

**Entwicklung eines Modells der Verteilung und
Größe von Siloxan-Oligomeren auf
mineralischen Oberflächen -
Experimentelle und computerchemische Untersuchungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von der Fakultät für Bauingenieur-, Geo und
Umweltwissenschaften des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte Dissertation

von

Julia Süßmuth

Hauptreferent: Priv. Doz. Dr. Jörg-Detlef Eckhardt
Korreferent: Prof. Dr. Christof Wöll
Tag der mündlichen Prüfung: 06.06.2012

Erklärung

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

Julia Süßmuth

für meine Kinder, Rebecca und Tim

Danksagung

Die Entstehung dieser Arbeit haben viele Menschen begleitet und unterstützt. Dafür und für die Möglichkeit, sehr viel zu lernen, danke ich.

PD J. D. Eckhardt danke ich herzlich für die Betreuung der Arbeit. Prof. Dr. Ch. Wöll möchte ich für die Übernahme des Korreferats danken. Prof. A. Gerdes danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die Freiheit und die Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas.

Dr. Peter G. Weidler danke ich sehr für die interessanten Anregungen und die Diskussionsbereitschaft bei der Auswertung der Gassorptionsmessungen und die dadurch gewonnene Vorstellung der Mikroporen. Bei Dr. Hartmut Herb bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Aufnahme der Massenspektren und die Diskussionen über Möglichkeiten und Grenzen der Analytik.

Ein großes Dankeschön geht an Monika Sander und Prof. B. Middendorf von der TU Dortmund, die großzügigerweise ihr Kalorimeter für Untersuchungen zur Verfügung gestellt haben.

Eine ganze Reihe von Kollegen am Institut für funktionelle Grenzflächen (ehemals ITC-WGT) und der Hochschule Karlsruhe hat mir in den letzten Jahren durch ihre tatkräftige Unterstützung die Arbeit erleichtert. Bei Dr. Julia Scheiber bedanke ich mich herzlich für die vielen Diskussionen und Anregungen beim Schreiben dieser Arbeit. Bei Petra Bischoff und Dr. Renata Cesnovar bedanke ich mich für die Bereitschaft, unterschiedlichste Probleme zu diskutieren. Auch Immanuel Schäufele, Jens Heinrichs und Matthias Schwotzer möchte ich nicht versäumen zu danken.

Den Kollegen von der IONYS AG, Helena Keller, Yasmin Karon, Paul Wirtz, Stefan Münich und Michael Schleeauf danke ich sehr für das Verständnis und die aufmunternden Worte (vor allem in den letzten Wochen).

Kurzfassung

Um zementgebundene Werkstoffe vor dem Eindringen von Wasser und wässrigen Lösungen zu schützen, werden Hydrophobierungen mit siliciumorganischen Verbindungen wie den Alkyltriethoxysilanen durchgeführt. Die molekularen Wechselwirkungen zwischen Werkstoff und Silan sind bislang wenig untersucht. Da diese experimentell nur bedingt zugänglich sind, werden in dieser Arbeit ergänzend zu experimentellen Arbeiten, computerchemische Modellierungen durchgeführt. Im Detail untersucht wurden die Polykondensation von Alkyltriethoxysilanen, verschiedene mineralische Substrate und die Interaktionen der beiden Systeme.

Die Polykondensation der Silane besteht aus zwei Teilreaktionen, der Hydrolyse und der Kondensation. Mittels der computerchemischen Modellierungen wurden die, aus früheren, Experimenten bekannten, unterschiedlichen Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeiten bei der Hydrolyse der Silane untersucht. Dazu wurden energetische Zustände bei der Hydrolyse verglichen, sowie Molekülorbitale und Partialladungen der Siliciumatome der Silanspezies bestimmt. So konnte das makroskopisch beobachtbare Verhalten der Alkyltriethoxysilane durch die von den verschiedenen Alkylresten verursachten Unterschiede der molekularen Struktur erklärt werden. Bei der Kondensation der Silane können abhängig von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte entstehen. Diese wurden experimentell durch MALDI/TOF-MS-Untersuchungen charakterisiert. Für die dabei ermittelten Hauptprodukte wurden durch Modellierungen zum einen Reaktionswege nachvollzogen, zum anderen Erklärungen für die Entstehung der Oligomere gefunden.

Um die Reaktion der Silane im zementgebundenen Werkstoff nachvollziehen zu können, wurde nach einer Möglichkeit gesucht, das Calcium-Silikat-Hydrat-Gel, dessen molekularer Aufbau bislang noch nicht endgültig aufgeklärt ist, zu erfassen. Dabei zeigt sich der Weg über ein Modellmolekül als der erfolgsversprechendste Ansatz. Mit dem hierbei entwickelten Modellmolekül ist es möglich, den experimentell nachgewiesenen Hydrolyseabbruch von *i*-Octyltriethoxysilan in Anwesenheit von Zementstein zu erklären.

Experimentell wurde der Verlauf der Reaktion von Alkyltriethoxysilanen, mit und ohne Anwesenheit eines mineralischen Substrates im Kalorimeter anhand der Wärmefreisetzung beobachtet. Außerdem wurden die Interaktionen von Silanoligomeren, die bei der Modellierung der Reaktionswege gefunden wurden, im physisorbierten und kovalent gebundenen Zustand bestimmt. Des Weiteren wurden Aufnahmemengen von verschiedenen Silane für Zementstein bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass mit wachsender Alkylrestgröße die Aufnahmemenge sinkt.

Da die Hydrophobierung einen Einfluss auf die Mikrostruktur des mineralischen Substrates hat, wurden mit Quecksilberdruckporosimetrie und Gassorptionmessungen das entsprechende Porengefüge bestimmt. Untersucht wurden hydratisierter Zement des Typs Cem I 42,5 R, hydratisiertes Tricalciumsilikat und teilkristalliner Tobermorit im unbehandelten und mit ATEs behandelten Zustand. Insbesondere die Stickstoffsorptions-Messungen liefern durch die

unterschiedlichen Auswertungsmöglichkeiten einige Informationen. Neben der vergleichende Auftragung von sorbierten Gasvolumina bei gleichen relativen Drücken, die Modell-unabhängige Aussagen zur Porenweiteverteilung liefert wurden die spezifischen inneren Oberfläche ermittelt. Dabei waren die durch Stickstoffsorption bestimmten spezifischen Oberflächen größer als die mit Wasserdampfsorption bestimmten. Außerdem nahmen die durch Stickstoffsorption bestimmten spezifischen Oberflächen der Alkyltriethoxysilan-behandelten mineralischen Substrate mit wachsendem Alkylrest ab, bei den durch Wasserdampf bestimmten spezifischen Oberflächen ist kein solches Alkylrestgrößen-abhängiges Verhalten zu sehen.

Durch spezielle dichtefunktionaltheoretische Auswertemethoden der Stickstoffsorptionsdaten wurden Oberflächeneigenschaften der verschiedenen Materialien ermittelt und durch die Kombination mit den Ergebnissen der Wasserdampfsorption ein Modell der Dichte der Bedeckung der mineralischen Oberflächen mit dem Siloxanfilm gewonnen. Für den hydratisierten Zement des Typs Cem I 42,5 R ergab sich eine mit wachsendem Alkylrest dichtere Bedeckung. Beim hydratisierten Tricalciumsilikat und teilkristallinen Tobermorit waren kein solcher Zusammenhang zwischen Alkylrestgröße und Bedeckung zu sehen

Die Kombination der experimentellen und der computerchemischen Methoden führen somit letztendlich zu einem Modell zur Größe und Verteilung von Silanoligomeren aus der Reaktion unterschiedlicher Alkyltriethoxysilane auf verschiedenen mineralischen Oberflächen. Mit wachsendem Alkylrest zeigten sich kleinere Oligomere auf den mineralischen Oberflächen. Für den hydratisierten Zement des Typs Cem I 42,5 R waren die Oligomere dichter angeordnet als beim hydratisierten Tricalciumsilikat.

Abstract

In order to prevent the intrusion of water and aqueous solutions into cement-based materials, a water repellent treatment with siliciumorganic compounds like alkyltriethoxysilanes is carried out. The molecular interactions between the material and the silanes have been hardly investigated so far. Due to the fact that these interactions are experimentally hardly accessible, in this thesis in addition to experimental investigations, molecular modelling investigations are conducted. The polycondensation of the alkyltriethoxysilanes, different mineral substrates and the interaction of both systems were investigated in detail.

The polycondensation of the alkyltriethoxysilanes consists of two partial reactions: hydrolysis and condensation. By means of the computational chemistry, differences of ethanolrelease, known from previous investigations, were analyzed during the hydrolysis of silanes. For this purpose energetic conditions in hydrolysis were compared, molecular orbitals and partial charges of the silicon atoms of the silane species were determined. This way the experimental determined behaviour of the alkyltriethoxysilanes could be explained through the differences of the molecular structure caused by the alkylgroups. Depending on the reaction conditions, different products can rise during the condensation of silanes. These different reaction products of

the condensation were determined using the MALDI/TOF-MS investigations. Modeling made it possible to understand reaction courses of the main products and to find explanations for the development of some special oligomers.

In order to be able to understand the reactions of the silanes in cement-based materials a model-substrate of the calcium-silicate-hydrate-gel, the molecular structure of which has not yet been definitively cleared up, was sought. A promising approach is the application of a model-molecule. This developed model-molecule enables the explanation of the experimentally proven stopping of hydrolysis of octyltriethoxysilane in the presence of cement stone. Experimentally the course of reaction of alkyltriethoxysilanes was observed with and without the presence of a mineral substratum in the calorimeter by means of heat release. Besides, the interactions of silane oligomers, which were found during the modeling of reaction courses, were determined in the physically sorbed and covalently bonded condition. Furthermore, the amount of intake of different silanes for cement stone was determined. It was found that with an increasing size of alkyl rest the amount of intake decreases.

Due to the fact that the water repellent treatment has an impact on the microstructure of the mineral substrate, mercury intrusion porosimetry and gas sorption measurements were used to determine the respective pore structure. Hydrated cement of the type CEM I 42.5 R, hydrated tricalcium silicate and a semi crystalline tobermorite in untreated and ATEs-treated state. Due to different analysis options, especially the measurements of nitrogen sorption provide some information. Beside the comparative plots of sorbed gas volumes at the same relative pressures which provide model-independent information on pore distribution, the specific inner surfaces were determined. The specific surfaces determined by nitrogen sorption were larger than the ones determined by water vapor sorption. Furthermore, the surfaces of alkyltriethoxysilane-treated mineral substrates determined by nitrogen sorption decreased with the increasing alkyl group. Whereas the surfaces determined by water vapor don't show a behavior which is dependent on the amount of the alkyl group. By using a special density functional theory method for the analysis of nitrogen sorption data, the surfaces of different materials were determined. Through the combination with the results of the water vapor sorption, a model for the density of coverage of mineral surfaces with siloxane film could be obtained. For the hydrated cement of the type Cem I 42.5 R a more dense coverage with increasing alkyl group could be found, while the hydrated tricalcium silicate and semicrystalline tobermorite didn't show a relation between the size of the alkyl group and coverage.

Abkürzungsverzeichnis

ADES	Alkyldiethoxysilan
AM1	Austin method 1
AMES	Alkylmonoethoxysilan
ATES	Alkyltriethoxysilan
ATHS	Alkyltrihydroxysilan
a. u.	Atomare Einheit
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C ₃ A	Tricalciumaluminat
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrit
C ₂ S	Dicalciumsilikat
C ₃ S	Tricalciumsilikat
CC	Coupled cluster
CEMHYD3D	3Dim cement hydration and microstructure development
CI	Configuration interaction
CIS	Configuration interaction-single
CISD	Configuration interaction-single and double
CLAYFF	Krauffeld zur Modellierung von Tonmineralien
CNDO	Complete neglect of differential overlap
Codice	Computationally driven design of innovative cement-based materials
CSH	Calcium-Silikat-Hydrat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
ESEM	Environmental scanning electron microscope
FTIR	Fourier Transformation-Infrarot
GGA	Generalised gradient approximation
GTO	Gauss type orbital
HD CSH	„high density“ Calcium Silikat Hydrat
HF	Hartree-Fock
HTES	Hexyltriethoxysilan
HYMOSTRUC	Hydration structural morphology development
iBTES	iso-Butyltriethoxysilan
IC	Ionenchromatografie
INDO	Intermediate neglect of differential overlap
iOTES	iso-Octyltriethoxysilan
ip	Inner product
IR	Infrarot
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k _n	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion
KG	kondensationsfähige Gruppe
LCAO	Linear combination of atomic orbitals
LDA	Local density approximation
LD CSH	„low density“ Calcium Silikat Hydrat
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MALDI/TOF-MS	Matrix assisted layer deposition ionisation-time of flight-mass spectrometry
MDC-q	Multipole derived charges-quadrupole
MNDO	Modified neglect of differential overlap
MO	Molekülorbital
MP	MØller Plesset
NDDO	Neglect of diatomic differential overlap
NIST	National Institute of Standards and Technology
NLDFT	non-local density functional theory
NMR	Nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
op	Outer product
OPC	Ordinary portland cement
PE	Polyethylen
PES	Potential-Energy-Hyper-Surface

PM3	Parametrised method 3
PTES	Propyltriethoxysilan
R	organischer Rest
SAXS	Small angle X-ray scattering, Kleinwinkelröntgenstreuung
SCF	Self consistent field
SE	Semi-empirisch
SEM	Sekundär-Elektronen-Mikroskop
SI	System international d'unites
SSA	Specific surface area, spezifische Oberfläche
SSA _{H₂O}	Spezifische Oberfläche aus H ₂ O-Sorptions-Messungen
SSA _{N₂}	Spezifische Oberfläche aus N ₂ -Sorptions-Messungen
STO	Slater type orbitals
T	Silan-Baustein RSiO
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
TMOS	Tetramethoxysilan
ÜZ	Übergangszustand
UV	Ultraviolett
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser
Vol.-%	Volumenprozent
WH	Winkelhalbierende
w/z-Wert	Wasser/Zement Wert
XAFS	Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung
ZDO	Zero differential overlap

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung	1
1.1 Ausgangssituation	1
1.2 Zielsetzung der Arbeit	3
2 Die Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen	5
2.1 Einleitung	5
2.2 Entwicklung hydraulischer Bindemittel	6
2.2.1 Historisches	6
2.2.2 Das Bindemittel Zement	7
2.3 Die CSH-Phasen als Hydratationsprodukte	8
2.3.1 Zusammensetzung und Aufbau der CSH-Phasen	8
2.3.1.1 Einführung	8
2.3.1.2 Morphologie	8
2.3.1.3 Tobermorite und Jennit als Modellsubstanzen für CSH-Phasen	9
2.3.2 Untersuchungen zum Gefüge der CSH-Phasen	10
2.3.3 Modelle zur Mikro- und Submikrostruktur	12
2.4 Die Entwicklung der Mikrostruktur zementgebundener Werkstoffe	15
2.4.1 Experimentelle Beobachtungen	15
2.4.2 Quantitative Modellierungen der Mikrostrukturentwicklung	17
2.4.2.1 CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package	18
2.4.2.2 Hymostruc: Hydration, Morphology and Structural Development	19
2.4.2.3 Strategien zur Erweiterung auf die molekulare Ebene	21
2.5 Herstellung und Anwendungsgebiete typischer Alkyltriethoxysilane	22
2.6 Chemische Grundlagen der Polykondensationsreaktion der Alkyltriethoxysilane	23
2.6.1 Einführung	23
2.6.2 Hydrolyse	24
2.6.2.1 Beschreibung der Reaktion und Einflussfaktoren	24
2.6.2.2 Reaktionsmechanismus der Hydrolyse	26
2.6.3 Kondensation	28
2.6.3.1 Ablauf der Kondensationsreaktion im basischen Milieu	28
2.6.3.2 Mechanismus der Kondensation	29
2.6.4 Erfassung der Gesamtreaktion	30
2.6.4.1 Reaktionsmöglichkeiten	30
2.6.4.2 Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation	31
2.6.4.3 Oligomerbildung	34
2.6.5 Filmbildung von Silanen auf Oberflächen	36
2.7 Flüssigkeitstransport in der Werkstoffrandzone	38
2.7.1 Physikalische Grundlagen einer hydrophobierenden Maßnahme	38
2.7.2 Funktionsprinzip einer Hydrophobierung	40

2.8 Verhalten des realen Werkstoffes	41
2.8.1 Transport in der Werkstoffrandzone	41
2.8.2 Wirkung einer Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe	43
2.8.2.1 Grundlagen	43
2.8.2.2 Probleme	46
3 Computerchemische Modellierungen	47
3.1 Einführung	47
3.2 Grundlagen	48
3.2.1 Potential-Energie-Hyperfläche	48
3.2.2 Kraftfeldmethoden	48
3.2.3 Die Schrödinger-Gleichung	49
3.2.4 Lösungsansätze bei der Formulierung der Methoden	50
3.3 Unterscheidung der Methoden	52
3.3.1 Ab initio-Methoden	52
3.3.2 Semi-Empirische Methoden	52
3.3.3 Dichtefunktionalmethoden	54
3.4 Modellierungen von mineralischen Verbindungen und Silanen	56
3.4.1 Modellierungen kristalliner Verbindungen	56
3.4.2 Modellierungen der Grundbausteine des CSH-Gel	58
3.4.3 Modellierungen von Wechselwirkungen von Alkylalkoxysilanen mit Si-O-Clustern	62
3.4.4 Modellierungen der Polykondensationsteilreaktionen	63
3.4.4.1 Hydrolyse	63
3.4.4.2 Kondensation	65
3.4.5 Modellierungen von Oligomeren	66
4 Methoden	68
4.1 Experimentelle Untersuchungsmethoden	68
4.1.1 Quecksilberdruck- porosimetrie	68
4.1.1.1 Grundlagen	68
4.1.1.2 Durchführung	69
4.1.2 Gassorptionmessungen	69
4.1.2.1 Einführung	69
4.1.2.2 Isothermen	69
4.1.2.3 Modellunabhängiger Vergleich des Sorptionsverhaltens verschiedener Substrate	70
4.1.2.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche	71
4.1.2.5 Non-Local-Density-Functional-Theory-Methoden zur Auswertung der Isothermen	71
4.1.2.6 Bestimmung der Wasserdampfsorption	73
4.1.2.7 Durchführung der Gassorptionmessungen	74
4.1.3 Untersuchung der Polykondensation der Alkyltriethoxysilane	74
4.1.3.1 Untersuchung der Polykondensationsprodukte mit MALDI-TOF/MS	74
4.1.3.2 Kalorimetrie	75

4.2 Software-Pakete	76
4.2.1 Technische Aspekte	76
4.2.2 Spartan06™	76
4.2.3 ADF	76
5 Experimenteller Teil	78
5.1 Ausgangsmaterialien	78
5.1.1 Mineralische Substrate	78
5.1.2 Alkyltriethoxysilane	78
5.1.3 Probenvorbereitung	79
5.1.3.1 Herstellung von Zementstein, CSH-Gel und Calciumhydroxid-Lösung	79
5.1.3.2 ATES-Behandlung der Substrate	80
5.2 Charakterisierung der Porenstruktur	80
5.2.1 Untersuchung der Porenverteilung mit Hg-Druck-Porosimetrie	80
5.2.1.1 Probenvorbereitung zur Untersuchung der Trocknungsmethoden	80
5.2.1.2 Ergebnisse für die verschiedenen Trocknungsmethoden	80
5.2.1.3 Ergebnisse für unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein und CSH-Gel	81
5.2.2 Gassorptions-Messungen mit N ₂	83
5.2.2.1 Probenvorbereitung	83
5.2.2.2 Isothermen	83
5.2.2.3 Spezifische Oberflächen nach der BET-Methode	86
5.2.2.4 Der Parameter FE_{QNNLS}	86
5.2.2.5 Experimentell bestimmte und berechnete Isothermen-Desorptionsäste	88
5.2.2.6 Aus den N ₂ -Sorptions-Daten berechnete Porenweiteverteilung	90
5.2.3 Wasserdampfisothermen	95
5.2.3.1 Probenvorbereitung	95
5.2.3.2 Isothermen	95
5.2.3.3 Spezifische Oberflächen aus Wasserdampfisothermen	97
5.2.3.4 Porenweitenverteilung	97
5.2.4 Aufnahmeversuch	98
5.2.4.1 Motivation und Vorgehen	98
5.2.4.2 Ergebnisse	98
5.3 Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Alkyltriethoxysilane	99
5.3.1 Reaktionsprodukte der Alkyltriethoxysilane mit MALDI-TOF/MS	99
5.3.1.1 Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Oligomerverteilung	99
5.3.1.2 Bestimmung der Oligomerverteilung der Silane in alkalischer Lösung	100
5.3.1.3 Oligomerverteilung von Polykondensationsreaktion in Ab- und Anwesenheit von Quarzsand	101
5.3.2 Verlauf der Wärmefreisetzung der Polykondensation im Kalorimeter	105
5.4 Computerchemische Modellierungen	110
5.4.1 Einführung	110
5.4.2 Mineralisches Substrat, SE- und DFT-Modellierungen	112
5.4.2.1 Calciumsilikatmolekül, Ca ₂ Si ₁₀ O ₂₆ H ₇ ⁻	112
5.4.2.2 Baustein von Tobermorit- und Jennitstrukturen	113
5.4.2.3 Cluster mit Tridymitstruktur	114
5.4.3 Hydrolyse der Silane	115
5.4.3.1 Energien der Hydrolyseschritte aus SE-Modellierungen	115

5.4.3.2	Graphische Darstellung der LUMOs aus DFT-Untersuchungen	116
5.4.3.3	Multipole Derived Charges, MDC-q	118
5.4.4	Kondensation der Silane	118
5.4.4.1	Allgemeine Bemerkungen zum Vorgehen	118
5.4.4.2	Einfluss von Wassermolekülen auf die Oligomerbildung	119
5.4.4.3	Bildung des Viererrings	122
5.4.4.4	Kondensationsweg zu den experimentell gefundenen Reaktionsprodukten ..	124
5.4.5	Wechselwirkungen zwischen Silan-Monomeren und -Oligomeren und dem Modellmolekül	129
5.4.5.1	Vorgehen bei der Modellierung	129
5.4.5.2	Wechselwirkung zwischen teilhydrolysierten Silanmonomeren und Modellmolekül	130
5.4.5.3	Energieunterschiede bei der Interaktion von Oligomeren mit dem Modellmolekül	131
6	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	134
6.1	Grundlagen	134
6.1.1	Einführung	134
6.1.2	Vorgehen bei der Modellierung	135
6.2	Reaktionsverhalten der ATES	137
6.2.1	Auswahl der Modellierungsmethode	137
6.2.2	Modellierung der Hydrolyse	142
6.2.2.1	Energien	142
6.2.2.2	Molekülorbitale	144
6.2.2.3	Partialladungen	144
6.2.2.4	Zusammenfassung Hydrolyse	145
6.2.3	Modellierung der Kondensation	145
6.2.3.1	Vorbemerkungen	145
6.2.3.2	Produktverteilung	147
6.2.3.3	Reaktionswege	147
6.2.3.4	Zusammenfassung Kondensation	152
6.2.4	Die Polykondensation	152
6.3	Mineralische Komponente	153
6.3.1	Grundlegende Betrachtungen	153
6.3.2	Modellierte Moleküle	156
6.3.2.1	Calciumsilikat-Modellmolekül $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$	156
6.3.2.2	Baustein $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$	158
6.3.3	Zusammenfassung	159
6.4	Interaktion zwischen ATES und mineralischer Komponente	159
6.4.1	Allgemeines	159
6.4.2	Reaktionsverlauf der Hydrophobierung	160
6.4.2.1	Silanaufnahme durch Zementstein	161
6.4.2.2	Hydrolyseabbruch bei iOTES	162
6.4.2.3	Kalorimetrie	164
6.4.2.4	Oligomerverteilung bei der Polykondensation in Anwesenheit von Quarzsand	168
6.4.2.5	Energieunterschiede bei der Interaktion von Oligomeren mit dem Modellmolekül	169

6.4.3	Zusammenfassung	169
6.5	Die Porenstruktur des behandelten Materials	170
6.5.1	Allgemeines zu Trocknungs- und Untersuchungsmethoden von CSH-Phasen	170
6.5.1.1	Trocknungsmethoden	171
6.5.1.2	Hg-Druck-Porosimetrie zur Untersuchung des Porengefüges	172
6.5.1.3	Gassorptionsmessungen zur Untersuchung des Porengefüges	173
6.5.2	Auswahl der Trocknungsmethode	174
6.5.3	Hg-Druck-Untersuchungen	177
6.5.3.1	Einfluss der ATES-Behandlung auf die Porenverteilung	177
6.5.3.2	Zusammenfassung	180
6.5.4	Spezifische Oberflächen aus Gassorptionsuntersuchungen	180
6.5.5	Mikroporenstruktur aus N ₂ -Sorptionsuntersuchungen	183
6.5.5.1	Vergleich des N ₂ -Sorptionsverhaltens der verschiedenen Materialien	183
6.5.5.2	Vergleich der unbehandelten mineralischen Substrate	184
6.5.5.3	Einfluss der ATES-Behandlung auf das Sorptionsverhalten	185
6.5.5.4	Der Parameter FE_{QNNLS} und seine Rolle bei der Berechnung von Isothermen	189
6.5.5.5	Interpretation der NLDFT-Auswertungen hinsichtlich der Porenoberflächenmorphologie unter Einsatz des Parameters FE_{QNNLS}	191
6.5.5.6	Einflüsse der ATES-Behandlung auf die Porenweiteverteilung	194
6.5.5.7	Zusammenfassung N ₂ -Sorptions-Untersuchungen	196
6.5.6	Mikroporenstruktur aus H ₂ O Sorptionsisothermen	198
6.5.6.1	Einfluss der ATES-Behandlung auf die Wasserdampfsorption	198
6.5.6.2	Zusammenfassung	203
7	Modellentwicklung	205
7.1	Diskussion bestehender Modelle	206
7.2	Modell: Schematische Darstellung der Verteilung der ATES-Oligomere	208
7.2.1	... auf der Zementstein-Oberfläche	209
7.2.2	... auf der CSH-Gel-Oberfläche	211
7.2.3	... auf der Tobermorit-Oberfläche	213
8	Abschließende Bemerkungen und Ausblick	216
9	Literatur	218
Anhang A	235
Anhang B	241

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturen von Tobermorit und Jennit nach /25/	10
Abbildung 2: Bezeichnung der Poren nach STARK und WICHT /26/ und ROQUEROL ET AL /28/, sowie die Bereiche der Porenweiten für Hg-Druck- und Gassorptionsmessungen	12
Abbildung 3: a) LD- und HD-CSH gemäß des Mikrostrukturmodells von TENNIS und JENNINGS nach /35//41/, b) CSH-Partikel mit Zwischenschichtwasser, adsorbiertem Wasser auf der Partikeloberfläche und flüssigem Wasser in den Poren nach /39/	14
Abbildung 4: a) Hydratation eines Klinkerpartikels und b) resultierendes Modell der Festphase und des Kapillarwassers nach /60/	20
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ausweitung des Hymostruc-Modells auf die molekulare Ebene im Rahmen des Codice-Projektes nach /60/	21
Abbildung 6: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen von Alkyltriethoxysilanen (1) Hydrolyse, (2) Kondensation und (3) Kondensation mit Silanolgruppen auf festen Oberflächen	24
Abbildung 7: Vollständige Hydrolyse eines Alkyltriethoxysilans	25
Abbildung 8: Schematische Darstellung der sterischen und induktiven Effekte der Substituenten am Si-Atom (angepasste Darstellung aus /85/)	25
Abbildung 9: Basenkatalysierte Hydrolyse mit fünffach koordinierten Übergangszuständen nach /88/	27
Abbildung 10: Nukleophil katalysierte Hydrolyse mit 6-fach koordiniertem ÜZ nach /90/	27
Abbildung 11: Hydrolyse unter alkalischen Bedingungen mit fünffach koordiniertem ÜZ nach /92/ ..	27
Abbildung 12: Deprotonierung und Siloxanbindungsbildung im alkalischen Milieu nach /85/	29
Abbildung 13: Sechsfach koordinierter ÜZ bei der basisch katalysierten Kondensation nach /85/ ...	29
Abbildung 14: Reaktionsmechanismus der Kondensation nach /85/ und /96/	30
Abbildung 15: Schema für die Polykondensation von Trialkoxysilanen nach /86/	30
Abbildung 16: Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsentwicklungen von Siloxan, Silanol und Silan bei der Polykondensation von Alkyltriethoxysilanen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2	33
Abbildung 17: Relative Reaktionsraten der Hydrolyse und Kondensation von Tetraorthosilikat nach /103/	33
Abbildung 18: Überblick über vollständig (obere Reihe) und teilweise geschlossene Silsesquioxanstrukturen (untere Reihe) nach /115/	36
Abbildung 19: a) Aufnahme von Flüssigkeit in eine Pore durch kapillares Saugen und b) Verhinderung des kapillaren Saugens durch Bildung eines hydrophoben Films ohne die Poren zu verschließen; Zylinderkapillare in einer Flüssigkeit: Flüssigkeits- niveau in der Kapillare ist c) höher als, d) gleich hoch wie oder e) niedriger als das der umgebenden Flüssigkeit	39
Abbildung 20: Graphische Darstellung wichtiger, physikalischer Grundlagen der kapillaren Wasseraufnahme: a) Oberflächenspannung, b) Randwinkel und c) Viskosität	40
Abbildung 21: Reaktion eines ATEs mit Wasser	41
Abbildung 22: Vergleich eines typischen Tensidmoleküls (Natriumlaureat) und eines Hydrophobierungsmittels (n-Octyltriethoxysilan)	43
Abbildung 23: Modell der Vorgänge bei der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit kurz- (oben) und langkettigen (unten) siliciumorganischen Verbindungen nach /102/	43
Abbildung 24: Arten des Wassertransports in der Randzone hydrophobierter, zementgebundener Werkstoffe nach GERDES /125/	44
Abbildung 25: Schnitt durch die PES mit der Darstellung eines lokalen Minimums, ÜZ und einem Minimum	48
Abbildung 26: Allgemeine Einordnung der Methoden	49
Abbildung 27: Tobermoritstruktur mit Wassermolekülen nach /156/	57
Abbildung 28: a) Precursor für den Aufbau der Struktureinheiten, b) Aufbau einer wasserfreien Tobermoritstruktureinheit aus zwei Precursoren und einem Calciumatom nach /157/	59

Abbildung 29: Struktur des CSH-Gel aus quantenmechanischen Modellierungen, ausgehend von Silikatdi-, -penta- und -octameren entsprechend der Verteilung aus NMR-Untersuchungen nach /160/	62
Abbildung 30: Mechanismus des ersten Hydrolyseschritts nach den Modellierungen nach /83/	63
Abbildung 31: ÜZ für den ersten Hydrolyseschritt bei Anwesenheit eines zusätzlichen Wassermoleküls nach /83/	64
Abbildung 32: Mechanismus der Kondensation nach /83/	65
Abbildung 33: Geschlossene Silsesquioxanstrukturen: a) Beispiel für ein T8-Isomer, b) T10-Struktur nach /181/	67
Abbildung 34: Konformere des Vierrings und ihre relativen Energien nach /177/	67
Abbildung 35: Isothermen nach IUPAC nach /190/	69
Abbildung 36: Molekülstrukturen der eingesetzten Silane	79
Abbildung 37: Porenradienverteilung und Gesamtporosität von Zementstein-Proben aus verschiedenen Trocknungsverfahren	81
Abbildung 38: Porenradienverteilung mit Hg-Druck-Porosimetrie an unbehandeltem und ATES-behandeltem Zementstein gemessen	82
Abbildung 39: Porenradienverteilung mit Hg-Druck-Porosimetrie an unbehandeltem und ATES-behandeltem CSH-Gel gemessen	83
Abbildung 40: N ₂ -Sorptions-Isothermen von unbehandeltem, mit PTES, iBTES und iOTES behandeltem a) Zementstein, b) CSH-Gel und c) Tobermorit	85
Abbildung 41: Spezifische Oberflächen (SSA _{N₂}) in m ² /g für unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein, CSH-Gel und Tobermorit	86
Abbildung 42: Werte von FE_{QNNLS} der beiden Auswertemethoden aufgetragen gegen die unterschiedlichen Behandlungsarten mit und ohne ATES	87
Abbildung 43: Experimentell bestimmter Desorptionsast und mittels der NLDFT-Kernel berechnete Desorptionsäste der unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein-Proben	89
Abbildung 44: Experimentell bestimmter Desorptionsast und mittels der NLDFT-Kernel berechnete Desorptionsäste der unbehandelten und ATES-behandelten CSH-Gel-Proben	89
Abbildung 45: Experimentell bestimmter Desorptionsast und mittels der NLDFT-Kernel berechnete Desorptionsäste der unbehandelten und ATES-behandelten Tobermorit-Proben	90
Abbildung 46: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten Zementstein-Proben nach der „N ₂ @Silica-Auswertung“	91
Abbildung 47: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten Zementstein-Proben nach der „N ₂ @Carbon-Auswertung“	91
Abbildung 48: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten CSH-Gel-Proben nach der „N ₂ @Silica-Auswertung“	92
Abbildung 49: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten CSH-Gel-Proben nach der „N ₂ @Carbon-Auswertung“	93
Abbildung 50: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten Tobermorit-Proben nach der „N ₂ @Silica-Auswertung“	94
Abbildung 51: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten Tobermorit-Proben nach der „N ₂ @Carbon-Auswertung“	94
Abbildung 52: Isothermen aus den H ₂ O-Sorptions-Untersuchungen an unbehandeltem und mit ATES behandeltem a) Zementstein, b) CSH-Gel und c) Tobermorit; in d) ist ein Ausschnitt von c) ohne den PTES-behandelten Tobermorit dargestellt	96
Abbildung 53: Porenweiteverteilung aus der BJH-Auswertung der Wasserdampf-Sorptions-Messungen an unbehandeltem und mit ATES behandeltem a) Zementstein, b) CSH-Gel und c) Tobermorit	98
Abbildung 54: Aufgenommene ATES-Menge, aufgetragen gegen das Gewicht der Zementsteinplättchen	99
Abbildung 55: Oligomerverteilung der Reaktionen von PTES, iBTES und iOTES in reiner alkalischer Lösung	101

Abbildung 56: Oligomerverteilung aus PTES-Mischungen ohne Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer	103
Abbildung 57: Oligomerverteilung aus PTES-Mischungen mit Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer	103
Abbildung 58: Oligomerverteilung aus iOTES-Mischungen ohne Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer	104
Abbildung 59: Oligomerverteilung aus iOTES-Mischungen mit Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer	104
Abbildung 60: Oligomerverteilung aus verschiedenen PTES-Mischungen	105
Abbildung 61: Freigesetzte Wärme in J aus den Umsetzungen von PTES, iBTES und iOTES in Gegenwart von Zementstein und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung	107
Abbildung 62: Freigesetzte Wärme aus den Umsetzungen von PTES mit a) Zementstein, CSH-Gel sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung b) Tobermorit und Quarzsand in Ab- und Anwesenheit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, c) CSH-Gel, Zementstein bzw. Tobermorit und z. T. unter Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung	108
Abbildung 63: Freigesetzte Wärme aus den Umsetzungen von a) iBTES mit Zementstein, CSH-Gel, Tobermorit und Quarzsand und z. T. unter Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und b) iOTES Zementstein, CSH-Gel, Tobermorit und Quarzsand und z. T. unter Zugabe von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung	109
Abbildung 64: Freigesetzte Wärme in J aus den Umsetzungen von a) PTES und b) iBTES in verschiedenen Lösungsmitteln	110
Abbildung 65: Vorgehen bei der Entwicklung des Modellmoleküls	112
Abbildung 66: Calciumsilikatmolekül, im $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$	112
Abbildung 67: Geometrie-optimierte Darstellung (LDA/TZ2P) des aus /157/ entnommenen Bausteins der Tobermorit- und Jennitstruktur	114
Abbildung 68: $\text{Si}_{17}\text{O}_{46}\text{H}_{24}$ mit tridymitähnlicher Struktur	114
Abbildung 69: Hydrolyse eines ATES am Beispiel des iOTES	115
Abbildung 70: Energieunterschiede $E_{(\text{S}_n)} - E_{(\text{S}_{n-1})}$, für $n = 1, 2, 3$ bei den Hydrolyseschritten von PTES, iBTES, HTES und iOTES in a. u.	115
Abbildung 71: LUMOs der ATES (feste Oberflächen) bei der Hydrolyse und molekulare Oberfläche (Netz) der Monomere, in den Spalten sind die unterschiedlichen ATES, in den Zeilen die Hydrolyseschritte abgebildet	117
Abbildung 72: Graphische Darstellung der MDC-q-Werte	118
Abbildung 73: Schrittweise Kondensation eines ATHS am Beispiel des iBTHS, Variante 1	120
Abbildung 74: Energie in a. u. der drei Varianten der Kondensation zum geschlossenen Octamer a) für PTES, b) iBTES und c) iOTES	121
Abbildung 75: In der ersten Spalte sind die 4 möglichen Konstitutionsisomere der Ringe, in der zweiten die Ketten vor dem Ringschluss mit 29 Wassermolekülen, in der dritten der Ring mit 30 Wassermolekülen für das a) aaaa-, b) aaab-, c) aabb- und d) abab-Isomer am Bsp. des Propylrests dargestellt	123
Abbildung 76: Schematische Darstellung des modellierten Oligomeraufbaus von PTES, iBTES und iOTES mit den Alternativen a zum T7(OH) und b zum T8(OH) ₂	124
Abbildung 77: Energien in a. u. der Kondensationsschritte der ATHS zum T7(OH) ₃ , T7(OH) und T8(OH) ₂ in Anwesenheit von 26 Wassermolekülen bei S1 bis hin zu 37 Wassermolekülen bei S12b in a) für hydrolysiertes PTES, b) für hydrolysiertes iBTES und c) für hydrolysiertes iOTES	125
Abbildung 78: Schematische Darstellung des modellierten Oligomeraufbaus von hydrolysiertem PTES, iBTES und iOTES zum T9(OH) und T10(OH) ₂	127
Abbildung 79: Schematische Darstellung des modellierten Oligomeraufbaus von hydrolysiertem PTES, iBTES und iOTES zum T10	127
Abbildung 80: Energien in a.u. der Kondensationsschritte der ATES zum T9(OH), T10(OH) ₂ und T10 in Anwesenheit von 31 bei S1 bis 41 bei S10 Wassermolekülen in a) für hydrolysiertes PTES, in b) für hydrolysiertes iBTES und c) für hydrolysiertes iOTES	128

Abbildung 81: a) Modellmolekül mit einem Propylmonoethoxysilan und zwei Wasser und b) protoniertem Modellmolekül mit einem Propylmonoethoxysilan anion und zwei Wasser	131
Abbildung 82: a) Modellmolekül mit einem iso-Octylmonoethoxysilan und zwei Wasser und b) protoniertem Modellmolekül mit einem iso-Octylmonoethoxysilan anion und zwei Wasser	131
Abbildung 83: ΔE der losen Wechselwirkung, bzw. kovalenten Bindung von möglichen Oligomeren des hydrolysierten a) PTES, b) iBTES und c) iOTES mit dem Modellmolekül im $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$	133
Abbildung 84: Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsentwicklungen von Siloxan, Silanol und Silan bei der Polykondensation von Alkyltriethoxysilanen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2	136
Abbildung 85: Si-O-, Si-H- und O-H-Bindungslängen in H_3SiOH (1), H_3SiO^- (2) und $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$ (3) aus eigenen, semi-empirischen Modellierungen (AM1, PM3, MNDO) und der Literatur /233//234/. Die Zuordnung der Resultate zu den Literaturstellen findet sich im Anhang - Tabelle 6 auf S. 246	140
Abbildung 86: O-Si-H-, H-Si-H-, H-O-Si-Bindungswinkel in H_3SiOH (1), H_3SiO^- (2) und $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$ (3) aus eigenen, semi-empirischen Modellierungen (AM1, PM3, MNDO) und der Literatur /233//234/. Die Zuordnung der Resultate zu den Literaturstellen findet sich im Anhang - Tabelle 6 auf S. 246	140
Abbildung 87: Verschiedene Bindungslängen und -winkel für $(\text{H}_2\text{SiO})_3$ (1) und $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ (2) aus eigenen, semi-empirischen Modellierungen (AM1, PM3, MNDO) und der Literatur /235/. Die Zuordnung der Resultate zu den Literaturstellen findet sich im Anhang - Tabelle 7 auf S. 247	142
Abbildung 88: Allgemeine Bezeichnung der Zustände im Verlauf einer Reaktion mit Aktivierungsenergie	143
Abbildung 89: Modellierte Zustände bei der Kondensation am Beispiel des PTHS a) Ausgangszustand, 8 Monomere und 26 Wassermoleküle, b) T7(OH)_3 -Oligomer, Monomer und 35 Wassermoleküle	146
Abbildung 90: Energieunterschiede $\text{DE}=\text{E}(\text{Sn})-\text{E}(\text{Sn}-1)$ der Kondensationsschritte von a) Variante 1 (möglichst viele Wasserstoffbrückenbindungen), b) Variante 2 (keine Wasserstoffbrückenbindungen) und c) Variante 3 (Wassermoleküle separat modelliert)	149
Abbildung 91: Das $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$ -Anion in der Stabdarstellung	156
Abbildung 92: Graphische Darstellung der a) Ca-O-Abstände und b) Si-O-Abstände in den in Tabelle 28 und 29 vorgestellten Calciumsilikathydraten und im Modellmolekül	157
Abbildung 93: Aufgenommene ATES-Menge in mol aufgetragen gegen das Gewicht des Zementsteins zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten Silan (mol)/Trockengewicht ZS (g)	161
Abbildung 94: Aufnahmekoeffizient für die ATES in Abhängigkeit von der Größe des Alkylrests ...	162
Abbildung 95: Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeit nach OEHMICHEN /102/ für PTES und iOTES in An- und Abwesenheit einer mineralischen Komponente, a) Verlauf über 12 Tage, b) Darstellung für das PTES am ersten Tag	163
Abbildung 96: Vergleich der Wärmefreisetzungen bei der Umsetzung von a) ATES in Ca(OH)_2 -Lösung, b) Zementstein mit ATES und c) CSH-Gel mit ATES	165
Abbildung 97: Vergleich der Wärmefreisetzungen bei der Umsetzung von a) Tobermorit mit ATES und b) Quarzsand mit ATES	166
Abbildung 98: Schematischer Überblick über das Vorliegen von Wasser in Zementstein (graphische Darstellung nach ADAM /290/)	176
Abbildung 99: Spezifisches Volumen in % der unbehandelten und ATES-behandelten a) CSH-Gel-Proben und b) Zementstein-Proben kumulativ aufgetragen gegen die Porenradien in μm aus Hg-Druck-Porositätsmessungen	178
Abbildung 100: links: Wassersorptionsisothermen von unterschiedlich hydrophoben, nanoporösen Feststoffen nach /299/; rechts: Wasserdampf-Sorptions-Isotherme an unbehandeltem und silanisierendem Al_2O_3 aus /297/	181

Abbildung 101: H ₂ O-Isothermen-Adsorptionsäste von a) unbehandeltem und ATEs-behandeltem Zementstein, b) unbehandeltem und ATEs-behandeltem CSH-Gel und c) unbehandeltem und ATEs-behandeltem Tobermorit	182
Abbildung 102: Durch N ₂ - und H ₂ O-Sorptionsuntersuchungen bestimmte spezifische Oberflächen a) aus der Literatur (AONO et al /301/, FELDMAN /287/, ODLER /29/) und b) der hier untersuchten unbehandelten und ATEs-behandelten Zementstein-, CSH-Gel- und Tobermorit-Proben	182
Abbildung 103: Sorbiertes N ₂ -Volumen in cm ³ /g bei jeweils gleichen p/p ₀ -Wert für die unbehandelten mineralischen Feststoffe, gegeneinander aufgetragen, rechts der Ausschnitt bis 22 cm ³ /g	185
Abbildung 104: Sorbiertes N ₂ -Volumen in cm ³ /g bei jeweils gleichen p/p ₀ -Werten für in a) CSH-Gel-Proben, b) Zementstein-Proben, c) Tobermorit-Proben, aufgetragen sind die sorbierten Volumina der ATEs-behandelten gegen die der unbehandelten Proben und in d) ein vergrößerter Ausschnitt von c)	186
Abbildung 105: Werte von FE_{QNNLS} aus den beiden Auswertemethoden für die unbehandelten und ATEs-behandelten mineralischen Substrate	192
Abbildung 106: Vergleichende Auftragung der sorbierten H ₂ O-Volumina bei jeweils gleichen p/p ₀ von unbehandeltem Zementstein, CSH-Gel und Tobermorit	199
Abbildung 107: Sorbiertes H ₂ O-Volumen in cm ³ /g bei jeweils gleichem p/p ₀ -Wert (Adsorptionsast) für a) die Zementstein-Proben und c) die CSH-Gel-Proben, aufgetragen ist jeweils die behandelte gegen die unbehandelte Probe. Sorbiertes Volumen in cm ³ /g bei jeweils gleichem p/p ₀ -Wert (Adsorptionsast) für die b) Zementstein-Proben und d) CSH-Gel-Proben, aufgetragen sind die ATEs-behandelten Proben gegeneinander	202
Abbildung 108: Untersuchte Prozesse beim Transport von ATEs in einem mit wässriger, alkalischer Lösung gefüllten mineralischen Porensystem	205
Abbildung 109: Schematische Darstellung der Größe und Verteilung von Silanoligomeren auf der Zementstein-Oberfläche	210
Abbildung 110: Schematische Darstellung der Größe und Verteilung von Silanoligomeren auf der CSH-Gel-Oberfläche	212
Abbildung 111: Schematische Darstellung der Größe und Verteilung von Silanoligomeren auf der Tobermorit-Oberfläche	215

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schreibweise der Oxide in Zementnotation	7
Tabelle 2: Typische Zusammensetzung eines Portland-Zements nach /11/	8
Tabelle 3: Gängige Einteilung der Poren nach den Radien aus /26/	10
Tabelle 4: Porenklassifizierung nach /28/	11
Tabelle 5: Stadien der C_3S -Hydratation nach /54/	16
Tabelle 6: Beschreibung der verwendeten Alkyltriethoxysilane	79
Tabelle 7: Vergleich der Werte für die Gesamtporositäten für die verschiedenen Trocknungsverfahren mit je drei Einzelmessungen an drei Proben und Durchschnittswert in Vol.-%	81
Tabelle 8: Werte für die Gesamtporosität in Vol.-% der unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein- und CSH-Gel-Proben aus Hg-Druck-Porosimetrie-Untersuchungen	83
Tabelle 9: SSA_{N_2} in m^2/g für die mit verschiedenen ATES behandelten mineralischen Substrate	86
Tabelle 10: FE_{QNNLS} in % für die unbehandelten und mit verschiedenen ATES behandelten mineralischen Substrate	88
Tabelle 11: Spezifische Oberflächen SSA_{H_2O} in m^2/g für unbehandelten sowie mit ATES behandelten Zementstein, CSH-Gel und teilkristallinen Tobermorit aus Wasserdampf-Sorptions-Messungen	97
Tabelle 12: Übersicht über die Referenzmischungen (ohne ATES)	101
Tabelle 13: Übersicht der ATES-Mischungen zur Untersuchung der Oligomer-Entwicklung am 3., 6. und 13. Tag, sowie zum Einfluss der Basen	102
Tabelle 14: Übersicht zu den durchgeführten Kalorimetrieuntersuchungen der Mischungen aus unterschiedlichen ATES mit Zementstein-, CSH-Gel, Tobermorit/NaOH-Lösung- und Quarzsand-Zusatz sowie ohne Zusatz	106
Tabelle 15: Übersicht zu den durchgeführten Kalorimetrieuntersuchungen der Mischungen aus unterschiedlichen ATES unter Zugabe von Wasser (W), Ethanol (E) und einer Wasser/Ethanol-Mischung (M) im Verhältnis 1:1	106
Tabelle 16: Verwendete atomare Einheiten	111
Tabelle 17: Verwendete Abkürzungen	112
Tabelle 18: Bindungsabstände des $Ca_4Si_4O_{14}H_4$ in Å	113
Tabelle 19: Minimale, maximale und durchschnittliche Bindungslängen im $Ca_2Si_{10}O_{26}H_7^-$ in Å	113
Tabelle 20: Minimum und Maximum der Bindungswinkel Si-O-Si und O-Si-O innerhalb der Struktur und terminalen O-Si-O- und Si-O-H im $Ca_2Si_{10}O_{26}H_7^-$ in °	113
Tabelle 21: Geometrieparameter der Tridymitstruktur in Å und °	114
Tabelle 22: Energien der Reaktionsstufen bei der Hydrolyse in a. u.	116
Tabelle 23: Energien in a. u. der vier Ring-Konfigurationsisomere in Anwesenheit von 30 Wassermolekülen	122
Tabelle 24: Energien in a. u. der Tetramerketten direkt vor dem Ringschluss in Anwesenheit von 29 Wassermolekülen	122
Tabelle 25: Vergleich der Energien in a.u. der Wechselwirkung von Modellmolekül mit einem Monoethoxysilan, bzw. einem protonierten Modellmolekül mit einem Monoethoxysilanion und zwei Wassermolekülen (vgl. Abbildung 81 und 82)	130
Tabelle 26: Zusammenstellung ausgewählter Eigenschaften des mineralischen Materials	135
Tabelle 27: Gegenüberstellung der in dieser Arbeit ermittelten und aus /246/ entnommenen relativen Energien für die Kondensation von ATES in kcal/mol	150
Tabelle 28: Literaturdaten experimentell bestimmter Bindungsabstände [Å] von Inosilikaten	155
Tabelle 29: Literaturdaten theoretisch bestimmter Bindungsabstände [Å] aus computer-chemischen Modellierungen von Calciumsilikathydraten	155

1 Einführung

1.1 Ausgangssituation

Zementgebundene Werkstoffe gehören aufgrund ihrer Vorteile in den Bereichen Verfügbarkeit der Rohstoffe, Verarbeitung, Einsatzgebiet, Werkstoffeigenschaften, Dauerhaftigkeit und Preis heute zu den wichtigsten Baustoffen. Trotz des hohen Material- und Energieeinsatzes werden mehr denn je zementgebundene Werkstoffe hergestellt. Im Jahr 2008 wurden weltweit 2,9 Mrd. t Zement verarbeitet /1/. Aus dieser Menge lässt sich ablesen, dass der Baustoff beinahe universell eingesetzt wird und nicht nur eine technische, sondern auch wirtschaftlich herausragende Bedeutung hat. Um jedoch der Kombination der Anforderungen, die an den Werkstoff sowohl bei der Verarbeitung als auch während der Nutzung gestellt werden, gerecht zu werden, wird eine Vielzahl an bauchemischen Produkten zugegeben. Hierbei handelt es sich oft um organische Verbindungen, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften das Reaktionsverhalten des Portland-Zementes beeinflussen, aber durchaus auch mit den Hydratationsprodukten des Portland-Zementes reagieren können. So wird für die Herstellung von Betonen mit einem niedrigen Wasser/Zement- (w/z-) Wert, die nach dem Abbinden eine geringere Porosität und dadurch auch eine höhere Druckfestigkeit aufweisen, z. B. ein Fließmittel auf Basis eines Polycarboxylatethers für eine bessere Verarbeitbarkeit zugesetzt. Das Wirkprinzip der Additive, welche sich an die Oberflächen der Zementpartikel anlagern basiert im Wesentlichen darauf, dass durch die Struktur der Seitenketten es zu einer sterischen Abstoßung kommt, was zu einer Verflüssigung führt. Durch Veränderungen des molekularen Aufbaus der Fließmittelmoleküle lassen sich die Wirkungen, wie die Dauer der verflüssigenden Wirkung oder der Erstarrungsprozess beeinflussen. In der Vergangenheit wurden diese Systeme überwiegend durch empirische Versuche gefunden und nicht gezielt „entworfen“.

Es ist meist nicht detailliert bekannt, wodurch die Einflussnahme auf molekularer Ebene ausgelöst wird. Vielmehr werden bis auf den heutigen Tag viele bauchemische Produkte und Systeme durch Einsatz empirischer Methoden entwickelt. Aber nicht nur während der Hydratation des Portland-Zementes finden molekulare Interaktionen statt, auch der abgebundene Werkstoff ist noch chemisch reaktiv. Dies liegt an Zusammensetzung und Gefüge des Zementsteins. Zum einen handelt es sich beim Zementstein um ein poröses System mit einer inneren Oberfläche bis zu 200 m²/g. An dieser Oberfläche können nicht nur Sorptionsprozesse stattfinden, sondern das Porensystem enthält auch noch eine alkalische Porenlösung. Der Zementstein stellt daher keine inerte Matrix dar, sondern ist ein potentieller Partner für verschiedene chemische und physikalische Interaktionen. Um chemische Reaktionen zu steuern oder vorherzusagen, ist es notwendig, die grundlegenden, komplexen Prozesse auf molekularer Ebene zu verstehen. Das ist die Voraussetzung, um zukünftig auch bauchemische Verbindungen und Produkte gezielt zu entwickeln.

Dass zementgebundene Werkstoffe keine inerte Matrix darstellen, sondern an Reaktionen teilnehmen, wird bei der Behandlung mit siliciumorganischen Verbindungen genutzt. Mit siliciumorganischen Verbindungen werden Bauteile behandelt, um das spätere Eindringen von Wasser und darin gelösten Substanzen zu verhindern. Wie diese Reaktionen durch die zementgebundenen Werkstoffe beeinflusst werden, ist Gegenstand dieser Arbeit.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass zementgebundene Werkstoffe durch das poröse Gefüge nicht nur äußeren Einflüssen zugänglich sind, sondern auch chemisch reaktiv. Sowohl die Hydratationsprozesse als auch die Strukturen der Hydratationsprodukte sind komplex und nach wie vor Gegenstand der Forschung. So sind von den Hydratationsprodukten, wie beispielsweise dem CSH-Gel, chemische Eigenschaften, wie Basizität oder Nukleophilie kaum bekannt. Durch die Besonderheiten in Reaktion, Aufbau und Zusammensetzung dieser Phasen sind experimentelle Untersuchungen meist nur eingeschränkt möglich. In Gegenwart organischer Verbindungen können dann komplexe Reaktionen ablaufen, die für experimentelle Methoden nur schwer zugänglich sind. Ein sehr wirkungsvolles Instrument zur Aufklärung von komplexen, bisher nur schwer oder experimentell nicht zugänglichen Vorgängen auf molekularer Ebene stellen Modellierungen dar. Die computerchemischen Methoden können eingesetzt werden, um Informationen zum atomaren Aufbau zu gewinnen, molekulare Interaktionen zu beleuchten, Bindungsenergien zu berechnen und Reaktionsmechanismen aufzuklären.

In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, ob es ähnlich dem Vorgehen in der modernen Pharmazie möglich ist, das topochemische Verhalten des Zementsteins auf molekularer Ebene zu modellieren, um mehr Erkenntnisse über die makroskopisch beobachtbaren Interaktionen mit unterschiedlichen chemischen Verbindungen zu gewinnen. Da die Zusammensetzung des Zementsteins nicht homogen und damit das topochemische Verhalten vielfältig ist, können in verschiedenen Bereichen unterschiedliche Wechselwirkungen, wie z. B. Physi- oder Chemisorption von Edukten, bzw. Produkten einer Verbindung, auftreten, so dass es bis zur Vorhersage des makroskopisch beobachtbaren chemisch-physikalischen Verhaltens noch ein langer Weg ist. Dennoch sollten die Möglichkeiten, die Modellierungen bieten, genutzt werden, um bislang unbekannte Prozesse aufzuklären. Durch die Kombination aus experimentellen Untersuchungen und Modellierungen können Erkenntnisse über experimentell kaum zugängliche Vorgänge gewonnen werden.

SCRIVENER und KIRKPATRICK unterstreichen diese Forderung, da beide davon ausgehen, dass die Anforderungen an die Nachhaltigkeit im Bauwesen steigen werden. Ein Weg, im Bauwesen Nachhaltigkeit zu fördern, sind Innovationen. Die Einführung und Umsetzung werden jedoch behindert durch die Zeit, die Gebäude und Infrastrukturbauwerke überdauern müssen, durch die Grenzen, die dem Wissen, insbesondere auf molekularer Ebene gesetzt sind und durch die Anforderungen, die an den Preis eines der am meisten verarbeiteten Materialien gestellt werden. Um diesen Herausforderungen wirkungsvoll begegnen zu können, ist die interdisziplinäre Zusammenarbeit von Wissenschaftlern aus verschiedenen Bereichen, aber auch mit der Industrie deutlich zu stärken /2/. Dennoch muss dieser Weg beschritten werden, um -

auch im Hinblick auf den Klimawandel - die Nachhaltigkeit von Baustoffen, aber auch Bauwerken deutlich zu erhöhen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass für die Nachhaltigkeit der Bauwerke im Allgemeinen und für Infrastrukturbauwerke im Speziellen die für das Werkstoffverhalten relevanten Einflussfaktoren von der molekularen Ebene (z. B. Kristallisationsprozesse), über die Bauteilebene (z. B. Klimaeinwirkungen) bis zur Bauwerksebene (z. B. Werkstoffinkompatibilität) wirksam werden. Moderne Ansätze zur Verbesserung der Nachhaltigkeit sollten daher skalenübergreifend von der Nanoebene (molekulare Wechselwirkungen) über die Mikroebene (Bauteile) bis zur Makroebene (Bauwerk) die jeweils relevanten Einflussgrößen berücksichtigen. Die vorgelegte Arbeit soll einen Beitrag zu diesen Ansätzen liefern

Am Beispiel der Hydrophobierung von mineralischen Substraten, soll exemplarisch das Zusammenführen von Untersuchungen auf Mikro- mit der Nanoebene zur Entwicklung eines Modells der Verteilung von Silanoligomeren auf den Oberflächen vorgestellt werden. Diese Kenntnisse sind Voraussetzung für die Entwicklung technischer Produkte und Anwendungsrichtlinien von dauerhaften Oberflächenschutzsystemen für Infrastrukturbauwerke.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Nutzungsbedingt sind zementgebundene Werkstoffe unterschiedlichen Umwelteinwirkungen ausgesetzt. Das daraus resultierende Verhalten lässt sich direkt aus dem Umstand ableiten, dass es sich um einen porösen und chemisch reaktiven Werkstoff handelt. Das Porengefüge mit der inneren Oberfläche ist deshalb äußeren Einflüssen zugänglich. Eindringende Substanzen kommen in Kontakt mit der inneren Oberfläche und chemisch-physikalische Wechselwirkungen finden an dieser Grenzfläche statt. Im Fall zementgebundener Werkstoffe beschränkt sich die für Reaktionen zugängliche Oberfläche nicht auf den von außen sichtbaren Bereich, sondern ein erheblicher, für die chemische Reaktion relevanter Anteil der Werkstoffoberfläche, befindet sich im Inneren des Porengefüges. Durch diesen Umstand sind neben den chemischen Reaktionen auch physikalisch bestimmte Transportprozesse zu berücksichtigen, wobei sich beide Prozesse gegenseitig beeinflussen können. In diesem Fall handelt es sich dann um einen reaktiven Transport, bei dem chemische Reaktionen den Transport beeinflussen und transportbedingte, lokale Konzentrationen den Reaktionsverlauf verändern.

Die Interaktionen des Werkstoffes mit den eindringenden Substanzen werden von Faktoren wie der Zusammensetzung, Alkalität, Porosität, Porenweiteverteilung und Anwesenheit von Wasser beeinflusst. Deshalb ist die Charakterisierung der topochemischen Eigenschaften auf der einen Seite, aber auch eine möglichst genaue Bestimmung der Mikrostruktur auf der anderen Seite Voraussetzung für das tiefere Verständnis dieser Prozesse.

Diese Zusammenhänge beeinflussen stark den Transport und die Reaktion der Alkyltriethoxysilane. Nicht nur für die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von präventiven Maßnahmen sind diese Kenntnisse wichtig, auch weist der mit Silanen behandelte Zementstein andere Eigenschaften als der unbehandelte Werkstoff auf. So ist zu erwarten, dass auch aus Untersuchungen der Mikrostruktur modifizierter Werkstoffe Rückschlüsse auf die Prozesse auf

der molekulare Ebene möglich sind. Dieses Wissen wäre eine wichtige Voraussetzung für die gezielte Entwicklung moderner Werkstoffe, die für die Ausführung oberflächentechnologischer Maßnahmen zur Vermeidung von Bauschäden eingesetzt werden können.

In dieser Arbeit sollen die Polykondensation der Alkyltriethoxysilane, die zur Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe eingesetzt werden, die mineralische Oberfläche und die Mikrostruktur des mineralischen Substrats, sowie die Interaktionen zwischen Alkyltriethoxysilanen und mineralischem Substrat untersucht werden. Dazu werden sowohl experimentelle als auch computerchemische Untersuchungen durchgeführt.

Die Modellierungen der zwei Teilreaktionen der Polykondensation, der Hydrolyse und der Kondensation, verschiedener Alkyltriethoxysilane auf Basis experimenteller Ergebnisse geben Aufschluss über die auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge. Mittels eines zu entwickelnden, in computerchemischen Modellierungen einsetzbaren, Modellmoleküls sollen die Interaktionen zwischen den Oligomeren, die den Sioxanfilm bilden, und der mineralischen Oberfläche betrachtet werden. Die Veränderungen der Mikrostruktur durch die Filmbildung auf den mineralischen Oberflächen sollen experimentell erfasst und durch die Modellierungen auf molekularer Ebene interpretiert werden.

Die Kombination der computerchemischen und experimentellen Untersuchungen dient der Entwicklung eines Modells des Polymerfilms auf den Porenoberflächen zementgebundener Werkstoffe.

2 Die Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen

2.1 Einleitung

Da es sich bei zementgebundenen Werkstoffen um einen der am häufigsten eingesetzten Baustoffe handelt, ist das Wissen um den Aufbau und das Reaktionsverhalten von besonderer Bedeutung. Der Mechanismus bei der Reaktion des Ausgangsstoffes Zement mit Wasser, die als Hydratation bezeichnet wird, ist komplex und ebensowenig bis in alle Einzelheiten verstanden, wie das chemische Verhalten der dabei entstehenden Hauptreaktionsprodukte, der Calciumsilikathydrat- (CSH-) Phasen. Obwohl in der Praxis Schadensprozesse (z. B. Carbonatisierung) häufig nur über lange Zeiträume wahrnehmbar sind, handelt es sich nicht um reaktions-träge oder inerte Materialien. Vielmehr können diese Werkstoffe durch umweltbedingte Einflüsse nach Ablauf einer Initiationsphase innerhalb kürzester Zeit vollständig chemisch abgebaut werden. Deshalb hat der Schutz der Bauteile gegenüber den verschiedenen schädigenden Einflüssen eine große Bedeutung. Eine besondere Rolle spielt dabei Wasser, das als Transportmittel, Reaktionspartner oder Medium bei werkstoffschädigenden Reaktionen agiert. So ist es oft eine wirkungsvolle Schutzmaßnahme, das Eindringen von Wasser in den porösen Werkstoff zu verhindern. Neben konstruktiven Maßnahmen gibt es dazu auch bauchemische Verfahren, wie eine Polymerbeschichtung oder Hydrophobierung. Bei letzterer basiert das Wirkprinzip darauf, dass das kapillare Saugen des hydrophilen Materials durch eine hydrophobe Ausrüstung der Kapillarporen unterbunden wird. Dieses Vorgehen ist durch das Regelwerk bereits erfasst und wird daher in der Praxis häufig eingesetzt. Durch mangelnde Kenntnisse über die chemisch-physikalischen Interaktionen zwischen den üblicherweise eingesetzten Silanen und den zementgebundenen Werkstoffen gab es aber eine große Zahl an Fehlapplikationen, die eine Verbreitung im Markt bisher verhinderte. Problematisch ist dabei das unvollständige Wissen über die ablaufenden Prozesse auf molekularer Ebene und deren Einflussfaktoren, da das makroskopische Verhalten des hydrophobierten Betons dadurch maßgeblich beeinflusst wird.

In den folgenden Kapiteln werden deshalb zunächst die beteiligten Reaktionspartner, nämlich die zementgebundenen Werkstoffe und die Alkyltriethoxysilane in Bezug auf Zusammensetzung und Verhalten vorgestellt.

Begonnen wird im folgenden Kapitel mit den für die Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe relevanten Aspekte des Zementsteins. Nach einer kurzen Einführung und in ausgewählte Grundbegriffe in Hinsicht auf Zement, wird das wichtigste Reaktionsprodukt, das CSH-Gel, vorgestellt. Eingegangen wird zunächst auf die Zusammensetzung der CSH-Phasen anschließend werden gängige Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des CSH-Gels, sowie aktuelle Modelle der Mikro- und Submikrostruktur vorgestellt. Das nächste Kapitel wid-

met sich der Entstehung des Mikrogefüges von zementgebundenen Werkstoffen während der Hydratation. Vorgestellt werden neben experimentellen Ergebnissen, die zwei am weitesten entwickelten, quantitativen Mikrostrukturmodelle und ein erster Ansatz für die Erweiterung auf die Nano-, bzw. molekulare Ebene. Danach werden die für Hydrophobierungen meist eingesetzten siliciumorganischen Verbindungen, die Alkyltriethoxysilane (ATES), vorgestellt. Nach einer kurzen Einführung werden die chemischen Grundlagen der Polykondensation, nämlich die beiden Teilreaktionen und die Filmbildung, sowie die physikalischen Grundlagen erläutert. Abschließend werden die Verhältnisse im realen Werkstoff sowie einige praktische Aspekte näher betrachtet.

2.2 Entwicklung hydraulischer Bindemittel

2.2.1 Historisches

Die heutzutage eingesetzten Bindemittel sind keine gänzlich neue Erfindung, sondern das Ergebnis einer langzurückreichenden Tradition der Baustoffherstellung und -entwicklung. Die Technik des sogenannten verflochtenen Mauerwerks, bestehend aus einer äußeren und einer inneren Schale, sowie einem Mauerkerne wurde schon von den Griechen entwickelt, die jedoch die beiden Schalen mit Ankern aus durchgehenden Steinplatten oder Metall zusammenhielten. Die Römer entwickelten später ein neues Verfahren zur Erstellung druckfester Bauteile aus Mörtel und Steinen unter Verwendung von Schalungen, dem sogenannten *opus caementitium* (opus: Werk, Bauwerk, Bauteil, Bauverfahren,...; caementum: der behauene Stein, Bruchstein, Zuschlagstoff). Es wird *caementum* mit *materia* (hier: Mörtel) gemischt und ergibt nach dem Aushärten ein Baumaterial, das sowohl in Aussehen als auch Eigenschaften dem heutigen Beton ähnelt. Als Bindemittel setzten die Römer Kalk und hydraulische Zusätze ein. Von VITRUV wurden Wege genannt, auf denen unter Verwendung von Kalk hydraulischer Mörtel hergestellt wird: ein natürliches oder künstliches Puzzolan, wie z. B. vulkanische Asche, oder Ziegelmehl, muss zugegeben werden, so dass die Mischung der Komponenten hydraulisch wird, d.h. unter Wasser erhärtet /3/.

Nicht nur Stadtmauern, Hafenanlagen und Aquädukte wurden damit gebaut, auch Zisternen wurden zur Abdichtung mit hydraulisch erhärtenden Putzen ausgekleidet, die z. T. ihre Dauerhaftigkeit dadurch unter Beweis stellen, dass sie immer noch als Wasserspeicher dienen. Vor allem in Regionen, die über wenig Süßwasser und Niederschläge verfügten, waren funktionierende Zisternen lebensnotwendig. So wurden beispielsweise auf der Mittelmeerinsel Pantelleria über 2000 Jahre alte, seit dieser Zeit in Betrieb befindliche Zisternen aus der punisch-römischen Zeit gefunden /4/. Auch heute werden Trinkwasserbehälter mit zementgebundenen Beschichtungen ausgekleidet. Um nun eine Lebensdauer zu erreichen, die eine Erneuerung der Beschichtung in einer Zeitspanne von 3-10 Jahren unnötig macht, ist es notwendig, Materialien mit bestimmten Schutzmaßnahmen vor Schädigungen zu schützen. So wird versucht diese so zu modifizieren, dass ein Stofftransport in die Beschichtung oder aus der Beschich-

tung heraus und daraus resultierend ein schädigender Angriff auf die Beschichtung unterbleibt /5/.

Das Vorgehen, eine Oberfläche durch eine Funktionalisierung zu modifizieren, z. B. von hydrophil zu hydrophob und dadurch zu schützen, ist keine neue Technologie. Schon die Mayas verwendeten Kaktusmilch, die auf Wandgemälde aufgetragen wurde, um die Oberfläche wasserabweisend auszurüsten, um so ein Abwaschen der Farben durch Wasser zu vermeiden /6/.

2.2.2 Das Bindemittel Zement

Der heutzutage eingesetzte Zement wird durch Brennen eines Gemischs aus Kalkstein, Ton, Sand und Eisenerz bei ca. 1450°C hergestellt. Dabei entsteht in einer Festphasenreaktion der Hauptbestandteil herkömmlicher Zemente, der Portlandzementklinker, der für die hydraulische Reaktion verantwortlich ist. Zementklinker wiederum besteht aus den Klinkerphasen, das sind v. a. das Tricalciumsilikat (Alit), Dicalciumsilikat (Belit), Tricalciumaluminat und Tetracalciumaluminatferrit /7/. Durch Vermahlen mit Gips oder Anhydrit und evt. unter Zumahlung von weiteren Zusatzstoffen, wie z. B. Hüttensand, Puzzolan oder Flugasche entstehen Zemente mit unterschiedlichen Eigenschaften. Auf die verschiedenen Zementarten, deren Bezeichnung und Anforderungen an die Zusammensetzung in der DIN-EN 197-1 /8/ geregelt sind, soll hier nicht weiter eingegangen werden, mit der Bezeichnung Zement ist in dieser Arbeit aber ein Zement vom Typ CEM I mit 95-100% Portlandzementklinker gemeint. Dem energieintensiven Herstellungsprozess mit den hohen Brenntemperaturen werden ca. 5% der weltweiten CO₂-Emissionen zugeschrieben. Wege diese zu senken, ist der Einsatz alternativer oder sekundärer Brennstoffe, ein Ersetzen des Klinkeranteils durch Zumahlstoffe oder die Herstellung eines gleichwertigen Baustoffes unter günstigeren Bedingungen. Hier sei „Celiment“ genannt, der bei Temperaturen von 500°C hergestellt werden soll und an dessen technischer Umsetzung derzeit gearbeitet wird /9/.

Zur Beschreibung der Zusammensetzung des Zementklinkers wird üblicherweise die Zementnotation herangezogen, mit der die verschiedenen Oxide verkürzend bezeichnet werden. Unter Berücksichtigung der in Tabelle 1 genannten Abkürzungen gemäß Zementnotation ergibt sich die in Tabelle 2 aufgeführte Zusammensetzung der Klinkerphasen. Die verschiedenen Klinkerminerale können durch ihre unterschiedlichen Formen und Farben in Dünnschliffpräparaten unter dem Mikroskop identifiziert werden /10/.

Tabelle 1: Schreibweise der Oxide in Zementnotation

Abkürzung	Oxid	Abkürzung	Oxid
C	CaO	F	Fe ₂ O ₃
S	SiO ₂	A	Al ₂ O ₃

Tabelle 2: Typische Zusammensetzung eines Portland-Zements nach /11/

Komponente	Name	Gehalt [%]	Standardabweichung
C ₃ S	Tricalciumsilikat, Alit	56,9	4,57
C ₂ S	Dicalciumsilikat, Belit	14,8	3,71
C ₃ A	Tricalciumaluminat, Celit	8,9	1,81
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrat	8,2	1,37

2.3 Die CSH-Phasen als Hydratationsprodukte

2.3.1 Zusammensetzung und Aufbau der CSH-Phasen

2.3.1.1 Einführung

Beim Vermischen von Zementklinker mit Wasser findet die Reaktion zum Zementstein statt. Die Klinkerphasen reagieren dabei neben Portlandit zu den sog. Aluminat- und CSH-Phasen. Die CSH-Phasen bilden dabei aufgrund des großen Anteils von Alit und Belit im Klinker den Hauptbestandteil im Zementstein. Die ersten Arbeiten zur Aufklärung des molekularen Aufbaus des CSH-Gels stammen von TAYLOR, der ausführlich hydrothermale Reaktionen von Kalk und SiO₂ untersuchte. In diesen Arbeiten werden Analogien zwischen den CSH-Phasen und Tonmineralen wie Xonotlit und Wollastonit gefunden /12/. Heutzutage wird meist von Gemeinsamkeiten zwischen der Struktur der CSH-Phasen und der Tobermorit- und Jennitstruktur ausgegangen. Die Bezeichnung CSH-Gel steht nicht nur für eine amorphe Struktur, sondern beinhaltet auch eine Beschreibung der Partikel im Gel, die so große Anziehungskräfte aufeinander ausüben, dass sich ein Netzwerk über das gesamte System ausbildet, das sogar bei kleinen Belastungen elastisch reagiert und damit zur Definition eines Gels passt. Das CSH-Gel besitzt eine sehr große innere Oberfläche, so dass die topochemischen Eigenschaften der CSH-Phasen einen viel größeren Einfluss auf das Verhalten ausüben, als die Kristallstruktur, da die Oberflächen mit der Umgebung stärker in Wechselwirkung treten /13/.

Für die Zusammensetzung der CSH-Phasen als Verhältnis von CaO:SiO₂:H₂O findet sich in der Literatur keine eindeutige Formulierung. Für das CSH-Gel aus der Hydratation von herkömmlichem Portland Zement werden Verhältnisse von CaO zu SiO₂ von 1,5 bis zu 2,0, meist jedoch von 1,7 gefunden. Für das SiO₂ zu H₂O-Verhältnis werden typischerweise Werte zwischen 1,0 und 1,4 gefunden (/14/ und darin aufgeführte Literatur).

2.3.1.2 Morphologie

Zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte der Zementhydratation werden v. a. XRD und Festphasen-NMR eingesetzt, zunehmend auch Infrarot- und Raman-Spektroskopie. Mit diesen Methoden werden die Festphasen charakterisiert, nicht erfasst werden Zusammensetzung und Vorgänge in der Porenlösung. Auch ist es nicht möglich, zwischen dem Bulkmaterial und der Oberfläche zu unterscheiden. Nach wie vor ist die komplexe Strukturierung der zementgebun-

denen Werkstoffe über viele Größenordnungen ein großes Problem, wenn Werkstoffeigenschaften beschrieben oder vorhergesagt werden sollen /15/.

