

## Ausgangssituation

Die Behandlung mit Alkyltriethoxysilanen (ATES) schützt zementgebundene Werkstoffe vor dem Eindringen von Wasser. Die ATEs werden nach Erstellung des Bauteils auf die Oberfläche aufgetragen und durch kapillares Saugen in die Poren transportiert. Die ATEs durchlaufen während des Transports eine komplexe Reaktionsfolge, die durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird. Ein wesentlicher Faktor ist die Wechselwirkung mit den Calciumsilikathydrat-, CSH-Phasen. An deren Oberfläche befinden sich Silanolgruppen, die im alkalischen Milieu der Porenlösung meist deprotoniert vorliegen und somit einen möglichen Reaktionspartner darstellen. Experimentell ist das Verhalten der ATEs in den Poren kaum zugänglich, so dass zur Erklärung der Unterschiede in der Hydrolyse bei Propyl- und iOctyltriethoxysilan (PTES und iOTES, Abb. 1) computerchemische Modellierungen mit semi-empirischen Methoden eingesetzt werden.

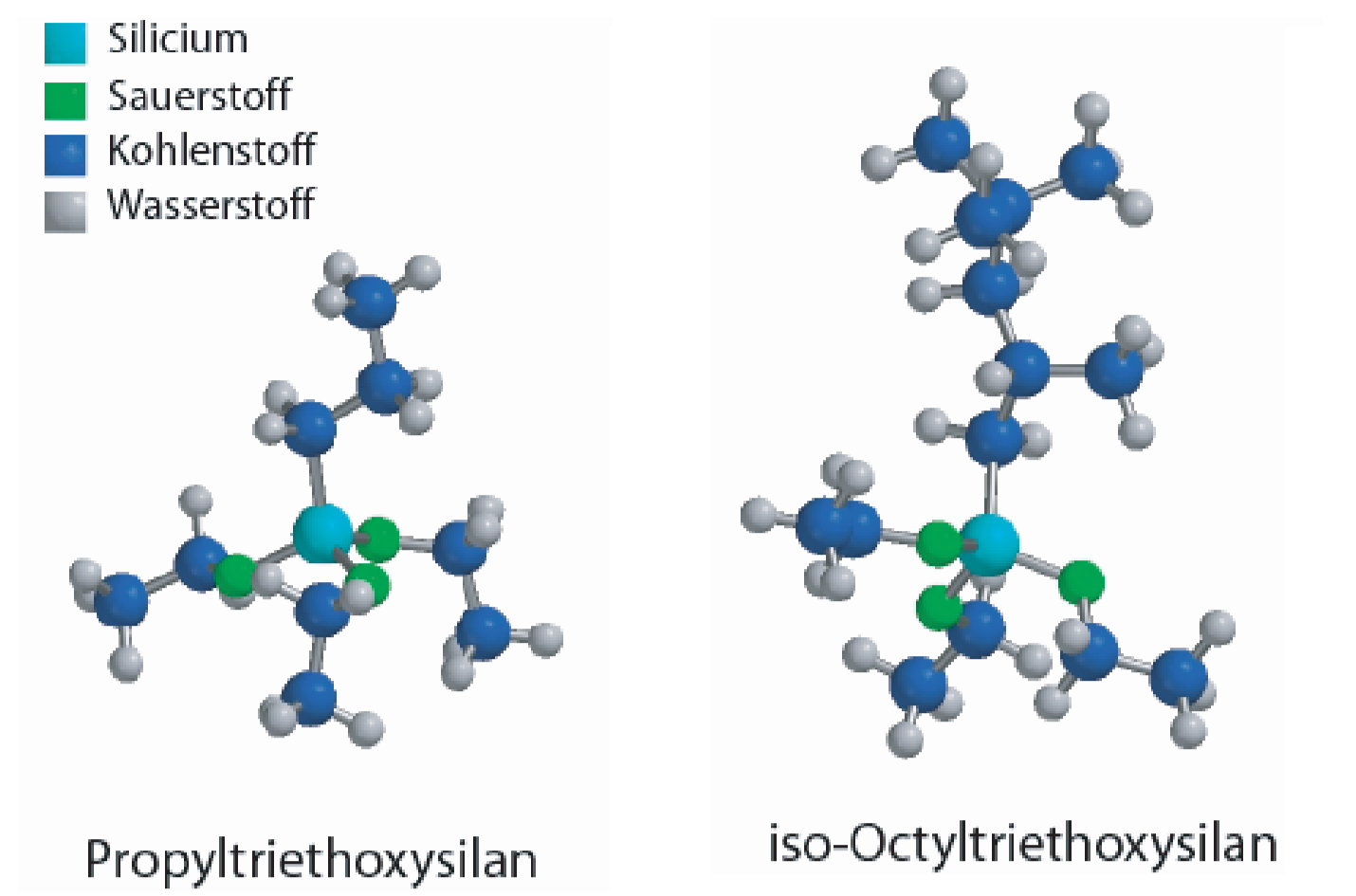


Abbildung 1: PTES und iOTES

## Mineralische Phase: CSH

Beschreibung der Struktur: amorph, Analogien zum Tobermorit

Modellierungsstrategie: Modellmolekül (Abb. 2)

- Ausschnitt aus der Oberfläche
- Entwicklung Modellmolekül  $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$
- Semi-empirische (PM3) Geometrieoptimierung
- Vergleich mit exp. bestimmten und weiteren theoretisch berechneten Bindungsparametern zur Prüfung (vgl. Tab.1)

