* 11 (1995) 2143-2150
- [25] Bierbaum, K., Kinzler, M., Woell, Ch., Grunze, M., Haehner, G., Heid, S., Effenberger, F., A Near Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Film Properties of Self-Assembled Monolayers of Organosilanes on Oxidized Si(100), *Langmuir* 11 (1995) 512-518
- [26] Bilda S., D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, Die basenkatalysierte Kondensation von Organodimethylsilanol in Dioxan/Wasser, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 564 (1988) 155-160
- [27] Bilda S., D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, Die sauer katalysierte Kondensation von Organodimethylsilanol in Dioxan/Wasser, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 550 (1987) 186-194
- [28] Binnig G., C.F. Quate, C. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters*, 56 (1986) 930-933
- [29] Bishnoi, S., Scrivener, K.L., μic : A new platform of modelling the hydration of cement, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 266-274
- [30] Bjorksten J., L.L. Yeager, Vinyl Silane size for glass fabric, *Mod. Plast.*, 29 (1952) 124
- [31] Black, L., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K. R., Allen, G. C., Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 899-911
- [32] Black, L., Stumm, A., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K. R., Allen, G. C., X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium-substituted tobermorite, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 51-55
- [33] Black, L., Stumm, A., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K. R., Allen, G. C., X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and β -dicalcium silicate, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1561-1565
- [34] Blankenburg, H.J., Götze, J. Schulze, H. *Quarzrohstoffe*, 2. überarbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1994

-
- [35] Blodgett, K.B., Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface, *Journal of the American Chemical Society*, 57 (1935) 1007-1022
- [36] Bock H., Infrarotspektroskopie, in: *Analytiker-Taschenbuch Band 4*, Springer-Verlag, Berlin 1984
- [37] Bogue R.H., *The Chemistry of Portland Cement*, New York, Reinhold Publishing Corporation 1947
- [38] Boksanyi L., O. Liardon, E. Kovats, Chemically modified silicon dioxide surfaces Reaction of n-alkyldimethylsilanols and n-oxaalkyldimethylsilanols with the hydrated surface of silicon dioxide – the question of the limiting surface concentration, *Advances in Colloid and Interface Science*, 6 (1976) 95-137
- [39] Bonaccorsi E., S. Merlino, H.H.W. Taylor, The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1481-1488
- [40] Bonnell D.A., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: theory, technique and applications*, 2nd ed. Wiley-VCH, New York, 2000
- [41] Bosbach D., M. Enders, Microtopography of high-calcium fly ash particle surfaces, *Advances in Cement Research*, 10 (1998) 17-23
- [42] Boushevski B., A. Jurasek, J. Garaj, L. Nondek, I. Novak, D. Berek, The Effect of the Reaction Medium on the Coverage Density of C18 Chemically Bonded Phase, *Journal of Liquid Chromatography*, 10 (1987) 2325-2336
- [43] Bovey F.A., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York (1988)
- [44] 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
- [45] Breitmaier E., W. Voelter, *Cabron-13 NMR Spectroscopy*, VCH Publishers, New York (1987)
- [46] Brinker, C.J., Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100 (1988) 31-50
- [47] 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
- [48] Britt D.W., V. Hlady, An AFM study of the Effects of Silanization Temperatur, Hydration, and Annealing on the Nucleation and Aggregation of Condensed OTS Domains on Mica, *Journal of Colloid and Interface Science*, 178 (1996) 775-784
- [49] Buckley, L.J., Carter, M.A., Wilson, M.A., Scantlebury, J.D., Methods of obtaining pore solution from cement pastes and mortars for chloride analysis, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1544-1550
- [50] Butt, H-J., Cappella, B., Kappl, M., Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications, *Surface Science Reports* 59 (2005) 1-152
- [51] Cai, D., Zheng, L.L., Wan, Y., Hariharan, A.V., Chandra, M., Numerical and experimental study of polysilicon deposition on silicon tubes, *Journal of Crystal Growth* 250 (2003) 41-49
- [52] Camino, G., Lomakin, S.M., Lageard, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation Part 2. The degradation mechanisms, *Polymer* 43 (2002) 2011-

2015

- [53] Camino, G., Lomakin, S.M., Lazzari, M., Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects, *Polymer* 42 (2001) 2395-2402
- [54] Cao, C., Fadeev, A.Y., McCarthy, T.J., Reactions of Organosilanes with Silica Surfaces in Carbon Dioxide, *Langmuir* 2001, 17, 757-761
- [55] Cappella B., G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surface Science Reports*, 34 (1999) 1-104
- [56] Carraro C., O.W. Yauw, M.M. Sung, R. Maboudian, Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers, *Journal of Physical Chemistry*, 102 (1998) 4441-4445
- [57] Carraro, C., Yauw, O.W., Sung, M.M., Maboudian, R., Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4441-4445
- [58] Cassie A.B.D., Contact angles, *Discuss. Faraday Soc.* 3 (1948) 11-16
- [59] *Cement and Concrete Science & Technology, Vol.I, Part I*, Editor: S.N. Ghosh, New Delhi, ABI Books Private Limited 1991
- [60] Cha K.-H., D.-E. Kim, Investigation of the tribological behaviour of octadecyltrichlorosilane, *Wear*, 251 (2001) 1169
- [61] Chen, W., Brouwers, H.J.H., Mitigating the effects of system resolution on computer simulation of Portland cement hydration, *Cement and Concrete Composites* 30 (2008) 779-787
- [62] Cheng W., M. McCown, Effect of alkyl chain length on surface silanization of silica, *Journal of Chromatography A*, 318 (1985) 173-185
- [63] Churakov, S.V., Structural position of H₂O molecules and hydrogen bonding in anomalous 11 Å tobermorite, *American Mineralogist* 94 (2009) 156-165
- [64] Claudy P., J.M. Letoffe, C. Gaget, D. Morell, J. Serpinet, Long-chain alkyl grafts and mixed alkyl-alkane layers at the surface of macroporous silicas: Their gas chromatographic properties below and above the phase transition, *Journal of Chromatography A*, 329 (1985) 331-349
- [65] Clayden N.J., C.M. Dobson, G.W. Groves, C.J. Hayes, S.A. Rodger, Solid State NMR Studies of Cement Hydration, in: F.P. Glasser (ed.), *The Chemistry and Chemically-Related Properties of Cement*, British Ceramic Proceedings No. 35, The British Ceramic Society, Shelton, (1984) 55-64
- [66] Cong X.D., R.J. Kirkpatrick, Si-29 and O-17 NMR investigations of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates, *Advanced Cement Based Materials*, 3 (1996) 133-143
- [67] Cong X.D., R.J. Kirkpatrick, Si-29 MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, 3 (1996) 144-156
- [68] Constantinides, G., Ulm, F.-J., The nanogranular nature of C-S-H, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55 (2007) 64-90
- [69] Crampton, N., Bonass, W.A., Kirkham, J., Thomson, N.H., Studying silane mobility on hydrated mica using ambient AFM, *Ultramicroscopy* 106 (2006) 765-770
- [70] Cui Y., M. Wang, L. Chen, G. Qian, Synthesis and spectroscopic characterization of an alkoxy silane dye containing C. I. Disperse Red 1, *Dyes*

- and Pigments, 62 (2004) 43-47
- [71] De Graeve, I., Tourwé, E., Biesemans, M., Willem, R., Terryn, H., Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium, *Progress in Organic Coatings* 63 (2008) 38-42
- [72] de Vries H., R.B. Polder, Hydrophobic Treatment of Concrete, *Int. Z. Bauinstandsetzen*, 2 (1996) 145-160
- [73] de Vries J., R.B. Polder, Hydrophobic Treatment of concrete, in: *Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef, editors, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 30/1-30/15 (1995)
- [74] de Witte E., H. de Clerq, R. de Bruyn, A. Pien, Systematic testing of water repellent agents, in F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef, *Surface Treatments of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft University of Technology, The Netherlands, (1995) 5-1 – 5-10
- [75] Delattre, L., Babonneau, 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.*, 346 (1994) 365-370
- [76] Demanet C.M., Atomic-Force-Microscopy Determination of the topography of fly-ash particles, *Applied Surface Science*, 89 (1995) 97-101
- [77] Demjen Z., B. Pukanszky, E. Földes, J. Nagy, Interaction of Silane Coupling Agents with CaCO₃, *Journal of Colloid and Interface Science*, 190 (1997) 427-236
- [78] Deng C-S., C. Breen, J. Yarwood, S. Habesch, J. Phipps, B. Craster, G. Maitland, Ageing of oilfield cement at high humidity: a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation, *Journal of Material Chemistry*, 12 (2002) 3105-3112
- [79] *Deutscher Zement 1852-1952*, Hrsg. Verein Deutscher Portland- und Hüttenzementwerke e.V., Düsseldorf (1952)
- [80] Diamond S., The microstructures of Cement Paste in Concrete, in: *Proc. 8th Int. Symp. on the Chemistry of Cement*, Stockholm, 1986, 1, S.122-147
- [81] Dobson C.M., D.G.C. Goberdhan, J.D.F. Ramsay, S.A. Rodger, ²⁹Si MAS NMR study of the hydration of tricalcium silicate of finely divided silica, *Journal of Materials Science*, 23 (1988) 4108-4114
- [82] Dollimore D., J.D. Gupta, S. Lerdkanchanaporn, S. Nippani, A thermal analysis study of recycled Portland cement concrete (RPCC) aggregates, *Thermochimica Acta*, 357-358 (2000) 31-40
- [83] Duda W.H., *Cement-Data-Book, Band 1 – Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie*, Wiesbaden, Berlin, Bauverlag 1985
- [84] Dullien F.A.L., *Porous media – fluid transport and pore structures*, Academic Press, San Diego (1979)
- [85] Durig J.R., C. Pan, G.A. Gurigis, Spectra and structure of silicon containing compounds. XXXII. Raman and infrared spectra, conformational stability, vibrational assignment and ab initio calculations of n-propylsilane-d₀ and Si-d₃, *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 979-1002
- [86] Durig J.R., C. Pan, P. Klæboe, V. Aleksa, G.A. Guirgis, Spectra and structure of silicon containing compounds. XXXIX. Raman and infrared spectra,

- conformational stability, vibrational assignment and ab initio calculation of n-propyltrifluorosilane, *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 2151-2173
- [87] Dyer T.D., R.K. Dhir, Hydration reactions of cement combinations containing vitrified incinerator fly ash, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 849-856
- [88] Dykerhoff K., Untersuchungen an Zementrohnmischungen mit sehr hohem Silikatmodul, Dissertation, TU Clausthal (1957), *Techn. Mitt. Krupp* 16 (1958) No. 1, S. 1-21, *ZKG Intern.* 11 (1958) No. 5, S. 196-211
- [89] Eckart, A., Ludwig, H.-M., Stark, J., Zur Hydratation der vier Hauptklinkerphasen des Portlandzements, in *ZKG-INTERNATIONAL* 48 (1995) Nr. 8, 443-452
- [90] Eckler H.-O., W. Bergholz, Erhöhung der Nutzungsdauer von Stahlbeton durch Carbonatisierungsinhibitoren, *Forschungsberichte, Institut für Baustoffe, Weimar* 1991
- [91] El Jazairi B., The Semi-Isothermal Thermogravimetric Technique and the Determination of the Degree of Conversion of High Alumina Cement Concrete, *Thermochimica Acta*, 21 (1977) 381-389
- [92] Emmanuelson A., A.R. Landa-Cánovas, S. Hansen, A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part II: Characteristics of the calcium silicates, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1623-1630
- [93] Emmanuelson A., S. Hansen, E. Viggh, A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units Part I: Composition and hydration of the clinker, *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 1613-1621
- [94] Endell J., J. Müller, Das Sintern von Zementrohnmehlen auf Schlackenbasis, *Ber. Dt. Keram. Ges.* 41 (1964) No. 9, S.565-569
- [95] Fadeev A.Y., T. McCarthy, Self-Assembly is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes and surfaces: monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon, *Langmuir*, 16 (2000) 7268-7274
- [96] Fadeev A.Y., T. McCarthy, Trialkylsilane monolayers covalently attached to silicon surfaces: wettability studies indicating that molecular topography contributes to contact angle hysteresis, *Langmuir*, 15 (1999) 3759-3766
- [97] Fadeev A.Y., V.A. Eroshenko, Study of Penetration of Water into Hydrophobized Porous Silicas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187 (1997) 275-282
- [98] Fehlhaber T., Zum Eindringverhalten von Flüssigkeiten und Gasen in ungerissenen Beton, in: *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.), Heft 445, Beuth Verlag, Berlin*, (1994) 7-84
- [99] Fletcher P., P. Coveney, Prediction of Thickening Times of Oil Field Cement Using Artificial Neural Networks and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Advanced Cement Based Materials*, 2 (1995) 21-29
- [100] Fliedner Chr, Silane als Hydrophobierungsmittel für Beton (Teil 1), *Bautenschutz + Bausanierung*, 3 (1994) 40-42
- [101] Fliedner Chr., Silane als Hydrophobierungsmittel für Beton (Teil 2), *Bautenschutz + Bausanierung*, 4 (1994) 52-54
- [102] Foisner J., A. Glaser, J. Kattner, H. Hoffmann, G. Friedbacher, Atomic Force Microscopy Investigation of the Growth of Different Alkylsiloxane Monolayers

- from Highly Concentrated Solutions, *Langmuir*, 19, (2003) 3741-3746
- [103] Franke L., F. Pinsler, M. Oly, Analyse von Hydrophobierungen mittels FT-IR-Spektroskopie-Mikroskopie, *Int. Z. Bauinstandsetzen*, 3 (1997) 151-167
- [104] Franquet, A., Le Pen, C., Terryn, H., Vereecken, J., Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1245-1255
- [105] Frey R., H.W. Reinhardt, Untersuchung der Dichtheit von Vakuumbeton gegenüber wassergefährdenden Flüssigkeiten, in: *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.), Heft 445*, Beuth Verlag, Berlin, (1994) 111-140
- [106] Fringeli U.P., ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications, in: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, J.C. Lindon, G.E. Tranter, J.C. Holmes (Eds.), Academic Press, San Diego (1999) 58-75
- [107] Fringeli U.P., D. Baurecht, T. Bürgi, M. Siam, G. Reiter, M. Schwarzott, P. Brüesch, ATR Spectroscopy of Thin Films, in: *Handbook of Thin Films Materials*, H.S. Nalwa (Ed.), Academic Press, New York (2002) 191-229
- [108] Fringeli U.P., in: *Internal Reflection Spectroscopy Theory and Application*, F.M. Mirabella (Ed.): Marcel Dekker: New York (1992) 255-324
- [109] Fringeli U.P., J. Goette, G. Reiter, M. Siam, D. Baurecht, Structural Investigations of Oriented Membrane Assemblies by FTIR-ATR Spectroscopy, in: *Fourier Transform Spectroscopy, 11th International Conference*, J.A. de Haseth (Ed.) AIP Conference Proceedings 430, American Institute of Physics, Woodbury, NY, (1998) 729-747
- [110] Futamata M., X. Gai, H. Itoh, Improvement of water-repellency homogeneity by compound fluoride-carbon sprayed coating and silane treatment, *Vacuum*, 73 (2004) 519-525
- [111] Gao L., T. McCarthy, A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$), *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 9052-9053
- [112] Garbev, K., Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydrat (C-S-H-Phasen), Dissertation, Heidelberg, 2004
- [113] Garcia R., R. Perez, Dynamic atomic force microscopy methods, *Surface Science Reports*, 47 (2002) 197-301
- [114] Garrault S., E. Finot, E. Lesniewski, A. Nonat, Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration, *Materials and Structures*, 38 (2005) 435-442
- [115] Gauffinet S., E. Finot, E. Lesniewska, S. Collin, A. Nonat, AFM and SEM studies of C-S-H growth on C3S surface during early hydration, *Proceedings of the 20th international conference on cement microscopy*, Guadalajara, Mexico (1996) 337-356
- [116] Gauffinet S., E. Finot, E. Lesniewski, A. Nonat, Direct observation of the growth of calcium silicate hydrate on alite and silica surface by atomic force microscopy, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science*, 327 (1998) 231-236
- [117] Gerdes A., Assessment of Water Repellent Treatment by the Application of FT-IR-Spektroskopie, in: F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef (eds.), *Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft University, (1995) 12-1 – 12-9

- [118] Gerdes A., F.H. Wittmann, Charakterisierung einer hydrophobierenden Maßnahme durch Anwendung der FT-IR-Spektroskopie, *Int. Z. Bauinstandsetzen*, 1 (1995) 135-152
- [119] Ghosh S., S.K. Handoo, Infrared and Raman Spectral Studies in Cement and Concrete, *Cement and Concrete Research*, 10 (1980) 771-782
- [120] Gilpin R.K., M.E. Gangoda, Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Alkyl Ligands Immobilized on Reversed-Phase Liquid Chromatographic Surfaces, *Analytical Chemistry*, 56 (1984) 1470-1473
- [121] Gislason R.S., Water Repellents: Protection of facades of concrete in a wet climate, *Int. Z. Bauinstandsetzen*, 5 (1999) 251-272
- [122] Giudici I., A. Gerdes, F.H. Wittmann, Einfluss einer Hydrophobierung auf das Eindringverhalten von Chloridlösungen in Beton, in: 4. Internationales Kolloquium *Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen*, 17.-19. Dezember 1996, Technische Akademie Esslingen, F.H. Wittmann und A. Gerdes (Hrsg.), Esslingen
- [123] Glasser F.P., The chemistry and chemically-related properties of cement, *British Ceramic Proceedings No. 35*, British Ceramic Society, Shelton, Stoke-on-Trent (1987)
- [124] Glowacky J., S. Heißler, H. Leiste, T. Koker, W. Faubel, A. Gerdes, Investigation of the formation of ultrathin siloxane films on functionalized Germanium crystals by FTIR-ATR spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, (2007) submitted
- [125] Grandet J., J. Ollivier, New methods for the study of cement aggregate interfaces, in: *Pros. 7th Int. Congr. on the Chemistry of Cement*, Paris, 1980, 3, VII-85-VII-89
- [126] Grassie, N., MacFarlane, Thermal degradation of Polysiloxanes, *J., Eur. Polym. J.* 1978, 14, 875-884
- [127] Gremlich H.-U., B. Yan, *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*, Marcel Dekker, Inc., Basel (2000)
- [128] Grobe J., ConChem, Int. Exhibition and Conference, *Proceedings*, Verlag für chemische Industrie, H.P. Ziolkowsky GmbH, (1994) 433
- [129] Grobe J., K. Stoppek-Langner, W. Müller-Warmuth, S. Thomas, A. Benninghoven, B. Hagenhoff, *Grundlagenforschung im Dienst des Bautenschutz*, *Nachrichten aus Chemie und Technik*, 41 (1993) 1233-1240
- [130] Grobe J., M. Boos, R. Fabis, K. Stoppek-Langner, Trocknungsverhalten hydrophobierter Baustoffe und Penetrationseigenschaften siliciumorganischer Steinschutzmittel, in: H. Sneath (Hrsg.), *Jahresberichte Steinerfall – Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, (1994) 103-112
- [131] Grobe J., Organosiliciumverbindungen für den Bautenschutz – Makroskopische Effekte und molekulare Grundlagen, in A. Gerdes (Hrsg.) *Hydrophobieren – Grundlagen und Anwendungen*, WTA-Schriftenreihe Heft 10, Aedificatio-Verlag, Freiburg i.Br., (1996) 1-24
- [132] Guirgis G.A., Y.E. Nashed, J. Tao, D.L. Powell, A. Gruodis, V. Aleksa, C.J. Nielsen, P. Klæboe, J.R. Durig, Spectra and structures of silicon containing compounds. XXXI. Raman and infrared spectra, conformational stability, ab initio calculations, and vibrational assignment of ethyl bromosilane and ethyl bromosilane-Si-d₂, *Journal of Molecular Structure*, 641 (2002) 125-146

- [133] Gun, J., Sagiv, J., On the formation and structure of self-assembling monolayers : III. Time of formation, solvent retention, and release, *J. Colloid Interface Sci.* 112 (1986) 457-472
- [134] Günzler H., H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie, Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- [135] Haegermann G., *Vom Caementum zum Zement, Teil A*, Hrsg. Dykerhoff Zementwerk AG, Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1964
- [136] Hair M.L., *Infrared Spectroscopy in Surface Science*, Marcel Decker Inc., New York (1967)
- [137] Hair, M.L., Tripp, C.P., Alkylchlorosilane reactions at the silica surface, *Colloid surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 105 (1995) 95-103
- [138] Hall C., D.C. Cullen, Scanning force microscopy of gypsum dissolution and crystal growth, *Aiche Journal*, 42 (1996) 232-238
- [139] Hall C., Scanning probe microscopy: sulphate minerals in scales and cement, in *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, (1995) San Antonio
- [140] Hamid S.A., The crystal-structure of the 11-A natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_{307.5}(\text{OH})_{1.5}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, 154 (1981) 189-198
- [141] Heitz E., W. Sand, H.-C. Flemming, *Microbially Influenced Corrosion of Materials – Scientific and Technological Aspects*, Springer-Verlag, Heidelberg (1996)
- [142] Hemminger W.F., H.K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin (1989)
- [143] Henning O., A. Köhl, A. Ölschläger, O. Philipp, *Technologie der Bindebaustoffe*, Bd. 1 - Eigenschaften, Rohstoffe, Anwendung -, Berlin, Verlag für Bauwesen 1989, 2. bearb. Aufl.
- [144] Henning O., D. Knöfel, *Baustoffchemie – eine Einführung für Bauingenieure und Architekten*, Verlag für Bauwesen, Berlin, und Bauverlag, Wiesbaden (1997)
- [145] Hewlett P.C., *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th edition 1998, London
- [146] Hinrichs W., *Untersuchung zur Hydratation von Schlackeportlandzementen*, TU Clausthal, Dissertation 1987
- [147] Hoffmann C., T. Armbruster, Clinotobermorite, $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2$ center dot determination of the substructure, *Zeitschrift für Kristallographie*, 212 (1997) 864-873
- [148] Honkanen, M., Hoikkanen, M., Vippola, M., Vuorinen, J., Lepistö, T., Jussila, P., Ali-Löytty, H., Lampimäki, M., Valden, M., Characterization of silane layers on modified stainless steel surfaces and related stainless steel-plastic hybrids, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9335-9346
- [149] Hooshmand, T., van Noort, R. Keshvad, A., Bond durability of the resin-bonded and silane treated ceramic surface, *Dental Materials* 18 (2002) 179-188
- [150] Hozumi A., O. Takai, Preparation of ultra water-repellent thin films by plasma-enhanced CVD, *Thin Solid Films*, 303 (1997) 222-225
- [151] Hughes T.L., C.M. Methven, T.G.J. Jones, S.E. Pelham, P. Franklin, The Use of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Characterise Cement Powders, Cement Hydration and the Role of Additives, in *Recent Advances in Oilfield Chemistry*, P.H. Ogden (Ed.), Cambridge (1994)