RICHARDSON untersuchte zusätzlich mit Transmissions-Elektronen- (TEM) und Sekundär-Elektronen-Mikroskopie (SEM) die Morphologie von CSH-Gelen und stützt die Hypothese der inner- (IP) und outer-Produkt (OP) Klassifizierung. Beschrieben werden feinskalige und dichte, sowie weniger dichte Gefügestrukturen und zwar abhängig vom Entstehungsort und Umgebung /16/. Das IP entsteht aus relativ großen C_3S -Körnern und ist sehr kompakt, die Poren haben Radien $<10 \mu\text{m}$. Vermutet wird, dass das IP aus kleinen, kugeligen Partikeln mit Durchmessern von 4-6 nm besteht. Das OP ist durch die Beschränkung des zur Verfügung Raumes geprägt. Es bildet sich in großen Poren mit einem hohen Länge - zu - Weite Verhältnis und ist dadurch fibrillär ausgerichtet. In kleineren Bereichen behält es seine gerichtete, fibrilläre Struktur, ist aber feinskaliger, um den zur Verfügung stehenden Raum besser auszunutzen. Um die OP-Bereiche entsteht ein dreidimensionales Netz aus Kapillarporen. Die Fibrillen sind parallel zu ihren Längsachsen ausgerichtet, haben Durchmesser von ca. 3 nm und sind bis zu mehreren 10 nm lang. Bei den schichtstrukturbasierten Modellen aus Tobermorit und Jennit ist eine klare Abgrenzung zwischen Gelporen und Zwischenschichtraum nicht möglich, da sich diese im gleichen Größenbereich befinden. Das Calciumhydroxid findet sich als bis zu mehrere μm große Kristalle in OP-Bereichen /17/.

Die Schichtstruktur des CSH-Gels mit der Ausdehnung der Schicht in eine Richtung ähnelt dem Tobermorit, der erstmals von KELSEY und MEGAW /18/ beschrieben wird. Der Tobermorit, $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ enthält lineare Silikatketten der *Dreierketten*formation, in der Silikattetraeder über Sauerstoffe mit den Calciumionen der Calciumoxidschicht verknüpft sind (Abbildung 1). Da das Ca/Si-Verhältnis erhöht werden muss, um den Gegebenheiten im CSH-Gel näher zu kommen, wird zum einen eine Tobermorit-ähnliche Struktur mit einer Calciumhydroxid-Zwischenschicht und zum anderen eine Tobermorit-ähnliche Struktur mit einer Jennit-Beimischung verwendet. Bei Jennit, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ handelt es sich ebenfalls um ein Calciumsilikathydrat mit Silikat-*Dreierketten*, jedoch einem wesentlich höheren Ca/Si-Verhältnis. Es werden in der Literatur verschiedene chemische Formulierungen vorgestellt, in denen Silikatketten variabler Länge mit OH-Gruppen, unterschiedlichem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und Wassergehalten vom Tobermorit-Calciumhydroxid- und Tobermorit-Jennit-Standpunkt mit experimentellen Ergebnissen korreliert werden /17/. Inzwischen werden zur Beschreibung des CSH weitere Calcium-(Alumino-)Silikathydrate in Betracht bezogen /19/.

2.3.1.3 Tobermorite und Jennit als Modellsubstanzen für CSH-Phasen

Bei Tobermorit und Jennit handelt es sich um Calciumsilikathydrate, die häufig als mineralische Modellsubstanzen für CSH-Phasen verwendet werden. Die Strukturen der Minerale sind mittels XRD im Detail aufgeklärt. Vom Tobermorit existieren verschiedene Isomorphe, die sich durch ihren basalen Schichtabstand, der den Röntgendiffraktogrammen zu entnehmen ist, unterscheiden. Ursache für die unterschiedlichen Schichtabstände ist der Wassergehalt. Der

sog. 1,4 nm Tobermorit ist der mit dem höchsten Schichtabstand, der sich bei Entwässerung über 1,1 nm zum 0,9 nm Tobermorit umwandelt. Die Strukturen der Tobermoritphasen sind aufgrund geringer Kristallgrößen und struktureller Unordnungen nicht leicht zu ermitteln. Ein Grundelement der Struktur sind die Silikatketten in der „Dreierketten“-Formation, die sich abwechselnd mit Calciumoxid zu Schichten anordnen. Die Calciumatome sind dabei siebenfach koordiniert und die Polyeder über Kanten verknüpft. Bei den verschiedenen Tobermoriten bestehen Unterschiede bei der Besetzung der Positionen in der Calciumoxidschicht. I. A. weisen natürliche Tobermorite ein Calcium/Silicium-Verhältnis von 4:6 bis 5:6 auf /20/. Kristallstrukturdaten der häufig als Vergleichsmaterial für das CSH-Gel herangezogenen 1,4 und 1,1 nm Tobermorite finden sich beispielsweise in /21/-/23/.

Jennit enthält ebenfalls Silikatreierketten und kantenverknüpfte Calciumoxidpolyeder, jedoch als Oktaeder. Im Jennit werden keine Si-OH-Gruppen gefunden /24/. In Abbildung 1 sind die Strukturen des 1,4 nm Tobermorits und Jennits dargestellt.

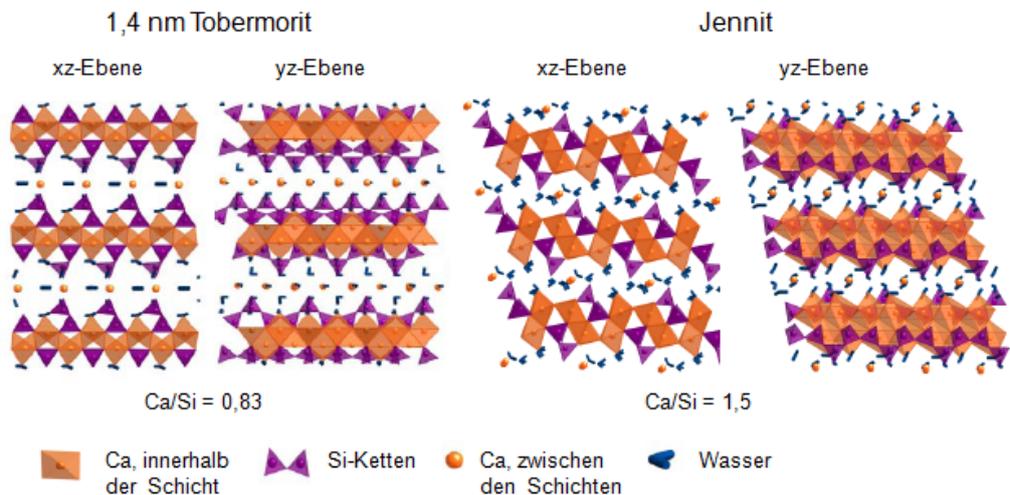


Abbildung 1: Strukturen von Tobermorit und Jennit nach /25/

2.3.2 Untersuchungen zum Gefüge der CSH-Phasen

Zementstein ist ein poröser Werkstoff, in dem keine einheitliche Porengröße, sondern eine Porengrößenverteilung vorliegt. Die gesamte innere Oberfläche ergibt sich aus der Oberfläche der Poren unterschiedlicher Größe. In Tabelle 3 ist eine gängige Einteilung der Poren nach /26/ zusammengestellt.

Tabelle 3: Gängige Einteilung der Poren nach den Radien (aus /26/)

Typ	Dimension (hydraulischer Radius)	Typ	Dimension (hydraulischer Radius)
Makrokapillaren	1 mm - 30 µm	Mesogelporen	30 nm - 1 nm
Mesokapillaren	30 µm - 1 µm	Mikrogelporen	< 1 nm
Mikrokapillaren	1 µm - 30 nm		

Es ist bekannt, dass die innere Oberfläche von Zementstein sehr groß ist und damit Werkstoffverhalten, wie z. B. Schwinden oder Sorption maßgeblich bestimmt. Da die innere Oberfläche in Wechselwirkung mit eindringenden werkstoffaggressiven Substanzen wie beispielsweise Flüssigkeiten und Gasen tritt, ist die Kenntnis der Größe und der Eigenschaften dieser Oberfläche sehr wichtig. Eine „exakte“ innere Oberfläche eines Zementsteins ist nur sehr schwer zu bestimmen, da das Ergebnis von der verwendeten Messmethode abhängig ist. Ebenso hat die Probenvorbehandlung einen wichtigen Einfluss auf die messbare innere Oberfläche.

Neben der komplexen Porenstruktur ist der Gehalt und der Zustand des Wassers (adsorbiert, gebunden, kondensiert, dampfförmig, ...) in den Poren zu erwähnen. Die unterschiedlichen Formen des Wassers erlauben kaum einen definierten, vergleichbaren Feuchtezustand verschiedener Proben. Es muss also nicht nur die Untersuchungsmethode, sondern auch die Probengeschichte (Herstellung und Vorbereitung, v. a. Trocknung) in die Bewertung der gemessenen spezifischen inneren Oberfläche einbezogen werden. Probenvorbehandlungen sind z. B. verschiedene Trocknungsmethoden (unterschiedliche Temperaturen, Vakuum zum Wasserentzug) und Lösungsmittel-Austausch.

Gängige Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der inneren Oberfläche sind die Gasadsorption nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET) mit Edelgasen, Stickstoff oder auch Wasser, Quecksilber-Druck- (Hg-Druck-) Porosimetrie und Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS). Daraus werden Informationen zur Porosität und Porenweiteverteilungen gewonnen. Große Unterschiede werden mit Gassorptions-Messungen zwischen Wasserdampf (ca. 200 m²/g) und Stickstoff (deutlich kleiner), sowie auch zwischen einzelnen Stickstoffsorptions-Untersuchungen (von 10-150 m²/g) erhalten. Die stark variierenden Oberflächendaten führen zu unterschiedlichen Vorstellungen über das Aussehen der Mikrostruktur /27/. Mittels der Hg-Druck-Porosimetrie werden Poren im µm-Bereich bis hin zu 20 nm untersucht. Eine Auswertung der Daten erfolgt durch die Washburn-Gleichung, die als Resultat die Gesamtporosität und üblicherweise eine Porenradienverteilung liefert.

Mittels Gassorptionsuntersuchungen werden Poren im nm-Bereich bis hin zu 2 nm bestimmt. Es ist üblich, Resultate aus Gassorptions-Auswertungen nicht in der SI-Einheit pm, sondern in Å anzugeben. Nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) /28/ werden die Poren nach ihren Porendurchmessern gemäß Tabelle 4 eingeteilt.

Tabelle 4: Porenklassifizierung nach /28/

Typ	Typ		
Makroporen	> 50 nm		
Mesoporen	2 - 50 nm		
Mikroporen	< 2 nm	Supermikroporen	0,7 - 2 nm
		Ultramikroporen	< 0,7 nm

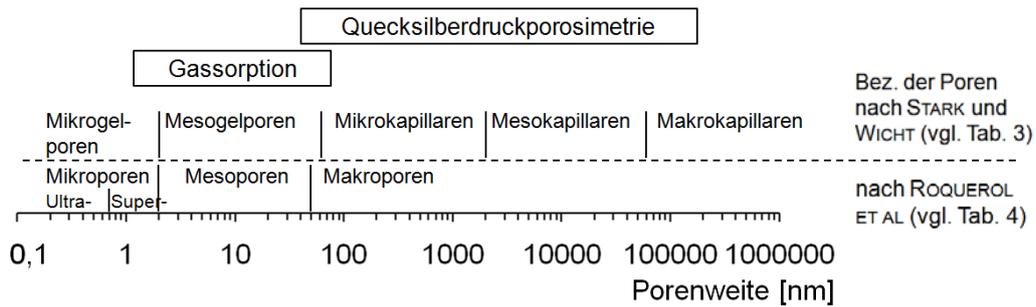


Abbildung 2: Bezeichnung der Poren nach STARK und WICHT /26/ und ROQUEROL ET AL /28/, sowie die Bereiche der Porenweiten für Hg-Druck- und Gassorptionsmessungen

Die Bezeichnung der Poren, zusammengefasst dargestellt in Abbildung 2, aus /26/ und /28/ unterscheidet sich. Zusätzlich sind in Abbildung 2 die in dieser Arbeit durch Gassorptionsmessungen erfassten Porenweiten und die durch Hg-Druck-Untersuchungen erfassten Porenradienbereiche eingezeichnet.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden den jeweiligen Gepflogenheiten entsprechend die Porenvoluminaverteilungen aus den Hg-Druck-Messungen für die jeweiligen Radien angegeben, sowie bei den Gassorptions-Untersuchungen von Porenweiten, die in Å angegeben werden, gesprochen.

Bedingt durch das komplexe Porengefüge und die Einflüsse der Trocknung auf ebendieses, wurde eine Vielzahl an Gassorptionsuntersuchungen an CSH-Gelen durchgeführt. Meist war das Ziel eine absolute Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche oder der Porenweiteverteilung (/29/ und darin angeführte Literatur). In dieser Arbeit soll es hingegen nicht um absolute Bestimmungen gehen, sondern um die Veränderungen im Porengefüge durch die Behandlung /30/. Deshalb wird hier keine Diskussion, über die „richtige“ Methode geführt, sondern es wird Wert darauf gelegt, die Proben auf die gleiche Art und Weise vorzubereiten, um die Unterschiede, die durch die Alkyltriethoxysilan-Behandlung entstehen, bestimmen zu können.

2.3.3 Modelle zur Mikro- und Submikrostruktur

Ausgehend von vielen experimentellen Untersuchungen wurden Modelle zur Mikro- und Submikrostruktur des CSH-Gels entwickelt.

Sowohl POWERS /31/ als auch BRUNAUER /32/ leiten für das CSH-Gel eine Struktur aus kolloidalen Partikeln ab, die alle wenige, fest gebundene strukturierte Schichten enthalten. Die Partikel sind zufällig angeordnet und lassen nur Wasserdampf zur Messung der exakten Oberfläche ein. Für FELDMANN und SEREDA bilden ebenfalls Schichten die Basisstruktureinheit, jedoch nicht in Partikeln sondern zufällig angeordnet /33/. Im Münchner Modell nach WITTMANN und SETZER besteht das CSH-Gel aus Partikeln, die durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden, deren Stärke vom Wassergehalt beeinflusst wird /34/. Für die beiden letzteren Modelle werden Wechselwirkungen mit Wasser erwartet, so dass die übliche Barret-Joy-

ner-Halenda- (BJH-) Methode zur Auswertung für die Wasserdampfsorption nicht angewendet werden kann.

Da es nach /30/ keine „richtige“ Untersuchungsmöglichkeit gibt, muss aus den Informationen der unterschiedlichen experimentellen Methoden, wie der Gassorptions-Messung, ein Modell zur Mikrostruktur formuliert werden.

JENNINGS entwickelt ein Modell der Mikro- und Submikrostruktur, das die unterschiedlichen Ergebnisse von Oberflächenmessungen für Porenweiten im Bereich von 1-100 nm erklärt. Der Grundbaustein der Mikrostruktur ist demnach annähernd sphärisch und hat einen Durchmesser von ca. 2 nm. Diese Bausteine flocken zu größeren Einheiten aus. Für den Grundbaustein wird eine Tobermoritstruktur mit Fehlordnungen und Unregelmäßigkeiten und kleinen Beimischungen von Jennit angenommen. Fragen, die im Zusammenhang mit den experimentellen Untersuchungen und dem Modell nach JENNINGS stehen sind nach wie vor Gegenstand der Forschung und beziehen sich auf die Homogenität der Struktur im Bereich 1-10 nm und der quantitativen Verknüpfung mit mechanischen Eigenschaften.

Laut dem Modell entstehen zwei Formen des CSH-Gels (Abbildung 3a), was die stark variierenden Ergebnisse für die spezifischen Oberflächen erklären kann, da diese Formen sich bei den Messungen unterschiedlich verhalten. Die Formen des CSH-Gels unterscheiden sich durch ihre Dichte. Es gibt ein Low-Density-, LD-CSH mit geringerer und ein High-Density-, HD-CSH mit höherer Dichte. Das HD-CSH besteht aus dicht gepackten Partikeln, in die wenig oder kein Gas eindringen kann, dagegen sind die Partikel im LD-CSH nicht so dicht gepackt, so dass mehr Gasmoleküle eindringen können /35/. Das heißt bei Gassorptions-Messungen wird abhängig vom Gas eine andere Oberfläche messtechnisch erfasst. Mittels eines iterativen Prozesses wird durch die Kombination verschiedener Strukturen mit LD- und HD-CSH in verschiedenen Anteilen und dem Vergleich mit den experimentellen Daten jeweils eine Mikrostruktur des CSH-Gels entwickelt, die am besten zu den jeweils gemessenen Daten passt.

Die Partikel sind nach den Experimenten nur annähernd sphärisch, aber „gleichachsig“, d.h. es gibt keine Vorzugsrichtung mit verstärktem Wachstum. Die Oberflächenentwicklung verläuft nicht linear mit der Bildung des CSH-Gels. Zunächst bildet sich LD-CSH, für das sich aus Dichtemessungen und bekannten, der Literatur entnommenen Werte für die spezifischen Oberflächen Partikelgrößen von ca. 1,4-1,5 nm Größe ergeben. Danach wird meist HD-CSH mit einer sehr feinen internen Struktur gebildet, dessen spezifische Oberfläche nur mit Kleinwinkelstreuungsexperimenten bestimmt werden kann. Ist ein Messergebnis abhängig vom Vorgehen und nicht allein von den experimentellen Messbedingungen, tritt eine Hysterese auf, so beispielsweise beim Ferromagnetismus oder auch bei der Sorption. Bei Sorptionsexperimenten unterscheiden sich häufig Sorptions- und Desorptionsverhalten, d. h. Poren füllen und leeren sich bei verschiedenen relativen Drücken. Die Hysteresen, z. B. bei Längenänderungen, werden durch einen Kollaps der Struktur beim Wasserentzug erklärt, so dass Poren bestimmter Weite bei ansteigendem Feuchtegehalt nicht bei gleicher relativer Feuchte wieder gefüllt werden /36/.

Weitere Informationen über das CSH-Gel, wie z. B. die Anteile verschiedener Calciumsilikathydratminerale, werden aus Untersuchungen zu den Löslichkeiten der Phasen bei unterschiedlichen Ca/Si-Verhältnissen gewonnen. Tobermorit und Jennit mit den chemischen Formeln $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1,4 nm-Variante) und $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ können beim Polymerisationsgrad und Anteil der kristallinen Bereiche variieren und dennoch Merkmale einer Schichtstruktur beibehalten. Aus Löslichkeitskurven einer bestimmten Form lassen sich Rückschlüsse auf Tobermoritgehalt und damit letztendlich auf die Zahl der Ca-O-H-Gruppen, die im Tobermorit nicht vorkommen, ziehen. Der Anteil des Jennits scheint beim Altern zu steigen /37/. In weitergehenden Überlegungen wird das CSH-Gel als eine Agglomeration eines Niederschlags von Partikeln kolloidaler Größe beschrieben. Über die Zeit erhöht sich der Polymerisationsgrad, macht das CSH-Gel steifer, dichter und härter. Bei normalen Außentemperaturen passiert dies langsam, wird aber durch höhere Temperaturen ebenso wie durch Trocknung beschleunigt.

Auch im kolloidalen Ansatz zur Beschreibung des CSH-Gel sind die kleinsten Einheiten Tobermorit- oder Jennit-ähnliche-Partikel, die zu unregelmäßigen Globuli zusammengepackt werden, die dann wiederum LD- und HD-CSH formen. Das Kriechen und Schwinden im CSH wird auf den Anstieg des Hydratationsgrades, Ausfällung und Polymerisation, sowie auf die Belastungen beim Wechsel von relativer Feuchte und Temperatur zurückgeführt /38/. Als Formel einer typischen Zusammensetzung für das CSH-Gel wird $(\text{CaO})_{1,7}(\text{SiO}_2)(\text{H}_2\text{O})_{1,8}$ mit einer Dichte von $2,604 \text{ Mg/m}^3$ angegeben (vgl. auch Abbildung 3b) /39/. Bei einer Hydratation bei 20°C bildet sich LD-CSH mit einer bestimmten Verteilung an Gelporen und einer relativ geringen Packungsdichte fester Partikel. Bei Erhitzen (über 60°C) oder Trocknung verändert sich die Struktur des LD-CSH und es bildet sich eine dichtere, stabilere Struktur, mit weniger großen Gelporen und dafür einem höheren Anteil an Kapillarporen, aber ebenfalls LD-CSH-Konfiguration. Annähernd unverändert überdauert die LD-CSH-Konfiguration in einer Umgebung der relativen Feuchte zwischen 54 % und 85 % /40/.

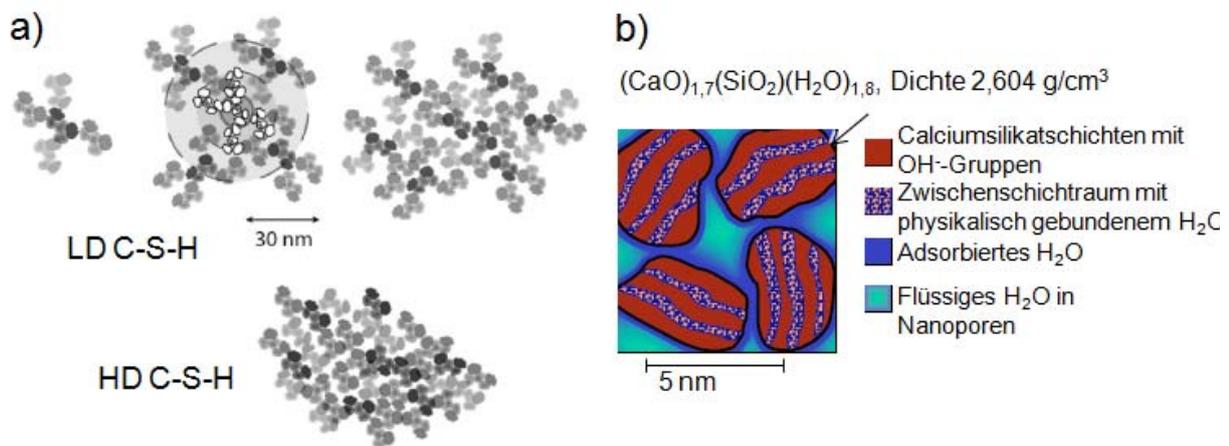


Abbildung 3: a) LD- und HD-CSH gemäß des Mikrostrukturmodells von TENNIS und JENNINGS nach /35//41/, b) CSH-Partikel mit Zwischenschichtwasser, adsorbiertem Wasser auf der Partikeloberfläche und flüssigem Wasser in den Poren nach /39/

JENNINGS ET AL sehen CSH-Gel nicht als kontinuierliches, poröses, sondern als körniges Material aus Globuli an. Die Bezeichnung Globuli stammt noch aus der Formulierung der Ursprungsvariante des Modells, obwohl sich die Partikel eher als länglich und quaderförmig erwiesen denn als sphärisch. Wasser kann sich innerhalb der Globuli im Zwischenschichtraum oder zwischen den Globuli in Gel- oder Kapillarporen aufhalten. Wird das Wasser aus den Gelporen entfernt, verändert sich die Struktur irreversibel /41/.

Auch mit mechanischen Untersuchungsmethoden, den sog. „Nanoindentation-Tests“, die von CONSTANTINIDES und ULM für die Größenordnung der nanoskaligen Partikel und speziell für die Gegebenheiten im CSH-Gel entwickelt wurden, konnte die Existenz der beiden CSH-Formen bestätigt werden. Zur Auswertung dieser auf die Nanoskala angepassten Eindruckversuche wird eine statistische Analyse angewendet. Dabei zeigt sich, dass das mechanische Verhalten auf Nanoebene mehr durch Partikelkontakte, als durch mineralische Eigenschaften bestimmt wird. Für das LD-CSH findet sich so eine zufällige, für das HD-CSH eine geordnete Packung, ähnlich einer kubisch oder hexagonal dichtesten Packung /42/.

2.4 Die Entwicklung der Mikrostruktur zementgebundener Werkstoffe

2.4.1 Experimentelle Beobachtungen

Das Vermischen von Bindemittel und Gesteinskörnung mit Wasser führt zum Start einer komplexen Reaktion, der Hydratation. Handelt es sich bei dem Bindemittel um einen typischen Portland-Zement, liegt dieser als Mischung verschiedener Klinkerphasen vor. Beim Abbinden zeigen die einzelnen Komponenten unterschiedliches Reaktionsverhalten. Das Gemisch aus Wasser und Zement wird Zementleim genannt, der nach einiger Zeit ansteift, um dann zu erstarren. Die weitere Verfestigung wird als Erhärtung bezeichnet /43/. Die Bestimmung der Erstarrung ist in der DIN EN 196-3 festgelegt /44/.

Das Reaktionsverhalten des Mehrkomponentensystems als Ganzes ist aufgrund seiner Komplexität immer noch nicht endgültig aufgeklärt. Hingegen kann das Verhalten der einzelnen Klinkerphasen unter verschiedenen Einflüssen und mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden. Untersuchungen zur Hydratation von reinem C_3S sind z. B. in /45/-/47/ beschrieben, /48/-/51/ widmen sich der Hydratation des C_2S , /52/ enthält eine Beschreibung des Verhaltens von Calciumaluminatferrit.

Aus den Beobachtungen der einzelnen Komponenten werden Rückschlüsse zur Gesamtreaktion abgeleitet. Im Folgenden soll kurz der Verlauf der Hydratation beschrieben werden. Bei der Hydratation des C_3S , dem Hauptbestandteils eines herkömmlichen Portland-Zements (vgl. Tabelle 2), entsteht neben Calciumsilikathydrat mit variablem C/S-Verhältnis Portlandit. C_3S reagiert anfangs sehr schnell, liefert den größten Beitrag zur Festigkeitsentwicklung und setzt viel Wärme bei der Reaktion frei. Das Verhalten des Dicalciumsilikats ähnelt dem des Tricalciumsilikats, es reagiert aber langsamer und ist vor allem für die Endfestigkeit von Bedeutung.

Tabelle 5: Stadien der C_3S -Hydratation nach /54/

Stadium	Zeit	Reaktionskinetik	chemische Prozesse	Phasenbeschreibung
Anfangshydrolyse	erste Min. nach dem Anmachen	chemisch kontrollierte schnelle Reaktion	Beginn der Hydrolyse, erste Lösung von Ionen	Ausbildung einer enganliegenden Reaktionsschicht von 20-30 nm
Ruheperiode	ca. 20 - 120 min	kernkontrollierte langsame Reaktion	kontinuierliche Lösung von Ionen	erste heterogene Keimbildung
Beschleunigungsperiode	2 - 11 h	chemisch kontrollierte, schnelle Reaktion	Beginn der Bildung von Hydratationsprodukten	große dünnplattige Portlanditkristalle, Kurze stumpfnadelige CSH-Faserbündel
Verzögerungsperiode	11 - 26 h	chemisch und diffusionskontrollierte Reaktion	kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten	eindimensionales Wachstum der CSH-Fasern, Zusammenlagerung der Fasern, stärkere Verzahnung der Partikel, Verwachsungen der plattigen Portlanditkristalle
stetige od. Finalperiode	ab ca. 26 h	diffusionskontrollierte Reaktion	langsame Bildung von Hydratationsprodukten	weiteres Längenwachstum der CSH-Fasern, Verzahnung

Das Verhalten der Aluminatphase, C_3A und der Ferratphase, C_4AF ähneln sich während der Anfangsphase der Hydratation. Das C_3A hat kaum hydraulische Eigenschaften, spielt aber beim Erstarren und für die Anfangsfestigkeit eine wichtige Rolle. Das Tricalciumaluminat ist die reaktivste Phase, deren Reaktion am Anfang der Hydratation eines Portland-Zementes dominiert. Ein Zement, der C_3A ohne reaktionsverzögernde Komponente enthält, wäre durch die hohe Reaktivität und ein damit verbundenes frühes Ansteifen nicht verarbeitbar. Dies kann durch das Zumahlen von Gips (Sulfatträger) als reaktionsverzögernder Zusatz gesteuert werden /10/. Die Reaktionsgeschwindigkeit des C_4AF variiert und wird vom Al/Fe-Verhältnis beeinflusst, allerdings ist das genaue Verhalten bei der Hydratation nicht bekannt /53/.

Wie dargelegt handelt es sich bei der Hydratation um einen sehr komplexen Prozess und das Bestreben, ihn aufzuklären ist aufgrund der Bedeutung für das Werkstoffverhalten des zementgebundenen Werkstoffes sehr hoch. Seit den ersten Untersuchungen von vor ca. 50 Jahren von POWERS ET AL, der ein erstes Modell vorstellte /31/, erfolgte eine stetige Weiterentwicklung. STARK teilt die Hydratation des C_3S anhand der Wärmeentwicklung in fünf Stadien ein und belegt diese mit ESEM-Aufnahmen. Diese Stadien, die in Tabelle 5 vorgestellt werden, werden auch auf die Hydratation von Portland-Zement übertragen, wobei ausdrücklich auf die Unterschiede im Hydratationsverlauf durch die Anwesenheit weiterer Klinkerphasen, wie z. B. dem C_2S und C_3A hingewiesen wird. Diese Unterschiede sind in den nebeneinander ablaufenden Reaktionen bei der Hydratation begründet, wodurch sich andere chemische Gleichgewichte als bei der Reaktion einzelner Komponenten einstellen.

2.4.2 Quantitative Modellierungen der Mikrostrukturentwicklung

Die Eigenschaften eines Materials hängen wesentlich vom Aufbau, der Zusammensetzung und Struktur beschreibt, ab. Eine zunächst triviale Feststellung, jedoch umfasst der Begriff „Aufbau“ mehrere Ebenen verschiedener Größenordnung. Das ist die Makroebene, die z. B. die Form eines Teiles umfasst, die Mikroebene, die den inneren Aufbau, wie z. B. das Gefüge beschreibt und die molekulare Ebene, die den atomaren Aufbau eines Materials beschreibt. Inzwischen ist es in vielen Branchen üblich, Materialien speziell für bestimmte Anwendungen zu entwickeln oder bestehende Werkstoffe zu optimieren. Abhängig von den gewünschten Eigenschaften werden die Materialien auf der Makro-, Mikro- oder molekularen Ebene verändert, um die gewünschten Effekte im Werkstoffverhalten zu erzielen. Dazu müssen die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und dem Aufbau (auf allen Ebenen) bekannt sein. Erst dann können entsprechende Veränderungen in das Werkstoffmodell eingegeben und die Auswirkungen modelliert werden /55/. Jedoch sind oft die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaft nicht genau bekannt, was eine Modellierung schwierig macht. Die Idee, das Verhalten zementgebundener Werkstoffe im Allgemeinen zu modellieren kam mit der Entwicklung der Computertechnologien auf und ist seitdem Gegenstand der Forschung. Einen aktuellen Überblick bieten THOMAS ET AL in /56/.

Im Vordergrund stand dabei zunächst das mechanische Verhalten. Bei den entsprechenden Modellen, z. B. nach SADOUKI /57/ oder ROELFSTRA /58/, werden makroskopische Kenngrößen wie Elastizitätsmodul, Festigkeitskennwerte oder die Bruchenergie experimentell bestimmt, um die Interaktionen verschiedener Komponenten, wie Gesteinskörnung und Zementstein und damit das makroskopisch wahrnehmbare, mechanische Verhalten auf der mikroskopischen Ebene zu modellieren.

Idealerweise sollte aber ein Modell, ausgehend von der atomaren Ebene, makroskopische Eigenschaften vorhersagen können. Dazu müssen aber die entsprechenden Zusammenhänge zwischen der molekularen Ebene und Werkstoffgrößen bekannt sein. Es sei aber darauf hingewiesen, dass dies für zementgebundene Werkstoffe noch weit außerhalb der derzeitigen Möglichkeiten liegt, wie BULLARD ET AL in /59/ darlegen.

Später wurde daran gearbeitet, die Entwicklung von Werkstoffeigenschaften ausgehend vom Hydratationsprozess zu modellieren. Im folgenden werden zwei der wichtigsten Modelle auf der Mikroebene, das *CEMHYD3D* (NIST) und *Hymostruc*, vorgestellt. *Hymostruc* etwas ausführlicher, da es derzeit zu einem *multi-scale-Modell*, d. h. zu einem Modell, das viele Größenordnungen umfasst, erweitert wird. Einige der Arbeiten, die die molekulare Ebene der Modellierung betreffen, werden in Kapitel 3.4.2 im Detail vorgestellt. In diesen Arbeiten wird auch die molekulare Struktur des CSH-Gels näher erläutert. Die Erkenntnisse zum Aufbau fließen dann in eine Modellierung der Hydratation auf Basis der molekularen Wechselwirkungen ein /60/.

2.4.2.1 *CEMHYD3D*: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package

Ziel des Modelles ist es, ausgehend von der Zusammensetzung des eingesetzten Zementes und der zugegebenen Wassermenge den Verlauf der Hydratation und daraus resultierend die Werkstoffeigenschaften zu beschreiben. Herkömmlich wird zur Formulierung eines Modelles kontinuierliche Mathematik angewendet, wie z. B. partielle Differentialgleichungen, die numerisch gelöst werden. Für das *CEMHYD3D* hingegen werden sogenannte „zelluläre Automaten“ verwendet. Dabei hängt die Entwicklung eines zellulären Automaten von seinem eigenen Zustand und dem seiner Nachbarn ab. Geeignet ist dieser Ansatz zur Beschreibung von dynamischen Systemen, die in Zeit und Ort diskret sind, da mit ihrer Hilfe auch komplexe Zusammenhänge mit relativ einfachen Regeln abgebildet werden können /61/.

Das Modell basiert auf der Eingabe einer gemessenen Partikelgrößenverteilung und SEM-Aufnahmen von Zementstein. Die Zusammensetzung bzw. das Gefüge des Zementsteins wird dann in sogenannte Pixel übertragen, feste Bestandteile ebenso wie der Porenraum. Dafür wird aus den SEM-Aufnahmen durch die Kombination der Signale von Rückstreuелеktronen und Röntgenstrahlen die mineralogische Zusammensetzung einzelner Partikel aus einer Serie von Aufnahmen an jedem dieser Pixel bestimmt.

Zur Modellierung der Hydratation werden die sogenannten zellulären Automatenregeln eingesetzt, um die Auflösung des festen Materials, die Diffusion der entstehenden Spezies und die Reaktion der diffundierenden Teilchen miteinander und mit dem festen Material, zu beschreiben. Zelluläre Automaten wurden ursprünglich in der Biologie für die Zellteilung entwickelt, um räumlich diskrete, dynamische Systeme zu modellieren, wobei die Entwicklung einzelner Zellen zum Zeitpunkt $t+1$ primär von den Zellzuständen in einer vorgegebenen Nachbarschaft und vom eigenen Zustand zum Zeitpunkt t abhängen. Im Fall der Hydratation wird ein Set zellulärer Automaten-Regeln zur Modellierung der Hauptphasen während der chemischen Reaktion verwendet.

Die Auflösungszyklen für die Pixel werden mittels eines Sets an Parametern für zwei Zemente und drei Wasser/Zement-Werte an die Echtzeit angepasst und Reaktionsgleichungen als Abfolge der automatenähnlichen Regeln formuliert. Damit sich ein fester Pixel auflösen kann, muss er mit dem Porenraum in Kontakt stehen und erhält dafür einen Löslichkeitsmarker und eine Auflösungswahrscheinlichkeit. Die Zementphasen werden nicht quantitativ erfasst, sondern es werden die einzelnen, reinen Klinkerphasen eingesetzt, was aber durch die Anwendung der zellulären Automaten trotzdem zu realistischen physikalischen Eigenschaften führt /62/.

Unter anderem kann damit die Chlorid-Diffusion bei verschiedenen Rezepturen und Hydratationsgraden /63/, der Einfluss von der Partikelgrößenverteilung auf Zementeigenschaften wie Abbindezeit, Wärmeentwicklung, Kapillarporosität, Diffusivität, chemisches und autogenes Schwinden, Entwicklung des internen Feuchtegehalts und Mikrostruktur beschrieben werden /64/. Eine weitere Entwicklung des Modells besteht darin, das Verhalten von zellulären Fest-

stoffen mit einer zufälligen Anordnung statt periodischem Aufbau heranzuziehen, um elastische Eigenschaften zu beschreiben. Mathematisch wird das mittels der Finiten Elemente-Methode umgesetzt. Dadurch kann z. B. die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Dichte eines isotropen Feststoffes beschrieben werden /65//66/.

2.4.2.2 *Hymostruc*: Hydration, Morphology and Structural Development

Der Name des Modells *Hymostruc* setzt sich aus den ersten Buchstaben von *HYdration*, *MO*rphology und *STRU*Ctural development zusammen. Dieses Modell wird vorgestellt, da in den letzten Jahren in einem EU-Projekt, *Codice*, unter Mitarbeit von KOENDERS ET AL auf Mikroebene, DOLADO ET AL auf molekularer Ebene und GRIEBEL ET AL für die mathematischen Formulierungen der Simulationen an einer Erweiterung zu einem *multi-scale-Modell* gearbeitet wird /67/. Die Arbeiten von DOLADO ET AL werden in Kapitel 3.4.2 näher vorgestellt.

Hymostruc ist eines der umfangreichsten Modelle der Beschreibung der Mikrostruktur, mit dessen Entwicklung vor 15 Jahren VAN BREUGEL begann. Es erlaubt die Vorhersage von der Hydratation in Abhängigkeit von der Partikelgrößenverteilung, chemischer Zusammensetzung des Zements, Wasser/Zement-Wert und Reaktionstemperatur. Die Modellierung der Mikrostruktur soll die Mechanismen und Parameter, die die Festigkeitsentwicklung betreffen, beleuchten und letztendlich ein Vorhersagemodell für die Dauerhaftigkeit zementgebundener Werkstoffe generieren. Im Folgenden werden die Grundzüge nach /68//69/ beschrieben.

Die Mikrostruktur entsteht durch Kontakte zwischen wachsenden Zementpartikeln. Die Volumina der Reaktionsprodukte übersteigen die der sich auflösenden Partikel um einen bestimmten Faktor, dabei gelten für die sich bildenden Kontakte folgende Annahmen im Modell:

- Reaktionsprodukte entstehen in der Nähe der sich auflösenden Zementkörner.
- Die Dichte des Reaktionsproduktes (des Gels) ist während der Hydratation konstant und unabhängig vom Entstehungsort, Kapillarporen und Dichte bei erhöhten Temperaturen werden explizit modelliert.
- Auflösung und Expansion der Partikel geschieht konzentrisch. Das Voranschreiten der Reaktionsfront in einem unhydratisierten Korn des Zementes wird abhängig von der chemischen Zusammensetzung formuliert.
- Gleich große Partikel hydratisieren mit der gleichen Rate.
- Für die verschiedenen Klinkerphasen werden die gleichen Reaktionsraten angenommen. Bei einer weiteren Modellentwicklung sollen die Effekte der physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Bestandteilen auf die Reaktionsraten der Klinkerphasen betrachtet werden.

2 Die Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen

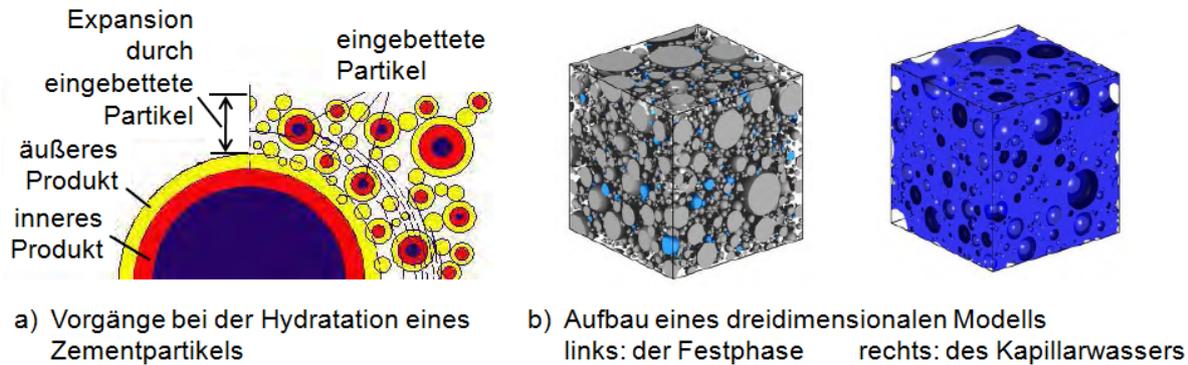


Abbildung 4: a) Hydratation eines Klinkerpartikels und b) resultierendes Modell der Festphase und des Kapillarwassers nach /60/

Kleine Partikel, die sich in der Nähe von großen Partikeln befinden, werden nach und nach in die Produktschale der größeren Partikel eingebettet und verursachen dadurch eine Vergrößerung der Produktschicht, die die Diffusion von Ionen von der wässrigen Phase zum Korn und umgekehrt behindert (Abbildung 4 a)). Außerdem entziehen die eingebetteten Partikel, falls sie noch nicht vollständig hydratisiert sind, dem größeren Partikel Wasser und reduzieren damit dessen Hydratationsrate. Für die anfängliche Partikelgrößenverteilung wird die Rosin-Rammler-Verteilung angenommen und die Partikel sind alle sphärisch.

Das Modell enthält für die Partikelausdehnung einen Basisalgorithmus, der aus dem Hydratationsgrad die Penetrationstiefe, Reaktionsvolumina des äußeren Produktes und die Dicke der äußeren Schale mit den Hydratationsprodukten formuliert. Mittels eines Basisratenfaktors wird der Zeitpunkt erfasst, an dem aus der Grenzflächenreaktion eine diffusionskontrollierte Reaktion wird. Der Basisratenfaktor wird als Funktion der chemischen Zusammensetzung des Zementes angenommen und muss aus Hydratationsversuchen ermittelt werden. Experimentelle Daten erlauben eine Korrelation zwischen Hydratationsgrad und relativer Feuchte. Herangezogen wird dazu das Verhältnis zwischen der Entwicklung des Porensystems im hydratisierenden Zementleim und den für die Hydratation nötigen Wassermengen, sowie der Verteilung des Porenwassers in einem gegebenen System und der relativen Feuchte in den leeren Poren. Die notwendigen Modellparameter werden aus Hydratationstests mit verschiedenen Portland-Zementen gewonnen.

Hymostruc beschreibt in erster Linie die Entwicklung der Mikrostruktur, die chemische Zusammensetzung des Zementes fließt lediglich über die Basisratenfaktoren ein. Bei der Modellierung wird besonders auf die Änderung der Partikelzahl und der Entwicklung der Kontakte, sowie deren Einflüsse auf die Hydratationsrate und -eigenschaften in einem frühen Stadium der Hydratation geachtet. Die zur Modellierung benötigten Daten wurden aus experimentell bestimmten Hydratationskurven, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Partikelgrößenverteilung, Wasser/Zement-Verhältnis und Temperatur ermittelt.

Dabei zeigen Vergleiche der experimentell bestimmten mit den berechneten Partikelgrößenverteilungen und Festigkeitsentwicklungen gute Übereinstimmungen für den Hydratationsverlauf. Das Konzept der eingebetteten Partikel passt zu den experimentellen Daten. Die Bildung von Partikelkontakten beeinflusst die Hydratationsrate einzelner Partikel sehr stark. Die Partikelgrößenverteilung ist ein wichtiger Faktor für die Hydratationskinetik und die Mikrostrukturentwicklung. Die Menge an Zement, die an den Partikelkontakten beteiligt ist, korreliert mit der Festigkeitsentwicklung /68//69/.

Später sollen Erweiterungen wie Kriechen /70/, Schwinden /71/ und der Feuchtetransport während der Hydratation /72/ in das Modell eingearbeitet werden. Die Vorhersagen von *Hymostruc* zu Eigenschaften, wie zum Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit, Härte, autogenes Schwinden /73/ und der Entwicklung der Mikrostruktur bei verschiedenen Wasser/Zement-Verhältnissen und Reaktionstemperaturen /74/ werden laufend geprüft und auch mit anderen Modellvorhersagen /75/ verglichen.

2.4.2.3 Strategien zur Erweiterung auf die molekulare Ebene

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass *Hymostruc* geeignet ist, die Entwicklung des Gefüges während der Hydratation von Zement auf der Mikroebene abzubilden (Abbildung 4 b)). Ebenso kann es dazu dienen, Zusammenhänge für die oben erwähnten Phänomene, wie Kriechen, Schwinden und Feuchtetransport zu liefern. Die Ursachen für diese Prozesse liegen jedoch nicht in der Größenordnung des Modells, nämlich der Mikroebene, sondern auf der Nano- bzw. der molekularen Ebene, so dass hier phänomenologische Zusammenhänge abgebildet, aber nicht über die chemischen Reaktionen erfasst werden.

Aufgrund der neuentwickelten Möglichkeiten im Bereich der Modellierungen auf atomarer Ebene und dem sich daraus ergebenden Potential, soll *Hymostruc* auf die molekulare Ebene erweitert werden. Eine dieser Aktivitäten ist das von der EU geförderte *Codice*- (Computationally Driven Design of Innovative Cement-based Materials) Projekt /67/.

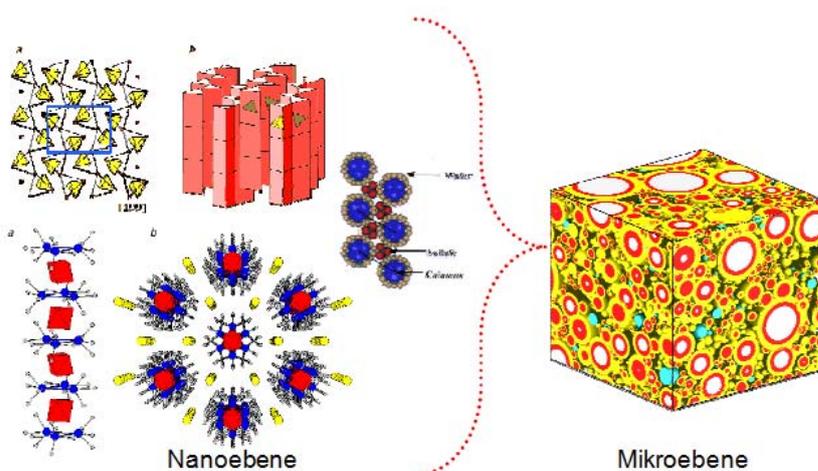


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ausweitung des Hymostruc-Modells auf die molekulare Ebene im Rahmen des Codice-Projektes nach /60/

In diesem Projekt arbeiten Forschungsgruppen verschiedener Institutionen zusammen, um das Mikroebenenmodell *Hymostruc* um die Nano- und molekulare Ebene zu erweitern (Abbildung 5). Speziell sollen die zugrundeliegenden Mechanismen bei der Entstehung von HD- (high-density) und LD- (low-density)-CSH aufgeklärt werden. Letztendlich sollen die Erkenntnisse zur Entwicklung von neuen zementgebundenen Materialien mit verbesserten mechanischen Werkstoffeigenschaften wie z. B. höheren Druckfestigkeiten genutzt werden /76/.

2.5 Herstellung und Anwendungsgebiete typischer Alkyltriethoxysilane

Die Voraussetzung, Silane in wirtschaftlich relevanten Mengen einzusetzen, war eine Synthesemethode in technischem Maßstab. Die Grundlage hierfür stellt die unabhängig von ROCHOW (1940) und MÜLLER (1942) entdeckte Direktsynthese dar. Dabei wird pulverförmiges, elementares Silicium unter Zuhilfenahme eines Kupfer-/Kupferoxidkatalysators bei 350°C mit Chlormethan umgesetzt (1):



Auch heute ist dieser Weg der einzige, Methylchlorsilane in großen Mengen technisch herzustellen. Das Dimethyldichlorsilan entsteht als Hauptprodukt neben Methyltrichlor- und Trimethylchlorsilan. Nach einer destillativen Auftrennung können die Chlorsilane als Ausgangsstoffe für die Herstellung von organofunktionellen Silanen dienen, um dann zu unterschiedlichen Produkten, wie beispielsweise Siliconen, Silsesquioxanen oder Silica-Gels weiterverarbeitet zu werden /77/.

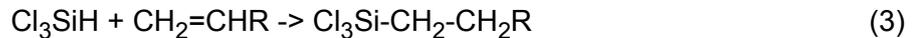
Silicone in Form von Ölen, Fetten oder Harzen finden sich unter anderem in Produkten der Textil-, Kunststoff-, Nahrungsmittel-, Kosmetik- und Baustoffindustrie wieder. Silane dienen in vielen Fällen als Basis für die gezielte Modifizierung von Oberflächen, wie z. B. Hydrophobie oder Oleophobie. Dabei werden die unterschiedlichsten Ansprüche an die Oberflächenfunktionalisierung gestellt, nicht nur hinsichtlich der Eigenschaften, sondern auch bezüglich der Homogenität.

Silsesquioxane finden als Polymerharz, in der Halbleiterherstellung, in der Planartechnik und als Zwischenschichtdielektrikum Anwendung /78/. Silica-Gele fungieren als Matrix für viele Anwendungen, da sie gute mechanische, thermische und optische Eigenschaften aufweisen. Es besteht die Möglichkeit durch Dotierung Hybridmaterialien zu erhalten, die dann als Sensoren, in der optischen Datenübertragung, in der optischen Speicherung oder in Solarzellen eingesetzt werden /79//80/.

Für das Bauwesen sind hauptsächlich Alkyltrialkoxysilane von großem Interesse, da sie aufgrund ihres Aufbaus Wechselwirkungen mit Baustoffen eingehen und dadurch deren Oberflächeneigenschaften verändern. Diese Silane werden ausgehend vom Trichlorsilan synthetisiert (2):



Das entstandene Trichlorsilan wird bei der Hydrosilylierung mit einem Alken in Anwesenheit eines Katalysators (Platin-Komplexe) umgesetzt (3):



Bei der Umsetzung mit dem entsprechenden Alkohol entsteht dann das gewünschte Trialkoxysilan (4) /81/.



Alkyltrialkoxysilane können aufgrund ihres chemischen Aufbaus eine Verbindung zwischen anorganischen und organischen Phasen aufbauen /82/ und sind dadurch in der Lage, z. B. als Additive, den Widerstand von Farben und Beschichtungen gegen Hitze und Abrasion zu erhöhen, Viskositäten zu ändern, als Haftvermittler zwischen organischen Phasen und Silica-Oberflächen zu agieren, in speziellen Kunststoffen zu wirken, als Precursoren für Keramik oder als Hilfsstoff in Medikamenten zu dienen /83//84/.

Speziell in der Bauindustrie finden siliciumorganische Verbindungen ein breites Anwendungsspektrum. So werden sie beispielsweise im Witterungsschutz von Bauwerken, als Haftvermittler und in Dicht- und Klebstoffen eingesetzt. Bei der Anwendung der Silane in diesen Bereichen ist es oftmals schwierig oder gar unmöglich, die Reaktionsbedingungen genau einzustellen, da die zu behandelnden Bauteile den herrschenden Umgebungsfaktoren wie Außentemperatur und Luftfeuchte ausgesetzt sind.

2.6 Chemische Grundlagen der Polykondensationsreaktion der Alkyltriethoxysilane

2.6.1 Einführung

Im Folgenden wird auf die Reaktionen der ATES auf molekularer Ebene und deren Modellierung näher eingegangen und die wesentlichen Prozesse wie die Hydrolyse, die Kondensation und abschließend die Filmbildung auf festen Oberflächen vorgestellt.

Die Polykondensation der Triethoxysilane besteht aus einer Hydrolyse- und einer Kondensationsreaktion (siehe (1) und (2) in Abbildung 6). Zunächst werden in der Hydrolyse die Ethoxygruppen des Silans ganz oder teilweise durch Hydroxygruppen ersetzt und es entsteht ein Silanol. Anschließend kondensieren die Hydroxygruppen der Silanole unter Wasserabspaltung zum Siloxan. Da die Triethoxysilane im Hinblick auf ihren Einsatz als Hydrophobierungsmittel untersucht werden, wird hier auch die Wechselwirkung der Siloxane mit festen Oberflächen und deren teilweise deprotonierten Hydroxygruppen berücksichtigt. Silane und deren Reaktionsprodukte können auch mit diesen Substratoberflächen in Wechselwirkung treten, wobei sowohl eine adsorptive Wechselwirkung als auch eine kovalente Anbindung unter Wasser- bzw. Hydroxyabspaltung diskutiert wird (siehe (3) in Abbildung 6).

2 Die Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen

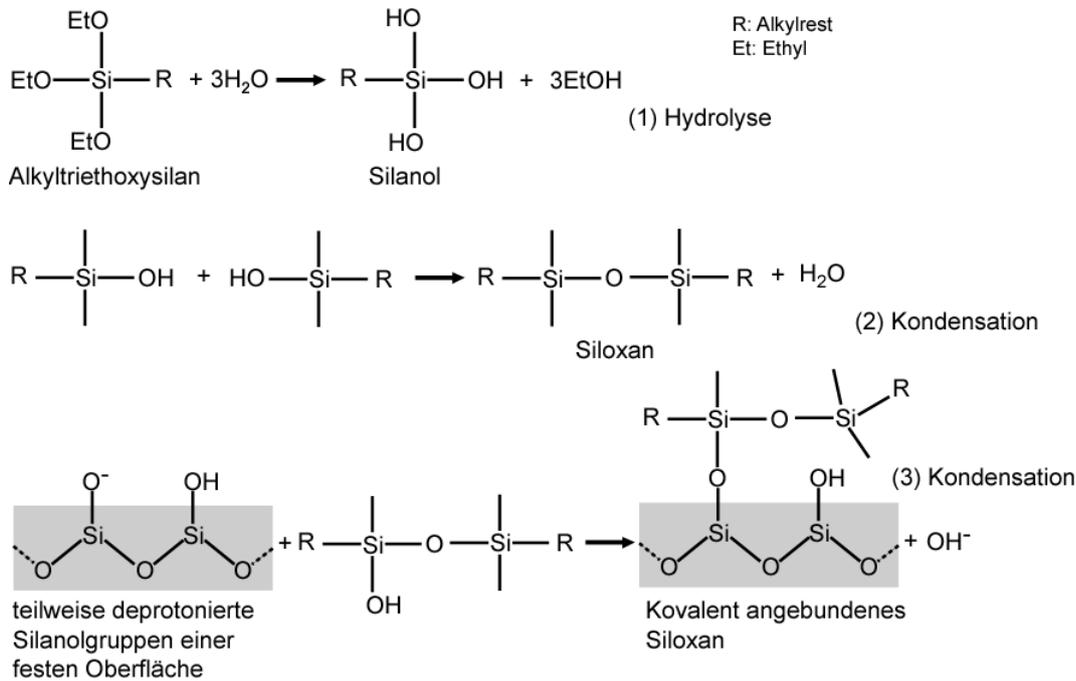


Abbildung 6: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen von Alkyltriethoxysilanen (1) Hydrolyse, (2) Kondensation und (3) Kondensation mit Silanolgruppen auf festen Oberflächen

Sehr viele Entwicklungen im Bereich der Alkyltrialkoxysilane sind empirisch verlaufen, da die komplexen Vorgänge bei der Polykondensation kaum zu beobachten waren. Inzwischen sind Methoden wie beispielsweise ^{29}Si -NMR in der Lage auch kleine Konzentrationen von Intermediaten in Lösung nachzuweisen, jedoch sind längst nicht alle relevanten Parameter und ihre Auswirkungen auf die Polykondensation der Alkyltriethoxysilane bekannt. Als beeinflussende Parameter werden beispielsweise die Art der Monomere, der Wassergehalt, die Art des Katalysators, die Temperatur, der pH-Wert und die relativen bzw. absoluten Konzentrationen der Komponenten genannt. Die Reaktionsbedingungen haben also einen starken Einfluss auf Art und Struktur der Reaktionsprodukte und nicht immer können die Zusammenhänge zwischen experimentellen Bedingungen und den veränderten Produkten geklärt oder gar quantifiziert werden.

2.6.2 Hydrolyse

2.6.2.1 Beschreibung der Reaktion und Einflussfaktoren

Die Hydrolyse der Alkyltriethoxysilane führt im Fall einer vollständigen Hydrolyse zu Alkyltrihydroxysilanen (Abbildung 7). Die Hydroxygruppen werden schrittweise abgespalten, wobei die einzelnen Hydrolyseschritte reversibel sind. Abhängig von den Reaktionsbedingungen treten auch nennenswerte Konzentrationen an Alkylmono-, bzw. Alkyldihydroxysilan auf. Im Allgemeinen läuft die Hydrolyse schnell und vor der Kondensation ab, die entstehenden Silanole

sind jedoch sehr reaktiv, so dass durchaus die Kondensation schon bei geringen Silanolkonzentrationen startet und beide Reaktionstypen gleichzeitig stattfinden.

Die Hydrolyse startet mit dem nukleophilen Angriff des Sauerstoffs eines Wassermoleküls oder Hydroxylions, was durch Versuche mit ^{18}O -markiertem Wasser, bei denen ausschließlich unmarkierter Alkohol entstand, nachgewiesen wurde. Die Attraktivität des Si-Atoms für einen nukleophilen Angriff trägt somit entscheidend zur Reaktionsgeschwindigkeit bei. Je geringer die Elektronendichte dort ist, desto leichter erfolgt der nukleophile Angriff. Außerdem kann der Angriff durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Gruppen behindert werden. Dadurch kann Einfluss auf die Freisetzungsrates der Silanole und damit auf die Verfügbarkeit der reaktiven Spezies in der wässrigen Lösung genommen werden. Je länger oder verzweigter die Alkoxygruppe ist, desto langsamer ist die Hydrolyse, wobei sich Verzweigungen stärker auswirken. Die fortschreitende Hydrolyse und damit der Austausch von Alkoxygruppen gegen Hydroxygruppen erniedrigt die Elektronendichte am Si-Atom, ebenso wie die fortschreitende Kondensation. Höhere Elektronendichten werden durch längere Alkylketten erreicht, die gleichzeitig auch sterisch anspruchsvoller sind /85/. In Abbildung 8 sind die vorgestellten Tendenzen zusammengefasst abgebildet.

Die entstehenden Silanole sind in Wasser sehr viel besser löslich als die ursprünglichen Triethoxysilane oder die Siloxane, so dass bei den Betrachtungen auch die Löslichkeiten der entsprechenden Spezies berücksichtigt werden müssen /86/.

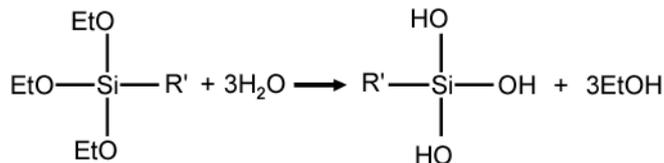


Abbildung 7: Vollständige Hydrolyse eines Alkyltriethoxysilans

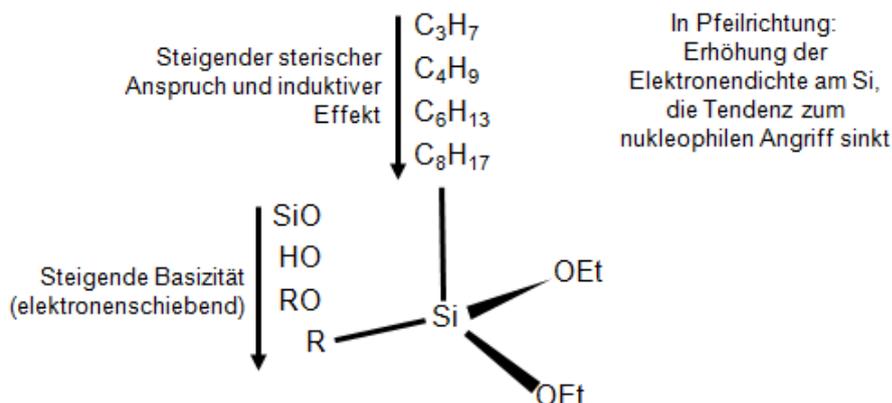


Abbildung 8: Schematische Darstellung der sterischen und induktiven Effekte der Substituenten am Si-Atom (angepasste Darstellung aus /85/)

Der pH-Wert der Lösung stellt einen wichtigen Faktor bei der Betrachtung der Hydrolyse dar. Am langsamsten ist die Hydrolyse bei $\text{pH}=7$, die Geschwindigkeit steigt sowohl im sauren als auch im basischen Milieu an (vgl. auch Abbildung 17). Die entstehenden Silanole enthalten Hydroxygruppen, die bei hohen pH-Werten deprotoniert werden und dann als Anionen vorliegen können. Dies wird bei der Untersuchung der pH-abhängigen Hydrolyse von tris(2-Methoxy-ethoxy)Phenylsilan beobachtet, dessen Diol bei pH-Werten über 10 ein stabiles Anion bildet /87/.

2.6.2.2 Reaktionsmechanismus der Hydrolyse

Es werden verschiedene Mechanismen für die Hydrolyse diskutiert. Grundsätzlich handelt es sich um eine bimolekulare, nukleophile Substitution, $\text{S}_{\text{N}2}$, d. h. das zentrale Si-Atom wird nukleophil angegriffen und die neu eintretende Gruppe ersetzt eine bislang gebundene Gruppe. In diesem Kontext werden v. a. unterschiedliche Koordinationen der Zwischenstufen (s. Abbildung 9 und 10) diskutiert. Die Nukleophilie eines Teilchens beschreibt die Fähigkeit, ein positives oder positiv polarisiertes Teilchen unter Ausbildung einer kovalenten Bindung anzugreifen. Gut polarisierbare, negative Teilchen sind im allgemeinen bessere Nukleophile als nur schwer polarisierbare (harte) Teilchen. Die Hydrolyse kann sauer, basisch oder nukleophil katalysiert werden, wobei sich die Mechanismen bei den Übergangszuständen unterscheiden /88/. Da die Reaktionen der Triethoxysilane im Hinblick auf den Einsatz als Hydrophobierungsmittel in zementgebundenen Materialien, d.h. im alkalischen Milieu betrachtet werden, werden nachfolgend Mechanismen für die basische und nukleophile Katalyse vorgestellt. Grundsätzlich, dass in alkalischen Lösungen die Hydrolyse langsamer verläuft als in sauren Lösungen.

Von AELION ET AL /89/ wird für die Hydrolyse von Tetraethoxysilan, TEOS ein $\text{S}_{\text{N}2}$ -Mechanismus unter Inversion des Tetraeders vorgeschlagen. PRATT ET AL /87/ entwickeln am Beispiel des Tris(2-methoxyethoxy)phenylsilans einen basenkatalysierten Mechanismus mit fünffach koordinierten Übergangszuständen. Diesen wenden OSTERHOLTZ und POHL /88/ allgemein auf Alkyltriethoxysilane an und formulieren den in Abbildung 9 vorgestellten Mechanismus. Unter anderem werden experimentelle Daten genutzt, um eine modifizierte Taft-Gleichung herzuleiten. Die Taft-Gleichung wurde in der organischen Chemie formuliert, um Aussagen zum Zusammenhang von Reaktivität und Struktur für aliphatische System machen zu können. Aus bestimmten Faktoren der Taft-Gleichungen lassen sich Hypothesen zu Übergangszuständen und damit letztendlich zu Mechanismen ableiten, die im Fall der Alkyltriethoxysilane zu einer $\text{S}_{\text{N}2}$ -Reaktion mit fünffach koordinierten Übergangszuständen führt. Im ersten Schritt wird das Si-Atom nukleophil angegriffen, die Abgangsgruppe verlässt das Molekül und der Katalysator wird durch die Protonierung der Alkoxygruppe zurückgebildet.

CORRIU ET AL /90/ zweifeln diesen Mechanismus jedoch an, da mit nukleophilen Katalysatoren wie beispielsweise Fluorid oder N-Methylimidazol ein Mechanismus mit sechsfach koordinierter Übergangsstufe, der in Abbildung 10 dargestellt ist, experimentell /91/ und rechnerisch nachgewiesen werden kann. Dort bildet sich zunächst ebenfalls ein fünffach koordinierter

Übergangszustand (ÜZ) aus dem ersten nukleophilen Angriff, bei dem dann das Si-Atom wiederum direkt ein zweites Mal nukleophil angegriffen wird. Aus diesem sechsfach koordinierten ÜZ bildet sich dann das Silanol, während die Abgangsgruppe das Molekül verlässt und der Katalysator sich zurückbildet. Im Unterschied zum obigen Mechanismus wird dieser gesamte Mechanismus eher als nukleophil- denn basenkatalysiert bezeichnet.

Eine Studie zur Hydrolyse von Dimethyldimethoxysilan im alkalischen Medium von JIANG ET AL /92/ stützt, basierend auf FTIR-Spektroskopie- und ²⁹Si-NMR-Daten, die Annahme eines fünffach koordinierten ÜZ (Abbildung 11) bei der nukleophilen Substitution. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Eliminierung der Alkoxygruppe gesehen, da es sich hierbei um eine schlechte Abgangsgruppe und bei der Hydroxylgruppe um ein starkes Nukleophil handelt. Der zweite Hydrolyseschritt sollte nach diesen Ergebnissen schneller verlaufen, da zum einen die Hydroxygruppe sterisch weniger anspruchsvoll als die Ethoxygruppe ist, zum anderen gleichzeitig die Elektronendichte am Si-Atom sich verringert und somit insgesamt das Si-Atom empfänglicher für einen nukleophilen Angriff macht.

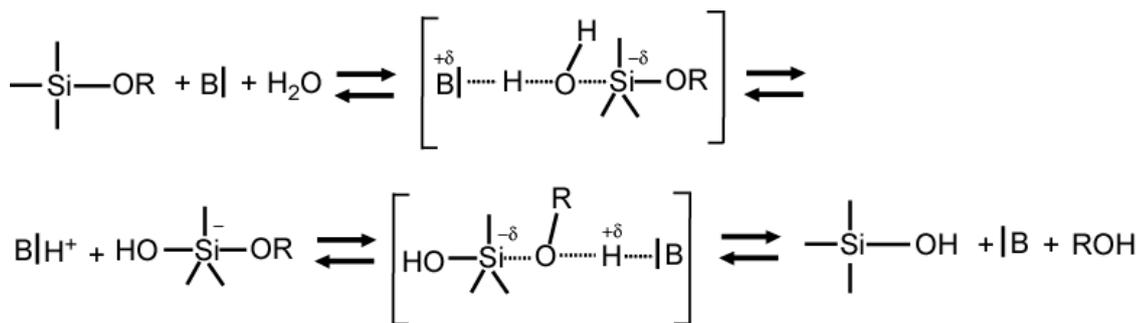


Abbildung 9: Basenkatalysierte Hydrolyse mit fünffach koordinierten Übergangszuständen nach /88/

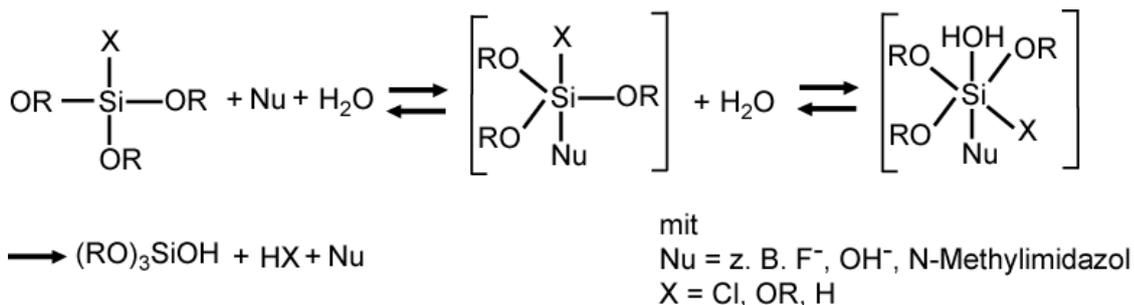


Abbildung 10: Nukleophil katalysierte Hydrolyse mit 6-fach koordiniertem ÜZ nach /90/

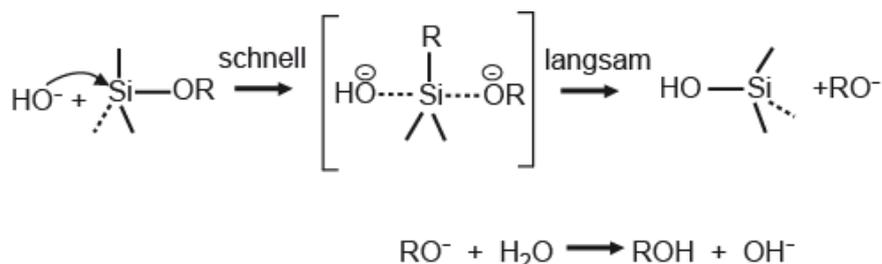


Abbildung 11: Hydrolyse unter alkalischen Bedingungen mit fünffach koordiniertem ÜZ nach /92/

Prinzipiell ist immer auch eine Umkehrung der Hydrolysereaktion, d. h. eine Veresterung der Silanolgruppen möglich. Diese tritt aber verstärkt nur im sauren Milieu auf. Mit steigender Länge der Alkylkette nimmt jedoch die Wahrscheinlichkeit für die Rückreaktion zu, so dass sie bei langen Alkylketten auch im basischen Milieu stattfindet und so das Ausmaß der verfügbaren Silanolgruppen mitbestimmt.

2.6.3 Kondensation

2.6.3.1 Ablauf der Kondensationsreaktion im basischen Milieu

Die bei der Hydrolyse gebildeten Silanole sind unbeständig und bilden bei der, der Hydrolyse folgenden Kondensation unter Ausbildung von Siloxanbindungen zunächst Oligo-, dann Polymere. Der Ablauf der Kondensation wird ebenfalls maßgeblich durch die induktiven und sterischen Effekte der Substituenten bestimmt. Die Kondensationsrate sinkt erwartungsgemäß, wenn die Substituenten sterisch anspruchsvoller werden, ebenso, wenn elektronenschiebende Substituenten an das Si-Atom gebunden sind, die die Acidität des jeweiligen Silanols reduzieren. Umgekehrt erhöhen elektronenziehende Substituenten die Acidität und erhöhen so die Reaktionsrate. Ein Maß für das Fortschreiten der intermolekularen Vernetzung, d. h. letztendlich der Kondensation, ist z. B. die Gelzeit. Aus der Bestimmung der Gelzeiten bei verschiedenen pH-Werten ist bekannt, dass ein Minimum der Kondensationsrate bei einem pH-Wert von 2 liegt, bei dem die Kondensationsrate am niedrigsten bzw. die Gelzeit am höchsten ist. Dies korrespondiert mit dem isoelektrischen Punkt für Silica. Bei höheren pH-Werten werden die oberflächlichen Silanolgruppen deprotoniert, bzw. bei niedrigeren pH-Werten protoniert. Bei pH-Werten über 5 steigt so die Gelzeit an, obwohl weiterhin Kondensationsreaktionen stattfinden. Es werden jedoch v. a. kleine Partikel gebildet, die sich gegenseitig abstoßen und dadurch die Gelation verhindern /85/.

Keine Gelation tritt beispielsweise auch bei Silanen mit verzweigten Alkylketten auf. Beim tert-Butyltriethoxysilan kann sogar ein monomeres Trisilanol isoliert werden. Die Bildung kann zum einen zwar auf die sterische Hinderung der Kondensation durch den voluminösen tert-Butylrest zurückgeführt werden, dennoch sollte in die Betrachtung immer auch die Phasentrennung der Oligomere und Polymere aus der Sol-Gel-Lösung einbezogen werden, was für LOY ET AL der ausschlaggebende Faktor für das Ausbleiben der Gelation ist. Verschiedene Phasen wie Öle, Harze, Niederschläge oder Kristalle treten auch bei der Polykondensation von iso-Butyl-, iso-Propyl- und Cyclohexylsilanen auf. Das gleiche Phänomen findet sich auch bei längeren, kettenförmigen Resten (n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl und n-Dodecyl). Bei noch längeren Alkylketten am Siliciumatom (Hexa- und Octadecyl) tritt wieder Gelbildung auf, was aber wahrscheinlich in einer supramolekularen Organisation der Ketten begründet liegt /93/.

2.6.3.2 Mechanismus der Kondensation

Für den Mechanismus der Kondensation werden verschiedene Formen der nukleophilen Substitution diskutiert.

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Kondensation zweier Silanole greift ein deprotoniertes Silanol ein weiteres Silanol an (Abbildung 12). Es bildet sich ein fünffach koordiniertes Si-Atom im ÜZ, der unter Bildung einer Siloxanbindung und einer Alkoxygruppe weiterreagiert. Gemäß Abbildung 8 erniedrigt sich die Elektronendichte am Si-Atom durch die Bildung einer Siloxanbindung und dadurch erhöht sich die Acidität der Protonen an den noch unkondensierten Silanolgruppen. Es werden also vorzugsweise Silanolgruppen an Oligomeren deprotoniert, die dann mit unkondensierten, hydrolysierten Silanolen reagieren. Dadurch entstehen verzweigte, dichte Polymere. Im stark alkalischen Milieu können allerdings die gebildeten Siloxanbindungen wieder gespalten werden /94/.

Aus Daten zum Reaktionsverlauf bei erhöhtem Druck, wird geschlossen, dass bei der Reaktion intermediär ein fünf- oder sechsfach koordiniertes Si-Atom auftritt. Für einen sechsfach koordinierten ÜZ sprechen sich ARTAKI ET AL aus (Abbildung 13), die wegen einer Umordnung von Lösungsmittelmolekülen um das deprotonierte Silanol und das kleinere Volumen des ÜZ von einer Verringerung des Aktivierungsvolumens ausgehen und damit die Erhöhung der Reaktionsrate durch einen höheren Druck begründen /95/.

SWAIN ET AL /96/ untersuchen den Mechanismus der Hydrolyse von Triphenylsilylfluorid im Vergleich zu dem des Triphenylmethylfluorids und erhalten daraus eindeutige Hinweise auf unterschiedliche Vorgänge am Si- und C-Atom. Eine Erklärung ist die Möglichkeit der Bildung eines fünffach koordinierten Übergangszustands am Silicium, das im Gegensatz zum Kohlenstoff mehr als acht Elektronen in die Valenzschale aufnehmen kann. Daraus formuliert BRINKER /85/ einen möglichen Reaktionsmechanismus mit zwei Übergangszuständen (Abbildung 14).