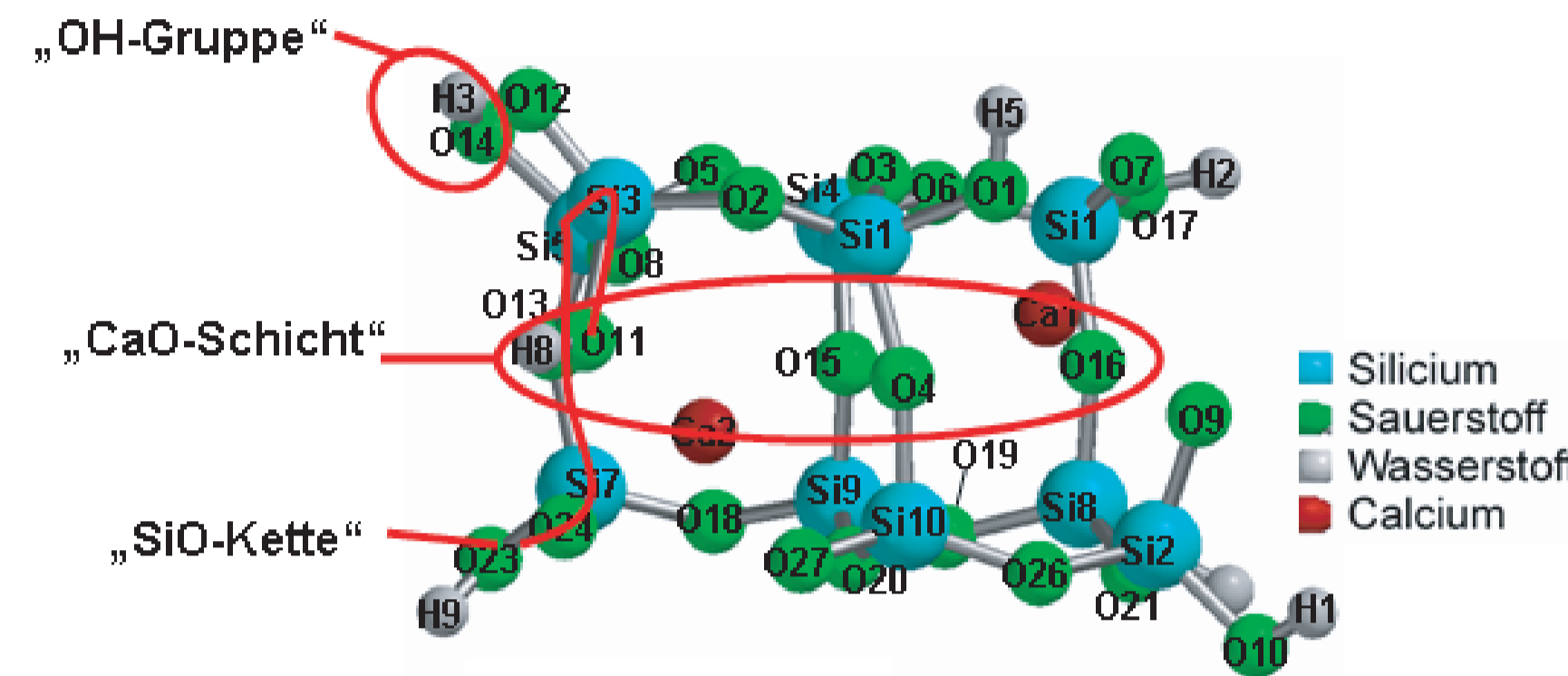


Abbildung 2: Modellmolekül  $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$  (Semi-empirisch/PM3 geometrie-opt. /1/)

Tabelle 1: Vergleich der Bindungsparameter

	Ca-O-Abstände	Si-O-Abstände	Ca/Si-Verhältnis
Modellmolekül	2,23-2,59	1,62-1,73	0,2
Experimentell bestimmt			
Jennit /2/	2,33-2,54	1,57-1,71	1,5
Tobermorit (14Å) /3/	2,26-2,74	1,57-1,74	0,83
Tobermorit (11Å) /4/	2,32-2,65	1,57-1,71	0,83
Theoretisch berechnet			
Jennit /5/	2,32-2,82	1,62-1,67	1,5
Tobermorit /6/	2,31-2,51	1,61-1,67	0,83