- [152] Huttenloch P., K.-E. Roehl, C. Czurda, Sorption of Nonpolar Aromatic Contaminants by Chlorosilane Surface Modified Natural Minerals, *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 4260-4264
- [153] Ignatyev I.S., M. Montejo, F. Partal Urena, T. Sundius, J.J. Lopez Gonzalez, Vibrational spectra and structure of methoxysilanes and products of their hydrolysis, *Vibrational Spectroscopy*, 40 (2006) 1-9
- [154] Iijima, M., Takenouchi, S., Lengoro, I.W., Kamiya, H., Effect of additive ratio of mixed silane alkoxides on reactivity with TiO₂ nanoparticles surface and their stability in organic solvents, *Advanced Powder Technology* 22 (2011) 663-668
- [155] Iimura K., Y. Nakajima, T. Kato, A study on structures and formation mechanisms of self-assembled monolayers of n-alkyltrichlorosilanes using infrared spectroscopy and atomic force microscopy, *Thin Solid Films*, 279 (2000) 230-239
- [156] Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York (1979)
- [157] 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
- [158] Jain, S.C., Tanwar, V.K., Dixit, V., Verma, S.P., Samanta, S.B., Surface order and structure studies of polymer-solid interface, *Applied Surface Science* 182 (2001) 350-356
- [159] Jallad K.N., M. Santhanam, M.D. Cohen, D. Ben-Amotz, Chemical mapping of thaumasite formed in sulphate-attacked cement mortar using near-infrared Raman imaging microscopy, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 953-958
- [160] Jarvie A.W.P., in: *Organometallic compounds in the environment – Principles and reactions*, N. Craig (ed.), Longman, (1986) 229-253
- [161] Jeong H.-J., D.-K. Kim, S.-B. Lee, S.-H. Kwon, K. Kadono, Preparation of Water-Repellent Glass by Sol-Gel Process Using Perfluoroalkylsilane and Tetraethoxysilane, *J. Colloid Interf. Sci.*, 235 (2001) 130-134
- [162] Jia W., Mechanism of orientation of Ca(OH)₂ crystals in interface layers between paste and aggregate in systems containing silica fume, in: *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, 114 (1988), S. 127-132
- [163] Johnson, S.E., Deiters, J.A., Day, R., Holmes, R.R., Pentacoordinated molecules, 76 Novel hydrolysis pathways of dimethylsilyldifluorosilane via a anionic five-coordinated silicate and a hydrogen-bonded bisilicate. Model intermediates in the sol-gel process. *Journal of American Chemical Society*, 11 (1989) 3250-3261
- [164] Johnston M.D., *Basic Principles of Modern NMR*, VCH Publishers, New York (1991)
- [165] Jones F.E., Hydration of calcium aluminate and ferrite, 4. *Sympo. Chem. Cem. Washington* (1960) Bd. 1, 204-242
- [166] Jones F.E., M.H. Roberts, The system CaO-Al₂O₃-H₂O at 25° C, *Building Research States* 1 (1962) 62
- [167] Jong J.G.M., H.N. de Stein, J.M. Stevels, Hydration of tricalciumsilicate, *Journal of Applied Chemistry*, 17 (1967) No. 9, 246-250
- [168] Jost K.-H., B. Ziemer, Relations, between the crystal structures of calcium

- silicates and their reactivity against water, *Cement and Concrete Research* 14 (1984) No.2, 177-184
- [169] Kaas R.L., J.L. Kardos, The Interaction of Alkoxy Silane Coupling Agents with Silica Surfaces, *Polymer Engineering and Science*, 11 (1971) 11-18
- [170] Kazmierski, K., Chojnowski, J., McVie, J., The acid-catalyzed condensation of methyl substituted model oligosiloxanes bearing silanol and ethoxysilane functions, *Europ. Polym. J.*, 30 (1994) 515-527
- [171] Keefer, K.D., Schaefer, D.W., Growth of Fractally Rough Colloids, *Physical Review Letters*, 56 Nr. 22 (1986) 2376-2379
- [172] 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
- [173] Kellum, G.E., Smith, R.C., Determination of water, silanol and strained siloxane on silica surfaces, *Anal. Chem.* 39 (1967) 341-345
- [174] Kettenacker L., Über die Feuchtigkeit von Mauern, *Gesundheitsingenieur*, 53 (1930) 721-728
- [175] Kim J.-D., H. Sugimura, O. Takai, Water-repellency of a-C:H films deposited by rf plasma-enhanced CVD, *Vacuum*, 66 (2002) 379-383
- [176] Kinkel J.N., K.K. Unger, Role of solvent and base in the silanization reaction of silicas for reversed-phase high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 316 (1984) 193-200
- [177] Kirkpatrick R.J., J.L. Yarger, P.L. McMillan, P. Yu, X. Cong, Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite and Jennite, *Advanced Cement Based Material* 5 (1997) 93-99
- [178] Kiselev A.V., A.Y. Korolev, R.S. Petrova, K.D. Shcherbakova, *Colloid Journal*, 22 (1960) 671
- [179] Klaeboe P., G.A. Guirgis, W.A. Witkowski, A. Horn, C.J. Nielsen, Vibrational spectroscopy studies, conformations and quantum chemical calculations of 3,3,3-trifluoropropylsilane and 3,3,3-trifluoropropylsilane-d₃, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37 (2006) 29-51
- [180] Klasen L., Zementüberzug von Eisen zum Schutz gegen Rostbildung, in: *Tonindustrie-Zeitung* 3 (1879) H. 20/9 355-356
- [181] Klopfer H., *Wassertransport durch Diffusion in Feststoffen*, Bauverlag, Wiesbaden (1974)
- [182] Knoblauch H., U. Schneider, *Bauchemie*, Düsseldorf: Werner Verlag GmbH 1995, 4. Aufl.
- [183] Kohlheim, I., Lange, D., Kelling, H., Zur Reaktion von Silanolen mit Alkohol, *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* Vol.338-1 (1996) 660-662
- [184] Kowalczyk, D., Slomkowski, S., Chehimi, M.M., Delamar, M., Adsorption of aminopropyltriethoxy silane on quartz: an XPS and contact angle measurements study, *Int. J. Adhesion and Adhesives* 16 (1996) 227-232
- [185] Kowalewska, A., Lickiss, P.D., Lucas, R., Stanczyk, W.A., Reactions of the Si-H bonds in tetrakis(dimethylsilyl)methane and silane, *Journal of Organometallic Chemistry* 597 (2000) 111-115
- [186] Krenkler K., *Chemie des Bauwesens, Teil I: Anorganische Werkstoffe*, Springer

- Verlag, Berlin (1980)
- [187] Kühl H., Zement-Chemie, Bd. 3 – Die Erhärtung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel, 3. überarb. und erw. Aufl., Berlin, Verlag Technik 1961
- [188] Kulinich S.A., M. Farzaneh, Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers
- [189] Kumar, N., Maldarelli, C., Steiner, C., Couzis, A., Formation of Nanometer Domains of One Chemical Functionality in a Continuous Matrix of a Second Chemical Functionality by Sequential Adsorption of Silane Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* 17 (2001) 7789-7797
- [190] Kuzel H.J., Ettringitbildung in Zementstein durch Reaktionen mit CO₂, in: W. Lukas, W. Kusterle, Betoninstandsetzung 1994, Berichtsband der 3. Fachtagung über Betoninstandsetzung, Innsbruck (1994) 41-49
- [191] Lampe F.v., Über die Abhängigkeit der hydraulischen Aktivität von Kalziumsilikaten von Eigenschaften ihres Kristallgitters, *Baustoffindustrie* 32 (1989) Nr. 3, 71-75
- [192] Lampe, F. von, Über die Abhängigkeit der hydraulischen Aktivität von Kalziumsilikaten von Eigenschaften ihres Kristallgitters, in *Baustoffindustrie* 32 (1989) Nr. 3, 71-75
- [193] Lamprecht H.-O., *Opus Caementitium, Bautechnik der Römer*, Beton-Verl., Düsseldorf 1990
- [194] Larbi J.A., J.M.J.M. Bijen, Orientation of calcium hydroxide at the Portland cement paste – Aggregate interface in mortars in the presence of silica fume: a contribution, *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 461-470
- [195] Latscha H.P., G. Schilling, H.A. Klein, *Chemie-Datensammlung*, Springer-Verlag, Berlin, (1998) 252-253
- [196] Le Pen, C., Vuillemin, B., Van Gils, S., Terryn, H., Oltra, R., In-situ characterisation of organosilan film formation on aluminium alloys by electrochemical quartz crystal microbalance and in-situ ellipsometry, *Thin Solid Films* 483 (2005) 66-73
- [197] Lee, C.H., Park, S.H., Chung, W., Kim, J.Y., Kim, S.H., Preparation and characterization of surface modified silica nanoparticles with organo-silane compounds, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 384 (2011) 318-322
- [198] Lewis C.W., The pyrolysis of dimethylpolysiloxane, *J. Polym. Sci.* 1959, 37, 425-429
- [199] Lewis, R.N., Methylphenylpolysiloxanes, *J. Am. Chem. Soc.* 1948, 70, 1115-1117
- [200] Leyden D.E., J.B. Atwater, Hydrolysis and condensation of alkoxysilanes investigated by internal reflection FTIR spectroscopy, *Journal of Adhesion Science Technology*, 5 (1991) 815-829
- [201] Li Y.-S., P.B. Wright, R. Puritt, T. Tran, Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating, *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 2759-2766
- [202] Li Y.-S., T. Tran, Y. Xu, N.E. Vecchio, Spectroscopic studies of trimethoxypropylsilane and bis(trimethoxysilyl)ethane sol-gel coatings on

- aluminum and copper, *Spectrochimica Acta Part A*, 65 (2006) 779-786
- [203] Lieberzeit, P.A., Greibl, W., Stathopoulos, H., Dickert, F.L., Fischerauer, G., Bulst, W.-E., Covalently anchored supramolecular monolayers on quartz surfaces for use in SAW sensors, *Sensors and Actuators B* 113 (2006) 677-683
- [204] Lippmaa E., M. Mägi, M. Tarmak, W. Wieker, A.R. Grimmer, A High Resolution ²⁹Si NMR Study of the Hydration of Tricalciumsilicate, *Cement and Concrete Research*, 12 (1982) 597-602
- [205] Little L.H., *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London, (1966)
- [206] Locher Chr.H., *Zum Einfluss verschiedener Zuzahlstoffe auf das Gefüge von erhärtetem Zementstein in Mörtel und Betonen*, RWTH Aachen, Dissertation 1988
- [207] Locher F.W., W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung, in: *Zement-Kalk-Gips* 29 (1976) Nr.10, S. 435-442
- [208] Locher F.W., W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement Teil 2: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes, in: *Zement-Kalk-Gips* 33 (1980) Nr. 6, S. 271-277
- [209] Locher F.W., W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement Teil 3: Einfluss der Klinkerherstellung, in: *Zement-Kalk-Gips* 35 (1982) Nr. 12, S. 669-676
- [210] Locher F.W., W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement Teil 4: Einfluss der Lösungszusammensetzung, in: *Zement-Kalk-Gips* 36 (1983) Nr. 4, S. 224-231
- [211] Locher F.W., W. Richartz, S. Sprung, Erstarren von Zement, Teil 1: Reaktion und Gefügeentwicklung, *ZKG Intern.* 29 (1976) 435-442
- [212] Lochmüller C.H., M.L. Hunnicutt, Solvent-induced conformational changes on chemically modified silica surfaces, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4318-4322
- [213] Lothenbach, B., Winnefeld, F., Alder, C., Wieland, E., Lunk, P., Effect of temperatur on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 483-491
- [214] Lunk P., F.H. Wittmann, Beeinflussung des Feuchtigkeits- und Ionentransports im Beton durch oberflächentechnologische Maßnahmen, in: *Schweizerischer Ingenieur und Architektenverein (Hrsg.), SIA Dokumentation D 099, Erhaltung von Brücken – Aktuelle Forschungsergebnisse*, (1993) 27-35
- [215] Lunk, P. Kapillares Eindringen von Wasser und Salzlösungen in Beton, *Building Materials Report No. 8*, Aedificatio Verlag, Freiburg i.Br. und IRB Verlag, Stuttgart, 1997 5-22
- [216] Maoz, R., Sagiv, J., On the formation and structure of self-assembling monolayers. I. A comparative atr-wettability study of Langmuir—Blodgett and adsorbed films on flat substrates and glass microbeads, *J. Colloid Interface Sci.* 100 (1984) 465-496
- [217] Mayer H., *Siliconharze – Chemismus und Eigenschaften*, in: W. Schultze, *Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme für Fassagen, Kontakt und Studium Band 522*, expert-Verlag, Renningen (1996) 63-80
- [218] McGovern, M.E., Kallury, K.M.R. Thompson, M. Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane, *Langmuir* 10 (1994) 3607-3614
- [219] Megaw H.D., C.H. Kelsey, Crystal structure of tobermorite, *Nature*, 177(4504) (1956) 390-391

-
- [220] Merlino S., E. Bonaccorsi, T. Armbruster, The real structure of tobermorite 11 angström: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications, *European Journal of Mineralogy*, 13 (2001) 577-590
- [221] Merlino S., E. Bonaccorsi, T. Armbruster, Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character, *American Mineralogist*, 84 (1999) 1613-1621
- [222] Meyer E., H.J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*, Springer Verlag, Berlin 2003
- [223] Meyrahn H., *Bildungswege und Analytik des Peroxyacetylnitrates (PAN) in der Atmosphäre*, Dissertation, Universität Mainz, 1984
- [224] Mitchell L.D., M. Prica, J.D. Birchall, Aspects of Portland cement hydration studies using atomic force microscopy, *Journal of Material Science*, 31 (1996) 4207-4212
- [225] Miwa M., A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces, *Langmuir*, 16 (2000) 5754-5760
- [226] Monteiro P.J.M., *Microstructure of concrete and its influence on the mechanical properties*, University of California at Berkeley, Ph.D.Thesis 1985
- [227] Monticelli, F., Toledano, M., Osorio, R., Ferrari, M., Effect of temperature on the silane coupling agents when bonding core resin to quartz fiber posts, *Dental Materials* 22 (2006) 1024-1028
- [228] Moranville-Regourd M., A.I. Boikova, Chemistry, structure, properties and quality of clinker, in: *Congress Report 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi 1992, Vol. 1, S. 3-45
- [229] Morel D., K. Tabar, J. Serpinet, P. Claudy, J.M. Letoffe, Influence of the chain length on the physical state of silica surface covered by alkyl dimethyl siloxy layers, *Journal of Chromatography A*, 395 (1987) 73-84
- [230] Mueller, R. Kammler, H.K., Wegner, K., Pratsinis, S.E., OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis, *Langmuir* 19 (2003) 160-165
- [231] Müller T., A. Gerdes, F.H. Wittmann, Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung, in: F.H. Wittmann (Hrsg.) *Werkstoffwissenschaften und Bauinstandsetzen*, expert-Verlag, Ehningen, (1993) 476-493
- [232] Mußgnug G., Einsatz von Hochofenschlacke in der Zementindustrie, *Stahl und Eisen* 71 (1951), No. 6, S. 294-297
- [233] Nakajima A., K. Hashimoto, T. Watanabe, Recent Studies on Super-Hydrophobic Film, *Monatshefte für Chemie*, 132 (2001) 31-41
- [234] Nakajima, M., Kimura, K., Shono, T., Liquid chromatography of alkali and alkaline earth metal salts on poly(benzo-15-crown-5)- and bis(benzo-15-crown-5)-modified silicas, *Anal. Chem.* 55 (1983) 463-467
- [235] Negro A., L. Stafferi, Über die Hydratation der Calcium-Ferrite und Calciumaluminat-Ferrite, *ZKG Intern.* 32 (1979) 83-88
- [236] Niehoff, P., Ebbinghaus, P., Keil, P., Erbe, A., Monolayer formation of octyltrimethoxysilane and 7-octenyltrimethoxysilane on silicon (100) covered with native oxide, *Applied Surface Science* 258 (2012) 3191-3196
- [237] Noll W., *Chemistry and Technology of Silicones*, Academic Press, New York (1968)

-
- [238] Nonat A., The structure and stoichiometry of C-S-G, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1521-1528
- [239] Norm DIN 1164-10 (2004)
- [240] Norm DIN 1164-11 (2003)
- [241] Norm DIN 1164-12 (2005)
- [242] Norm DIN EN 14216 (2004)
- [243] Norm DIN EN 14647 (2007)
- [244] Norm DIN EN 196 (2005)
- [245] Norm DIN EN 197-1 (2007)
- [246] Norm DIN EN 197-4 (2004)
- [247] Nürnberger U, *Korrosion und Korrosionsschutz der Bewehrung im Massivbau*, in: *Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton*, Heft 405, Berlin 1990
- [248] Nürnberger U., *Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen*, Bd. 1, 2. Auflage, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 1995, S. 517
- [249] Nyman B., *Schutzbehandlung von Beton mit Silan- und Siloxanpräparaten*, *Int. Z. Bauinstandsetzen*, 5 (1999) 307-310
- [250] Odler I., *Hydration, setting and hardening of Portland cement*, in P.C. Hewlett (ed.), *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition, Arnold, London, 270 (1998)
- [251] Ogawa K., M. Soga, Y. Takada, I. Nakayama, *Development of a transparent and ultrahydrophobic glass plate*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 614-615
- [252] Olmos, D., González-Benito, J., Aznar, A.J., Baselga, J., *Hydrolytic damage study of the silane coupling region in coated silica microfibers: pH and coating type effects*, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 82-86
- [253] Öner D., T. McCarthy, *Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability*, *Langmuir* 16 (2000) 7777-7782
- [254] Oosterbroek M., R.J. Lammers, L.G.J. van der Ven, D.Y. Perera, *Crack formation and stress development in an organic coatings*, *J. Coating Techn.*, Vol. 6, No. 797, (1991) 55-60
- [255] Opitz D., *Die Ansatzringe in Zementdrehrohöfen*, *Schriftenreihe der Zementindustrie* H. 41 (1974), Verein Deutscher Zementwerke e.V. Beton Verlag GmbH, Düsseldorf
- [256] Osaka, T., Yoshino, M., *New formation process of plating thin films on several substrates by means of self-assembled monolayers (SAM) process*, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 271-277
- [257] Osterholtz F.D., E.R. Pohl, *Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review*, *Journal of Adhesion Science Technology*, 6 (1992) 127-149
- [258] Pachler K.G.R., F. Matlok, H.-U. Gremlich, *Merck FT-IR Atlas, eine Sammlung von FT-IR-Spektren Teil I/II*, Wiley-VCH, Weinheim (1988)
- [259] Papadakis V.G., E.J. Pedersen, H. Lindgreen, *An AFM-SEM investigation of the effect of silica fume and fly ash on cement paste microstructure*, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 683-690

-
- [260] Papadakis, V.G., Pedersen, E.J., Lindgreen, H., An AFM-SEM investigation of the effect of silica fume and fly ash on cement paste microstructure, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 683-690
- [261] Papavassiliou G., Role of the surface morphology in cement gel growth dynamics: A combined nuclear magnetic resonance and atomic force microscopy study, *Journal of Applied Physics*, 82 (1997) 449-452
- [262] Peanasky, J., Schneider, H.M., Granick, S., Kessel, C.R., Self-Assembled Monolayers on Mica for Experiments Utilizing the Surface Forces Apparatus, *Langmuir* 11 (1995) 953-962
- [263] Pellenq, R.J.-M., Lequeux, N., van Damme, H., Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 159-174
- [264] Peng, L., Qisui, W., Xi, L., Chaocan, Z., Investigation of the state of water and OH groups on the surface of silica, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 334 (2009) 112-115
- [265] Perenchio W.F., Durability of concrete treated with silanes, *Concrete International*, 10 (1988) 34-40
- [266] Petryna, Y., Lebensdauerorientierte Entwurfskonzepte im Stahlbetonbau – eine Herausforderung der Zeit. DAfStb-Forschungskolloquium, Beiträge zum 43. Forschungskolloquium an der Ruhr Universität Bochum, 09./10.10 2003, 5-14
- [267] Pillai, S., Pai, R.K., Controlled growth and formation of SAMs investigated by atomic force microscopy, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 161-166
- [268] Plassard, C., Lesniewska, E., Pochard, I., Nonat, A., Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale, *Ultramicroscopy* 100 (2004) 331-338
- [269] Plueddemann E.P., *Silanes and Other Coupling Agents*, K.L. Mittal (ed.), VSP BV, Utrecht, 1992
- [270] Plueddemann E.P., *Silane Coupling Agents*, 2nd Edition, Plenum Press, New York 1990)
- [271] 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
- [272] Pollitt H.W.W., A.W. Brown, The distribution of alkalis in portland cement clinker, in: *Proceedings of 5th Internat. Symp. on the Chemistry of Cement*, Tokyo, 1968, Part 1: Chemistry of Cement Clinker, S. 322-333
- [273] Potgieter-Vermaak S.S., J.H. Potgieter, M. Belleil, F. deWeerd, R. van Grieken, The application of Raman spectrometry to the investigation of cement, Part II: A micro-Raman study of OPC, slag and fly ash, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 663-670
- [274] Potgieter-Vermaak S.S., J.H. Potgieter, R. van Grieken, The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I: A review, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 656-662
- [275] Powers T.C., A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete, *Proceedings of the Annual Meeting: Highway Research Board*, 27 (1947)