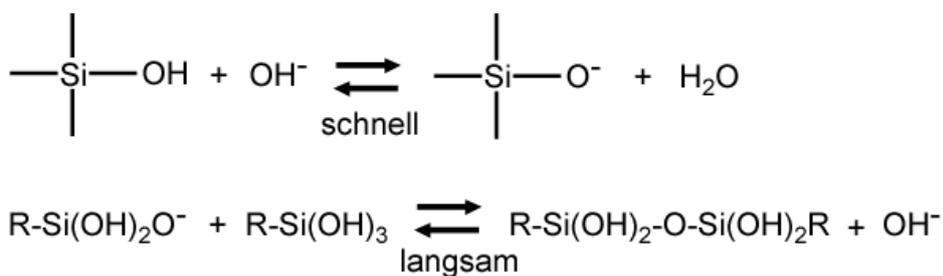


Abbildung 12: Deprotonierung und Siloxanbindungsbildung im alkalischen Milieu nach /85/

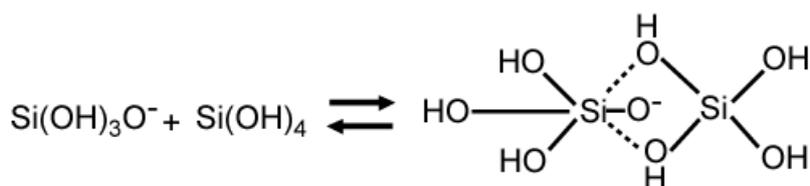


Abbildung 13: Sechsfach koordinierter ÜZ bei der basisch katalysierten Kondensation nach /85/

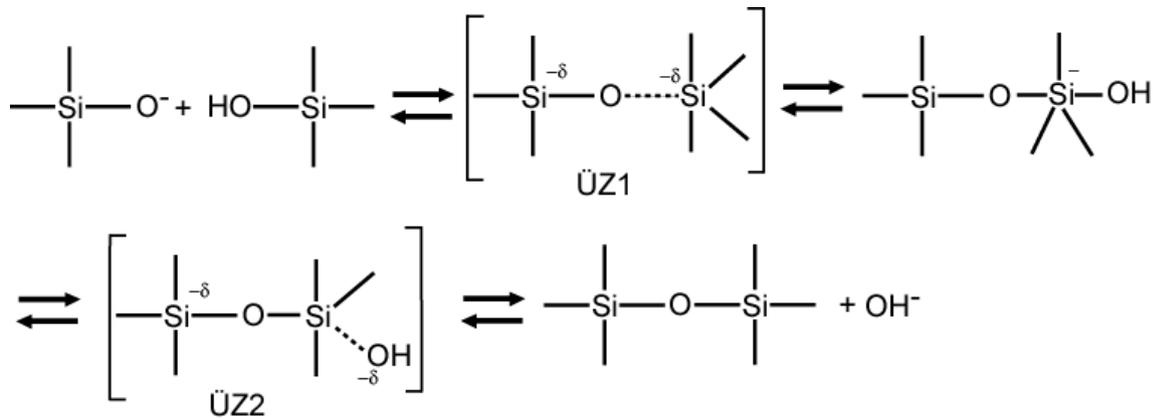


Abbildung 14: Reaktionsmechanismus der Kondensation nach /85/ und /96/

2.6.4 Erfassung der Gesamtreaktion

2.6.4.1 Reaktionsmöglichkeiten

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargelegt, handelt es sich bei der Polykondensation um einen sehr komplexen Vorgang, v. a. da Hydrolyse und Kondensation nicht nur gleichzeitig ablaufen, sondern sich auch gegenseitig beeinflussen. Einen Versuch, die Reaktion in einem einfachen Schema zu beschreiben, besteht in einer „Übersetzung“ der auftretenden Spezies in Ziffern. ARKLES ET AL stellen dies für die Reaktion von Trialkoxysilanen vor (Abbildung 15). Die erste Ziffer steht für die Anzahl der Alkoxygruppen, die zweite für die Hydroxygruppen und die dritte für die Siloxanbindungen /86/. Nicht alle Reaktionsschritte sind gleich wahrscheinlich oder können ablaufen. So wird beispielsweise ein leicht zu hydrolysierendes Propyltriethoxysilan nicht unter Ethanolabspaltung kondensieren, also kaum den Schritt von [300] nach [201] nehmen].

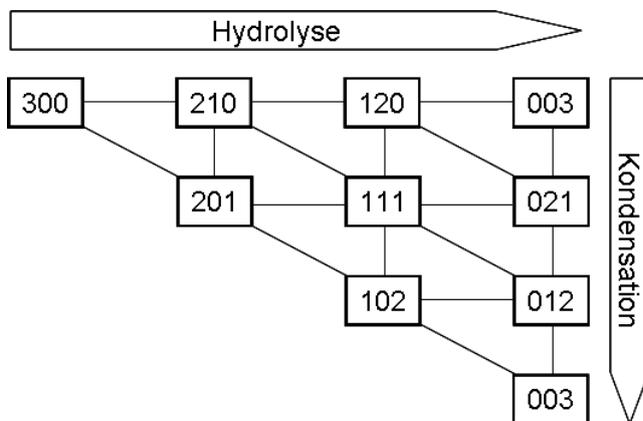


Abbildung 15: Schema für die Polykondensation von Trialkoxysilanen nach /86/

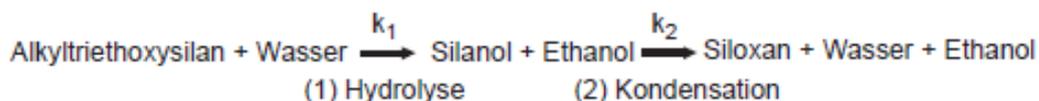
Ein weiterer Weg, die Gesamtreaktion einer Polykondensation zu modellieren, besteht in einer statistischen Beschreibung der Polymerisation. FLORY und STOCKMAYER formulieren Gleichungen für die Erfassung der Netzwerkbildung bei rein organischen Molekülen. Eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz dieser Art der Modellierung ist jedoch, dass das Verhalten der funktionellen Gruppen unabhängig vom Rest des Moleküls ist. Damit können die kritischen Bedingungen für die Kondensation bestimmt und auch Einblick in den Aufbau und die statistische Verteilung der Zusammensetzung gewonnen werden /97//98/.

Für organische Polykondensationsreaktionen funktioniert das sehr gut, jedoch scheitert der Versuch bei der Beschreibung der Polykondensation von Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetramethoxysilan (TMOS). Dies kann auf die Neigung der Silane zur Ringbildung und der unterschiedlichen Reaktivität der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit vom Grad der Substitution der Alkoxygruppen durch Hydroxygruppen und Siloxanbindungen zurückgeführt werden /99/. MCCORMICK ET AL beziehen in die rein statistischen Betrachtungen die Kinetik bei der Anwendung einer Monte-Carlo Simulation ein. Dieser Algorithmus evaluiert im ersten Schritt die Reaktionswahrscheinlichkeiten, bevor eine Reaktion (Hydrolyse oder Kondensation) oder eine bestimmte funktionelle Gruppe ausgewählt wird /100/. Jedoch ist auch diese Art der Modellierung nicht in der Lage, die sauer katalysierte Reaktion von Tetraalkoxysilanen vollständig zu beschreiben, da u. a. die Käfigbildung nicht einbezogen wird, obwohl dies eine wesentliche Rolle im Reaktionsverlauf spielt /101/.

2.6.4.2 Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation

Wird die Polykondensation der Alkyltriethoxysilane betrachtet, wird schnell ersichtlich, dass es sich um eine sehr komplexe Abfolge verschiedener Reaktionen handelt, die sich gegenseitig beeinflussen. Im Folgenden werden einige allgemeine Überlegungen zum Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrolyse und Kondensation angestellt, für eine ausführliche Herleitung wird auf weiterführende Literatur verwiesen (beispielsweise /88//89//94//102/). Bei den folgenden Betrachtungen wird von einer vollständigen Hydrolyse vor der Kondensation ausgegangen.

Gleichung 5 zeigt den schematischen Verlauf der Gesamtreaktion mit der Zuordnung der Geschwindigkeitskonstante k_1 für den ersten Teil der Hydrolyse und k_2 für die Folgereaktion, der Kondensation.



(5)

Bei der Hydrolyse von Alkyltriethoxysilanen handelt es sich um eine Reaktion (pseudo-) erster Ordnung, die durch die entsprechenden kinetischen Gleichungen beschrieben werden kann, so dass sich für die Zeitabhängigkeit der Silankonzentration (6) ergibt /102/:

$$\ln[\text{Silan}] = -k_1 \cdot t + \ln[\text{Silan}]_0 \quad (6)$$

Experimentell wird im Fall von Alkoxysilanen meist die Freisetzung des entsprechenden Alkohols bestimmt (vgl. im Fall von Ethanol beispielsweise /102/).

Für die Bildungs- und Abbaugeschwindigkeiten von Silan, Silanol und Siloxan ergibt sich unter den Voraussetzungen, für $t = 0$ gilt $[\text{Silan}] = [\text{Silan}]_0$, $[\text{Silanol}] = [\text{Silanol}]_0 = 0$, $[\text{Siloxan}] = [\text{Siloxan}]_0 = 0$ /102/:

$$\text{Silanabbau: } d[\text{Silan}]/dt = -k_1[\text{Silan}] \quad (7)$$

$$\text{Bildung/Abbau Silanol: } d[\text{Silanol}]/dt = k_1[\text{Silan}] - k_2[\text{Silanol}] \quad (8)$$

$$\text{Bildung Siloxan: } d[\text{Siloxan}]/dt = -k_2[\text{Silanol}] \quad (9)$$

Auflösen von (6) ergibt:

$$[\text{Silan}] = [\text{Silan}]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (10)$$

Einsetzen in (8) führt zu einer Differentialgleichung erster Ordnung, die für $[\text{Silanol}]$ folgenden Zusammenhang zeigt:

$$[\text{Silanol}] = \left\{ k_1 \cdot [\text{Silan}]_0 / (k_2 - k_1) \right\} \cdot \left\{ e^{-k_1 \cdot t} - e^{-k_2 \cdot t} \right\} \quad (11)$$

und für $[\text{Siloxan}]$:

$$[\text{Siloxan}] = [\text{Silan}]_0 \left\{ 1 - \left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \cdot e^{-k_1 \cdot t} + \left(\frac{k_1}{k_1 - k_2} \right) \cdot e^{-k_2 \cdot t} \right\} \quad (12)$$

In Abbildung 16 sind die aus (10)-(12) berechneten Entwicklungen der Konzentrationen von Silan, Silanol, und Siloxan bei verschiedenen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten schematisch gegeneinander aufgetragen. $[\text{Silan}]_0 = 1$ gilt für alle bei $t = 0$, außerdem ist k_1 bei allen Geschwindigkeitskonstanten gleich. Gestrichelte Kurven stehen jeweils für die Entwicklung der Silanolkonzentration, durchgezogene für die Siloxankonzentration. Die blaue Kurve zeigt die Verhältnisse für einen Quotienten von $k_1/k_2 = 50$. Über türkis, hellgrün, dunkelgrün und oliv sinkt der Quotient k_1/k_2 von 5 über 1, 0,2 bis zu 0,02. Bei einem Quotient k_1/k_2 von 50 entsteht zunächst eine große Menge an Silanol, die nur sehr langsam zu Siloxan umgesetzt wird. Sinkt der Quotient k_1/k_2 auf 5 entsteht zunächst auch eine relativ große Menge an Silanol, die jedoch deutlich schneller zu Siloxan weiterregiert. Bei sinkendem k_1/k_2 wird die intermediär entstehende Menge an Silanol immer kleiner und auch immer schneller zu Siloxan umgesetzt. Bei $k_1/k_2 = 0,02$ ist der Abbau von Silanol so schnell, dass es annähernd sofort weiterregiert und kaum noch intermediär auftritt.

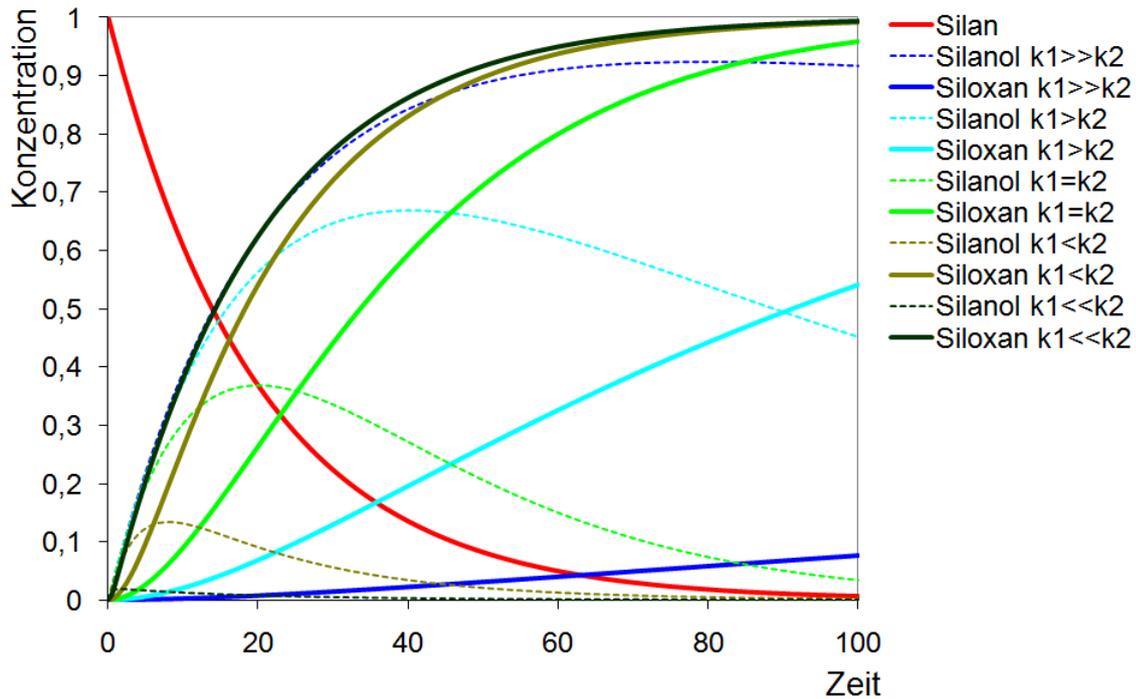


Abbildung 16: Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsentwicklungen von Siloxan, Silanol und Silan bei der Polykondensation von Alkyltriethoxysilanen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2

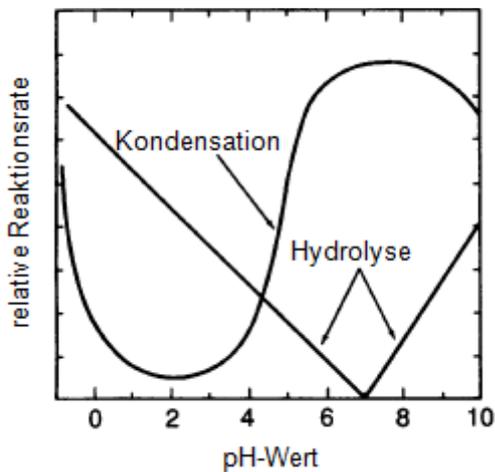


Abbildung 17: Relative Reaktionsraten der Hydrolyse und Kondensation von Tetraorthosilikat nach /103/

Da die Konzentrationsverhältnisse von Silanol und Siloxan einen Einfluss auf die Struktur des Produktes haben, müssen sie in die Betrachtung der Polykondensationsreaktion einbezogen werden. Beim Vergleich der Konzentrationen von Silanol und gebildetem Siloxan in Abbildung 16 ist die Abhängigkeit vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten deutlich zu sehen. Für die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten sind allgemeine Tendenzen, jedoch kaum genaue Zusammenhänge bekannt. Abbildung 17 zeigt eine von SCHAEFER in

Zusammenarbeit mit KEEFER erstellte schematische Zeichnung, in der einige Tendenzen zusammengefasst sind. Allerdings wird keine Interpretation zum Schnittpunkt der Kurven im alkalischen Bereich geliefert, es kann lediglich eine Abschätzung aus dem vorherigen Verlauf gemacht werden /103/.

Im Allgemeinen wird die Hydrolyse im sauren und im alkalischen Milieu beschleunigt, so dass im neutralen Bereich ein Minimum auftritt. Bei der Kondensationsreaktion wird für den stark alkalischen Bereich eine Rückreaktion des Siloxans angenommen, so dass die Geschwindigkeitskonstante wieder sinkt. Auch bei der basenkatalysierten Spaltung von Siloxanbindungen wird ein Si-Atom nukleophil angegriffen. Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar besitzen, sind zur Bindungsspaltung in der Lage. Dabei bestehen starke Abhängigkeiten zur Art der eingesetzten Base /104/. Bei einer theoretischen Untersuchung der KOH-katalysierten Ringöffnung auf Hartree-Fock-Niveau wird ein ÜZ mit einem fünffach koordinierten Si-Atom gefunden, der zu einer Kette weiterreagiert, bei der ein Ende eine Silanolgruppe und das andere Ende eine durch ein Kaliumion gesättigte deprotonierte Silanol-Gruppe trägt. Unterschieden wird zwischen den Reaktionen von gespannten Dreieringen, die kinetisch kontrolliert und denen größerer Ringe, die thermodynamisch kontrolliert reagieren /105/. Das Verhältnis der Reaktionsraten sollte für jedes Silan unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen einzeln diskutiert werden.

2.6.4.3 Oligomerbildung

Die Polykondensation der Alkyltriethoxysilane wird durch viele Faktoren wie beispielsweise Temperatur, pH-Wert und Lösungsmittel maßgeblich beeinflusst. Deswegen unterscheiden sich die Reaktionsprodukte, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden, in ihrem molekularen Aufbau. Zunächst entstehen aus den Monomeren sogenannte Oligomere, bevor sich die Polymere bilden. Diese Oligomere werden im allgemeinen als polyhedrale Silsesquioxane oder einfach nur als Silsesquioxane bezeichnet. Die Silbe „sesqui“ stammt aus dem lateinischen und bedeutet „eineinhalb“, womit das Verhältnis von Si:O im Gerüst gemeint ist.

Abhängig von vielen Faktoren können zufällige, leiterartige, teilweise bzw. ganz geschlossene Strukturen entstehen /106/. Bekannt ist z. B. dass Silikatanionen bevorzugt Doppeldreier-, Doppelvierer- und Doppelfünferingstrukturen ausbilden /107/. Bei größeren Oligomeren bestehen diese Strukturen v. a. aus Vierer- und Fünferingen, wenigen Sechseringen und kaum Dreieringen /108/.

Bei der Reaktion von Trialkoxysilanen treten neben den vollständigen Polyedern der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ (mit n als gerader, natürlicher Zahl gleich oder größer sechs) auch als T_n bezeichnet davon abweichend nicht vollständig kondensierte Spezies, vom Typ $T_n(\text{OH})_x(\text{OR}')_y$ auf. Dabei gilt: $T = (\text{RSiO}_{1,5-m/2n})$ und $m = x + y$.

Durch unkondensierte, bzw. unhydrolysierte Silanol-/Alkoxygruppen entstehen offenere Strukturen /109/. Durch eine Vergrößerung von R wird die Polymerisation gebremst und die Ringbildung gefördert. Da es sich bei der Polymerisation und der Ringbildung um Konkurrenz-

reaktionen handelt, formen Trialkoxysilane $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ mit großen Gruppen vom Typ R kleinere Oligomere. Dieses Verhalten ist auch bei hohen Temperaturen und in verdünnten Lösungen zu beobachten. Dort tritt Mikrophasenseparation und Selbstorganisation in Mizellen auf. Der Katalysator hat einen großen Einfluss auf den Mechanismus und kontrolliert dadurch die Strukturbildung und Ordnung des Systems. Neutrale und basische Katalysatoren führen zu stärkerer Zyklisation und Selbstorganisation, saure Katalysatoren verhindern dies durch die schnelle Hydrolyse und die hohe Konzentration an Silanol-Gruppen, die im sauren Milieu auftreten /84/. Durch die Kontrolle der Hydrolyse können mehr geschlossene Strukturen synthetisiert werden /110/. Ein Überblick über die vollständig und teilweise kondensierten Strukturen findet sich in Abbildung 18.

Die bekannteste Oligomerstruktur ist der würfelförmige Käfig. Unter dem Einfluss von basischen Katalysatoren in acetonischer Lösung können aber auch Umstrukturierungen zu größeren Käfigen erreicht werden. Voraussetzung dafür ist aber eine entsprechende Auswahl des basischen Katalysators. Denn wird der eingesetzte Katalysator nicht passend zum organischen Rest gewählt, entstehen undefinierte Polymere. Bei Umlagerungsreaktionen in basischen Lösungen handelt es sich um reversible Reaktionen. Nachgewiesen wurde dies ausgehend von unterschiedlichen Käfigstrukturen, die zu den gleichen Produktverteilungen führten /111/.

Da Silsesquioxane auch als Ersatz für Siloxane interessant sind, weil sie durch drei statt nur zwei Bindungen an Sauerstoff eher die Stabilität von Silica erreichen, werden Anstrengungen unternommen, aus Silsesquioxanen definierte Polymere zu erzeugen. Hergestellt werden die Polymere durch eine zweistufige Synthese. Zunächst wird im ersten Schritt in einer Sol-Gel-Synthese ein niedermolekulares Prepolymer, das Silsesquioxan erzeugt. Dabei interessiert die Zahl der (RSiO) -Einheiten je Oligomer und die Struktur der im Prepolymer enthaltenen Oligomere. Der Polymerisationsgrad, d. h. auch die Anzahl unkondensierter OH-Gruppen wird durch den organischen Rest des Silans beeinflusst und steuert damit die Reaktivität des Prepolymers und auch die molekulare Struktur, die wiederum Einfluss auf Eigenschaften wie Löslichkeit und Viskosität hat.

Eine effektive Methode zur Bestimmung des Molekulargewichts der Oligomere und damit der intramolekularen Kondensation ist die Matrix Assisted Laser Desorption Ionization/Time of Flight - Mass Spectrometry (MALDI/TOF-MS) (s. auch Kapitel 4.1.3.1) /112/. Dabei bietet die MALDI-Technik die Möglichkeit, nichtflüchtige Substanzen geschützt durch eine Matrix zu analysieren /113/. Die Mechanismen, die bei dieser Form der Ionisation auftreten sind bis heute nicht letztendlich geklärt. Dennoch ist diese Art der Massenspektrometrie sehr nützlich, da mit ihrer Hilfe Informationen über die Verteilung der Größe der Oligomere und den Grad der intramolekularen Kondensation bei einer bestimmten Oligomergröße erhalten werden können /114/.

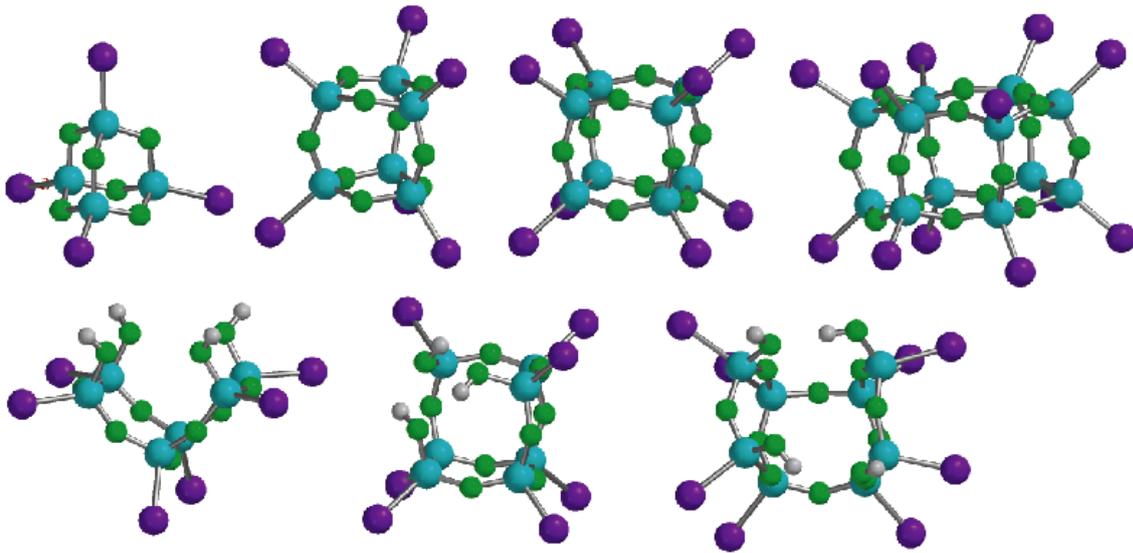


Abbildung 18: Überblick über vollständig (obere Reihe) und teilweise geschlossene Silsesquioxanstrukturen (untere Reihe) nach /115/

2.6.5 Filmbildung von Silanen auf Oberflächen

Bei der Aufnahme der Alkyltriethoxysilane in die poröse Randzone eines zementgebundenen Werkstoffes bilden diese sowohl untereinander Oligomere als auch einen Film auf der Oberfläche der Poren. Die Bildung und damit die Eigenschaften des Films werden unter anderem durch die Temperatur beeinflusst. Experimentell ist dieser Prozess im Inneren eines porösen, komplexen Materials wie den zementgebundenen Werkstoffen kaum zugänglich. Untersucht wurde aber das Verhalten eines anderen Systems, nämlich die Abscheidung von Chlorsilanen auf silikatischen Oberflächen. Die Eigenschaften der Oberflächen solcher Substrate können durch eine Behandlung mit verschiedenen Silanen verändert werden. Bei den Reaktionen der Chlorsilane handelt es sich ebenfalls um eine Polykondensationsreaktion, allerdings wird hierbei nicht Ethanol, sondern HCl abgespalten. Im Folgenden wird das Verhalten von Chlorsilanen bei der Filmbildung auf mineralischen Oberflächen vorgestellt.

Die silikatischen Oberflächen sind üblicherweise durch die Si-O-Si-Bindungen negativ polarisiert. Zusätzlich sorgen Hydroxygruppen für eine hydrophile Oberfläche, so dass vor allem polare oder auch elektrophile Moleküle in Wechselwirkung treten. Durch eine Wärmebehandlung werden durch den Verlust benachbarter Hydroxygruppen aus hydrophilen hydrophobe Oberflächen. Bei amorphem Silica geschieht das bei geringeren Temperaturen als bei Quarz. Auf der hydrophilen Oberfläche sind durch die Hydroxygruppen mehrere Schichten Wasser adsorbiert, wobei sich die oberflächennächste Wasserschicht in ihren Eigenschaften von den anderen unterscheidet /116/.

Alkyltriethoxysilane werden u. a. eingesetzt, um die Benetzbarkeit, d. h. die Hydrophilie von Oberflächen zu ändern. Werden die Silane in einer Lösung auf die Oberfläche aufgetragen,

adsorbieren zunächst die „Silanköpfe“ auf dem Wasserfilm auf der mineralischen Oberfläche. Danach finden Hydrolyse und Kondensation mit Silanolgruppen der Oberfläche und benachbarter Silane statt. Die organischen Reste weisen dabei von der Oberfläche weg /117/.

Bei den Untersuchungen von BRZOSKA ET AL zur Abscheidung von Alkyltrichlorsilanen auf Wafern zeigt sich ein starker Einfluss der Temperatur auf die Art des gebildeten Films. Unterhalb dieser dort T_c genannten Temperatur entwickeln sich Lagen mit besonderen Oberflächeneigenschaften, wie z. B. einer niedrigen Oberflächenspannung. Oberhalb der Temperatur T_c entstehen Filme, die eine deutlich größere Oberflächenspannung aufweisen. Dabei ist die Temperatur T_c vom verwendeten Silan, nicht vom Lösungsmittel abhängig. Die besten Monolagen ergeben sich aus dicht gepackten, mit möglichst vertikal zur Oberflächen ausgerichteten Alkylketten. Problematisch bei der Silanisierung ist die Schwierigkeit, Versuchsbedingungen zu gewährleisten, bei denen Oberflächen mit reproduzierbaren Eigenschaften entstehen /118/.

Damit die Bedingungen identifiziert werden können, um eine Oberfläche kontrolliert zu modifizieren, werden verschiedene Chlorsilane mit Kettenlängen von $n=10-22$ zur Beschichtung von Si-Wafern bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen verwendet und die Oberflächenspannungen der neuen Oberfläche bestimmt.

Auffällig ist dabei, dass unabhängig vom eingesetzten Silan, unterhalb T_c Schichten mit ähnlichen Werten für die Oberflächenspannung auftreten (ca. 20,5 mN/m). Eine dichte, geordnete Packung methylterminierter Kohlenstoffketten weist eine vergleichbare Oberflächenspannung auf. Über T_c steigt die Oberflächenspannung der Silanschichten schnell mit der Temperatur an. Für eine Oberfläche aus Polyethylenketten mit unorganisierten $-CH_2-$ und $-CH_3$ -Gruppen liegt sie beispielsweise bei 31 mN/m, so dass sich die Werte der Silanschichten für höhere Abscheidungstemperaturen diesen annähern und damit ein Verlust der Ordnung und ein Abbau der Packung erkennbar wird. Die Temperatur T_c steigt linear mit der Kettenlänge um $3,5^\circ$ je zusätzlicher Methylengruppe, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Für eine Kettenlänge von $n = 10$ liegt T_c bei ca. 0°C und steigt für Ketten mit $n = 22$ bis auf 38°C an.

Die Ursache liegt in der starken T-Abhängigkeit der Phasendiagramme von zweidimensionalen Systemen. Nur unterhalb dieser Temperatur T_c folgt auf die Gasphase direkt die flüssige, kondensierte Phase. Oberhalb T_c wird durch die Erhöhung der Dichte der Monolage bei vermehrter Abscheidung von Silanen vor dem Erreichen der kondensierten Flüssigkeit ein sogenannter „liquid expanded“ Zustand durchlaufen. Diese Zustände unterscheiden sich im Ordnungsgrad der Alkylketten. Bei der kondensierten Phase sind die Ketten dicht gepackt, im „liquid expanded“ Zustand und der Gasphase treten Defekte in der Ordnung auf. Üblicherweise liegen in einer Monolage zwei dieser Zustände nebeneinander vor /118/.

Die Bildung der Monolage durch die Silane erfolgt zunächst durch die Physisorption des Trichlorsilans an der Oberfläche, das dort zum Silanol hydrolysiert, die dann kovalent an oberflächliche Hydroxygruppen anbinden. Zusätzlich können benachbarte Silanole miteinander reagieren und sich auch auf der Oberfläche bewegen. Ein dünner Wasserfilm auf der Waferoberfläche ermöglicht durch die Brownsche Molekularbewegung die Mobilität der Silanole /119/.

Die Vorgänge an der Oberfläche können aber nicht getrennt von denen in der Lösung betrachtet werden, da gegenseitige Einflüsse bestehen. In einem unpolaren Lösungsmittel mit Silanen können sich Mizellen, Aggregate aus Mizellen oder Vesikel bilden. Abhängig von Wassergehalt, Temperatur usw. finden natürlich auch Hydrolyse und Kondensation in der Lösung statt, so dass verschiedene Spezies mit der Oberfläche interagieren. Selbst wenn wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt werden, löst sich ein Teil des auf der Waferoberfläche sorbierten Wassers, so dass die Hydrolyse nicht ausschließlich bei den an der Oberfläche befindlichen Silanen stattfindet. Allgemein erhöht sich die Löslichkeit der Silane mit sinkender Kettenlänge und/oder steigender Polarität des Lösungsmittels. Dadurch verlaufen auch Hydrolyse und Kondensation schneller. Regelmäßig ausgebildete Monolagen finden sich also eher, je länger die organischen Reste sind, falls die Reste die Ausbildung der Monolage nicht sterisch verhindern /120/.

2.7 Flüssigkeitstransport in der Werkstoffrandzone

2.7.1 Physikalische Grundlagen einer hydrophobierenden Maßnahme

Schon seit der Antike wird versucht, das Eindringen von Wasser und darin gelöster Schadstoffe in Baustoffe zu verhindern, um durch diesen Schutz die Lebensdauer zu verlängern. Das Wirkprinzip besteht in einer Funktionalisierung der Oberflächen, was aus einer hydrophilen eine hydrophobe Oberfläche machen kann. In den unbehandelten Baustoff mit hydrophoben Oberflächen dringen Wasser und wässrige Lösungen durch kapillares Saugen ein (Abbildung 19 a)), in den behandelten Baustoff mit hydrophober Oberfläche dagegen nicht (Abbildung 19 b)).

Prinzipiell können beim Eintauchen einer Kapillare in eine Flüssigkeit drei Situationen auftreten: Die Flüssigkeit steigt in der Kapillare über das Niveau der umgebenden Flüssigkeit (Abbildung 19 c)), bleibt auf gleicher Höhe (Abbildung 19 d)) oder liegt in der Kapillare darunter (Abbildung 19 e)). Welche der drei Situationen eintritt, hängt vom Zusammenwirken der Flüssigkeit und der Kapillaroberfläche ab. Trotz zahlreicher Untersuchungen existiert kein Modell mit dem sich das kapillare Saugen von Zementstein exakt beschreiben lässt, da die Porenstruktur sehr komplex ist (siehe auch Kapitel 2.4 und 2.3). So variieren die Porengrößen in einem zementgebundenen Werkstoff über mehrere Zehner-Potenzen. Zur Beschreibung werden Gleichungen verwendet, die streng nur für Zylinderkapillaren gelten.

Weitere Faktoren, die das kapillare Saugen bestimmen sind neben der Gesamtporosität, Porenverteilung und Vernetzung der Poren des Zementsteins die Eigenschaften der Flüssigkeit. Dabei handelt es sich um die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, der Randwinkel und die Viskosität (Abbildung 20). Im Folgenden werden die physikalischen Phänomene kurz vorgestellt, für eine weitergehende Einführung sei auf die einschlägigen Lehrbücher der Physik verwiesen (beispielsweise /121/).

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit ergibt sich aus den Kohäsionskräften zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit, die nur im Inneren durch die Wirkung in alle drei Raumrichtungen eine resultierende Kraft von Null hat. An der Oberfläche wirken die Kräfte nur nach innen, so dass, wenn ein Molekül an die Oberfläche gebracht werden soll, Arbeit aufgewendet werden muss. Die Oberflächenspannung σ ergibt sich hieraus als Quotient aus der Arbeit dW , die zur Oberflächenvergrößerung dA aufgebracht werden muss (13):

$$\sigma = dW/dA \quad (13)$$

Beim Aufsteigen einer Flüssigkeit in einer Kapillare sind eine feste, flüssige und gasförmige Phase beteiligt, zwischen denen Grenzflächenspannungen wirken. Abhängig von der Fähigkeit der Flüssigkeit, die feste Oberfläche zu benetzen, entsteht zwischen einem Tropfen und der Oberfläche (an der Dreiphasengrenze) ein sog. Randwinkel $\cos\theta$ (14):

$$\cos\theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LG} \quad (14)$$

Bei der Bewegung von Flüssigkeiten treten innerhalb der Flüssigkeit als Folge der Kohäsionskräfte die Reibungskräfte auf. Für laminare Strömungen entstehen diese Kräfte durch das Übereinandergleiten von Schichten verschiedener Geschwindigkeiten, da die Fließgeschwindigkeit in einem Rohr in der Mitte am höchsten ist. Für die Kraft F_R , die nötig ist eine Schicht mit der Fläche A und einer Geschwindigkeit v zu verschieben gilt (15):

$$F_R = A * \eta (dv/d)x \quad (15)$$

mit

η dynamische Viskosität

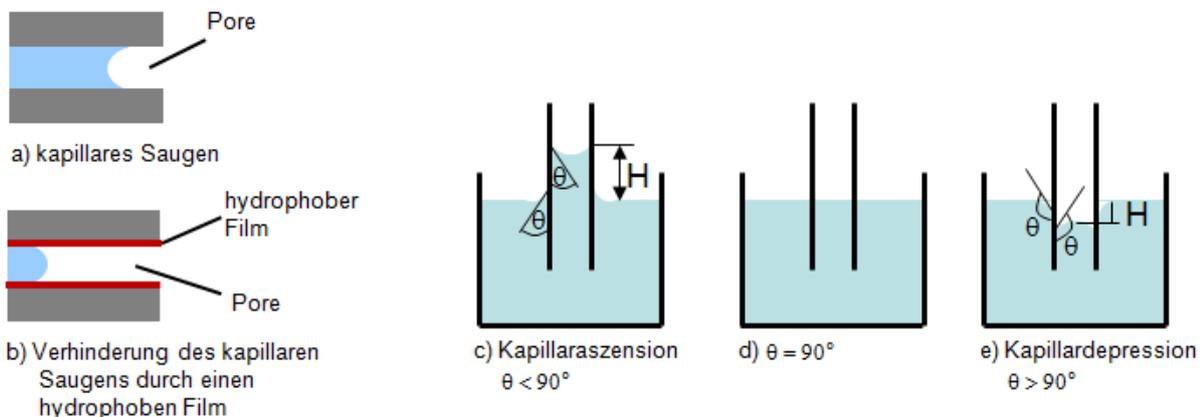


Abbildung 19: a) Aufnahme von Flüssigkeit in eine Pore durch kapillares Saugen und b) Verhinderung des kapillaren Saugens durch Bildung eines hydrophoben Films ohne die Poren zu verschließen; Zylinderkapillare in einer Flüssigkeit: Flüssigkeitsniveau in der Kapillare ist c) höher als, d) gleich hoch wie oder e) niedriger als das der umgebenden Flüssigkeit

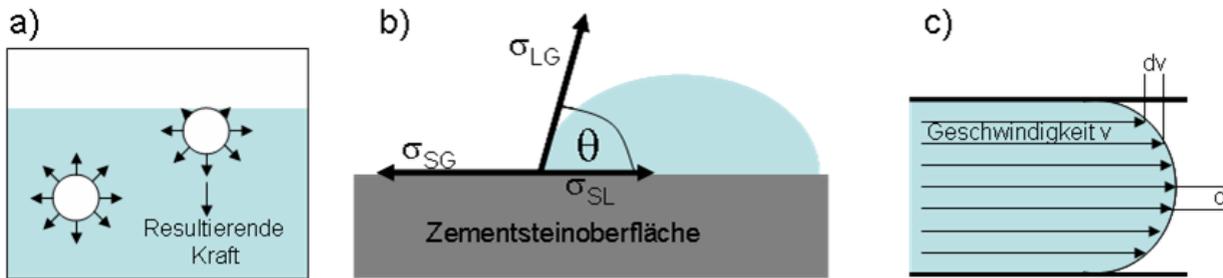


Abbildung 20: Graphische Darstellung wichtiger, physikalischer Grundlagen der kapillaren Wasseraufnahme: a) Oberflächenspannung, b) Randwinkel und c) Viskosität

Zur grundlegenden Beschreibung der Bewegung von newtonschen Flüssigkeiten dienen die Navier-Stokes-Gleichungen, bei denen es sich um ein System aus nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen handelt, die analytisch nicht lösbar sind. Die Lösung dieser Gleichungen stellt ein mathematisches Problem dar, an dessen Lösung noch gearbeitet wird /122/.

Gleichung 15 dient aber als Basis für die Berechnung von Steighöhen und Flüssigkeitsaufnahme. Mittels experimenteller Daten wird aus Gleichung 15 das sogenannte Wurzel-t-Gesetz (siehe auch Kapitel 2.8.1) formuliert, mit der die Flüssigkeitsaufnahme in porösen Systemen beschrieben werden kann /123/.

2.7.2 Funktionsprinzip einer Hydrophobierung

Mit Wasser dringen häufig auch darin gelöste Schadstoffe in zementgebundene Werkstoffe ein. Ein wirksamer Weg, die Schadstoffaufnahme zu verhindern, ist es somit, die Wasseraufnahme zu unterbinden. Da nun zum einen die hydrophile Oberfläche des Zementsteins eine möglichst stabile Wechselwirkung mit der hydrophobierenden Verbindung eingehen soll, zum anderen diese aber unpolar sein muss, um überhaupt hydrophob zu wirken, wird eine Verbindung benötigt, die beide Eigenschaften beinhaltet.

Alkyltriethoxysilane, ATEs, sind in der Lage, diese Anforderungen zu erfüllen. In Abbildung 21 ist die Reaktion eines ATEs mit Wasser schematisch dargestellt. Die chemischen Prozesse, die dabei ablaufen sind sehr komplex, so dass sie ausführlich in Kapitel 2.6 ab Seite 23 vorgestellt wurden. Prinzipiell entsteht bei der Reaktion mit Wasser aus einem schlecht löslichen ATEs ein Molekül, das polare Gruppen, die hydrophil sind, und eine unpolare Gruppe, die hydrophob ist, enthält und dadurch beide Eigenschaften vereint. Die polaren Hydroxygruppen sind in der Lage mit der mineralischen Oberfläche eine Wechselwirkung einzugehen. Der Alkylrest ist eine unpolare Gruppe und damit in der Lage, wasserabweisend zu wirken. Die mit Wasser gebildeten Reaktionsprodukte reagieren untereinander und mit der Oberfläche und bilden dadurch ein wasserabweisendes Polymer auf der Poreninnenseite, das das kapillare Saugen verhindert ohne die Poren zu verschließen (Abbildung 19 b)).

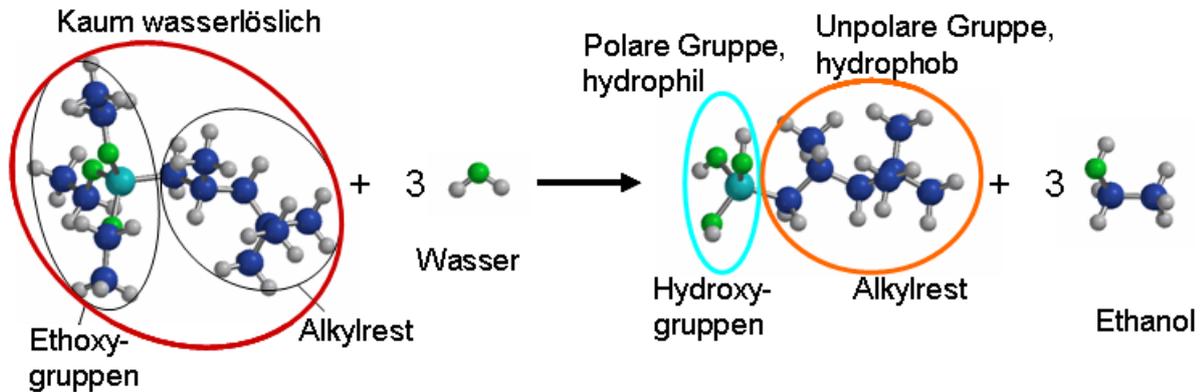


Abbildung 21: Reaktion eines ATEs mit Wasser

2.8 Verhalten des realen Werkstoffes

2.8.1 Transport in der Werkstoffrandzone

Ein typisches Verhalten zementgebundener Werkstoffe ist die kapillare Flüssigkeitsaufnahme. So werden nicht nur schadstoffhaltige Lösungen, sondern auch die Hydrophobierungsmittel nach diesem Mechanismus aufgenommen. Um Aussagen über Eindringtiefen machen zu können, ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen Transportstrecke und Zeit zu kennen. Die physikalischen Grundlagen der kapillaren Flüssigkeitsaufnahme (Oberflächenspannung, Randwinkel und Viskosität) wurden in Kapitel 2.7.1 kurz vorgestellt. Die physikalischen Gesetze lassen sich aber nicht direkt auf den realen Werkstoff übertragen. Vielmehr wurden aus experimentellen Untersuchungen mathematische Gleichungen abgeleitet, z. B. das sogenannte „Wurzel-t“-Gesetz für den Transport von Flüssigkeiten in porösen Baustoffen. Der Zusammenhang zwischen der zurückgelegten Strecke und der Kontaktzeit wird folgendermaßen beschrieben [123]/:

$$x = \sqrt{((\sigma_S * r_{eff}) / 2 \eta_S) * \nu t} \quad (16)$$

mit

x	Eindringtiefe
r_{eff}	effektiver Radius
σ_S	Oberflächenspannung des Silans
η_S	Viskosität des Silans
t	Kontaktzeit

Bei der Auftragung der zurückgelegten Strecke gegen die Wurzel der Kontaktzeit ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Die Steigung hängt von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit (13), dem effektiven Radius, der zur Beherrschung des komplexen Porensystems benötigt wird, und der Viskosität (15) ab. Das Gesetz gilt streng für die Aufnahme einer nichtreaktiven

Flüssigkeit in einer Zylinderpore. Nach SOSORO gilt dieser Zusammenhang auch für den Transport von nichtreaktiven organischen Flüssigkeiten in Beton /124/.

Das sind jedoch Voraussetzungen, die für den Transport von Silanen in Zementstein nicht gelten. Für die Aufnahme findet GERDES /125/ nach 4-8 h abhängig von der chemischen Struktur der Silane Abweichungen von diesem Zusammenhang, was er auf die Reaktivität der Silane zurückführte. Der Zeitpunkt der Abweichung ist vom betrachteten Silan abhängig, nach einer gewissen Zeit (ca. acht Stunden) zeigen aber alle dort untersuchten Silane eine im Vergleich zur theoretisch zu erwartenden Transportleistung nach (16) eine Abnahme der Aufnahme. Als Folge dieser Beobachtung wird vorgeschlagen, den Zusammenhang zwischen der aufgenommenen Menge an Silan und der Wurzel der Zeit durch eine zeitabhängige Funktion neu zu formulieren:

$$m = A(t) * \sqrt{t} \quad (17)$$

mit

m Menge an aufgenommenem Silan

$A(t)$ zeitabhängige Funktion

t Kontaktzeit

Wesentlich für die Aufnahme sind die Eigenschaften des Substrates. Es ist bekannt, dass im Porensystem ein Wasserfilm die Oberfläche bedeckt, dessen Dicke von der relativen Luftfeuchte abhängt /126/. Erst bei einer Trocknung bei 105°C wird dieser Wasserfilm entfernt. Dadurch bildet sich bei der Aufnahme von Flüssigkeiten durch zementgebundene Werkstoffe, eine Grenzfläche zwischen dem Wasserfilm und der aufgenommenen Flüssigkeit und nicht zwischen Zementstein und Flüssigkeit aus. Das hat zu einer Auswirkung auf das kapillare Saugen als solches, aber auch auf die Reaktionen der Silane, deren Verläufe durch Wasser stark beeinflusst werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen macht GERDES für die Herabsetzung der Grenzflächenspannungen das freigesetzte Ethanol (vgl. Abbildung 21), das sich mit dem Wasserfilm vermischt, verantwortlich. Durch Messungen an reinen Lösungen konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an Ethanol Oberflächenspannung und Viskosität der Lösung verändert werden. Übertragen auf den Fall des Silantransportes in der porösen Werkstoffrandzone geht GERDES davon aus, dass durch den Abfall der Grenzflächenspannung der Kapillartransport herabgesetzt wird /125/.

OEHMICHEN hat das Phänomen der veränderten Grenzflächenspannungen untersucht und festgestellt, dass sie sich abhängig von der molekularen Struktur des ATES ändert und somit nicht durch das Ethanol verursacht werden kann. Die Reaktionsprodukte der ATES mit Wasser haben eine grenzflächenaktive Wirkung ähnlich der von Tensiden (vgl. Abbildung 21, 22 und 23). Die Grenzflächenspannung von Wasser, in dem die Silanole löslich sind, wird so silanabhängig stark herabgesetzt /102/.

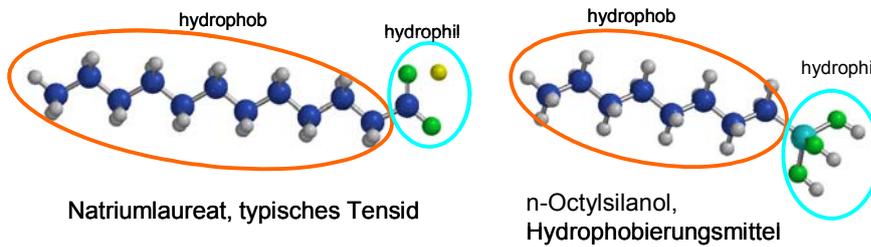


Abbildung 22: Vergleich eines typischen Tensidmoleküls, Natriumlaureat und eines Hydrophobierungsmittels, n-Octyltriethoxysilan

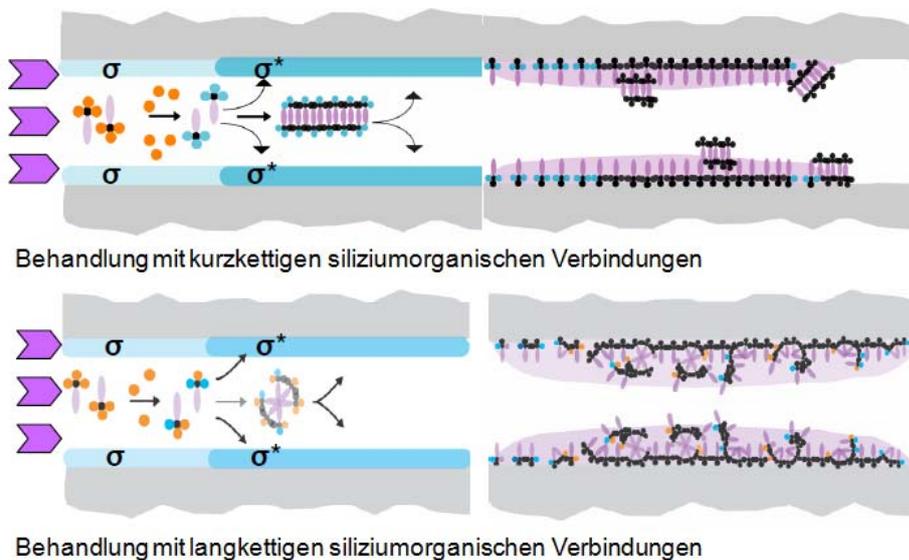


Abbildung 23: Modell der Vorgänge bei der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit kurz- (oben) und langkettigen (unten) siliciumorganischen Verbindungen nach /102/

2.8.2 Wirkung einer Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe

2.8.2.1 Grundlagen

Ziel einer Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe ist es, die kapillare Wasseraufnahme weit möglichst zu unterbinden. Die kapillare Wasseraufnahme wird im Bereich der Werkstoffrandzone unterdrückt, der Hydrophobierungsmittel in ausreichend großer Menge enthält. Da die ATES über den Auftrag auf die Oberfläche und das kapillare Saugen transportiert werden, ist dies der oberflächennahe Bereich. Von GERDES werden drei Bereiche identifiziert, in denen unterschiedliche Transportmechanismen von Wasser zum Tragen kommen (Abbildung 24). Der äußere Bereich, in dem nur durch Wasserdampfdiffusion Feuchte eindringen kann (Bereich I). Hier ist der Wirkstoffgehalt ausreichend, um eine kapillare Wasseraufnahme zu unterbinden. Das Ende dieses ersten Bereichs, in dem der Kapillartransport unterbunden wird, wird als wirksame Eindringtiefe für das Hydrophobierungsmittel definiert. Daran schließt ein Bereich an, in dem zunehmend das kapillare Saugen aufgrund der abnehmenden Wirk-

stoffmenge eine Rolle spielt (Bereich II). Das wird mit weiter anwachsendem Abstand zur Oberfläche zum dominierenden Transportprozess (Bereich III) /125/.

In Bereich I findet kein kapillares Saugen statt, die Poren erlauben aber weiterhin den (langsamen) Transport von Dampf durch Diffusion. So kann sich die Frostbeständigkeit von Ziegelmauerwerk erhöhen, wenn das Bauteil durch den Transport von Dampf durch Diffusion kontinuierlich an Feuchte verliert und langsam trocknet /127/. Andererseits kann bei hohem Feuchtegehalt Wasser in Bereich III aufgestaut werden und beim Frieren zu Abplatzungen führen /128/.

Auch für die Carbonatisierungsgeschwindigkeit werden unterschiedliche Beobachtungen dokumentiert. Für die Carbonatisierung ist die Anwesenheit von H₂O und CO₂ notwendig. Der H₂O-Zutritt wird durch die Hydrophobierung behindert, der CO₂-Zutritt dagegen beschleunigt, da die Poren nicht mehr mit Wasser gefüllt sind. So wird die Carbonatisierung im hydrophobierten Bereich verhindert, findet dafür aber im tieferen Bereich statt. Es sind aber noch weitere Faktoren für das Fortschreiten der Carbonatisierung entscheidend, wie die Bewitterung, Risse, Abmessungen des untersuchten Bauteils und der Zustand des Feuchtegleichgewichts. Experimentelle Ergebnisse an unhydrophobierten Bauteilen zeigen aber selbst nach 100 Jahren eine Carbonatisierungstiefe von nur 3 cm /129//130/.

Eine Möglichkeit, Baustoffe wasserabweisend auszurüsten besteht darin, die Hydrophobierungsmittel zum unhydratisierten Baustoff (Gips oder Zement) zuzugeben und als sog. Massehydrophobierung wirken zu lassen. Die hydrophob wirkenden Zusätze werden dann bei der Reaktion des Baustoffs mit Wasser gleichmäßig fein verteilt in die Matrix eingelagert /131/.

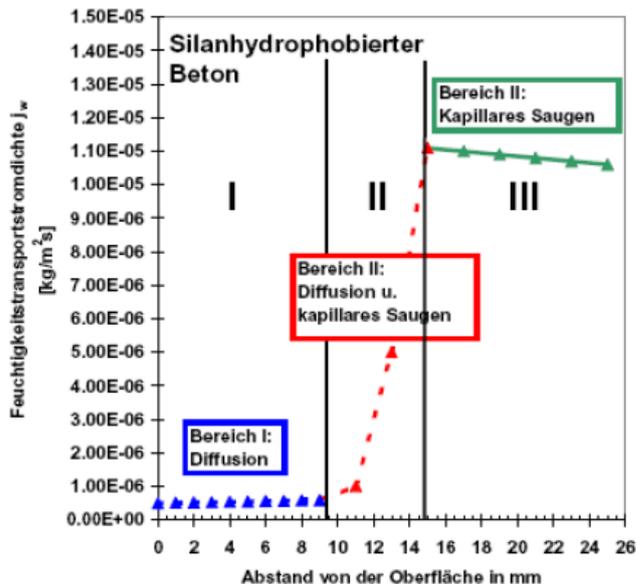


Abbildung 24: Arten des Wassertransports in der Randzone hydrophobierter, zementgebundener Werkstoffe nach GERDES /125/

Als geeignete Technik für die nachträgliche Behandlung großer Flächen hat sich das „Airless-Verfahren“ erwiesen, mit dem die heutzutage meist verwendeten hochviskosen Gels, Cremes oder Pasten aufgespritzt werden. Um hohe Eindringtiefen zu erreichen, wird die Behandlung nach wenigen Minuten wiederholt (Nass-in-Nass-Applikation) /132/.

Wichtiger ist aber die Technik des nachträglichen Applizierens von Hydrophobierungsmitteln auf die Werkstoffoberflächen. Diese können in verschiedener Form aufgebracht werden. Früher wurden oft Lösungsmittel wie Ethanol, Kohlenwasserstoffe oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet, die jedoch aufgrund ihrer gesundheits- und umweltgefährdenden Eigenschaften, durch wässrige Systeme ersetzt wurden. Prinzipiell werden „Wasser in Öl“-Emulsionen mit einem Wirkstoffgehalt von über 50% von „Öl in Wasser“-Emulsionen mit einem Wirkstoffgehalt unter 50% unterschieden. Inzwischen ist bekannt, dass die „Wasser in Öl“-Emulsionen tiefer in den Baustoff eindringen, da sie weniger Verdampfungsverluste aufweisen, die „Öl in Wasser“-Emulsionen hingegen aufbrechen und nur das Wasser eindringt, was zu geringen Eindringtiefen und Wirkstoffgehalten führt /125/.

Nicht ganz unproblematisch ist die Überprüfung der Wirksamkeit einer Hydrophobierung /133//134/. Eine untaugliche Methode ist der früher häufig verwendete sog. ABERLEFFEKT, der keinerlei Aussagen über die Wirksamkeit unterhalb der Oberfläche erlaubt. Eine weitere visuelle Methode ist die Nass-Eindringtiefe, bei der direkt nach der Ausführung ein Stück Baustoff abgetrennt wird und der sich hell abzeichnende hydrophobe Bereich zumindest Rückschlüsse auf die Eindringtiefe erlaubt. Ein weiteres am Bauwerk auszuführendes Verfahren ist das KARSTENSCHES RÖHRCHEN. Hierbei wird ein wassergefülltes Röhrchen auf die Oberfläche des Baustoffes geklebt und durch die Abnahme des Flüssigkeitspegels die Aufnahmekapazität getestet und erlaubt dadurch Abschätzungen zur Wirksamkeit.

Verlässliche Aussagen zu Eindringtiefen und Wirksamkeit werden durch die Aufnahme von Saug- und Wirkstoffprofilen im Labor gewonnen. Saugprofile werden aus Saugversuchen mit Probekörpern erstellt, die an den Seiten mit Epoxidharz zur Sicherstellung eines eindimensionalen, verlustfreien Wassertransports beschichtet werden. In mehreren Zyklen wird die Wasseraufnahme durch Gewichtszunahme bestimmt. Der Probekörper wird dafür getrocknet, gewogen, mit der Unterseite für 5 min in Wasser gestellt, so dass er 5 mm tief eintaucht, getrocknet und erneut gewogen. Dann wird der Probekörper im Ofen getrocknet, 1 bis mehrere mm von der Oberfläche abgenommen und die Prozedur wiederholt. Daraus lassen sich Wasseraufnahmekoeffizienten /135/ berechnen, die gegen den Abstand von der Oberfläche aufgetragen werden. Die Wirksamkeit der Hydrophobierung lässt sich durch einen Vergleichsversuch mit einem unbehandelten Probekörper bestimmen. Der Wirkstoffgehalt kann mittels Infrarot-(IR-)Spektroskopie gemessen werden. Auch hierfür werden behandelte Probekörper benötigt, die schichtweise abgefräst und untersucht werden. Durch den Vergleich mit einem Standard kann das Silan quantitativ bestimmt werden. Durch den Vergleich von Saug- und Wirkstoffprofil werden Aussagen zu Mindestgehalten für eine wirksame Hydrophobierung erhalten /125/.

2.8.2.2 Probleme

Oftmals wird nach wenigen Jahren der Verlust der wasserabweisenden Wirkung beobachtet, ohne dass die Ursachen dafür bekannt sind. Zum einen werden Fehler bei der Applikation dafür verantwortlich gemacht, die aber nicht immer der Grund für das Ende der Wirksamkeit sind. Zum anderen ist es aber nicht möglich, die Ursachen zu identifizieren, genausowenig wie es möglich ist, etwas über die Dauerhaftigkeit auszusagen. Begründet liegt das in der Komplexität nicht nur der Hydrophobierungsmittel, sondern auch der zementgebundenen Werkstoffe.

Eine Hydrophobierung wirkt nur für einen gewissen Zeitraum. Wie lange dieser Zeitraum ist und was ihn beeinflusst, ist kaum bekannt. Die Hydrophobierung ist verschiedenen Einflüssen wie UV-Licht, hohen pH-Werten und mechanischer Belastung ausgesetzt. Das Polymer wird u. a. durch UV-Strahlung (Sonnenlicht) abgebaut, was aber nur an den Oberflächen stattfinden kann. Bekannt ist auch die Möglichkeit des Abbaus durch Alkalien, wie sie in der Porenlösung vor allem von jungem Zementstein vorkommen. Erwähnt wird auch eine Bedeckung des Polymers durch eindringende Fremdstoffe oder auch von Hydratationsprodukten des Zementes. Durch zeitweiligen oder dauerhaften Kontakt mit Wasser wird die Wirksamkeit des Polymers ebenfalls geschwächt /102/.

Neben den Einflüssen auf das Polymer im Baustoff werden auch Faktoren bei der Aufbringung der Hydrophobierung als wesentlich für die Dauerhaftigkeit genannt. Die wichtigsten Faktoren sind die Applikationstechnik, die Vor- und Nachbehandlung, die Umgebungsbedingungen bei und nach der Applikation, das Gefüge des behandelten Baustoffes und sein Feuchtegehalt, da Wasser einen wesentlichen Einfluss auf die Silanaufnahme und die Reaktionen bei der Polymerbildung nimmt /133//134/.

3 Computerchemische Modellierungen

3.1 Einführung

Im Folgenden werden ausgewählte Grundlagen computerchemischer Methoden vorgestellt. Grundlage der computerchemischen Methoden ist die theoretische Chemie und stellt eine Anwendung quantenmechanischer Konzepte dar. Eingegangen wird auf die prinzipiellen Ideen der Lösungsansätze, nicht auf die mathematischen Grundlagen und Lösungsalgorithmen. Diese Methoden können bei Beachtung ihrer Grenzen als Erweiterung der Untersuchungsmöglichkeiten und als nichtexperimentelles Instrument der Chemie gesehen werden. Wie bei allen Modellen müssen bei der Interpretation der Ergebnisse die bei der Modellentwicklung getroffenen Annahmen und Vereinfachungen in Betracht gezogen werden. Aufgrund der neueren Entwicklungen, sind die Modellierungsmethoden inzwischen auch mit herkömmlichen PCs anwendbar. Die Anwendung der Software hat sich stark vereinfacht, so dass bei vielen Programmen die Molekülstrukturen direkt eingegeben werden können und keine komplexen Inputfiles mehr erstellt werden müssen. Die mathematischen und quantenmechanischen Grundlagen sind aber nach wie vor sehr komplex, so dass im Rahmen dieser Arbeit lediglich eine kurze, zusammenfassende Beschreibung gegeben werden kann. In diesem einführenden Kapitel werden zunächst die für die Modellierungen relevanten Grundprinzipien und einige der Methoden vorgestellt, die Beschreibung der Lösungsansätze und einige Anwendungen werden in Anhang A (A.1.1 bis A.1.5, ab Seite 235) dargelegt. Für eine ausführliche Beschreibung und eine Erläuterung der mathematischen Grundlagen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen (beispielsweise /136/-/138/).

Ein Grundproblem der Anwendung von computerchemischen Methoden ist, dass die Schrödinger-Gleichung als Grundgleichung der Quantenmechanik für Systeme größer als das Wasserstoffatom nicht exakt lösbar ist. Das bedeutet, dass für jegliche Anwendungen Vereinfachungen herangezogen werden müssen. Abhängig von der Problemstellung ist aber eine Methode auszuwählen, die dennoch dem Problem entsprechend genügend genaue Berechnungen liefert. Dabei sind aber neben den theoretischen Grundlagen weitere Aspekte zu berücksichtigen, wie beispielsweise die Größe des Systems. Je größer das betrachtete System und je stärker die gewählte Methode quantenchemische Grundlagen berücksichtigt, desto höher wird der Rechenaufwand, so dass entweder lange Rechenzeiten in Kauf genommen werden müssen, oder entsprechend in die Computertechnologie investiert werden muss.

3.2 Grundlagen

3.2.1 Potential-Energie-Hyperfläche

Mittels der Modelle wird zunächst die Energie eines Systems in Abhängigkeit der räumlichen Anordnung der einzelnen Atome berechnet. Wird dies für alle möglichen Geometrien durchgeführt und gegen die Koordinaten aufgetragen, entsteht daraus die Potential-Energie-Hyperfläche (engl.: potential energy hyper surface, PES). Gesucht werden oft Geometrien, deren Gradient auf der PES Null ist, die also einem lokalen Minimum, ÜZ oder Minimum entsprechen. In Abbildung 25 ist ein Querschnitt durch eine PES dargestellt, bei dem die Geometrie des Systems in der Reaktionskoordinate zusammengefasst ist, z. B. ein wachsender Bindungsabstand bei Fortschritt der Reaktion bis zum Bindungsbruch.

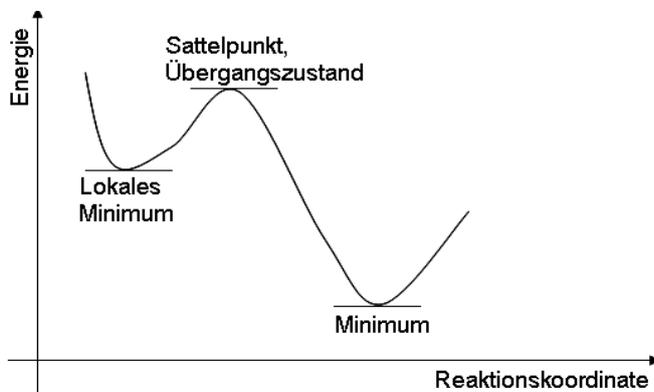


Abbildung 25: Schnitt durch die PES mit der Darstellung eines lokalen Minimums, ÜZ und einem Minimum

Der Gradient entspricht der Ableitung der Energie nach den Geometrieparametern und beschreibt die Änderung der Energie in Abhängigkeit von der Geometrie.

Die Minima unterscheiden sich von den Übergangszuständen durch die zweite Ableitung der Energie nach den Geometrieparametern, die als Hesse-Matrix bezeichnet wird. Für ein (lokales) Minimum sind alle Eigenwerte der Hesse-Matrix positiv, d. h. jede Veränderung der Geometrie führt zu einer Erhöhung der Energie. Für einen ÜZ ist ein Eigenwert der Hesse-Matrix negativ, d.h. durch Veränderung der Geometrie in eine Richtung verringert sich die Energie, bei allen anderen Änderungen erhöht sie sich ebenfalls. Zu den Eigenwerten der Hesse-Matrizen gehören sog. Eigenvektoren, die die jeweilige Geometrieänderung beschreiben. Im Falle eines negativen Eigenwertes kann diese Bewegung als Schwingung mit einer imaginären (im Modell: negativen) Frequenz interpretiert werden.

3.2.2 Kraftfeldmethoden

Die einfachste der Modellierungsmethoden stellt die Kraftfeldmethode dar, die mit den Beschreibungen der klassischen Physik arbeitet und bei der es sich nicht um eine quantenmechanisch basierte Methode handelt. Atome werden als Kugeln, Bindungen als Federn betrach-

tet. Als Voraussetzung für tragfähige Ergebnisse muss für jede Bindung, jeden Bindungs- und Diederwinkel ein Wert im Modell vorhanden sein. Des Weiteren muss durch eine Kraftkonstante definiert werden, wie sich die Energie in Abhängigkeit von einer Änderung des Abstandes oder der Winkel ändert, damit dann Werte für die Energie geometrieabhängig berechnet werden können. Auch nicht-bindende Wechselwirkungen wie beispielsweise elektrostatische Wechselwirkungen werden über Potentialformeln erfasst. Die Summe aller Beiträge ergibt die Gesamtenergie des Systems. Die Güte des Ergebnisses hängt stark von der Parametrisierung des Kraftfeldes ab, d. h. je genauer die atomaren Parameter durch experimentelle Daten erfasst und in die Methode implementiert sind, desto besser sind die berechneten Werte. So unterscheidet sich eine C-O-Bindung von einer C-C-Bindung. C-C-Einfachbindungen unterscheiden sich auch von C-C-Mehrfachbindungen sowie aromatischen Systemen. Die Bindungen haben verschiedene Längen und unterscheiden sich stark in ihrer Drehbarkeit. Um die Zahl der beschreibenden Parameter zu reduzieren werden deshalb oft weitere Vereinfachungen wie Torsionspotenziale zur Beschreibung der Drehbarkeit eingesetzt. Damit trotz der Vereinfachungen aussagefähige Ergebnisse gewonnen werden können, muss der Parametersatz anhand bekannter Moleküle überprüft und evt. angepasst werden. Dabei werden Modellierungen für bekannte Moleküle durchgeführt und die berechneten Werte mit den bekannten experimentellen Daten verglichen. Es muss also bei Modellierungen darauf geachtet werden, dass im gewählten Kraftfeld die Atome durch passende Parameter beschrieben werden.

Nachteilig an Kraftfeldmethoden ist, dass keine Bindungsbrüche und -bildungen untersucht werden können und vorab viele Parameter gefittet werden müssen. Der Vorteil ist aber, dass sehr große Systeme mit mehreren 10.000 Atomen modelliert werden können /137//138/. Auch für die Modellierung regelmäßig aufgebauter Feststoffe, wie Kristallen, ist diese Methode geeignet. Für die Modellierung von Kristallen wurden entsprechend den Anforderungen und Anwendungsbereichen spezielle Kraftfelder, wie CLAYFF (ein Kunstwort aus „clay“ und „force field“) entwickelt. In der Geochemie werden die Kraftfeldmethoden für die entsprechenden parametrisierten Atome erfolgreich eingesetzt /139/, aber auch in Publikationen, die sich mit dem Verhalten von CSH-Gel beschäftigen. In dieser Arbeit werden keine Kraftfeldmethoden verwendet, da das chemische Verhalten der Systeme beschrieben werden soll.

3.2.3 Die Schrödinger-Gleichung

Der folgende Abschnitt soll einen kurzen Überblick über die Einordnung der verschiedenen quantenchemisch basierten Methoden geben.

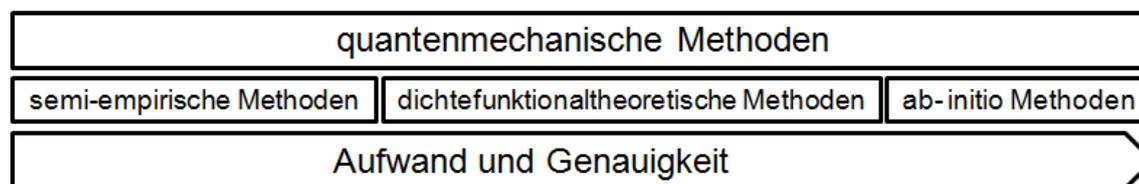


Abbildung 26: Allgemeine Einordnung der Methoden

Eine allgemeine, schematische Einteilung der Methoden ist in Abbildung 26 dargestellt. Eine ausführliche Darstellung sowohl der Grundlagen als auch der Methoden findet sich beispielsweise in /136/ und /140/.

Die Basis der quantenchemischen Modellierungsmethoden stellt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (18) dar:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (18)$$

Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung, die einen Hamilton-Operator \hat{H} zur Beschreibung der kinetischen und potentiellen Energie aller Teilchen, die Gesamtenergie E des Systems und die unbekannte Wellenfunktion Ψ enthält.

Das Quadrat der Wellenfunktion Ψ beschreibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Teilchen an einer bestimmten Stelle im Raum, stellt aber selbst keine beobachtbare physikalische Größe dar. Die Integration über den Raum und Normierung auf Eins stellt sicher, dass das Teilchen irgendwo im Raum anzutreffen sein muss (19):

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (19)$$

Zur Lösung vor allem von komplexen Vielteilchensystemen ist die Einführung von Näherungen notwendig. Davon abhängig lassen sich dann auch die quantenchemischen Methoden in verschiedene Klassen einteilen. Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung stellt die Verwendung von experimentellen Daten zur Erstellung des Parametersatzes bei den semi-empirischen Methoden oder die ausschließliche Nutzung von Naturkonstanten in den ab initio-Methoden dar. Letztere Methoden liefern sehr genaue Aussagen, sind durch den großen Rechenaufwand, der zu ihrer Lösung betrieben werden muss, auf kleine Systeme beschränkt. Ein Kompromiss für die Berechnung größerer Systeme stellt dann der Einsatz der semi-empirischen Methoden dar. Eine weitere wichtige Klasse sind die dichtefunktionaltheoretischen Methoden, die von den herkömmlichen ab initio-Methoden unterschieden werden, da es für sie nicht notwendig ist, die vollständige Schrödinger-Gleichung zu lösen.

3.2.4 Lösungsansätze bei der Formulierung der Methoden

Im Folgenden werden die Grundprinzipien, bzw. die wichtigsten Unterschiede zwischen den Methoden mit einem geringen Einsatz von mathematischen Formulierungen erläutert, die wichtigsten theoretischen Ansätze für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden werden in Anhang A.1 vorgestellt (nach /136//137//140/ und darin genannte Literatur).

Der Hamilton-Operator in der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung (Gleichung 18), ergibt sich als Summe der kinetischen und potentiellen Energie. Die kinetische Energie enthält die Anteile aus der Kern- und der Elektronenbewegung, die potentielle Energie aus der Kern-Kern-, Elektron-Kern und Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Gleichung 20).

$$\hat{H} = T_{Kern} + T_{El} + E_{Kern-Kern} + E_{Kern-El} + E_{El-El} \quad (20)$$

Die erste Vereinfachung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung wird mit der Born-Oppenheimer-Näherung durchgeführt, bei der bedingt durch die sehr viel größere Masse die Position der Atomkerne als fix betrachtet wird. Die sehr viel leichteren und damit auch schnelleren Elektronen bewegen sich in einem Feld von unbewegten Kernen, so dass die Bewegung der Elektronen unabhängig von den Kernen formuliert werden kann.

Aus der Born-Oppenheimer-Näherung ergibt sich:

$$\begin{aligned} T_{Kern} &= 0 \\ E_{Kern-Kern} &= konst. \end{aligned}$$

Für eine Lösung müssen die bereits durch die Born-Oppenheimer-Näherung vereinfachte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung weitere Näherungen eingeführt werden, die sich insbesondere in der Behandlung von E_{El-El} unterscheiden.

Bei den ab initio-Methoden besteht E_{El-El} aus einem Coulomb-, einen Austausch- und einen Korrelationsterm, während in der Dichtefunktionaltheorie ein Coulomb-Term und ein Austausch-Korrelations-Funktional eingesetzt wird.

Ein Verfahren zur Lösung des aus der Born-Oppenheimer resultierenden Mehrteilchenproblems ist die Hartree-Fock (HF)-Näherung, bei der aus dem Mehrteilchenproblem mehrere unabhängige Einteilchenprobleme konstruiert werden. Die HF-Methode ist somit Ausgangspunkt aller ab initio-Verfahren. Die Elektronen eines Systems beeinflussen sich gegenseitig, so dass keine unabhängigen Gleichungen formuliert werden können. Die Formulierung von unabhängigen Gleichungen wird aber möglich, indem als Vereinfachung alle bis auf das momentan betrachtete Elektron festgehalten werden und ein mittleres Feld berechnet wird. Dadurch kann die Wellenfunktion für jedes Elektron im gemittelten Feld aller anderen Elektronen bestimmt werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen werden durch den HF-Ansatz unabhängig voneinander. Tatsächlich beeinflussen sich die Elektronen aber gegenseitig, indem sie sich gegenseitig abstoßen.

Die Berechnung der Energie des Systems erfolgt mit der sog. Self-Consistent-Field-(SCF)-Methode, die in Anhang A.1.5 vorgestellt wird. Durch das zugrundeliegende Variationsprinzip, das besagt, dass der Energiewert der berechneten Wellenfunktion immer höher als der exakte Wert ist, können immer wieder neue Wellenfunktionen und deren Energiewerte bestimmt werden, bis Konvergenz erreicht wird. Die resultierende Wellenfunktion ist die Lösung der HF-Gleichung. Durch die HF-Näherung ist es nicht mehr möglich die exakte Energie des Systems zu berechnen, da die einzelnen Elektronen sich immer im gemittelten Feld der anderen Elektronen bewegen. Die Differenz zwischen der mittels HF-Näherung berechneten Energie und der exakten Energie wird Korrelationsenergie ΔE_{korrel} genannt (Gleichung 21).

$$\Delta E_{korrel} = E_{exakt} - E_{HF} \quad (21)$$

Durch verschiedene Verfahren wird versucht, ΔE_{korrel} bei den unterschiedlichen Methoden möglichst genau zu bestimmen (vgl. auch Kapitel 3.3.1).