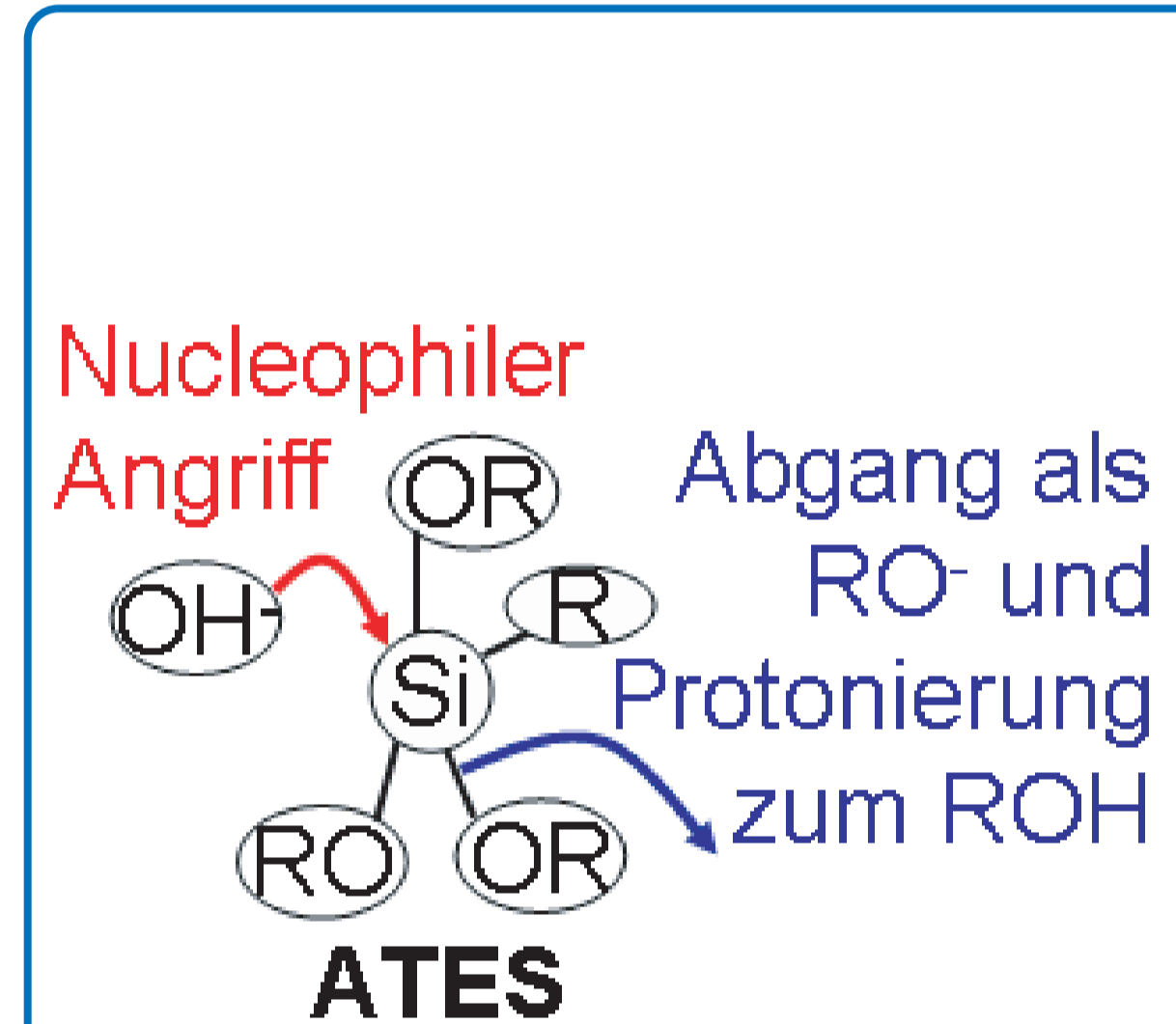


Abbildung 3: Nucleophile Substitution bei ATEs

## Reaktion der ATEs: Polykondensation

Zwei Teilreaktionen:

- Hydrolyse und Kondensation
- Reaktionsmechanismus: nucleophile Substitution
  - Angriff eines Nucleophils ( $\text{OH}^-$ ) auf leeres Orbital (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
  - Abgangsgruppe: Ethoxy- ( $\text{EtO}^-$ ), Protonierung zum Ethanol ( $\text{EtOH}$ ) (vgl. Abb. 3)

Einflussfaktoren auf die Hydrolyse:

- Alkylrest R, pH-Wert, Temperatur, Lösungsmittel, ...
- kleine Änderungen haben starke Auswirkungen

Ethanol freisetzung:

- Hydrolysegeschwindigkeit
- Hydrolysegrad

Experimentell bestimmte Ethanol freisetzung mit und ohne Festphasen (nach /7/):

- Verlangsamt für PTES und iOTES mit gem. Zementstein
- Nicht vollständig beim iOTES in Anwesenheit von gem. Zementstein (Abb. 4)