-
- [276] Preindl B., Technikerarbeit, FTCCT4, 2004
- [277] Protz A., P. Friese, Zur Verteilung von Siliciummikroemulsionen in porösen Baustoffen, Bautenschutz und Bausanierung, 18 (1995) 42-46
- [278] Quietmeyer F., Zur Geschichte der Erfindung des Portlandzementes, Dissertation, Techn. Hochsch. Hannover, Verl. Tonind.-Ztg., Berlin 1911
- [279] Ramanathan, R., Weibel, D.E., Novel liquid-solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane, Applied Surface Science 258 (2012) 7950-7955
- [280] Ramby B., J.F. Rabek, Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers, John Wiley & Sons, London (1973)
- [281] Ramesh A., J.A. Koszinski, Analysis of surface topography of ash particles obtained from sludge combustion using tapping-mode AFM, Applied Surface Science, 152 (1999) 185-192
- [282] Ramesh A., J.A. Koszinski, Application of advanced analytical techniques to elucidate structural and chemical evolution of combustion-generated ash, Chemical Engineering Science, 56 (2001) 1801-1809
- [283] Ramesh A., J.A. Kozinski, Application of atomic force microanalysis in surface analysis of solid flying ash particles, Combustion and Flame, 121 (2000) 695-698
- [284] Ramirez-Aguilar K.A., K.L. Rowlen, Tip characterization from AFM images of nanometric spherical particles, Langmuir, 14 (1998) 2562-2566
- [285] Rayment D.L., A.J. Majumdar, The composition of the C-S-H- phases in Portland cement paste, Cement and Concrete Research, 12 (1982) 753-764
- [286] Rayment D.L., E.E. Lachowski, The analysis of OPC pastes: A comparison between analytical electron microscopy and electron microanalysis, Cement and Concrete Research, 14 (1984) 43-48
- [287] Reber F. (Übersetzer), Des Vitruvius zehn Bücher über Architektur, Kraiss & Hoffmann, Stuttgart, 205 (1865)
- [288] Regourd M., Slags and slag cement, in: Concrete Technology and Design. Bd. 3, Cement Replacement Materials, Glasgow, London: Surrey University Press 1986
- [289] Reichel W., R. Hempel, Zur Dauerhaftigkeit von Beton, Nachr. Chem. Tech. Lab. 40 (1992) 322
- [290] Reichel W., U. Lindner, beton 40 (1990) 476
- [291] Reinhardt H.-W., Concrete for environmental protection, in: Otto-Graf-Institut (Hrsg.), Otto-Graf-Journal, Vol. 1 (1990) 199-207
- [292] Reinhardt H.-W., M. Aufrecht, Wirksamkeit von Imprägnierungen gegen das Eindringen organischer Flüssigkeiten in Beton, Bautechnik, 72 (1995) 676-681
- [293] Reinhardt H.-W., Transport of chemicals through concrete, in: J. Skalny (ed.), Material Science of Concrete III, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (1992) 209-241
- [294] Reiter G., M. Siam, D. Falkenhagen, W. Gollneritsch, D. Baurecht, U.P. Fringeli, Interaction of a Bacterial Endotoxin with Different Surfaces Investigated by in Situ Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy, Langmuir, 18 (2002) 5761-5771

- [295] Reul H., Handbuch der Bauchemie, Augsburg: Verlag für Chem. Industrie, H. Ziolkowski KG 1991
- [296] Riccio, M., Montanari, T., Castellano, M., Turturro, A., Negroni, F.M., Busca, G., An IR study of chemistry of triethoxysilane at the surface of metal oxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 294 (2007) 181-190
- [297] Richardson, I.G., The calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 137-158
- [298] Rodger S.A., G.W. Groves, N.J. Clayden, C.M. Dobson, Hydration of Tricalcium Silicate Followed by ^{29}Si NMR with Cross-Polarization, *Journal of the American Ceramic Society*, 71 (1988) 91-96
- [299] Rodger S.A., The use of solid state nuclear magnetic resonance in the study of cement hydration, in: A. Nonat, J.C. Mutin (ed.), *Hydration and Setting of Cements*, RILEM Proceedings 16, E & FN Spon, London, (1992) 65-76
- [300] Rogers D.E., L.P. Aldrige, Hydrates of calciumferrite and calciumaluminatferrite, *Cement and Concrete Research*, 7 (1977) 399-409
- [301] Rösch L., P. John, R. Reitmeier, Silicon compounds, Organic, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume 24, Verlag Chemie, (1993) 21-56
- [302] Rösler H.J., Lehrbuch der Mineralogie, 5. Auflage 1991, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1991
- [303] Roth M., Hydrophobierung ändert Baustoffwechsel, *Naturstein*, (1990) 1068-1071
- [304] Roth M., Siliconate –Siliconharze – Silane – Siloxane – Silicon-Bautenschutzmittel für die Oberflächenimprägnierung von mineralischen Baustoffen, in: H. Weber (Hrsg.), *Fassadenschutz und Bausanierung*, Kontakt und Studium Band 40, 4. Auflage, expert-Verlag, Renningen (1988) 369-380
- [305] Rudkevich E., D. Saulys, D. Gaines, T.F. Kuech, L. McCaughan, Adsorption and decomposition studies of t-butyl Silane on Si(100)-(2 X 1) surface using FTIR-ATR spectroscopy, *Surface Science*, 383 (1997) 69-77
- [306] Rutz W., D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, Basisch katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluol/Wasser, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 542 (1986) 217-222
- [307] Rutz W., D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, Sauer katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluol/Wasser, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 536 (1986) 197-209
- [308] Rutz W., D. Lange, H. Kelling, Kondensation von Trimethylsilanol, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 528 (1985) 98-106
- [309] Sahimi W., *Flow and transport in porous media an fractured rock*, VCH Verlag, Weinheim (1995)
- [310] Sander L.C., J.B. Callis, L.R. Field, Fourier transform infrared spectrometric determination of alkyl chain conformation on chemically bonded reversed-phase liquid chromatography packings, *Analytical Chemistry*, 55 (1983) 1068-1075
- [311] Sarich W., A. Surkus, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, Konkurrenz von Silanolkondensation und Siloxanspaltung bei der sauer katalysierten Reaktion von Siloxanolen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 581 (1990) 199-208

-
- [312] Sasse H.R., B. Riecken, Zum Kapillartransport in porösen Festkörpern, in: A. Gerdes (Hrsg.), *Advances in Building Materials Science*, Aedificatio-Verlag, Freiburg i.Br. (1996) 317-344
- [313] Schaefer, D.W., Polymers, fractals, and ceramic materials, *Science* 243, 1989, 1023-1028
- [314] Scheffler, C., Gao, S.L., Plonka, R., Mäder, E., Hempel, S., Butler, M., Mechtcherin, V., Interphase modification of alkali-resistant glass fibres and carbon fibres for textile reinforced concrete I: Fibre properties and durability, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 531-538
- [315] Schmidt M., Zement mit Zumahlstoffen, in: *Zement-Kalk-Gips* 45 (1992) H.2, S. 64-69
- [316] Schmidt-Döhl F., Ein Modell zur Berechnung von kombinierten chemischen Reaktions- und Transportprozessen und seine Anwendung auf die Korrosion mineralischer Baustoffe, Dissertation, TU Braunschweig (1996)
- [317] Schrader B., *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds, Methods and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (1995)
- [318] Schrader B., *Raman/Infrared Atlas of Organic Compounds*, VCH-Verl.-Ges., Weinheim (1989)
- [319] Schrader, M.E, Block, A., Tracer study of kinetics and mechanism of hydrolytically induced interfacial failure, *J. Polym. Sci., Part C* 30 (1971) 281-291
- [320] Schrader, M.E., Ultra-high-vacuum techniques in the measurement of contact angles: Methylene iodide on glass, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 27, 4, (1968), 743-750
- [321] Schurath U., Atmosphärische Spurenstoffe und ihr physikalisch-chemisches Verhalten, K.H. Becker, J. Löbel (Hrsg.), Springer Verlag, (1985) 59-76
- [322] Schwamborn B., M.H. Fiebrich, Zur Beurteilung der Wirksamkeit hydrophobierender Imprägnierungen für Beton, in : 3. Internationales Kolloquium „Werkstoffwissenschaften und Bausanierung“, 15.-17. Dezember 1992, Technische Akademie Esslingen, F.H. Wittmann (Hrsg.), Esslingen (1992)
- [323] Schwartz D.K., S. Steinberg, J. Israelachvili, J.A.N. Zasadzinski, Growth of a self-assembled monolayer by fractal aggregation, *Physical Review Letters*, 69 (1992) 3354-3357
- [324] Schwarz B., Die kapillare Wasseraufnahme von Baustoffen, *Gesundheitsingenieur*, 93 (1984) 160-172
- [325] Scrivener K.L., A.K. Crumbie, P.L. Pratt, A studie of the interfacial region between cement paste and aggregate in concrete, in: *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, 114 (1988) 87-88
- [326] Scrivener K.L., E.M. Gartner, Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles, in: *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, 114 (1988) 77-85
- [327] Scrivener K.L., P.L. Pratt, The characterization and quantification of cement and concrete microstructures, in: *Proc. 1st Int. RILEM Congr.*, Paris, 2 (1987) 61-68
- [328] Shimizu I., H. Okabayashi, K. Taga, A. Yoshino, E. Nishio, C.J. O´Connor, Raman scattering study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxy silane on silica gel. Time-dependent conformational change of aminopropylsilyl segments, *Vibrational Spectroscopy*, 14 (1997) 125-132
- [329] Shimizu I., H. Okabayashi, K. Taga, E. Nishio, C.J. O´Connor, Diffuse

- reflectance infrared Fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto the surface of silica gel, *Vibrational Spectroscopy*, 14 (1997) 113-123
- [330] Shimura, T., Aramaki, K., Protection of iron against corrosion by coverage with ultrathin two-dimensional polymer films of a hydroxymethylbenzene self-assembled monolayer anchored by the formation of a covalent bond, *Corrosion Science* 50 (2008) 292-300
- [331] Shioji, S., Hanada, M., Hayashi, Y., Tokami, K., Yamamoto, H., Kinetic study of alkoxylation and rehydroxylation reactions on silica surfaces, *Adv. Powder Technol.* 18 (4) (2007) 467-483
- [332] Shreedhara Murthy R.S., D.E. Leyden, Quantitative Determination of (3-Aminopropyl)triethoxysilane on Silica Gel Surface Using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 58 (1986) 1228-1233
- [333] Shreedhara Murthy R.S., J.P. Blitz, D.E. Leyden, Quantitative Variable-Temperature Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometric Studies of Modified Silica Gel Samples, *Analytical Chemistry*, 58 (1986) 3167-3172
- [334] Sillem H., H.-G. Ellerbrock, G. Funke, Die Entwicklung der Verfahrenstechnik im Spiegel der Tagungsberichte der deutschen Zementindustrie, VDZ-Kongress 1977 – Verfahrenstechnik der Zementherstellung, Verein Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf, Bauverlag GmbH, Wiesbaden (1979) S. 18-35, ZKG INTERN. 30 (1977) No. 9, S. 430-438
- [335] Silva D.A.; H.R. Roman, P.J.P. Gleize, Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1383-1390
- [336] Sindorf D.W., G.E. Maciel, Cross-polarization magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 5208-5219
- [337] Skibsted, J., Hall, C., Characterisation of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 205-225
- [338] Smith R.K., P.A. Lewis, P.S. Weiss, Patterning self-assembled monolayers, *Progress in Surface Science*, 75 (2004) 1-68
- [339] Söger, N., Binnewies, M., Hydrolyse und Kondensation von Si(OEt)₄: Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung der Zwischenprodukte, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 629 (2003) 232-238
- [340] Sorensen, J-A. Engelman, M.J., Torres, T.J., Avera, S.P., Shear bond strength of composite resin to porcelain, *Int. J. Prosthodont*, 1991, 4, 17-23
- [341] Sosoro M., H.W. Reinhardt, Eindringverhalten von Flüssigkeiten in Beton in Abhängigkeit von der Feuchte der Probekörper und der Temperatur, in: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.), Heft 445, Beuth Verlag, Berlin, (1994) 87-110
- [342] Sosoro M., Modell zur Vorhersage des Eindringverhaltens von organischen Flüssigkeiten in Beton, in: Deutscher Ausschuss für Stahlbeton (Hrsg.), Heft 446, Beuth Verlag, Berlin (1995)

- [343] Souza, A.L., Marques, L.A., Eberlin, M.N., Nascente, P.A.P., Herrmann Junior, P.S.P., Leite, F.L., Rodrigues-Filho, U.P., Self-assembled hybrid films of phosphotungstic acid and aminoalkoxysilanes on SiO₂/Si surfaces, *Thin Solid Films* 520 (2012) 3574-3580
- [344] Spencer M.J.S., G.L. Nyberg, Adsorption of Silane and methylsilane on gold surfaces, *Surface Science*, 573 (2004) 151-168
- [345] Spitzner H., S. Wandschneider, D. Lange, H. Kelling, Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoxysilanen, *Journal für praktische Chemie*, 338 (1996) 376-379
- [346] Springenschmid R., H.W. Dorner, Ermittlung der Eindringtiefe von Imprägnierungsmitteln bei Zementstein, Mörtel und Beton in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit und unter Berücksichtigung der Vorbehandlung, Bundesministerium für Verkehr, Abschlussbericht Nr. 8.039 G 771, München, 1981
- [347] Stacey, G.D., A shear stress analysis of the bonding porcelain veneers to enamel, *J. Prosthet. Dent.* 1993, 70, 395-402
- [348] Stark J., A. Müller, Aus der Geschichte des Zementes – Zum 100jährigen Jubiläum der Errichtung des ersten Drehrohrofens für die Zementherstellung in Deutschland, *Wiss. Z. Bauhaus Univ. Weimar* 42 (1996) No. 4-5, S. 03-07
- [349] Stark J., H. Huckauf, G. Seidel, Bindebaustoffe-Taschenbuch, Band 3 – Brennprozess und Brennanlagen, Berlin, Verlag für Bauwesen 1985
- [350] Staroverov S.M., A.Y. Fadeev, Apparent simplicity of reversed stationary phases for high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 544 (1991) 77-98
- [351] Stassionopoulos E.N., Untersuchung über die Zusammensetzung der flüssigen Phase und die Migrations-Prozesse in Zementpasten und Mörteln, TU Clausthal, Dissertation 1982
- [352] Steinle, E.D., Mitchell, D.T., Wirtz, M., Lee, S.B., Young, V.Y., Martin, C.R., Ion-Channel Mimetic Micropore and Nanotube Membrane Sensors, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2416-2422
- [353] Stipp S.L.S., W. Gutmannsbauer, T. Lehmann, The dynamic nature of calcite surfaces in air, *American Mineralogist*, 81 (1996) 1-8
- [354] Stipp S.L.S., Where the bulk terminates: Experimental evidence for restructuring, chemibonded OH- and H+, adsorbed water and hydrocarbons on calcite surfaces, *Molecular Simulation*, 28 (2002) 497-516
- [355] Stoppek-Langner K., Untersuchungen zur Hydrophobierung von Festkörperoberflächen mit siliciumorganischen Steinschutzmitteln, Dissertation, Westfälische Wilhelms Universität Münster (1991)
- [356] Su, S.R., Onorato, P.I.K., Process for production of high purity silica gel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 73 (1986) 237-246
- [357] Sung, M.M., Carraro, C., Yauw, O.W., Kim, Y., Maboudian, R., Reversible Liquid-Liquid Transitions in the Early Stages of Monolayer Self-Assembly, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1556-1559
- [358] Szabo K., N.L. Ha, P. Schneider, P. Zeltner, E. Kovats, Monofunctional (Dimethylamino)silane as Silylating Agent, *Helvetica Chimica. Acta*, 67 (1984) 2128-2142
- [359] Szczepanski, V., Vlassiuk, I., Smirnov, S., Stability of Silane modified on

- alumina nanoporous membranes, *Journal of Membrane Science* 281 (2006) 587-591
- [360] Takai, T., Eriguchi, E., Fuji, M., Watanabe, T., Chikazawa, M., Heat of immersion of amorphous and crystalline silicas in water: effect of crystallinity, *Thermochim. Acta* 308 (1998) 133-139
- [361] Taylor H.F.W., *Cement Chemistry*, 2nd edition, London, Thomas Telford Publishing 1997
- [362] Taylor H.F.W., D.E. Newbury, An electron microprobe study of a mature cement paste, *Cement and Concrete Research*, 14 (1984) 565-573
- [363] Taylor H.F.W., Nanostructures of C-S-H: Current Status, *Advanced Cement Based Materials*, 1 (1993) 38-46
- [364] Taylor H.F.W., Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *Journal of the American Ceramic Society*, 69 (1988) 464-467
- [365] Tero, R., Takizawa, M., Li, Y.J., Yamazaki, M., Urisu, T., Deposition of phospholipid layers on SiO₂ surface modified by alkyl-SAM islands, *Applied Surface Science* 238 (2004) 218-222
- [366] Tero, R., Takizawa, M., Li, Y.J., Yamazaki, M., Urisu, T., Deposition of phospholipid layers on SiO₂ surface modified by alkyl-SAM islands, *Applied Surface Science* 238 (2004) 218-222
- [367] Thibaudau, F., Albertini, D., Masson, L., Salvan, F., Surface reaction mechanisms on Si(111)-(7x7) during silane UHV-CVD, *Surface Science* 385 (1997) 357-364
- [368] Thomas, T.H. Kendrick, T.C., Thermal analysis of Polydimethylsiloxane, *J. Polym. Sci (A-2)* 1969, 7, 537-549
- [369] Tripp, C.P., Hair, M.L., An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica, *Langmuir* 8 (1992) 1120-1126
- [370] Tripp, C.P., Hair, M.L., Direct Observation of the Surface Bonds between Self-Assembled Monolayers of Octadecyltrichlorosilane and Silica Surfaces: A Low-Frequency IR Study at the Solid/Liquid Interface, *Langmuir* 11 (1995) 1215-1219
- [371] Trubiroha P., Die Alterung von polymeren Werkstoffen, in: Seminar "Natürliches und künstliches Bewittern polymerer Werkstoffe, 10.-11. Juni 1996, Technische Akademie Wuppertal
- [372] Tuutti K., Corrosion of steel in concrete, CBI forskning/research fo 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institut, Stockholm 1982
- [373] Uchikawa H., S. Uchida, S. Hanehara, Element distribution on the polished surface of hardened cement paste estimated by EPMA with ultra high speed multianalyzer, *Il Cemento*, 84 (1987) 117-130
- [374] Ulman, A., Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* 96 (1996) 1533-1554
- [375] Vallant T., H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch, G. Friedbacher, Formation of Self-Assembled Octadecylsiloxane Monolayers on Mica and Silicon Surface Studies by Atomic Force Microscopy and Infrared Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7190-7197
- [376] van Breugel, K., Modelling of cement-based system-the alchemy of cement chemistry, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1661-1668

- [377] van Miltenburg J.C., W.E. Hammers, Transitions in chemically bonded organic phases on silica specific heat measurements by adiabatic calorimetry, *Journal of Chromatography A*, 268 (1983) 147-155
- [378] Vasilyeva, L.L., Drozdov, V.N., Repinsky, S.M., Svistashev, K.K., Deposition of silica films by the oxidation of Silane in oxygen, I: The kinetics and physicochemical model of the process, *Thin Solid Films*, 55 (1978) 221-228
- [379] Vedalakshmi R., A. Sundara Raj, S. Srinivasan, K. Ganesh Babu, Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique, *Thermochimica Acta*, 407 (2003) 49-60
- [380] Verein Deutscher Zementwerke e.V. Forschungsinstitut der Zementindustrie: Tätigkeitsbericht 1993-1996, S. 56-57
- [381] Verein Deutscher Zementwerke e.V., Rost-, Satelliten- und Rohrkühler in der Zementindustrie, Merkblatt Vt 8 (1989)
- [382] Viallis-Terrisse, H., Nonat, A., Petit, J.-C., Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interaction with Alkaline Cations, *Journal of Colloid and Interface Science* 244 (2001) 58-65
- [383] Viehland D., Structural studies of jennite and 1.4 nm tobermorite: Disordered layering along the [100] of jennite, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1997) 3021-3028
- [384] Vlassiouk, I., Krasnoslobodtsev, A., Germann, M., Smirnov, S., "Direct" Detection and Separation of DNA Using Nanoporous Alumina Filters, *Langmuir* 20 (2004) 9913-9915
- [385] Vlassiouk, I., Takmakov, P., Smirnov, S., Sensing DNA Hybridization via Ionic Conductance through a Nanoporous Electrode, *Langmuir* 21 (2005) 4776-4778
- [386] Vogel, B.M., DeLongchamp, D.M., Mahoney, C.M., Luca, L.A., Fischer, D.A., Lin, E.K., Interfacial modification of silica surface through γ -isocyanatopropyl triethoxy silane-amine coupling reactions, *Applied Surface Science* 254 (2008) 1789-1796
- [387] Walker C.S., Characterisation and solubility behaviour of synthetic calcium silicate hydrates, University of Bristol, Dissertation 2003
- [388] Wartewig S., IR and Raman Spectroscopy, Fundamental Processing Spectroscopic Techniques: An Interactive Course, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- [389] Washborn E.W., The dynamic of capillary flow, *The Physical Review*, 17 (1921) 373-375
- [390] Weber H., Anstrichsysteme – Einteilung und Auswahlkriterien, *Bautenschutz und Bausanierung*, (1979) 6-11
- [391] Weber H., Vorbeugende Schutzmassnahmen an Stahlbetonbauteilen, in: H. Weber, G. Wenderoth (Hrsg.), *Stahlbeton: Schadensursachen, Schadensdiagnose Schutz und Instandsetzung*, expert-Verlag, Sindelfingen, (1986) 46-72
- [392] Weber P., Wärmeübergang im Drehrohrofen unter Berücksichtigung der Kreislaufvorgänge und der Phasenneubildung, Dissertation, TU Clausthal, 1959, *Zement-Kalk-Gips*, Sonderausgabe Nr. 9 (1960)
- [393] Wendler E., L. Sattler, Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Steinkonservierungen mit siliciumorganischen Stoffen, *Sonderheft Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege*, 75 (1988)