3.3 Unterscheidung der Methoden

3.3.1 Ab-initio-Methoden

Die sogenannten korrelierten Rechnungen dienen dazu, die Korrelationsenergie möglichst genau zu bestimmen und damit den Fehler durch die HF-Näherung zu minimieren. Als Lösung der HF-Gleichungen ergeben sich so viele besetzte und unbesetzte Orbitale, wie Basisfunktionen eingesetzt wurden. Diese Orbitale können nun verwendet werden um die Gesamtwellenfunktion des Systems zu formulieren. Üblicherweise werden dafür die besetzten Orbitale herangezogen. Um bestimmte Effekte, bei denen die Korrelation zwischen Elektronen unterschiedlichen Spins eine wichtige Rolle spielen, wie z. B. bei Bindungsbrüchen oder angeregten Zuständen, besser erfassen zu können, wurden die sog. post SCF-Methoden entwickelt, mit denen versucht wird, die Elektronenkorrelation genauer zu bestimmen. Zu den Post-SCF-Methoden gehören die Configuration-Interaction- (CI-), Coupled-Cluster- (CC-) und Møller-Plesset- (MP-) Methoden.

Bei der CI-Methode werden beispielsweise durch Austausch von besetzten durch virtuelle Orbitale angeregte Zustände erzeugt. Die Gesamtwellenfunktion wird dann als Linearkombination der angeregten Zustände formuliert und die Koeffizienten der angeregten Zustände über eine Minimierung der resultierenden Energie berechnet. Meist werden Ein- und Zweifachanregungen (CIS, CISD) verwendet, einen Sonderfall stellt die sog. Full-CI dar, bei der alle denkbaren Anregungen in die Berechnung einbezogen werden. Der CC-Ansatz geht von einem exponentiellen Ansatz der Wellenfunktion aus. Daraus ergeben sich verschiedene Besonderheiten bei der Entwicklung des Ansatzes, auf die aber hier nicht weiter eingegangen wird (eine Darstellung findet sich z. B. in /141/). Die Störungsrechnungen teilen den Hamilton-Operator in eine Summe aus ungestörtem (lösbarer) Operator und Störoperator auf. Dieser Störoperator muss kleiner sein als der lösbare Teil und kann in einer Potenzreihe entwickelt werden. Diese Reihe wird bei einem festgelegten Exponenten (meist 2 oder 4) abgebrochen und führt zu den MP-Ansätzen MP2 oder MP4. Bei den korrelierten Methoden steigt der Rechenaufwand zwischen N^5 - N^7 mit der Zahl der Basisfunktionen N , so dass die Rechenkapazität der Größe der berechneten Systeme meist eine Grenze setzt (nach /137//142/).

3.3.2 Semi-Empirische Methoden

Der Rechenaufwand bei HF-Rechnungen steigt in 4. Potenz der Zahl der Basissätze, was vor allem durch die zwei-Elektronen-Integrale, die zur Formulierung der Fock-Matrix notwendig sind, zustande kommt. Diese Integrale werden bei den semi-empirischen Methoden teilweise oder ganz vernachlässigt, bzw. durch experimentell ermittelte Daten, wie Dipolmomente oder Ionisationspotentiale parametrisiert. Die Methoden unterscheiden sich in der Art und Weise, wie diese Integrale behandelt werden. Eine weitere Möglichkeit den Rechenaufwand zu reduzieren ist die ausschließliche Betrachtung der Valenzelektronen durch die Zusammenfassung der inneren Rumpfelektronen mit dem Kern zum „effective core“. Auch wird nur ein minimaler

Basissatz zur Beschreibung der Valenzelektronen benutzt (Wasserstoff hat eine Basisfunktion, die Elemente der zweiten Periode vier usw.), die meist durch Slater-Funktionen dargestellt werden. Eine ausführlichere Darstellung lässt sich z. B. in /140/ finden.

Die zentrale Vereinfachung der semi-empirischen Methoden ist die sog. Zero Differential Overlap (ZDO)-Näherung, die besagt, dass alle Produkte von Basisfunktionen ($\mu\nu$), die sich auf die gleichen Elektronenkoordinaten beziehen, aber an verschiedenen Kernen (A, B) lokalisiert sind, Null gesetzt werden (22). Das Integral über das Produkt der Funktionen, das die Bindung beschreibt, ist hingegen nicht Null.

$$\mu_A * \nu_B = 0 \quad (22)$$

Als Folge wird die Überlappungsmatrix zur Einheitsmatrix reduziert und für die Roothan-Hall-Gleichungen in der Matrixdarstellung (vgl. auch Anhang A.1.5) ergibt sich (23):

$$FC = C\varepsilon \quad (23)$$

Des Weiteren werden Drei- und Vier-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale vernachlässigt. Um die Auswirkungen dieser Näherungen auszugleichen, werden die verbleibenden Integrale anhand experimenteller Daten oder Berechnungen parametrisiert. Die semi-empirischen Methoden unterscheiden sich in der Zahl der vernachlässigten Integrale und der Art und Weise, wie die verbleibenden parametrisiert werden.

Im Weiteren werden einige der wichtigsten semi-empirischen Methoden kurz mit ihren Vor- und Nachteilen vorgestellt (nach /140//142/-/144/).

Moderne semi-empirischen Methoden basieren auf der „Neglect of Diatomic Differential Overlap“ (NDDO) -Näherung, bei der lediglich die oben vorgestellten Vereinfachungen durchgeführt werden. Bei den älteren Verfahren, wie der „Intermediate Neglect of Differential Overlap“ (INDO)-Näherung und der „Complete Neglect of Differential Overlap“ (CNDO)-Näherung werden zusätzliche Integrale außer Betracht gelassen. Bei der INDO-Näherung werden Zwei-Zentren-Zweielektronen-Integrale vernachlässigt, bei der CNDO-Näherung werden hingegen nur die Ein- und Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Integrale betrachtet. Der Unterschied zwischen diesen drei Methoden besteht hauptsächlich in der Behandlung der Zwei-Elektronen-Integrale. Bei CNDO und INDO werden diese auf zwei Parameter reduziert, bei NDDO bleiben die Integrale erhalten. In der Literatur (/140//142/) wird darauf hingewiesen, dass die Geometrie-Optimierung bei CNDO und INDO nur zu mäßigen Resultaten bei den Molekülgeometrien führt.

JENSEN verweist auf die schlechte Qualität der Wellenfunktionen durch die ZDO-Näherung. Zusätzlich bleiben bei der CNDO- und INDO-Näherung von den Ein- und Zwei-Zentren-Integralen lediglich zwei Parameter übrig, wobei diese Integrale bei der NDDO-Näherung erhalten bleiben. Durch unterschiedliche Vorgehensweisen werden nun die Parameter ermittelt. So handelt es sich bei der „Modified Neglect of Differential Overlap“- (MNDO-) Methode, dem „Austin Model 1“ (AM1) und der „Parametric Method number 3“ (PM3) um elementspezifisch parametrisierte Versionen der NDDO-Methode. Sie basieren auf den gleichen Näherungen wie die

NDDO-Näherung und unterscheiden sich nur in der Behandlung der Kernabstoßung und der Zuweisung der Parameter. Die MNDO-Methode enthält eine große Zahl an parametrisierten Elementen, weist aber einige Schwächen auf, die auf zu hohe Kernabstoßungspotentiale zurückgeführt werden konnte. Im AM1 wird die Kern-Kern-Abstoßungsfunktion durch die Einführung zusätzlicher Gaussfunktionen modifiziert. Verbesserungen gegenüber der MNDO-Methode zeigen sich v.a. bei der Stärke von Wasserstoffbrücken, Molekülgeometrien, Aktivierungsenergien und Rotationsbarrieren. Da keine d-Funktionen implementiert sind, werden für hypervalente Elemente, sowie für Verbindungen mit freien Elektronenpaaren und für die Geometrie von Wasserstoffbrücken schlechte Ergebnisse erhalten. In PM3 ist die Parametrisierung gegenüber AM1 verbessert und statistisch fundiert. Dadurch verbessern sich ganz allgemein Molekülgeometrien und die Geometrien von Wasserstoffbrücken, jedoch sind durch höhere Atomladungen Moleküle oft zu polar und Rotationsbarrieren zu klein /140/.

3.3.3 Dichtefunktionalmethoden

Wesentlich für die bislang vorgestellten Methoden ist die Bestimmung der Wellenfunktion, die selbst keine beobachtbare Größe darstellt. Im Gegensatz dazu ist beispielsweise die Elektronendichte messbar und lässt sich mittels Raumkoordinaten beschreiben. Die Dichtefunktionaltheorie versucht nun die Energie mit Funktionalen aus der Elektronendichte zu bestimmen (Gleichung 24). Die allgemeine Vorschrift für die Abbildung einer Funktion auf einen Wert wird Funktional genannt. Grundlage für die DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem, das besagt, dass ein eindeutiges Funktional existiert, mit dem die exakte Energie aus der Elektronendichte berechnet werden kann. Die Vorstellung der grundlegenden Ansätze erfolgt nach /140//143//145/.

Für die Berechnung der Energie aus der Elektronendichte lautet das Funktional:

$$E[\rho(r)] \quad (24)$$

E	Energie
ρ	Elektronendichte
r	Koordinaten

Die Gesamtenergie des Systems setzt sich zusammen aus (Gleichung 25):

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Kern-El}[\rho] + E_{El-El}[\rho] \quad (25)$$

$T[\rho]$ Kinetische Energie der Elektronen

$E_{Kern-El}[\rho]$ Kern-Elektron-Wechselwirkung

$E_{El-El}[\rho]$ Elektron-Elektron-Wechselwirkung

Bei der Kern-Kern-Abstoßung $V_{Kern-Kern}$ handelt es sich gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung um eine Konstante (Anhang A.1.2) und für $E_{Kern-El}[\rho]$ ist die Formulierung zur Berechnung der Energie bekannt. $E_{El-El}[\rho]$ kann wiederum aufgeteilt werden in einen Cou-

lombterm $J[\rho]$ und einen Austauschterm $K[\rho]$, die auch die Korrelationsbeiträge zur Energie enthalten.

Ein Problem stellt die kinetische Energie der Elektronen dar, für die es kein gutes Funktional gibt. KOHN und SHAM schlugen zur Lösung dieses Problems die Aufteilung des Terms der kinetischen Energie in einen berechenbaren Term, der die kinetische Energie eines Systems aus nicht interagierenden Elektronen enthält, und einen Korrekturterm, der die Anteile der Austausch- und Korrelationsenergie der wechselwirkenden Elektronen enthält, vor /146/. Dadurch wird jedoch wieder die Berechnung von Orbitalen notwendig und die Elektronenkorrelation taucht als eigenständiger Term auf. Die Kohn-Sham-Methode ähnelt damit stark der Hartree-Fock-Methode. Für die Formulierung der Gesamtenergie E_{DFT} nach der Kohn-Sham-Theorie ergibt sich (26):

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Kern-El}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (26)$$

$E_{xc}[\rho]$ Austausch-Korrelationsterm

Wie in der HF-Näherung wird zunächst die kinetische Energie ohne Wechselwirkung der Elektronen $T_S[\rho]$ untereinander bestimmt und ein Austausch-Korrelationsterm $E_{xc}[\rho]$ wird eingeführt. Eine Definition von $E_{xc}[\rho]$ wird durch Gleichsetzen von (26) mit der exakten Energie $E[\rho]$ aus (25) erhalten (Gleichung 27)

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{El-El}[\rho] - J[\rho]) \quad (27)$$

JENSEN beschreibt den Ausdruck der ersten Klammer als die kinetische Korrelationsenergie und den zweiten als Potential-Korrelation- und Austauschenergie. Entscheidend für die Güte der Ergebnisse von DFT-Rechnungen sind die Funktionale für $E_{xc}[\rho]$. Die Methoden der DFT unterscheiden sich in der Formulierung der Funktionale $E_{xc}[\rho]$. So wird bei der Local density Approximation (LDA) $E_{xc}[\rho]$ lediglich als Funktion der Elektronendichte formuliert. Es wird eine lokale Näherung für die Elektronendichte verwendet /140/.

Eine Weiterentwicklung stellt der Einsatz der sog. gradientenkorrigierten Funktionale (Generalized Gradient Approximation: GGA) dar, die Funktionale der Elektronendichte und ihres Gradienten sind: $E_{xc}[\rho, \nabla\rho]$. Beispiele hierfür sind BLYP von BECKE (Austausch) und LEE, YANG und PARR (Korrelation) und PBE von PERDEW, BURKE und ENZERHOF.

Eine zusätzliche Verfeinerung sind die Hybridfunktionale, die neben der Gradientenkorrektur noch die Austauschenergie aus HF-Rechnungen einbeziehen. Beispiele für diese Funktionale sind B3LYP oder B3PW.

Speziell zur Bestimmung der Porenweiteverteilung aus den Isothermen von Gassorptionsmessungen, wurden sog. Non-Local-Density-Functional- (NLDF-) Methoden entwickelt, die im Gegensatz zu den oben vorgestellten Funktionalen in der Lage sind, die in den Mikroporen an den Fluid-Fest-Grenzflächen lokal auftretenden Inhomogenitäten zu beschreiben.

Die DFT-Methoden eignen sich v. a. für die Berechnung von Eigenschaften wie Atomisierungsenergien, Geometrien, Schwingungsfrequenzen, Ionisierungspotentialen und Dipolmomenten. Weniger gute Ergebnisse liefern die DFT-Methoden mit LDA beispielsweise für HOMO-LUMO-Abstände, Reaktionsbarrieren und Bindungsenergien, was aber durch den Einsatz von Hybrid-Funktionalen verbessert werden kann. Ein prinzipielles Problem der DFT-Methoden ist die Schwäche, Korrelationen über größere Abstände hinweg zu beschreiben.

3.4 Modellierungen von mineralischen Verbindungen und Silanen

3.4.1 Modellierungen kristalliner Verbindungen

Zur Modellierung von Zuständen und Vorgängen in komplexen geochemischen Systemen, bestehend aus verschiedenen Mineralen und Lösungen, werden computerchemische Methoden schon seit längerem erfolgreich eingesetzt. So werden Anlagerungen von Ionen aus Lösungen, Wasser- oder auch Protonenaustauschprozesse an Oberflächen modelliert. Auf diese Weise werden Erkenntnisse zur Verteilung von Oberflächenladungen oder Adsorptionsvorgängen gewonnen. Auch zur Entschlüsselung komplexer Strukturen (z. B. Feldspäte, Zeolithe) werden Modelle zur Berechnung von hypothetischen XAFS-Daten eingesetzt. Durch Vergleiche mit den experimentell ermittelten Daten sind Rückschlüsse auf die realen Strukturen möglich /147//148/. So können komplexe Fragestellungen, die nicht alleine durch Experiment oder Modellierung gelöst werden können, durch Kombination der Methoden Aufschlüsse über die realen Verhältnisse liefern. Aufwändige quantenmechanische Rechnungen, welche sehr genaue Ergebnisse liefern, können meist nur für kleine Systeme (< hundert Atome) sinnvoll eingesetzt werden. Es muss daher üblicherweise ein Kompromiss zwischen der Durchführbarkeit der Modellierung und der Realitätsnähe von Ergebnissen eingegangen werden /149/.

Eine Methode, die für mineralische Oberflächen angepasste Parameter enthält, ist das sog. CLAYFF. Mit dieser Kraftfeldmethode wird unter Beachtung der Beweglichkeit von Oberflächen-OH-Gruppen, die Adsorption von Chlorid an der Oberfläche von Portlandit, Friedels Salz, Tobermorit und Ettringit, die als Modellverbindungen für die verschiedenen Zementphasen dienen, modelliert. Besondere Beobachtung erfahren die Strukturen der Grenzschichten fest/flüssig bei der Adsorption und die molekularen Mechanismen an neutralen Oberflächen des Portlandits und an denen des positiv geladenen Friedelschen Salzes. Grundlage für das Verständnis stellen die Interaktionen von Wasser und Ionen mit Oxid- und Hydroxidoberflächen dar. Gefunden werden drei verschiedene Adsorptionsformen: direkt an der Oberfläche, getrennt durch eine Wasserschicht und durch mehr als eine Schicht Wasser von der Oberfläche getrennte Ionen. Die Modellierungen liefern für die verschiedenen Oberflächen unterschiedliche Chlorid-Adsorptionskoeffizienten, ebenso wie Chlorid-Diffusionskoeffizienten. Beweglichkeiten werden untersucht und Aussagen zur Struktur von Flüssigkeiten in der Nähe von Ober-

flächen gemacht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Beweglichkeit der Oberflächenhydroxygruppen für die Adsorption entscheidend ist /150/.

Die Zeitabhängigkeit von Vorgängen kann mittels molekulardynamischer Modellierungen erfasst werden, die meist sehr aufwändig sind. Üblich sind Kombinationen aus Kraftfeldmethoden für die kristalline Verbindung und quantenmechanische Methoden für die angrenzenden Lösungen oder Gase, womit der Rechenaufwand reduziert wird. Dadurch wird z. B. bei Schichtsilikaten die Anordnung der Wassermoleküle aufgrund der verschiedenen Oberflächeneigenschaften ermittelt. Die Orientierung der sich in Oberflächennähe befindenden Wassermoleküle wird in den ersten Lagen beeinflusst von der Oberflächenladung und der Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen zu unterstützen. Je nach Zusammensetzung und Gefüge kann in einem System, bestehend aus Mineral und angrenzender Lösung der pH-Wert in einem relativ weiten Bereich variieren. Daher wird die Oberflächenchemie bei mineralischen Systemen stark vom pH-abhängigen Protonierungsgrad der Oberfläche beeinflusst. Bei pH-Werten von 2 und von 12 ordnen sich die Wassermoleküle an einer Quarzoberfläche ähnlich wie bei einer Quarz-Eis-Grenzfläche an. Einblicke in die Anordnung der Wasserschichten direkt auf der Oberfläche, die Ausbildung der Wasserstoffbrücken und das Verhalten gelöster Ionen werden so möglich /151/. Die molekulardynamische Modellierung von fehlgeordneten und amorphen Systemen wie dem CSH-Gel übersteigt die Leistungsfähigkeit von derzeit erhältlichen Computern. Deshalb werden zur Berechnung der Struktur von Wasser in zementgebundenen Materialien z. B. Tobermorit-Oberflächen eingesetzt (Abbildung 27). Wie zu erwarten erhält das Wasser durch die darunterliegende Struktur des Minerals eine Ordnung. Wird berücksichtigt, dass im CSH-Gel Fehlorderungen, bzw. amorphe Strukturen auftreten, stellt sich eine andere Situation an der Grenzfläche fest/flüssig ein /152/. CHURAKOV beleuchtet in weiteren Untersuchungen von verschiedenen Tobermoritmineralen und Jennit mit molekulardynamischen Methoden auf Dichtefunktionalbasis die Positionen von Wassermolekülen und Protonen auf den Mineraloberflächen und in den Zwischenschichten /153/-/155/.

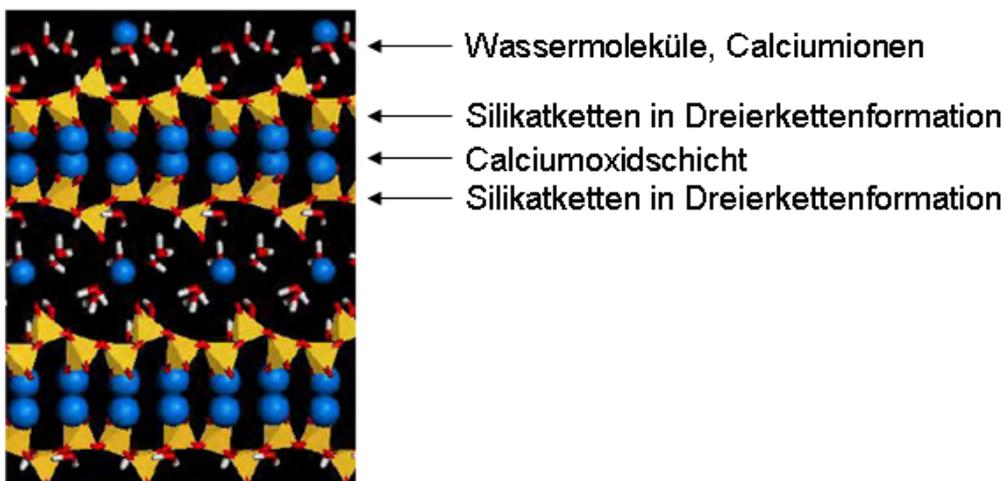


Abbildung 27: Tobermoritstruktur mit Wassermolekülen nach /156/

3.4.2 Modellierungen der Grundbausteine des CSH-Gel

Im Gegensatz zu kristallinen Materialien, deren Struktur mittels verschiedener experimenteller Methoden, insbesondere XRD, aufgeklärt werden kann, gibt es für amorphe Materialien keine prädesinierte Methode zur Strukturaufklärung. Aus Daten von verschiedenen Untersuchungen, wie z. B. ^{29}Si -NMR, SANS, SAXS, SEM, TEM und z. T. auch IR- und Raman-Spektroskopie gelingt es aber oft durch Kombination, Hinweise über den molekularen Aufbau zu erhalten. Für das CSH-Gel kommt diese Vorgehensweise aber nach wie vor an ihre Grenzen. Es sind sehr viele Informationen bekannt, die aber noch kein vollständiges Bild ergeben. Eine Methode, Moleküle und Reaktionen zu visualisieren ist die Computerchemie. Die quantenchemische Betrachtung von Prozessen auf der molekularen Ebene erlaubt möglicherweise auch Einblicke in experimentell kaum zugängliche Größen- und Zeitintervalle. Auch für das CSH-Gel gehen die Bestrebungen dahin, direkt zu modellieren und nicht den Umweg über eine verwandte, kristalline Verbindung zu gehen /157/-/160/.

Mittels ab-initio-Berechnungen wird von MANZANO ET AL aus den ersten Reaktionen eines Precursors der Aufbau von Tobermorit- und Jennitstruktureinheiten diskutiert (Abbildung 28 a)). Für den Precursor werden jeweils zwei eckenverknüpfte Si-O-Tetraeder über vier Calciumatome verknüpft. Mittels dieser Precursor-Einheit wird in Gegenwart von Calcium-Ionen sowie in Ab- und in Anwesenheit von Wassermolekülen der Aufbau komplexerer Strukturen untersucht. Mit diesem Precursor lassen sich die experimentell bestimmten Schichtabstände in Tobermoritstrukturen und der Zusammenhalt der Schichten durch ionisch-kovalente-Wechselwirkungen abbilden /157/.

In Gegenwart eines Calcium-Ions ordnen sich zwei der Precursoren wie in Abbildung 28 b) dargestellt an. Diese Anordnung gibt den Zwischenschichtabstand von 1,1 nm in Tobermorit wieder. Werden vier Wassermoleküle zu dem System zugegeben, vergrößert sich dieser Abstand auf 1,2 nm. Bei der Berechnung der Systeme sowohl mit als auch ohne Wassermoleküle ergibt sich für das Calcium-Ion zwischen den Precursoren ein deutlicher ionischer Charakter, der sich durch eine Partialladung von 1,39 bzw. 1,6 ausdrückt. Allerdings ist die Methode zur Berechnung der Ladung nicht angegeben und auch nicht die Ladung der Calcium-Ionen innerhalb der Precursormoleküle. Werden vier Calciumatome mit zwei Precursormolekülen zusammengebracht, entsteht eine Einheit, die einen Ausschnitt aus der Jennitstruktur darstellt. Hier tragen die Zwischenschicht-Calcium-Ionen eine Ladung von 1,6, was wiederum einer ionisch-kovalenten Bindung entspricht.

Die Precursoren stellen bei der Modellierung Baueinheiten des CSH-Gels dar, die sich abhängig von der Zahl der zusätzlich anwesenden Calcium-Ionen und Wassermoleküle gesteuert durch Bindungsbildung zu Tobermorit-ähnlichen Strukturen bzw. gesteuert durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu Jennit-ähnlichen Strukturen zusammenlagern /157/.

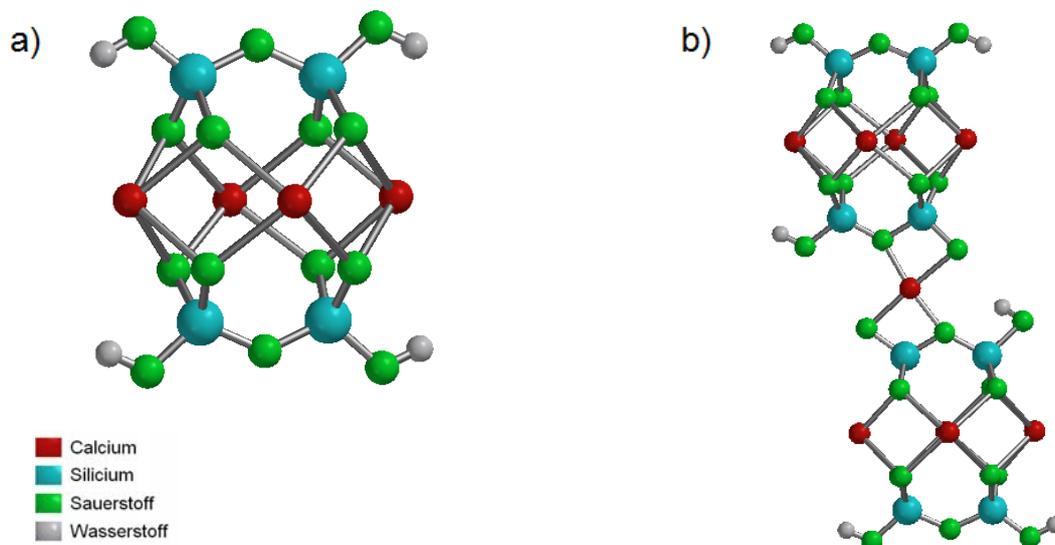


Abbildung 28: a) Precursor für den Aufbau der Struktureinheiten, b) Aufbau einer wasserfreien Tobermoritstruktureinheit aus zwei Precursoren und einem Calciumatom nach /157/

Aus Betrachtungen zum Aufbau der Silikatketten wird von DOLADO ET AL die Dreierkettenformation als stabiles Element gefunden. So bilden sich demnach zunächst Dimere, die mit einem fünfach koordinierten Silikatanion (vgl. auch Kapitel 2.6.2.2 und 3.4.4.1) kondensieren. Nach den in /158/ vorgestellten Ergebnissen ergibt sich für Ketten, die der $(3n-1)$ -Regel folgen, eine durch quantenmechanische Berechnungen bestätigte Stabilität.

Um die Ergebnisse aus den Modellierungen basierend auf statischen Berechnungen zu bestätigen, werden molekulardynamische Methoden für die Polymerisation von $\text{Si}(\text{OH})_4$ in Anwesenheit von gelöstem Calciumhydroxid angewendet. Dabei findet sich bei steigendem Ca/Si-Verhältnis ein reduzierter Polymerisationsgrad. Es entstehen beinahe ausschließlich lineare Ketten, deren Länge mit steigendem Ca/Si-Verhältnis abnimmt. Die entstehenden Einheiten können Tobermorit- und Jennitstrukturen zugeordnet werden, wobei der Anteil der Jennitstruktur mit dem Ca/Si-Verhältnis steigt, ebenso wie die Zahl der Ca-OH-Bindungen. Diese Tendenzen für unterschiedliche Ca/Si-Verhältnisse ist auch bei Experimenten zu beobachten. Als Erklärung für das Verhalten der CSH-Systeme bei den Simulationen wird vorgeschlagen, dass bei kleinen Ca/Si-Verhältnissen eine Mischung aus fünfgliedrigen und längeren Ketten in 1,1 nm Tobermorit-, 1,4 nm Tobermorit- und Jennitanordnung, bei großen Ca/Si-Verhältnissen eine Mischung aus kurzen, meist dimeren 1,4 nm Tobermorit- und Jenniteinheiten vorliegt /161/.

Modellierungsmethoden können auch zur Berechnung von mechanischen Eigenschaften eingesetzt werden. Dafür muss jedoch meist wieder auf eine kristalline Struktur, wie beim Tobermorit oder Jennit und ein einfacheres Modell, wie z. B. eine Kraftfeldmethode, zurückgegriffen werden. Bei Berechnungen der kristallinen Strukturen mit einer Kraftfeldmethode finden sich für mechanische Eigenschaften, wie das Scher- oder Elastizitäts-Modul im Vergleich zu

experimentellen Resultaten zu hohe Werte. Werden jedoch Eigenschaften wie Porosität und insbesondere auch endliche Längen der Silikatketten im CSH-Gel, im Gegensatz zu den Gegebenheiten beim kristallinen Material, in die Berechnungen mit einbezogen, finden sich wiederum bessere Übereinstimmungen /162//163/. Neben reinen Calciumsilikathydratsystemen wurden auch aluminiumhaltige Systeme untersucht. So kann der Einbau einzelner Aluminiumionen in die Struktur der Dreierketten /158//164/ und die Polymerisation der aluminiumhaltigen Ketten quantenmechanisch nachvollzogen werden /165/.

Der Einbau der quantenmechanischen Modellierungen in die Hydratationsmodelle zur Mikrostrukturbildung erfordert die Erfassung aller beteiligter Klinkerphasen. Dazu gehört u. a. auch das Tricalciumaluminat, dessen Struktur, Reaktivität und Elastizitätsmodul berechnet und mit experimentellen Werten verglichen wird. Übergeordnetes Ziel ist es, die Reaktionen der zementgebundenen Materialien besser zu verstehen und die Eigenschaften an die jeweiligen Anforderungen anzupassen /166/.

Ebenfalls mit der Absicht, die Ursachen für die Eigenschaften der zementgebundenen Werkstoffe zu verstehen, werden die Kräfte, die das Material „zusammenhalten“, ausführlich von PELLENQ /159/ untersucht. Basierend auf diesem Wissen sollen durch gezielte Modifikationen die Werkstoffeigenschaften verbessert werden. Es wird vorgeschlagen, diese ionisch-kovalenten Bindungskräfte zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch eine erhöhte Kohäsion innerhalb des CSH-Gels zu verstärken oder die Mikrostruktur in Richtung eines besseren Zusammenhalts zu verändern. Eine weitere Strategie ist es, durch eine Mischung mit organischen, insbesondere siliciumorganischen Verbindungen modifizierte Schichtsilikate aufzubauen, die stabiler gegenüber Bruch und Belastung sind. Notwendig vor der Entwicklung modifizierender Verfahren ist aber die Kenntnis des genauen Zustands des CSH-Gels und der Einflussfaktoren auf die Hydratation. Aus TEM-Untersuchungen von CSH-Gel verschiedener Präparation und unterschiedlichen Alters werden Hinweise auf die lamellare oder fibrilläre Ordnung des CSH-Gels gewonnen. Daraus werden drei mögliche exemplarische Zustände für den Aufbau des CSH-Gel abgeleitet. Im ersten Zustand sind parallel angeordnete CSH-Lamellen durch Abstände, die denen im Tobermorit entsprechen, voneinander getrennt. Die unvollständig hydratisierten Calciumionen in diesen Bereichen interagieren stark mit negativ geladenen Oberflächengruppen. Im zweiten Zustand werden die offeneren Bereiche, in denen Poren von mehreren Nanometern die Lamellen voneinander trennen, betrachtet. Calciumionen in diesem Bereich sind vollständig hydratisiert und sehr mobil. In diesem Fall kann beispielsweise das flüssige Wasser in den Poren durch ein dielektrisches Kontinuum abgebildet werden. Im dritten Zustand haben die CSH-Partikel über Ecken der Lamellen miteinander Kontakt, was die komplizierteste Modellsituation sein dürfte. Zur Beschreibung der ersten beiden Zustände werden die Wechselwirkungen zwischen geladenen Oberflächen und Ionen mit Kontinuummethode simuliert und die inter- und intrakristallinen Bereiche mit quantenmechanischen Berechnungen beschrieben. Aus diesen Berechnungen resultiert für den Zusammenhalt zwischen CSH-Lamellen im Abstand von 1,2 nm eine ionisch-kovalente Bin-

dung. Auch sind benachbarte Calciumatome an eine Lamelle über eine Bindung mit kovalentem Charakter gebunden. Dadurch sind sie nicht komplett hydratisiert und nicht austauschbar. Wassermoleküle sind über Sauerstoffatome an Calciumatome assoziiert und nicht frei beweglich. Sind die Lamellen in einem Abstand, der volle Hydratisierung und freie Beweglichkeit für Calciumionen erlaubt, treten anziehende Korrelationskräfte auf. Die Festigkeit des CSH kommt durch die über kleine Abstände wirkenden elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen nanoskaligen Stapeln aus Lamellen zustande /159/. Bei den Korrelationskräften handelt es sich um anziehende Wechselwirkungen, mit deren Hilfe der Zusammenhalt zwischen negativ geladenen Oberflächen erklärt werden kann. Die negative Ladung der Oberflächen der CSH-Partikel wird durch die Ca^{2+} -Ionen in der Lösung ausgeglichen, deren Konzentration allerdings lokal unterschiedlich ist. Durch diese lokalen Fluktuationen, die zu einem Überschuss von positiven Ionen an einer Stelle und damit einem Mangel an anderer Stelle führen, kommen anziehende Korrelationskräfte zustande /167/. Das Auftreten von Korrelationskräften konnte sowohl theoretisch mit Modellierungen /168/ als auch experimentell /169/ nachgewiesen werden.

Die Annahme, dass die Kräfte bei Schichtstrukturen in Richtung der Schichten sehr schwach sind, wird von PELLENQ ET AL durch dichtefunktionaltheoretische Berechnungen widerlegt. Dabei zeigt sich, dass für Schichtabstände, die im Bereich der Abstände innerhalb einer Schicht liegen, die elektrostatische Anziehung zwischen den Schichten ähnlich stark ist wie die ionisch-kovalenten Bindungen innerhalb der Schichten. Auch die Anwesenheit von Wasser oder Ionen führt nicht zu einer Abschirmung. Für Tobermorit sind für einen Abstand von 1,1 nm die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Schichten ähnlich stark wie die ionisch-kovalenten Kräfte innerhalb. Bei größeren Abständen zwischen den Schichten schirmen Calciumionen und Wassermoleküle die Coulomb-Kräfte ab. Bei der Untersuchung von elastischen Eigenschaften von Tobermorit und Jennit zeigen die Änderungen der Bindungslängen, dass Si-Bindungen sehr viel stärker als Ca-O-Bindungen sind und Wassermoleküle eine Rolle als Teil einer $\text{Si}(\text{OH})\text{-H}_2\text{O}\text{-(HO)Si}$ -Brücke in der Struktur spielen /170/.

Durch die Dreierkettenformation der Silikatketten entstehen in bestimmten Abständen Unregelmäßigkeiten in der Calciumoxidschicht, an die Wassermoleküle binden und dadurch dem Zementstein seine Stabilität verleihen. Durch diese fehlgeordneten Stellen kann sich das CSH unter Belastung dehnen oder komprimiert werden /171/.

Eine Tobermoritstruktur wird an experimentelle Daten, wie Zusammensetzung und Kettenlängen aus NMR-Untersuchungen, angepasst. Die so veränderte Struktur wird ohne Wassermoleküle mittels quantenchemischer Methoden Geometrie-optimiert. Eine starke Verformung der Schichtstruktur wird beobachtet. In diese Struktur wird Wasser adsorbiert und erhöht die Dichte der so gewonnenen Verbindung auf einen Wert von $2,56 \text{ g/cm}^3$, der unabhängig von den eingegebenen Informationen sehr nahe bei dem experimentell für CSH-Gel ermittelten Wert liegt. Die Struktur enthält am Ende Wassermoleküle innerhalb der verformten Schichten und um Silicamonomere, also nicht nur zwischen den Schichten. Die sorbierte Wassermenge entspricht der des 1,4 nm Tobermorit, der Abstand der Schichten liegt aber bei ca. 1,2 nm.

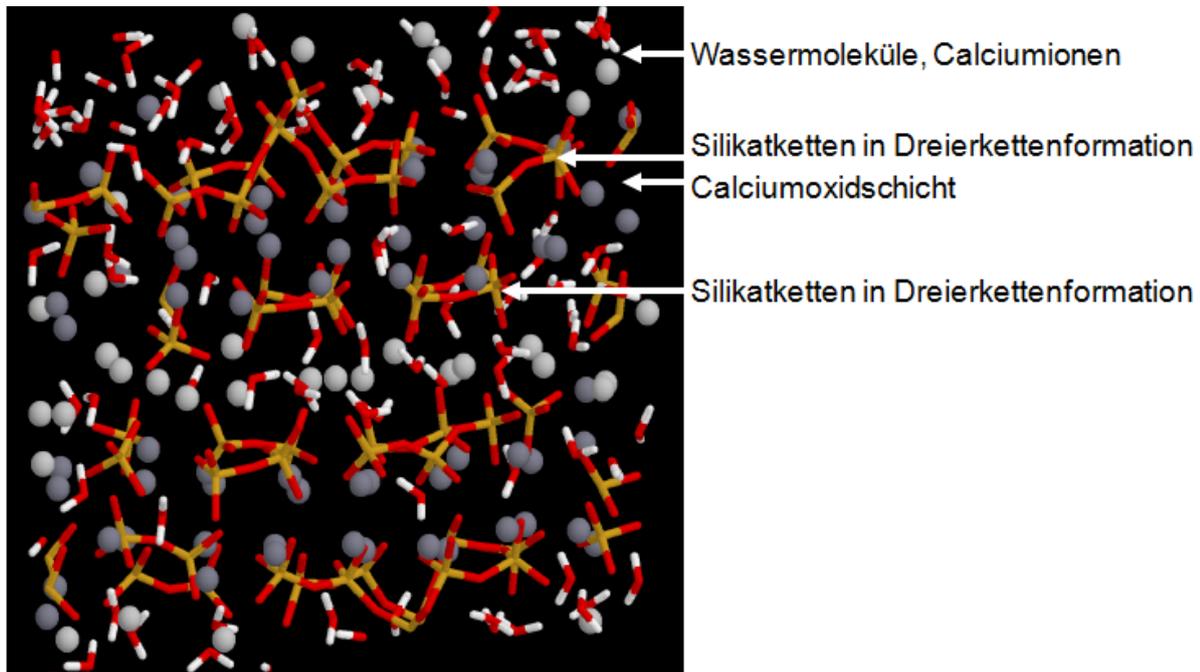


Abbildung 29: Struktur des CSH-Gel aus quantenmechanischen Modellierungen, ausgehend von Silikatdi- -penta- und -octameren entsprechend der Verteilung aus NMR-Untersuchungen nach /160/

Die auf diese Art und Weise simulierte Struktur ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Eigenschaften der simulierten Struktur werden mit Daten aus Spektroskopieuntersuchungen (EXAFS, IR) und mechanischen Untersuchungen verglichen und erweisen sich als belastbar /160//172/.

3.4.3 Modellierungen von Wechselwirkungen von Alkylalkoxysilanen mit Si-O-Clustern

Eine bekannte Methode, Wechselwirkungen mit festen Oberflächen computerchemisch zu untersuchen, besteht in der Modellierung eines großen Moleküls, das für die Oberfläche steht. Die Modellierung von Festkörpern ist sehr aufwändig und für nicht kristalline Feststoffe kaum möglich. So werden häufig Molekülcluster modelliert, die bestimmte, charakteristische Eigenschaften der zu untersuchenden Oberfläche repräsentieren. Zur Repräsentation einer Silica-Oberfläche wird z. B. von DKHISSI ET AL ein $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ -Cluster herangezogen und die Wechselwirkungen mit Trichlor- und Trihydroxysilanen untersucht. Die Modellierungen werden dichtefunktionaltheoretisch mit der B3LYP-Methode und einem 6-31G + (d, p)-Basissatz vorgenommen. Dabei wird eine starke kovalente Anbindung des Silans an den $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ -Cluster gefunden. Zusätzlich tritt bei der Anbindung des Trihydroxysilans eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen einer Hydroxygruppe des Silans und dem Cluster auf, was die Stabilität erhöht. Ein weiterer Hinweis auf die höhere Stabilität ist die Verkürzung der kovalenten Si-O-Bindungen /173/. Die Verwendung von Molekülen begrenzter Größe statt Festkörper mit periodischen

Randbedingungen bietet die Möglichkeit die Veränderung von Eigenschaften in Abhängigkeit von der Größe zu untersuchen. Bei der Untersuchung von chemischen Reaktionen an bestimmten Stellen von Oberflächen handelt es sich außerdem um lokal begrenzte Vorgänge, so dass nicht das gesamte System einbezogen werden muss. Um den Einfluss der Clustergröße zu untersuchen, werden Wechselwirkungen von Trichlor- und Trihydroxysilanen mit $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_6^-$, $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{H}_{16}^-$ und $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{H}_{24}$ -Molekülen untersucht. Dabei wird eine Stabilisierung der Si-O-Si-Bindungen mit steigender Clustergröße und eine Stärkung der Bindungsenergie festgestellt. Bei den Trihydroxysilanen ergibt sich aber mit den $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{H}_{16}^-$ und $\text{Si}_{12}\text{O}_{14}\text{H}_{24}$ -Molekülen eine ähnliche Bindungsenergie, so dass die Autoren, davon ausgehen, dass mit dem $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{H}_{16}^-$ -Cluster ein ausreichend großes Modellmolekül eingesetzt wird. Im Gegensatz zu den Energien ändern sich die für die Adsorption relevanten Geometrieparameter kaum /174//175/.

3.4.4 Modellierungen der Polykondensationsteilreaktionen

In einer Reihe von Studien untersuchten KUDO und GORDON /83//176//177/ die Einflüsse von verschiedenen Substituenten und Abgangsgruppen auf die Teilschritte der Polykondensation. Insbesondere wurde der Einfluss auf die Energiebarrieren zum Erreichen von Übergangszuständen und Intermediatkomplexe betrachtet. Dabei wurden sowohl Modellierungen ohne Wassermoleküle als auch in Anwesenheit eines Wassermoleküls durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeiten vorgestellt.

3.4.4.1 Hydrolyse

Der Mechanismus der Hydrolyse wird über die computerchemische Bestimmung möglicher Geometrien von Übergangszuständen untersucht. KUDO und GORDON /83/ modellieren die Hydrolyse von SiHCl_3 zu $\text{SiH}(\text{OH})_3$ und ermitteln sowohl Energien von Zwischenprodukten und Übergangszuständen als auch Strukturparameter. Die ab initio-Modellierungen werden unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf Basis der Störungstheorie zweiter und vierter Ordnung sowie mit der Coupled Cluster Methode mit 6-31G (d)-Basissätzen für Einzelmoleküle in der Gasphase durchgeführt. Dabei werden für die Hydrolyse folgende Zwischenschritte identifiziert (vgl. auch Abbildung 30):

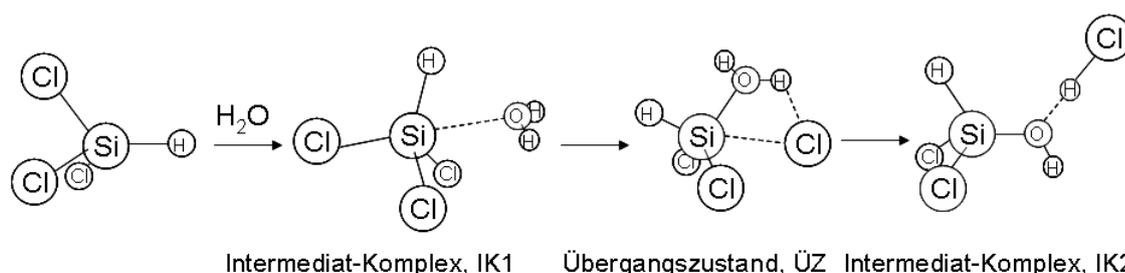
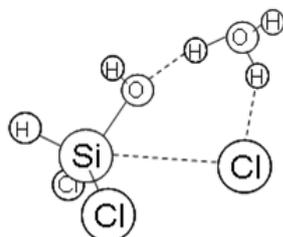


Abbildung 30: Mechanismus des ersten Hydrolyseschritts nach den Modellierungen nach /83/



Übergangszustand, ÜZ

Abbildung 31: ÜZ für den ersten Hydrolyseschritt bei Anwesenheit eines zusätzlichen Wassermoleküls nach /83/

Zunächst bildet sich aus dem Silan und einem Wasser ein Intermediat-Komplex, IK1, bei dem das freie Elektronenpaar des Wassermoleküls eine lose Wechselwirkung mit dem elektropositiven Silicium eingeht, was zu einem pseudo-fünffach koordinierten Silicium-Atom führt. Dieser Komplex lagert sich um und formt den ÜZ in dem die neue Si-O-Bindung und die neue H-Cl-Bindung teilweise gebildet und die Si-Cl-Bindung schon z.T. gebrochen ist. Daraus entsteht ein neuer Intermediat-Komplex, IK2, bei dem das einfach hydrolysierte Silan noch in loser Wechselwirkung mit der Abgangsgruppe HCl steht. Die folgenden beiden Hydrolyseschritte verlaufen nach dem gleichen Schema, unterscheiden sich aber in den relativen Energien und Strukturparametern. Die Energien der Zwischenstufen IK1 und IK2 sowie des ÜZ werden auf verschiedenen theoretischen Niveaus berechnet.

Die Bildung des IK1 führt zu negativen relativen Energien, wobei der größte Wert bei der Bildung von IK1 im dritten Hydrolyseschritt gefunden wird. Die Energiebarriere zur Formung der ÜZ ist relativ hoch für alle Hydrolyseschritte, am höchsten jedoch im ersten Schritt. Der zweite und dritte Schritt kann in diesem Fall durch eine zusätzliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung einer Hydroxygruppe zum Abgangs-Cl stabilisiert werden. Eine sehr viel wirkungsvollere Reduktion der Energiebarriere wird durch die Anwesenheit eines zusätzlichen Wassermoleküls erreicht, das als Vermittler bei der Übertragung des Protons dient (Abbildung 31).

Der Einfluss von Substituenten wird ebenfalls von KUDO und GORDON /176/ untersucht. Sie stellen dabei eine Aufweitung der Si-Cl-, H-Cl- und Si-O-Abstände fest, wenn statt H Reste wie Methyl, Phenyl und tert-Butyl an das Si gebunden sind. Zurückgeführt wird dieses Ansteigen der Abstände mit sich vergrößerndem R (=Methyl, Phenyl und tert-Butyl) auf den steigenden sterischen Anspruch der Reste. In Anwesenheit eines Wassermoleküls erniedrigen sich die Energiebarrieren zum Erreichen der Übergangszustände signifikant.

Eine Erniedrigung der Barriere wird durch das Ersetzen von Chloratomen durch Methoxygruppen erlangt. Darüberhinaus ändert sich die Höhe der Energiebarriere bei den einzelnen Hydrolyseschritten von IK1 zu ÜZ bei den Alkyltrimethoxysilanen im Gegensatz zu den Alkyltrichlorsilanen nicht. Begründet wird dies mit der fehlenden intramolekularen Stabilisierung durch eine Wasserstoffbrückenbindung, die bei der Hydrolyse der Trichlorsilane gefunden wird. Werden die Modellierungen des ÜZ in Anwesenheit eines zusätzlichen Wassermoleküls durchge-

führt, findet sich auch hier eine starke Abnahme der Energiebarriere, die ebenfalls durch einen katalytischen Protonentransport zur Abgangsgruppe durch das Wassermolekül erklärt wird. Beim tert-Butyltrichlorsilan erniedrigt zwar das Wassermolekül die Energiebarriere, dennoch ist diese beim ersten Hydrolyseschritt ziemlich hoch und unterscheidet sich von denen der anderen untersuchten RSiCl_3

3.4.4.2 Kondensation

Da auch der Mechanismus der Kondensation im Detail experimentell bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte, wurden Modellierungen durchgeführt. Eine der ersten Modellierungen geht von einem $\text{Si}_2(\text{OH})_9^-$ -Molekül aus. Dieses über zwei OH-Gruppen verbrückte Dimer enthält ein fünf- und ein sechsfach koordiniertes Siliciumatom /178/. KUDO UND GORDON untersuchen neben der Hydrolyse auch die Kondensation mit den gleichen Methoden und stellen im Zuge dieser Arbeiten einen Mechanismus vor, der wiederum einen fünffach koordinierten ÜZ enthält (Abbildung 32).

Dieser Intermediat-Komplex ist durch die Verbrückung über zwei OH-Gruppen relativ stabil. Ein zusätzliches Wassermolekül spielt bei der Übertragung des Wasserstoffatoms auch hier die Rolle des „Übermittlers“ und erniedrigt dadurch die Energiebarriere. Durch die Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings im Gegensatz zum viergliedrigen Ring bei der Reaktion ohne Wasser wird der ÜZ stabilisiert /83/. Eine Untersuchung der Einflüsse der Substituenten auf Hartree-Fock-Niveau mit 6-31 G(d)-Basissätzen und partiellem Einsatz von Störungstheorie-methoden zweiter Ordnung zeigt ebenfalls die starke Verringerung der Energiebarriere durch ein Wassermolekül. Die Einführung eines zweiten Wassermoleküls erniedrigt die Energiebarriere nochmals ähnlich stark.

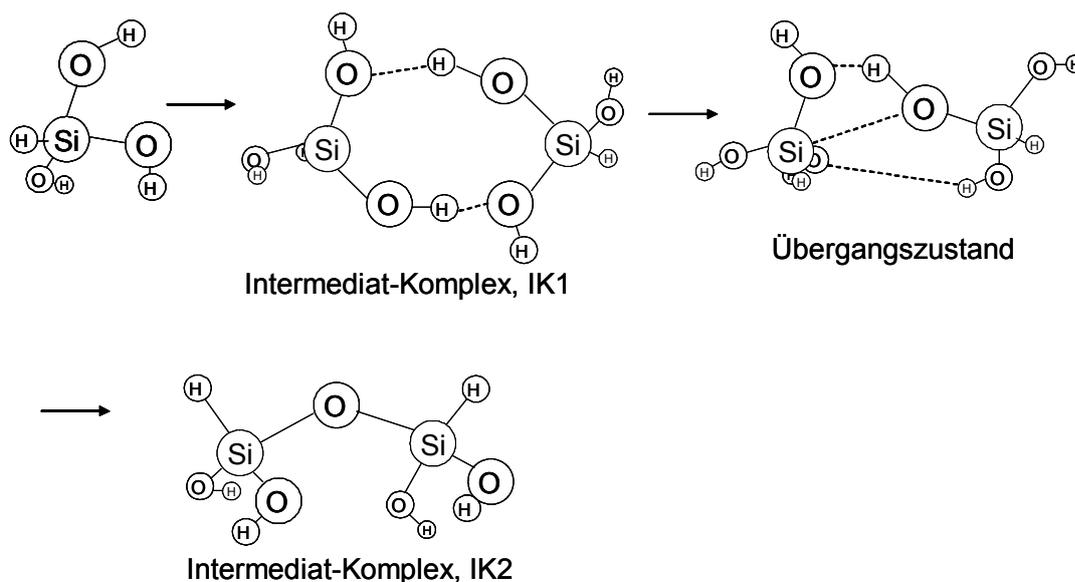


Abbildung 32: Mechanismus der Kondensation nach /83/

Diese Erniedrigung der Energiebarriere wird bei den verschiedenen substituierten Silanen den Wasserstoffbrücken und nicht den sterischen Effekten der Substituenten zugeschrieben. Bei der Untersuchung von Ringen, die drei, bzw. vier Si-O-Einheiten enthalten, lässt sich dagegen ein Einfluss der Substituenten finden. Die Isomere, bei denen alle Substituenten auf einer Seite des Ringes liegen sind durchgängig die mit der niedrigsten Energie. Die Energie ist umso geringer, je voluminöser die Substituenten sind. Die Isomere, die alle OH-Gruppen auf einer Ringseite haben, können sich über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren /176/.

3.4.5 Modellierungen von Oligomeren

Ziel dieser Modellierungen ist es, die Strukturen und die Stabilität der Oligomere aufzuklären. Erste Untersuchungen verschiedener Isomere durch ab initio-Methoden zeigen jedoch, dass diese Modellierungen durch die Größe der Systeme und eine flache Potentialhyperfläche limitiert sind. Bei der Geometrie-Optimierung verschiedener Konformere von $(\text{H}_2\text{SiO})_n$ -Ringen mit $n = 3, 4, 5$ zeigen sich bei der Anwendung von HF-Methoden und der Störungstheorie zweiter Ordnung nur sehr geringe Unterschiede zwischen den Konformeren unterschiedlicher Symmetrie /179/.

Beim Vergleich von Modellierungen auf semi-empirischer Basis, Hartree-Fock-Niveau und mit der Störungstheorie zweiter Ordnung, erweisen sich die Vierer- und Fünferinge als die stabilsten Konformere. Bei einem Dreerring kann von einer gewissen Spannung im Molekül ausgegangen werden, ab dem Viererring ändern sich Bindungswinkel und -längen nicht mehr sehr stark, da dort die Atome beweglicher sind. Die Werte für die Energien, die mit den verschiedenen Modellen berechnet werden, weichen wie erwartet voneinander ab. Der höchste und der niedrigste Wert werden jeweils semi-empirisch, der eine mit AM1 und der andere mit PM3, berechnet. Die beiden anderen Methoden liefern Werte, die zwischen den mit AM1 bzw. PM3 berechneten liegen und nur wenig voneinander abweichen /180/. Die Energien, die mittels der Modellierungen bestimmt werden, können nicht mit experimentellen Werten verglichen werden, aber sie können zur Diskussion der relativen Stabilitäten herangezogen werden /181/.

Bei der Modellierung der Käfigstrukturen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie mit einem LDA-Funktional, erweisen sich die Vierer- und Fünferinge für die relevanten Größen der Oligomere (T_8 , T_{10} und T_{12}) als die bevorzugten Ringgrößen. Bei großen Oligomeren finden sich hingegen auch Sechseringe, wobei die größeren Käfige (z. B. T_{16}) weniger stabil gegen Fragmentierung sind /182/.

Auch für verschiedene terminale Gruppen am Silicium in der Oligomerstruktur errechnen sich ähnliche Geometrieparameter, so dass der vierte Substituent wenig Einfluss auf die Käfigstruktur nimmt. Ein wichtiges Oligomer ist das T_8 . Neben der Würfelstruktur, die in Abbildung 18 vorgestellt wird und die O_h -symmetrisch ist, gibt es auch eine Struktur mit Fünferingen und C_{2v} -Symmetrie (Abbildung 33 a)), die annähernd gleich stabil ist. In Abbildung 33 b) ist die Struktur für ein T_{10} , das ebenfalls experimentell nachzuweisen ist und aus zwei Fünferingen besteht, zu finden /181/.

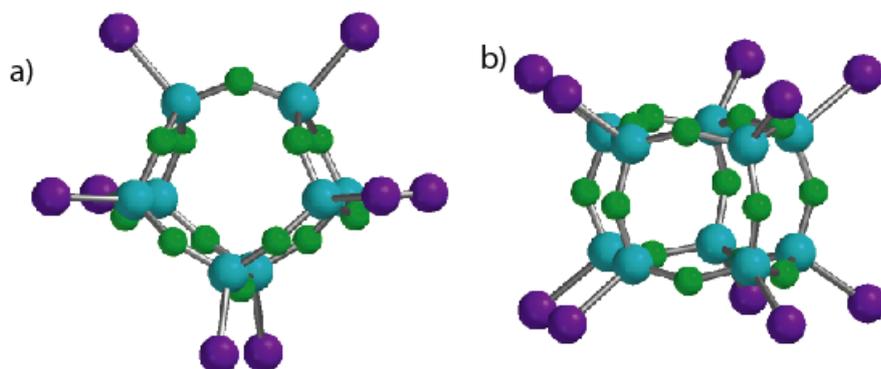


Abbildung 33: Geschlossene Silsesquioxanstrukturen: a) Beispiel für ein T₈-Isomer, b) T₁₀-Struktur nach /181/

Um durch computerchemische Modellierungen aussagekräftige Werte zu bekommen, ist auf HF-Niveau mindestens ein 6-31 G (d)-Basissatz erforderlich, die Einbeziehung der Elektronenkorrelation durch die Dichtefunktionaltheorie liefert jedoch bessere Ergebnisse /79/, beispielsweise Berechnungen mit einem GGA-Funktional /78/.

Für den Aufbau der Käfigstruktur ist der erste Ringschluss ein entscheidender Schritt für die am Ende stehende Geometrie. So kann der geschlossene Würfel nur gebildet werden, wenn die am Silicium verbleibenden OH-Gruppen alle auf einer Ringseite sind. Bei einer Studie des Viererrings mit Hartree-Fock-, Störungstheorie- und Dichtefunktional-Methoden erweist sich das Konformer mit allen OH-Gruppen auf einer Seite als das stabilste. Am instabilsten ist das Konformer mit der abwechselnden Anordnung der OH-Gruppen /177/ (Abbildung 34).

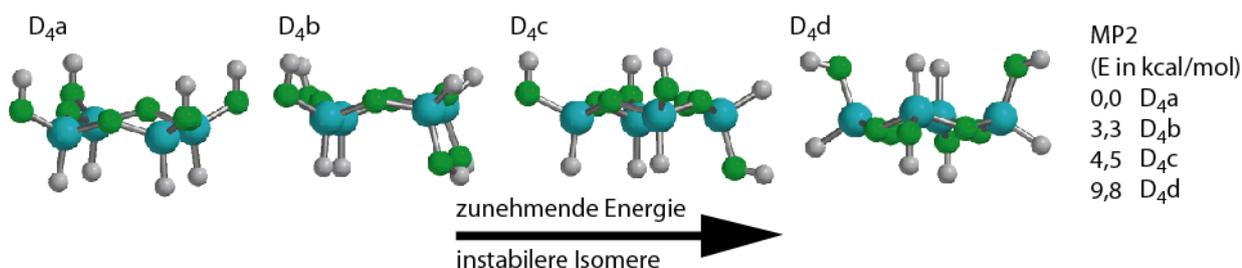


Abbildung 34: Konformere des Viererrings und ihre relativen Energien nach /177/

4 Methoden

4.1 Experimentelle Untersuchungsmethoden

4.1.1 Quecksilberdruck-Porosimetrie

4.1.1.1 Grundlagen

Für die Bestimmung der Porosität und der Porenradienverteilung von unbehandeltem und behandeltem Zementstein, sowie CSH-Gel, wird die Quecksilberdruck-Porosimetrie eingesetzt.

Die Quecksilberdruck-Porosimetrie (Hg-Druck-Porosimetrie) erfasst die Makro- und Mesokapillarporen eines Werkstoffes. Dafür wird nicht benetzendes Quecksilber durch Druck in die Poren einer Probe eingepresst. Das Gerät erhöht den Druck stufenweise und misst über die Abnahme der Höhe der Quecksilbersäule über der Probe die Menge an eingedrungenerem Quecksilber. Abhängig von dem angelegten Druck können die Porenradien der befüllten Poren berechnet werden. Mit diesen Daten lässt sich der Anteil der Poren in einem bestimmten Porenradienbereich am gesamten Porenvolumen berechnen.

Für die Auswertung mit der Washburn-Gleichung wird angenommen, dass es sich um zylindrische Poren handelt (Gleichung 28) /183/:

$$p = -2 \cdot \gamma \cdot \cos \Theta / r \quad (28)$$

mit

p	Druck
Θ	Oberflächenspannung des Quecksilbers
γ	Benetzungswinkel

Die Poren werden nach ihrem Eingangsradius erfasst. Deshalb werden die Volumina der Innenräume von Flaschenhalbsporen den Flaschenhalstradien zugeordnet, so dass hier beispielsweise die Gefahr der systematischen Verschiebung der gemessenen Porenvolumina zu kleineren Radien besteht.

Des Weiteren muss die Probenvorbehandlung, insbesondere die Trocknung, bei der Interpretation in Betracht gezogen werden, da diese die Ergebnisse stark beeinflusst (z. B. /184//185/ und darin genannte Literatur). Eine Diskussion der Methode unter Berücksichtigung der beeinflussenden Faktoren auf die Resultate ist in Kapitel 6.5.1.2. zu finden.

Eine weitere zusätzliche Beeinflussung des Gefüges durch die bei der Messung selbst auftretenden hohen Drücke wird ebenfalls diskutiert, so dass die Charakterisierung des Materials durch die Hg-Druck-Porosimetrie sowohl für die Gesamtporosität als auch für die Porenradienverteilung immer in Zusammenhang mit der Probenvorgeschichte gesehen werden muss.

4.1.1.2 Durchführung

Gemessen wurde mit der Gerätekombination PASCAL 140 und 440 der Firma POROTEC. Die Proben werden in ein Dilatometer, bestehend aus einem Probenbehälter mit einer dicht schließenden, aufsetzbaren Glaskapillare, eingewogen (0,8 - 1,3 g). Das Dilatometer wird dem in Stufen ansteigenden Druck ausgesetzt und die Abnahme der Hg-Säule in der Kapillare jeweils erfasst und mit der geräteeigenen Software ausgewertet. Es kann ein Maximaldruck von 4000 bar aufgebracht werden und dadurch Porenvolumina auf Porenradien im Bereich von 90 μm bis 0,0018 μm bei der Messung zugeordnet werden.

4.1.2 Gassorptionsmessungen

4.1.2.1 Einführung

Bei dieser Methode wird die Sorption von Gasmolekülen (meist Stickstoff, Edelgase oder auch Wasserdampf) auf unterschiedlichen Substraten, dem sog. Sorbent gemessen (Begriffe nach ISO 15901 Part 3 /186//187/). Durch unterschiedliche Auswertemethoden können verschiedene Informationen über das Gefüge von porösen und körnigen Materialien gewonnen werden. Im folgenden werden die Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Auswertemöglichkeiten von Gassorptionsmessungen vorgestellt. Eine Diskussion der Methode und der Auswertemethoden ist in Kapitel 6.5.1.3 zu finden.

4.1.2.2 Isothermen

Aus den Messdaten wird zunächst eine Sorptionsisotherme erstellt. Dazu wird die sorbierte Gasmenge gegen den relativen Druck p/p_0 mit p als Partialdruck und p_0 als Sättigungsdampfdruck im Gleichgewicht aufgetragen. BRUNAUER, DEMING, DEMING und TELLER gruppierten die Isothermen in fünf Standardformen, inzwischen bei der IUPAC um eine sechste ergänzt (Abbildung 35, nach /187//188/). Aus der Form der Isothermen können Aussagen zum Sorptionsverhalten erhalten werden /189//190/.

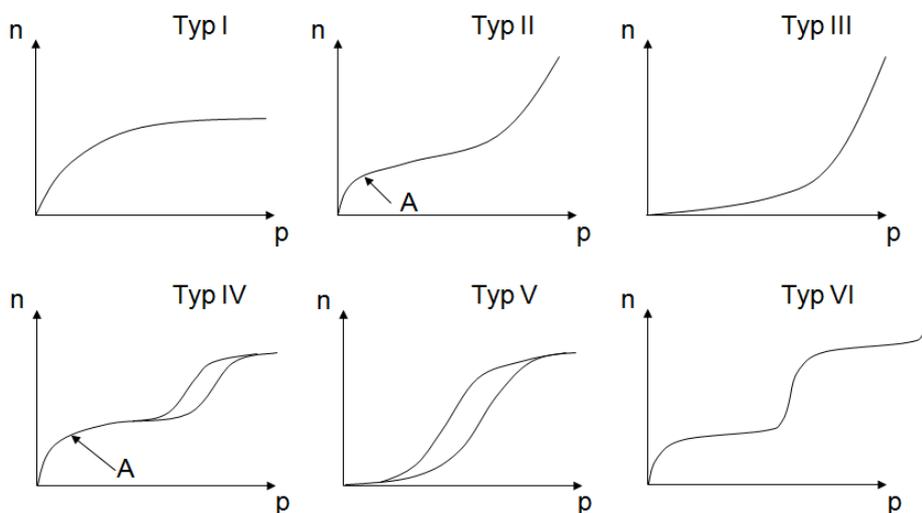


Abbildung 35: Isothermen nach IUPAC nach /190/

Bei Typ I handelt es sich um eine Langmuir-Isotherme, mit der eine monomolekulare Sorptionschicht in mikroporösen Materialien mit einer kleinen äußeren Oberfläche beschrieben wird. Typ II tritt bei nicht- oder makroporösen Materialien auf. Punkt A entspricht dem Druck für das Erreichen einer Monolage, danach tritt auch bei höherem Druck zunächst keine weitere Sorption auf, bevor dann weitere Lagen sorbiert werden, was aber in der Regel nur schwer zu erkennen ist. Bei Typ III fehlt Punkt A, der die Vervollständigung der Monolage anzeigt, aber bei hohen Drücken ist diese Isotherme der vom Typ II ähnlich. Diese Form der Isotherme findet sich beispielsweise bei der Sorption von Wasser an hydrophoben Materialien. Die Typen I-III sind reversibel, Sorption und Desorption folgen der gleichen Kurve. Typ IV zeigt eine Hysterese und ähnelt bei kleinen relativen Drücken p/p_0 Typ II. Verursacht wird die Hysterese durch die Kapillarkondensation in Mesoporen. Viele technische Sorbentien zeigen Isothermen diesen Typs. Auch Typ V zeigt eine Hysterese und ähnelt im Anfangsbereich Typ III. Der Unterschied kommt durch die Kapillarkondensation in den verfügbaren Mesoporen zustande und bildet die nicht reversible Sorption von polaren Sorbentien an unpolaren Oberflächen ab. Typ VI bildet den sehr seltenen Fall einer schrittweisen Mehrschichtadsorption an einer einheitlichen, nicht-porösen Oberfläche ab /188/. Meist lassen sich experimentell bestimmte Isothermen nicht einfach diesen Typen zuordnen, da verschiedene Porentypen und -oberflächen in einem Material vorkommen.

Das Auftreten von Hystereseschleifen bei den Typen IV und V deutet auf Kapillarkondensation hin, da sich die Mechanismen beim Füllen und Leeren der verschiedenen Poren in Abhängigkeit von ihrer Form und Größe unterscheiden.

Wird Stickstoff für die Gassorptions-Messungen verwendet und tritt eine Hysterese auf, muss bei der Interpretation der Kurven ab einem $p/p_0=0,4$ beachtet werden, dass Stickstoff in Kapillarporen mit Durchmessern, die zu diesem relativen Druck gehören, physikalisch instabil wird und aus den Poren entweicht. Das Verhalten des Stickstoffs wird nicht mehr allein durch die Vorgänge bei der Desorption bestimmt, sondern durch die physikalische Instabilität ab diesem relativen Druck.

4.1.2.3 Modellunabhängiger Vergleich des Sorptionsverhaltens verschiedener Substrate

Eine weitere Methode der Auswertung besteht im Vergleich der Porenvolumina und Stickstoffaffinitäten. Das Sorptionsverhalten verschiedener Materialien bei gleichen Porengrößen kann verglichen werden, indem das sorbierte Volumen der Sorbate bei gleichen p/p_0 gegeneinander aufgetragen wird /191/. Diese Art der Auswertung wird im weiteren Verlauf in Anlehnung an GREGG und SING statt „comparative plot“ „vergleichende Auftragung“ genannt.

Bei gleichem Sorptionsverhalten müsste sich eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben. Je weiter die sich ergebenden Kurven von der Winkelhalbierenden entfernt sind, desto mehr unterscheidet sich das Sorptionsverhalten der Adsorbentien. Abweichungen nach oben können bedeuten, dass für die Probe auf der Ordinate bei gleichem Partialdruck mehr N_2 adsor-

biert wird, also es entweder bei gleichem Partialdruck eine höhere Affinität zum N₂ oder mehr Poren mit der entsprechenden Porenweite gibt.

4.1.2.4 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Eine herkömmliche Auswertemethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, Specific Surface Area, SSA, ist die Auswertung nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER, die sog. BET-Methode. Grundannahme der BET-Methode ist, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen den sorbierten Molekülen klein und in der gleichen Größenordnung wie die Bindungsenergie an die Oberfläche ist, so dass sich mehrere Schichten bilden [187][192].

Für die MultischichtSORPTION kann dann die BET-Gleichung (Gleichung 29) formuliert werden:

$$1/(W(P_0/P)-1) = 1/(W_m \cdot C) + (C-1)/(W_m \cdot C) \cdot (P/P_0) \quad (29)$$

mit

W	Masse des sorbierten Gases
P_0	Sättigungsdampfdruck
p	Druck im System
W_m	Masse des sorbierten Gases in einer Monolage bzw. Monolagenkapazität
C	BET-Konstante

Die Oberfläche wird mit der Multipoint-Methode bestimmt, bei der (p/p_0) gegen $1/(W((P_0/P)-1))$ aufgetragen wird.

4.1.2.5 Non-Local-Density-Functional-Theory-Methoden zur Auswertung der Isothermen

Die Auswertung der Messpunkte für die Porenweiteverteilung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Klassisch wird die BARRETT-JOYNER-HALENDA- (BJH-) Methode angewandt [193], die aber hier nicht zur Auswertung der Stickstoffsorptionsmessungen eingesetzt wird, da damit keine Oberflächeneigenschaften des Sorbents berücksichtigt werden können. Die Quantachrome-Software bietet weitere Möglichkeiten für die Auswertung der Messdaten zur Berechnung der Porengrößenverteilung. So können mit der Computersoftware AUTOSORB 1.54 die Messdaten auf molekularer Ebene unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie für verschiedene Porenoberflächen, Porengeometrien und sorbierte Gase ausgewertet werden.

Die Betrachtung der Sorption von Gasen auf molekularer Ebene steht im Gegensatz zu den klassischen Methoden, wie z. B. die schon erwähnte BJH-Methode, die auf der Kelvin-Gleichung beruhen. Die Kelvin-Gleichung liefert für große Poren exakte Werte, aber für Poren in einem Größenbereich, bei dem die molekularen Wechselwirkungen des Adsorbats eine Rolle spielen, nimmt die Genauigkeit stark ab bis hin zu physikalisch unsinnigen Ergebnissen für Mikroporen. So findet unterhalb einer bestimmten Porenweite, im Bereich der Mikroporen, keine Kapillarkondensation mehr statt, sondern die Poren werden kontinuierlich bei steigendem Druck gefüllt. Für Meso- (zw. 20 Å und 200 Å) und Mikroporen (< 20 Å) gibt es somit unterschiedliche Adsorptions- und Porenfüllmechanismen. Daraus resultieren Einschränkungen bei

der Auswertung von Isothermen, insbesondere bei Materialien, die Meso- und Mikroporen enthalten /194/. Um Phasen-Gleichgewichte und die Struktur der adsorbierten Phase in Abhängigkeit von der Porenweite zu untersuchen, können Methoden, die das Verhalten von eingeschlossenen Fluiden und an Grenzflächen auf molekularer Ebene, wie die DFT, herangezogen werden /195/.

Erste Versuche zur Berechnung wurden mit lokalen DFT-Methoden gemacht /196//197/, aber inzwischen werden speziell entwickelte sog. non-local- (NL-) DFT-Näherungen eingesetzt, mit denen auch die kurzreichenden Korrelationen beschrieben werden können. Für die Berechnungen werden Schlitzporen und zylinderförmige Poren betrachtet. Die kurzreichenden Korrelationen entstehen durch Inhomogenitäten des Fluids an Oberflächen, die nicht durch die Berechnungen des (homogenen) Bulkmaterials erfasst werden (/195/ und auch Kapitel 3.4.2). Für eine Beschreibung der lokalen Unterschiede werden neben der Anziehung NLDFT-Terme für die intermolekulare Abstoßung einbezogen /198/.

Für die Anwendung werden nun Modell-Isothermen für jeweils eine bestimmte Porenweite, für verschiedene Modelloberflächen und Adsorbate berechnet /199/. Diese Berechnungen bilden die Datenbasis der Anwendungen. Ein Set von Isothermen für einen Porenweitebereich für ein bestimmtes Material und Adsorbat wird *Kernel* genannt /200//201/.

Experimentell bestimmte Isothermen poröser Materialien werden als Summe einzelner Isothermen bei bestimmten Porenweiten betrachtet. Mathematisch kann dies durch ein Integral ausgedrückt werden, das das Produkt aus der sorbierten Gasmenge in den Poren bei jeweils einer bestimmten Porenweite und der Porenweiteverteilung über den gesamten Porenbereich enthält (Gleichung 30) /202/.

$$N(P) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} f(w) \rho(P, w) dw \quad (30)$$

mit

$N(P)$	sorbierte Molzahl an Stickstoff
w_{\min}, w_{\max}	kleinste und größte Porenweite
P	Druck
$f(w)$	Verteilung des Porenvolumens als Funktion der Porenweite
$\rho(P, w)$	molare Dichte des Stickstoffes beim Druck P in einer Pore der Weite w

Zur Lösung von Gleichung 30, bei der es sich um ein sogenanntes „ill-posed“ (unterbestimmten) Problem handelt, wird ein Verfahren, das an das „Kleinste-Quadrate-Ausgleichs-“ (engl.: Non-Negative-Least-Square, NNLS) Verfahren angelehnt ist, eingesetzt /203/. Dabei handelt es sich um einen mathematischen Optimierungsalgorithmus zum Angleich von Messdaten an eine Funktion. In diesem Fall wird eine Minimierung durchgeführt, um eine möglichst geringe Abweichung der modellierten von der gemessenen Isotherme zu erzielen. Daraus resultiert ein Parameter, der im Folgenden FE_{QNNLS} genannt wird. Dieser Parameter zeigt an, wie gut die gemessenen Daten und die berechneten Werte zusammenpassen. Je kleiner

der FE_{QNNLS} ist, desto genauer gibt die berechnete Isotherme die experimentell bestimmten Werte des Desorptionsastes wieder.

Die unterschiedlichen Auswertemöglichkeiten lassen die Berücksichtigung verschiedener Oberflächen zu /202//204//205/. Da hier zum einen unbehandelte mineralische Materialien, aber auch mit ATES behandelte Proben untersucht werden, kommen die Kernels für Silica- und Carbon-Oberflächen zum Einsatz. Die bisherige Modellvorstellung geht davon aus, dass die Reaktion der ATES auf den ursprünglich mineralischen Porenoberflächen einen Film bildet, bei dem die Alkylreste in Richtung des Porenraums ausgerichtet sind und somit den anorganischen Charakter der Porenoberflächen (mineralische SiO_2 -Oberfläche) in einen organischen Charakter (Carbon-Oberfläche) überführt.

Verwendet werden Kernels zur Berechnung der Stickstoff-Adsorption in zylinderförmigen Poren mit Silica- und Carbon-Oberflächen aus den Desorptionsästen der experimentell bestimmten Isothermen. Im weiteren Verlauf werden für eine leichtere Lesbarkeit folgende Bezeichnungen für die Auswertung mit den beiden eingesetzten Kernels eingeführt:

- N_2 -Sorptions in zylindrischen Poren mit Silica-Oberflächen bei 77K: „ $N_2@Silica$ -Auswertung“
- N_2 -Sorptions in zylindrischen Poren mit Carbon-Oberflächen bei 77K: „ $N_2@Carbon$ -Auswertung“

Der FE_{QNNLS} wird in dieser Arbeit eingesetzt, um Informationen über die Eigenschaften der Porenoberflächen zu erhalten. Ist der FE_{QNNLS} der „ $N_2@Silica$ -Auswertung“ kleiner, kann die experimentell bestimmte Isotherme besser durch die Isothermen des Silica-Kernels wiedergegeben werden, das Sorptionsverhalten ähnelt stärker dem in Zeolithen und damit mineralischen Oberflächen. Entsprechendes gilt für den FE_{QNNLS} der „ $N_2@Carbon$ -Auswertung“.