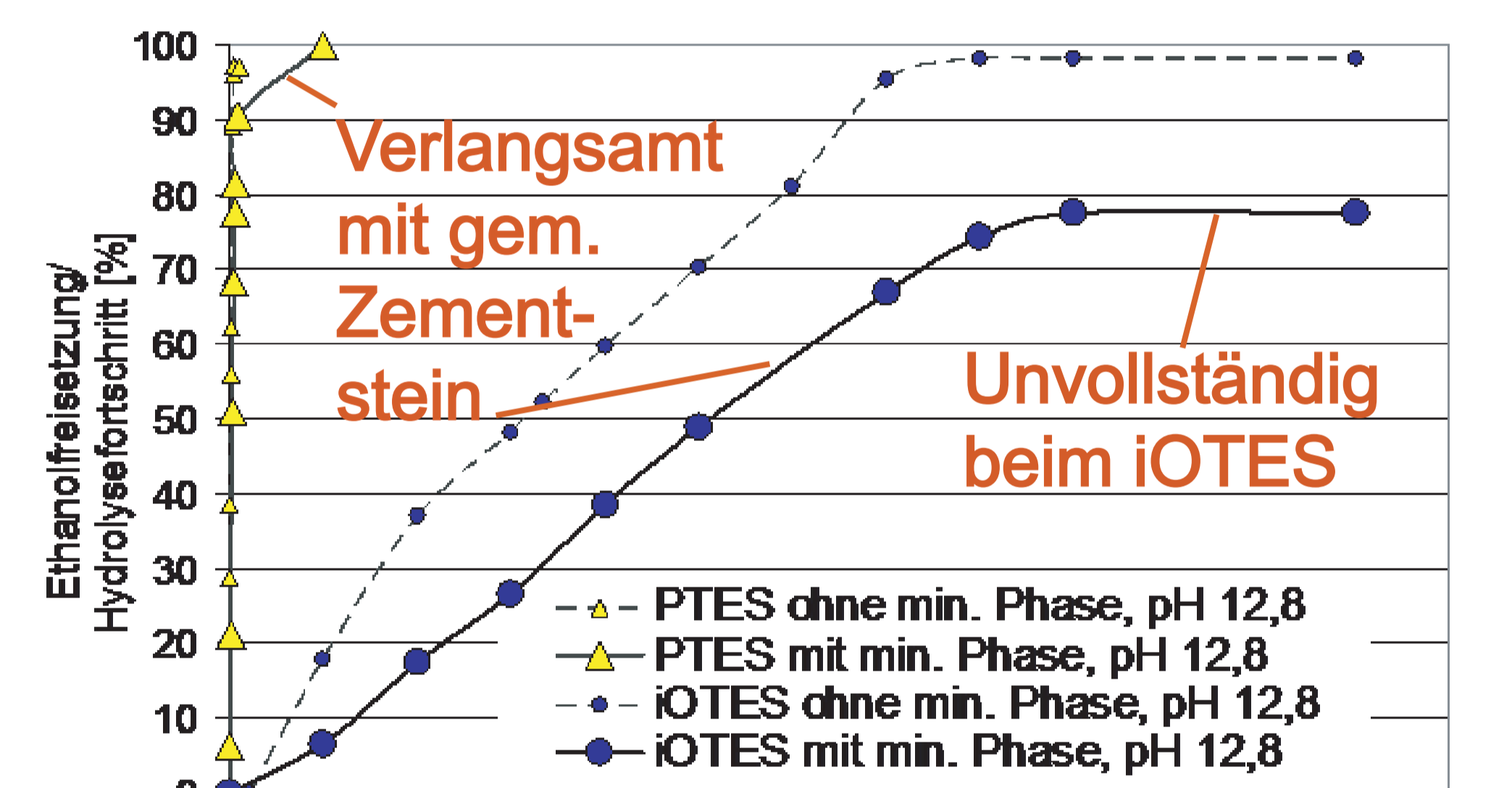


Abbildung 4: Ethanol freisetzung für PTES und iOTES % nach /7/

## Interaktionen bei der Hydrolyse mit Modellmolekül

Abschätzung der Stabilität eines Zustands über die relative Energie (vgl. Tab.2):

- Geometrieoptimierung (SE/PM3) der interessierenden Zustände
- deprotoniertes Modellmolekül in Abb. 5 a u. c:  $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^- + \text{RSi}(\text{OH})_2(\text{OEt}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (1)$
- deprotoniertes Monoethoxysilan in Abb. 5 b u. d:  $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_8 + \text{RSi}(\text{OH})(\text{OEt})\text{O}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (2)$

Tabelle 2: Energien der Zustände aus Abb. 5 a-d in a.u..

Interaktion von 2 Wassermolekülen mit	-monoethoxysilan und $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$	-monoethoxysilanion und $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_8$
Propyl-	-5,2601 (a)	-5,2564 (b)
iOctyl-	-5,2868 (c)	-5,3157 (d)