-
- [394] Wendler E., R. Snethlage, Der Wassereindringprüfer nach Karsten – Anwendung und Interpretation der Messwerte, *Bautenschutz und Bausanierung*, 12 (1989) 110-115
- [395] Wenzel R.N., Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and Engineering Chemistry*, 28 (1936) 988-994
- [396] Weyers R.E., J. Zematjis, R.O. Drumm, Service Lives of Concrete Sealers, *Transportation Research Records No. 1490* (1995) 54-59
- [397] Whright J., Z. Shen, S. Rizkalla, A three-year field and laboratory evaluation of linseed oil as a concrete sealer, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 20 (1993) 844-854
- [398] Wick M., G. Kreis, F.-H. Kreuzer, Silicium-Verbindungen, organische, in: *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 21, Verlag Chemie, Weinheim, (1982) 485-510
- [399] Widmann G., R. Riesen, *Thermoanalyse: Anwendungen, Begriffe, Methoden*, Heidelberg: Hüthig (1990)
- [400] Wittmann F.H., A. Gerdes, Anwendung der FT-IR-Spektroskopie zur Charakterisierung einer hydrophobierenden Maßnahme, in: *Conchem 1993*, Verlag für chemische Industrie, H. Ziolkowsky, Augsburg, (1993) 183-209
- [401] Wittmann F.H., Einfluss einer Hydrophobierung auf die Eigenschaften des Betons, *Bautenschutz + Bausanierung*, 10 (1987) 151-155
- [402] Wittmann F.H., Influence of a Water Repellent Treatment on Drying of Concrete, in: F.H. Wittmann, T.A.J.M. Siemes, L.G.W. Verhoef (eds.), *Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents*, Delft University, (1995) 31-1 – 31-5
- [403] Wohl R.L., R.W. LaFraugh, Criteria for the Selection of Penetrating Hydrophobic Sealers Used in the Repair of Concrete Parking Decks, in: L.E. Gish (ed.), *Building Deck Waterproofing*, ASTM STP 1084, Philadelphia, (1990) 75-82
- [404] Wolter H., Eigenschaften und Anwendungsgebiete von siliciumorganischen Verbindungen bei der Hydrophobierung und Verfestigung von mineralischen Baustoffen, *Bautenschutz + Bausanierung*, 12 (1989) 9-14
- [405] Wolters F., K. Emmerich, Thermal reactions of smectites – Relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure, *Thermochimica Acta*, 462 (2007) 80-88
- [406] 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
- [407] Wu Y., H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, Preparation of hard and ultra water-repellent silicon oxide films by microwave plasma-enhanced CVD at low substrate temperatures, *Thin Solid Films*, 435 (2003) 161-164
- [408] Xu, S., Liu, Q., Finch, J.A., Silanation and stability of 3-aminopropyl triethoxy silane on nanosized superparamagnetic particles: I. Direct silanation, *Applied Surface Science* 120 (1997) 269-278
- [409] Ying Kei Lung, C., Matinlinna, J.P., Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview, *Dental Materials* 28 (2012) 467-477
- [410] Yoshimitsu Z., A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Effects of Surface

-
- Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets, *Langmuir*, 18 (2002) 5818-5822
- [411] Youngblood J.P., T. McCarthy, Ultrahydrophobic Polymer Surface Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma, *Macromolecules*, 32 (1999) 6800-6806
- [412] Yuan C.Z., I. Odler, The interfacial zone between marble and tricalcium silicate paste, in: *Cement and Concrete Research* 17 (1987) 784
- [413] Zhang M.-H., O.E. Gjorv, Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste, in: *Cement and Concrete Research* 20 (1990) 610-618
- [414] Zhuravlev, L.T., The surface chemistry of amorphous silica: Zhuravlev model, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 173 (2000) 1-38
- [415] Ziegler R.C., G.E. Maciel, A study of the structure and dynamics of dimethyloctadecylsilyl-modified silica using wide-line ^2H NMR techniques, *Journal of the American Chemical Society*, 113 (1991) 6349-6358
- [416] Zimmermann R., A contribution to the problem of cement-aggregate bond, in: *Cement and Concrete Research*, 15 (1985) 801-808
- [417] Zucchi, F., Frignani, A., Grassi, V., TrabANELLI, G., DalColle, M., The formation of a protection layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper, *Corrosion Science* 49 (2007) 1570-1583
- [418] Feldmann R.F., P.J. Sereda, A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, *Matériaux et Construction* 1 (1968) 509-520
- [419] Wittmann F.H., On the interaction of gel particles in hydrating Portland cement, in: A. Nonat, J.C. Mutin (eds.), *Hydration and Setting of Cement*, RILEM Proceedings 16 (1991) 43-101, London
- [420] Pratt P.L., H.-U. Jensen, The development of microstructure during the setting of hardening of cement paste, in: A. Nonat, J.C. Mutin (eds.), *Hydration and Setting of Cement*, RILEM Proceedings 16 (1991) 353-360, London

Anhang

A.1 Daten und Messparameter der AFM-Messungen

Übersicht A1: Daten und Messparameter aller AFM-Messungen

Datum	Substrat	Anzahl Messungen	Set Point [V]	Scan Speed [Hz]	Resolution [Lines]	Rotation [°]	Int. Gain [mV]	Prop. Gain [mV]	Frequency [Hz]	Drive Amplitude [mV]
27.01.05	Si-Wafer	4	0,8	1	256	0	0,95	0,75	104,803	401,2
02.02.05	Si-Wafer	2	1	1	256	0	0,25	1	103,506	408,5
03.02.05	Si-Wafer	3	1	1	256	0	0,25	1	76,543	1079
04.02.05	Si-Wafer	5	1,5	1	256	0	0,15	0,15	76,558	999,4
08.02.05	Si-Wafer	14	1	1	256	0	0,5	0,5	76,727	2405
09.02.05	Si-Wafer	4	1	1	256	0	0,25	0,75	154,975	634,0
10.02.05	Si-Wafer	2	1	1	256	0	0,2	0,7	47,239	3105
11.02.05	Si-Wafer	10	1	1	256	0	0,1	0,5	104,802	536,5
23.02.05	Si-Wafer	12	1	1	256	0	0,1	0,3	106,254	340,3
25.02.05	Si-Wafer	5	1	1	256	0	0,5	0,7	106,254	1003
28.02.05	Si-Wafer	2	1	1	256	0	0,3	0,5		
01.03.05	Si-Wafer	1	1	1	256	0	2	4		
04.03.05	Si-Wafer	1	1	1	256	0	2	4		
04.03.05	Si-Wafer	2	1,2	1	256	0	0,3	0,7	106,243	335,0
08.03.05	Si-Wafer	23	1	1	256	0	0,5	1	106,215	579,8
09.03.05	Si-Wafer	10	1	1	256	0	0,5	1	119,428	330,8
10.03.05	Si-Wafer	12	1	1	256	0	0,1	0,3	119,419	412,5
15.03.05	Si-Wafer	3	0,5	1	256	0	0,15	0,75	127,68	238,2
16.03.05	Si-Wafer	8	0,7	1	256	0	0,3	1	129,665	107,4
25.04.05	Si-Wafer	1	1	1	256	0	0,5	1	129,598	194,9
27.04.05	Tobermorit	24	1,3	1	256	0	0,275	1	114,309	71,48
02.05.05	Tobermorit	5	1	1	256	0	0,4	1	114,286	48,16
10.05.05	Tobermorit	2	1,3	1	256	0	0,4	0,9	168,847	81,67
11.05.05	Tobermorit	2	1,36	1	256	0	0,4	0,9	168,833	124,9
13.06.05	Tobermorit	4	0,85	1	256	0	0,3	1	83,9233	1804
14.05.05	Tobermorit	3	1,5	1	256	0	0,4	0,8	83,8876	1816
20.06.05	Tobermorit	8	1,4	1	256	0	0,3	0,6	42,3408	3392
21.06.05	Tobermorit	2	1,6	1	256	0	0,3	0,6	42,9132	3847
22.06.05	Tobermorit	8	1,5	1	256	0	0,3	0,6	42,9138	3800
23.06.05	Tobermorit	5	1,4	1	256	0	0,2	0,4	42,9106	3821
24.06.05	Tobermorit	3	1,5	0,2	256	0	0,5	0,9	42,9159	3825
29.06.05	Tobermorit	5	3	0,2	256	0	0,1	0,4	129,099	325,4
30.06.05	Tobermorit	2	4	0,2	256	0	0,3	0,5	129,1	132,3
01.07.05	Tobermorit	2	3,5	0,2	256	0	0,1	0,3	129,091	167,8
04.07.05	Tobermorit	5	3,5	1	256	0	0,1	0,3	129,084	112,4
05.07.05	Tobermorit	1	3,5	0,2	256	0	0,1	0,3	129,076	116,0
08.07.05	Tobermorit	1	3,0	0,2	256	0	0,3	0,6	129,054	98,79
11.07.05	Tobermorit	2	3,5	0,2	256	0	0,2	0,4	129,031	142,7
12.07.05	Tobermorit	9	3	1	256	0	0,2	0,4	81,7924	6569
18.07.05	Tobermorit	1	3	0,5	256	0	0,2	0,6	81,7698	2081
22.07.05	Tobermorit	7	0,8	0,2	256	0	0,2	0,6	81,7322	453,6
25.07.05	Tobermorit	2	0,8	1	256	0	0,1	0,4	81,7771	450,0
27.07.05	Tobermorit	2	1	1	256	0	0,2	0,6	81,7729	536,0
28.07.05	Tobermorit	3	1	0,5	256	0	0,1	0,4	81,7734	598,5
29.07.05	Tobermorit	2	0,7	1	256	0	0,2	0,6	47,0982	2004
01.08.05	Tobermorit	6	0,5	0,5	256	0	0,2	0,6	47,0986	2420
02.08.05	Tobermorit	3	0,75	1	256	0	0,2	0,6	47,0980	3000

Anhang

11.08.05	Si-Wafer	1	1	1	256	0	0,1	0,5		
12.08.05	Si-Wafer	5	3	0,5	256	0	0,1	0,5	81,7551	3165
15.08.05	Si-Wafer	10	3	0,2	256	0	0,3	0,8	81,7497	2822
17.08.05	Tobermorit	7	3	0,5	512	0	0,1	0,5	81,7610	2683
18.08.05	Tobermorit	5	3	0,5	256	0	0,1	0,5	81,7390	2861
19.08.05	Tobermorit	5	3	0,5	256	0	0,1	0,5	81,7409	2827
22.08.05	Tobermorit	7	3	0,5	256	0	0,1	0,5	81,7522	2730
29.08.05	Si-Wafer	5	1	1	256	0	0,1	0,4	93,4594	1994
29.08.05	Tobermorit	5	2,5	0,5	256	0	0,1	0,4	93,4439	1533
06.09.05	Tobermorit	4	1	0,5	256	0	0,2	0,5	36,7500	2500
07.09.05	Tobermorit	5	1	0,5	256	0	0,2	0,5	36,8395	3000
12.09.05	Tobermorit	4	2,5	0,5	256	0	0,1	0,4	88,5011	2617
13.09.05	Tobermorit	1	2,5	0,5	256	0	0,1	0,4	88,4967	3185
26.01.06	Si-Wafer	5	1	0,5	256	0	0,2	0,5	79,0897	601,1
27.01.06	Si-Wafer	5	1	0,5	256	0	0,2	0,5	79,0925	465,1
05.05.06	Si-Wafer	11	1	0,5	256	0	0,1	0,3	119,527	155,0
10.05.06	Si-Wafer	5	1	0,5	256	0	0,3	0,1	93,5015	848,2
11.05.06	Si-Wafer	11	1	0,5	256	0	0,3	0,1	78,2967	482,6
12.05.06	Si-Wafer	12	1	1	256	0	0,3	0,1	78,2756	433,8
17.05.06	Si-Wafer	2	1,2	0,5	256	0	0,3	0,1	81,7505	2123
24.05.06	Si-Wafer	1	1,85	1	256	0	0,3	0,1	55,17	1510
28.06.06	CSH	5	2	0,5	256	0	0,4	0,3	50,2990	2223
01.08.06	Si-Wafer	5	1	0,5	256	0	0,3	0,1	78,3354	501,6
07.08.06	CSH	2	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	74,7393	400,2
08.08.06	Si-Wafer	4	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	82,3973	1204
09.08.06	Si-Wafer	6	0,8	0,5	256	0	0,3	0,3	82,0157	542,0
11.08.06	Si-Wafer	8	1,5	2	256	0	0,3	0,4	61,1471	1579
16.08.06	CSH	4	0,5	1	256	0	0,3	0,4	61,0300	279,9
22.08.06	Si-Wafer	2	1,5	1	256	90	0,3	0,4	50,8053	376,1
29.08.06	Si-Wafer	6	2	1,5	256	0	0,3	0,4	48,0680	208,4
29.08.06	Si-Wafer	24	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	75,1996	146,1
30.08.06	Si-Wafer	21	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	74,9562	732,5
31.08.06	Si-Wafer	25	1	0,5	256	0	0,3	0,4	77,1007	444,5
01.09.06	Si-Wafer	16	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	74,9554	576,4
04.09.06	Si-Wafer	11	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	75,0587	372,7
05.09.06	Si-Wafer	28	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	75,053	423,5
12.09.06	Si-Wafer	15	2	0,5	256	0	0,3	0,4	74,9267	502,5
13.09.06	Si-Wafer	10	3	0,5	256	0	0,3	0,4	74,9267	502,5
18.09.06	Si-Wafer	6	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	75,0063	294,6
09.10.06	Si-Wafer	15	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	54,4707	46,91
10.10.06	Si-Wafer	15	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	54,4569	49,00
11.10.06	Si-Wafer	15	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	55,7854	49,56
12.10.06	Si-Wafer	5	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	48,9982	66,25
13.10.06	Si-Wafer	15	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	47,2599	50,10
07.11.06	Si-Wafer	5	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	106,934	127,0
08.11.06	Si-Wafer	10	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	107,738	165,9
29.11.06	CSH	1	3	1	256	0	0,3	0,5	62,5485	258,6
30.11.06	CSH	5	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	106,57	188,3
05.12.06	CSH	6	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	153,463	48,16
29.01.07	Quarz	6	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	101,298	32,26
30.01.07	Quarz	1	0,5	0,5	256	0	2	1		
31.01.07	Quarz	20	1	0,5	256	0	0,4	0,3	75,4112	307,8
01.02.07	Quarz	20	1	0,5	256	0	0,4	0,3	76,2241	299,4
05.02.07	Quarz	10	1	0,5	256	0	0,4	0,3	73,5448	302,9
06.02.07	Quarz	11	1	0,5	256	0	0,4	0,3	74,4485	306,8
08.02.07	Quarz	19	1	0,5	256	0	0,4	0,3	74,5884	304,6
09.02.07	CSH	14	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	105,548	45,87
12.02.07	CSH	12	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	101,284	40,58
13.02.07	CSH	12	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	105,557	43,77
15.02.07	CSH	10	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	102,713	43,96
18.02.07	CSH	6	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	103,884	44,65
19.02.07	CSH	4	1,75	0,5	256	0	0,4	0,3	101,547	40,25
26.02.07	CSH	13	1,5	0,5	256	0	0,4	0,3	107,468	44,51
28.03.07	Si-Wafer	4	1	0,5	256	0	0,3	0,4	75,3634	419,7
29.03.07	Si-Wafer	8	1	0,5	256	0	0,3	0,4	74,2548	428,5

30.03.07	Si-Wafer	1	1	0,5	256	0	0,3	0,4	75,2254	421,9
16.04.07	Si-Wafer	4	1	0,5	256	0	0,3	0,4	73,5411	419,6
17.04.07	Si-Wafer	4	1	0,5	256	0	0,3	0,4	70,5499	407,6
29.06.07	Beton	6	1	0,5	256	0	0,3	0,4	70,4595	101,6
03.07.07	Si-Wafer	6	2	0,5	256	0	0,3	0,4	70,4603	96,83
04.07.07	Beton	4	1	0,5	256	0	0,3	0,4	70,4768	140,4
05.07.07	Si-Wafer	4	2	0,5	256	0	0,3	0,4	71,4884	102,7
09.07.07	Si-Wafer	4	2	0,5	256	0	0,3	0,4	70,8456	100,5
13.07.07	Si-Wafer	9	1,5	0,5	256	0	0,3	0,4	70,4297	168,4
Summe aller Messungen		865								

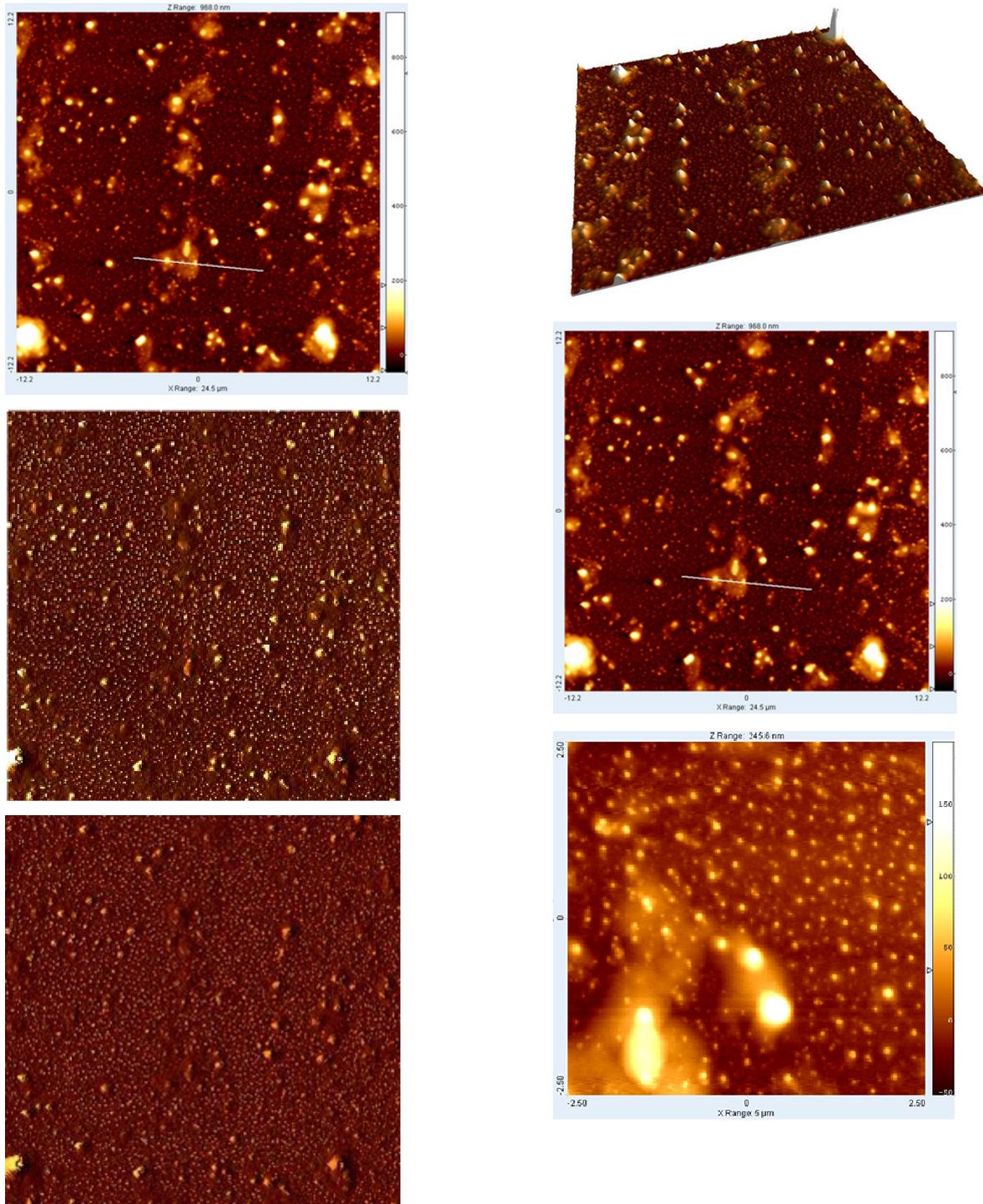
A.2 Daten und Messparameter der IR-Spektroskopie-Messungen

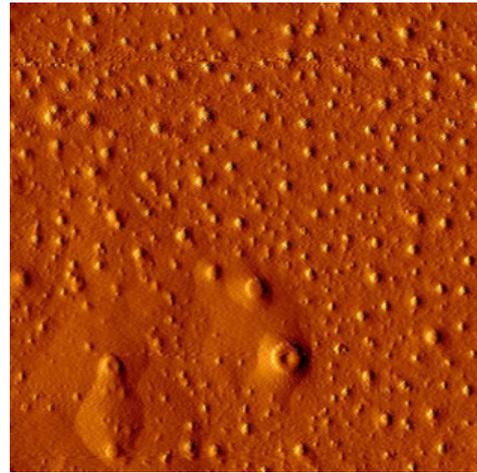
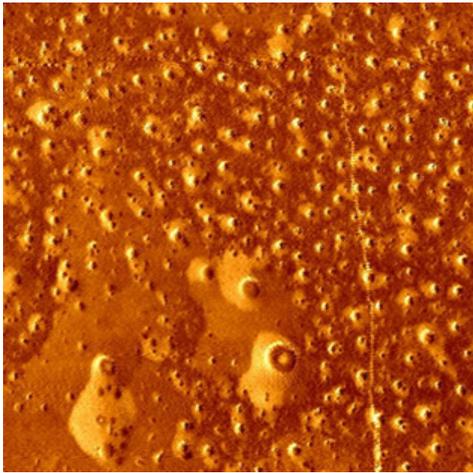
Übersicht A2: Daten und Messparameter aller IR-Messungen