4.1.2.6 Bestimmung der Wasserdampfsorption

Eine weitere Möglichkeit der Untersuchung des Verhaltens der Porenoberflächen bietet die Messung der sorbierten Volumina von Wasser. Dabei ist insbesondere bei der Untersuchung von Zementstein und CSH-Gel das Verhalten des Wassers von Interesse, da hier durchaus auch Reaktionen stattfinden können. Zur Auswertung der Wassersorptionsisothermen werden ebenfalls die sorbierten H_2O -Volumina bei den jeweils gleichen p/p_0 (relative Feuchte, r. F.) gegeneinander aufgetragen, um das Verhalten gegenüber Wassermolekülen bei gleichen Porenweiten miteinander zu vergleichen.

Zur Bestimmung der Porenweiteverteilung aus den Wassersorptionsisothermen steht die BJH-Methode zur Verfügung /193/. Grundlage ist die Annahme, dass während der Desorption das Gleichgewicht zwischen der sorbierten Phase und der Gasphase durch die gleiche Art von physikalischer Sorption an einer Porenoberfläche wie auf einer ebenen Oberfläche und durch die Kapillarkondensation bestimmt werden. Dabei wird durch die Verwendung der klassischen Kelvin-Gleichung eine Beziehung zwischen dem Volumen an Kapillarkondensat und relativen Druck definiert. Die Bedingung der Kapillarkondensation schränkt den Anwendungsbereich auf

die Mesoporen ein, so dass sowohl für kleinere als auch größere Poren andere Methoden ausgewählt werden müssen (vgl. auch Kapitel 4.1.2.5).

4.1.2.7 Durchführung der Gassorptionsmessungen

Für die Untersuchung der Stickstoffsorption wird das Gerät Autosorb 1 MP von Quantachrome verwendet. Eine genau eingewogene Probenmenge wird in die Probengefäße, bestehend aus einem Probenbehälter mit aufsetzbarer Kapillare gefüllt und bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz ausgeheizt. Bei ansteigendem und abnehmendem Druck des Gases wird die sorbierte und desorbierte Gasmenge bestimmt und die Isotherme aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei 77 K mit Stickstoff.

Für die Untersuchung der Wasserdampfsorption wird das Gerät Hydrosorb 1000 von Quantachrome verwendet. Auch hier wird eine genau eingewogene Probenmenge in die Probengefäße gefüllt und bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz ausgeheizt. Daran anschließend wird die aufgenommene und wieder abgegebene Gasmenge zur Erstellung der Isothermen bestimmt. Die Messungen erfolgen bei 298 K mit Wasserdampf.

4.1.3 Untersuchung der Polykondensation der Alkyltriethoxysilane

4.1.3.1 Untersuchung der Polykondensationsprodukte mit MALDI-TOF/MS

Für die Untersuchung von großen Molekülen, die nicht zersetzt werden sollen, wird die sog. MALDI-TOF/MS-Technik (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time of Flight - Mass Spectrometry) eingesetzt. Im Gegensatz zur herkömmlichen Massenspektrometrie, bei der durch die Ionisation Moleküle in kleinere Fragmente zerlegt werden, erlaubt MALDI die Analyse großer organischer Moleküle und Polymere als unzerlegte Spezies. In dieser Arbeit werden ATEs-Mischungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen während der Reaktion und zur Bestimmung der Endprodukte untersucht.

Die Probe wird zum Schutz der Moleküle in einer Matrix co-kristallisiert und der Matrix/Proben-Kristall wird mit einem speziellen Laser verdampft. Dabei soll das Probemolekül erhalten bleiben und erhält seine positive Ladung durch Anlagerung eines Na^+ -Ions. Die genauen Vorgänge beim Verdampfungs- und Ladungsübertragungsmechanismus sind noch nicht aufgeklärt. Bei der TOF/MS wird das Masse/Ladungs-Verhältnis über die Flugzeit bestimmt. Die Ionen werden zusammen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und durchlaufen keinen Filter vor der Detektion, wodurch schnelle Messungen möglich sind. Bei gleicher Ladung erreichen die leichteren Ionen den Detektor schneller und aus der Flugzeit und der Beschleunigung können die Massen der detektierten Na^+ -Probemolekül-Addukte bestimmt werden [206][207].

Ein „7400 Proteomics Analyzer“ MALDI-TOF Massenspektrometer von APPLIED BIOSY-STEMS/SCIEX wird für die Analyse der oligomeren und polymeren Verbindungen eingesetzt. Ionisiert wird mit einem Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 355 nm. Üblicherweise werden gleichzeitig 100 Spektren einer Probe aufgenommen und akkumuliert. Als Matrix

dient u. a. 2,5-Dihydrobenzoesäure, Dithranol und trans-3-Indolacrylsäure, Natriumiodid wird als Kationen erzeugende Substanz zugesetzt, kalibriert wird mit Angiotensin.

4.1.3.2 Kalorimetrie

Der Begriff Kalorimetrie umfasst alle experimentellen Methoden, mit denen die Wärmeentwicklung eines Systems gemessen wird.

Als Folge von Reaktionen oder Zustandsänderungen setzen Systeme Wärme frei oder verbrauchen Wärme. Dabei wird zwischen Probenbereich und Umgebung unterschieden. Der Wärmefluss verläuft dabei immer in Richtung der niedrigeren Temperatur, bis die Temperaturdifferenz ausgeglichen ist. Der Probenbereich enthält nicht nur die Probe sondern auch das Gefäß und evt. Rührer, die Umgebung ist der direkt angrenzende Bereich. Diese Unterscheidungen sind wichtig bei den verschiedenen Arten der Kalorimetrie: isotherm oder adiabatisch. Bei isothermen Messungen wird die Temperatur von Probe und Umgebung gleich und konstant gehalten, bei adiabatischen Messungen wird der Wärmeaustausch zwischen Probe und Umgebung soweit wie möglich minimiert. Basis für alle ist die kalorimetrische Grundgleichung (Gleichung 31):

$$dQ=C*dT \quad (31)$$

mit

Q	Wärmeenergie
C	spezifische Wärmekapazität
T	Temperatur

Prinzipiell wird zur Bestimmung der Wärmeenergie die Temperaturänderung des Systems im Verlauf der Reaktion gemessen. Ist die Wärmekapazität bekannt, kann die Wärmeenergie direkt berechnet werden. Die Wärmekapazität des Systems setzt sich zusammen aus den Wärmekapazitäten aller Bestandteile (Probe, Gefäß, evt. Rührer, Lösungsmittel).

Bei chemischen Reaktionen wird Wärme frei oder verbraucht, so dass aus dem Verlauf der Wärmeentwicklung über die Zeit, Aussagen zum Verlauf der Reaktion des Systems gemacht, im günstigsten Fall Reaktionsabschnitte voneinander unterschieden werden können. Dies ist möglich, wenn verschiedene Reaktionsabschnitte aufeinander folgen, d.h. nur in kleinen Bereichen parallel verlaufen und sich durch die umgesetzte Wärme voneinander unterscheiden.

Zum Einsatz kam ein isothermes Wärmeflusskalorimeter TAM AIR der Firma Thermometrics AB. Mit diesem Gerät kann der Wärmefluss einer Reaktion bei konstanter Temperatur bestimmt werden. Grundlage der Messmethode ist eine temperaturabhängige Kontaktspannung zweier Metalle mit unterschiedlicher Elektronegativität (Seebeck-Effekt). Im Kalorimeter entsteht durch die Wärmeentwicklung der Probe im Vergleich zur konstant temperierten Referenz eine Temperaturdifferenz, die über die Spannung gemessen und in die Wärmefreisetzung umgerechnet werden kann. Die Wärmefreisetzung wird aus der gemessenen Leistung ermittelt und von der mW-Ausgabe in Joule umgerechnet /208/-/210/.

In die Probebehälter werden die Reaktionsmischungen mit ca. 5 g für die Festphasen und 10-15 ml für die Silane angesetzt, gründlich auf einem Mischer für ca. 30 s gemischt und nach ca. 80-110 s in das Gerät gesetzt und die Messung gestartet.

4.2 Software-Pakete

4.2.1 Technische Aspekte

Für die Modellierung wurden zwei verschiedene Software-Pakete verwendet, zum einen Spartan06TM von Wavefunction Inc., für Windows /211/ und zum anderen ADF von SCM für Linux /212/. Beide verfügen über ein graphical user interface-, GUI-Modul, was eine direkte Eingabe von Molekülen erlaubt.

4.2.2 Spartan06TM

Im Umfang des Paketes sind zwei Kraftfeld-, vier semi-empirische, Hartree-Fock-, sechs DFT- und zwei störungstheoretische Methoden enthalten. Bei den quantenchemischen-Methoden kann zwischen verschiedenen Basissätzen ausgewählt werden. Überwiegend handelt es sich um GTO-, aber es stehen auch STO-basierte Basissätze zur Verfügung. Modelliert werden können Energien, Gleichgewichts- und Übergangszustandsgeometrien, Konformerverteilungen, Energieprofile und Ähnlichkeitsanalysen. Es ist möglich, verschiedenen Spektren (UV/VIS, IR und NMR) für die modellierten Verbindungen zu berechnen, sich molekulare oder Orbital-Oberflächen anzeigen zu lassen. Das GUI ist übersichtlich und einfach zu bedienen. Es besteht die Möglichkeit, berechnete Daten gezielt in einer Tabelle zusammenzustellen. Ursprünglich wurde die Software für die Modellierung organischer Moleküle entwickelt und ist sehr gut an die Anwendung in diesem Bereich angepasst.

Im Bereich der Kraftfeld- und semi-empirischen Methoden können große Systeme (bis zu 1000 Atome) und mittlere Systeme für (bis zu 100 Atome) berechnet werden. Es ist möglich, mehrere Moleküle zu modellieren. Die modellierten Moleküle werden als Einzelmoleküle in der Gasphase bei 0 K betrachtet. Im Software-Paket besteht keine Möglichkeit, eine Lösungsumgebung vorzugeben, auch sind keine periodischen Randbedingungen implementiert, durch die die Modellierung eines Feststoffes möglich wird.

Für die Modellierungen wurden die Moleküle über das GUI eingegeben und semi-empirisch mit PM3 Geometrie-optimiert. Betrachtete Ergebnisse waren meist die Energie in a. u. und Geometrieparameter, wie Bindungslängen und -winkel, die entweder dem Outputfile entnommen oder über das GUI bestimmt wurden.

4.2.3 ADF

Im Software-Paket sind die Hartree-Fock-Methode und verschiedene DFT-Methoden enthalten. Bei den DFT-Methoden kann zwischen LDA-, GGA- und Hybrid-Funktionalen gewählt wer-

den. Eine Besonderheit von ADF ist die Vielzahl an STO-basierten Basissätzen. So kann hier zwischen fünf verschiedenen STO-basierten Basissätzen gewählt werden, wobei aber nur ein GTO-basierter Basissatz zur Verfügung steht. Die Basissätze stehen für die Haupt- und Nebengruppenelemente zur Verfügung. Modelliert werden können Energien, Energieprofile, Gleichgewichts und Übergangszustandsgeometrien. Es ist möglich, verschiedenen Spektren (UV/VIS, IR und NMR) für die modellierten Verbindungen zu berechnen, sich molekulare oder Orbital-Oberflächen anzeigen zu lassen. Das Outputfile ist sehr umfangreich und liefert u. a. unterschiedlich berechnete Partialladungen.

Es können mittelgroße Moleküle (bis zu 100 Atome) berechnet werden. Im Software-Paket besteht die Möglichkeit, eine Lösungsmittelumgebung, wie z. B. Wasser oder Aceton vorzugeben. Da auch periodische Randbedingungen implementiert sind, können auch kristalline Feststoffe modelliert werden. In dieser Version können Elemente und Salze der Stöchiometrie eins zu eins in vier verschiedenen Gittern modelliert werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Ausgangsmaterialien

5.1.1 Mineralische Substrate

Zement besteht aus verschiedenen Komponenten. So entsteht durch die Hydratation z. B. CSH-Gel, Portlandit und die Porenlösung. Die komplexe Zusammensetzung der Hydratationsprodukte erschwert die Zuordnung der Ursachen für ein bestimmtes Verhalten.

Durch den Einsatz von Modellsubstraten neben herkömmlichem Portland-Zement wurde versucht, eine solche Zuordnung zu erreichen. Als herkömmlicher Portland-Zement diente ein handelsüblicher CEM I, 42,5 R der Firma Heidelberger Cement. Der Hauptbestandteil von herkömmlichem Portland-Zement ist Tricalciumsilikat, C_3S , das im Rahmen dieser Arbeit selbst gebrannt wurde. Außerdem wurden ein Tobermorit-ähnliches, teilkristallines Substrat, bei dem es sich um ein technisches Produkt aus einem hydrothermalen Prozess handelt (Circosil der Firma Cirkel) und kristallines SiO_2 in Form von Quarzsand eingesetzt. Das Tobermorit-ähnliche, teilkristallines Substrat wird im Folgenden zur leichteren Lesbarkeit als „Tobermorit“ bezeichnet. Der hydratisierte CEM I steht in den Versuchen für Zementstein, die hydratisierte C_3S -Klinkerphase für das CSH-Gel.

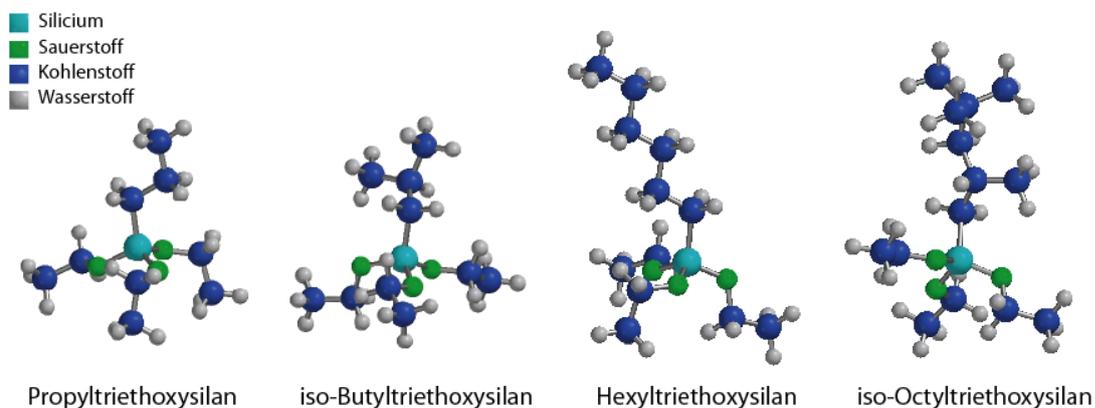
Zur Herstellung des Tricalciumsilikats wurden $CaCO_3$ und SiO_2 der Firma Merck fein gemahlen, homogenisiert, im stöchiometrischen Verhältnis 3 zu 1 bei 150 bar zu Tabletten verpresst und zunächst bei $1520^\circ C$ in einem Ofen der Firma Linn (VMK 1600) in einem Platintiegel für zwei Stunden entsäuert. Die Tabletten wurden dann noch drei Mal erneut gemahlen, homogenisiert, zu Tabletten gepresst und bei $1520^\circ C$ jeweils 12 h gebrannt /213/. Zur Prüfung der Vollständigkeit der Feststoffreaktion zum C_3S wurde hochauflösende Röntgendiffraktometrie eingesetzt und auf Restgehalte an CaO untersucht.

5.1.2 Alkyltriethoxysilane

Zum Einsatz kamen Propyl-, iso-Butyl- und Hexyltriethoxysilan von der Firma ABCR und iso-Octyltriethoxysilan von der Firma Wacker. Im Weiteren werden die Alkyltriethoxysilane (ATES) verkürzt als PTES für Propyltriethoxysilan, iBTES für iso-Butyltriethoxysilan, HTES für Hexyltriethoxysilan und iOTES für iOctyltriethoxysilan bezeichnet. Die Silane unterscheiden sich in Form und Größe des Alkylrestes. Eine tabellarische Übersicht über die verwendeten Silane ist in Tabelle 6, die Molekülstrukturen sind in Abbildung 36 zusammengestellt.

Tabelle 6: Beschreibung der verwendeten Alkyltriethoxysilane

Alkyltriethoxy- silan, ATES	Formel	Beschreibung Kette	Molmasse [g/mol]	Reinheit [%]	Dichte [g/ml]
Propyltriethoxy- silan, PTES	$\text{SiO}_3\text{C}_9\text{H}_{22}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{SiC}_3\text{H}_7$	unverzweigte Kette aus 3 C	206,4	95	0,88
iso Butyltriethoxy- silan, iBTES	$\text{SiO}_3\text{C}_{10}\text{H}_{24}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{SiC}_4\text{H}_9$	verzweigte Kette aus 4 C	222,5	97	0,88
Hexyltriethoxy- silan, HTES	$\text{SiO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{28}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{SiC}_6\text{H}_{13}$	unverzweigte Kette aus 6 C	248,4	95	0,86
iso Octyltriethoxy- silan, iOTES	$\text{SiO}_3\text{C}_{14}\text{H}_{32}$ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{SiC}_8\text{H}_{17}$	verzweigte Kette aus 8 C	276,6	50-100	0,85

**Abbildung 36:** Molekülstrukturen der eingesetzten Silane

5.1.3 Probenvorbereitung

5.1.3.1 Herstellung von Zementstein, CSH-Gel und Calciumhydroxid-Lösung

Der Portland-Zement und die selbstgebrannte C_3S -Klinkerphase wurden für die Hydratation zur Herstellung des Zementsteins und CSH-Gels mit einem w/z-Wert von 0,46 bzw. 0,48 umgesetzt, in 40 mm x 40 mm x 160 mm große Formen gegossen und 30 d unter Wasser gelagert. Für die Bestimmung der Trocknungsmethode und die Hg-Druck-Untersuchungen in Kapitel 5.2.1.2 wurden Prismen mit einem w/z von 0,4 verwendet. Die Vollständigkeit der Hydratation wurde durch hochauflösende Röntgendiffraktometrie geprüft. Vom Zementstein wurden fünf Prismen hergestellt, vom CSH-Gel eins. Alle Prismen wurden nach dem Ausschalen luftdicht in Folie verschweißt. Für die Versuche wurden entsprechende Stücke mit Hammer und Meißel abgetrennt oder Scheiben vom Prisma gesägt.

Zur Simulation des basischen Milieus in der Porenlösung wurde eine gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung angesetzt, filtriert und in einer verschlossenen PE-Flasche aufbewahrt. Das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulver stammte von der Firma Merck, beim Wasser handelte es sich um vollentsalztes (VE)-Wasser.

5.1.3.2 ATES-Behandlung der Substrate

Für die Hydrophobierung wurden die hydratisierten, mineralischen Bindemittel mit den entsprechenden Alkyltriethoxysilanen bis zur Sättigung beträufelt. Der Tobermorit und der Quarzsand wurden mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und den entsprechenden ATES gerührt.

Überschüssiges, nicht an das mineralische Substrat gebundene Silan wurde durch Waschen mit Hexan oder Cyclohexan entfernt. Insbesondere bei den nicht pulverförmigen Substraten zeigte das Cyclohexan ein günstigeres Verhalten beim Waschen, da es weniger stark verdampft. Bei Abweichungen vom geschilderten Verfahren, wird darauf hingewiesen.

5.2 Charakterisierung der Porenstruktur

5.2.1 Untersuchung der Porenverteilung mit Hg-Druck- porosimetrie

5.2.1.1 Probenvorbereitung zur Untersuchung der Trocknungsmethoden

Von einem Prisma der Größe 40 mm x 40 mm x 100 mm aus Zementstein, hergestellt mit einem w/z von 0,4, wurden ca. 2 mm dicke Scheiben gesägt. Jeweils drei Scheiben wurden einem von drei Trocknungsprozessen unterworfen. Beim ersten Prozess (Prozess A) wurden die Scheiben in einem Exsiccator mittels einer Membranpumpe auf 3-4 mbar evakuiert und anschließend noch 24 h über einem Trocknungsmittel (Blaugel) im Exsiccator belassen. Beim zweiten Trocknungsprozess (Prozess B) wurden die Scheiben in einen Kolben mit Schliff gelegt, der mittels der Membranpumpe für 4 h auf 3-4 mbar evakuiert wurde. Die dritte Methode bestand in einer Ofentrocknung bei 50°C über 24 h (Prozess C). Für die Messung wurden je 5 mm vom Rand abgebrochen und verworfen um Randeffekte zu vermeiden.

5.2.1.2 Ergebnisse für die verschiedenen Trocknungsmethoden

In Tabelle 7 sind die mittels Hg-Druck- porosimetrie-Untersuchungen bestimmten Werte für die Gesamtporosität, ausgedrückt in Vol.-%, für die verschiedenen Trocknungsmethoden aufgeführt. Die Ergebnisse der Messungen von jeweils drei Proben sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Die verschiedenen Trocknungsmethoden führen zu sehr unterschiedlichen Werten für die Gesamtporositäten. Dabei lässt sich feststellen, dass die 24-stündige Trocknung bei 50°C zum höchsten, die Evakuierung auf 3-4 mbar und 24 h Exsiccator-trocknung zum zweithöchsten und die 4 h auf 3-4 mbar Vakuum-trocknung zum niedrigsten Mittelwert für die Gesamtporosität führt. Für Methode A differieren die Einzelmessungen um 1 %, für Methode B um 2,5 % und um 6,7 % für Methode C. Bei Methode C liegen zwei der Ergebnisse eng beieinander und das dritte weicht stark ab. In Abbildung 37 sind die Porenradienverteilungen in relativen Volumina in % gegen den logarithmisch aufgetragenen Porenradius in μm dargestellt.

Der Verlauf der Porenradienverteilung zeigt für jeweils eine Trocknungsmethode einen ähnlichen Verlauf. Die Peaks liegen jeweils im gleichen Bereich, unterscheiden sich aber in der Höhe. Bei Methode B ist ein Anstieg der Kurve erst ab einem Wert von ca. 0,01 μm in Richtung kleinerer Porenradien festzustellen. Der Messbereich endet bei 0,0035 μm , wo aber der

Anstieg der Kurve noch nicht endet und deshalb nichts über den weiteren Kurvenverlauf ausgesagt werden kann. Das Maximum bei Methode C liegt bei ca. 0,022 μm , bei Methode A bei ca. 0,009 μm . Methode A ist schonender als Methode C und entfernt dennoch mehr Wasser als Methode B. Dabei liefert Methode A reproduzierbare Ergebnisse und wird im weiteren als Trocknungsmethode gewählt.

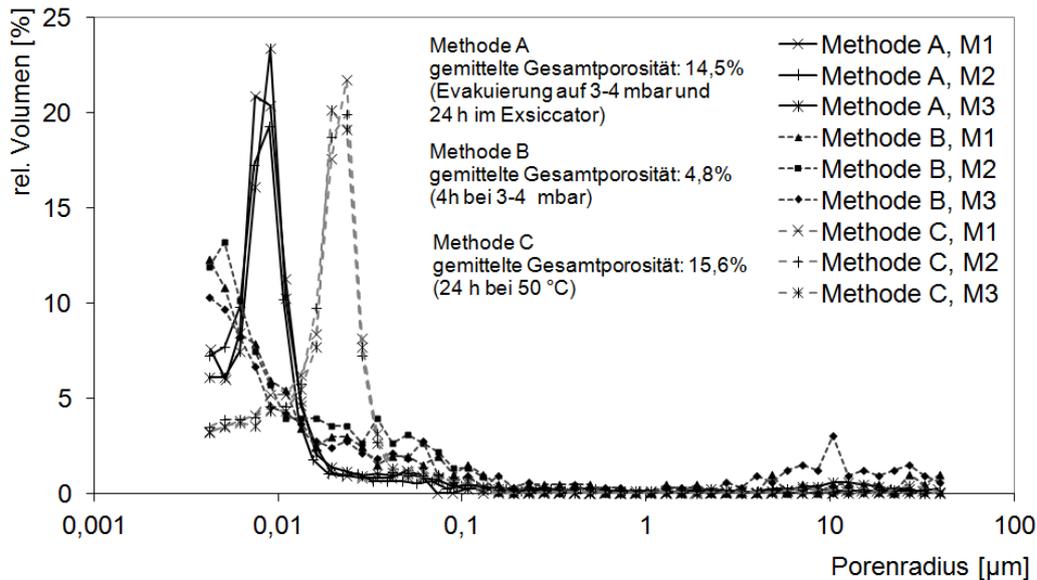


Abbildung 37: Porenradienverteilung und Gesamtporosität von Zementstein-Proben aus verschiedenen Trocknungsverfahren

Tabelle 7: Vergleich der Werte für die Gesamtporositäten für die verschiedenen Trocknungsverfahren mit je drei Einzelmessungen an drei Proben und Durchschnittswert in Vol.-%

Methode	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Mittelwert
A: 3-4 mbar, 24 h Exsiccator	14,3 %	14,1 %	15,1 %	14,5 %
B: 3-4 mbar für 4 h	3,7 %	4,6 %	6,2 %	4,8 %
C: 50 °C für 24 h	11,2 %	17,7 %	17,9 %	15,6 %

5.2.1.3 Ergebnisse für unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein und CSH-Gel

Untersucht wurden unbehandelte und mit ATES-behandelte Zementstein-Proben ($w/z = 0,46$) und CSH-Gel-Proben. Bei den folgenden Hg-Druck-Untersuchungen wurde jeweils eine Probe der Messung unterzogen. In Tabelle 8 sind die mittels Hg-Druck-Porosimetrie-Untersuchungen bestimmten Werte für die Gesamtporosität für die unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein- und CSH-Gel-Proben zusammengefasst. Die Werte für die Gesamtporosität liegen nahe beieinander. Die Porosität für den unbehandelten Zementstein ist am höchsten, niedriger ist die des unbehandelten CSH-Gels. Die Porositäten der behandelten Proben sind etwas geringer und liegen mit Werten zwischen 16,6 und 17,5% dicht beieinander. In den fol-

genden Abbildungen 38 und 39 sind die Porenradienverteilungen der Zementstein- und CSH-Gel-Proben im unbehandelten und behandelten Zustand dargestellt.

In Abbildung 38 sind die Porenradienverteilungen der unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein-Proben dargestellt. Die unbehandelte Zementstein-Probe zeigt den höchsten Peak bei ca. 0,05 μm , die mit PTES-, HTES- und iOTES-behandelten Zementstein-Proben zeigen das Maximum im gleichen Bereich. Die Porenradienverteilung der iOTES-behandelten Zementstein-Probe ist der der unbehandelten Zementstein-Probe am ähnlichsten. Bei der PTES-behandelten Zementstein-Probe ist das Maximum zu kleineren Porenradien hin verschoben, niedriger und breiter. Außerdem erscheint bei dieser Probe ein Doppelpeak mit Spitzen bei ca. 0,1 und 0,04 μm . Bei der HTES-behandelten Zementstein-Probe hat der Hauptpeak eine Schulter bei ca. 0,1 μm , die bei der iOTES-behandelten Zementstein-Probe nicht erscheint. Die PTES- und HTES-behandelten Zementstein-Proben weisen ein größeres Porenvolumen im Porenradiusbereich unter 0,01 μm als der iOTES-behandelte Zementstein auf.

In Abbildung 39 sind die Porenradienverteilungen für die unbehandelte und die ATES-behandelten CSH-Gel-Proben dargestellt. Die unbehandelte CSH-Gel-Probe hat den Hauptpeak bei 0,02 μm , einen zweiten mit einer vorgelagerten Schulter bei 0,85 μm und einen dritten, breiten und flachen bei 0,1 μm . Der Peak bei 0,02 μm ist bei der mit PTES behandelten CSH-Gel-Probe nur noch schwach zu sehen, taucht bei der mit HTES-behandelten nur noch als Schulter und bei der iOTES-behandelten CSH-Gel-Probe gar nicht mehr auf. Dafür steigen die Kurven bei allen ATES-behandelten CSH-Gel-Proben im Gegensatz zu der unbehandelten im Bereich unter 0,01 μm an. Der flache breite Peak bei 0,1 μm ist bei allen ATES-behandelten-Proben dem der unbehandelten CSH-Gel-Probe sehr ähnlich. Bei 0,85 μm zeigen alle ATES-behandelten CSH-Gel-Proben einen höheren Peak als die unbehandelte, dafür fehlt die Schulter.

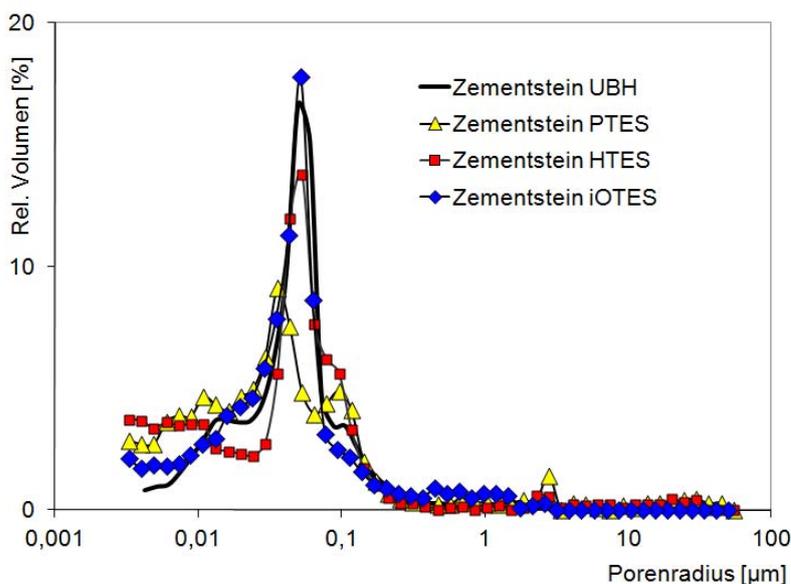


Abbildung 38: Porenradienverteilung mit Hg-Druck-Pososimetrie an unbehandeltem und ATES-behandeltem Zementstein gemessen

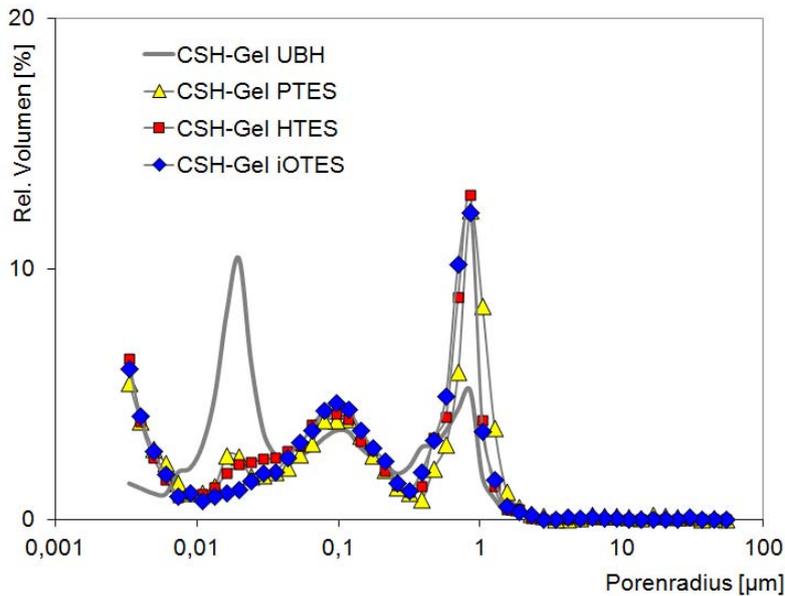


Abbildung 39: Porenradienverteilung mit Hg-Druck-Pososimetrie an unbehandeltem und ATES-behandeltem CSH-Gel gemessen

Tabelle 8: Werte für die Gesamtporosität in Vol.-% der unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein- und CSH-Gel-Proben aus Hg-Druck-Pososimetrie-Untersuchungen

	UBH	PTES	HTES	iOTES
Zementstein	21,3 %	17,0 %	16,6 %	16,6 %
CSH-Gel	19,0 %	14,4 %	13,0 %	16,8 %

5.2.2 Gassorptions-Messungen mit N₂

5.2.2.1 Probenvorbereitung

Vom Zementstein und CSH-Gel (w/z 0,46 und 0,48 aus Kapitel 5.1.3.1) werden ca. 5 mm x 5 mm x 5 mm große Würfel gesägt und jeweils mit ATES behandelt (Kapitel 5.1.3.2). Vom pulverförmig vorliegenden Tobermorit werden je 5 g mit 2 ml gesättigter Ca(OH)₂-Lösung und 5 ml ATES geschüttelt. Nach 21 Tagen wurden die Proben drei mal mit Cyclohexan gewaschen und 5-10 min in einem Schliffkolben auf 4 mbar zur Entfernung des Cyclohexans evakuiert.

Die ATES-behandelten Zementstein-, CSH-Gel- und Tobermorit-Proben wurden in einem Exsiccator mit Trockenmittel auf 4 mbar evakuiert und weitere 24 h getrocknet (Methode A). Nach Einbau der Probe als Teil des messtechnischen Verfahrens wird zur Vorbereitung der N₂-Sorptions-Messungen am Messgerät bei 40°C notwendigerweise bis zur Gewichtskonstanz evakuiert.

5.2.2.2 Isothermen

Aus den Sorptions-Isothermen lassen sich neben der Berechnung der Oberfläche Aussagen zur Porenweite und -verteilung ableiten. Im Folgenden sind jeweils die Isothermen für

einen Feststoff im unbehandelten und mit PTES, iBTES, HTES und iOTES behandelten Zustand einander gegenübergestellt. Ausnahme bildet der Zementstein, von dem keine Resultate für die HTES-behandelte Probe vorlagen. Bestimmt wurde das sorbierte N_2 -Volumen in cm^3/g , das gegen die relativen Drücke p/p_0 aufgetragen wird. Es wurden Ad- und Desorptionsmessungen durchgeführt, beim Punkt $p/p_0=1$ handelt es sich um den Sättigungswert der Adsorption.

In Abbildung 40 a) sind die Isothermen der unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein-Proben dargestellt. Es sind große Unterschiede bei der Lage der Isothermen und bei der Form der Hysteresen zu sehen. Die Isothermen des unbehandelten und des mit iOTES-behandelten Zementsteins liegen bei geringeren sorbierten N_2 -Volumina als die Isothermen der beiden anderen Zementstein-Proben. Die Hystereseschleife des unbehandelten und des mit PTES behandelten Zementsteins haben eine ähnliche Form mit einem relativ steil abfallenden Desorptionsast, jedoch ist die Isotherme für den mit PTES behandelten Zementstein nach oben verschoben. Die Ad- und Desorptionsäste der Isothermen liegen für diese drei Proben nicht sehr weit auseinander, im Gegensatz zu der Isotherme der mit iBTES behandelten Zementstein-Probe, bei der die Äste weiter voneinander entfernt sind. Für die mit iBTES und iOTES behandelten Zementstein-Proben verläuft der Desorptionsast relativ flach und trifft erst bei einem relativen Druck $p/p_0 = 0,4$ wieder auf den Adsorptionsast. Die Sättigungswerte der Adsorption für die PTES- und iBTES-behandelten Zementstein-Proben liegen sehr dicht beieinander, die Adsorptionsäste verlaufen mit ähnlicher Steigung.

In Abbildung 40 b) sind die Isothermen der unbehandelten und ATES-behandelten CSH-Gel-Proben dargestellt. In diesem Fall sind Unterschiede v. a. bei der Lage der Isothermen zu sehen. Die Isothermen des ATES-behandelten CSH-Gels sind ausgehend von der mit iOTES über die mit HTES, iBTES zur mit PTES behandelte CSH-Gel-Probe nach oben verschoben. Diese vier Isothermen zeigen annähernd die gleiche Form der Hysterese mit einem sehr flachen Desorptionsast, der bei einem relativen Druck von ca. $p/p_0 = 0,4$ schließt. Die Isotherme der unbehandelten CSH-Gel-Probe unterscheidet sich durch einen steileren Ad- und Desorptionsast.

In Abbildung 40 c) sind die Isothermen der unbehandelten und ATES-behandelten Tobermorit-Proben, die mit $Ca(OH)_2$ -Lösung vermischt wurden, dargestellt. Die Isotherme des mit PTES behandelten Tobermorits unterscheidet sich sowohl in Lage als auch Form am stärksten von denen der anderen vier. Sie ist nach oben verschoben und der Desorptionsast verläuft bis zu einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,85$ relativ flach im Vergleich zu den anderen, die sofort nach dem Sättigungswert der Adsorption steil abfallen. Die Adsorptionsäste dieser anderen vier Proben verlaufen bis zu einem relativen Druck p/p_0 von ca. 0,9 sehr flach, der Adsorptionsast der mit PTES behandelten Probe hat über den ganzen Bereich eine stärkere Steigung. Bei allen Isothermen treffen Ad- und Desorptionsast deutlich vor einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,4$ wieder zusammen. Die Isothermen der mit iOTES und mit HTES behandelten Tobermorit-Proben zeigen beinahe den gleichen Verlauf. Der Adsorptionsast, der mit HTES behandel-

ten Tobermorit-Probe liegt bis zu einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,95$ über den anderen, sorbiert aber bei dem Sättigungswert der Adsorption weniger N_2 , die unbehandelte Probe sorbiert mehr.

Die Isothermen und die Form der Hysterese der untersuchten Proben lassen sich keinem der in Kapitel 4.1.2.1 vorgestellten Typen und somit keiner der dort beschriebenen reinen Sorptionsarten zuordnen. Alle zeigen eine Hysterese. Die Isothermen der Zementstein- und CSH-Gel-Proben weisen im unbehandelten Zustand eine ähnliche Form auf, ebenso die ATES-behandelten Proben. Deutlich unterscheiden sich die Isothermen der Tobermorit-Proben hiervon. Hier sind sich die des unbehandelten, bzw. iBTES-, HTES- und iOTES-behandelten Tobermorits ähnlich. Deutlich unterscheidet sich davon die Sorptionsisotherme des mit PTES behandelten Tobermorits.

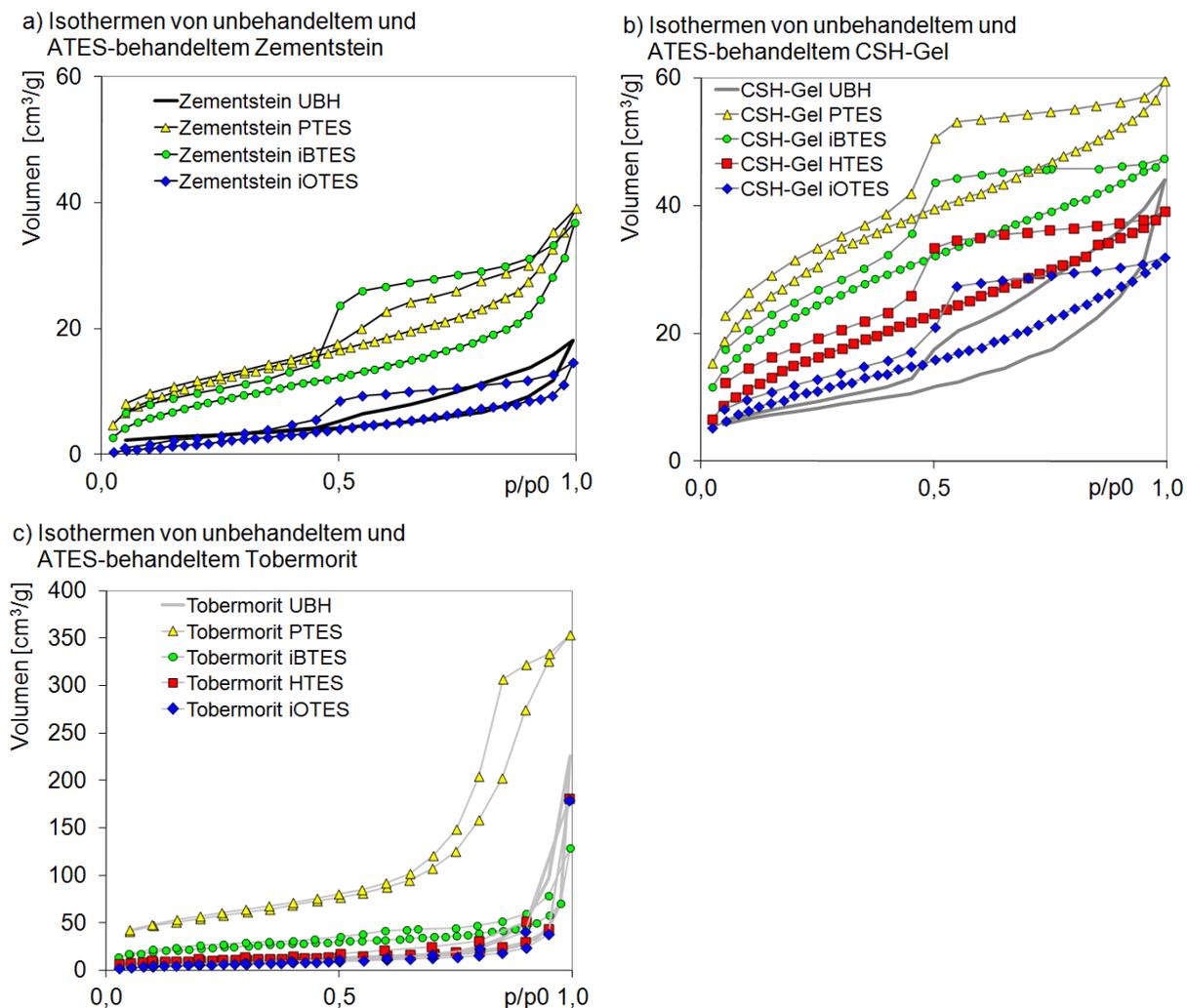


Abbildung 40: N_2 -Sorptions-Isothermen von unbehandeltem, mit PTES, iBTES und iOTES behandeltem a) Zementstein, b) CSH-Gel und c) Tobermorit

5.2.2.3 Spezifische Oberflächen nach der BET-Methode

Die aus den Stickstoffsorptions-Isothermen berechneten spezifischen Oberflächen (SSA_{N_2}) nach der Brunauer-Emmett-Teller- (BET-) Methode des unbehandelten Tobermorits, CSH-Gels und Zementsteins sowie der mit PTES, iBTES, HTES und iOTES behandelten Proben sind in Tabelle 9 zusammengefasst und in Abbildung 41 dargestellt.

Für die unbehandelten Proben steigt die SSA_{N_2} vom Zementstein über das CSH-Gel bis zum Tobermorit. Die gleiche Reihenfolge findet sich auch für die mit PTES behandelten Proben. Bei den mit iBTES behandelten Proben haben die Tobermorit und die CSH-Gel-Probe fast die gleiche SSA_{N_2} . Bei dem mit iOTES behandelten Material ist die SSA_{N_2} der Zementstein-Probe kleiner als die der CSH-Gel-Probe. Die SSA_{N_2} des mit HTES behandelten Tobermorits ist kleiner als die der mit HTES behandelten CSH-Gel-Probe, für den mit iOTES behandelten Tobermorit liegt der Wert für die SSA_{N_2} zwischen den Werten für die Zementstein und CSH-Gel. Bei dem mit ATES behandelten Tobermorit, CSH-Gel und Zementsteins, d. h. für alle drei Substrate, sinkt die Größe der SSA_{N_2} mit der Länge der Alkylkette.

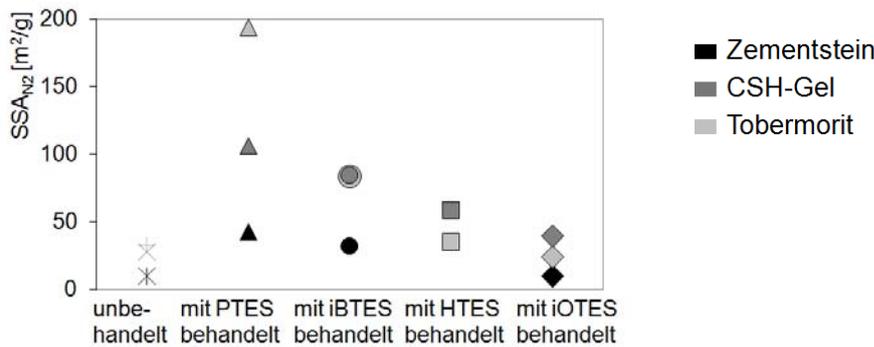


Abbildung 41: Spezifische Oberflächen (SSA_{N_2}) in m^2/g für unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein, CSH-Gel und Tobermorit

Tabelle 9: SSA_{N_2} in m^2/g für die mit verschiedenen ATES behandelten mineralischen Substrate

	Zementstein	CSH-Gel	Tobermorit
unbehandelt	10	28	33
mit PTES behandelt	42	106	194
mit iBTES behandel	32	85	84
mit HTES behandelt	-	59	35
mit iOTES behandelt	10	39	24

5.2.2.4 Der Parameter FE_{QNLS}

Die Desorptionsäste der Stickstoff-Sorptionsisothermen werden mit NLDFT-Methoden ausgewertet. Eingesetzt werden die Kernels für N_2 -Sorptions in zylindrischen Poren mit Silica- bzw. Carbon-Oberfläche bei 77K. Die Auswertung mit der NLDFT-Methode für die Silica-Oberfläche

wird im Folgenden „N₂@Silica-Auswertung“, die mit der für die Carbon-Oberfläche „N₂@Carbon-Auswertung“ genannt. Die aus dem Vergleich mit den gemessenen Daten resultierenden Werte für FE_{QNNLS} sind in Tabelle 10 zusammengefasst und in Abbildung 42 graphisch dargestellt.

Bei den Zementstein-basierten Proben liegen die Werte für FE_{QNNLS} beider Auswertemethoden für die unbehandelte und die mit PTES behandelte Probe nahe beieinander. Für die mit iBTES und iOTES behandelten Proben ist er bei der „N₂@Silica-Auswertung“ deutlich höher als für die „N₂@Carbon-Auswertung“. Der Wert des FE_{QNNLS} steigt tendenziell bei den Auswertemethoden mit der Größe der Alkylreste, jedoch für die „N₂@Silica-Auswertung“ stärker.

Die Werte der FE_{QNNLS} aller CSH-Gel-Proben liegen eng beieinander. Die niedrigsten Werte werden für die mit iOTES behandelten Proben gefunden, gefolgt von dem der mit PTES behandelten Probe, mit iBTES behandelten, der unbehandelten und der mit HTES behandelten Probe. Bei der „N₂@Carbon-Auswertung“ steigt der Wert von FE_{QNNLS} von der unbehandelten Probe mit zunehmender Kettenlänge des ATES bis zum HTES an, zeigt aber bei der iOTES-behandelten Probe den geringsten und gleichen Wert für beide Auswertungen. Bei der „N₂@Silica-Auswertung“ steigt der Wert des FE_{QNNLS} von der mit PTES behandelten Probe bis zur HTES behandelten Probe an. Aber hier ist der Wert des FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertung“ der unbehandelten Probe der zweithöchste in dieser Reihe. Außer für diese Probe liegen die Werte für FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertungen“ unterhalb derer der „N₂@Carbon-Auswertungen“.

Für die Tobermorit-Substrate liegen die Werte von FE_{QNNLS} der „N₂@Carbon-Auswertung“ immer über denen der „N₂@Silica-Auswertung“. Bei der „N₂@Silica-Auswertung“ ergibt sich für die mit iBTES behandelte und PTES behandelte Probe der niedrigste, gefolgt von dem der mit HTES behandelten und der unbehandelten Probe, sowie dem der mit iOTES behandelten Probe. Die „N₂@Carbon-Auswertung“ der unbehandelten Probe weist den höchsten Wert für FE_{QNNLS} aller Auswertungen auf, die mit PTES behandelte Probe den niedrigsten dieser Reihe. Mit steigender Kettenlänge steigt bei dieser Reihe der Wert des FE_{QNNLS} kontinuierlich an und zeigt für die mit iOTES behandelte Probe den zweithöchsten aller Auswertungen.

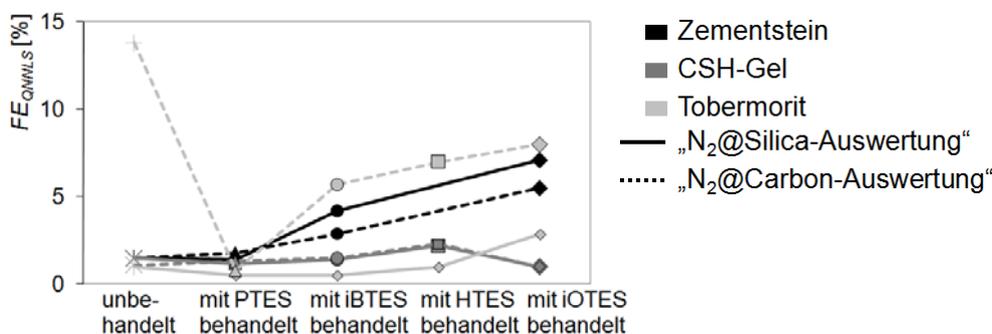


Abbildung 42: Werte von FE_{QNNLS} der beiden Auswertemethoden aufgetragen gegen die unterschiedlichen Behandlungsarten mit und ohne ATES

Tabelle 10: FE_{QNNLS} in % für die unbehandelten und mit verschiedenen ATES behandelten mineralischen Substrate

	Zementstein		CSH-Gel		Tobermorit	
	„N ₂ @Silica“	„N ₂ @Carbon“	„N ₂ @Silica“	„N ₂ @Carbon“	„N ₂ @Silica“	„N ₂ @Carbon“
unbehandelt	1,5	1,5	1,5	1,1	1,0	13,8
mit PTES behandelt	1,4	1,8	1,2	1,3	0,5	0,8
mit iBTES behandelt	4,2	2,9	1,4	1,5	0,5	5,7
mit HTES behandelt	-	-	2,2	2,3	1,0	7,0
mit iOTES behandelt	7,1	5,5	1,0	1,0	2,9	8,0

5.2.2.5 Experimentell bestimmte und berechnete Isothermen-Desorptionsäste

In den Abbildungen 43-45 sind die durch die NLDFT-Methoden mit der „N₂@Silica-“ und der „N₂@Carbon-Auswertung“ berechneten Isothermenäste aus der experimentell bestimmten Desorption für die unbehandelten und ATES-behandelten mineralischen Substrate dargestellt.

In Abbildung 43 sind die experimentell bestimmten und die berechneten Desorptionsäste der unbehandelten und mit PTES, iBTES und iOTES behandelten Zementstein-Proben dargestellt. Für die unbehandelte und die mit PTES behandelte Zementstein-Probe liegen die Äste der experimentell bestimmten und der modellierten Desorption sehr dicht beieinander. Für den iBTES- und iOTES-behandelten Zementstein ist zu sehen, dass die modellierten Desorptionsäste flacher als der gemessene Desorptionsast verlaufen. In beiden Fällen liegt jedoch der Ast aus der „N₂@Carbon-Auswertung“ dichter an dem gemessenen, was sich auch in den kleineren Werten für FE_{QNNLS} widerspiegelt.

In Abbildung 44 sind die experimentell bestimmten und die berechneten Desorptionsäste der unbehandelten und mit PTES, iBTES, HTES und iOTES behandelten CSH-Gel-Proben abgebildet. Hier liegen für alle Proben die gemessenen und die beiden modellierten Isothermen-Desorptionsäste dicht beieinander. Auffällig ist die ähnliche Form der Desorptionsäste der vier behandelten CSH-Gel-Proben. Dazu sind die Desorptionsäste mit wachsendem Alkylrest zu größeren Volumina hin verschoben. Eine andere Form und Steigung ist dagegen bei der unbehandelten CSH-Gel-Probe zu sehen. Abweichungen treten v. a. im Bereich der kleinen relativen Drücke auf.

In Abbildung 45 sind die experimentell bestimmten und die berechneten Desorptionsäste der unbehandelten und mit PTES, iBTES, HTES und iOTES behandelten Tobermorit-Proben zusammengestellt. Für die unbehandelte Tobermorit-Probe liegt der mittels der „N₂@Carbon-Auswertung“ modellierte Desorptionsast der Isotherme ab einem relativen Druck von 0,7 über dem experimentell bestimmten. Bei den mit ATES-behandelten Proben treten Abweichungen der mit der „N₂@Carbon-Auswertung“ modellierten Desorptionsäste erst ab einem p/p_0 von 0,9 auf.

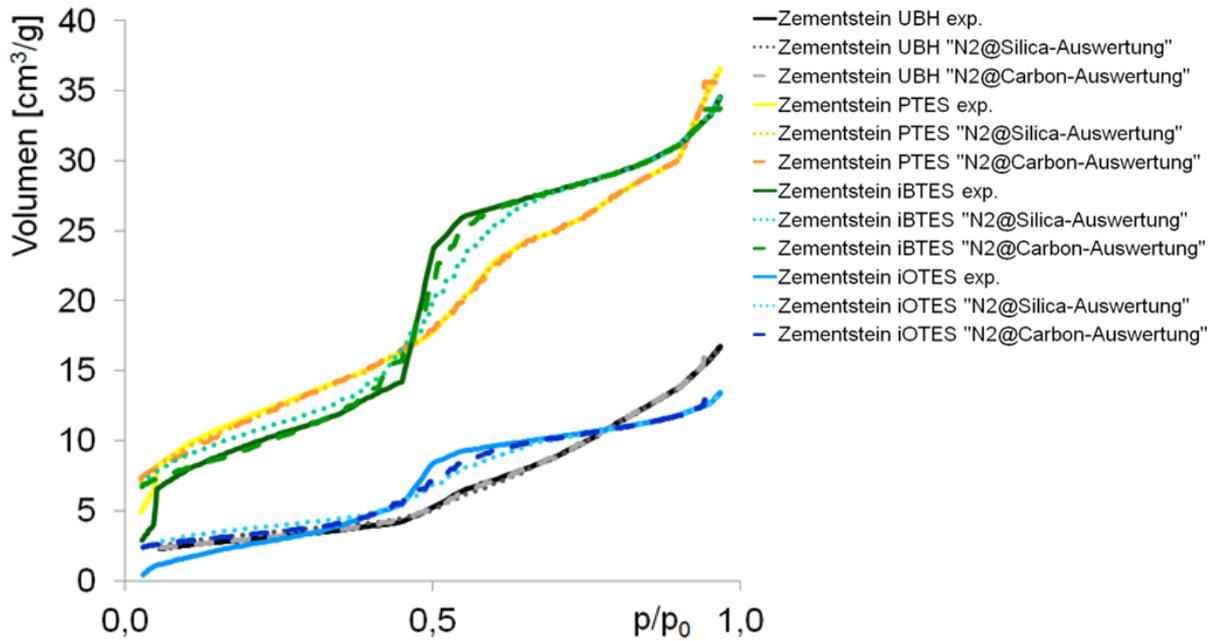


Abbildung 43: Experimentell bestimmter Desorptionsast und mittels der NLDFT-Kernel berechnete Desorptionsäste der unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein-Proben

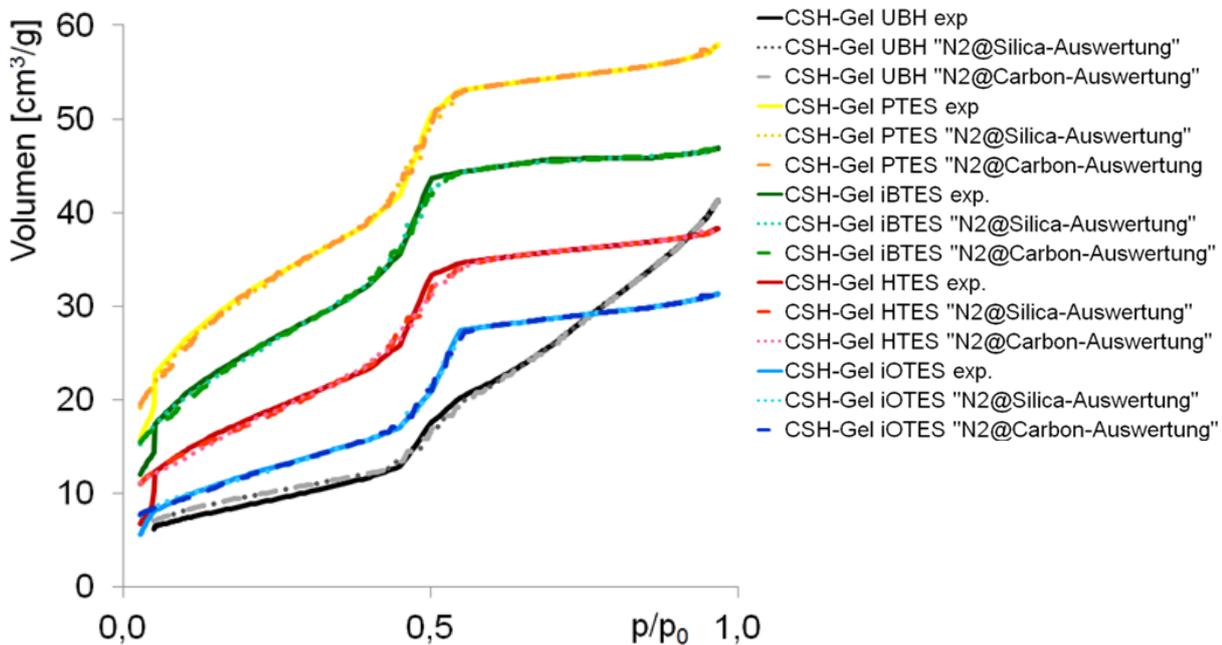


Abbildung 44: Experimentell bestimmter Desorptionsast und mittels der NLDFT-Kernel berechnete Desorptionsäste der unbehandelten und ATES-behandelten CSH-Gel-Proben

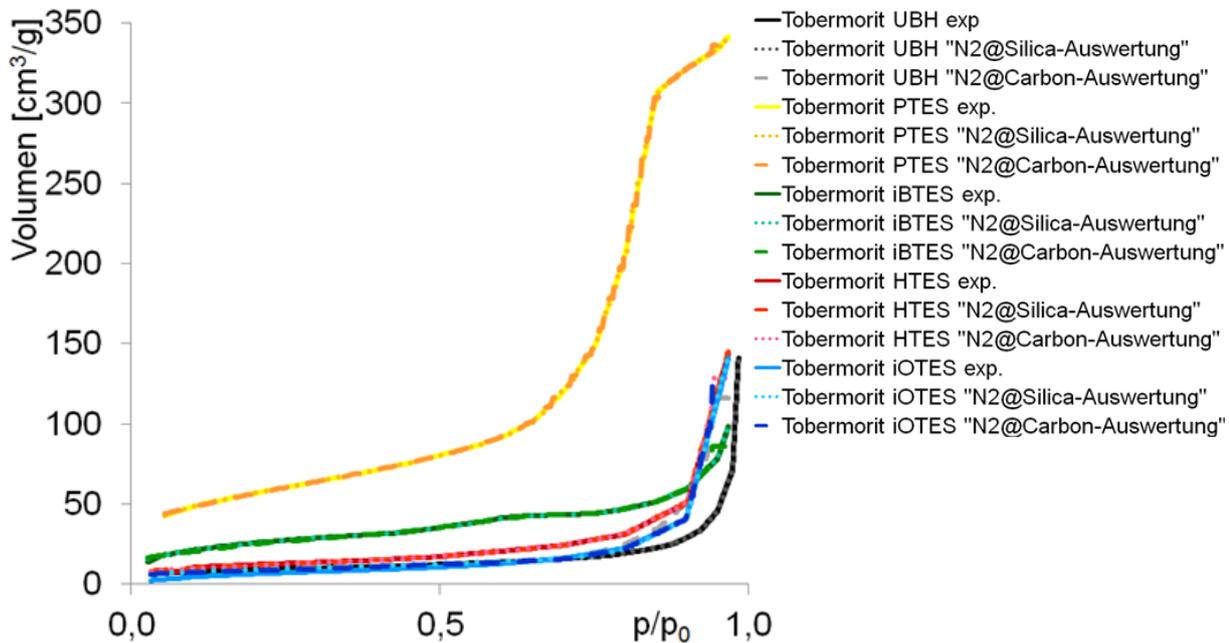


Abbildung 45: Experimentell bestimmter Desorptionsast und mittels der NLDFT-Kernel berechnete Desorptionsäste der unbehandelten und ATES-behandelten Tobermorit-Proben

5.2.2.6 Aus den N_2 -Sorptions-Daten berechnete Porenweiteverteilung

Die Porenweiteverteilungen aus den Stickstoff-Sorptions-Messungen werden aus den mittels NLDFT-Methoden modellierten Desorptionsästen bestimmt. Die Porenweiteverteilungen werden jeweils zum einen für eine angenommene Silica-Oberfläche mit einer „ N_2 @Silica-Auswertung“, zum anderen für eine angenommene Carbon-Oberfläche mit einer „ N_2 @Carbon-Auswertung“ berechnet. Dargestellt sind jeweils die nach der gleichen Methode erhaltenen Resultate für die Porenweiteverteilungen der unbehandelten und ATES-behandelten Proben. Aufgetragen sind die relativen Anteile der Poren in $\text{cm}^3/(\text{\AA})$ zu den jeweiligen Porenweiten.

In Abbildung 46 sind die Porenweiteverteilungen für die unbehandelten und mit PTES, iBTES und iOTES behandelten Zementstein-Proben aus der „ N_2 @Silica-Auswertung“ aufgetragen. Die unbehandelte Zementstein-Probe zeigt ein Maximum bei 73 \AA , gefolgt von einem kleineren Peak bei 47 \AA . Für den mit iBTES und mit iOTES behandelten Zementstein findet sich jeweils nur ein Maximum, das bei 55 \AA liegt. Die mit PTES behandelte Probe zeigt den höchsten Peak bei 59 \AA mit einer Schulter bei 49 \AA und einem weiteren kleineren Peak bei 38 \AA . Den höchsten Peak zeigt die iBTES-, gefolgt von der PTES-, iOTES-behandelten und der unbehandelten Zementstein-Probe.

Bei der Bestimmung der Porenweiteverteilung nach der „ N_2 @Carbon-Auswertung“ (Abbildung 47) zeigt die unbehandelte Zementstein-Probe bei 59 \AA , die mit iBTES behandelte Zementstein-Probe bei 53 \AA und die mit iOTES behandelte Zementstein-Probe bei 34 \AA jeweils einen Peak. Die mit PTES behandelte Zementstein-Probe hat den Hauptpeak bei 59 \AA , der

eine Schulter bei 49 Å aufweist. Weitere Peaks folgen bei 36 Å und 26 Å. Der höchste Peak zeigt sich beim iBTES-behandelten Zementstein, gefolgt vom iOTES-, PTES-behandelten und unbehandelten Zementstein. Alle Kurven steigen bei 400 Å am Ende des Auswertebereichs an.

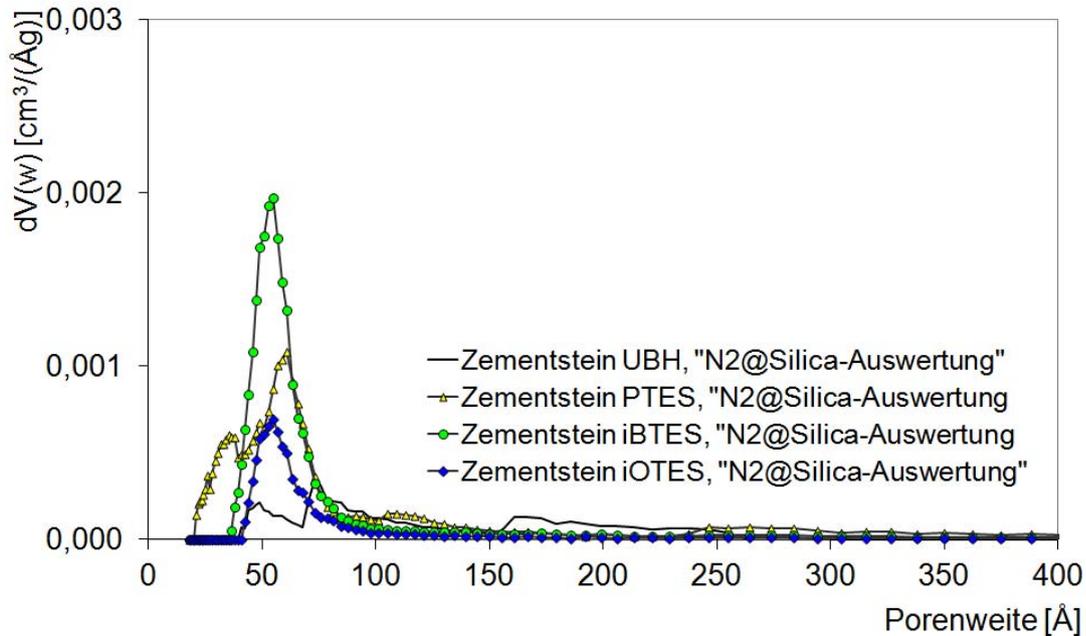


Abbildung 46: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATEs behandelten Zementstein-Proben nach der „N₂@Silica-Auswertung“

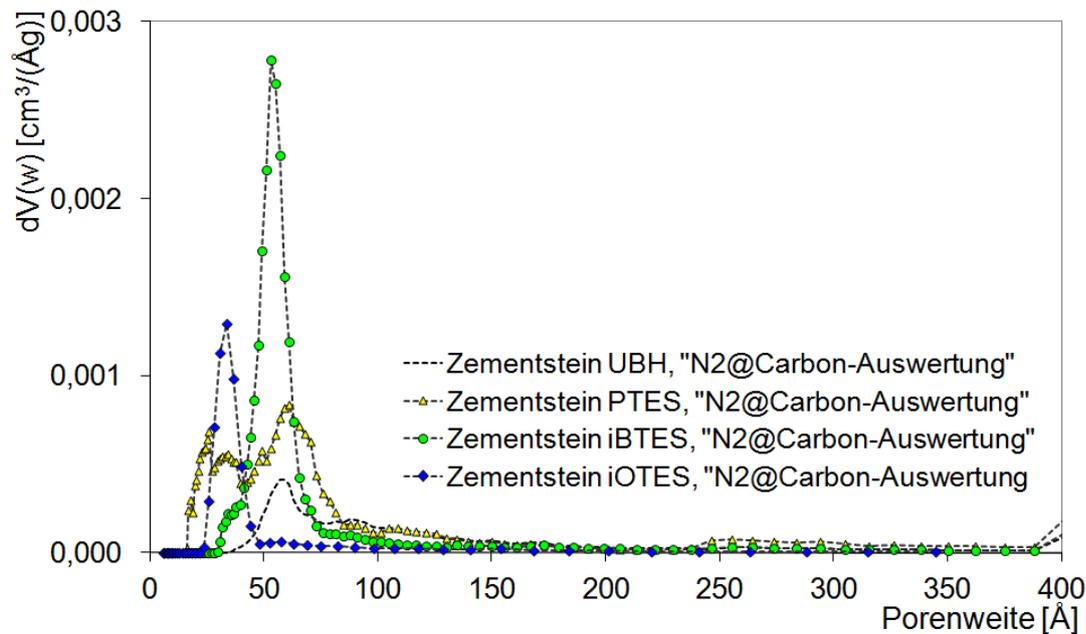


Abbildung 47: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATEs behandelten Zementstein-Proben nach der „N₂@Carbon-Auswertung“

In Abbildung 48 sind die Porenweiteverteilungen der unbehandelten und mit ATEs behandelten CSH-Gel-Proben nach der „N₂@Silica-Auswertung“ zusammengefasst. Beim unbehandelten CSH-Gel erscheint ein Peak bei 55 Å. Das mit PTES behandelte CSH-Gel hat den Hauptpeak bei 53 Å. Daran anschließend ist ein Peak bei 32 Å, gefolgt von einem höheren Doppelpeak bei 26 Å und 22 Å zu sehen. Die Hauptpeaks der iBTES- und HTES-behandelten CSH-Gel-Proben liegen bei 51 Å. Der Verlauf für die iBTES-behandelte CSH-Gel-Probe ist ähnlich dem für die PTES-behandelte CSH-Gel-Probe, aber nur mit einer Spitze statt eines Doppelpeaks. Bei der HTES-behandelten CSH-Gel-Probe ist der Doppelpeak verschwunden und ein Peak erscheint bei 37 Å. Das Maximum der iOTES-behandelten CSH-Gel-Probe liegt bei 57 Å und der anschließende Peak liegt bei geringen Werten, aber zeigt wieder zwei Spitzen bei 35 Å und 32 Å. Die Peaks der Kurven für die iOTES-, PTES- und iBTES-behandelten CSH-Gel-Proben sind annähernd gleich hoch, gefolgt von der Kurve der HTES-behandelten CSH-Gel-Probe und der des unbehandelten Substrates.

Die Porenweiteverteilungen der „N₂@Carbon-Auswertung“ der unbehandelten und ATEs-behandelten CSH-Gel-Proben sind in Abbildung 49 dargestellt. Das Maximum für das PTES, iBTES- und HTES-behandelte CSH-Gel liegt annähernd gleich (50 Å), das für das unbehandelte- und iOTES-behandelte CSH-Gel bei einer um 2 bis 3 Å höheren Porenweite. Der nächste Peak hat bei allen CSH-Gel-Proben seine Lage kaum verändert, der daran anschließende Doppelpeak ist jedoch mit der „N₂@Carbon-Auswertung“ bei allen deutlicher zu sehen. Die Porenweiteverteilung der mit PTES behandelten CSH-Gel-Probe zeigt den höchsten Peak, gefolgt von den ähnlich hohen Peaks der iBTES- und iOTES-, der HTES-behandelten CSH-Gel-Proben und der des unbehandelten CSH-Gels.

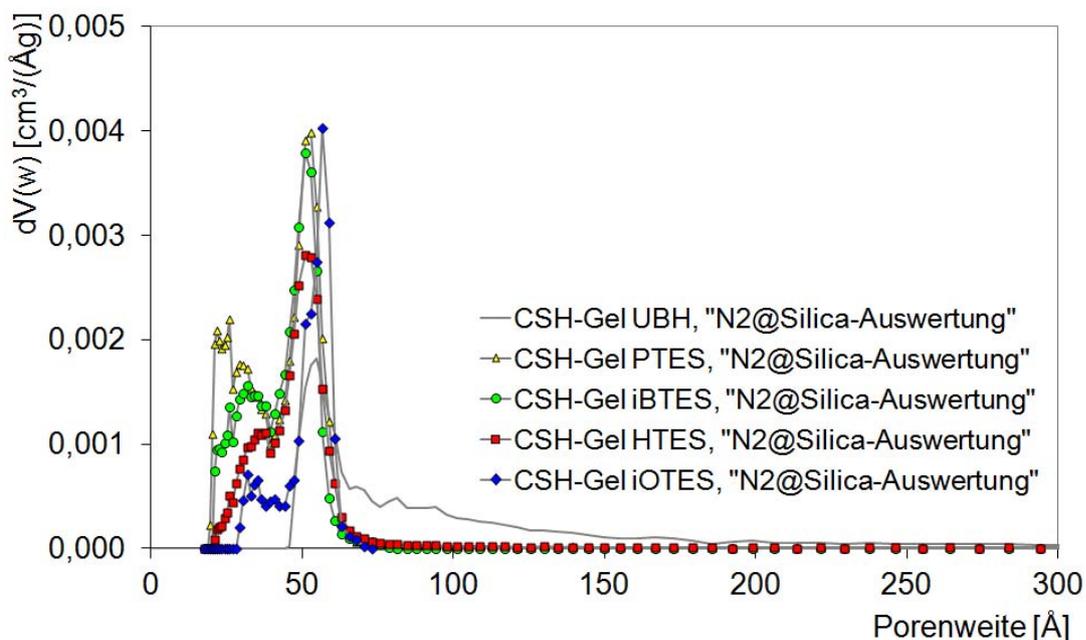


Abbildung 48: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATEs behandelten CSH-Gel-Proben nach der „N₂@Silica-Auswertung“

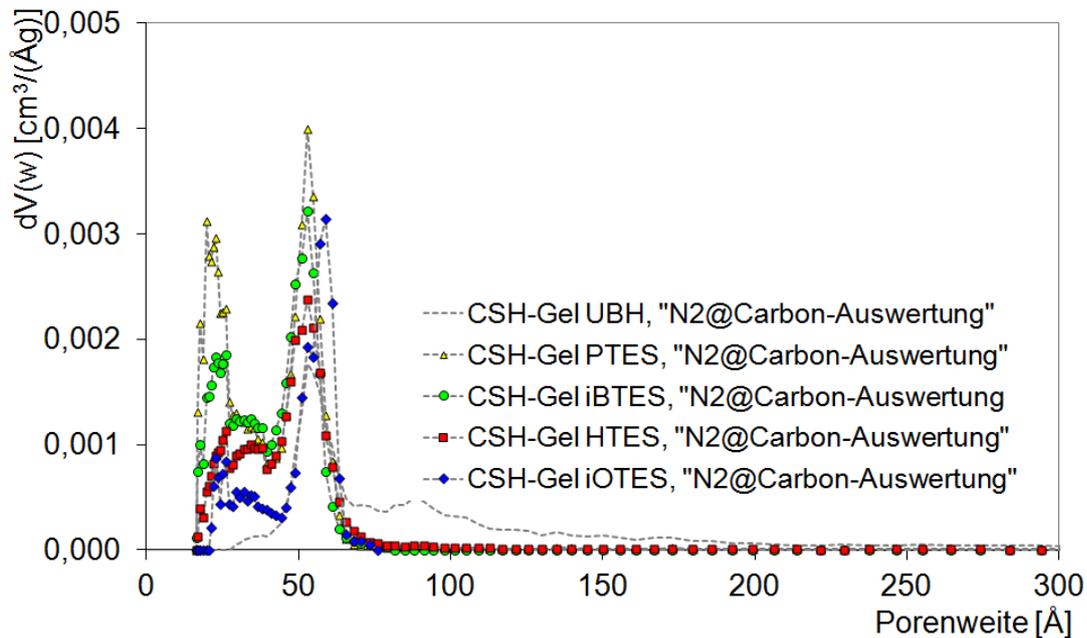


Abbildung 49: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten CSH-Gel-Proben nach der „N₂@Carbon-Auswertung“

In Abbildung 50 sind die Porenweitenverteilungen für die unbehandelten und ATES-behandelten Tobermorit-Proben nach der „N₂@Silica-Auswertung“ zusammengefasst. Für den unbehandelten Tobermorit findet sich ein schwach abfallendes Plateau ab 500 Å, dem mehrere, nur schwach ausgeprägte Peaks bei 294 Å, 206 Å, 145 Å und 94 Å vorgelagert sind. Das Maximum der mit PTES behandelten Tobermorit-Probe befindet sich bei 130 Å mit einem vorgelagerten Peak bei 139 Å und gefolgt von Peaks bei 113 Å, 94 Å, 82 Å und 70 Å. Die iBTES-behandelte Tobermorit-Probe zeigt den höchsten Peak der Porenweiteverteilung bei 26 Å, weitere Peaks finden sich bei 63 Å, 53 Å und 31 Å. Die Kurven für die mit HTES und iOTES behandelten Tobermorit-Proben verlaufen sehr ähnlich, beide haben ein Maximum bei 264 Å, dem ein schwach fallendes Plateau bis 490 Å vorangeht. Ebenso zeigen beide einen Peak bei 131 Å, gefolgt von einer Schulter. Die beiden Kurven unterscheiden sich im Bereich von 90-30 Å, in dem der HTES-behandelte Tobermorit im Gegensatz zum iOTES-behandelten Tobermorit Poren aufweist.