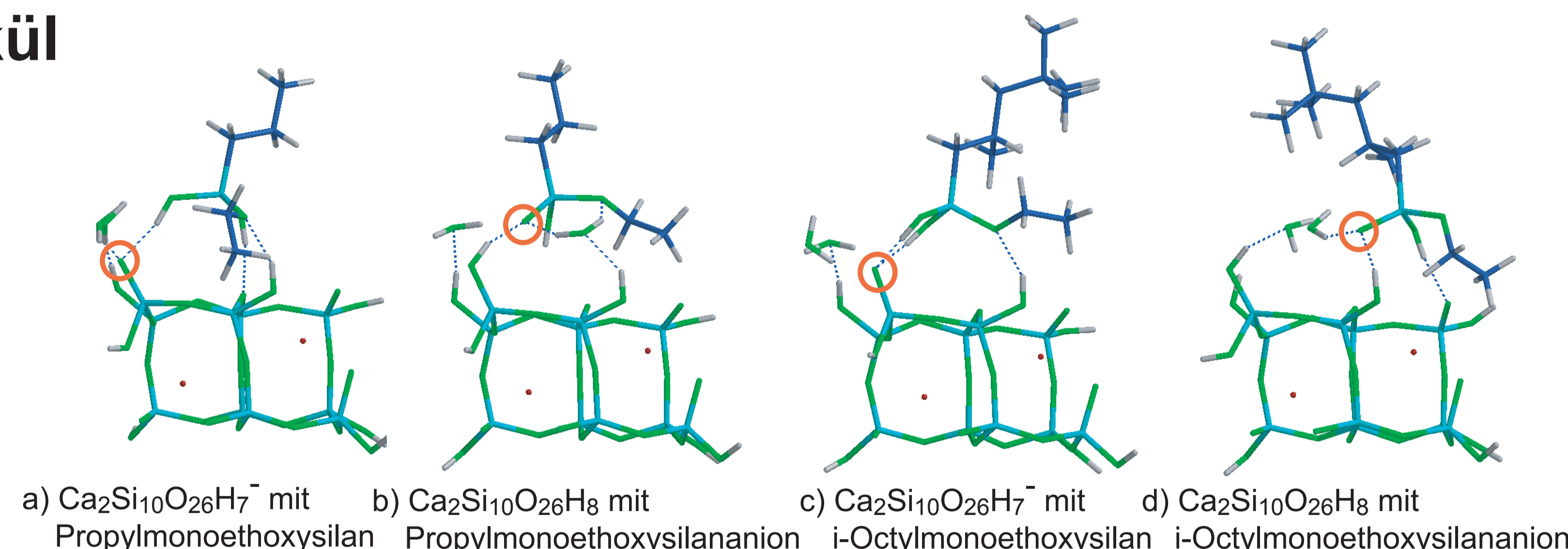


Abbildung 5: Semi-empirisch geometrie-opt. Zustände der wechselwirkenden Monoethoxilane (in a) und c), vgl. (1)) und -anionen (in b) und d) vgl. (2)) mit dem deprotonierten und neutralen Modellmolekülanion, rot markiert ist jeweils die deprotonierte Gruppe

## Schlussfolgerungen

Die experimentellen Befunde bei der Ethanol freisetzung (Verlangsamung mit gemahlenem Zementstein, unvollständige Hydrolyse des iOTES) können durch die Ergebnisse der Modellierungen erklärt werden

- zwischen Modellmolekül und Monoethoxysilan treten **Wechselwirkungen** auf
- Der Zustand des **iOctylmonoethoxysilanions** und des **neutralen Modellmoleküls** ist **günstiger** als der des neutralen Silans und deprotonierten Modellmoleküls, beim **Propylsilan** ist es **umgekehrt**.
- **Das Anion wird nicht nucleophil** angegriffen, so dass die **Hydrolyse beim Octylsilan unvollständig** bleibt

## Literatur

- /1/ Spartan®: Spartan '06 Wavefunction Inc., Version 2006 für Windows
- /2/ Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H. F.: Cem. and Concr. Res. 34 Iss. 9 (2004) 1481-1488
- /3/ Bonaccorsi, E., Merlino, S.: J. Am. Ceram. Soc. 88 No. 3 (2005) 505-512
- /4/ Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T.: Eur. J. Mineral. 13 (2001) 577-590
- /5/ Churakov, S. V.: Cem. and Concr. Res. 38 (2008) 1359-1364
- /6/ Churakov, S. V.: Eur. J. Mineral. 21 (2009) 261-271
- /7/ Oehmichen, D.: Dissertation (2008) Universität Karlsruhe