Datum	Silan	Substrat	IR-Messung	Anzahl Einzelmessungen
08.11.04	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	1
23.11.04	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	3
24.11.04	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	4
17.03.05	iso-OctylTES	Si-Wafer	GIR	4
17.03.05	n-PropylTES	Si-Wafer	GIR	3
23.05.05	n-PropylTES	Si-Wafer	GIR	7
23.05.05	iso-OctylTES	Si-Wafer	GIR	2
22.06.05	n-PropylTES	Gold	GIR	3
20.01.06	Silres	SiO ₂	Drift	36
28.03.06	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	61
29.03.06	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	2
29.03.06	MethylTES	Ge-ATR	ATR	149
26.06.06	iso-OctylTES	SiO ₂	ATR	482
13.07.06		Portlandzement	GoldenGateATR	31
02.08.06	iso-OctylTES	SiO ₂	ATR	54
02.08.06	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	82
18.09.06	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	1
23.10.06		Ge-ATR	MIR-ATR	33
02.11.06		Ge-ATR	ATR	24
03.11.06	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	50
07.11.06		SiO ₂	ATR	10
07.11.06	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	56
10.11.06	iso-ButylTES	SiO ₂	ATR	93
20.11.06	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	4
16.01.07	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	9
17.01.07	n-PropylTES	Ge-ATR	ATR	19
18.01.07	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	21
19.01.07	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	77
22.01.07	n-PropylTES	SiO ₂	ATR	144
25.09.07	n-PropylTES	Beton	ATR	73
26.09.07	n-PropylTES	Beton	ATR	35
Summer aller Messungen				1573

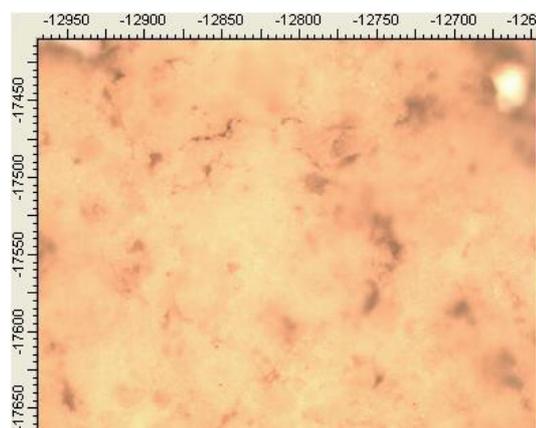
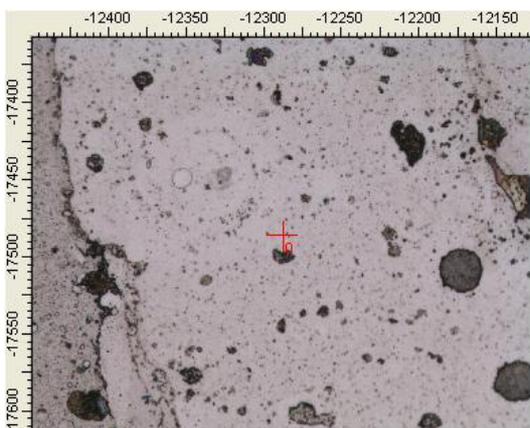
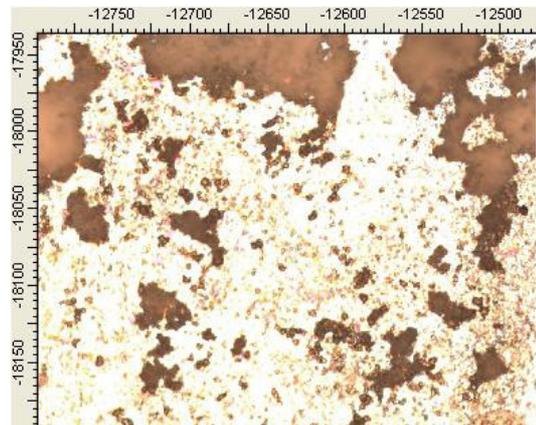
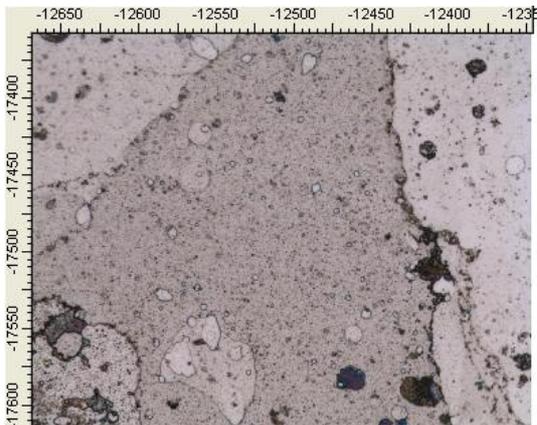
A.3 Ergebnisse der Raman-AFM-Kopplungs-Messungen

Übersicht A.3.1: Ergebnisse aus Raman-AFM-Kopplungs-Untersuchungen (AFM-Bilder: Topographie, Amplitude, Phase)



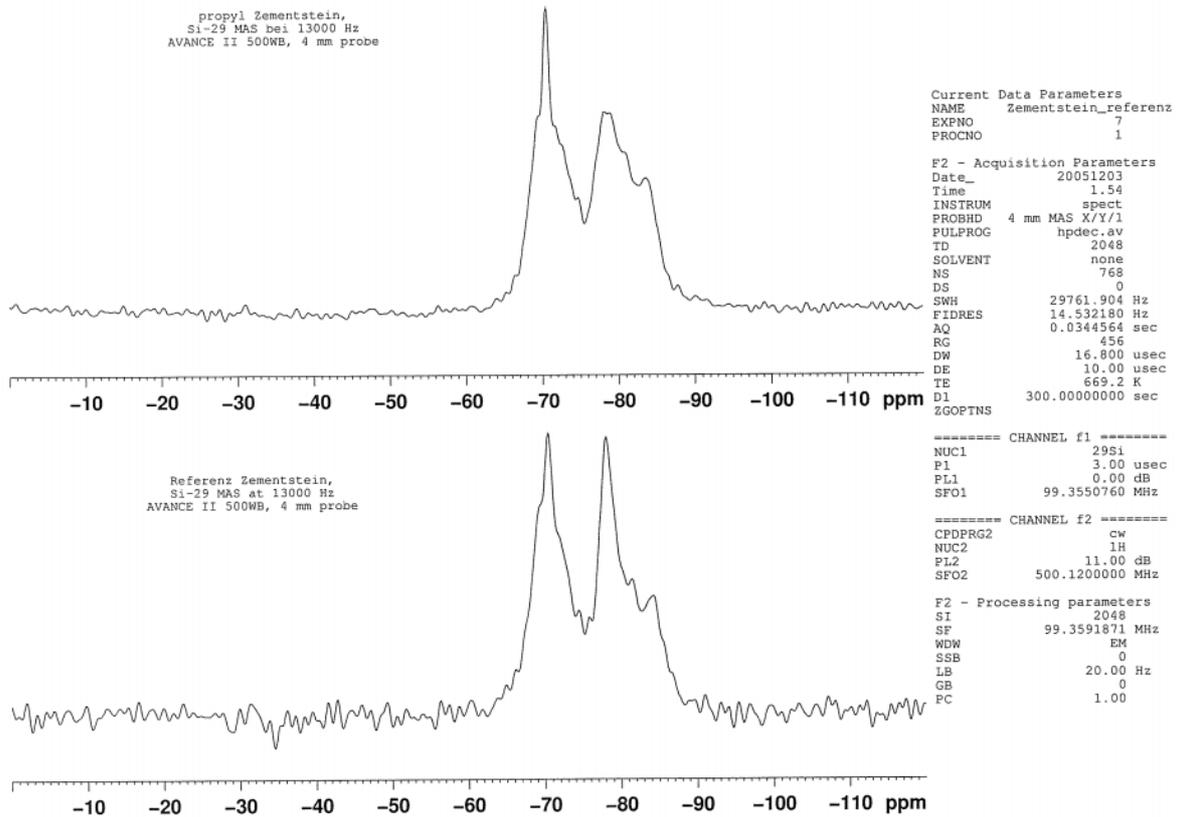


Übersicht A.3.2: Ergebnisse aus Raman-AFM-Kopplungs-Untersuchungen (Mikroskopie-Bilder)

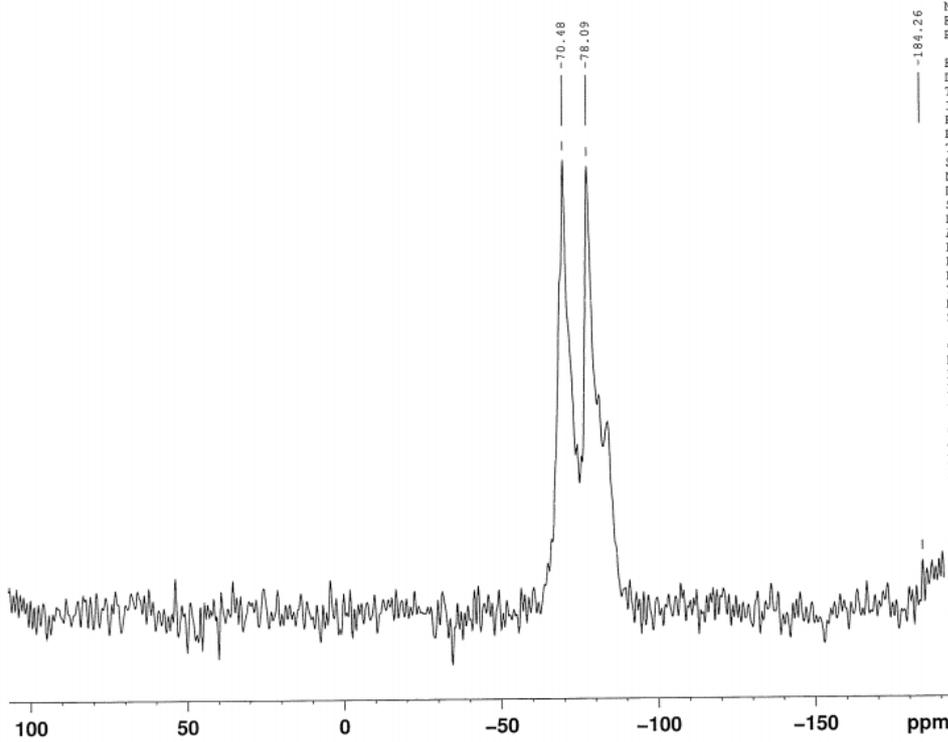


A.4 Ergebnisse und Messparameter der NMR-Spektroskopie-Messungen

Übersicht A.4: Ergebnisse und Messparameter der NMR-spektroskopischen Untersuchungen



Referenz Zementstein,
Si-29 MAS at 13000 Hz
AVANCE II 500WB, 4 mm probe



```
Current Data Parameters
NAME      Zementstein_referenz
EXPNO    7
PROCNO   1

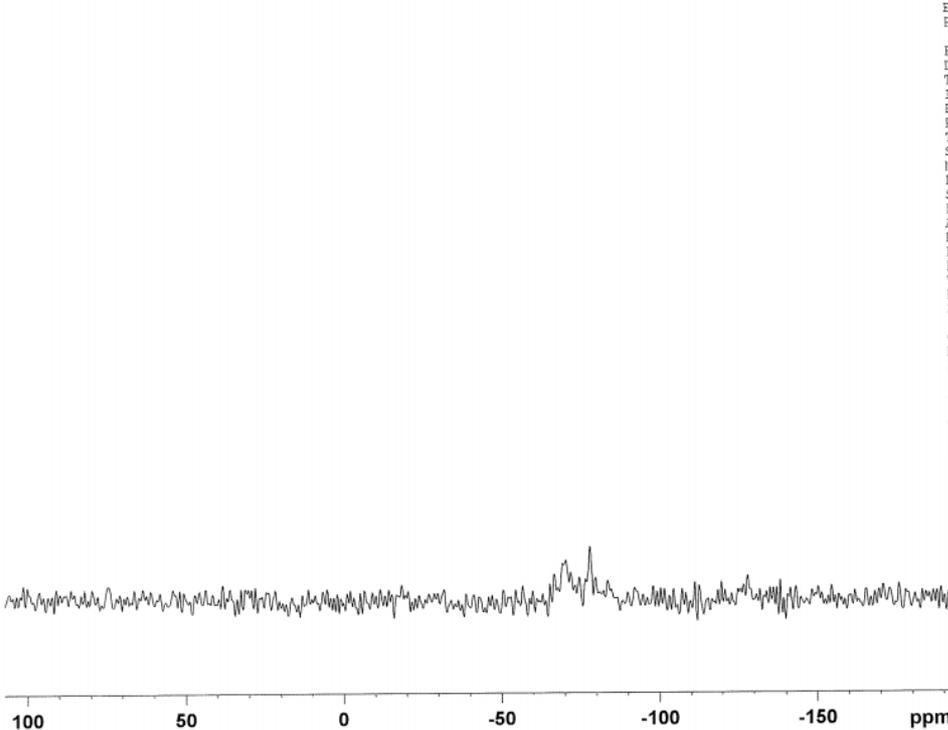
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051203
Time     1.54
INSTRUM  spect
PROBHD   4 mm MAS X/Y/1
PULPROG  hpdec.av
TD       2048
SOLVENT  none
NS       768
DS       0
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   14.532180 Hz
AQ       0.0344564 sec
RG       456
DW       16.800 usec
DE       10.00 usec
TE       469.2 K
D1       300.0000000 sec
ZGPTNS

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     29Si
P1       3.00 usec
PL1      0.00 dB
SFO1    99.3550760 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  cw
NUC2     1H
PL2      11.00 dB
SFO2    500.1200000 MHz

F2 - Processing parameters
SI       2048
SF       99.3591871 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       20.00 Hz
GB       0
PC       1.00
```

Referenz Zementstein,
Si-29 MAS at 5000 Hz
AVANCE II 500WB, 4 mm probe



```
Current Data Parameters
NAME      Zementstein_referenz
EXPNO    2
PROCNO   1

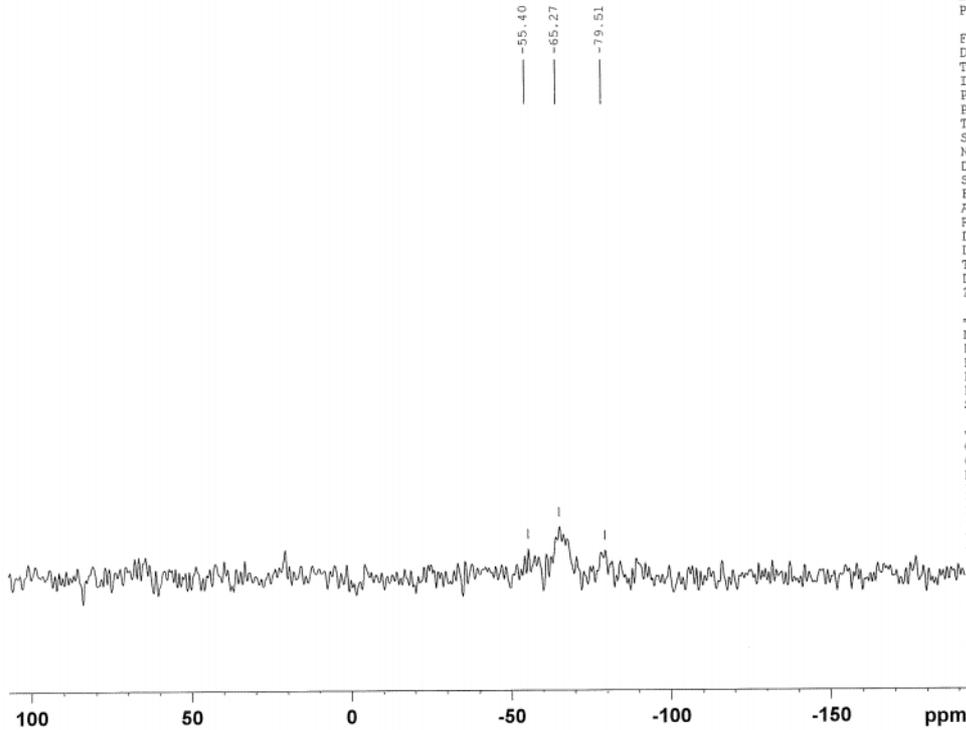
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051110
Time     14.20
INSTRUM  spect
PROBHD   4 mm MAS X/Y/1
PULPROG  hpdec.av
TD       2048
SOLVENT  none
NS       48
DS       0
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   14.532180 Hz
AQ       0.0344564 sec
RG       456
DW       16.800 usec
DE       10.00 usec
TE       291.3 K
D1       20.0000000 sec
ZGPTNS

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     29Si
P1       4.00 usec
PL1      -3.00 dB
SFO1    99.3550760 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  cw
NUC2     1H
PL2      11.00 dB
SFO2    500.1200000 MHz

F2 - Processing parameters
SI       2048
SF       99.3593145 MHz
WDW      no
SSB      0
LB       0.00 Hz
GB       0
PC       1.00
```

Silres Zementstein,
Si-29 CP/MAS bei 5000 Hz
AVANCE II 500WB, 4 mm probe



```
Current Data Parameters
NAME      Zementstein_silres
EXPNO    3
PROCNO   1

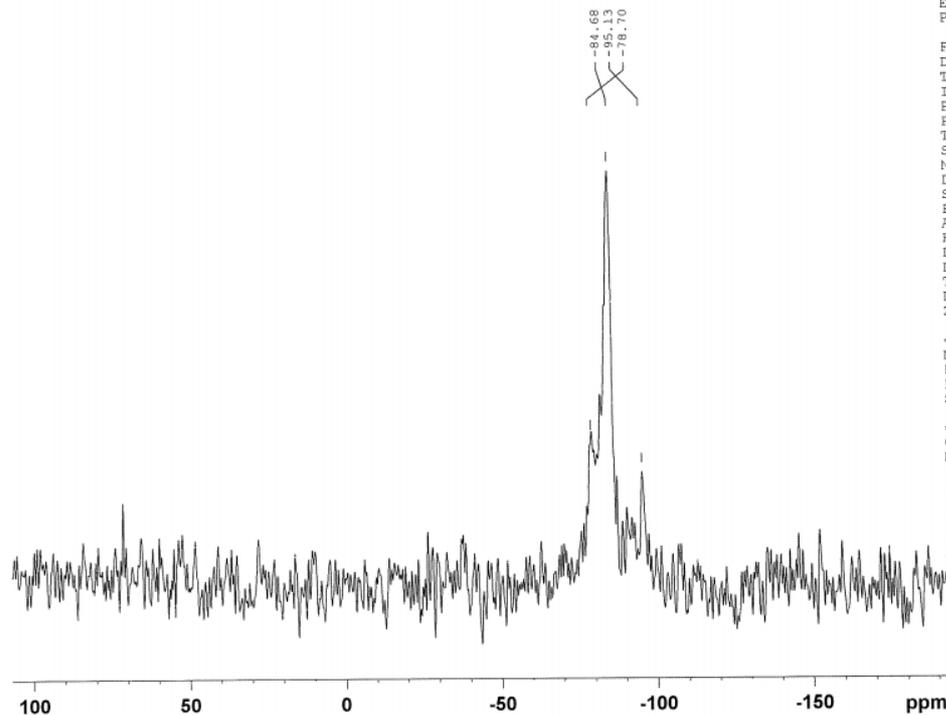
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051110
Time     15.38
INSTRUM  spect
PROBHD   4 mm MAS X/Y/1
PULPROG  vcp.av
TD       2048
SOLVENT  none
NS       3072
DS       0
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   14.532180 Hz
AQ       0.0344564 sec
RG       456
DM       16.800 usec
DE       10.00 usec
TE       291.5 K
D1       5.00000000 sec
ZGPTNS

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     29Si
P1       0.00 usec
P15     5000.00 usec
PL1     -3.00 dB
PL11    120.00 dB
SFO1    99.3550760 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CNST21  1.0000000
CPDPRG2  cw
NUC2     1H
P3       2.70 usec
PL2     11.00 dB
PL12    6.50 dB
SFO2    500.1200000 MHz
SPNAM0  ramp.100
SFOAL0  0.500
SFOFFS0  0.00 Hz

F2 - Processing parameters
SI       2048
SF       99.3593145 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       20.00 Hz
GB       0
PC       1.00
```