In Abbildung 51 sind die Porenweitenverteilungen für die unbehandelten und ATES-behandelten Tobermorit-Proben nach der „N₂@Carbon-Auswertung“ zusammengefasst. Mit der „N₂@Carbon-Auswertung“ der ATES-behandelten Tobermorit-Proben ergibt sich im Bereich 18-390 Å eine ähnliche Porenweiteverteilung wie bei der „N₂@Silica-Auswertung“. Die Unterschiede zeigen sich v. a. bei der Höhe der Peaks. Alle Kurven der „N₂@Carbon-Auswertung“ weisen einen Anstieg der Kurve zum letzten Punkt der Auswertung bei ca. 400 Å auf.

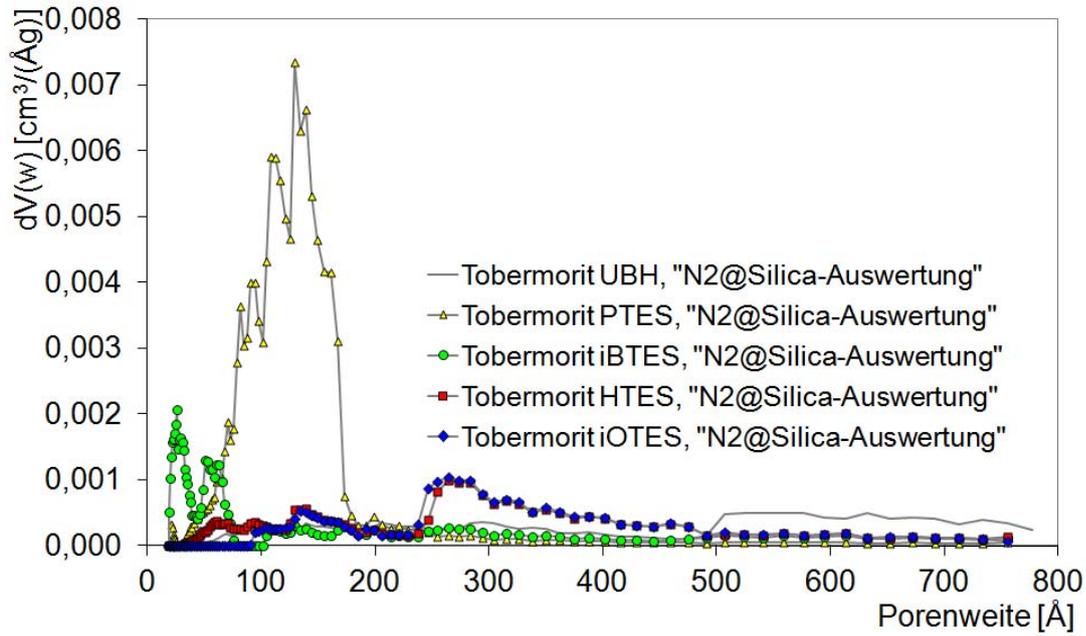


Abbildung 50: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten Tobermorit-Proben nach der „N₂@Silica-Auswertung“

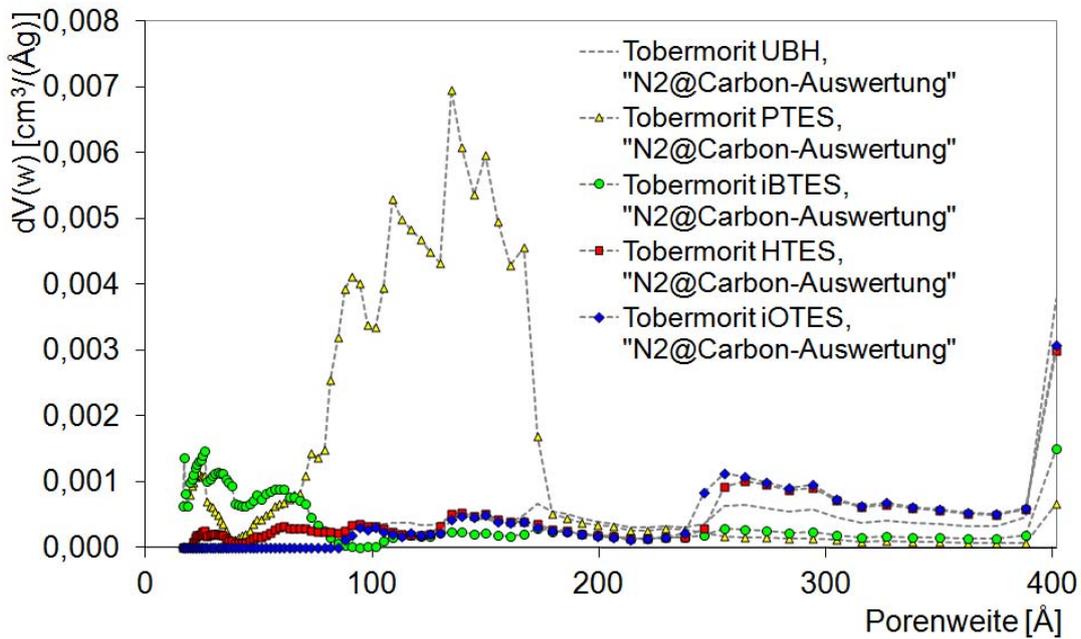


Abbildung 51: Porenweiteverteilung der unbehandelten und mit ATES behandelten Tobermorit-Proben nach der „N₂@Carbon-Auswertung“

5.2.3 Wasserdampfisothermen

5.2.3.1 Probenvorbereitung

Vom Zementstein und CSH-Gel (w/z 0,46 und 0,48 aus Kapitel 5.1.3.1) werden ca. 5 mm x 5 mm x 5 mm große Würfel gesägt und jeweils mit ATES behandelt (Kapitel 5.1.3.2). Vom pulverförmig vorliegenden Tobermorit werden je 5 g mit 2 ml gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und 5 ml ATES geschüttelt. Nach 21 Tagen wurden die Proben drei mal mit Cyclohexan gewaschen und 5-10 min in einem Schliffkolben auf 4 mbar zur Entfernung des Cyclohexans evakuiert.

Die ATES-behandelten Zementstein-, CSH-Gel- und Tobermorit-Proben wurden in einem Exsiccator mit Trockenmittel auf 4 mbar evakuiert und weitere 24 h getrocknet (Methode A). Nach Einbau der Probe als Teil des messtechnischen Verfahrens wird zur Vorbereitung der H_2O -Sorptions-Messungen am Messgerät bei 40°C notwendigerweise bis zur Gewichtskonstanz evakuiert.

5.2.3.2 Isothermen

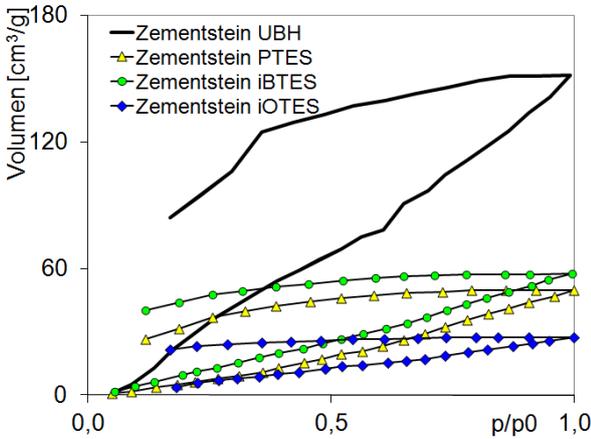
Für die Isothermen wurde das sorbierte H_2O -Volumen in cm^3/g bestimmt, das gegen die relativen Drücke p/p_0 aufgetragen wird. Es wurden Ad- und Desorptionsmessungen durchgeführt, beim Punkt $p/p_0=1$ handelt es sich um den Sättigungswert der Adsorption. Aus den H_2O -Sorptions-Isothermen können spezifische Oberflächen ($\text{SSA}_{\text{H}_2\text{O}}$) nach der BET-Methode und Porenweiteverteilungen nach der BJH-Methode bestimmt werden.

In Abbildung 52 a) sind die H_2O -Sorptions-Isothermen von unbehandeltem und mit ATES behandeltem Zementstein dargestellt.

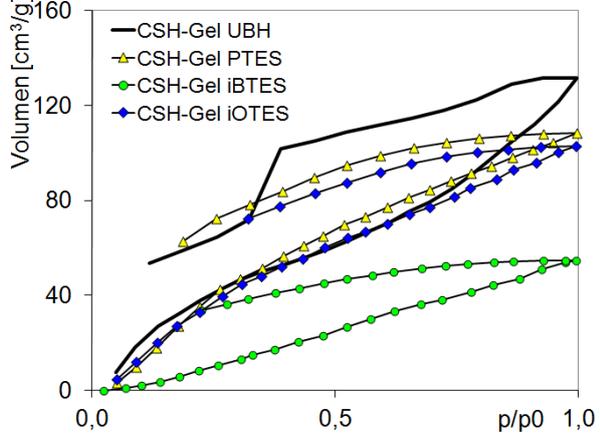
Die Isotherme des unbehandelten Zementsteins unterscheidet sich deutlich von denen des ATES-behandelten Zementsteins. Die des unbehandelten Zementsteins liegt höher und ist weiter geöffnet. Die Isothermen des mit PTES und iBTES behandelten Zementsteins ähneln sich sehr, die des mit iBTES behandelten Zementsteins ist aber zu größeren Volumina hin verschoben. Die Isotherme des mit iOTES behandelten Zementsteins liegt am tiefsten, ist etwas weniger weit geöffnet als die der anderen und der Desorptionsast verläuft annähernd waagrecht.

In Abbildung 52 b) sind die Isothermen der Untersuchung von unbehandeltem und mit ATES behandeltem CSH-Gel dargestellt. Hier unterscheidet sich die Isotherme des unbehandelten durch die Form von denen des behandelten CSH-Gels. Sie ist weiter geöffnet, zeigt einen unregelmäßigeren Verlauf und sowohl der Ad- als auch Desorptionsast sind steiler. Die Formen der Isothermen des PTES-, iBTES- und iOTES-behandelten CSH-Gels ähneln sich. Die mit PTES und iOTES behandelten Proben sorbieren ähnlich große Volumina, die Isotherme der mit iBTES behandelten CSH-Gel-Probe ist zu kleineren Volumina hin verschoben.

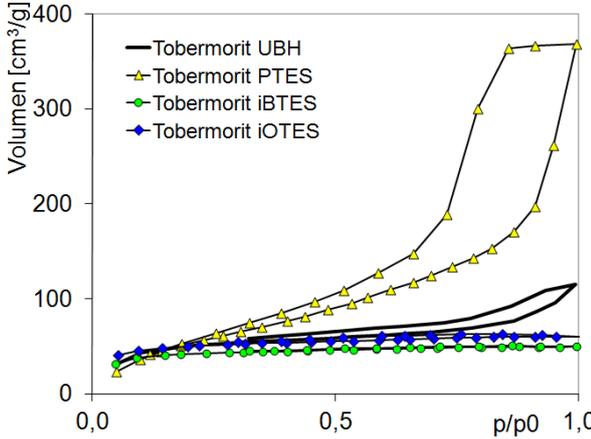
a) Isothermen von unbehandeltem und ATES-behandeltem Zementstein



b) Isothermen von unbehandeltem und ATES-behandeltem CSH-Gel



c) Isothermen von unbehandeltem und ATES-behandeltem Tobermorit



d) Vergrößerte Darstellung von c)

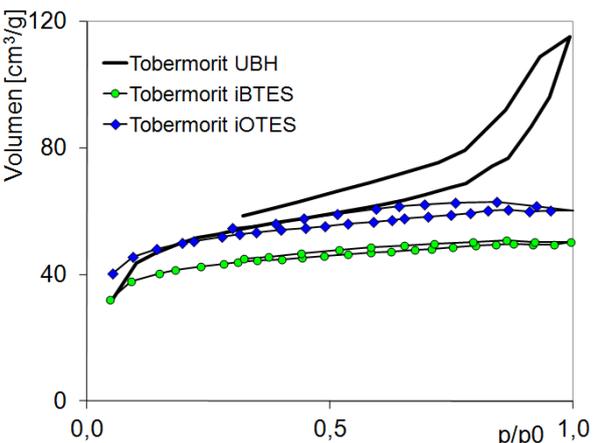


Abbildung 52: Isothermen aus den H₂O-Sorptions-Untersuchungen an unbehandeltem und mit ATES behandeltem a) Zementstein, b) CSH-Gel und c) Tobermorit; in d) ist ein Ausschnitt von c) ohne den PTES-behandelten Tobermorit dargestellt

In Abbildung 52 c) und d) sind die Isothermen der unbehandelten und mit ATES behandelten Tobermorit-Proben zu sehen. Abbildung 52 c) zeigt alle Isothermen, wobei auffällt, dass die Isotherme der mit PTES behandelten Tobermorit-Probe zu hohen H₂O-Volumina hin verschoben ist. Die anderen drei Isothermen werden in Abbildung 52 d) noch einmal vergrößert abgebildet. Die mit iBTES behandelte Tobermorit-Probe zeigt eng beieinander liegende Adsorptions- und Desorptionsäste. Beide Äste verlaufen für relative Drücke $p/p_0 > 0,15$ sehr flach. Auch werden bei dieser Tobermorit-Probe insgesamt die geringsten Volumina sorbiert. Die Isotherme der iOTES-behandelten Tobermorit-Probe hat eine ähnliche Form, liegt aber bei höheren Volumina. Der unbehandelte Tobermorit sorbiert ab einem relativen Druck von $p/p_0 = 0,7$ ein größeres Volumen, so dass der Sättigungswert der Adsorption deutlich höher liegt. Auch ist die Isotherme weiter geöffnet.

5.2.3.3 Spezifische Oberflächen aus Wasserdampfisothermen

In Tabelle 11 sind die aus den Wasserdampf-Sorptions-Messungen berechneten SSA_{H_2O} nach der BET-Methode für die unbehandelten sowie mit ATES behandelten Zementstein-, CSH-Gel- und Tobermorit-Proben zusammengestellt. Bei den unbehandelten und iOTES-behandelten Proben weist jeweils das CSH-Gel die größte SSA_{H_2O} auf, bei den mit PTES und iBTES behandelten jeweils die Tobermorit-Probe. Die kleinste SSA_{H_2O} zeigt bei den drei ATES-behandelten Substraten jeweils der Zementstein. Bei den unbehandelten Substraten ist für Tobermorit der kleinste Wert für die SSA_{H_2O} ermittelt worden.

Tabelle 11: Spezifische Oberflächen SSA_{H_2O} in m^2/g für unbehandelten sowie mit ATES behandelten Zementstein, CSH-Gel und teilkristallinen Tobermorit aus Wasserdampf-Sorptions-Messungen

	Zementstein	CSH-Gel	Tobermorit
UBH	158	183	140
PTES	54	129	163
iBTES	66	100	113
iOTES	24	164	142

5.2.3.4 Porenweitenverteilung

Da für die Untersuchungen mit H_2O keine NLDFT-Methoden zur Verfügung stehen, erfolgt hier eine herkömmliche BJH-Auswertung. Hierbei werden der Ad- und Desorptionsast getrennt ausgewertet.

In Abbildung 53 a) ist die Porenweiteverteilung für die unbehandelte und ATES-behandelten Zementstein-Proben dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass die für die Wassermoleküle zugänglichen Poren, bzw. die gebildete ATES-Oberfläche für die Adsorption durch die Behandlung deutlich kleiner wird. Abbildung 53 b) zeigt die BJH-Auswertung für die unbehandelte und behandelten CSH-Gel-Proben. Auch hier verringert sich das für Wasser zugängliche Porenvolumen, jedoch beim PTES- und iOTES-behandelten CSH-Gel nicht so stark ausgeprägt wie beim Zementstein. Insgesamt ist der dem Wasser zugängliche Porenanteil größer als beim Zementstein. In Abbildung 53 c) sind die Porenweiteverteilungen für den unbehandelten und behandelten teilkristallinen Tobermorit zusammengestellt. Beim unbehandelten, iBTES- und iOTES-behandelten Tobermorit treten erst Poren unter einer Weite von 35 Å bis zum Ende des Messbereichs auf. Ausnahme bildet der mit PTES behandelte Tobermorit, der bei der Auswertung des Desorptionsastes einen sehr großen Peak zeigt. Die Stickstoff-Sorptions-Messungen liefern Hinweise dafür, dass das PTES auf dem Tobermorit eine eigene, ausgeprägte Porenstruktur ausbildet (Abbildung 50 bzw. 51).

5 Experimenteller Teil

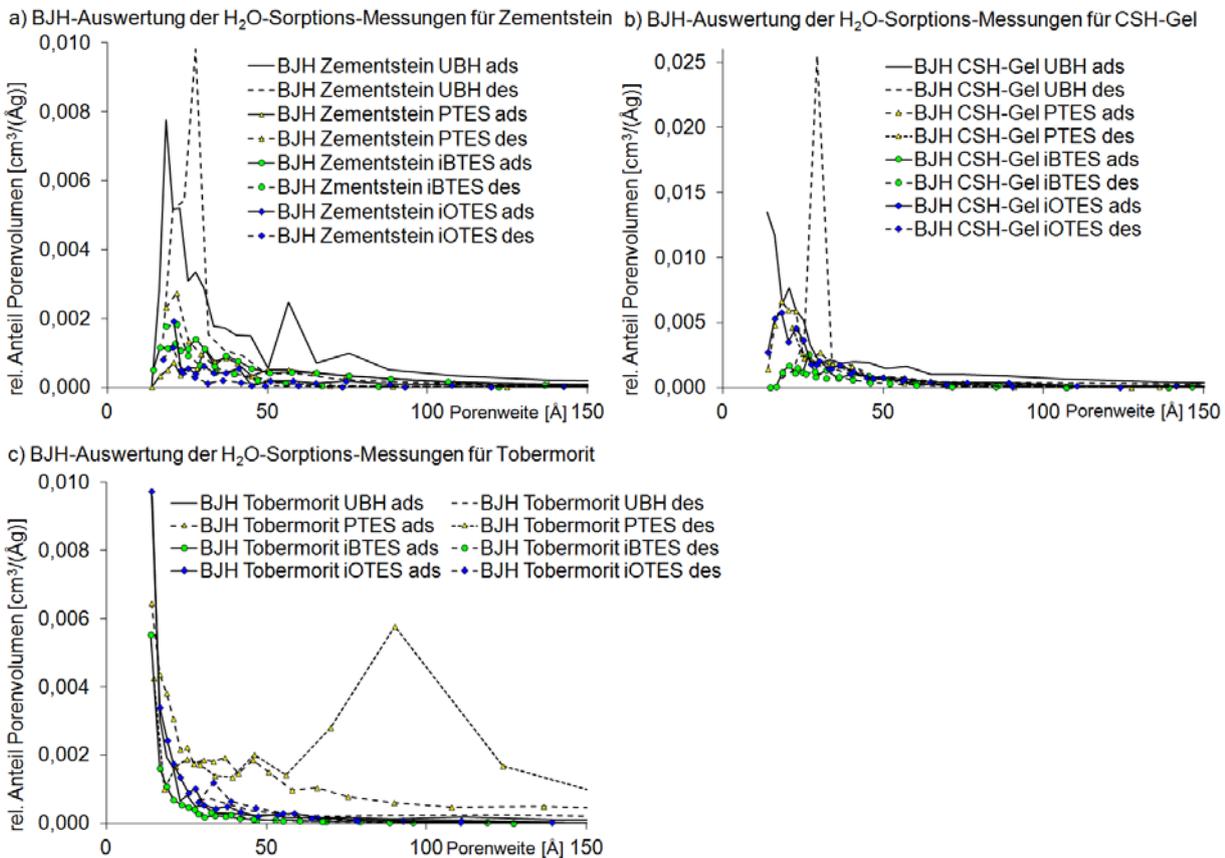


Abbildung 53: Porenweiteverteilung aus der BJH-Auswertung der Wasserdampf-Sorptions-Messungen an unbehandeltem und mit ATES behandeltem a) Zementstein, b) CSH-Gel und c) Tobermorit

5.2.4 Aufnahmeversuch

5.2.4.1 Motivation und Vorgehen

Es wird in diesem Versuch die von Zementstein aufgenommene Menge an PTES, iBTES und iOTES bestimmt.

Dazu werden zunächst von einem quaderförmigen Probekörper 30 1,5 - 2 mm dicke, ca. 40 mm x 40 mm große Scheiben gesägt. Diese Plättchen werden bis zur Gewichtskonstanz bei 50°C im Trockenschrank getrocknet. Dann werden die Plättchen mit Leitungswasser besprüht und nummeriert, die Nummern 11-20 werden mit PTES, 21-30 mit iBTES und 31-40 mit iOTES bis zur Sättigung betropft. Überschüssiges Silan wird mit einem Tuch abgetupft und die Plättchen erneut gewogen.

5.2.4.2 Ergebnisse

Das Trockengewicht der Plättchen, die ATES-Zugabemenge in g sowie in mol sind in Anhang - Tabelle 1 auf S. 241 zusammengestellt, die aufgenommene ATES-Menge gegen das Gewicht der Plättchen ist in Abbildung 54 graphisch dargestellt.

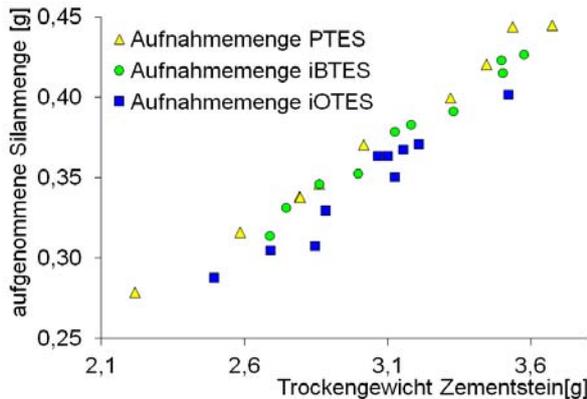


Abbildung 54: Aufgenommene ATES-Menge, aufgetragen gegen das Gewicht der Zementsteinplättchen

5.3 Untersuchung des Reaktionsverhaltens der Alkyltriethoxysilane

5.3.1 Reaktionsprodukte der Alkyltriethoxysilane mit MALDI-TOF/MS

5.3.1.1 Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Oligomerverteilung

Zur Bestimmung der Hauptprodukte der Polykondensation der Silane wurden jeweils 1 ml ATES mit 250 µl Natriumhydroxid-Lösung mit einem pH-Wert von 12,5 und 3ml Tetrahydrofuran, THF vermischt /214/-/216/. Na(OH)-Lösung wurde in diesem Fall als Modellsystem für die alkalischen Reaktionsbedingungen in zementgebundenen Werkstoffen verwendet, da die Calcium-Ionen bei Einsatz einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung die Messung gestört hätten. Die Mischung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Für die Untersuchung wird eine Probe entnommen, die Matrix und die ionisierende Substanz zugegeben, auf einen MALDI-Probenträger gebracht und im TOF/MS gemessen.

Für die zeitabhängig bestimmten Oligomerverteilungen wurden 1 ml ATES mit 133 µl NaOH- bzw. LiOH-Lösung versetzt. NaOH- und LiOH-Lösung dienten auch hier als Modelllösungen für die alkalische Porenlösung, da die Calcium-Ionen bei Einsatz einer $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung die Messung gestört hätten. Die Vergleichsmessungen wurden mit 1 ml EtOH vermischt mit 133 µl NaOH bzw. LiOH durchgeführt. Für die Bestimmung der zeitabhängigen Oligomerverteilung in Anwesenheit von Quarzsand wurden Mischungen aus 1 ml ATES, 133 µl NaOH bzw. LiOH und 333 mg Quarzsand hergestellt.

Das MALDI-TOF/MS ist kein Gerät zur quantitativen Bestimmung, jedoch wird durch jeweils ein bestimmtes Vorgehen bei der Probenvorbereitung und der Durchführung der Messungen unter gleichen Bedingungen zumindest eine semi-quantitative Auswertung möglich.

Die Oligomere werden mit T_n bezeichnet, wobei n angibt, aus wie vielen Monomeren das Oligomer aufgebaut ist. Die Zahl O-Atome, die sich aus dem Gerüstaufbau für die vollständige chemische Formulierung ergeben, werden zur besseren Übersichtlichkeit in der Bezeichnung der Oligomere weggelassen. Mit kG werden die kondensationsfähigen Gruppen -OH und -OEt

bezeichnet. Der gleichzeitige Ablauf der Hydrolyse und Kondensation mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnissen, die von der molekularen Struktur der Silane abhängen, führt dazu, dass durchaus auch nicht vollständig hydrolysierte Silane kondensieren und deshalb die Oligomere Ethoxygruppen enthalten.

5.3.1.2 Bestimmung der Oligomerverteilung der Silane in alkalischer Lösung

Die Verteilung der in reiner alkalischer Lösung entstehenden Oligomere ist für PTES, iBTES und iOTES in Abbildung 55 dargestellt. Zum Teil lassen sich Massen noch nicht vollständig hydrolysierten Oligomeren zuordnen, d. h. es sind nicht alle Ethoxygruppen durch Hydroxygruppen ersetzt, wobei die Ethoxygruppen prinzipiell ebenso wie die Hydroxygruppen kondensieren könnten. Bei der Kondensation einer Ethoxy- mit einer Hydroxygruppe wird ein Ethanolmolekül freigesetzt. Im Allgemeinen wird aber von einer -OH-Gruppen-Kondensation unter Freisetzung eines Wassermoleküls ausgegangen. In Abbildung 55 sind zur Darstellung der Verteilung Oligomere mit gleicher Zahl an ATES-Monomer-Einheiten und beim gleichen Kondensationsfortschritt (gleiche Zahl kondensationsfähige Gruppen) zur besseren Übersichtlichkeit in einem Balken zusammengefasst. Dargestellt sind die relativen Intensitäten aus den Massenspektren als Balken in %. Das bedeutet, dass dem stärksten Peak im Spektrum eine Intensität von 100 % zugeschrieben wird. Für die schwächeren Peaks errechnet sich daraus entsprechend eine geringere relative Intensität in %.

Die Werte der relativen Intensitäten der Produktverteilung bei der Polykondensation des PTES in NaOH-Lösung (Abbildung 55) zeigen als Hauptprodukt ein Oligomer aus sieben PTES-Monomeren, das noch drei unkondensierte Hydroxygruppen besitzt. Die nächsten Kondensationsprodukte mit einem achten PTES-Monomer und je einem weiteren intramolekularen Kondensationsschritt sind mit der zweit- und dritthäufigsten Intensität zu finden. Bei einem Oligomer aus zehn Monomeren ohne weitere kondensationsfähige Gruppen ist der nächsthöhere Balken zu finden, dem die Balken bei T9 mit drei kondensationsfähigen Gruppen, bei T9 mit einer kondensationsfähigen Gruppe und T10 mit zwei kondensationsfähigen Gruppen folgen.

Bei der Kondensation des iBTES in NaOH-Lösung (Abbildung 55) findet sich das Maximum der relativen Intensität bei einem T7 mit drei kondensationsfähigen Gruppen. Am zweithäufigsten lassen sich Oligomere aus neun Monomeren mit einer kondensationsfähigen Gruppe finden, gefolgt von Oligomeren aus zehn bzw. acht Monomeren mit zwei kondensationsfähigen Gruppen. Mit relativen Intensitäten von um die 20 % erscheinen ein T8 mit vier, ein T9 mit drei und ein T10 ohne kondensationsfähige Gruppen.

Die Produktverteilung der Polykondensation von iOTES in NaOH-Lösung (Abbildung 55) zeigt die höchste relative Intensität für ein T7 mit drei kondensationsfähigen Gruppen. Der zweithöchste Balken findet sich beim T9 mit einer kondensationsfähigen Gruppe und beim T8 mit 2 kondensationsfähigen Gruppen. Die relativen Intensitäten der weiteren Oligomere bleiben unter 20 %. Eine Zusammenstellung der in Abbildung 55 dargestellten relativen Intensitäten in % ist im Anhang - Tabelle 2 auf S. 242 zu finden.

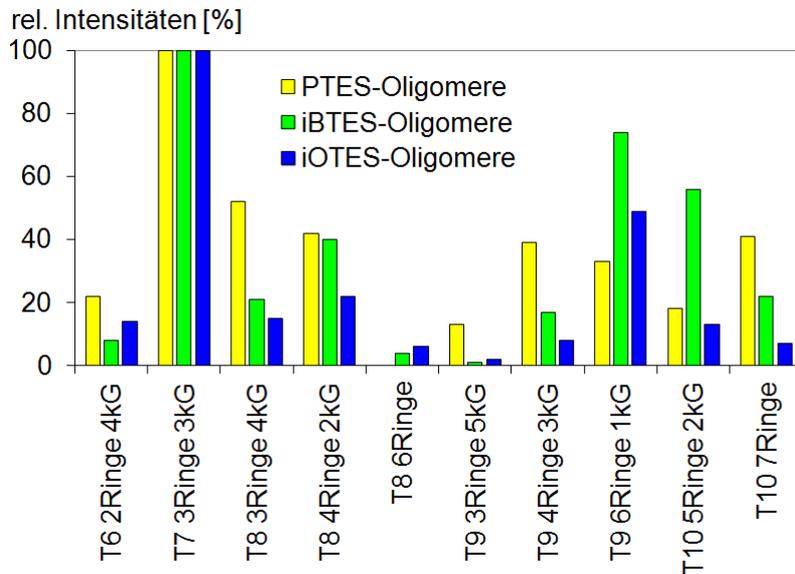


Abbildung 55: Oligomerverteilung der Reaktionen von PTES, iBTES und iOTES in reiner alkalischer Lösung

5.3.1.3 Oligomerverteilung von Polykondensationsreaktion in Ab- und Anwesenheit von Quarzsand

Es werden verschiedene Mischungen aus PTES, iOTES, Quarzsand, Ethanol, NaOH und LiOH zur Untersuchung der zeitabhängigen Entwicklung der Oligomere in Anwesenheit eines mineralischen Substrats wie Quarzsand hergestellt. Zu Vergleichszwecken wurden die Versuche in An- und Abwesenheit des mineralischen Substrats durchgeführt. Die Probenahme erfolgte am dritten, sechsten und dreizehnten Tag.

Um Moleküle und deren Massen, die nicht aus den Polykondensationsreaktionen stammen von den Silanoligomeren zu bestimmen, wurden verschiedene Mischungen ohne ATES zur Identifizierung von z. B. Matrix- und Säulenmaterial-Peaks hergestellt. Wurden Moleküle dieser Massen in den Spektren ATES-haltiger Mischungen detektiert, konnten sie als nicht aus den Kondensationsreaktionen stammend identifiziert werden. Eine Zusammenstellung der Mischungen findet sich in Tabelle 12, im Anhang - Tabelle 3 auf S. 243 sind die relativen Intensitäten der Massen in % aufgeführt.

Tabelle 12: Übersicht über die Referenzmischungen (ohne ATES)

Bezeichnung der Mischung	Quarzsand	Ethanol	LiOH	NaOH
I	+	+		
L	+	+	+	
M	+	+		+
N		+		+

Tabelle 13: Übersicht der ATES-Mischungen zur Untersuchung der Oligomer-Entwicklung am 3., 6. und 13. Tag, sowie zum Einfluss der Basen

Zeitabh. Probenahme	Bezeichnung	Abbildung	Quarzsand	NaOH	LiOH	PTES	iOTES
+	PTES 3/6/13d	Abb. 56	+	+		+	
+	PTES Quarzsand 3/6/13d	Abb. 57		+		+	
+	iOTES 3/6/13d	Abb. 58	+	+			+
+	iOTES Quarzsand 3/6/13d	Abb. 59		+			+
-	PTES Quarzsand	Abb. 60	+			+	
-	PTES Quarzsand NaOH	Abb. 60	+	+		+	
-	PTES Quarzsand LiOH	Abb. 60	+		+	+	

In Tabelle 13 sind die Zusammensetzungen der ATES-Mischungen für die Untersuchung der Entwicklung der Oligomere im Zeitverlauf aufgeführt. Untersucht wurden die Proben am dritten, sechsten und dreizehnten Tag. Da sich beim PTES aus dem Verlauf der kalorimetrischen Untersuchungen Hinweise auf eine Reaktion mit dem Quarzsand ergaben, wurden PTES-Mischungen ohne Base, mit NaOH- und LiOH-Lösung hergestellt und untersucht. Für die PTES-haltigen Mischungen sind im Anhang - Tabelle 4 auf S. 243 die relativen Intensitäten der Massen der Peaks aufgeführt, in Abbildung 56 sind die Peaks der PTES-Mischungen ohne Quarzsand, in Abbildung 57 die der mit Quarzsand und in Abbildung 60 die Peaks von PTES-Vergleichsmischungen ohne und mit anderen Basen dargestellt. Wie in Abbildung 56 für die PTES-Mischungen ohne Quarzsand zu sehen ist, werden nach drei Tagen v. a. T8- mit vier bzw. zwei kondensationsfähigen Gruppen und T9-Oligomere mit fünf bzw. drei kondensationsfähigen Gruppen gefunden. Nach sechs Tagen finden sich Oligomere bis T11 mit der ganzen Bandbreite hinsichtlich der Zahl an kondensationsfähigen Gruppen. V. a. erscheinen T8- und T10-Oligomere mit zwei und T9-Oligomere mit drei kondensationsfähigen Gruppen. Nach dreizehn Tagen ist die Verteilung immer noch groß und es sind vermehrt Oligomere mit mehr kondensationsfähigen Gruppen (bis zu neun beim T11) nachweisbar.

Für die PTES-Mischungen, die mit Quarzsand hergestellt wurden, ist die Oligomerverteilung in Abbildung 57 dargestellt. Es sind deutlich weniger Peaks mit geringeren relativen Intensitäten zu sehen. Alle Peaks der Spektren weisen relative Intensitäten auf, die unterhalb derer der Peaks der PTES-Mischungen ohne Quarzsand liegen. Darüberhinaus sind nach drei Tagen keine Oligomere mit relativen Intensitäten über 20% zu finden. Nach sechs Tagen ist sowohl die Verteilung der Peaks größer als auch die Werte für die relativen Intensitäten höher als nach dreizehn Tagen.

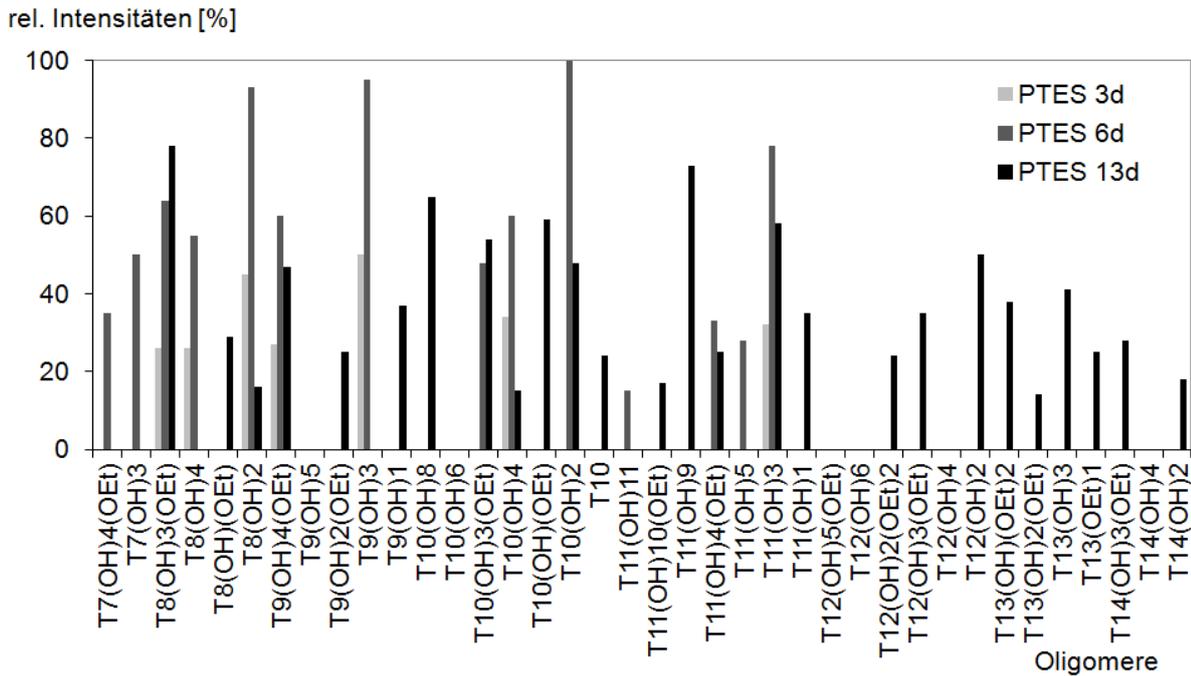


Abbildung 56: Oligomerverteilung aus PTES-Mischungen ohne Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer

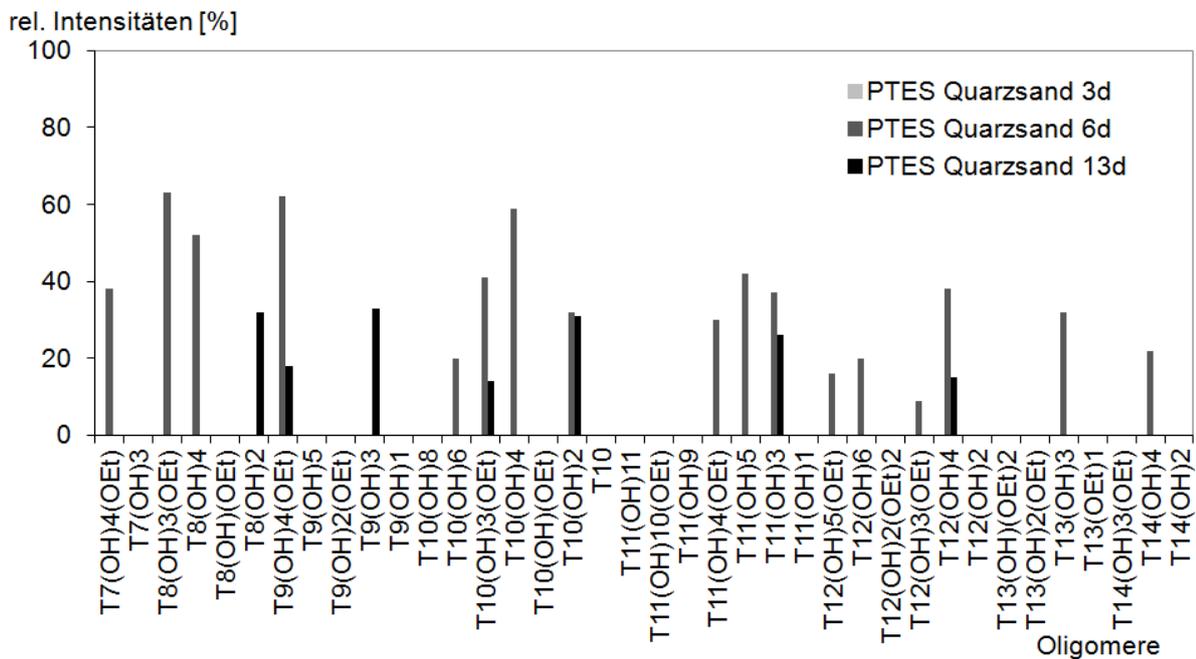


Abbildung 57: Oligomerverteilung aus PTES-Mischungen mit Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer

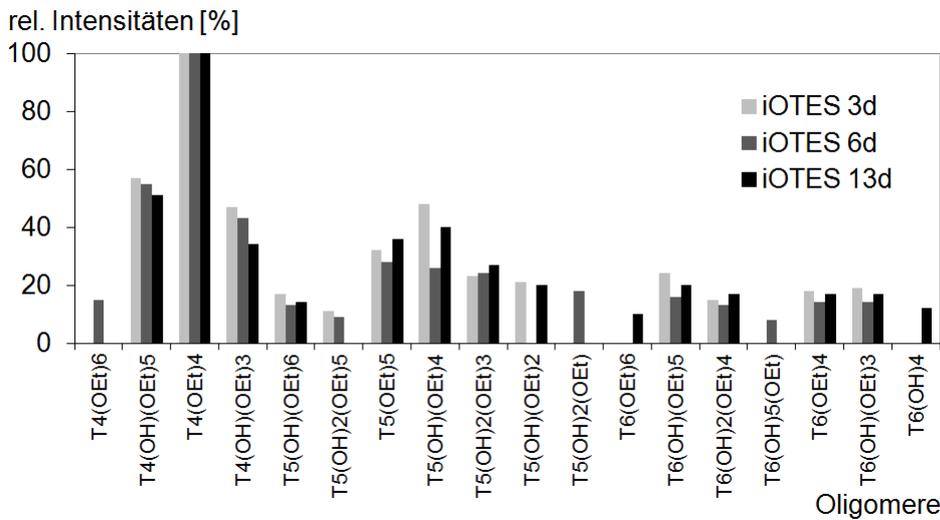


Abbildung 58: Oligomerverteilung aus iOTES-Mischungen ohne Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer

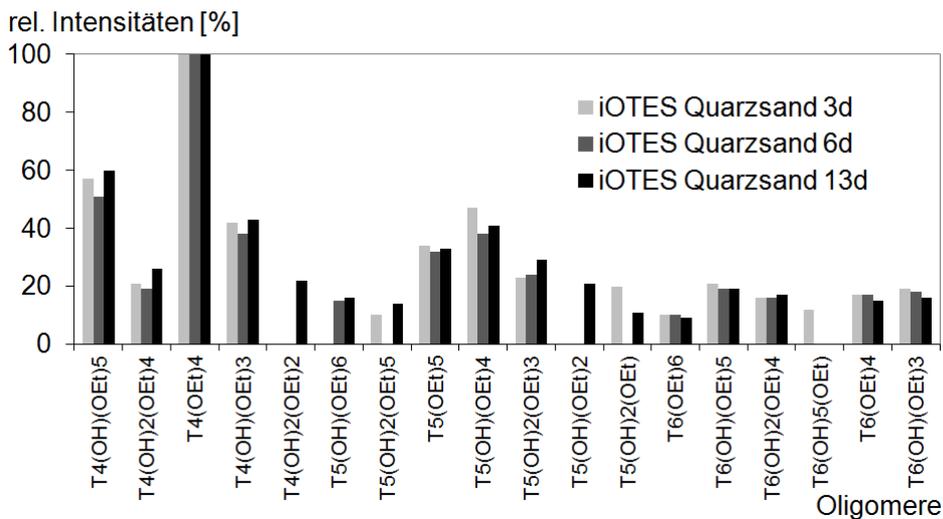


Abbildung 59: Oligomerverteilung aus iOTES-Mischungen mit Quarzsand nach 3, 6 und 13 Tagen Versuchsdauer

In Abbildung 58 und 59 sind die Oligomerverteilungen für die iOTES-Mischungen nach drei, sechs und dreizehn Tagen mit und ohne Zusatz von Quarzsand abgebildet. Im Anhang - Tabelle 5 auf S. 245 sind die dazugehörigen relativen Intensitäten der Peaks der Oligomere aus den MALDI/TOF-MS-Messungen zusammengefasst.

In Abbildung 58, in der die Resultate für iOTES-Mischung ohne Zusatz von Quarzsand dargestellt sind, finden sich v. a. T4-Oligomere. Dabei ist die Verteilung an den verschiedenen Probenahmetagen sehr ähnlich, darüberhinaus ist die Hydrolyse nicht weit fortgeschritten, viele der Oligomere tragen noch Ethoxygruppen.

In Abbildung 59 ist die Oligomerverteilung bei Zugabe von Quarzsand dargestellt. Auch hier überwiegen neben den T5-Oligomeren die T4-Oligomere. Sie tragen ebenfalls noch Ethoxygruppen und auch hier unterscheidet sich die Verteilung zwischen dem dritten, sechsten und dreizehnten Tag nicht wesentlich.

Bei den in Abbildung 60 abgebildeten PTES-Mischungen zur Bestimmung des Einflusses von LiOH-, NaOH-Lösung und Quarzsand auf die Polykondensation tauchen nur Oligomere bis T9 auf. Bei den Mischungen mit Quarzsand und NaOH werden v. a. T8- und T9-Oligomere mit einer unterschiedlichen Zahl von kondensationsfähigen Gruppen gefunden. Wird eine LiOH-statt NaOH-Lösung als alkalisches Medium eingesetzt, werden auch T7-Oligomere mit relativen Intensitäten über 40% gefunden.

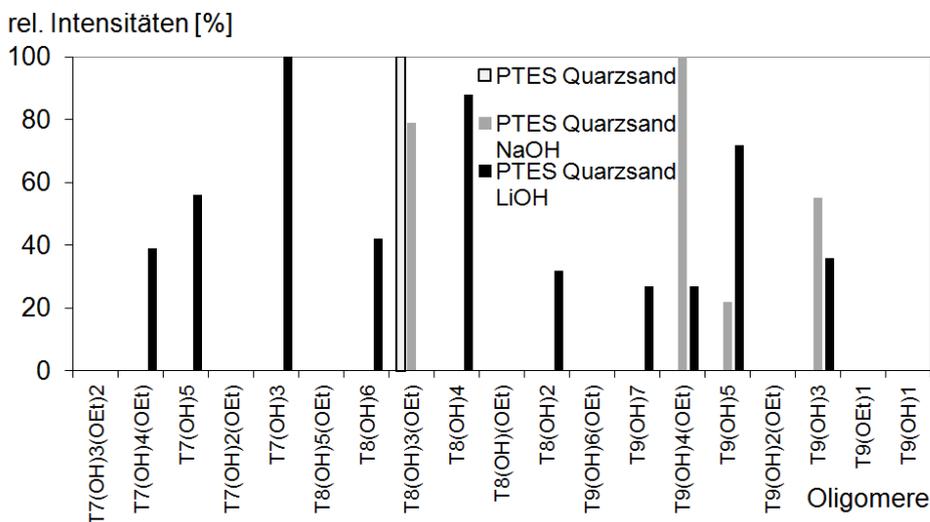


Abbildung 60: Oligomerverteilung aus verschiedenen PTES-Mischungen

5.3.2 Verlauf der Wärmefreisetzung der Polykondensation im Kalorimeter

Die Untersuchungen der Reaktionsmischungen mittels MALDI-TOF/MS lieferten die Zusammensetzungen der Mischungen zu bestimmten Zeitpunkten. Mittels der Untersuchungen im Kalorimeter hingegen konnte die Wärmeentwicklung der Mischungen über eine Zeitspanne durchgängig beobachtet werden, jedoch ohne Informationen über die Zusammensetzung zu bekommen. Der Verlauf der Wärmefreisetzung könnte Hinweise auf Unterschiede im Verlauf der Polykondensationsreaktion der Alkyltriethoxysilane in Ab- und Anwesenheit von mineralischem Substrat liefern.

Da mit den Kalorimeteruntersuchungen die Einflüsse verschiedener Alkylketten der Silane, von Feststoffzusätzen sowie Feststoff-Lösungsmittel-Verhältnissen auf die Polykondensation untersucht werden sollten, wurden verschiedene Mischungen präpariert. Durchgeführt werden die Versuche mit drei ATES (PTES, iBTES und iOTES) in Gegenwart von Zementstein, CSH-Gel, Tobermorit, Quarzsand, jeweils mit und ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. Die gewählten Mischungen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden Mischungen der

Feststoffe mit Ca(OH)_2 -Lösung verwendet, die für ca. 100 h im Kalorimeter beobachtet wurden und bei denen kaum Wärmeentwicklung auftrat. Aufgetragen wird die je Mischung entwickelte Energie in Joule, gegen die Zeit in Stunden. Die genaue Zusammensetzung der Mischungen, deren Verlauf in den Abbildungen 61 - 64 dargestellt ist, kann mittels der in Tabelle 14 und 15 eingeführten Nummerierungen gefunden werden. Die vorgestellten Nummerierungen werden auch in der Beschreibung verwendet.

Da die Mischungen alle außerhalb des Kalorimeters angesetzt und deshalb nach unterschiedlichen Laufzeiten eingesetzt wurden ($\Delta t = \pm 45$ s) und aufgrund leichter, aber bei diesen Messeinstellungen sichtbaren Unterschieden zwischen Mischungs- und Kalorimetertemperatur, werden die Kurven zur besseren Vergleichbarkeit erst ab einer Stunde Messzeit dargestellt.

Zur Bestimmung des Einflusses von Lösungsmitteln (LM) (Ethanolfreisetzung bei der Hydrolyse), werden mit jeweils 5 ml PTES und 5 ml iBTES Untersuchungen in 5 ml Wasser (W), 5 ml Ethanol (E) und 5 ml einer 1:1 Mischung (M) durchgeführt (Tabelle 15).

Tabelle 14: Übersicht zu den durchgeführten Kalorimetrieuntersuchungen der Mischungen aus unterschiedlichen ATES mit Zementstein-, CSH-Gel, Tobermorit/NaOH-Lösung- und Quarzsand-Zusatz sowie ohne Zusatz

Nr.	min. Substrat	ATES (ml)	2ml Ca(OH)_2	Abb. Nr.	Nr.	min. Substrat	Silan (ml)	2ml Ca(OH)_2	Abb. Nr.
[1]	Zementstein	PTES (15)	-	62 a	[14]	Zementstein	iBTES(10)	+	61
[2]	CSH-Gel	PTES (15)	-	62 a	[15]	Zementstein	iOTES(10)	+	61
[3]	Tobermorit	PTES (15)	+	62 b	[16]	Tobermorit	PTES (15)	-	62 b
[4]	Quarzsand	PTES (15)	+	62 b	[17]	Zementstein	iBTES (15)	-	63 a
[5]	Zementstein	PTES (5)	-	62 c	[18]	CSH-Gel	iBTES (15)	-	63 a
[6]	CSH-Gel	PTES (5)	-	62 c	[19]	Tobermorit	iBTES (15)	+	63 a
[7]	Tobermorit	PTES (5)	+	62 c	[20]	Quarzsand	iBTES (15)	+	63 a
[8]	-	PTES (5)	+	62 c	[21]	-	iBTES (15)	+	63 a
[9]	Zementstein	iOTES(15)	-	63 b	[25]	-	PTES (15)	+	62 a
[10]	CSH-Gel	iOTES(15)	-	63 b	[26]	Quarzsand	PTES (15)	-	62 b
[11]	Tobermorit	iOTES(15)	+	63 b	[27]	Zementstein	PTES (10)	+	61
[12]	Quarzsand	iOTES(15)	+	63 b	[28]	Tobermorit	iOTES(15)	-	63 b
[13]	-	iOTES(15)	+	63 b	[29]	Tobermorit	iBTES (15)	-	63 a

Tabelle 15: Übersicht zu den durchgeführten Kalorimetrieuntersuchungen der Mischungen aus unterschiedlichen ATES unter Zugabe von Wasser (W), Ethanol (E) und einer Wasser/Ethanol-Mischung (M) im Verhältnis 1:1

Nr.	LM	ATES (ml)	2ml Ca(OH)_2	Abb. Nr.	Nr.	LM	Silan	2ml Ca(OH)_2	Abb. Nr.
[22]	E	PTES (5)	+	64 a)	[30]	E	iBTES (5)	+	64 b)
[23]	W	PTES (5)	+	64 a)	[31]	W	iBTES (5)	+	64 b)
[24]	M	PTES (5)	+	64 a)	[32]	M	iBTES (5)	+	64 b)

In Abbildung 61 sind die Wärmefreisetzungen der Umsetzungen von jeweils 5 g Zementstein und 2 ml Ca(OH)_2 -Lösung bis 250 h mit jeweils 10 ml PTES [27], 10 ml iBTES [14] und 10 ml iOTES [15] zusammengefasst. Die Wärmeentwicklung der Mischungen steigt in der Reihe [15], [14] und [27]. Für [14] und [27] ist ein S-förmiger Verlauf zu sehen, für [15] ein wurzelfunktionsförmiger Verlauf.

In Abbildung 62 a) sind Wärmeentwicklungen aus Umsetzungen von jeweils 15 ml PTES mit Zementstein [1], CSH-Gel [2] oder Ca(OH)_2 -Lösung [25] dargestellt. Die Wärmeentwicklung der Mischung [25] zeigt einen Anstieg der Kurve. Für die Umsetzungen [1] und [2] verlaufen die Kurven zum einen annähernd gleich und zum anderen ohne Anstieg.

In Abbildung 62 b) sind die Wärmeentwicklungen über 100 h für jeweils 15 ml PTES mit Tobermorit/ Ca(OH)_2 -Lösung [3], Tobermorit [16], Quarzsand/ Ca(OH)_2 -Lösung [4] und Quarzsand [26] abgebildet. Die höchste Wärmefreisetzung ist bei Umsetzung [4] zu sehen. Die drei weiteren Kurven verlaufen flacher und zeigen eine geringere Wärmefreisetzung in der Reihenfolge der Mischungen [3], [16] und [26].

In Abbildung 62 c) sind die Kurven der Wärmeentwicklung für die Umsetzungen von jeweils 5 ml PTES im Verlauf von 100 h in Gegenwart von CSH-Gel [6], Tobermorit/ Ca(OH)_2 -Lösung [7], Ca(OH)_2 -Lösung [8] und Zementstein [5] aufgetragen. Die stärkste Wärmeentwicklung ist bei Mischung [8] zu sehen, gefolgt von der Wärmeentwicklung bei Mischung [7] und den annähernd gleich verlaufenden Wärmefreisetzungen von [5] und [6], die wie die der Mischung [7] beinahe waagrecht verlaufen.

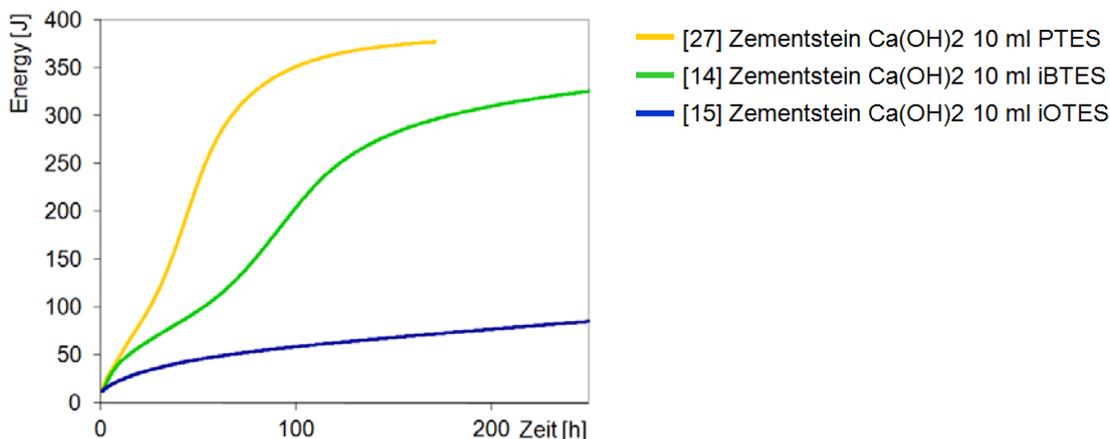


Abbildung 61: Freigesetzte Wärme in J aus den Umsetzungen von PTES, iBTES und iOTES in Gegenwart von Zementstein und Ca(OH)_2 -Lösung

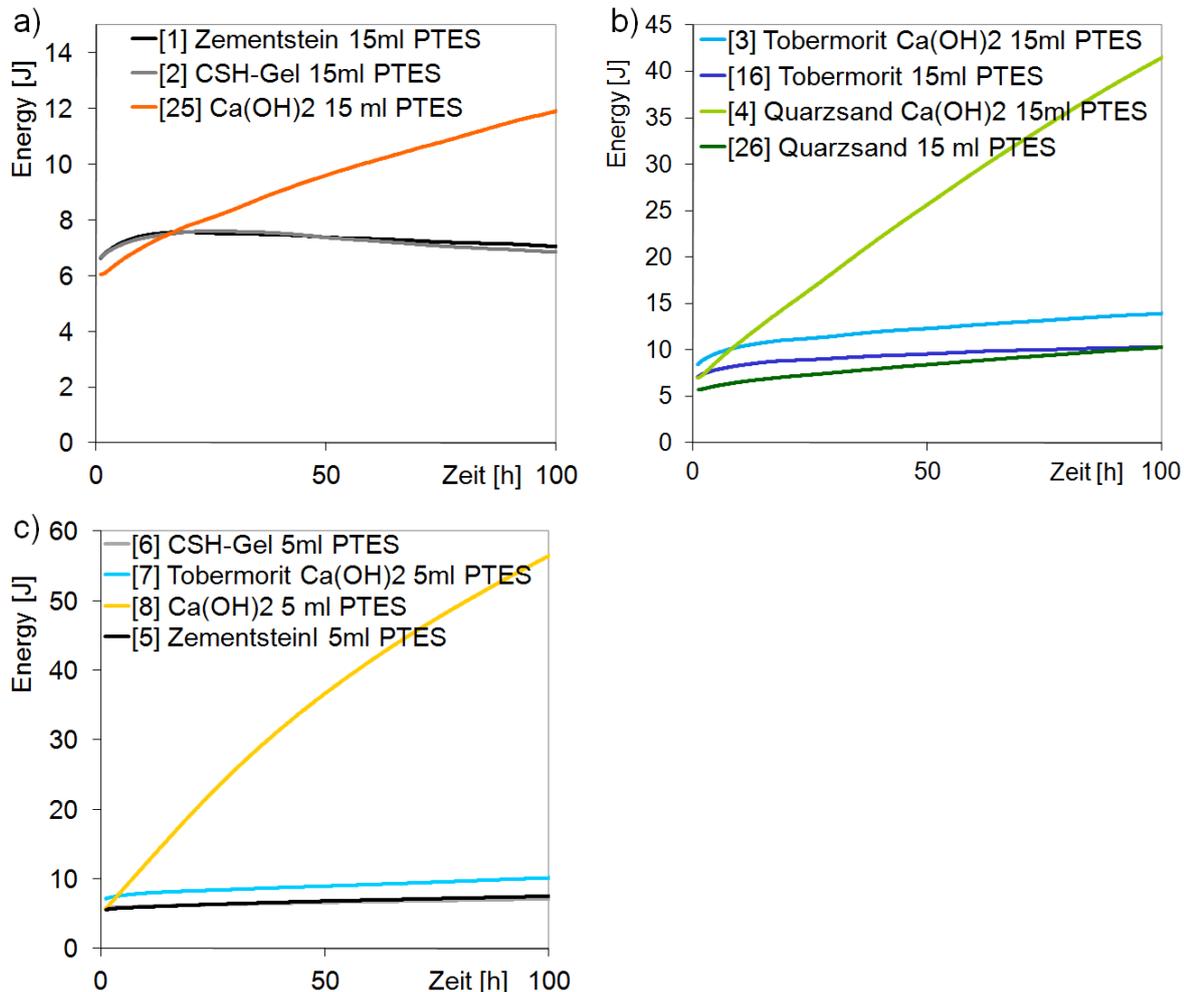


Abbildung 62: Freigesetzte Wärme aus den Umsetzungen von PTES mit a) Zementstein, CSH-Gel sowie Ca(OH)₂-Lösung b) Tobermorit und Quarzsand in Ab- und Anwesenheit von Ca(OH)₂, c) CSH-Gel, Zementstein bzw. Tobermorit und z. T. unter Zugabe von Ca(OH)₂-Lösung

In Abbildung 63 a) ist die Wärmeentwicklung für Umsetzungen von jeweils 15 ml iBTES mit Zementstein [17], CSH-Gel [18], Tobermorit/Ca(OH)₂-Lösung [19], Tobermorit [29], Quarzsand/Ca(OH)₂-Lösung [20] und Ca(OH)₂-Lösung [21] bis 90 h aufgetragen. Am meisten Wärme bis 90 h wird bei Mischung [21] entwickelt, gefolgt von den Wärmeentwicklungen der Mischungen [20], [19], [29], [18] und [17]. Annähernd den gleichen Verlauf zeigen die Kurven der Wärmefreisetzung der Mischungen [17] und [18], sowie einen ähnlichen Verlauf die Mischungen [21] und [20]. Die Wärmefreisetzungskurven der Mischungen [21] und [20] steigen im Verlauf von 90 h stetig an, die der Mischungen [17] und [18] hingegen zwischen 20 h und 90 h kaum.

Die Wärmeentwicklungen von Mischungen von jeweils 15 ml iOTES mit Zementstein [9], CSH-Gel [10], Tobermorit/Ca(OH)₂-Lösung [11], Quarzsand/Ca(OH)₂-Lösung [12], Ca(OH)₂-Lösung [13] und Tobermorit [28] sind in Abbildung 63 b) über 160 h dargestellt. Der höchste

Wert für die Wärmeentwicklung zeigt sich bei der Mischung [28], gefolgt von den Wärmefreisetzen der Mischungen [11], [13], [9], [12] und [10]. Die Kurven der Wärmeentwicklung der vier zuletzt genannten Mischungen ([13], [9], [12] und [10]) liegen ziemlich dicht beieinander. Die Kurven der Wärmeentwicklung der Mischungen [28] und [11] zeigen einen ähnlichen Verlauf, allerdings ist die Kurve der Mischung [28] zu höheren Energien verschoben. Die Wärmefreisetzungskurven der Mischungen [13], [9], [12] und [10] liegen anfangs dicht beieinander und fächern dann auf, wobei sich bei der Kurve von Mischung [10] ein leichter Wärmeverlust zeigt, die Kurven der Mischungen [9] und [12] annähernd waagrecht verlaufen und die Kurve der Mischung [13] einen leichten Anstieg aufweist.

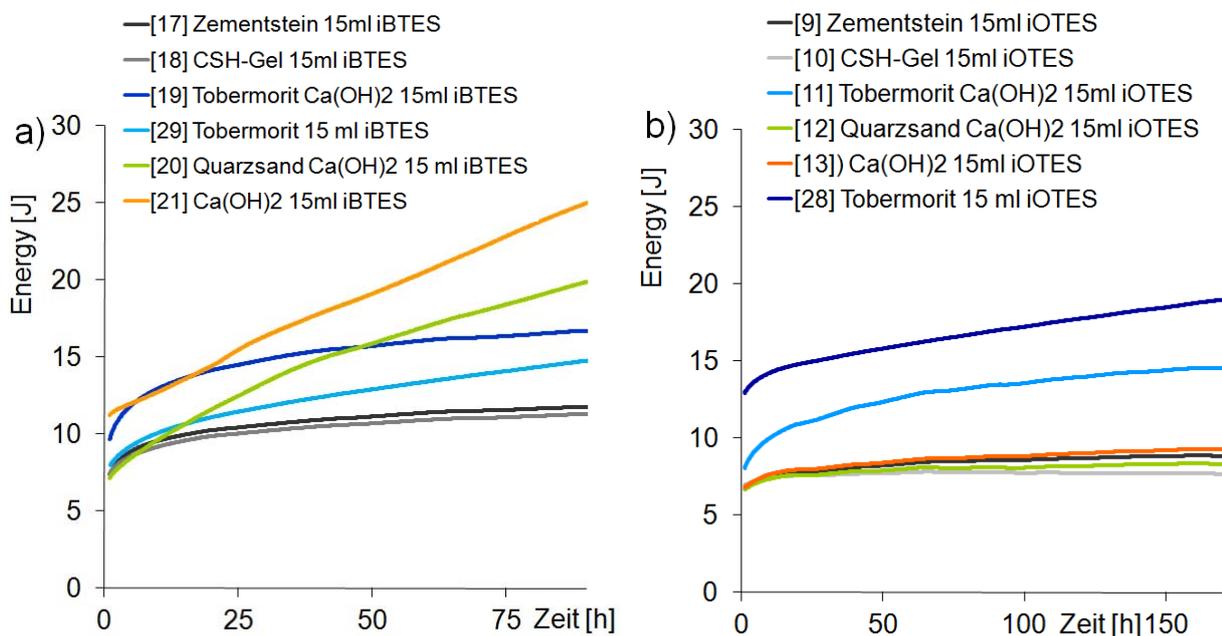


Abbildung 63: Freigesetzte Wärme aus den Umsetzungen von a) iBTES mit Zementstein, CSH-Gel, Tobermorit und Quarzsand und z. T. unter Zugabe von Ca(OH)₂-Lösung und b) iOTES Zementstein, CSH-Gel, Tobermorit und Quarzsand und z. T. unter Zugabe von Ca(OH)₂-Lösung

In Abbildung 64 a) sind die Kurven der Wärmeentwicklung von Umsetzungen von jeweils 5 ml PTES und 2 ml ges. Ca(OH)₂-Lösung in jeweils 5 ml reinem H₂O [23], Ethanol [22] und einer 1:1 Mischung aus Ethanol und H₂O [24] zusammengestellt. Die Kurve der Wärmeentwicklung von Mischung [22] steigt zunächst steil an, flacht nach ca. 150 h ab und verläuft dann mit nur noch ganz schwacher Steigung weiter. Die Kurven der Wärmeentwicklung der Mischungen [23] und [24] sind zunächst sehr flach, werden steiler und flachen nach ca. 500 h wieder ab. Die Wärmefreisetzung der Mischung [24] liegt im Bereich bis 600 h unter der der Mischungen [23] und [22]. Die Wärmeentwicklung der Mischung [23] hingegen schneidet nach ca. 440 h die Kurve der Mischung [22] und entwickelt bis 600 h die meiste Wärme.

In Abbildung 64 b) sind Umsetzungen von jeweils 5 ml iBTES und 2 ml ges. Ca(OH)₂-Lösung in jeweils 5 ml reinem H₂O [31], Ethanol [30] und einer 1:1 Mischung aus

Ethanol und H₂O [32] zusammengestellt. Bei Umsetzung [32] entsteht die höchste Wärme, gefolgt von den Wärmefreisetzung der Mischungen [31] und [30]. Alle drei Kurven der Wärmefreisetzung steigen im Anfangsbereich stark an, bevor die Kurven der Mischungen [31] und [30] flacher werden. Die Kurve der Mischung [32] durchläuft zwei Wendepunkte, bevor auch diese Kurve flacher als am Anfang über den beiden anderen weiter läuft.

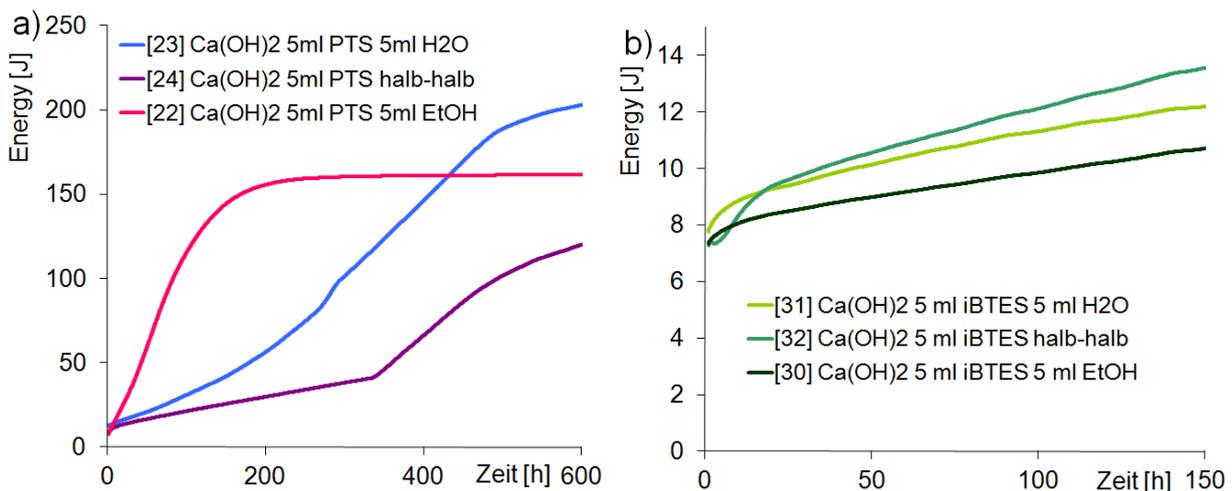


Abbildung 64: Freigesetzte Wärme in J aus den Umsetzungen von a) PTES und b) iBTES in verschiedenen Lösungsmitteln

5.4 Computerchemische Modellierungen

5.4.1 Einführung

Auf den folgenden Seiten sind die Ergebnisse der computerchemischen Modellierungen dargestellt. Diese Modellierungen wurden durchgeführt, um die gefundenen experimentellen Ergebnisse auf molekularer Ebene interpretieren zu können. So sollen Erklärungen für das Verhalten der Silane bei der Polykondensation sowie der Interaktion mit einem mineralischen Substrat gefunden werden. Experimentell sind die Vorgänge kaum zugänglich, da die Reaktionen nebeneinander verlaufen und nicht einzeln betrachtet werden können. Die Modellierungen werden zu qualitativen und vergleichenden Betrachtungen verschiedener Zustände jeweils gleicher Größe (Zahl der unterschiedlichen Atome) herangezogen. Bei der Kondensation werden v. a. die Energien der Zustände herangezogen, um die Stabilität eines Zustandes im Vergleich mit weiteren Zuständen abzuschätzen. Dieses Vorgehen wird u. a. zur Abschätzung der Stabilität von Isomeren und Komplexen eingesetzt (z. B. /217/-/221/).

Zunächst wird für das mineralische Substrat ein computerchemisch modellierbares Molekül gesucht. Dazu wird üblicherweise ein Ausschnitt aus der Oberfläche der festen Phase herangezogen. Dieser Ausschnitt soll die interessierenden Eigenschaften möglichst genau wieder spiegeln, in diesem Fall das Verhalten bei der Interaktion mit Silanmolekülen. Dafür werden in dieser Arbeit drei Ansätze verfolgt: ein Calciumsilikatmolekül bestehend aus einem dreidimen-

sionalen Si-O-Gerüst und Calciumatomen, der von DOLADO ET AL in /157/ vorgestellte Precursor, sowie ein großes Si-O-Clustermolekül mit tridymitähnlicher Struktur.

Für die Betrachtung der Polykondensation der Silane werden die Hydrolyse und die Kondensation einzeln untersucht. Bei der Hydrolyse der Silane treten abhängig vom Alkylrest sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Da es sich bei den Hydrolyseschritten um nukleophile Substitutionen handelt, werden die energetischen, sterischen und elektronischen Einflüsse untersucht. Dazu werden die Energien der Hydrolyseschritte, die zuerst angegriffenen Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbitals (LUMOs) und die Partialladungen der Siliciumatome modelliert.

Für die Erklärung der Produktverteilung und der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Kondensation werden die Energien aus semi-empirischen Geometrie-Optimierungen herangezogen. Dazu werden ausgehend von Monomeren und Wassermolekülen schrittweise unter Bindungsknüpfung und Wassermolekülfreisetzung die Oligomere aufgebaut und jeweils Geometrie-optimiert. Die jeweiligen Energien der Kondensationsschritte werden für eine qualitative Abschätzung des Reaktionsweges verglichen.

Zur Betrachtung der Interaktionen werden nun im letzten Schritt das Calciumsilikatmolekül und die Oligomere zusammen semi-empirisch mittels PM3 Geometrie-optimiert. Es wird die Energiedifferenz zwischen der Produkt- und der Eduktseite nach einer Geometrie-Optimierung berechnet. Für die Bestimmung der Energien bei einer losen Wechselwirkung und bei einer kovalenten Bindung, werden die Oligomere einmal ohne Bindungsknüpfung mit dem Calciumsilikatmolekül Geometrie-optimiert und einmal kovalent an das Calciumsilikatmolekül gebunden und Geometrie-optimiert und die Energie der zwei Zustände bestimmt. Auch hier werden qualitative Betrachtungen zur Bindungssituation angestellt.

Die Resultate der Modellierungen werden wie allgemein üblich in atomaren Einheiten, a. u., angegeben. Die a. u. beziehen sich auf die Eigenschaften des Elektrons im Wasserstoffatom und erlauben eine übersichtlichere Schreibweise. Bei der Verwendung der SI-Einheiten ergeben sich bei Berechnungen auf atomarer Ebene sehr kleine Zahlen (in Tabelle 16 finden sich Exponenten von $^{-11}$ - $^{-19}$), die aufgrund der vielen Nachkommastellen meist nicht mit der notwendigen Genauigkeit in die Berechnungen eingehen. Eine Verwendung der „Nicht-SI“-Einheiten bei entsprechenden Diskussionen ist jedoch zulässig /222//223/. Eine Zusammenstellung der verwendeten a. u. findet sich in Tabelle 16.

Um den Text übersichtlich zu halten, werden die Abkürzungen aus Tabelle 17 verwendet.

Tabelle 16: Verwendete atomare Einheiten

atomare Einheit, a. u.	Symbol	Wert
Hartree-Energie	E_h	$4,3598 \cdot 10^{-18}$ J
Ladung eines Elektrons	e	$1,6021 \cdot 10^{-19}$ C
Bohr-Radius	a_0	$5,29 \cdot 10^{-11}$ m

Tabelle 17: Verwendete Abkürzungen

ADES	Alkyldiethoxysilan	iOTHS	iso-Octyltrihydroxysilan
AMES	Alkymonoethoxysilan	LUMO	Lowest-Unoccupied-Molecular-Orbital
ATES	Alkyltriethoxysilan	PDES	Propyldiethoxysilan
ATHS	Alkyltrihydroxysilan	PMES	Propylmonoethoxysilan
DFT	Dichtefunktionaltheorie	PTES	Propyltriethoxysilan
iODES	iso-Octyldiethoxysilan	PTHS	Propyltrihydroxysilan
iOMES	iso-Octylmonoethoxysilan	SE	Semi-empirisch
iOTES	iso-Octyltriethoxysilan		

5.4.2 Mineralisches Substrat SE- und DFT-Modellierungen

5.4.2.1 Calciumsilikatmolekül, $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$

Für die Modellierungen wurde ein Modellmolekül mit der Formel $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$ entwickelt und semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert. Eine graphische Darstellung des Vorgehens findet sich in Abbildung 65. Ausgegangen wurde von einer dreidimensionalen quaderförmigen Silikatstruktur (K1), bei der zwei Ecken entfernt wurden (K2). Von den dadurch entstandenen terminalen Hydroxygruppen werden 4 H^+ entfernt (K3) und ein Ladungsausgleich durch zwei Ca^{2+} (K4) im Innern des Quaders erreicht. Zuletzt wurde ein H^+ am O12 (vgl. Abb. 66) entfernt und ein Anion gebildet (K5). Die Struktur des Moleküls findet sich in Abbildung 66, eine Übersicht über die wichtigsten Strukturparameter in Tabelle 18 und 19.