Tobermorit
Si-29 MAS bei 13000 Hz
AVANCE II 500WB, 4 mm probe



```
Current Data Parameters
NAME      Tobermorit
EXPNO    1
PROCNO   1

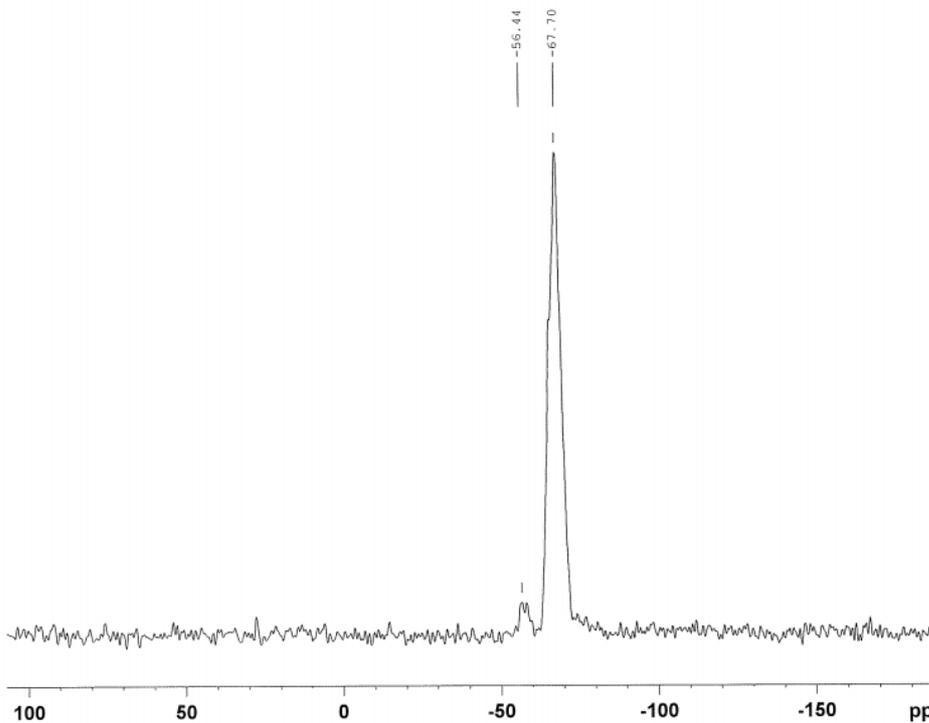
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051111
Time     14.45
INSTRUM  spect
PROBHD   4 mm MAS X/Y/1
PULPROG  hpdec.av
TD       2048
SOLVENT  none
NS       65
DS       0
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   14.532180 Hz
AQ       0.0344564 sec
RG       456
DM       16.800 usec
DE       10.00 usec
TE       291.3 K
D1       30.00000000 sec
ZGPTNS

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     29Si
P1       4.00 usec
PL1     -3.00 dB
SFO1    99.3550760 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2  cw
NUC2     1H
PL2     11.00 dB
SFO2    500.1200000 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       99.3593145 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       25.00 Hz
GB       0
PC       1.00
```

propyl-Polymer
 Si-29 CP/MAS bei 13000 Hz
 AVANCE II 500WB, 4 mm probe



```

Current Data Parameters
NAME      Propyl_polymer
EXPNO    1
PROCNO   1

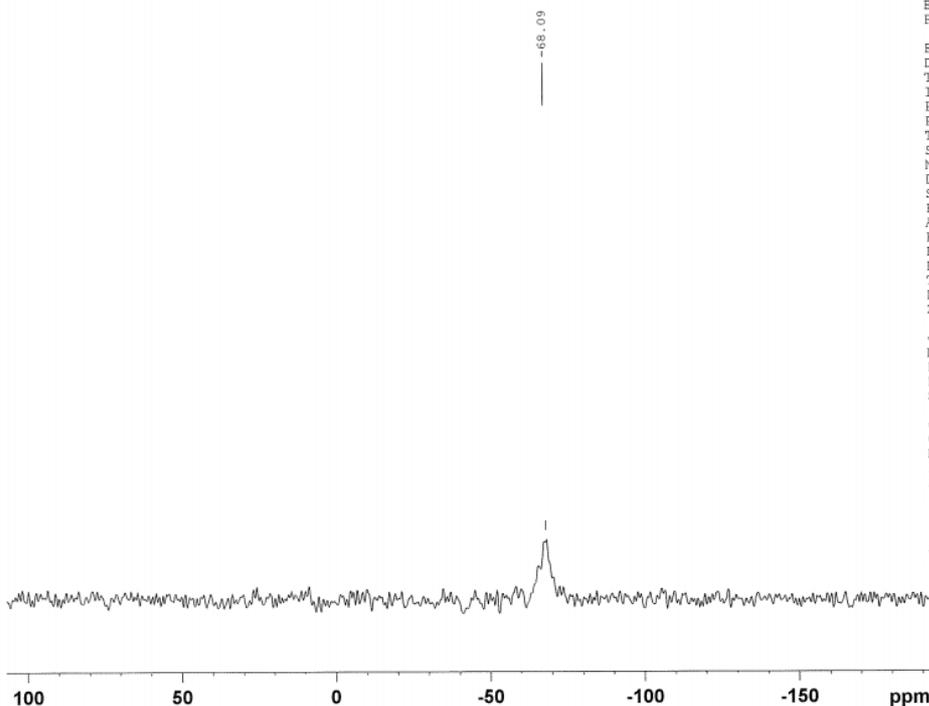
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051111
Time     13.45
INSTRUM  spect
PROBHD   4 mm MAS X/Y/1
PULPROG  vacp.av
TD       2048
SOLVENT  none
NS       48
DS       0
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   14.532180 Hz
AQ       0.0344564 sec
RG       456
DW       16.800 usec
DE       10.00 usec
TE       291.4 K
D1       5.00000000 sec
ZGPTNS

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     29Si
P1       0.00 usec
PL1     -3.00 dB
PL11    120.00 dB
SFO1    99.3550760 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CNST21   1.0000000
CPDPRG2  cw
NUC2     1H
P3       2.70 usec
PL2     11.00 dB
PL12    6.50 dB
SFO2    500.1200000 MHz
SPNAM0   ramp.100
SPOAL0   0.500
SPOFFS0  0.00 Hz

F2 - Processing parameters
SI       2048
SF       99.3593145 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       20.00 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

propyl-Polymer
 Si-29 MAS bei 13000 Hz
 AVANCE II 500WB, 4 mm probe



```

Current Data Parameters
NAME      Propyl_polymer
EXPNO    2
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20051111
Time     14.02
INSTRUM  spect
PROBHD   4 mm MAS X/Y/1
PULPROG  hpdec.av
TD       2048
SOLVENT  none
NS       4
DS       0
SWH      29761.904 Hz
FIDRES   14.532180 Hz
AQ       0.0344564 sec
RG       456
DW       16.800 usec
DE       10.00 usec
TE       291.2 K
D1       30.00000000 sec
ZGPTNS

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     29Si
P1       4.00 usec
PL1     -3.00 dB
SFO1    99.3550760 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2  cw
NUC2     1H
PL2     11.00 dB
SFO2    500.1200000 MHz

F2 - Processing parameters
SI       2048
SF       99.3593145 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       20.00 Hz
GB       0
PC       1.00
    
```

Propyl Polymer
 C-13 CP/MAS bei 6000 Hz
 AVANCE II 500WB, 4 mm probe



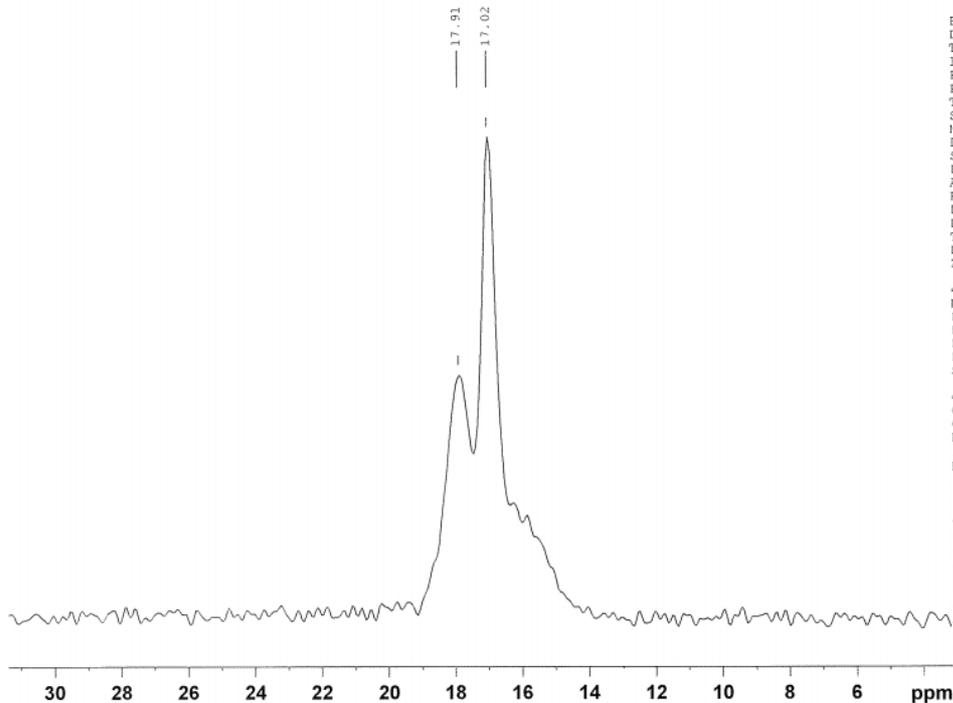
```
Current Data Parameters
NAME      Propyl_polymer
EXPNO     3
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20051111
Time      14.08
INSTRUM   spect
PROBHD    4 mm MAS X/Y/1
PULPROG   vcp.av
TD         2048
SOLVENT   none
NS         16
DS         0
SWH        29761.904 Hz
FIDRES     14.532180 Hz
AQ         0.0344564 sec
RG         456
DM         16.800 usec
DE         10.00 usec
TE         291.1 K
D1         5.00000000 sec
ZGOPTNS   -Dtppm

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         0.00 usec
P15        2000.00 usec
PL1        1.00 dB
PL11       120.00 dB
SFO1       125.7663850 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CNST21    1.0000000
CPDPRG2   spinal64
NUC2       1H
P3         2.70 usec
p30        5.20 usec
P31        5.60 usec
PL2        8.50 dB
PL12       6.50 dB
SFO2       500.1200000 MHz
SPNAM0     ramp.100
SFOAL0     0.500
SPOFFS0    0.00 Hz

F2 - Processing parameters
SI         4096
SF         125.7547320 MHz
WDW        no
SSB        0
LB         0.00 Hz
GB         0
PC         1.00
```



Silres Zementstein,
 Si-29 MAS bei 5000 Hz
 AVANCE II 500WB, 4 mm probe



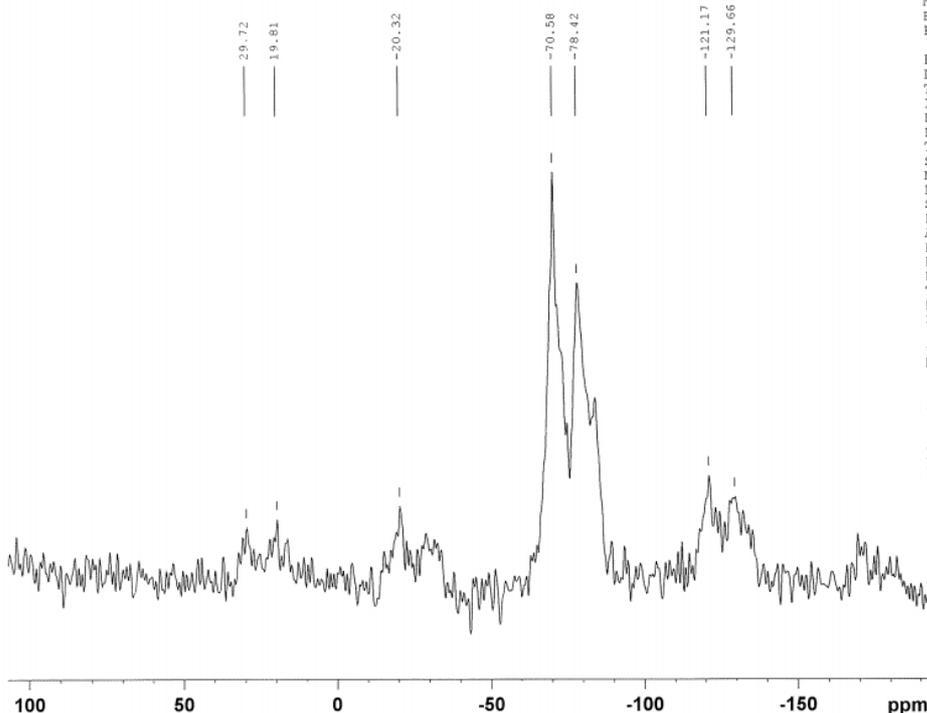
```
Current Data Parameters
NAME      Zementstein_silres
EXPNO     10
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20051111
Time      0.12
INSTRUM   spect
PROBHD    4 mm MAS X/Y/1
PULPROG   hpdec.av
TD         2048
SOLVENT   none
NS         1367
DS         0
SWH        29761.904 Hz
FIDRES     14.532180 Hz
AQ         0.0344564 sec
RG         456
DM         16.800 usec
DE         10.00 usec
TE         291.0 K
D1         30.00000000 sec
ZGOPTNS

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       29Si
P1         4.00 usec
PL1        -3.00 dB
SFO1       99.3550760 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2   cw
NUC2       1H
PL2        11.00 dB
SFO2       500.1200000 MHz

F2 - Processing parameters
SI         2048
SF         99.3593145 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         20.00 Hz
GB         0
PC         1.00
```



Silres Zementstein,
Si-29 MAS bei 10000 Hz
AVANCE II 500WB, 4 mm probe



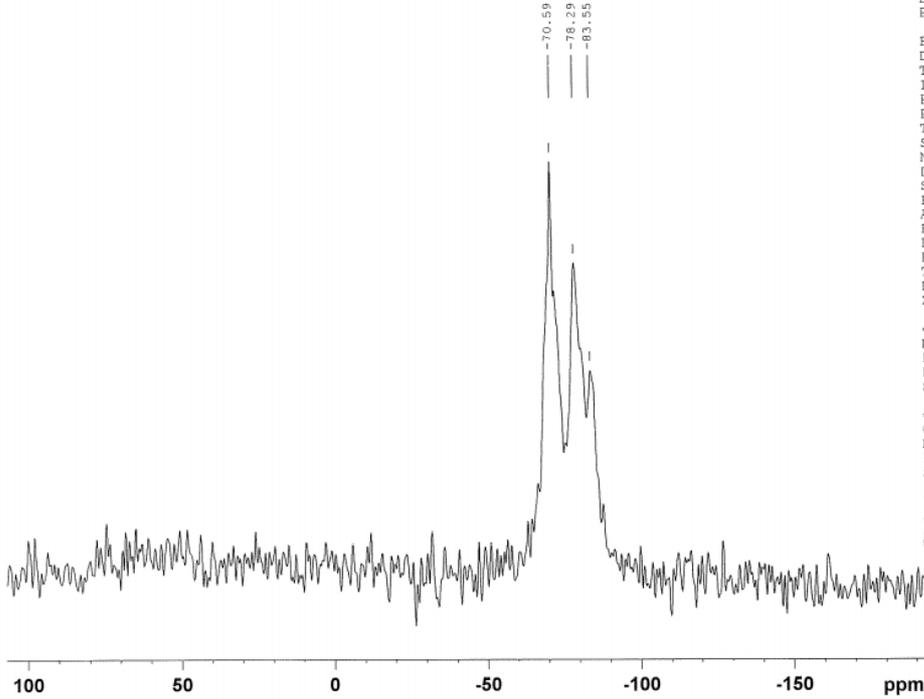
Current Data Parameters
NAME Zementstein_silres
EXPNO 7
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20051111
Time 11.35
INSTRUM spect
PROBHD 4 mm MAS X/Y/1
PULPROG hpdec.av
TD 2048
SOLVENT none
NS 512
DS 0
SWH 29761.904 Hz
FIDRES 14.532180 Hz
AQ 0.0344564 sec
RG 456
DW 16.800 usec
DE 10.00 usec
TE 291.2 K
D1 30.00000000 sec
ZGPTNS

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 29Si
P1 4.00 usec
PL1 -3.00 dB
SFO1 99.3550760 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CPDPRG2 cw
NUC2 1H
PL2 11.00 dB
SFO2 500.1200000 MHz

F2 - Processing parameters
SI 2048
SF 99.3593145 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 20.00 Hz
GB 0
PC 0.40



Silres Zementstein,
C-13 CP/MAS bei 5000 Hz
AVANCE II 500WB, 4 mm probe



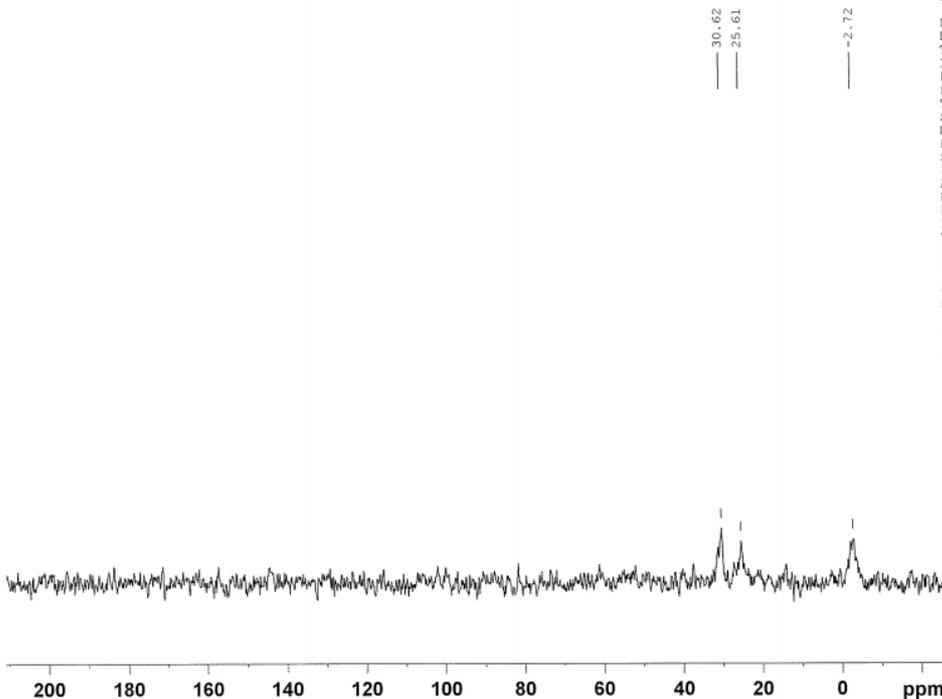
Current Data Parameters
NAME Zementstein_silres
EXPNO 9
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20051111
Time 13.23
INSTRUM spect
PROBHD 4 mm MAS X/Y/1
PULPROG vacp.av
TD 2048
SOLVENT none
NS 740
DS 0
SWH 29761.904 Hz
FIDRES 14.532180 Hz
AQ 0.0344564 sec
RG 456
DW 16.800 usec
DE 10.00 usec
TE 291.4 K
D1 5.00000000 sec
ZGPTNS -Dtppm

----- CHANNEL f1 -----
NUC1 13C
P1 0.00 usec
P15 2000.00 usec
PL1 1.00 dB
PL11 120.00 dB
SFO1 125.7663850 MHz

----- CHANNEL f2 -----
CNST21 1.0000000
CPDPRG2 spinal64
NUC2 1H
P3 2.70 usec
P30 5.20 usec
P31 5.60 usec
PL2 8.50 dB
PL12 6.50 dB
SFO2 500.1200000 MHz
SPHAI0 ramp.100
SPOAL0 0.500
SPOFES0 0.00 Hz

F2 - Processing parameters
SI 2048
SF 125.7547320 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 20.00 Hz
GB 0
PC 1.00



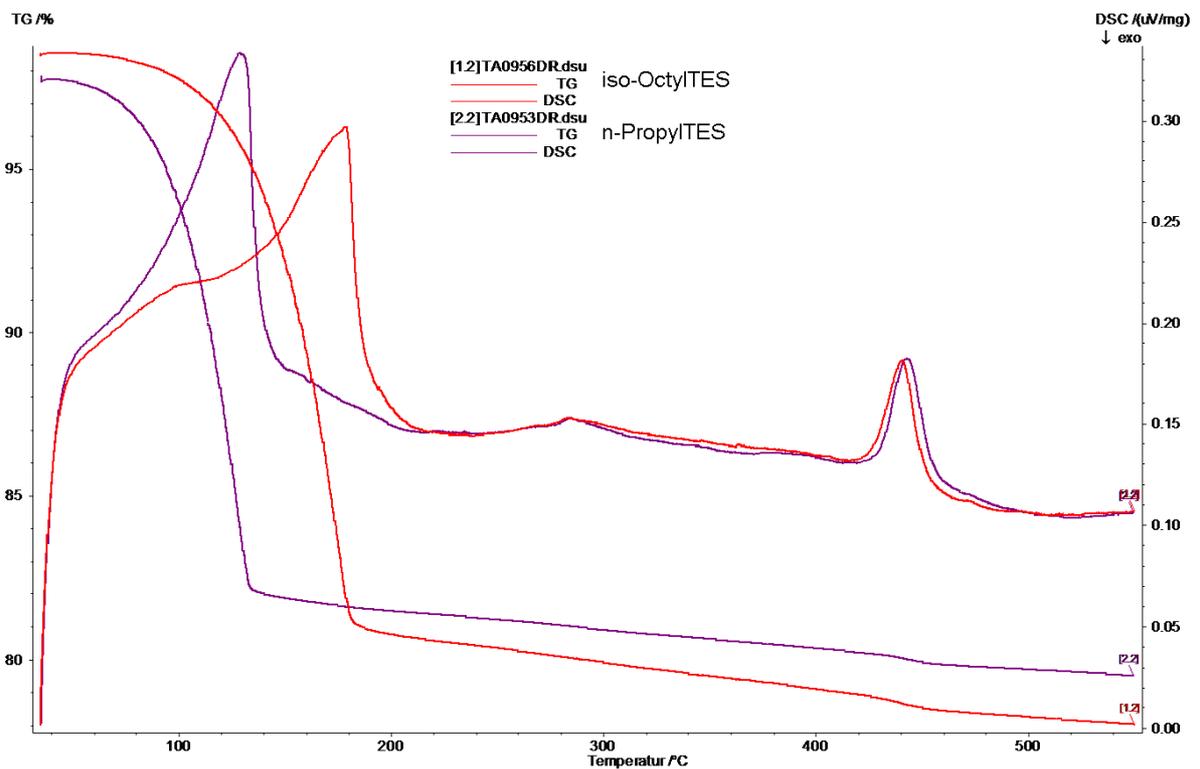
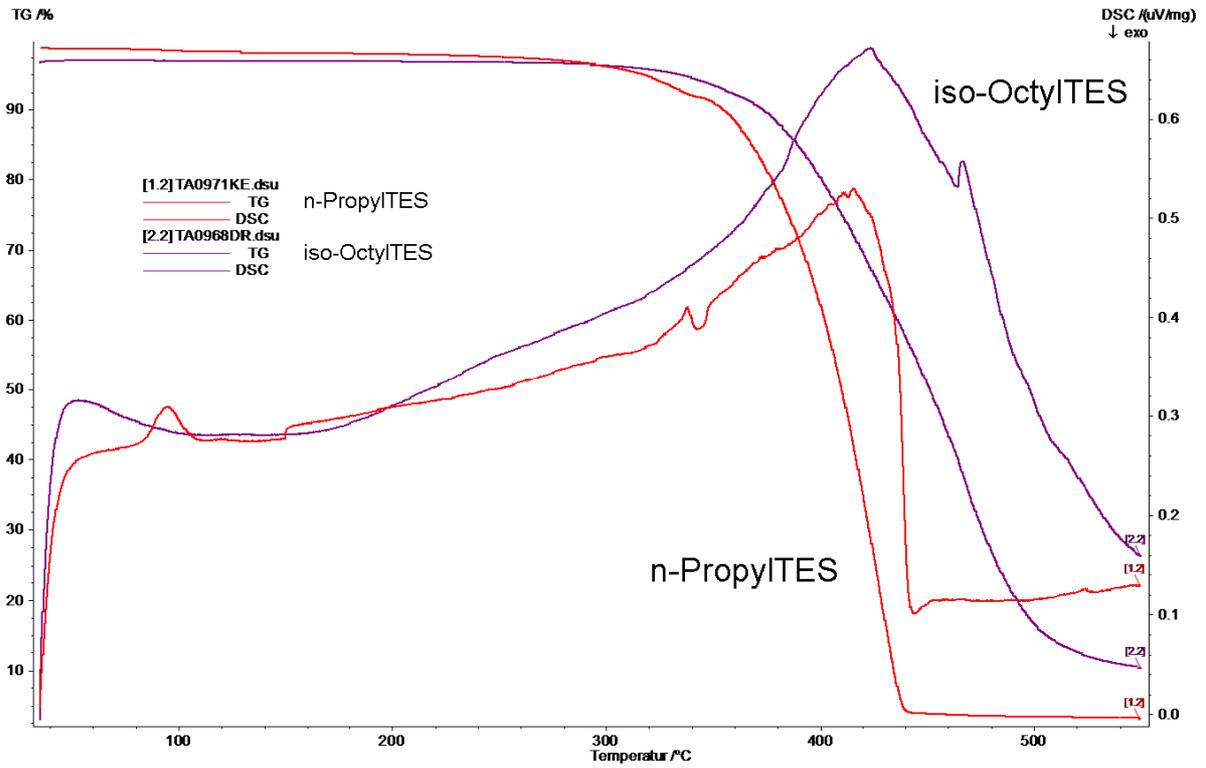
Anhang

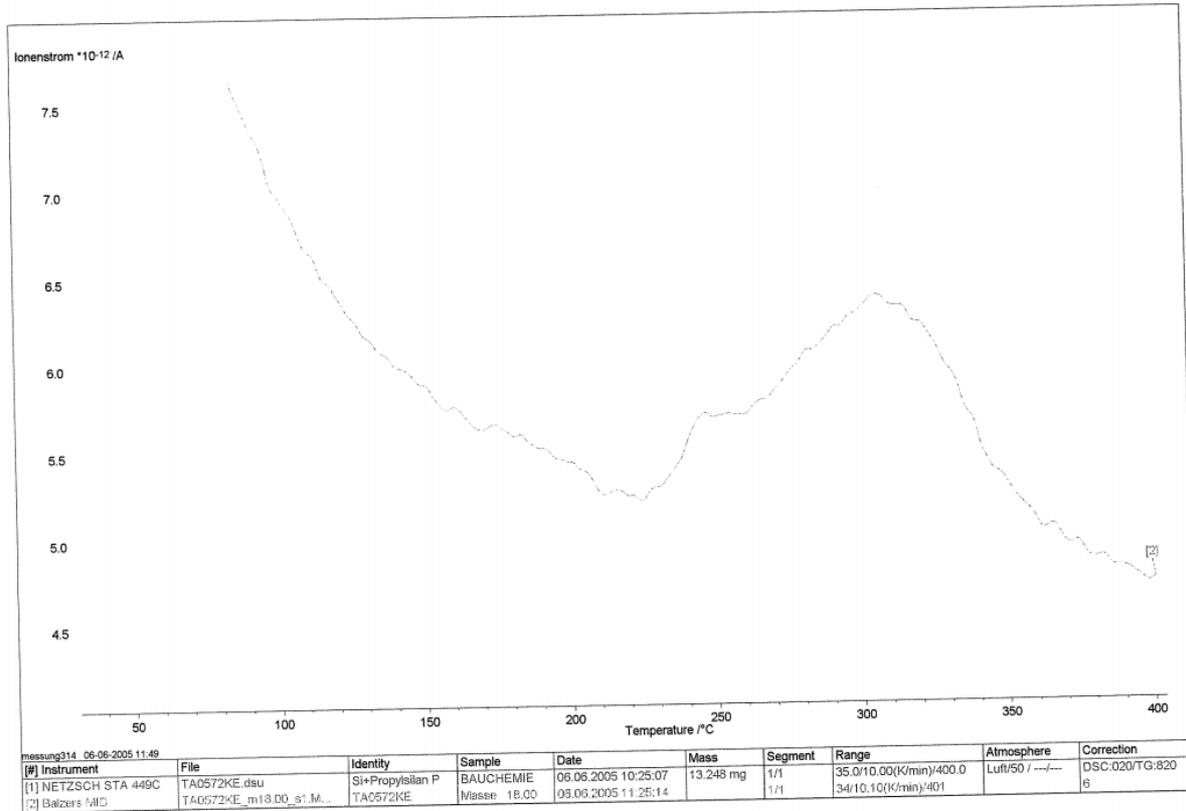
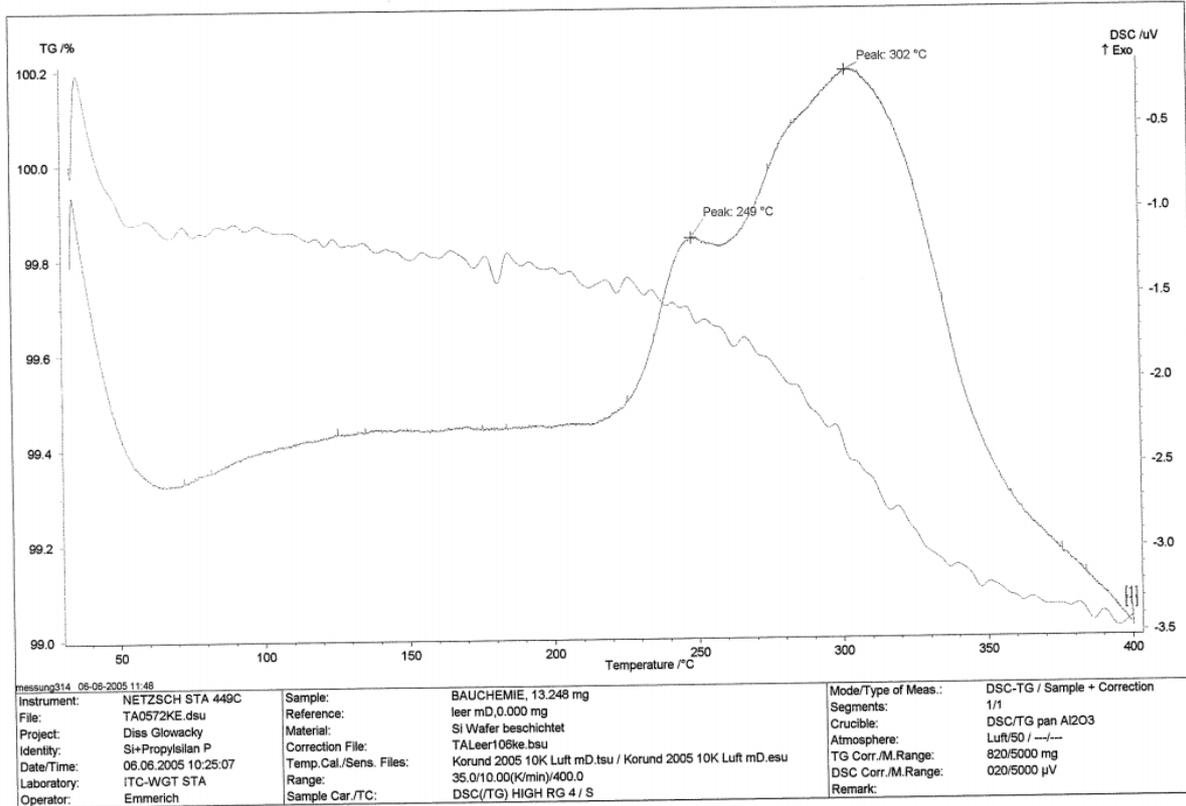
Extraktion III	Proben Nr.	Gewicht vor Soutlet [g]	Masse im bei 60° [g]	Masse im Normalklima [g]	Ausgangs-masse [g]	freiwillige Feuchte-aufnahme [g]	freiwillige Feuchte-aufnahme [%]	max. Wasseraufnahme nach 24stündiger Wasserlagerung [g]	max. Wasseraufnahme nach 24stündiger Wasserlagerung [%]	Gewicht nach 24stündiger Wasserlagerung [g]										Verlust	Gesamtverlust
										Gewicht [g]											
										nach 1 St.	nach 2 St.	nach 3 St.	nach 3,5 St.	nach 4 St.	nach 5 St.	nach 6 St.	nach 7 St.	nach 25 St.	nach 25 St. [g]		
1	Ether	16.395	15.214	16.016	16.016	0.302	1.92	1.606	10.03	17.622	17.471	17.369	17.283	17.241	17.204	17.179	17.152	16.888	0.27	0.234	
2	Ether	17.266	16.566	16.696	16.696	0.330	1.99	1.655	9.74	18.541	18.351	18.231	18.156	18.118	18.062	18.058	18.035	17.773	0.566	0.166	
3	Ether	17.266	16.566	16.696	16.696	0.330	1.99	1.655	9.74	18.541	18.351	18.231	18.156	18.118	18.062	18.058	18.035	17.773	0.566	0.166	
4	CI	17.073	16.853	16.853	16.853	0	0	0	0	18.301	18.301	18.301	18.301	18.301	18.301	18.301	18.301	18.301	0	0	
5	S	14.586	14.586	14.586	14.586	0	0	0	0	16.343	16.343	16.343	16.343	16.343	16.343	16.343	16.343	16.343	0	0	
6	Hexan	15.421	14.853	15.194	15.194	0.341	2.30	1.383	3.10	16.577	16.343	16.294	16.246	16.093	16.047	16.047	16.047	16.047	0	16.577	
7	Ether	17.207	16.923	17.103	17.103	0.180	1.06	0.313	1.83	17.416	17.227	17.189	17.171	17.172	17.171	17.170	17.170	17.167	0.246	0.249	
8	Ether	14.660	14.405	14.576	14.576	0.171	1.19	0.34	2.33	14.916	14.705	14.662	14.648	14.643	14.642	14.641	14.640	14.635	0.276	0.281	
9	CI	17.557	17.557	17.557	17.557	0	0	0	0	17.557	17.557	17.557	17.557	17.557	17.557	17.557	17.557	17.557	0	0	
10	S	16.787	16.787	16.787	16.787	0	0	0	0	16.787	16.787	16.787	16.787	16.787	16.787	16.787	16.787	16.787	0	0	
11	Hexan	16.016	15.950	15.927	15.927	0.237	1.52	0.275	1.74	16.102	15.927	15.914	15.914	15.903	15.899	15.899	15.899	15.899	0	16.102	
12	Hexan	17.243	16.664	16.875	16.875	0.211	1.27	0.502	1.79	17.177	17.011	16.953	16.953	16.934	16.929	16.929	16.929	16.929	0	17.177	
13	Ether	15.784	15.504	15.707	15.707	0.203	1.31	0.288	1.83	15.995	15.846	15.816	15.805	15.799	15.789	15.788	15.785	15.780	0.2	0.205	
14	Ether	16.892	16.596	16.812	16.812	0.216	1.30	0.339	2.02	17.151	16.935	16.900	16.888	16.881	16.881	16.880	16.879	16.875	0.272	0.276	
15	CI	17.636	17.636	17.636	17.636	0	0	0	0	17.636	17.636	17.636	17.636	17.636	17.636	17.636	17.636	17.636	0	0	
16	S	16.347	16.347	16.347	16.347	0	0	0	0	16.347	16.347	16.347	16.347	16.347	16.347	16.347	16.347	16.347	0	0	
17	Hexan	15.215	14.727	15.077	15.077	0.250	1.82	0.336	2.40	14.313	14.110	14.065	14.065	14.047	14.043	14.043	14.043	14.043	0	14.313	
18	Hexan	15.311	14.873	15.100	15.100	0.227	1.53	0.233	1.84	15.333	15.209	15.178	15.178	15.164	15.161	15.161	15.161	15.161	0	15.333	
19	Ether	15.083	14.810	14.999	14.999	0.189	1.28	0.356	2.37	15.355	15.199	15.122	15.108	15.100	15.098	15.098	15.097	15.097	0.26	0.268	
20	Ether	14.199	13.943	14.134	14.134	0.191	1.37	0.408	2.89	14.542	14.285	14.251	14.229	14.220	14.220	14.220	14.220	14.220	0.217	0.239	
21	CI	14.724	14.724	14.724	14.724	0	0	0	0	14.724	14.724	14.724	14.724	14.724	14.724	14.724	14.724	14.724	0	0	
22	S	17.323	17.323	17.323	17.323	0	0	0	0	17.323	17.323	17.323	17.323	17.323	17.323	17.323	17.323	17.323	0	0	
23	Hexan	16.853	16.216	16.464	16.464	0.248	1.53	0.254	1.54	16.718	16.578	16.549	16.549	16.534	16.529	16.529	16.529	16.529	0	16.718	
24	Hexan	17.879	17.378	17.637	17.637	0.259	1.49	0.277	1.57	17.814	17.688	17.673	17.673	17.673	17.673	17.673	17.673	17.673	0	17.814	

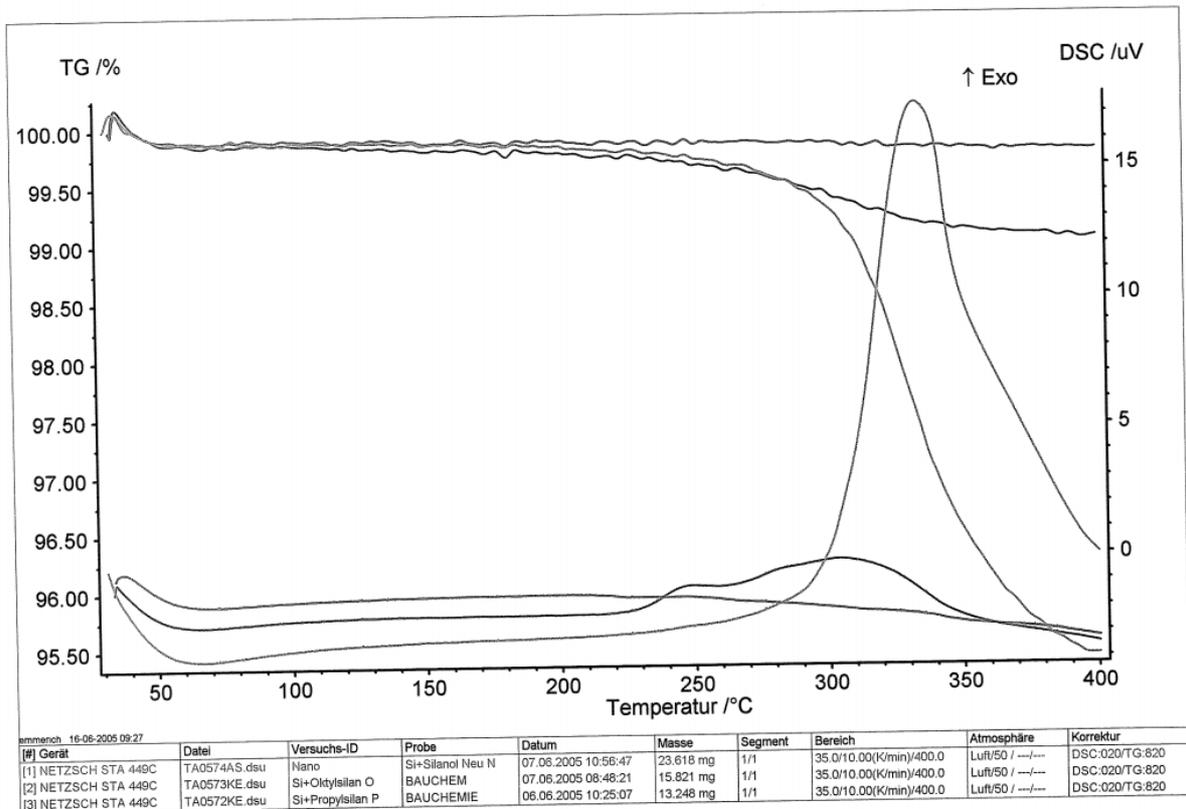
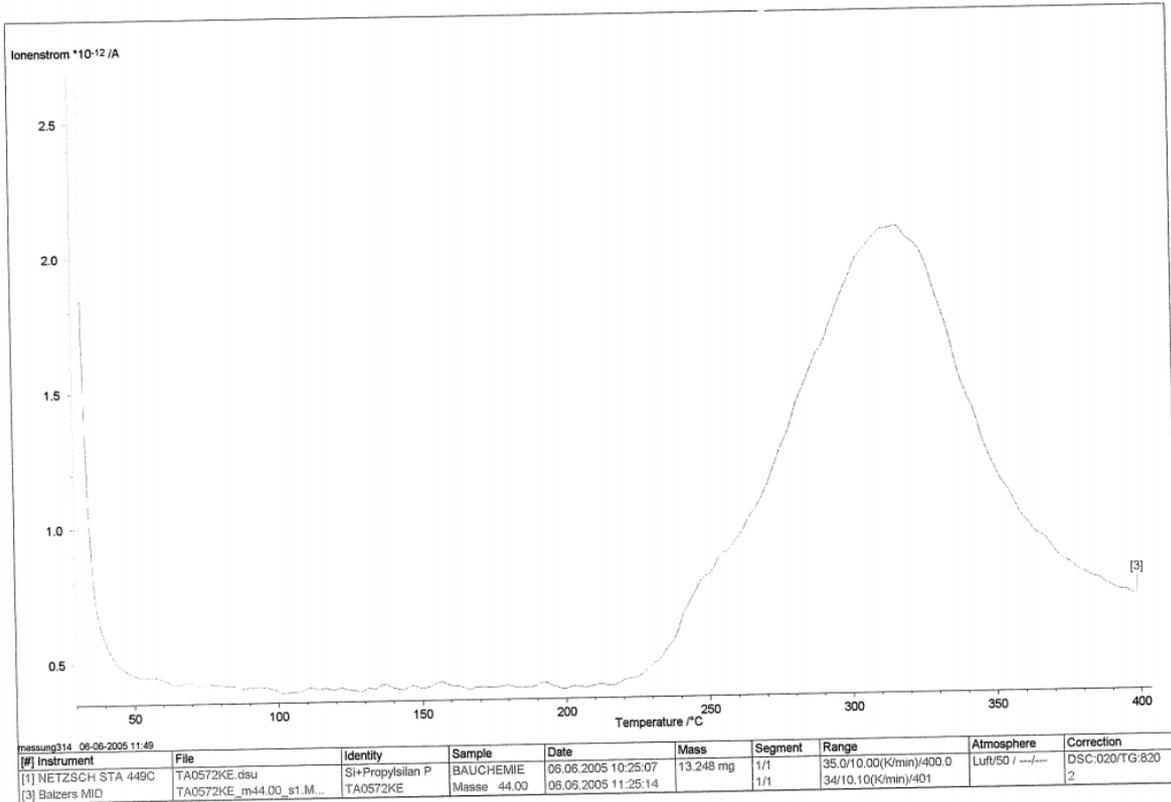
Extraktion III	Proben Nr.	Gewicht vor Soutlet [g]	Masse im bei 60° [g]	Masse im Normalklima [g]	Ausgangs-masse [g]	freiwillige Feuchte-aufnahme [g]	freiwillige Feuchte-aufnahme [%]	max. Wasseraufnahme nach 24stündiger Wasserlagerung [g]	max. Wasseraufnahme nach 24stündiger Wasserlagerung [%]	Gewicht nach 24stündiger Wasserlagerung [g]										Verlust	Gesamtverlust
										Gewicht [g]											
										nach 1 St.	nach 2 St.	nach 3 St.	nach 3,5 St.	nach 4 St.	nach 5 St.	nach 6 St.	nach 7 St.	nach 25 St.	nach 25 St. [g]		
25	Hephan	15.774	15.563	15.703	15.728	0.165	1.06	0.194	1.23	15.922	15.822	15.789	15.789	15.789	15.788	15.784	15.780	15.779	0.143	15.922	