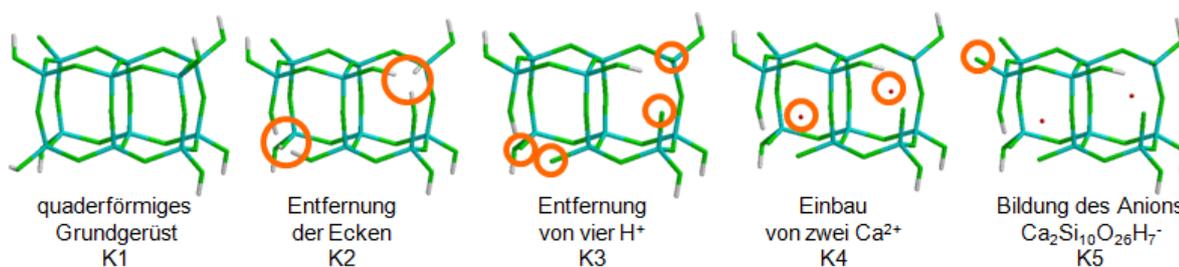
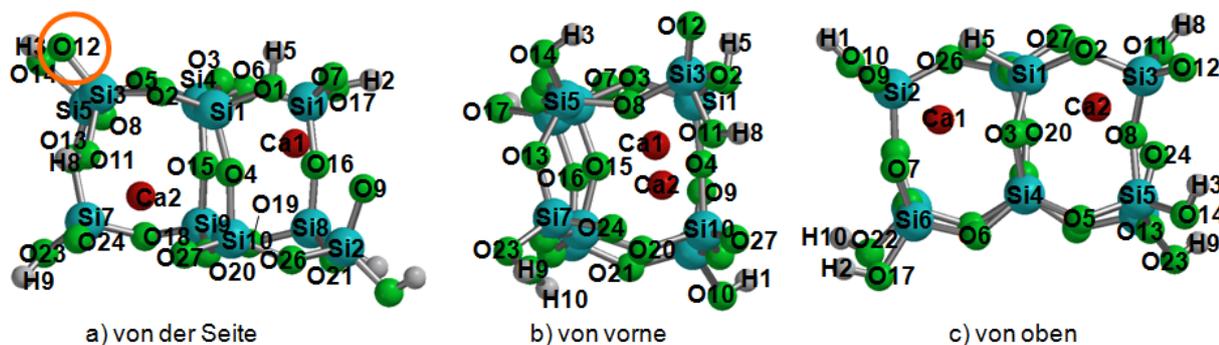
**Abbildung 65:** Vorgehen bei der Entwicklung des Modellmoleküls**Abbildung 66:** Calciumsilikatmolekül, $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$

Tabelle 18: Minimale, maximale und durchschnittliche Bindungslängen in Å

	Bindungsabstände [Å]		
	Min	Max	Ø
Ca1-O	2,27	2,48	2,4
Ca2-O	2,26	2,51	2,38
Si-O im Gerüst	1,65	1,72	1,68
Si-O endständig, mit H	1,7	1,73	1,71
Si-O, endständig, deprotoniert	1,58	1,63	1,61
O-H	0,95	0,95	0,95

Tabelle 19: Minimum und Maximum der Bindungswinkel Si-O-Si und O-Si-O innerhalb der Struktur und terminalen O-Si-O⁻ und Si-O-H in °

	Bindungswinkel [°]	
	Min	Max
Si-O-Si in der Struktur	121,9	166,5
O-Si-O in der Struktur	95,3	119,2
O-Si-O zu terminalem O ⁻	99,6	126,2
H-Si-O	110,6	118,6

Die Ca-O-Bindungsabstände variieren für die verschiedenen Sauerstoffatome, liegen jedoch für beide Ca-Atome in einem ähnlichen Bereich. Die Variationen für Ca1 sind geringer.

Bei den Bindungswinkeln treten insbesondere beim Si-O-Si-Winkel große Variationen auf. Aufgrund der großen Unterschiede von minimalem und maximalem Winkel wurde auf eine Mittelwertbildung verzichtet.

5.4.2.2 Baustein von Tobermorit- und Jennitstrukturen

Das Molekül $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$ stellt einen Baustein sowohl der Tobermorit- als auch der Jennitstruktur dar [157]. Die Struktur wird mit der LDA-Methode und einem TZ2P-Basissatz Geometrie-optimiert. Die Struktur ist in Abbildung 67 dargestellt, die Strukturparameter sind in Tabelle 20 zusammengefasst, wobei ersichtlich wird, dass sowohl die Bindungsabstände als auch die -winkel eng beieinander liegen.

Tabelle 20: Bindungsabstände des $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$ in Å

Bindungsabstände [Å]		Bindungsabstände [Å]	
O-H	0,97	Si-O (1)	1,65
Ca-O	2,25 - 2,27	Si-O (2)	1,62 - 1,63

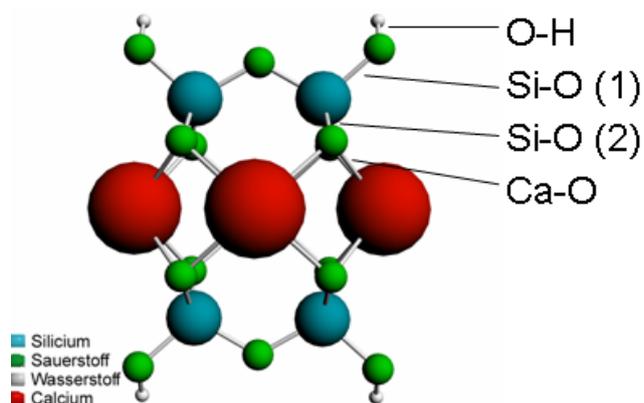


Abbildung 67: Geometrie-optimierte Darstellung (LDA/TZ2P) des aus /157/ entnommenen Bausteins der Tobermorit- und Jennitstruktur

5.4.2.3 Cluster mit Tridymitstruktur

Zur Modellierung einer tridymitähnlichen Oberfläche diente das in Abbildung 68 dargestellte Molekül $\text{Si}_{17}\text{O}_{46}\text{H}_{24}$. Die Geometrie-Optimierung wurde mit einer GGA-Methode, PW91 mit einem TZ2P-Basissatz durchgeführt. Die Strukturparameter wie Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tabelle 21.

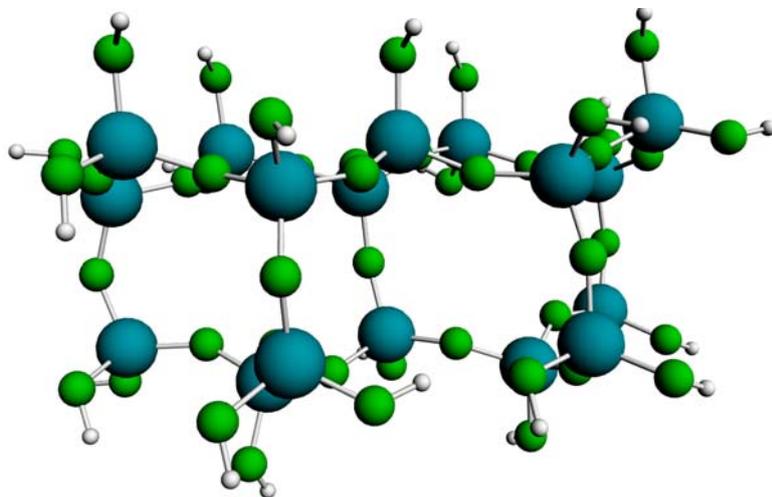


Abbildung 68: $\text{Si}_{17}\text{O}_{46}\text{H}_{24}$ mit tridymitähnlicher Struktur

Tabelle 21: Geometrieparameter der Tridymitstruktur in Å und °

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si-O-Bindungen innerhalb der Struktur	1,618-1,638	O-Si-O innerhalb der Struktur	107,6-110,6
Si-O-Bindungen in terminalen Hydroxygruppen	1,639-1,651	Si-O-Si innerhalb der Struktur	140,1-162,2
		Si-O-H der terminalen Hydroxygruppen	113-121,7

5.4.3 Hydrolyse der Silane

5.4.3.1 Energien der Hydrolyseschritte aus SE-Modellierungen

Zur Modellierung der Hydrolyse der ATES wurde gemäß der Reaktionsgleichung aus Abbildung 69 die Energie in a. u. für den jeweiligen Reaktionsschritt bestimmt. Dazu wurden ausgehend vom ATES in Gegenwart von drei Wassermolekülen über das ADES mit zwei Wasser- und einem Ethanolmolekül, das AMES mit einem Wasser- und zwei Ethanolmolekülen bis zum ATHS mit drei Ethanolmolekülen die Reaktionsstufen semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert. Die Werte für die Hydrolysestufen verschiedener ATES, im Einzelnen des PTES, iBTES, HTES und iOTES sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

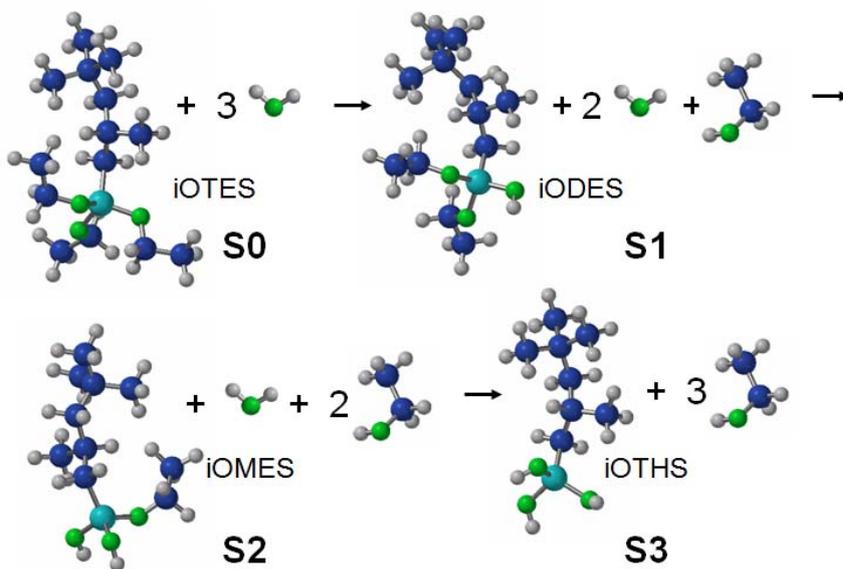


Abbildung 69: Hydrolyse eines ATES am Beispiel des iOTES

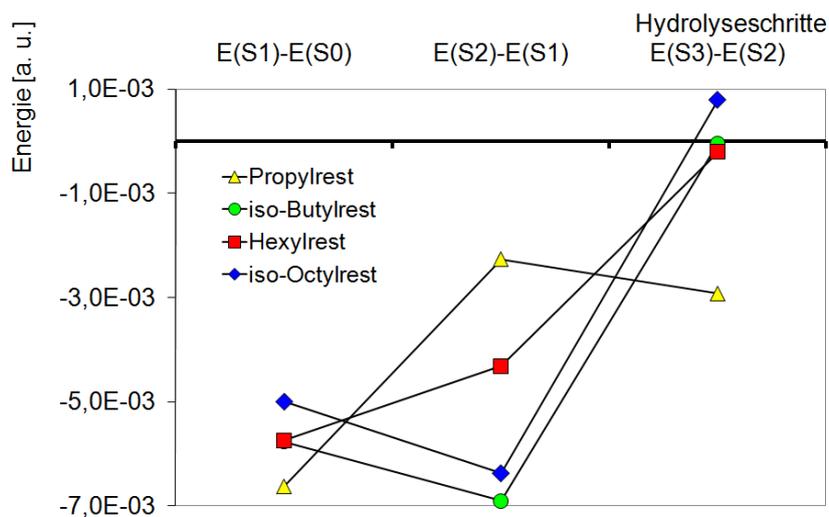


Abbildung 70: Energieunterschiede $E(S_n) - E(S_{n-1})$, für $n = 1, 2, 3$ bei den Hydrolyseschritten von PTES, iBTES, HTES und iOTES in a. u.

Tabelle 22: Energien der Reaktionsstufen bei der Hydrolyse in a. u.

Hydrolyse- schritt	ATES+3H ₂ O S0	ADES+2H ₂ O+C ₂ H ₅ OH S1	ADES+H ₂ O+2C ₂ H ₅ OH S2	ADES+3C ₂ H ₅ OH S3
Propylrest	-0,6829	-0,6895	-0,6917	-0,6947
i-Butylrest	-0,6894	-0,6952	-0,7021	-0,7021
Hexylrest	-0,7103	-0,7160	-0,7203	-0,7205
i-Octylrest	-0,7248	-0,7298	-0,7361	-0,7353

Um die Hydrolyseschritte der einzelnen ATES leichter miteinander vergleichen zu können, werden in Abbildung 70 die Energieunterschiede zwischen der Produkt- und der Eduktseite $E(S_n) - E(S_{n-1})$ graphisch dargestellt. Die Werte für die erste Ethoxygruppenabspaltung liegen für die vier vorgestellten Silane eng beieinander. Für die Hydrolyseschritte des Propyltriethoxysilans ist der Wert bei der zweiten Ethoxygruppenabspaltung am wenigsten negativ, für die drei anderen Silane ist jeweils der letzte Wert der größte, für das iOctyltriethoxysilan ist $E(S_3) - E(S_2) > 0$. Bei der Hydrolyse des iButyl- und iOctyltriethoxysilans ist jeweils $E(S_2) - E(S_1)$ der negativste, d. h. nach den Modellierungen führt die Abspaltung der zweiten Ethoxygruppe zum höchsten Energiegewinn.

5.4.3.2 Graphische Darstellung der LUMOs aus DFT-Untersuchungen

Die Monomere aus den Hydrolyseschritten, ATES, ADES, AMES und AHS wurden Geometrie-optimiert. Eingesetzt wurde eine dichtefunktionaltheoretische Methode (GGA-Funktional: PW91) mit einem STO-Basissatz (TZ2P). In Abbildung 71 werden die LUMOs als feste Oberflächen und die molekulare Oberfläche (Iso-surface: SCF-Density: 0,03; SCF-Coulpot: -0,3 - 0,3) als Netz graphisch dargestellt.

In der ersten Zeile, bei den Edukten ist beim PTES ein größerer Teil des LUMOs deutlich sichtbar, bei den weiteren ATES ist nur ein sehr kleiner Teil des LUMOs außerhalb der Moleküloberfläche zu sehen. In der zweiten Zeile sind beim Propyl-, iButyl- und Hexyldiethoxysilan vergleichbare Bereiche der LUMOs zu sehen. Beim iODES befindet sich der zugängliche Bereich des LUMO in einer Mulde der molekularen Oberfläche.

Das PTES ist das Silan mit den größten, am besten zugänglichen und am weitesten außen liegenden LUMO bei den Triethoxysilanen. Für das iODES wird das LUMO von der Oberfläche umschlossen, so dass sich nur die äußere Oberfläche hervorhebt und die Seiten vom Alkylrest blockiert werden. Bei der Reihe der Monoethoxysilane zieht sich das LUMO beim PMES über die zwei Hydroxygruppen hinweg, bei den drei anderen Silanen sind es jeweils zwei getrennte Orbitallappen. Einer der beiden Orbitallappen ist darüberhinaus beim iOMES nur eingeschränkt zugänglich.

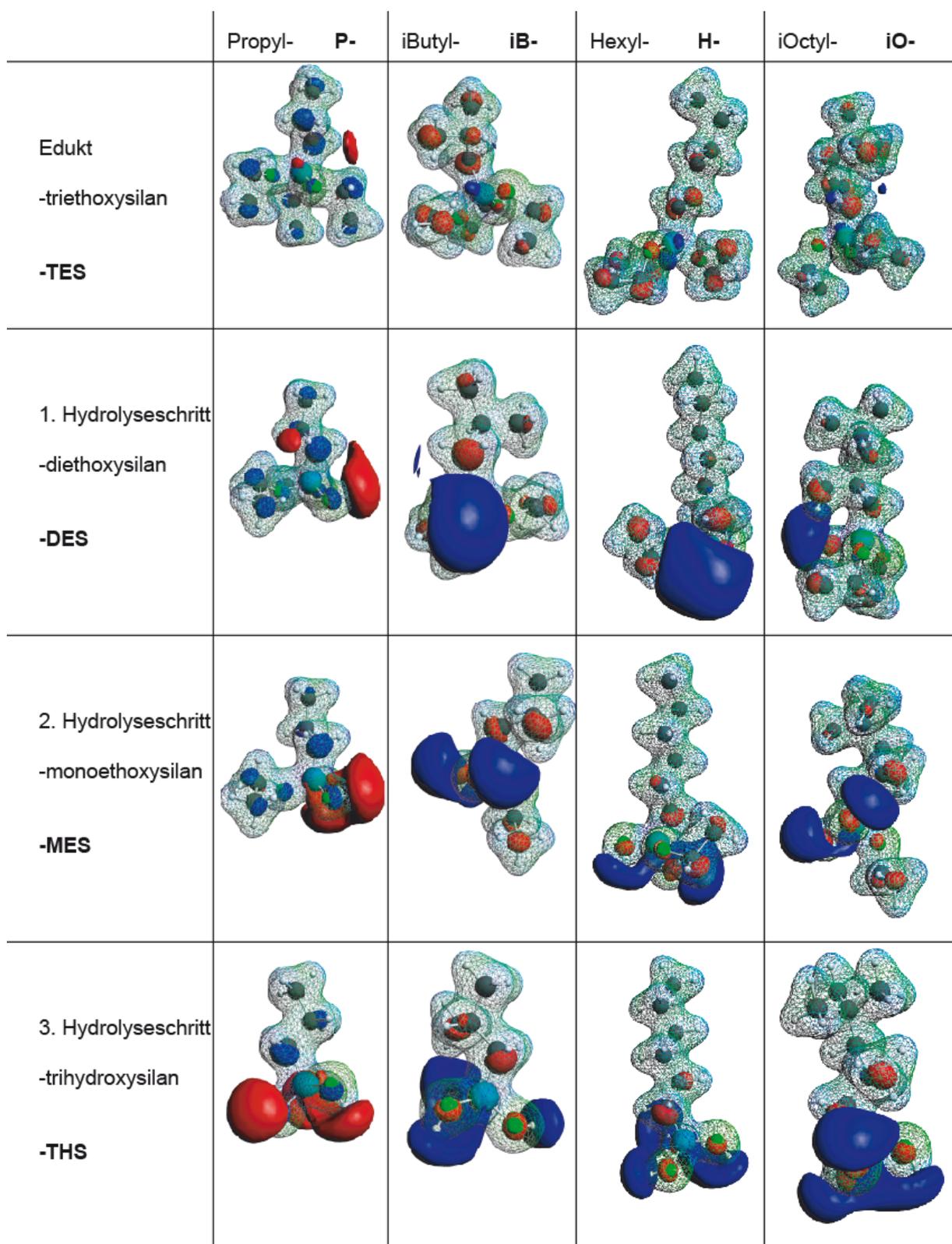


Abbildung 71: LUMOs der ATEs (feste Oberflächen) bei der Hydrolyse und molekulare Oberfläche (Netz) der Monomere, in den Spalten sind die unterschiedlichen ATEs, in den Zeilen die Hydrolyseschritte abgebildet

5.4.3.3 Multipole Derived Charges, MDC-q

Für die in Kapitel 5.4.3.2 dichtefunktionaltheoretisch mittels eines GGA-Funktional (PW91) und eines TZ2P-Basissatzes Geometrie-optimierten Monomere aus den Hydrolyseschritten werden hier die Partiaalladungen verglichen. Dazu wurde aus den Modellierungsergebnissen die Partiaalladung für das Si-Atom nach der Multipole Derived Charges-Methode, MDC-q-Methode, ermittelt (vgl. Anhang A.3, Seite 239). Die Werte sind in Abbildung 72 graphisch dargestellt.

Die höchsten Werte weist jeweils die Silanspezies mit dem Propyl-, gefolgt von der mit dem Hexylrest, auf. Ausnahme bildet die Trihydroxyspezies, bei der das Siliciumatom mit dem Hexylrest positiver polarisiert ist. Die Werte für die Partiaalladungen der Siliciumatome mit den i-Butyl- und i-Octylresten sind geringer und liegen dicht beieinander. Die Siliciumatome mit dem i-Octylrest sind am wenigsten positiv polarisiert.

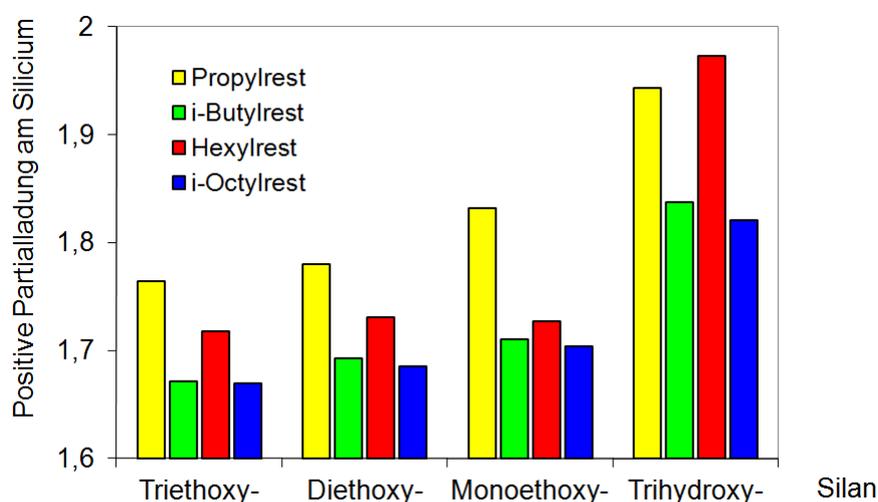


Abbildung 72: Graphische Darstellung der MDC-q-Werte

5.4.4 Kondensation der Silane

5.4.4.1 Allgemeine Bemerkungen zum Vorgehen

Bei diesen Modellierungen wurden verschiedene Systeme aus Silanmono- und -oligomeren sowie Wassermolekülen semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert. Dabei werden v. a. die Unterschiede entlang des Kondensationsweges, bedingt durch die unterschiedlichen Alkylreste der ATHS, untersucht.

Zunächst wurden die Kondensationsschritte beim PTES modelliert, d. h. die entsprechenden Silanmonomere, -oligomere und Wassermoleküle zusammen Geometrie-optimiert (SE/PM3). Die jeweiligen Geometrie-optimierten Zustände wurden übertragen und für die entsprechenden Zustände des iBTES eine Methylgruppe an die Propylkette addiert, sowie für das iOTES eine 2-Methyl-Propylkette. Durch das in dieser Arbeit entwickelte Vorgehen soll eine möglichst ähnliche Anordnung der Silanmonomere und -oligomere zueinander und in den

umgebenden Wassermolekülen erreicht werden. Üblicherweise kann eine Anordnung von bestimmten Atomen zueinander über „frozen atoms“ erreicht werden, da damit bestimmte Koordinaten „eingefroren“ werden. Dieses Vorgehen wurde hier nicht eingesetzt, weil die Änderung der Größe der Alkylreste der Silane durchaus eine Veränderung der Anordnung bewirkt. Jedoch wird durch das Übertragen der Zustände des PTES und die nachträgliche Veränderung des Alkylrestes und erneute Geometrie-Optimierung der Teil der Anordnungs-Änderung erfasst, der durch die größeren Alkylreste zustande kommt.

Spartan06TM bietet die Möglichkeit, eine Vorooptimierung eines eingegebenen Zustandes mit einer voreingestellten Kraftfeldmethode durchzuführen, wodurch die Rechenzeiten für die anschließenden Geometrie-Optimierungen verkürzt werden können. Diese Vorooptimierung nach der Ergänzung der Alkylreste wird hier verwendet, erst dann schließt sich eine semi-empirische (PM3) Geometrie-Optimierung an. Die Energie des Systems wird in a.u. bestimmt und für qualitative Aussagen zur Kondensation herangezogen.

5.4.4.2 Einfluss von Wassermolekülen auf die Oligomerbildung

Bei den Kondensationsschritten werden Wassermoleküle freigesetzt. Um Vergleiche zwischen den verschiedenen Zuständen anstellen zu können, müssen sich die Resultate immer auf Zustände mit der gleichen Zahl der jeweiligen Atome beziehen. Deshalb müssen die freigesetzten Wassermoleküle in die Betrachtungen einbezogen werden. Die Modellierungen wurden semi-empirisch (PM3) durchgeführt.

Um die Einflüsse der umgebenden Wassermoleküle auf die Polykondensation näher zu beleuchten wurde die schrittweise Kondensation gemäß des Schemas in Abbildung 73 am Beispiel des iBTES auf verschiedene Arten modelliert. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind in Abbildung 73 keine Wasserstoffatome abgebildet. Untersucht wurden hier Zustände beim Oligomeraufbau von acht Silanmonomeren und den dabei freigesetzten Wassermolekülen.

Die drei vorgestellten Varianten unterscheiden sich in der Behandlung der Wassermoleküle während der Geometrie-Optimierung. In Variante 1 wurde von acht Monomeren ausgegangen, die schrittweise unter Freisetzung jeweils eines Wassermoleküls bis zu einem vollständig geschlossenen Octamer kondensierten. Dabei wurden die Wassermoleküle so angeordnet, dass möglichst viele Wasserstoffbrückenbindungen gebildet wurden, um eine möglichst geringe Energie zu erreichen. In Variante 2 wurden nur die Silanoligo- und -monomere zusammen modelliert. Der Beitrag der Wassermoleküle wurde als Vielfaches der Energie eines Wassermoleküls ohne Beachtung weiterer Wechselwirkungen, respektive von Wasserstoffbrückenbindungen, addiert. Bei Variante 3 wurden ebenfalls die Silanoligo- und -monomere zusammen und ohne Wassermoleküle modelliert. Im Unterschied zu Variante 2 wurde aber die entsprechende Anzahl an Wassermoleküle zusammen modelliert, so dass sich Wasserstoffbrückenbindungen bilden konnten. Die Gesamtenergie ergab sich als Summe daraus. In Abbildung 74 sind die Energien der Zustände in a. u. für die Silane bei den jeweiligen Schritten für die drei Varianten dargestellt.

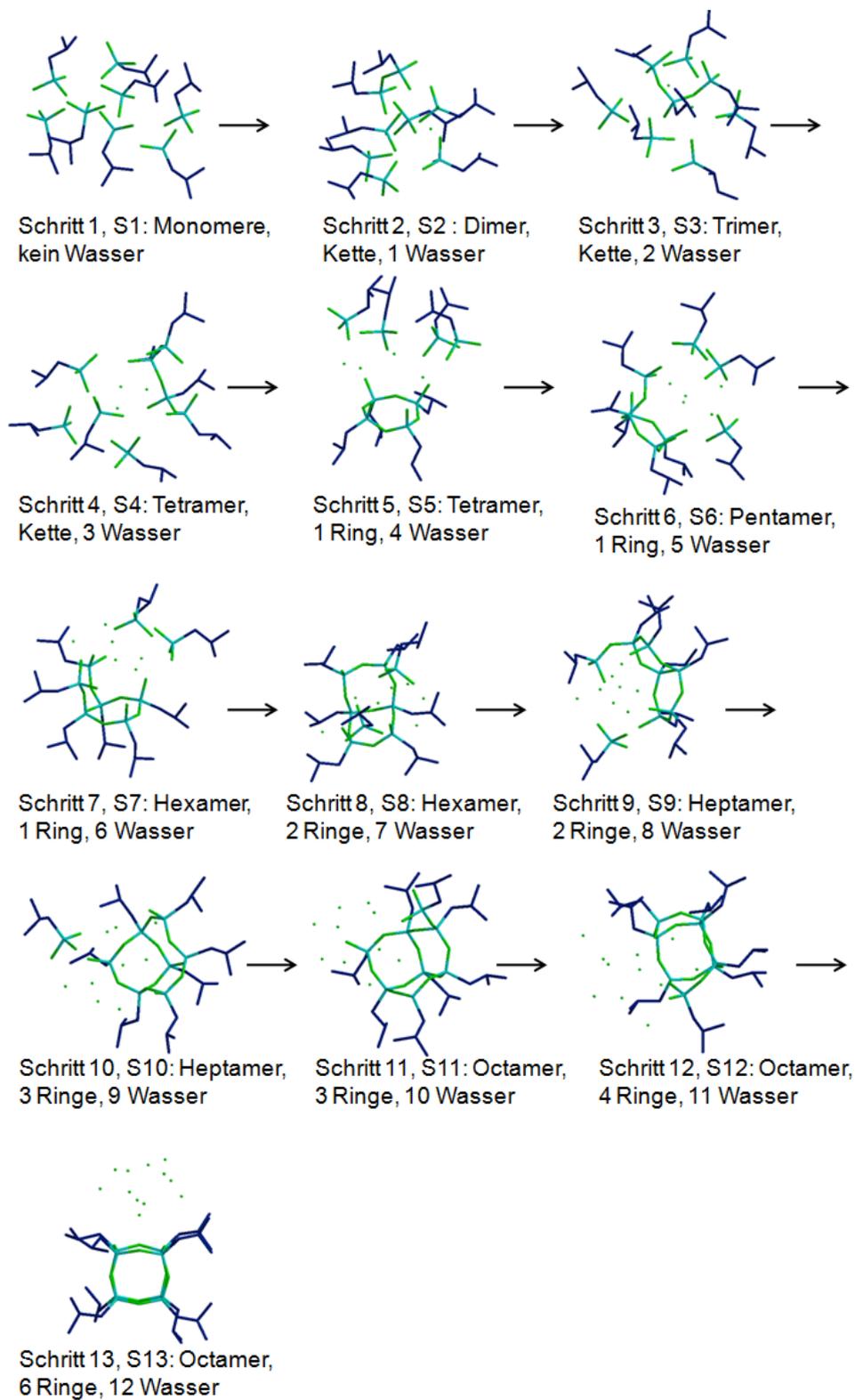


Abbildung 73: Schrittweise Kondensation eines ATHS am Beispiel des iBTMS, Variante 1

Für Variante 2, der Modellierung ohne Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen, steigen bei allen drei Silanen die Werte für die Energie der Zustände bei vielen der Kondensa-

tionsschritte an. Im Gegensatz dazu nehmen bei den Varianten 1 und 3 größtenteils die Werte der Energie ab. Die Werte für die Energien der Variante 1 liegen unterhalb derer für Variante 3.

Deutlich sichtbar wird bei diesen Modellierungen der Einfluss der Wassermoleküle durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen auf die Polykondensation. Der Unterschied der Werte der Energie von Variante 1 und 3 zeigt, dass bei einer Modellierung der Kondensation die Wassermoleküle in Wechselwirkung mit den Silanmonomeren und -oligomeren stehen. Deshalb werden bei den weiteren Modellierungen zusätzliche Wassermoleküle beim Startzustand und die durch die Kondensation freigesetzten Wassermoleküle den entsprechenden Zuständen hinzugefügt.

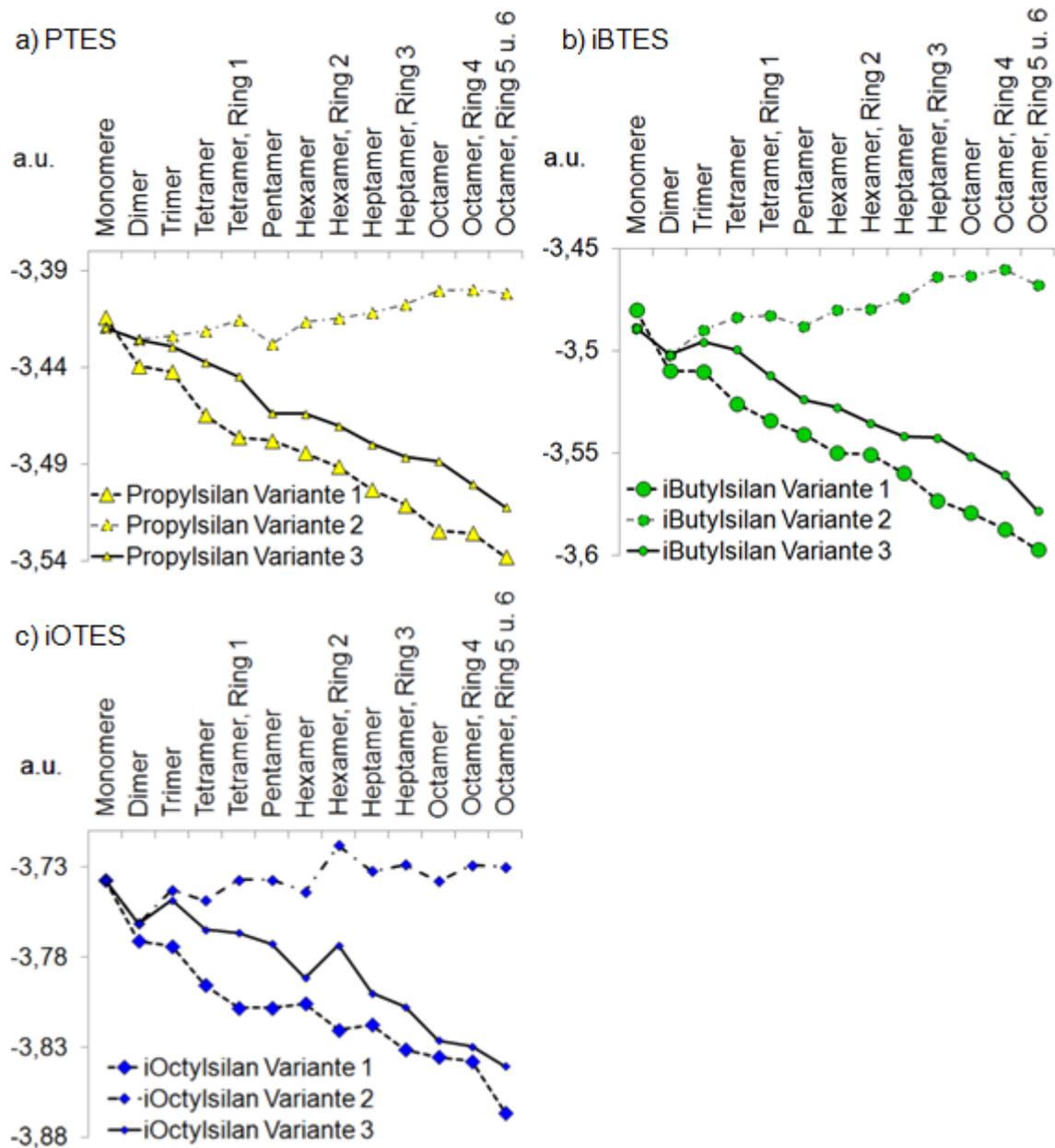


Abbildung 74: Energie in a. u. der drei Varianten der Kondensation zum geschlossenen Octamer a) für PTES, b) iBTES und c) iOTES

5.4.4.3 Bildung des Viererrings

Die bei der Bildung des Viererrings entscheidenden Zustände wurden in dieser Arbeit semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert.

Untersucht wurde ein geometrisch entscheidender Schritt, die Bildung eines Viererrings in Anwesenheit von Wassermolekülen. Dazu wurde zunächst der erste, für die Geometrie entscheidende, Ringschluss zum Tetramer näher beleuchtet. In Abbildung 75 sind in der ersten Spalte die vier möglichen Ring-Konstitutionsisomere mit Propylresten aaaa, aaab, aabb und abab dargestellt. In der zweiten Spalte sind die Tetramerketten, vor dem Ringschluss mit 29 Wassermolekülen nach Geometrie-Optimierung und in der dritten Spalte die Tetramerringe mit 30 Wassermolekülen nach Geometrie-Optimierung dargestellt. Im ersten Schritt wurden zum jeweiligen Ringisomer 30 Wassermoleküle addiert. Dieser Zusammenstellung wurde Geometrie-optimiert. Daran anschließend wurde der Ring unter Verbrauch eines Wassermoleküls aufgebrochen und die Zusammenstellung wiederum Geometrie-optimiert.

In Tabelle 23 sind die Energien der vier Ring-Konstitutionsisomere mit jeweils 30 Wassermolekülen, in Tabelle 24 die Energien für die Tetramerketten vor dem Ringschluss mit 29 Wassermolekülen aufgeführt. In Abbildung 75 sind in Spalte 3 beispielhaft die Ringisomere mit Propylresten, in Spalte 2 die Tetramerketten mit Propylresten graphisch dargestellt.

Tabelle 23: Energien in a. u. der vier Ring-Konfigurationsisomere in Anwesenheit von 30 Wassermolekülen

Ringschluss zum Isomer	Propylrest	iso-Butylrest	iso-Octylrest
aaaa	-4,2284	-4,2598	-4,3849
aaab	-4,2150	-4,2541	-4,3899
aabb	-4,2274	-4,2526	-4,3797
abab	-4,2195	-4,2633	-4,3956

Tabelle 24: Energien in a. u. der Tetramerketten direkt vor dem Ringschluss in Anwesenheit von 29 Wassermolekülen

Ringschluss zum Isomer	Propylrest	iso-Butylrest	iso-Octylrest
aaaa	-4,2168	-4,2435	-4,3767
aaab	-4,2320	-4,2579	-4,3910
aabb	-4,2187	-4,2550	-4,3757
abab	-4,2262	-4,2457	-4,3883

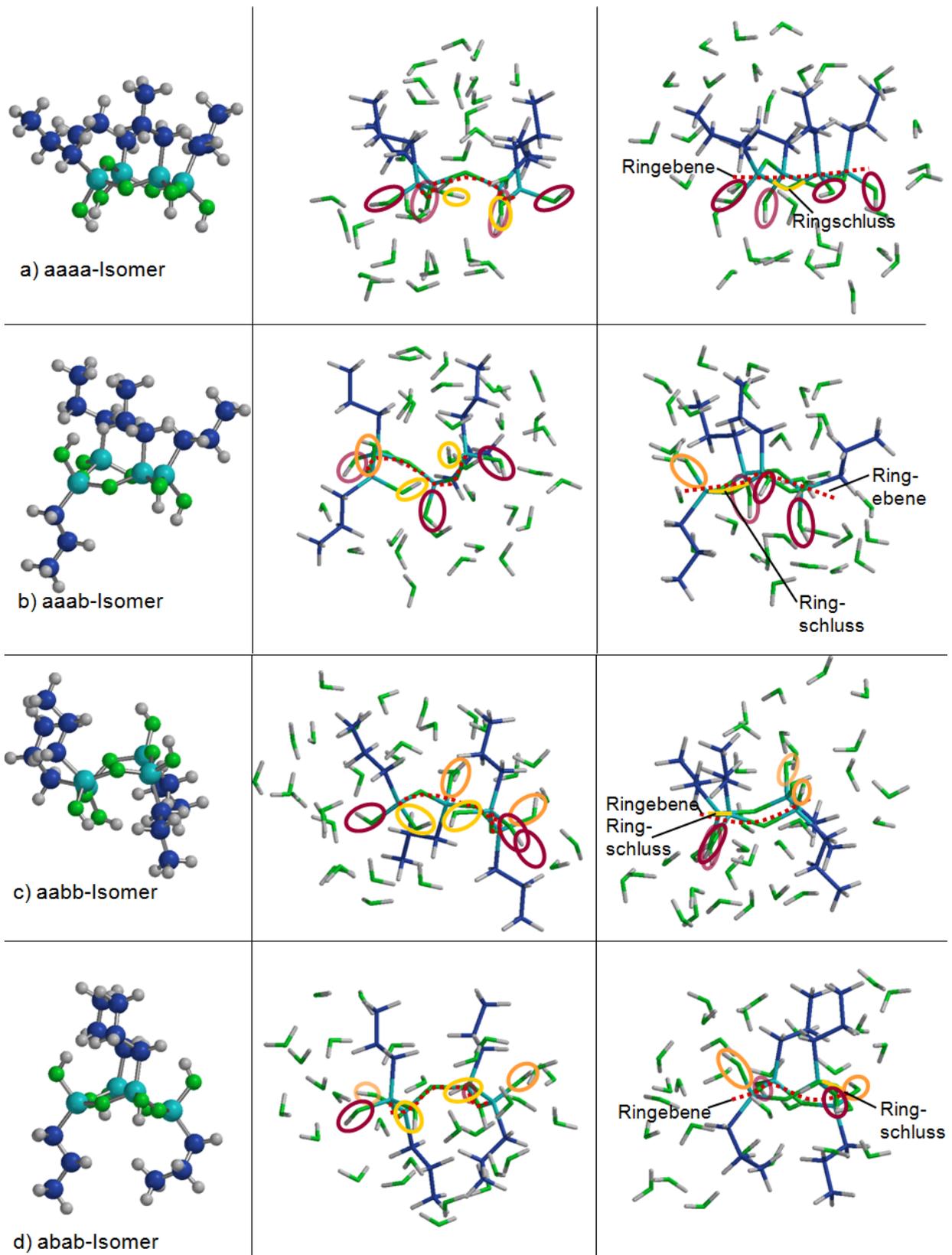


Abbildung 75: In der ersten Spalte sind die 4 möglichen Konstitutionsisomere der Ringe, in der zweiten die Ketten vor dem Ringschluss mit 29 Wassermolekülen, in der dritten der Ring mit 30 Wassermolekülen für das a) aaaa-, b) aaab-, c) aabb- und d) abab-Isomer am Bsp. des Propylrests dargestellt.

5.4.4.4 Kondensationsweg zu den experimentell gefundenen Reaktionsprodukten

Zur Untersuchung der Kondensation zum experimentell gefundenen Hauptprodukt wurden in dieser Arbeit für den ersten Schritt, S1 26 Wassermoleküle um die acht Monomere verteilt. Der Ausgangszustand wird mittels einer Kraftfeldmethode voroptimiert, bis die Energie des jeweils erreichten Zustandes sich nicht mehr im Vergleich zur vorigen verändert und dann semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert. Anschließend wurden hier zwei, über zwei Wasserstoffbrückenbindungen verbundene Monomere, unter Freisetzung eines Wassermoleküls zum Dimer kondensiert. Der erreichte Zustand wurde hier wieder über eine Kraftfeldmethode voroptimiert und dann semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert. Für die Entwicklung des Kondensationsweges zum Aufbau der Oligomere wurde hier jeweils das Monomer mit dem geringsten Abstand oder ein schon über Wasserstoffbrückenbindungen angebundenes Monomer an das bestehende Oligomer kondensiert.

Ab dem fünften Schritt ist der hier gefundene Kondensationsweg in Abbildung 76 schematisch dargestellt. Das fünfte Monomer wurde so an den Ring kondensiert, dass zwischen der nach oben ragenden Alkylkette der OH-b-Position noch eine OH-Gruppe in a-Position liegt. An dieses nach oben ragende Silan wurde für die Hexamerbildung das nächste Monomer gebunden, das dann wiederum durch Kondensation mit einer OH-Gruppe des Ringes in a-Position zum zweiten Ring reagiert. Es ragen drei OH-Gruppen auf eine Seite der Ringebenen. Das siebte Monomer bindet an ein OH in c-Position und bildet im nächsten Schritt mit einem OH in a-Position den dritten Ring. Es verbleiben drei unkondensierte OH-Gruppen, von denen zwei zur imaginären Würfelinnenseite zeigen und die OH-Gruppe in der ursprünglichen b-Position. Durch die Freisetzung der Wassermoleküle werden aus den ursprünglichen 26 beim T7(OH)₃ 35. Für das T7(OH)₃ gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten weiter zu reagieren. Alternative a besteht in einer intramolekularen Kondensation zu einem T7(OH), b in der intermolekularen Kondensation zu einem T8(OH)₂.

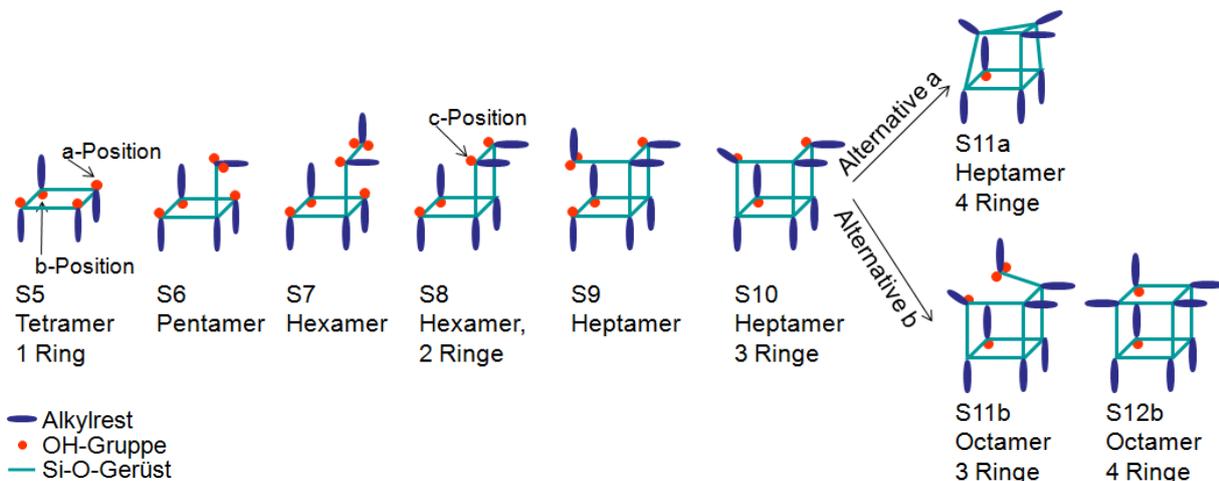


Abbildung 76: Schematische Darstellung des modellierten Oligomeraufbaus von PTES, iBTES und iOTES mit den Alternativen a zum T7(OH) und b zum T8(OH)₂

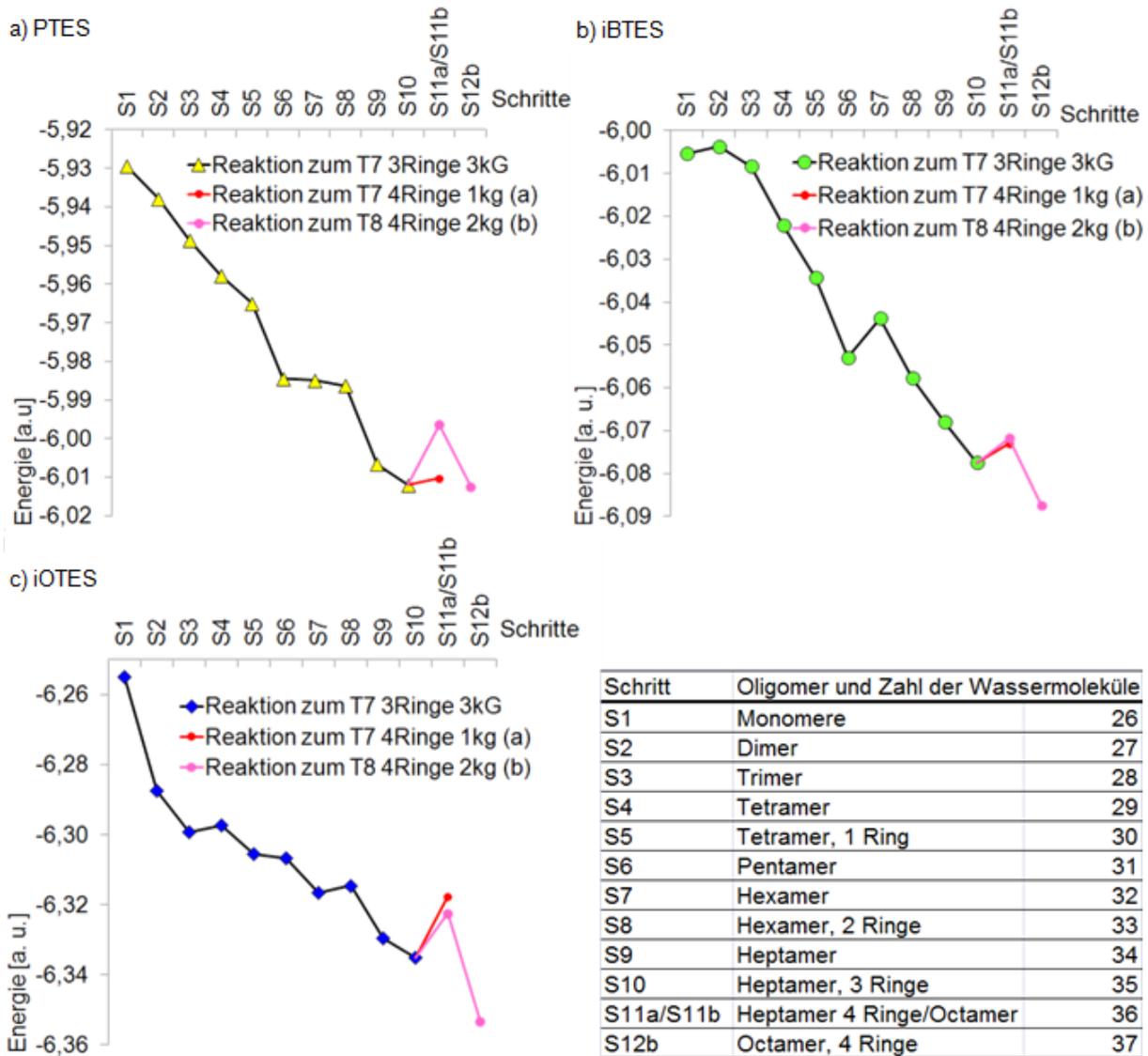


Abbildung 77: Energien in a. u. der Kondensationsschritte der AHS zum $T7(OH)_3$, $T7(OH)$ und $T8(OH)_2$ in Anwesenheit von 26 Wassermolekülen bei S1 bis hin zu 37 Wassermolekülen bei S12b in a) für hydrolysiertes PTES, b) für hydrolysiertes iBTES und c) für hydrolysiertes iOTES

In Abbildung 77 sind die Energien der Kondensationsschritte von acht Monomeren zum mit MALDI/TOF-MS nachgewiesenen Hauptprodukt $T7(OH)_3$ und den möglichen Folgeprodukten $T7(OH)$ und $T8(OH)_2$ für hydrolysiertes PTES, iBTES und iOTES dargestellt (s. auch Abbildung 55).

Für das hydrolysierte PTES In Abbildung 77 a) ist eine stetige Abnahme der Werte der Energie bis zur Bildung des Pentamers (S6) zu sehen, es folgt annähernd ein Plateau und dann wiederum eine Abnahme der Werte bei der Bildung des Heptamers und dem dritten Ringschluss zum $T7(OH)_3$. Beide möglichen Folgeschritte, sowohl die intramolekulare Kondensation als auch die Octamerbildung, sind mit einem Energieanstieg verbunden, wobei dieser für

die intramolekulare Kondensation gering ausfällt. Für das hydrolysiertes iBTES ist die Dimerbildung mit einem geringen Energieanstieg und die Trimerbildung mit einer geringen Energieabnahme verbunden. Mit einer Ausnahme bei der Hexamerbildung sind die Schritte bis zum S10 alle mit einer Energieabnahme verbunden. Die beiden möglichen Folgereaktionen (S11 a und b) zeigen beide eine ähnlich große Energiezunahme. Beim hydrolysiertes iOTES ist der Verlauf sehr ungleichmäßig, die Dimerbildung ist mit einer sehr hohen Energieabnahme verbunden, die Tetramerbildung und der zweite Ringschluss beim Hexamer weisen eine Energiezunahme auf. Die möglichen Folgereaktionen zeigen beide eine Energiezunahme, die der intramolekularen Kondensation eine etwas höhere als die der Octamerbildung.

Zur Untersuchung der mittels MALDI/TOF-MS bestimmten Oligomerverteilung aus Abbildung 55 wird auch die Bildung der größeren Oligomere T9(OH), T10(OH)₂ und T10 schrittweise semi-empirisch (PM3) modelliert.

Gestartet wurde hier bei beiden Kondensationswegen von einem Fünfferring, der von 31 Wassermolekülen umgeben ist. Für die Bildung des T10 wurde von einem Ring ausgegangen, der alle Alkylreste auf einer Ringseite, für T9(OH) und T10(OH)₂ von einem Ring, der einen Alkylrest auf der anderen Ringseite trägt. Es wurde nach dem gleichen Prinzip wie es bei der Kondensation zum T7(OH)₃ vorgestellt wird vorgegangen. Der schematische Aufbau der Oligomere ist in Abbildung 78 und 79 dargestellt.

Für die Bildung eines T9(OH) und T10(OH)₂ wird in dieser Arbeit ein Kondensationsweg entwickelt. Es wird von einem Ring mit vier der fünf OH-Gruppen auf einer Seite ausgegangen. An die OH-Gruppe in b-Position wird das sechste Monomer kondensiert, ein siebtes an das sechste. Der Ringschluss erfolgt zum OH in a-Position und die Kondensation des achten Monomers in c-Position. Dort findet dann der Ringschluss mit dem OH in b-Position statt und es kondensiert ein neuntes Monomer in d-Position. Zur Bildung des T9(OH) wird dann ein weiterer Ring mit einer OH-Gruppe in a-Position geschlossen und anschließend ein weiterer zwischen den zwei gegenüberliegenden OH-Gruppen. Für die Bildung eines T10(OH)₂ wird das zehnte Monomer ankondensiert, dann ein Fünfferring geschlossen und ein weiterer durch zwei einander gegenüberliegende OH-Gruppen.

Für die Bildung eines T10 wird von einem Fünfferring mit allen OH-Gruppen auf einer Seite ausgegangen, es wird ein sechstes und siebtes Monomer über eine Kondensation angebunden und der Ring geschlossen. Ein achttes Monomer wird über eine Kondensation durch eine Si-O-Si-Bindungsbildung unter Wasserfreisetzung gebunden, der Ring geschlossen, ein neuntes angebunden und ebenfalls der Ring geschlossen. Das zehnte Monomer wird angehängt und anschließend nicht ein Vierer-, sondern ein Fünfferring geschlossen. Die verbleibenden zwei, einander gegenüber liegenden OH-Gruppen bilden dann eine Si-O-Si-Bindung zum vollständig geschlossenen Decamer.

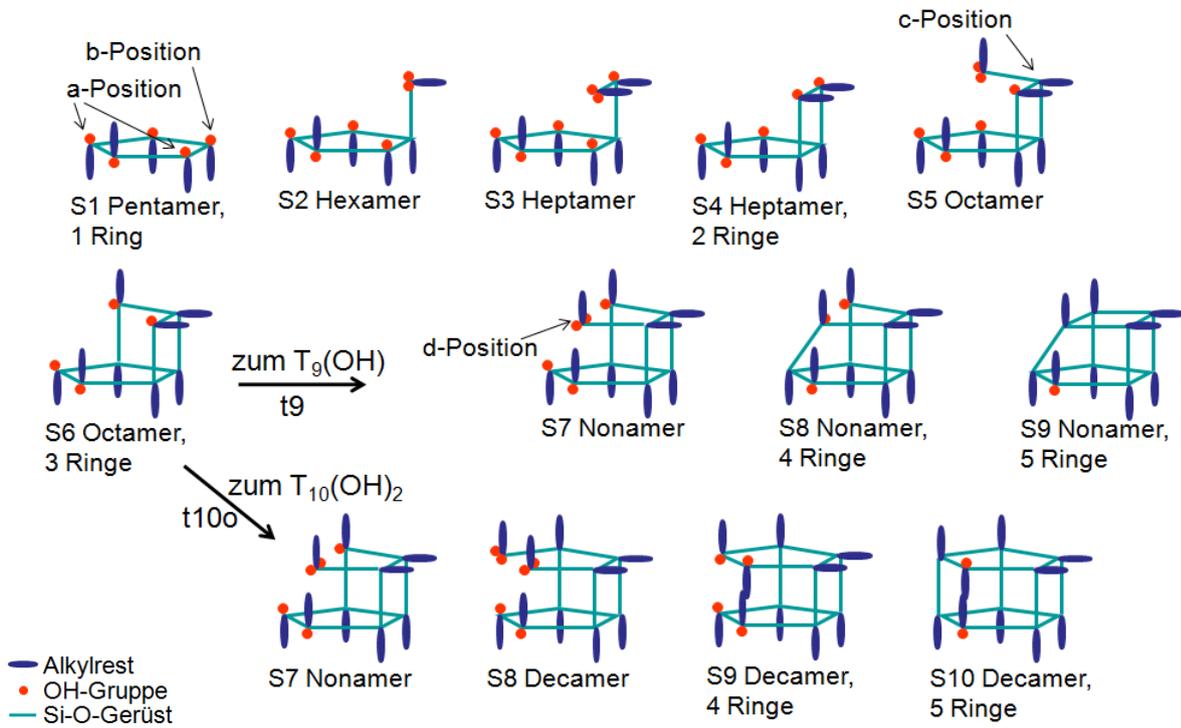


Abbildung 78: Schematische Darstellung des modellierten Oligomeraufbaus von hydrolysiertem PTES, iBTES und iOTES zum $T_9(OH)$ und $T_{10}(OH)_2$

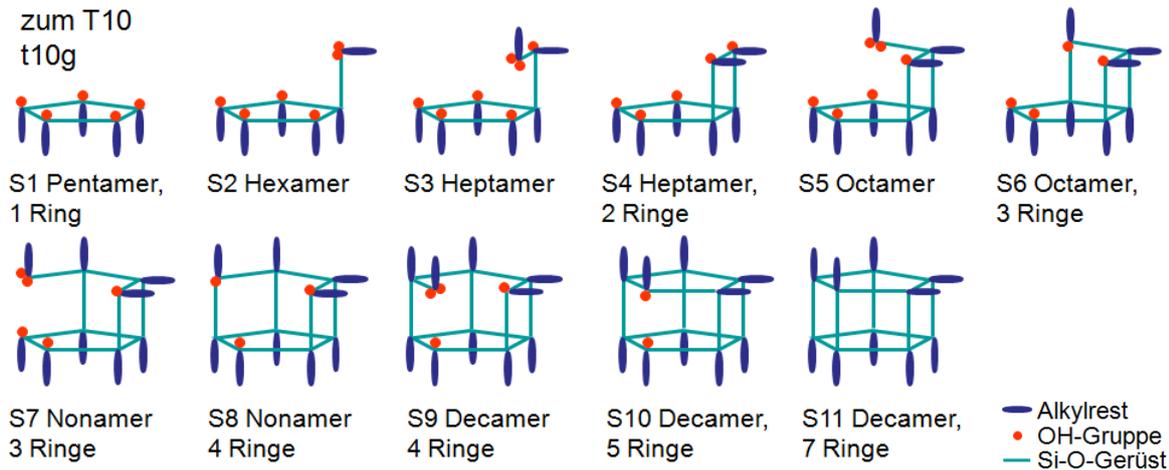


Abbildung 79: Schematische Darstellung des modellierten Oligomeraufbaus von hydrolysiertem PTES, iBTES und iOTES zum T10

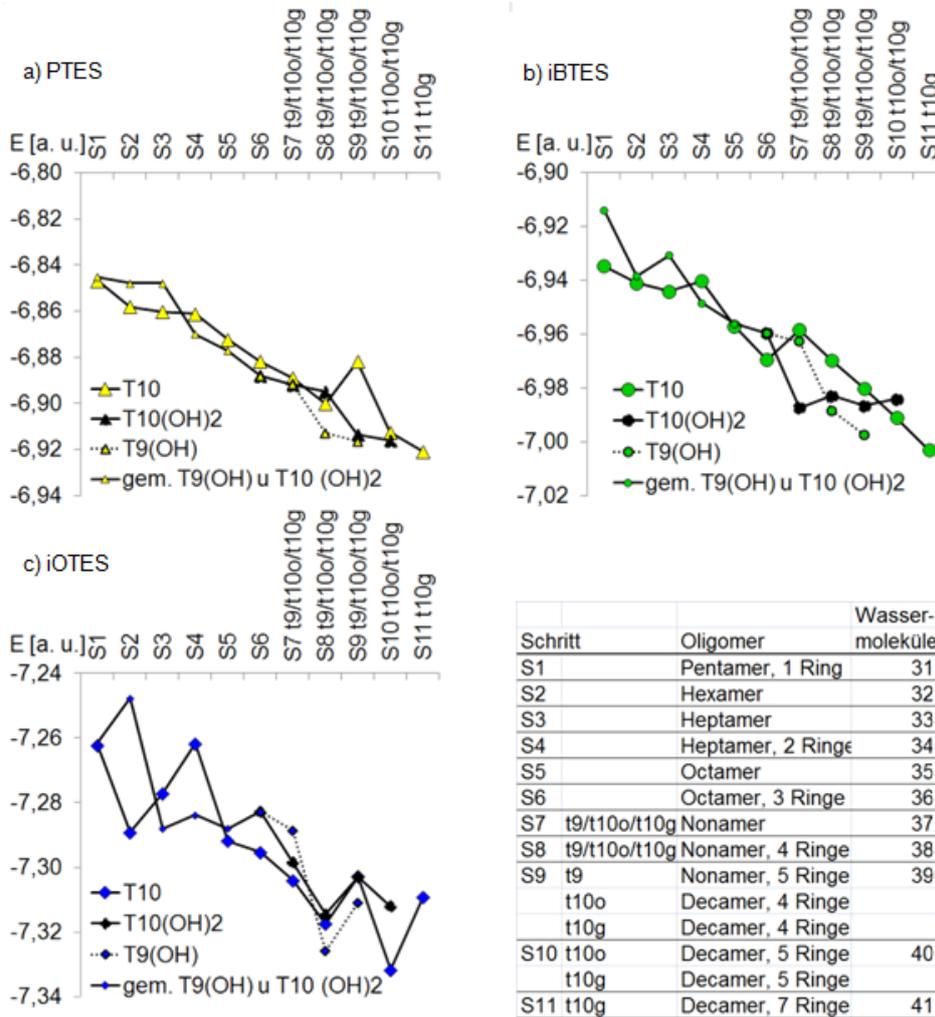


Abbildung 80: Energien in a.u. der Kondensationschritte der ATES zum T9(OH), T10(OH)₂ und T10 in Anwesenheit von 31 bei S1 bis 41 bei S10 Wassermolekülen in a) für hydrolysiertes PTES, in b) für hydrolysiertes iBTES und c) für hydrolysiertes iOTES

In Abbildung 80 a) - c) sind die Energien der Kondensationschritte für jeweils 10 hydrolysierte ATES-Monomere zu T9(OH), T10(OH)₂ und T10 zusammengefasst. Auf der x-Achse werden die Oligomere beim Aufbau des T9(OH) mit t9, zum T10(OH)₂ mit t10o und zum T10 mit t10g bezeichnet.

In Abbildung 80 a) ist die Energie der Zustände für das hydrolysiertes PTES aufgetragen. Bis auf den Schritt von S8 zu S9 sind alle mit einer Abnahme der Energie verbunden. In Abbildung 80 b) ist beim hydrolysiertem iBTES bei Schritt S2 zu S3 bei T9(OH) und T10(OH)₂ und bei S3 zu S4 beim T10 erstmals eine Zunahme für die Werte zu sehen. Beim hydrolysierten iOTES in Abbildung 80 c) tritt eine Zunahme der Energie bei T9(OH) und T10(OH)₂ von S1 zu S2 und für T10 von S2 zu S3 auf. Das sind beim hydrolysierten iBTES und iOTES die ersten, aber bei weitem nicht die einzigen Schritte, die mit einer Zunahme der Werte verbunden sind. In Abbildung 80 a)-c) ist zu sehen, dass die Zahl der Schritte, bei denen die Werte für die Ener-

gien der Zustände zunehmen, vom hydrolysiertem PTES über das hydrolysierte iBTES bis zum hydrolysiertem iOTES steigt. Insgesamt gibt es für das iBTES fünf Schritte mit einer Energiezunahme, für das iOTES neun.

5.4.5 Wechselwirkungen zwischen Silan-Monomeren und -Oligomeren und dem Modellmolekül

5.4.5.1 Vorgehen bei der Modellierung

Untersucht wird die Wechselwirkung zwischen einem Modellmolekül für die feste Phase und verschiedenen Silanspezies in wechselwirkendem und kovalent gebundenem Zustand. Als Modellmolekül wird das in Kapitel 5.4.2.1 vorgestellte Calciumsilikatmolekül eingesetzt. Bei den Silanspezies handelt es sich um die Oligomere, die bei der Untersuchung des Reaktionsweges zum Hauptprodukt (vgl. Kapitel 5.4.4.4) ermittelt wurden. Diese Anordnung soll hier die Situation an der Grenzfläche zwischen einem festen mineralischen Substrat mit einer deprotonierten Silanolgruppe und einem flüssigen Silan repräsentieren.

Untersucht wurden im Rahmen der Arbeit jeweils die hydrolysierten Silanmonomere und -oligomere in Gegenwart des Modellmoleküls, modelliert wird semi-empirisch (PM3). Für die qualitativen Betrachtungen wird wieder die Energiedifferenz zwischen verschiedenen Zuständen bei konstanter Anzahl der beteiligten Atome herangezogen.

Zunächst wurde das Silanmonomer oder -oligomer über dem Modellmolekül platziert und anschließend eine semi-empirische (PM3) Geometrie-Optimierung durchgeführt. Diese Anordnung wurde hier als günstigster Zustand für die Wechselwirkung im nicht kovalent gebundenen Zustand herangezogen. Für den kovalent gebundenen Zustand bei den Silanoligomeren wurde eine Si-O-Si-Bindung zwischen dem Modellmolekül und dem Oligomer gebildet. Falls sich aus dem wechselwirkenden Zustand mehrere OH-Gruppen des Silanoligomers für eine Bindung ergaben, wurde bei den hier durchgeführten Modellierungen diejenige OH-Gruppe ausgewählt, deren Abstand zum Modellmolekül am kleinsten und/oder deren Si-O-Bindungsabstand am höchsten war. Für die vergleichenden Betrachtungen wurde wieder die Differenz der Werte der Energien der beiden interessierenden Zustände gebildet.

Die Energien der Silanmonomere im neutralen und deprotonierten Zustand beim letzten Hydrolyseschritt mit dem deprotonierten bzw. neutralen Modellmolekül werden in Anwesenheit zweier zusätzlicher Wassermoleküle berechnet. Die Energie des Zustands 1, $E_{Zustand1}$, entspricht der des deprotonierten Modellmoleküls in Wechselwirkung mit einem neutralen Monoethoxysilan, die Energie des Zustands 2, $E_{Zustand2}$, entspricht der des protonierten Modellmoleküls in Wechselwirkung mit einem deprotonierten Monoethoxysilanion, die Energiedifferenz ΔE wird gemäß Gleichung 32 berechnet.

$$\Delta E = E_{Zustand2} - E_{Zustand1} \quad (32)$$

Für $\Delta E > 0$ ist Zustand 1 (deprotoniertes Modellmolekül in Wechselwirkung mit einem neutralen Monoethoxysilan) günstiger, für $\Delta E < 0$ Zustand 2 (protoniertes Modellmolekül in Wechselwirkung mit einem deprotonierten Monoethoxysilananion).

Für die qualitative Betrachtung der Energien der lose wechselwirkenden und kovalent gebundenen Zustände der Silanligomere mit dem Calciumsilikatmolekül wird jeweils die Differenz ΔE zwischen der Energie des Endzustands, $E_{\text{Endzustand}}$ und der Energie des Ausgangszustands, $E_{\text{Ausgangszustand}}$ gebildet (Gleichung 33). $E_{\text{Ausgangszustand}}$ setzt sich zusammen aus der Energie des einzelnen Geometrie-optimierten Silanligomers und des Calciumsilikatmoleküls (Gleichung 34).

$$\Delta E = E_{\text{Endzustand}} - E_{\text{Ausgangszustand}} \quad (33)$$

$$E_{\text{Ausgangszustand}} = \Sigma(E_{\text{Calciumsilikatmolekül}} + E_{\text{Silanligomer}}) \quad (34)$$

Für $\Delta E > 0$ ist der Ausgangszustand günstiger, für $\Delta E < 0$ der Endzustand. Die Energie des Ausgangszustands ist bei der losen Wechselwirkung und der kovalenten Bindung für ein bestimmtes Silanligomer gleich.

5.4.5.2 Wechselwirkung zwischen teilhydrolysierten Silanmonomeren und Modellmolekül

In Abbildung 81 sind die im Rahmen dieser Arbeit modellierten Zustände von teilhydrolysierten Silanmonomeren in Anwesenheit des Modellmoleküls und von zwei Wassermolekülen zur Bestimmung der Energien dargestellt. In Abbildung 81 a) ist dies für ein neutrales PMES und ein deprotoniertes Modellmolekül, in b) für ein PMES-Anion und ein neutrales Modellmolekül die Situation des lose wechselwirkenden Zustandes zu sehen, in Abbildung 82 ist die analoge Anordnung für das iOMES dargestellt.

Für die Zustände wurde hier jeweils semi-empirisch (PM3) eine Geometrie-Optimierung durchgeführt. Die dazugehörigen Energien in a. u. sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Wird die Energiedifferenz ΔE nach Gleichung 32 berechnet, ist der Wert der Energie beim Propylsilan positiv, beim iOctylsilan negativ. Nach der Modellierung ist beim PTES der Zustand für ein neutrales Silan in Gegenwart eines deprotonierten Modellmoleküls günstiger, als der eines Propylsilananions neben einem neutralen Modellmolekül. Beim iOctylsilan sind die Verhältnisse genau umgekehrt, hier ist der Zustand eines Silananions in Gegenwart des neutralen, protonierten Calciumsilikatmoleküls $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_8$ günstiger.

Tabelle 25: Vergleich der Energien in a.u. der Wechselwirkung von Modellmolekül mit einem Monoethoxysilan, bzw. einem protonierten Modellmolekül mit einem Monoethoxysilananion und zwei Wassermolekülen (vgl. Abbildung 81 und 82)

	E_{Zustand1} Modellmolekül - Monoethoxysilan	E_{Zustand2} protoniertes Modellmolekül - Monoethoxysilananion	$\Delta E = E_{\text{Zustand2}} - E_{\text{Zustand1}}$
Propyl-	-5,260	-5,256	0,004
iso-Octyl-	-5,287	-5,316	-0,029

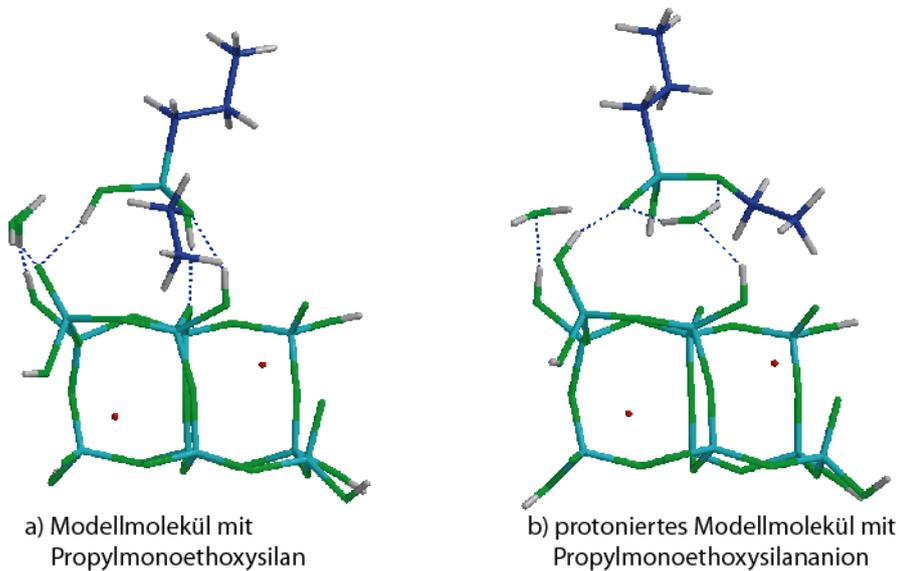


Abbildung 81: a) Modellmolekül mit einem Propylmonoethoxysilan und zwei Wasser und b) protoniertem Modellmolekül mit einem Propylmonoethoxysilanion und zwei Wasser

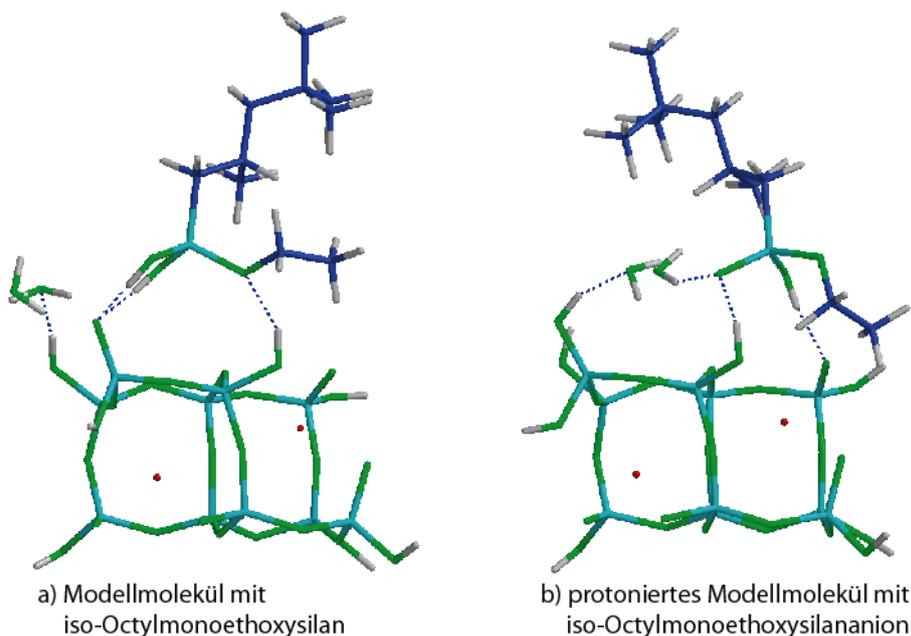


Abbildung 82: a) Modellmolekül mit einem iso-Octylmonoethoxysilan und zwei Wasser und b) protoniertem Modellmolekül mit einem iso-Octylmonoethoxysilanion und zwei Wasser

5.4.5.3 Energieunterschiede bei der Interaktion von Oligomeren mit dem Modellmolekül

Zur Betrachtung der Energiedifferenz ΔE der Zustände von Silanoligomeren mit dem Modellmolekül werden einige Silanoligomere ausgewählt, die in Kapitel 5.4.4.4 vorgestellt werden. Es handelt sich um vollständig hydrolysierte Oligomere, die auf dem Reaktionsweg zum Hauptprodukt auftreten. Untersucht wird zum einen eine lose Wechselwirkung, bei der das Oligomer

über dem Modellmolekülanion platziert wird, so dass sich Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Es wird mit der in Spartan06TM vorgegebenen Kraftfeldmethode voroptimiert, daran anschließend eine semi-empirische (PM3) Geometrie-Optimierung durchgeführt. Zum anderen wird die kovalente Bindung eines Silanoligomers an das Modellmolekülanion unter Bildung einer Si-O-Si-Bindung am vorher deprotonierten O⁻ unter Freisetzung eines OH⁻ modelliert. Auch hier wird zunächst mit der Kraftfeldmethode vor- und dann semi-empirisch (PM3) Geometrie-optimiert.