26	Hephan	15.456	15.249	15.372	15.386	0.156	1.02	0.224	1.45	15.620	15.524	15.486	15.486	15.471	15.469	15.464	15.459	15.458	0.25	15.620	
27	Hephan	17.196	16.933	17.109	17.136	0.203	1.20	0.33	1.93	17.466	17.377	17.304	17.253	17.247	17.238	17.231	17.230	17.230	0.238	17.466	
28	Oktan	15.920	14.789	14.9	14.922	0.142	0.86	0.244	1.57	15.156	15.069	15.005	15.005	14.979	14.976	14.970	14.965	14.964	0.192	15.156	
29	Oktan	15.920	14.789	14.9	14.922	0.142	0.86	0.244	1.57	15.156	15.069	15.005	15.005	14.979	14.976	14.970	14.965	14.964	0.192	15.156	
30	Oktan	15.920	14.789	14.9	14.922	0.142	0.86	0.244	1.57	15.156	15.069	15.005	15.005	14.979	14.976	14.970	14.965	14.964	0.192	15.156	
31	Hephan	17.089	16.654	16.862	16.888	0.234	1.41	0.354	2.10	17.242	17.171	17.123	17.123	17.101	17.093	17.093	17.093	17.093	0.25	17.242	
32	Hephan	15.170	15.040	15.104	15.136	0.166	1.23	0.286	1.77	15.252	15.127	15.094	15.094	15.079	15.074	15.074	15.074	15.074	0.192	15.252	
33	Oktan	13.959	13.747	13.886	13.899	0.162	1.18	0.204	1.47	14.113	14.028	14.063	14.063	14.073	14.069	14.065	14.064	14.064	0.191	14.113	
34	Oktan	15.492	15.285	15.423	15.449	0.194	1.27	0.289	1.87	15.728	15.611	15.620	15.620	15.637	15.630	15.641	15.638	15.639	0.203	15.728	
35	Oktan	15.492	15.285	15.423	15.449	0.194	1.27	0.289	1.87	15.728	15.611	15.620	15.620	15.637	15.630	15.641	15.638	15.639	0.203	15.728	
36	Oktan	15.492	15.285	15.423	15.449	0.194	1.27	0.289	1.87	15.728	15.611	15.620	15.620	15.637	15.630	15.641	15.638	15.639	0.203	15.728	
37	Hephan	15.751	15.442	15.606	15.632	0.190	1.23	0.233	1.48	15.865	15.810	15.742	15.742	15.708	15.697	15.691	15.686	15.686	0.179	15.865	
38	Hephan	17.982	17.627	17.839	17.862	0.235	1.33	0.343	1.92	18.205	18.129	18.085	18.085	18.092	18.068	18.077	18.051	18.050	0.295	18.205	
39	Hephan	17.982	17.627	17.839	17.862	0.235	1.33	0.343	1.92	18.205	18.129	18.085	18.085	18.092	18.068	18.077	18.051	18.050	0.295	18.205	
40	Oktan	15.319	15.104	15.258	15.282	0.178	1.18	0.253	1.68	15.535	15.485	15.456	15.456	15.470	15.462	15.453	15.447	15.447	0.188	15.535	
41	Oktan	15.515	15.285	15.449	15.473	0.189	1.24	0.261	1.69	15.736	15.678	15.674	15.674	15.692	15.684	15.646	15.640	15.640	0.198	15.736	
42	Oktan	15.515	15.285	15.449	15.473	0.189	1.24	0.261	1.69	15.736	15.678	15.674	15.674	15.692	15.684	15.646	15.640	15.640	0.198	15.736	
43	Oktan	15.515	15.285	15.449	15.473	0.189	1.24	0.261	1.69	15.736	15.678	15.674	15.674	15.692	15.684	15.646	15.640	15.640	0.198	15.736	
44	Oktan	15.515	15.285	15.449	15.473	0.189	1.24	0.261	1.69	15.736	15.678	15.674	15.674	15.692	15.684	15.646	15.640	15.640	0.198	15.736	
45	Oktan	15.515	15.285	15.449	15.473	0.189	1.24	0.261	1.69	15.736	15.678	15.674	15.674	15.692	15.684	15.646	15.640	15.640	0.198	15.736	

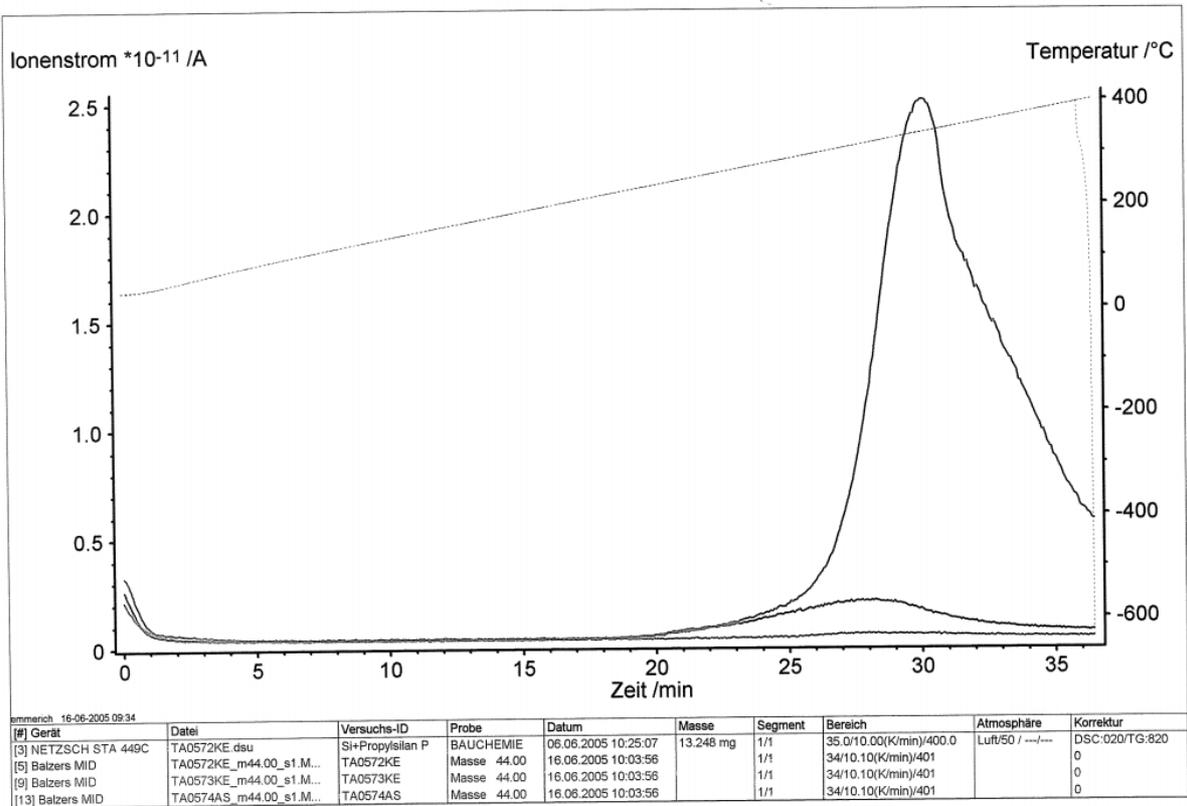
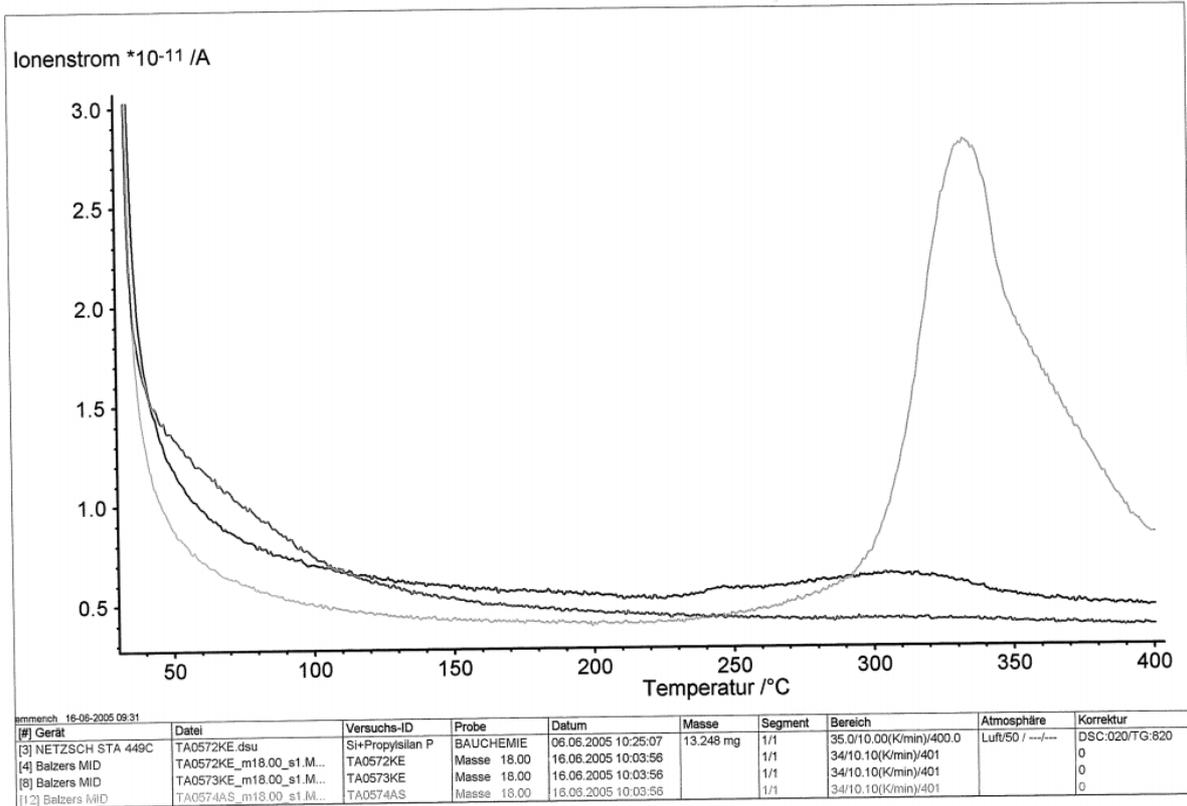
A.6 Ergebnisse und Messparameter der STA-DTG-TG-Messungen

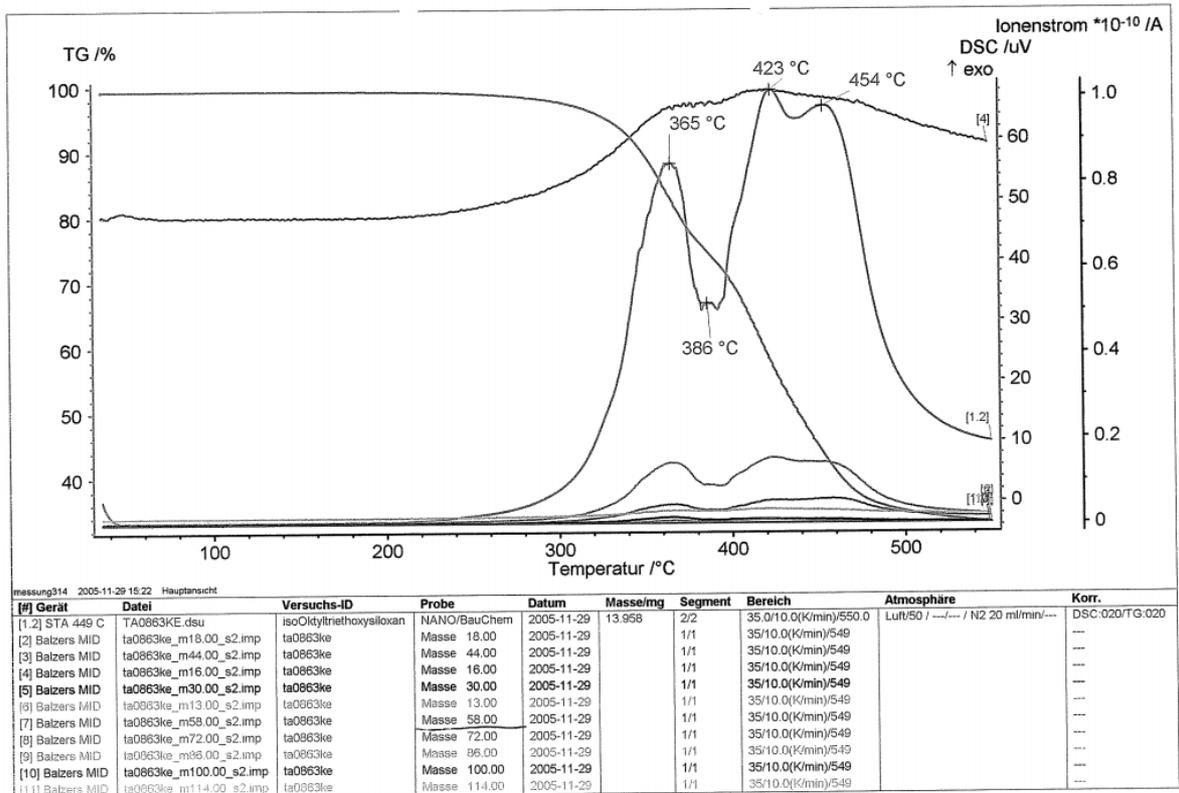
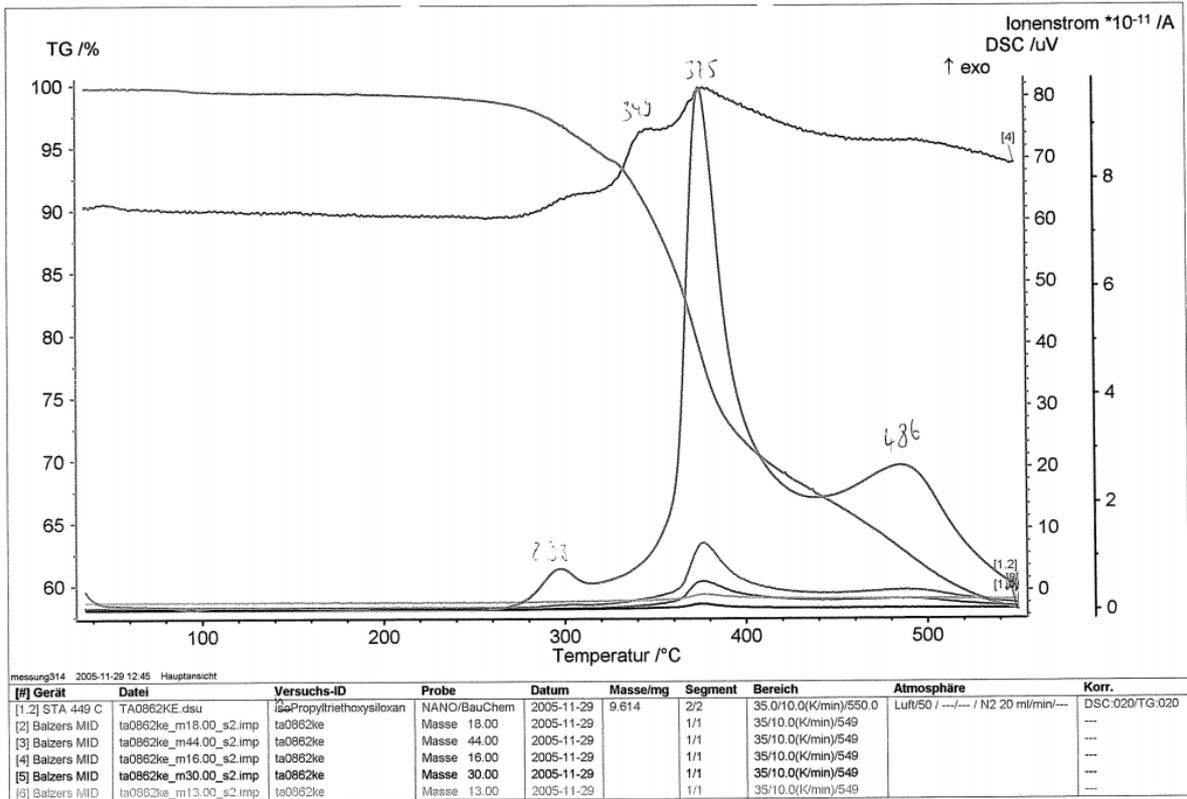
Übersicht A.6: Daten und Messparameter der STA-DTG-TG-Untersuchungen

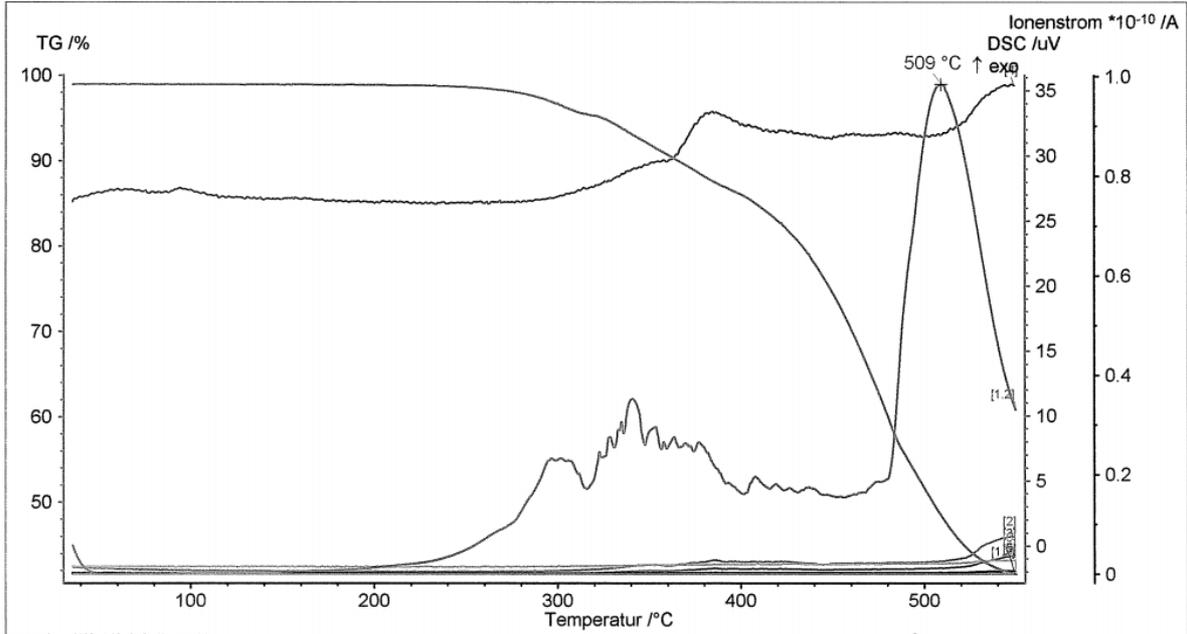






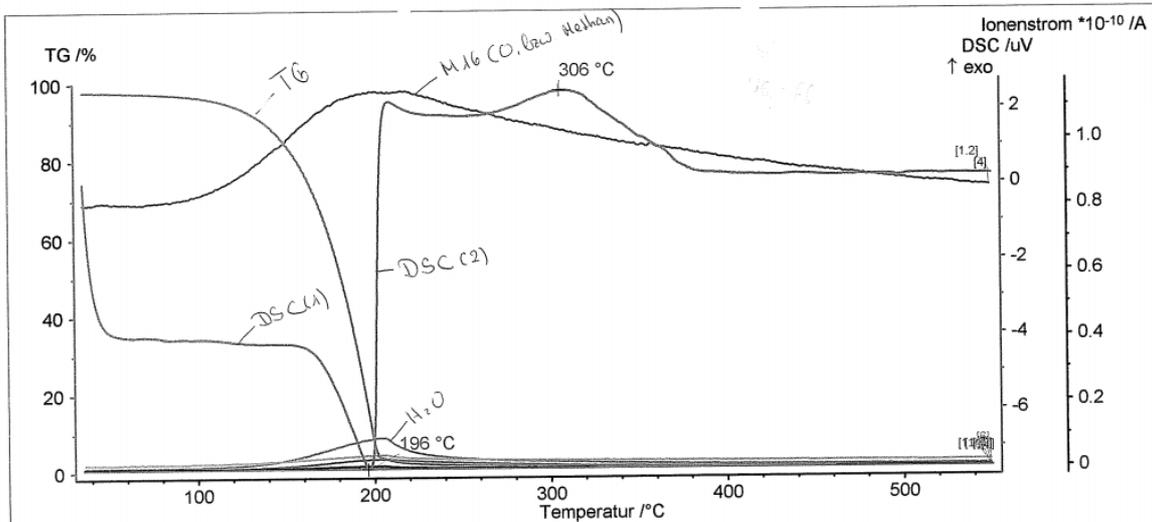






messung314 2005-11-30 10:40 Hauptansicht

[#] Gerät	Datei	Versuchs-ID	Probe	Datum	Masse/mg	Segment	Bereich	Atmosphäre	Korr.
[1-2] STA 449 C	TA0865KE.dsu	isoButyltriethoxysiloxan	NANO/BauChem	2005-11-30	10.271	2/2	35.0/10.0(K/min)/550.0	Luft/50 / --- / N2 20 ml/min/---	DSC:020/TG:020
[2] Balzers MID	ta0865ke_m18.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 18.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[3] Balzers MID	ta0865ke_m44.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 44.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[4] Balzers MID	ta0865ke_m16.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 16.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[5] Balzers MID	ta0865ke_m30.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 30.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[6] Balzers MID	ta0865ke_m13.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 13.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[7] Balzers MID	ta0865ke_m58.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 58.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[8] Balzers MID	ta0865ke_m72.00_s2.imp	ta0865ke	Masse 72.00	2005-11-30		1/1	35/10.0(K/min)/549		---



messung314 2005-12-01 15:08 Hauptansicht

[#] Gerät	Datei	Versuchs-ID	Probe	Datum	Masse/mg	Segment	Bereich	Atmosphäre	Korr.
[1-2] STA 449 C	TA0868KE.dsu	isoOctyltriethoxysilan	NANO/BauChem	2005-12-01	13.628	2/2	35.0/10.0(K/min)/550.0	Luft/50 / --- / N2 20 ml/min/---	DSC:020/TG:020
[2] Balzers MID	ta0868ke_m18.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 18.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[3] Balzers MID	ta0868ke_m44.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 44.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[4] Balzers MID	ta0868ke_m16.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 16.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[5] Balzers MID	ta0868ke_m30.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 30.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[6] Balzers MID	ta0868ke_m13.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 13.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[7] Balzers MID	ta0868ke_m58.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 58.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[8] Balzers MID	ta0868ke_m72.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 72.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[9] Balzers MID	ta0868ke_m86.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 86.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[10] Balzers MID	ta0868ke_m100.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 100.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[11] Balzers MID	ta0868ke_m114.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 114.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[12] Balzers MID	ta0868ke_m46.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 46.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---
[14] Balzers MID	ta0868ke_m280.00_s2.imp	ta0868ke	Masse 280.00	2005-12-01		1/1	35/10.0(K/min)/549		---

Anhang