In Abbildung 83 sind die Energiedifferenzen ΔE der Zustände von lose wechselwirkenden und kovalent gebundenen Oligomeren für die drei Silane aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass alle ΔE der Zustände mit Ausnahme des Zustands der losen Wechselwirkung des Propyldimers (O2), der schwach positiv ist, negativ sind. Das bedeutet, dass nach der Modellierung sowohl der Zustand der losen Wechselwirkung als auch der kovalenten Bindung der Oligomere an das Modellmolekül günstiger als die der einzelnen Moleküle sind.

Die ΔE der Zustände der Propylsilan-Oligomere in Abbildung 83 a) sind bis zum geschlossenen Ring des Tetramers (O5) für die lose Wechselwirkung, mit Ausnahme des Dimers (O2), günstiger. Für das Dimer, (O2) das aus zwei Ringen bestehende Hexamer (O8) und das Pentamer (O6), das das negativste ΔE aufweist, ist die kovalente Bindung günstiger. Die Beträge der Energiedifferenzen ΔE für die Zustände sind ab dem Pentamer (O6) größer, insbesondere für die kovalenten Bindungen, als bei den kleineren Silanoligomeren. Die Energiedifferenzen ΔE der Zustände des iBTES in Abbildung 83 b) für das kovalent gebundene Monomer (O1), Tetramer (O4) und Hexamer aus zwei Ringen (O8) sind günstiger als die der losen Wechselwirkung. In den anderen Fällen ist es umgekehrt und die lose Wechselwirkung stellt die günstigere Situation dar. In Abbildung 83 c) ist das ΔE der Zustände für das iOctylsilan dargestellt. Die Unterschiede zwischen dem ΔE der Zustände für die lose Wechselwirkung und die kovalente Bindung sind außer beim Heptamer bestehend aus zwei Ringen (O8) nur gering. Außerdem variieren die Werte der Energiedifferenzen ΔE für die Zustände ab dem Tetramer (O4) mit Ausnahme des Wertes für das kovalent gebundene Hexamer aus zwei Ringen (O8) nur wenig.

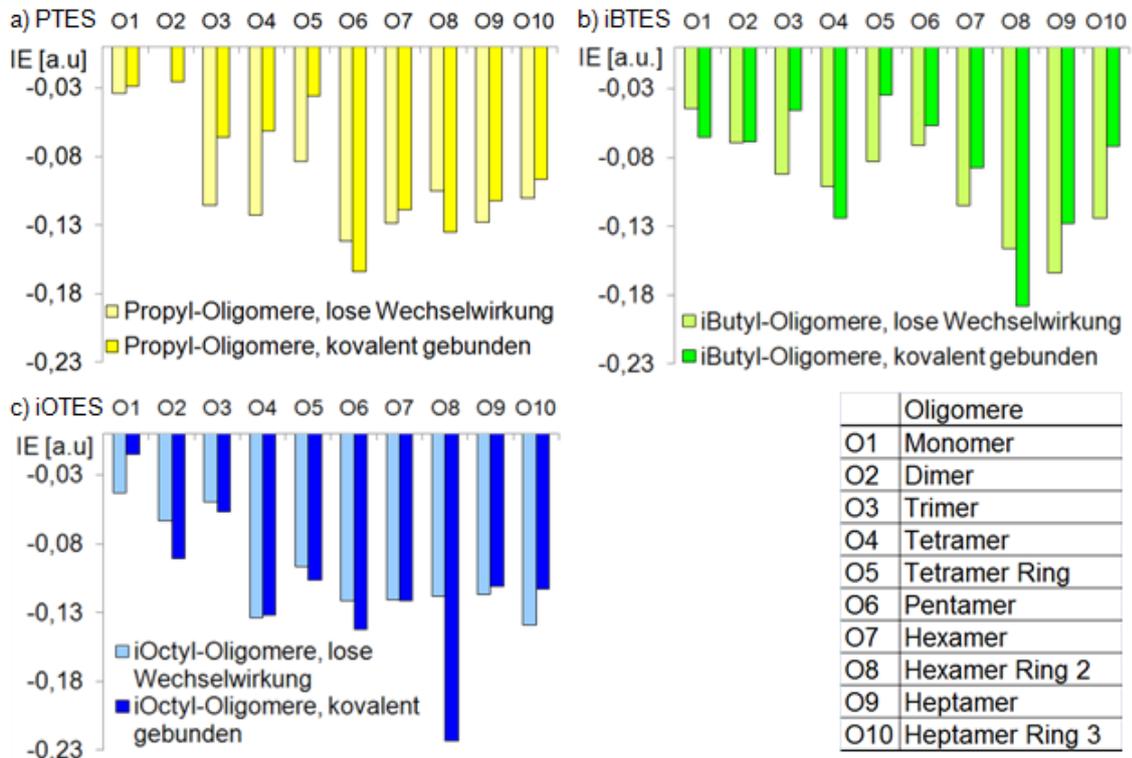


Abbildung 83: ΔE der losen Wechselwirkung, bzw. kovalenten Bindung von möglichen Oligomeren des hydrolysierten a) PTES, b) iBTES und c) iOTES mit dem Modellmolekül $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$

6 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen dienen der Aufklärung der molekularen Prozesse, die bei der Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen ablaufen. Da weder die chemischen Eigenschaften der CSH-Phasen, noch die Reaktionsmechanismen der ATES endgültig aufgeklärt sind, können kaum Aussagen zum Transport und zur Filmbildung der Alkyltriethoxysilane im Porensystem getroffen werden. Um Fehlapplikationen in der Praxis zu vermeiden und hohe Eindringtiefen bei großem Wirkstoffgehalt der Alkyltriethoxysilane als Voraussetzung für eine wirksame und dauerhafte Hydrophobierung zu erreichen, ist es notwendig, die molekularen Interaktionen beim Transport und bei der Filmbildung möglichst genau zu kennen. Experimentell sind die Vorgänge kaum zugänglich, so dass in dieser Arbeit ein Ansatz aus einer Kombination von experimentellen und computerchemischen Untersuchungen entwickelt wird.

6.1 Grundlagen

6.1.1 Einführung

Die vorgestellten experimentellen und theoretischen Untersuchungen dienen zur Charakterisierung des Verhaltens der komplexen Polykondensationsprodukte der ATES in Gegenwart verschiedener mineralischer Substrate und deren Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der behandelten Materialien. Dazu werden die Polykondensation der ATES, die aus Hydrolyse und Kondensation besteht, die mineralischen Substrate, die Interaktionen bei der Polykondensation und die hydrophobierten mineralischen Phasen sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Da es sich bei beiden Systemen, den ATES und den mineralischen Substraten, um komplexe Systeme handelt, sind v. a. für die Modellierungen Vereinfachungen notwendig. Ausgehend von diesen Randbedingungen werden die Materialien und Modellierungsmethoden für die Untersuchungen ausgewählt.

Die Polykondensation der ATES wird neben den äußeren Bedingungen stark von der Struktur der Reaktionspartner beeinflusst [94]. Um den Einfluss des Alkylrests als einem der Strukturmerkmale zu erfassen, werden Triethoxysilane mit unterschiedlichen Alkylresten, wie das Propyltriethoxysilan (PTES), das iso-Butyltriethoxysilan (iBTES), das Hexyltriethoxysilan (HTES) und das iso-Octyltriethoxysilan (iOTES) eingesetzt.

Als mineralische Komponenten werden hier verschiedene Materialien in die Untersuchungen einbezogen. Bei zementgebundenen Werkstoffen wie Beton oder Zementstein handelt es sich um Mehrkomponentensysteme. Das Reaktionsverhalten der einzelnen Zementsteinphasen ist aufgrund der komplexen Zusammensetzung analytisch kaum fassbar. Um deren Einfluss zu identifizieren, wird das Verhalten einzelner, bzw. ähnlicher Komponenten, wie teilkristalliner Tobermorit, hydratisiertes C_3S sowie Quarzsand untersucht.

Tabelle 26: Zusammenstellung ausgewählter Eigenschaften des mineralischen Materials

Mineralische Komponente	Zusammensetzung	Struktur	Porenlösung
hydratisierter Portlandzement	Calciumsilikathydrat	röntgenamorph	basisch durch Portlandit
hydratisiertes C ₃ S	Calciumsilikathydrat	röntgenamorph	basisch durch Portlandit
Tobermorit	Calciumsilikathydrat	teilkristallin	-
Quarzsand	SiO ₂	kristallin	-

Hydratisierter Zement vom Typ CEM I repräsentiert den Zementstein, hydratisiertes Tricalciumsilikat (C₃S) das CSH-Gel und beim Tobermorit handelt es sich um ein mit dem CSH-Gel verwandtes Mineral. Eine kurze Übersicht der im Zusammenhang mit den Experimenten relevanten Eigenschaften der mineralischen Substrate findet sich in Tabelle 26.

Die Interpretation der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der Modellierungen erfolgt in drei Teilen:

Zunächst wird das Reaktionsverhalten der ATES diskutiert. Die in einer anderen Arbeit (OEHMICHEN, /102/) ermittelten Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeiten werden anhand der berechneten Werte für die Energien der einzelnen Hydrolyseschritte, der Partialladungen am Silicium und der modellierten Darstellungen der LUMOs diskutiert. MALDI-TOF/MS-Untersuchungen werden zur Validierung der modellierten Reaktionswege und der Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Hauptprodukten herangezogen. Diese Betrachtungen beziehen sich dabei auf die Reaktionen der ATES in reiner, alkalischer Lösung.

Im zweiten Teil werden die Ansätze zur Entwicklung eines computerchemisch modellierbaren, mineralischen Substrats dargelegt. Das daraus entwickelte, semi-empirisch modellierte Molekül, das zur Untersuchung der Wechselwirkung der ATES-Reaktionsprodukte mit der mineralischen Komponente herangezogen wird, wird vorgestellt und diskutiert.

Der dritte Teil widmet sich den Interaktionen zwischen den ATES und der mineralischen Komponente. Der Verlauf der bei der Hydrophobierung ablaufenden Reaktionen wird experimentell mittels der Kalorimetrie und theoretisch anhand der Energie bei der Wechselwirkung diskutiert. Aus der Berechnung der Energiezustände der Interaktion von Hydrolyseprodukten mit dem Modellmolekül wird eine Erklärung für die unvollständige Hydrolyse des iOTES vorgestellt. Am Beispiel von Zementsteinplättchen wird die Aufnahmemenge der unterschiedlichen ATES bestimmt und die Alkylrestabhängigkeit untersucht.

Die Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche (SSA_{N₂} und SSA_{H₂O}) und Porenweiteverteilungen aus Gassorptions-Messungen sowie der Gesamtporosität und Porenverteilung aus Hg-Druck-Untersuchungen von hydrophobierten mineralischen Substraten dient der Diskussion der Veränderung der mineralischen Komponente durch die ATES-Behandlung.

6.1.2 Vorgehen bei der Modellierung

Aus Übergangszuständen werden i. A. Informationen zum Reaktionsverhalten und zu Interaktionen gewonnen, jedoch muss dafür der exakte Reaktionsmechanismus bekannt sein. In

dieser Arbeit werden für die Überlegungen hinsichtlich des Reaktionsverlaufs häufig Geometrie-optimierte Zustände und deren Energien eingesetzt. Bei den untersuchten Reaktionen, d. h. der Hydrolyse und der Kondensation der ATEs handelt es sich zwar um nukleophile Substitutionen, aber der genaue Mechanismus ist nicht bekannt (vgl. /88//90/-/92//94/-/96/). Die Teilreaktionen der Polykondensation laufen immer nebeneinander ab, nicht unabhängig voneinander (vgl. Kapitel 2.6.4.2, Seite 31). Dadurch können die einzelnen Reaktionsschritte nicht getrennt voneinander untersucht werden und es ergibt sich das Problem, die einzelnen Reaktionskonstanten und -ordnung zu bestimmen. Die Polykondensation besteht aus vielen Teilreaktionen, die alle ihre eigenen Konstanten haben, die sich darüberhinaus im Verlauf der Polykondensation ändern und nur für kurze Zeitspannen als konstant angesehen werden können /102/. Exemplarisch ist in Abbildung 84 die Abnahme der Silankonzentration für die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 > k_2$ und $k_1 < k_2$ bei Annahme von Reaktionen pseudo-erster-Ordnung dargestellt. Hier ist aber nicht erfasst, dass die Abnahme der Silankonzentration bei der Polykondensation zum Anstieg des Gehalts verschiedener Silanole (Mono-, Di- und Trisilanol) führt, die wiederum mit einer individuellen Geschwindigkeitskonstante weiter hydrolysieren oder beginnen zum Siloxan zu kondensieren. Mit einer Formulierung der Polykondensation als Reaktion pseudo-erster Ordnung werden die Veränderungen der Konzentrationen der einzelnen auftretenden Spezies nicht beschrieben.

Erschwert wird die Charakterisierung durch den Umstand, dass es weitere starke Einflüsse auf die Polykondensation gibt, wie den pH-Wert der Lösung und die Elektrolytkonzentration, wobei die Mechanismen und die Art der Einflussnahme noch nicht geklärt sind. Als gesichert gilt, dass eine Erhöhung der H_3O^+ -Ionenkonzentration die Hydrolysereaktion, eine Erhöhung der OH^- -Ionenkonzentration die Kondensationsreaktion beschleunigt /224/. Aus diesen Gründen werden in dieser Arbeit keine Verläufe entlang der Reaktionskoordinate mit Übergangszuständen modelliert, sondern mögliche Zwischenprodukte Geometrie-optimiert und Energien einzelner Zustände verglichen. Dadurch sind aber z. B. keine Aussagen zu Aktivierungsenergien oder Reaktionsmechanismen möglich.

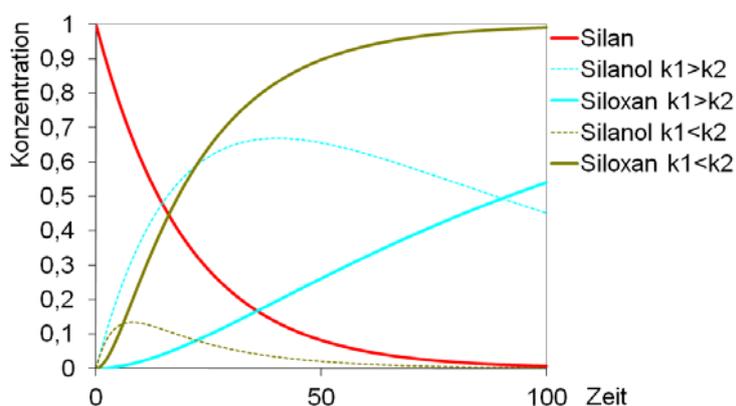


Abbildung 84: Vergleichende Betrachtung der Konzentrationsentwicklungen von Siloxan, Silanol und Silan bei der Polykondensation von Alkyltriethoxysilanen mit unterschiedlichen Verhältnissen der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2

Vor der Modellierung steht die Auswahl der Methode. Zum einen bestehen natürlich Anforderungen an die Genauigkeit der Ergebnisse, zum anderen sind nur bestimmte Hardwarekapazitäten vorhanden. Im Idealfall können Modellierungsergebnisse direkt mit experimentellen Daten verglichen werden. Da aber häufig das Verhalten von Systemen modelliert wird, die experimentell kaum zugänglich sind, dienen die Modellierungsergebnisse zur Herleitung der Ursachen und der qualitativen Erklärung des experimentell beobachteten Reaktionsverhaltens.

Wird das Verhalten von Molekülen modelliert, deren genauer atomarer Aufbau nicht bekannt ist, ist eine Möglichkeit ein ähnliches Molekül stellvertretend heranzuziehen, das beispielsweise die interessierende Bindung, funktionelle Gruppe usw. enthält und für das experimentelle Daten vorliegen /225//226/. Dieses Stellvertreter-Molekül kann dann mit den unterschiedlichen Methoden modelliert und die Ergebnisse mit bekannten Daten verglichen werden /227/. Daraufhin wird eine Entscheidung getroffen, welche Methode in vertretbarer Rechner-Zeit ausreichend genaue Modellierungsergebnisse liefert. Durch den Einsatz von aufwändigeren Methoden, bzw. Basissätzen, können häufig Modellierungsergebnisse erhalten werden, die dichter bei den experimentell beobachteten Werten liegen. Dies erhöht aber immer den Rechenaufwand. Häufig werden deshalb weniger genaue Methoden genutzt, die für die interessierenden Bereiche und Werte ausreichend genaue Ergebnisse liefern. Ein gängiger Weg, ist es Bindungsparameter, wie Abstände und Winkel für eine Abschätzung der Ähnlichkeiten von Molekülen heranzuziehen /227//228/. Bei der Modellierung von kristallinen Feststoffen werden häufig die modellierten Atompositionen und die daraus resultierenden Bindungsabstände und -winkel für Vergleiche mit den Ergebnissen aus XRD-Messungen herangezogen /229//230/. In der Diskussion werden deshalb hier den Modellierungen Zusammenstellungen von experimentell und theoretisch gefundenen Bindungsabständen aus einer eigenen Literaturrecherche gegenübergestellt.

6.2 Reaktionsverhalten der ATES

6.2.1 Auswahl der Modellierungsmethode

Wichtig bei der Modellierung ist die Auswahl einer geeigneten Methode. Prinzipiell wird durch ein Modell versucht einen komplexen Sachverhalt durch Vereinfachungen zu erfassen. Die Vereinfachungen sollten, damit mit dem Modell belastbare Aussagen gemacht werden können, in anderen Modellbereichen gemacht werden. Auch sollten nur die notwendigsten vereinfachenden Annahmen getroffen werden.

Bei computerchemischen Modellierungen wäre also der Einsatz von ab initio-Methoden mit möglichst exakten Basissätzen wünschenswert. Bei Modellierungen mit großen oder mehreren Molekülen, ist dies aber meist technisch kaum möglich. Bei der Modellierung von Si-O-Verbindungen ergeben sich häufig flache Potentialhyperflächen, bei denen sich lokale nicht sehr von globalen Minima unterscheiden und mehrere Zwischenzustände möglich sind /231/. Da für das Reaktionsverhalten der ATES, insbesondere bei der Kondensation, Systeme mit vielen Atomen

betrachtet werden sollen, kommen für die Aufgabenstellung in dieser Arbeit die semi-empirischen Methoden infrage. Die Software Spartan06TM bietet die semi-empirischen Methoden AM1, PM3 und MNDO an. Um eine geeignete Methode zu finden, werden Bindungslängen und -winkel verschiedener Si-O-Verbindungen aus experimentellen und computerchemischen Untersuchungen verglichen. Im Idealfall ist die computerchemische Methode in der Lage, die experimentellen Werte exakt wiederzugeben. Treten Abweichungen auf, sollten diese möglichst gering sein. Von HEHRE werden ausführlich die Bindungslängen und -winkel, die bei Einsatz verschiedener Methoden für unterschiedliche Verbindungen erhalten werden, verglichen. Aus diesen Vergleichen werden Empfehlungen für den Einsatz einer bestimmten Methode ausgesprochen (/232/). Da in /227/ keine Angaben zu den hier interessierenden Bindungslängen und -winkel gemacht werden, werden zunächst Daten aus einer Literaturrecherche und eigenen Modellierungen zusammengestellt. Im Folgenden wird anhand dieser Bindungslängen und -winkel das Vorgehen zur Auswahl der geeigneten Methode vorgestellt.

Im Anhang B (Anhang - Tabelle 6 auf S. 246 und 7) werden Bindungslängen und -winkel tabellarisch für verschiedene $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Verbindungen aus der Literatur (/233/-/235/) zusammengestellt und mit Ergebnissen aus eigenen AM1-, PM3- und MNDO-Modellierungen verglichen, für die Diskussion werden die Bindungsparameter graphisch aufbereitet.

In Abbildung 85 sind Bindungslängen, in Abbildung 86 Bindungswinkel für H_3SiOH , H_3SiO^- und $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$, die durch verschiedene Methoden ermittelt wurden, zusammengefasst. Die ersten drei Werte stammen aus eigenen semi-empirischen Modellierungen, dann folgt, soweit verfügbar, ein experimentell ermittelter Wert, gefolgt von Ergebnissen aus dichtefunktional- und störungstheoretischen Modellierungen aus der Literatur (/233//234/). Bei den einzelnen Methoden kamen meist zwei verschiedene Basissätze zur Anwendung. Die letzten beiden Werte werden durch den Einsatz von STO-, die davor durch GTO-Basissätze erhalten (eine kurze Einführung in die Bedeutung, sowie die systematische Bezeichnung von Basissätzen ist in Anhang A.2, Seite 237 zu finden). Eine Kurve in den folgenden Abbildungen 85 - 87 gibt dabei die Werte für jeweils eine bestimmte Bindung, bzw. Winkel in den verschiedenen $\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$ -Molekülen wieder. Ziel dieser Betrachtungen ist es, die semi-empirische Methode zu finden, deren Resultate möglichst nahe an die dichtefunktionalen, störungstheoretischen und experimentellen Werten kommt. Die Bindungslängen werden in Å mit zwei Nachkommastellen angegeben.

In Abbildung 85 sind Bindungslängen in H_3SiOH -, H_3SiO^- - und $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ -Molekülen aus der Literatur /233//234/ (dichtefunktional- und störungstheoretische Modellierungen, sowie experimentelle Werte) eigenen, mit semi-empirischen Methoden ermittelten Werten gegenübergestellt. Dichtefunktionaltheoretische und störungstheoretischen Methoden liefern Ergebnisse, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Bei den mittels der semi-empirischen Methoden berechneten Bindungslängen zeigen sich stärkere Abweichungen der Werte aus den eingesetzten Methoden, sowohl zu den ab initio-Werten als auch zu den experimentellen Daten. Beim Vergleich der Werte für die Si-O-Bindung im H_3SiO^- fällt eine Abweichung

durch den Wert, der mittels PM3 ermittelt wurde, auf. Hier kommt der Wert aus der B3LYP/6-31G**- dem Wert aus der MNDO-Modellierung näher als der Wert aus der PM3-Modellierung. Außer für diesen Fall liegen die Werte aus den PM3-Modellierungen näher an den experimentellen bzw. den ab initio-Werten.

In Abbildung 86 sind die Bindungswinkel für H_3SiOH , H_3SiO^- und $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ aus der Literatur /233//234/ (dichtefunktional- und störungstheoretischen Modellierungen, sowie experimentelle Werte) eigenen, mit semi-empirischen Methoden ermittelten Werten dargestellt. Dabei fallen die großen Schwankungen, auch für die ab initio-Methoden, für die Werte des Si-O-Si-Winkels im $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$ auf. Beim Vergleich mit dem experimentellen Wert wird deutlich, dass die Abhängigkeit der Ergebnisse im Basissatz und nicht in der Methode begründet ist. Bei den DFT-Methoden führt der Einsatz eines rechnerisch aufwändigeren Basissatzes (6-311G** statt 6-31G**) nicht zu Ergebnissen, die näher am experimentell bestimmten Wert liegen. Der weniger aufwändige Basissatz liefert hingegen Werte, die gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmen.

Bei den drei untersuchten semi-empirischen Methoden ergibt nur die Modellierung mit AM1 einen Wert in der Nähe des experimentellen, gefolgt von PM3 und MNDO, die aber schon größere Abweichungen zeigen. Der Wert der PM3-Modellierung liegt mit 117° noch nahe dem Tetraederwinkel, der aus der MNDO-Berechnung sich ergebende Wert von 180° ergibt eine lineare Anordnung im Molekül. In /236/ wird, neben experimentellen Daten für einen Winkel nahe 180° , auch von den Schwierigkeiten bei der Modellierung des Si-O-Si-Winkels berichtet, für die die Exponenten im Basissatz bei der Abbildung der Polarisierbarkeit verantwortlich sind. Die unterschiedlichen experimentellen Werte werden auf die leichte Verformbarkeit der Bindung und die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden zurückgeführt. Da aber bei den in dieser Arbeit später untersuchten Oligomeren die Winkel Si-O-Si im Bereich 140° - 150° liegen, wird die Schwäche von PM3 bei der Si-O-Si-Winkelbestimmung in Kauf genommen, da diese sich nur beim hier nicht weiter betrachteten Disiloxan derart stark bemerkbar macht.

Bei den weiteren Kurven der aufgetragenen Werte der Bindungswinkel sind die Abweichungen von den experimentellen Daten, bzw. den Werten aus dichtefunktionaltheoretischen und störungstheoretischen Modellierungen nicht so ausgeprägt. Die Werte für die Winkel aus den MNDO-Modellierungen liegen hier teilweise etwas näher am experimentell bestimmten, bzw. an den Werten aus dichtefunktionaltheoretischen und störungstheoretischen Modellierungen als die Werte der PM3-Modellierungen.

6 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

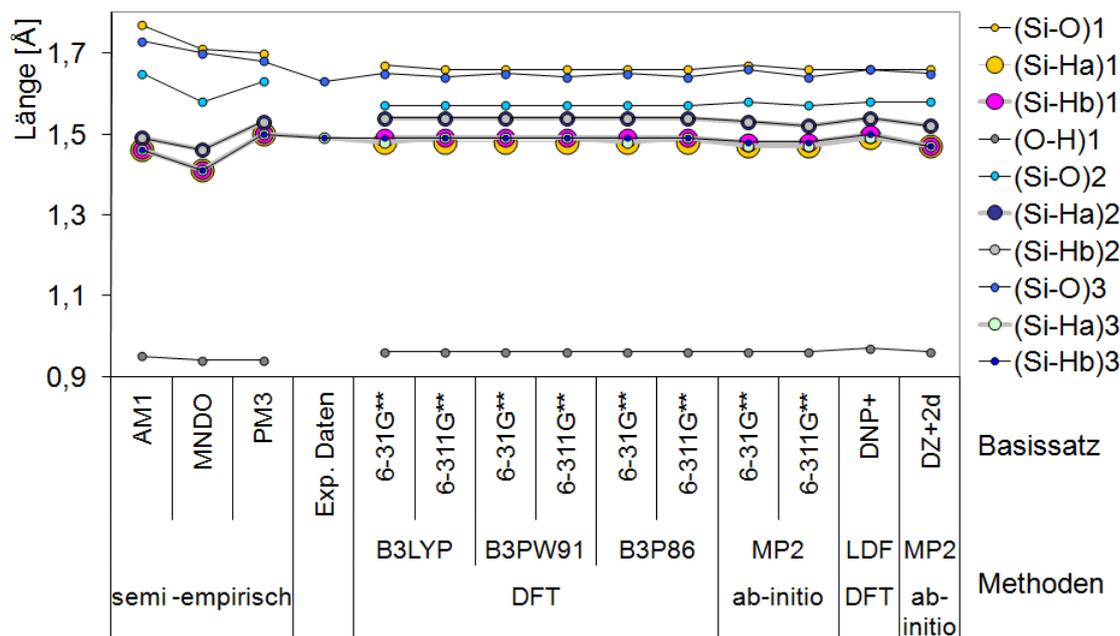


Abbildung 85: Si-O-, Si-H- und O-H-Bindungslängen in H₃SiOH (1), H₃SiO⁻ (2) und H₃Si-O-SiH₃ (3) aus eigenen, semi-empirischen Modellierungen (AM1, PM3, MNDO) und der Literatur /233//234/. Die Zuordnung der Resultate zu den Literaturstellen findet sich im Anhang - Tabelle 6 auf S. 246

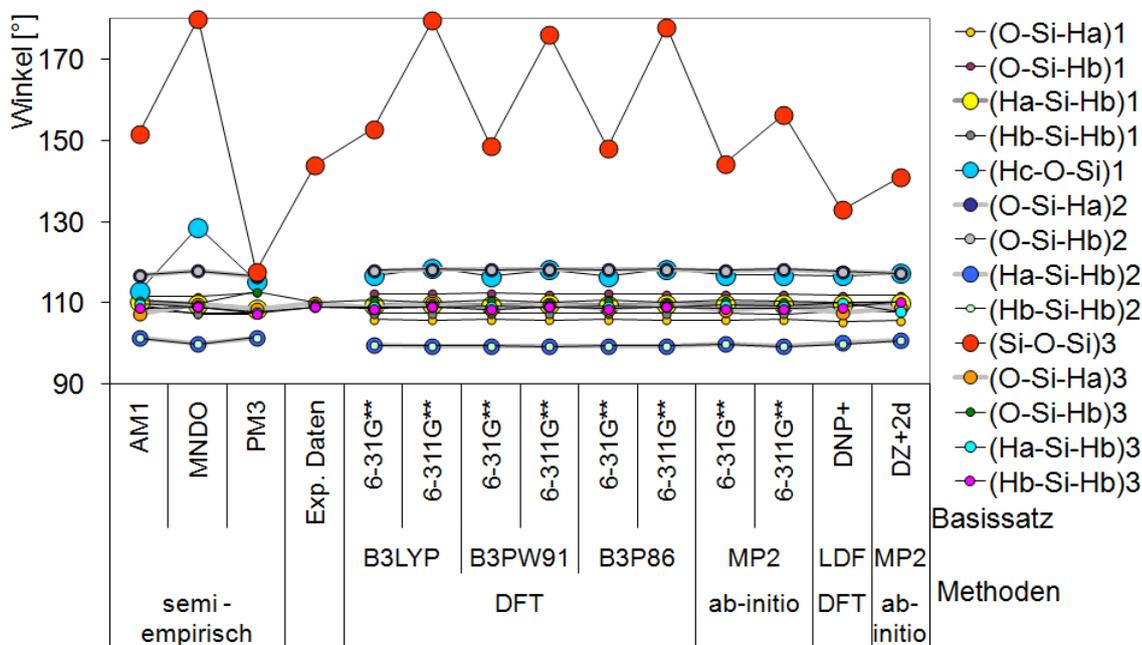


Abbildung 86: O-Si-H-, H-Si-H-, H-O-Si-Bindungswinkel in H₃SiOH (1), H₃SiO⁻ (2) und H₃Si-O-SiH₃ (3) aus eigenen, semi-empirischen Modellierungen (AM1, PM3, MNDO) und der Literatur /233//234/. Die Zuordnung der Resultate zu den Literaturstellen findet sich im Anhang - Tabelle 6 auf S. 246

In Abbildung 87 sind auf der linken Seite Si-O- und Si-H-Bindungslängen, auf der rechten Seite die O-Si-O- und Si-O-Si-Bindungswinkel in $(\text{H}_2\text{SiO})_3$ und $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ aufgetragen. Insgesamt werden drei Methoden, zunächst die Hartree-Fock-Methode, mit B3LYP eine auf der DFT basierende Methode und mit MP2 eine auf der Störungstheorie basierende Methode eingesetzt /235/. Berechnet wird jeweils nur mit einem Basissatz. Verglichen wird auch hier mit den Werten aus AM1, PM3 und MNDO sowie mit experimentellen Daten. Bei der Betrachtung der Bindungslängen ergibt sich die gleiche Tendenz wie in Abbildung 85, die PM3-Werte liegen dichter an den experimentellen und ab initio-Werten als die von MNDO und AM1.

In Abbildung 87, rechts liegt der Fall bei der Auftragung der Winkel etwas anders. Die Werte für die O-Si-O-Winkel aus der PM3-Modellierung kommen in beiden Molekülen näher an den experimentellen, bzw. den mit der ab-initio-Methode berechneten Wert heran. Der Wert des Si-O-Si-Winkels im $(\text{H}_2\text{SiO})_3$ und $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ der MNDO-Modellierung liegt dichter bei den Werten der ab initio-Modellierungen, bzw. des experimentell bestimmten Wertes.

Beim Vergleich von der PM3- und MNDO-Modellierungen schneidet PM3 bei der Berechnung der Bindungslängen, MNDO bei der Berechnung der -winkel besser ab. Da beide Parameter wichtig sind, werden in die Entscheidung über die Auswahl der Methode auch die allgemein bekannten Schwächen der MNDO-Modellierung in die Betrachtung einbezogen. Nach /140/ werden Wasserstoffbrückenbindungen nicht erfasst und die berechneten Bildungswärmen bilden nur eingeschränkt die experimentellen Werte ab. Bei PM3 werden dagegen die Wasserstoffbrücken oft überbewertet. Insgesamt wurden für die Parametrisierung von PM3 sehr viele experimentelle Daten einbezogen, so dass eine größere Zahl an Eigenschaften abgebildet werden kann und die statistische Untermauerung der Parameter gewährleistet ist. PM3 wird deshalb häufig für die Abschätzung verschiedener chemischer Eigenschaften eingesetzt und hat darüberhinaus den Vorteil, sehr viele Elemente, u. a. auch Übergangsmetalle zu enthalten /237/. In /238/ wird außerdem darauf hingewiesen, dass PM3 für Si-haltige Verbindungen besser parametrisiert ist als AM1. Beim Vergleich der Resultate in den Abbildungen 85 - 87 ist zu sehen, dass insgesamt durch die PM3-Modellierungen Werte erreicht wurden, die näher an den experimentellen Daten, bzw. den Werten aus den dichtefunktionaltheoretischen und störungstheoretischen Modellierungen liegen. Darüberhinaus ist Calcium in AM1 im Gegensatz zu PM3 nicht parametrisiert, so dass für die späteren Modellierungen der Interaktionen mit dem Modellmolekül sowieso auf PM3 zurückgegriffen werden muss.

Zusammenfassend erweist sich aus dem Vergleich der Literaturdaten und eigenen semi-empirischen Modellierungen, sowie unter der Beachtung der Stärken und Schwächen der verfügbaren semi-empirischen Methoden, PM3 als die geeignetste Methode. Die Modellierungen der Zustände bei der Hydrolyse und der Kondensation der ATES werden somit im Folgenden semi-empirisch mit PM3 durchgeführt.

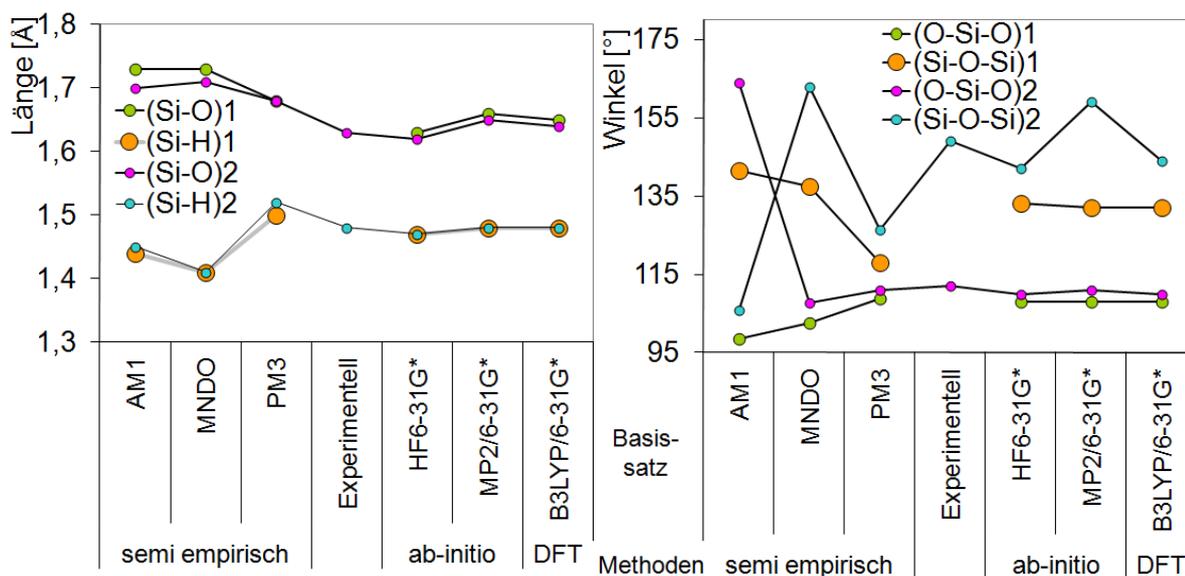


Abbildung 87: Verschiedene Bindungslängen und -winkel für $(\text{H}_2\text{SiO})_3$ (1) und $(\text{H}_2\text{SiO})_4$ (2) aus eigenen, semi-empirischen Modellierungen (AM1, PM3, MNDO) und der Literatur /235/. Die Zuordnung der Resultate zu den Literaturstellen findet sich im Anhang - Tabelle 7 auf S. 247

6.2.2 Modellierung der Hydrolyse

Bei der Hydrolyse der ATES entstehen teilweise und vollständig hydrolysierte Silanole. Die Silanole sind reaktiver und kondensieren schneller als die Alkyltriethoxysilane. Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt von der Größe des Alkylrestes ab (vgl. /102/). Die ATES mit kleineren Alkylresten hydrolysieren sehr viel schneller als die mit größeren Alkylresten. Da, wie in Kapitel 2.6.2.2, Seite 26 dargelegt, der genaue Reaktionsmechanismus der Hydrolyse nicht bekannt ist, werden im Folgenden einige grundsätzliche Betrachtungen zu energetisch, sterisch und elektronisch bedingten Ursachen für die experimentell beobachteten Unterschiede bei der Hydrolyse diskutiert /239//240/.

Neben den Ursachen, die in den Reaktionspartnern selbst begründet liegen, wie Form und Länge der Alkylkette, gibt es eine Vielzahl an äußeren Faktoren, die eine wichtige Rolle für den Reaktionsverlauf der Reaktion spielen. So hat beispielsweise auch die Durchmischung der Reaktionspartner Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante /241/.

Im Folgenden werden hier die Möglichkeiten der Computerchemie genutzt, um die Ursachen für experimentell auftretende Phänomene qualitativ zu untersuchen.

6.2.2.1 Energien

Chemische Reaktionen verlaufen von einem Zustand höherer Energie zu einem Zustand niedrigerer Energie. Dies kann ausbleiben, wenn beispielsweise die Aktivierungsenergie für die Reaktion zu hoch liegt und damit der Ausgangszustand bestehen bleibt, was als metastabiler

Zustand bezeichnet wird. Der Fortschritt einer Reaktion wird üblicherweise entlang einer Reaktionskoordinate dargestellt. Auf der y-Achse sind die Energien der Zustände aufgetragen. In Abbildung 88 ist das für die Verhältnisse bei einer herkömmliche Reaktion mit metastabilem, Übergangszustand und thermodynamisch stabilem Zustand, sowie der Aktivierungsenergie, die zum Start der Reaktion aufgewendet werden muss, graphisch dargestellt.

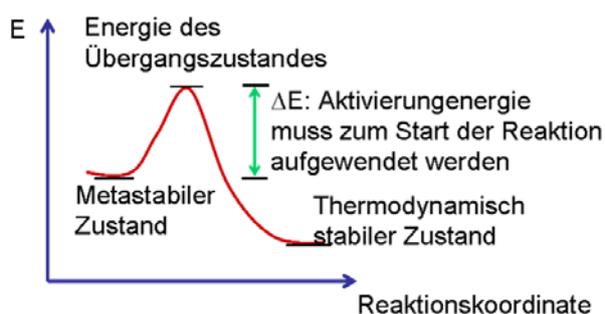


Abbildung 88: Allgemeine Bezeichnung der Zustände im Verlauf einer Reaktion mit Aktivierungsenergie

Bei der Hydrolyse der ATEs handelt es sich um eine nur schwach exotherme Reaktion, mit einer geschätzten Enthalpie von ca. -30 bis -50 kJ/mol. Eine genaue, experimentelle Bestimmung ist mit Schwierigkeiten verbunden, da die Kondensationsreaktion parallel verläuft und die Wärmebeiträge bei einer kalorimetrischen Untersuchung nicht getrennt ermittelt werden können /242/.

Die Energien, die aus den semi-empirischen Modellierungen erhalten werden, sind die Energien für den absoluten Nullpunkt, $T = 0\text{K}$, und nicht Reaktionsenthalpien. Um daraus die gesamte Enthalpie oder freie Energie zu berechnen (s. (35), (36) u. (37)), muss der Beitrag um den Schwingungs-, Rotations- und Translationsanteil, bzw. den Entropieanteil erweitert werden (vgl. /227/):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (35)$$

$$\Delta H = \Delta E - P\Delta V \quad (36)$$

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \sum \Delta H_{\text{Produkte}} - \sum \Delta H_{\text{Edukte}} \quad (37)$$

Für einen qualitativen Vergleich der Zustände während der Hydrolyse und der Kondensation, werden nach LOCHERT und DORSETT die jeweiligen berechneten Energien herangezogen und die Differenz zwischen dem Wert für die Produkt- und der Eduktseite gebildet /243/. Bei der Berechnung der Energien der Zustände der Edukt- bzw. der Produktseite einer Reaktion fehlen die Schwingungs-, Rotations- und Translationsbeiträge somit für beide Zustände und damit auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung. Für die hier angestellten qualitativen Vergleiche der verschiedenen Zustände wird aber angenommen, dass, da die Unterschiede zwischen den betrachteten Zustände, wie z. B. die Zahl der Moleküle, der Bindungen, der Art der Bindungen usw. nicht groß sind, durch die Differenzbildung, die auf beiden Seiten fehlenden Beiträge ausgeglichen werden.

Die Verläufe der Werte der Energien für die Zustände bei der Hydrolyse der unterschiedlichen Silane, die in Kapitel 5.4.3.1 vorgestellt werden, zeigen Unterschiede. Beim Vergleich der Werte der Energien (Tabelle 22) fällt insbesondere bei der Hydrolyse des PTES auf, dass die Werte bei jedem Hydrolyseschritt abnehmen, beim iOTES dagegen im letzten Schritt ansteigen. Für das iBTES und HTES bleiben die Werte der Energien für S₂ und S₃ annähernd gleich. Die Energiedifferenz $E(S_3)-E(S_2)$ führt für das iOTES zu einem Wert > 0 (Abbildung 70). Alle anderen Energiedifferenzen $E(S_n)-E(S_{n-1})$ weisen Werte von Null oder kleiner auf. Bei diesen Hydrolyseschritten liegen somit die Werte der Energien für die Zustände der Produktseite auf der PES tiefer als die Werte der Eduktseite.

Für das iOTES zeigt die Modellierung der Hydrolyseschritte (SE/PM3) einen Energieanstieg für den letzten Schritt und somit einen Hinweis auf eine energetische Hinderung. Lediglich für das PTES ist die Abspaltung aller drei Ethoxygruppen energetisch bevorzugt. Diese Resultate der Modellierungen spiegeln die Verhältnisse bei der experimentell bestimmten Ethanolfreisetzung wider. Die Bestimmung der Energien der Zustände liefert somit eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten der ATES bei der Hydrolyse.

6.2.2.2 Molekülorbitale

Bei der Hydrolyse der ATES handelt es sich um nukleophile Substitutionen, d. h. für den Angriff des Nucleophils muss ein leeres Orbital zur Verfügung stehen. Der Angriff erfolgt in das energetisch günstigste, leere Orbital, in das sogenannte LUMO /239//244/. In Abbildung 71, Seite 117 sind die LUMOs sowie die molekulare Oberfläche von PTES-, iBTES- und iOTES-Monomeren bei der Hydrolyse dargestellt.

Eine qualitative Form der Auswertung, d. h. der graphischen Darstellung und des Vergleichs der zugänglichen Bereiche, zeigt, beim PTES einen großen, zugänglichen Bereich außerhalb der molekularen Oberfläche. Damit dürfte die sterische Behinderung des ersten Hydrolyseschritts klein sein und deutlich schneller erfolgen als beim iBTES, HTES und iOTES.

Auffällig ist auch, dass beim iODES das LUMO fast in einer Mulde der molekularen Oberfläche verschwindet. Beim iOMES sind die Orbitallappen kleiner als beim PMES, nicht durchgängig und einer befindet sich wiederum in einer Mulde. Beim iBMES und HMES sind die Orbitallappen zwar ebenfalls getrennt, sind aber besser zugänglich.

Der Angriff eines Nucleophils wird durch die Lage und Form der LUMOs v. a. bei den iOTES-Hydrolyseprodukten eingeschränkt und die räumliche Betrachtung liefert Hinweise auf eine sterische Behinderung des nukleophilen Angriffs. Auch diese Modellierungen liefern Hinweise auf die Ursachen der experimentell beobachteten, unterschiedlichen Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeiten.

6.2.2.3 Partialladungen

Bei einer nukleophilen Substitution wird neben einem Orbital, das angegriffen werden kann, auch die Partialladung des angegriffenen Atoms eine Rolle spielen. Bei der Hydrolyse der ATES ist das zentrale Siliciumatom. In Kapitel 5.4.3.3 sind die mittels der MDC-q-Methode

(/245/) bestimmten Werte zusammengefasst (Abbildung 72, Seite 118). Bei den ATES, ADES und AMES-Spezies ist jeweils das Si-Atom des Propylsilans am stärksten positiv polarisiert.

Beim Vergleich der Partialladungen der Silane mit unterschiedlicher Kettenlänge und -form wirkt sich die Verzweigung der Kette auf die Partialladung beim iButylsilan stärker aus als die größere Anzahl der C-Atome beim Hexylsilan, so dass das Si-Atom beim Hexylsilan durchgängig stärker positiv polarisiert ist. Bei linearen Ketten sind die Unterschiede bei der Partialladung stärker abhängig von der Kettenlänge als bei verzweigten Alkylresten. Die Unterschiede bei den PTES- und HTES-Hydrolysestufen sind deutlich größer als bei den iBTES- und iOTES-Hydrolysestufen.

Die höchsten Werte treten jeweils bei dem vollständig hydrolysierten ATHS auf. Dies ist mangels abspaltbarer Hydroxygruppen nicht mehr für die Hydrolyse von Bedeutung, aber für die Kondensation, da es sich auch hierbei um eine nukleophile Substitution handelt.

6.2.2.4 Zusammenfassung Hydrolyse

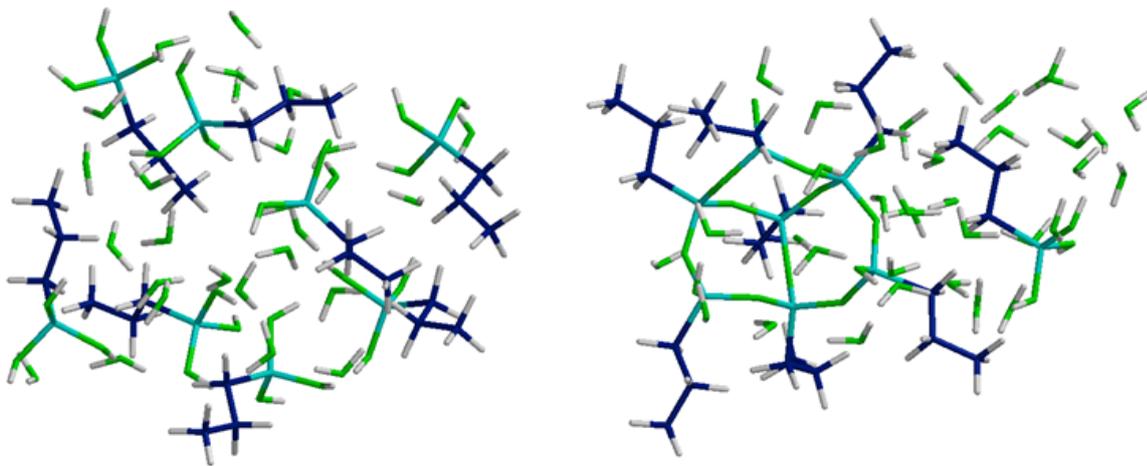
Um Erklärungen für die unterschiedlichen Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeiten der ATES zu finden, werden die Energien der Zustände der Hydrolysestufen semi-empirisch, sowie die LUMOs und Partialladungen am Silicium dichtefunktionaltheoretisch modelliert. Dabei zeigen die Modellierungen energetische (Energien der Hydrolysestufen), sterische (LUMOs der Hydrolysestufen) und elektronische (Partialladungen am Silicium während der Hydrolyse) Ursachen für die Unterschiede bei den Reaktionsgeschwindigkeiten. Die experimentell gefundene Reihenfolge der Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeiten bei der Reaktion des Propyl-, iButyl-, Hexyl- und iOctyltriethoxysilans konnte somit durch die Modellierungen bestätigt werden.

6.2.3 Modellierung der Kondensation

6.2.3.1 Vorbemerkungen

Die Unterschiede bei den experimentell gefundenen Oligomerverteilungen werden anhand der Energien von verschiedenen Zuständen, bestehend aus verschiedenen Silanmonomeren, -oligomeren und Wassermolekülen, untersucht (vgl. auch /176//177/). Als Zustand werden Zusammenstellungen aus einer bestimmten Anzahl von Molekülen bezeichnet. Die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Zuständen, insbesondere zwischen der Edukt- und der Produktseite von Reaktionsschritten werden für eine qualitative Diskussion herangezogen /243/.

In Kapitel 5.4.4.1, Seite 118 ist das Vorgehen bei der Modellierung der Zustände bei der Kondensation der ATES erläutert. Damit vergleichbare Anordnungen der Moleküle erhalten bleiben, werden für die hier durchgeführten Modellierungen beim PTES ermittelten Zustände übertragen und die Alkylreste vom Propyl- über das iButyl- zum iOctylrest verlängert. Auf diese Art und Weise wird versucht die Unterschiede zwischen den ATES, die durch die verschiedenen Alkylreste ausgelöst werden, zu erfassen.



a) 8 Monomere und 26 Wassermoleküle b) Heptamer, Monomer und 35 Wassermoleküle

Abbildung 89: Modellierte Zustände bei der Kondensation am Beispiel des PTHS a) Ausgangszustand, 8 Monomere und 26 Wassermoleküle, b) T7(OH)₃-Oligomer, Monomer und 35 Wassermoleküle

Mit diesen Modellierungen sollen Reaktionswege identifiziert, Erklärungen für Oligomerverteilungen und die Entstehung der Hauptprodukte der ATES in wässrigen Lösungen gefunden werden. Deshalb wird hier auch der Einfluss von Wassermolekülen, sowie Wasserstoffbrückenbindungen auf den Verlauf der Kondensation untersucht. Das ist von Bedeutung, da auch die Reaktionen bei der Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen in der wässrigen Porenlösung ablaufen.

In Abbildung 89 a) ist am Beispiel des PTES ein Ausgangszustand für die Kondensation, bestehend aus acht hydrolysierten Monomeren und 26 Wassermolekülen und in b) das Heptamer T7(OH)₃ umgeben von einem Monomer und 35 Wassermolekülen als Zustand mit der geringsten Energie dargestellt. Für die entsprechenden Zustände des iBTES und iOTES werden die Alkylreste entsprechend vergrößert und die neuen Zustände werden wiederum Geometrie-optimiert. Die Moleküle entfernen sich durch die größeren Reste voneinander, die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den Hydroxygruppen der Silane sollten soweit wie möglich dabei bestehen bleiben. Durch eine größere Veränderung der Anordnung der Moleküle ändert sich die Energie des Systems durch die Zu- oder Abnahme der Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch aber keine Aussage mehr über die Energieänderungen durch die unterschiedlichen Alkylreste mehr möglich ist. Die Größe des Alkylrestes beeinflusst die Anordnung der Moleküle und damit die Möglichkeit der Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen. Dieser Effekt ist aber in der Molekülstruktur begründet und genau deren Einfluss auf die Reaktion soll betrachtet werden.

6.2.3.2 Produktverteilung

Die experimentelle Untersuchung der Polykondensation in reiner alkalischer Lösung, die in Kapitel 5.3.1.2 vorgestellt wird, zeigt, dass die Produktverteilung vom Alkylrest des Silans beeinflusst wird /215/.

Das Hauptprodukt ist bei PTES, iBTES und iOTES ein Oligomer aus sieben Silaneinheiten, dessen Struktur drei Ringe und noch drei kondensationsfähige Gruppen enthält. Hinsichtlich der weiteren, gebildeten Oligomere zeigen sich jedoch Unterschiede im Verhältnis der jeweiligen Anteile. Auffällig ist beim PTES die Verteilung bei den drei T8-Oligomeren: es ist kein vollständig geschlossenes T8 zu finden und den höchsten Anteil stellt das T8 mit drei Ringen. Insgesamt sind die relativen Intensitäten und damit der Anteil der T8 mit drei und vier Ringen höher als bei der iBTES und iOTES-Reaktion. Bei den Silanen mit den größeren Alkylresten ist der Anteil des T8-Oligomers mit vier Ringen deutlich höher als der des mit drei Ringen und es sind dort vollständig geschlossene T8-Oligomere mit sechs Ringen zu finden. Die relative Intensität und damit der Anteil des T8-Oligomers steigt mit der Größe des Alkylrestes, hingegen ist beim vollständig geschlossenen T10 genau der umgekehrte Trend zu sehen (Abbildung 55).

In Kapitel 5.4.4.2, Abbildung 75, Seite 123 werden die Energien der Zustände des T4-Oligomers in Form der Kette direkt vor dem Ringschluss zu den vier möglichen Konstitutionsisomeren vorgestellt. Dieser Ringschluss ist ein entscheidender Schritt beim Aufbau der Oligomere, da aufgrund dieser Geometrie die Bildung bestimmter Oligomere auf dem weiteren Weg der Polykondensation ausgeschlossen werden kann. So kann beispielsweise aus dem aaab-Konstitutionsisomer kein geschlossenes T8-Oligomer mit sechs Ringen mehr gebildet werden. Das Fehlen des T8-Oligomers mit sechs Ringen bei der PTES-Reaktion und der größere Anteil an dem mit drei Ringen spricht für eine schnelle, kinetisch kontrollierte Reaktion.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich der experimentell nachgewiesenen Oligomere, dass mit steigender Alkylrestgröße der Anteil an T8 mit sechs Ringen, also dem vollständig kondensierten, thermodynamisch stabilstem Oligomer steigt. Da bekannt ist, dass die Reaktion von ATES mit wachsendem Alkylrest langsamer erfolgt, spricht dies für eine thermodynamische Kontrolle der Reaktion. Hingegen ist bekannterweise die Reaktion des PTES sehr schnell, so dass bei diesem Silan eher kinetische Kontrolle zum Tragen kommt.

6.2.3.3 Reaktionswege

Aus der Produktverteilung lassen sich Hinweise zum Reaktionsweg ableiten. Ein grundsätzliches Prinzip der Chemie ist die Bildung symmetrischer Strukturen und Moleküle. Deshalb ist die Entstehung eines Hauptproduktes wie des $T7(OH)_3$ unerwartet /240/. Bei der Modellierung der Zustände, die sich beim Aufbau der Oligomere ergeben, sind die Energien des Zustands für die Octamere bei Einbeziehung von Wasserstoffbrückenbindungen auch am niedrigsten und damit dieser Zustand eigentlich der günstigste (Abbildung 74, Seite 121). Warum sich das in den experimentell bestimmten Oligomerverteilungen nicht wiederfindet, wird im Folgenden

diskutiert. Anhand der Reaktionswege wird deshalb nach Erklärungen für die Bildung des $T7(OH)_3$ als Hauptprodukt, anstatt beispielsweise eines erwarteten geschlossenen Octamers $T8 /246/$ oder Decamers $T10$, bei drei verschiedenen Silanen gesucht.

Einer der Schritte, der die Größe und das Aussehen des Hauptproduktes entscheidend beeinflusst, ist der Ringschluss des Tetramers. Theoretisch sind vier unterschiedliche Konstitutionsisomere mit vier, drei und zwei verschiedene mit je zwei Alkylketten auf einer Ringseite möglich. Die Bildung eines vollständig geschlossenen Octamers ist geometrisch nur möglich, wenn sich beim Ringschluss alle Alkylreste auf einer Ringseite befinden.

Bei der Modellierung der vier verschiedenen Konstitutionsisomere der drei Silane mit 30 Wassermolekülen erweist sich nach Tabelle 23 auf Seite 122 bei den größeren Alkylresten des iBTES und iOTES das abab-Konstitutionsisomer, beim PTES das aaaa-Konstitutionsisomer als das energetisch günstigste Produkt. Bei beiden Konstitutionsisomeren wären aber andere Hauptprodukte als das $T7(OH)_3$ und unterschiedliche Hauptprodukte für die drei Silane zu erwarten. So könnte das aaaa-Konstitutionsisomer des PTES zum vollständig geschlossenen Octamer in Würfelform weiterreagieren, was für die abab-Konstitutionsisomere des iBTES und iOTES geometrisch unmöglich ist. Experimentell werden jedoch beim PTES keine geschlossenen Octamere gefunden. Im Gegensatz dazu sind aber beim iBTES und iOTES diese nachweisbar (vgl. Abbildung 55, Seite 101). Dies ist ein Hinweis, darauf, dass dieser Reaktionsschritt nicht zum thermodynamisch stabilsten Produkt führt.

Um herauszufinden, warum nicht das thermodynamisch stabilste Produkt entsteht, wird die Konformation der Tetramerkette in einer Umgebung von Wassermolekülen kurz vor dem Ringschluss näher betrachtet. Dazu wird bei den Ringen der verschiedenen Konstitutionsisomere je eine Bindung unter Verbrauch eines Wassermoleküls aufgebrochen und eine Geometrie-Optimierung durchgeführt, wie in Kapitel 5.4.4.2 vorgestellt. Dabei zeigt sich, dass die Konformation der Ketten direkt vor dem Ringschluss, die zum Konstitutionsisomer aaab führen, energetisch für alle drei untersuchten Silane am günstigsten ist. Die Ketten sind noch beweglich, da für eine andere Konformation jeweils nur Drehungen um Einfachbindungen nötig sind, so dass sie jeweils schnell die günstigste Anordnung einnehmen können. Damit wäre eine Erklärung für die Bildung eines aaab-Isomers, das die Entstehung eines geschlossenen Octamers ausschließt, bei allen drei Silanen gefunden.

Um den weiteren Aufbau der Oligomere und die Bildung des $T7(OH)_3$ nach dem ersten Ringschluss nachzuvollziehen, werden weitere mögliche Zustände des Reaktionsweges modelliert.

Für die Betrachtung werden zunächst die auftretenden Oligomere bei der Bildung des Octamers unter verschiedenen Bedingungen, wie der Ab- und Anwesenheit von Wassermolekülen. Die Variation besteht, wie in Kapitel 5.4.4.4 erläutert, in der Betrachtung der intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere der Wasserstoffbrückenbindungen. In Variante 1 werden zur Minimierung der Energie des Systems die Silan- und Wassermoleküle so angeordnet, dass möglichst viele Wasserstoffbrückenbindungen entstehen können. Dies wird erreicht,

indem die freigesetzten Wassermoleküle auf einer Seite des jeweiligen Oligomers mit noch freien Hydroxygruppen platziert werden. Für Variante 2 werden die Wasserstoffbrückenbindungen der freigesetzten Wassermoleküle nicht beachtet. Es wird lediglich das entsprechende Vielfache gemäß der Reaktionsgleichung des Wertes der Energie eines Wassermoleküls addiert. In Variante 3 hingegen werden jeweils die freigesetzten Wassermoleküle gemeinsam modelliert und so die Wasserstoffbrückenbindungen in die qualitative Betrachtung der Energien der Kondensationsschritte einbezogen (vgl. Abbildung 73, Seite 120).

In Abbildung 90 sind die Energieunterschiede der Kondensationsschritte gemäß Gleichung 38

$$\Delta E = E(S_n) - E(S_{n-1}) \quad (38)$$

zusammengefasst. Für $\Delta E < 0$ ist der Zustand des nachfolgenden Schrittes günstiger.

Außer bei zwei Kondensationsschritten des iOTES sind bei allen Schritten der Variante 1 die nachfolgenden, also die der höher kondensierten Oligomere, günstiger. Der Verlauf der ΔE ist für die ersten fünf Schritte bei den drei Silanen sehr ähnlich, dann weichen die Werte für die Kondensation des iOTES ab, der sechste Wert für $\Delta E = E(S7) - E(S6)$ ist > 0 , ebenso wie $\Delta E = E(S8) - E(S9)$ (vgl. Abb. 90 a)). Für Variante 2 hingegen ist für deutlich mehr Kondensationsschritte $\Delta E > 0$. Bei der Kondensation des PTES sind insgesamt nur zwei, des iBTES drei und des iOTES fünf $\Delta E < 0$ (vgl. Abb. 90 b)). Bei Variante 3 ist wiederum nur für einen Schritt bei der Kondensation des iBTES und für zwei Schritte der Kondensation des iOTES $\Delta E > 0$ (vgl. Abb. 90 c)). Diese Betrachtung zeigt die Bedeutung der intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere die Entstehung von Wasserstoffbrückenbindungen durch die bei der Kondensation freigesetzten Wassermoleküle.

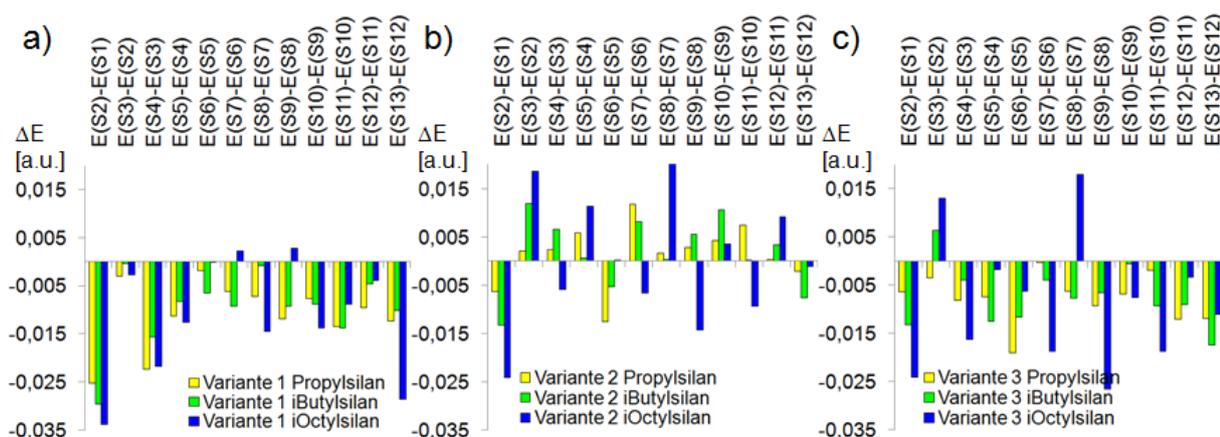


Abbildung 90: Energieunterschiede $\Delta E = E(S_n) - E(S_{n-1})$ der Kondensationsschritte von a) Variante 1 (möglichst viele Wasserstoffbrückenbindungen), b) Variante 2 (keine Wasserstoffbrückenbindungen) und c) Variante 3 (Wassermoleküle separat modelliert)

Tabelle 27: Gegenüberstellung der in dieser Arbeit ermittelten und aus /246/ entnommenen relativen Energien für die Kondensation von ATES in kcal/mol

	E [kcal] aus eigenen Modellierungen				E [kcal] nach KUDO ET AL /246/ HSi(OH) ₃
	PTES	iBTES	iOTES		
$\Delta E_5 = E(S_6) - E(S_5)$	-12,2	-11,7	-0,8	$\Delta E_D = E(D) - E(C)$	-14,5
$\Delta E_6 = E(S_7) - E(S_6)$	-0,3	5,7	-6,2	$\Delta E_I = E(I) - E(D)$	-6,8
$\Delta E_7 = E(S_8) - E(S_7)$	-0,8	-8,7	1,3	$\Delta E_J = E(J) - E(I)$	1,1
$\Delta E_8 = E(S_9) - E(S_8)$	-12,8	-6,4	-9,4	$\Delta E_L = E(L) - E(J)$	-9,7
$\Delta E_{10} = E(S_{10}) - E(S_9)$	-3,4	-6,0	-3,5	$\Delta E_O = E(O) - E(L)$	3,8
$\Sigma \Delta E$	-29,5	-27,1	-18,6	$\Sigma \Delta E$	-26,1

Deshalb wird ein möglicher Kondensationsweg zum T7(OH)₃ in Anwesenheit von 26 Wassermolekülen modelliert. Durch die Vielzahl an Möglichkeiten, die die Polykondensation, insbesondere unter zusätzlicher Berücksichtigung der Hydrolyse, erlaubt, können nur exemplarisch einzelne Wege nachvollzogen und Möglichkeiten diskutiert werden (vgl. Abbildung 76, Seite 124). In /246/ sind von KUDO ET AL mögliche Kondensationswege von HSi(OH)₃ vorgestellt. Allerdings sind dort keine Wassermoleküle in die Zustände einbezogen und es wird von einem Tetramerring mit allen -OH-Gruppen auf einer Ringseite ausgegangen. Der in Kapitel 5.4.4.4 vorgestellte Kondensationsweg zu den experimentell gefundenen Hauptprodukten mit den Schritten S5 - S6 - S7 - S8 - S9 - S10 findet sich auch in der Arbeit von KUDO ET AL in der Abfolge der dort mit C - D - I - J - L - O bezeichneten Zustände wieder. In Tabelle 27 sind die relativen Energien der dort für HSi(OH)₃ ermittelten relativen Energien den in dieser Arbeit für Propyl-, iButyl- und iOctyltriethoxysilan ermittelten relativen Energien in kcal/mol gegenübergestellt. Die Werte der hier bestimmten und aus /246/ entnommenen relativen Energien befinden sich im gleichen Bereich. Die Werte unterscheiden sich, was prinzipiell in drei Ursachen begründet ist: KUDO ET AL haben eine andere, wesentlich aufwändigere, Methode ((MP2//B3LYP/6-31G(d)) eingesetzt. Als Silanmonomer dient HSi(OH)₃, d. h. strenggenommen kein Alkyltriethoxysilan. Die Modellierungen wurden an einzelnen Oligomeren durchgeführt. Der Ausgleich, um die gleiche Anzahl von Atomen je Schritt zu erreichen, erfolgte rechnerisch. Die Anwesenheit von Wassermolekülen wurde nicht in die Modellierungen einbezogen

Zusammenfassend erfolgte die Modellierung in /246/ mit einer deutlich genaueren Methode, aber auf Kosten der Interaktionen mit noch nicht gebundenen Monomeren und Wassermolekülen, deren Bedeutung für die Polykondensation oben dargelegt wurde. Dennoch liegen die Werte bei beiden Vorgehensweisen im gleichen Bereich.

Bei der Kondensation des PTES wird durch die Bildung einer Si-O-Si-Bindung und der Freisetzung eines Wassermoleküls bei allen Schritten bis zu S10 eine Energieabnahme erreicht, wobei die Bildung des Hexamers und der folgende zweite Ringschluss deutlich geringere Bei-

träge liefern. Bei der Kondensation des iBTES verläuft der Schritt der Hexamerbildung mit einer Energiezunahme, bei der Kondensation des iOTES ist der zweite Ringschluss mit einer Energiezunahme verbunden (Abbildung 77, Seite 125).

Die Reaktion des PTES ist, wie aus experimentellen Untersuchungen bekannt, schnell. Da jeder der vorgestellten Schritte bis zum Zustand S10 zu einer Verringerung der Energie führt, können die Schritte schneller aufeinander folgen, so dass kaum Rückreaktionen in Form von Si-O-Si-Bindungsspaltungen stattfinden, wie sie bekanntermaßen in alkalischen Lösungen (z. B. /94/) vorkommen. Dadurch ließe sich die Reaktionsgeschwindigkeit und das $T7(OH)_3$ als Hauptprodukt, sowie das Fehlen von T8 erklären. Bei den Reaktionen von iBTES und iOTES treten schon bei kleineren Oligomeren bei der Modellierung Zunahmen, bzw. nur geringe Abnahmen der Werte für die Energie auf, so dass hier mehr Möglichkeiten zur Rückreaktion bestehen. Falls eine Folgereaktion nicht zu einem günstigeren Zustand führen würde, könnte eine Rückreaktion und dann eine Konformationsänderung und daran anschließend eine andere, dann günstigere Folgereaktion stattfinden.

Bei der Reaktion des PTES fänden also keine Rückreaktionen, sondern jeweils Kondensationen zum nächsten Oligomer statt. Bei den beiden anderen Silanen bestehen Möglichkeiten für Rückreaktionen und Konformationsänderungen. Ein energetisch ungünstigerer Zustand könnte so unter Si-O-Si-Bindungsspaltung einen Schritt auf dem Reaktionsweg zurückgehen, eine Konformationsänderung erfahren und bei einer erneuten Kondensation ein Oligomer bilden, das ein Isomer des zuerst gebildeten darstellt. Das würde dann zu anderen Folgereaktionen führen, so dass sich das geschlossene Octamer T8 bilden könnte. Die nachgewiesenermaßen langsamere Polykondensation dieser Silane (z. B. /102/) wäre so im Einklang mit den Modellierungsergebnissen, ebenso der Nachweis des T8 bei den Reaktionen des iBTES und iOTES in den MALDI-TOF/MS-Untersuchungen.

In den MALDI-TOF/MS-Untersuchungen wurden auch größere Oligomere, u. a. auf Basis von Fünfringen, gefunden. Davon ausgehend werden Reaktionswege modelliert (s. Abbildung 76, Seite 124). Für die Kondensation des PTES ist auch hier jeweils der Schritt zum nächsten Zustand mit einer Abnahme des Wertes der Energie verbunden. Im Gegensatz dazu sind bei der Kondensation des iBTES zwei Schritte bei der Bildung des $T10(OH)_2$ und T10 mit einem Energieanstieg verbunden. Bei der Kondensation des iOTES weisen drei Schritte zum nächsten Zustand des gemeinsamen Kondensationsweges von $T9(OH)$, sowie $T10(OH)_2$ und T10 eine Zunahme des Wertes der Energie auf. Zusätzlich ist bei den drei vorgestellten Möglichkeiten der Kondensation des iOTES der Schritt vom Nonamer mit vier Ringen zum Nonamer mit fünf Ringen, bzw. zum Decamer mit vier Ringen mit einem Energieanstieg verbunden.

Bei der Betrachtung der Oligomerverteilungen aus den MALDI/TOF-MS-Experimenten Abbildung 55, Seite 101 fällt auf, dass der Verlauf der relativen Intensitäten für die Reaktionsprodukte des iBTES und iOTES gleich sind und sich lediglich durch die Höhe voneinander unterscheiden, der Verlauf der relativen Intensitäten der Oligomere des PTES hingegen ist anders.

Insgesamt lässt sich folgern, dass für das PTES entweder sehr viele Kondensationswege möglich sind, oder aber tatsächlich der vorgestellte einer der günstigsten ist und das iBTES und iOTES einen anderen Kondensationsweg für die T9- und T10-Oligomere bevorzugen. Die Bevorzugung eines anderen Kondensationsweges könnte zum einen an der längeren Alkylkette liegen, wobei das iBTES nur ein C-Atom mehr als das PTES am Alkylrest trägt. Zum anderen könnte es aber auch an der Verzweigung des Alkylrestes, die beim iBTES und iOTES vorhanden ist, liegen. Sowohl die Länge als auch die Verzweigung des Alkylrestes führen zu offensichtlichen sterischen, aber auch zu elektronischen Unterschieden, da sie die Elektronendichte jeweils am Silicium verändern. Durch die erhöhte Elektronendichte am Silicium verändern sich auch die Si-O-Si-Bindungen, wodurch evt. andere Geometrien bevorzugt, bzw. erst ermöglicht werden und sich der gesamte Reaktionsweg verändert, bzw. andere Wege von vornherein durchlaufen werden.

6.2.3.4 Zusammenfassung Kondensation

Um die Entstehung des Hauptproduktes $T7(OH)_3$ und die Produktverteilungen erklären zu können, werden verschiedene Zustände der Kondensation semi-empirisch modelliert und deren Energien bestimmt.

Als ein entscheidender Schritt für die Entstehung des Hauptproduktes konnte dabei der erste Ringschluss einer viergliedrigen Kette zum Ring identifiziert werden. Durch die Konformation der Kette wird die Geometrie des Rings bestimmt, wodurch die Bildung bestimmter Oligomere geometrisch ausgeschlossen wird. Des Weiteren sind die Energien der Zustände des $T7(OH)_3$ für alle drei ATES günstiger als die der nachfolgenden Schritte.

Für die Erklärung der Unterschiede der Kondensationsgeschwindigkeiten wurde der Aufbau der Oligomere semi-empirisch nachvollzogen. Der qualitative Vergleich der Verläufe der Energiewerte der Zustände liefert wiederum Hinweise auf die möglichen Ursachen der unterschiedlichen Geschwindigkeiten. So finden sich bei der Kondensation des iBTES und iOTES Energiezunahmen der Zustände für nachfolgende Schritte, was Hinweise auf zum einen Rückreaktionen oder zum anderen auf einen anderen Kondensationsweg liefert. Damit können sowohl die Unterschiede bei der Produktverteilung von PTES auf der einen und iBTES und iOTES auf der anderen Seite, als auch die langsamere Kondensation der Silane mit den größeren Alkylresten erklärt werden.

6.2.4 Die Polykondensation

Die experimentelle Untersuchung der Polykondensation ist mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden, weswegen Modellierungen für die Erklärung der Abläufe eingesetzt werden. Da die Hydrolyse und Kondensation gleichzeitig stattfinden, ist eine Untersuchung der einzelnen Reaktionsschritte kaum möglich. Bei beiden Reaktionen handelt es sich um nukleophile Substitutionen, deren Mechanismen noch nicht endgültig aufgeklärt sind. Das Verhältnis der Konzentrationen der unterschiedlich weit hydrolysierten und kondensierten Silane hat Einfluss auf den

Reaktionsverlauf. Dieses Verhältnis wird durch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen, sowohl Hin- als auch Rückreaktion, bestimmt. Ein maßgeblicher Einflussfaktor auf diese wiederum hat der pH-Wert der Lösung. Im für die zementgebundenen Werkstoffe relevanten pH-Wert-Bereich von über 12,5 ist jedoch kaum etwas über die Reaktionsgeschwindigkeiten bekannt. Bekannt ist, dass sowohl Hydrolyse als auch Kondensation alkalisch katalysiert werden, aber nicht nur die Hin-, sondern auch Rückreaktionen. Im alkalischen Milieu findet verstärkt eine Beschleunigung der Kondensation statt. Dieses Zusammenspiel der Faktoren erschwert die experimentelle Beobachtung der Polykondensation und die Interpretation der Daten, so dass hier die Modellierung eine unterstützende Funktion einnehmen kann.

Zur Erklärung der unterschiedlichen experimentellen Befunde bei der Hydrolyse der ATES werden elektronische, sterische und energetische Ursachen herangezogen. Die Bestimmung der Partialladungen mittels der MDC-q-Methode, die auf der DFT basiert, spiegelt die Ergebnisse der unterschiedlichen Ethanolfreisetzung wieder. Allerdings sollte die Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeit beim iBTES ähnlich klein wie die der beim iOTES und nicht annähernd so hoch wie beim PTES sein, was experimentell nicht bestätigt werden kann. Die elektronischen Faktoren sind jedoch nicht die einzigen, die die Hydrolyse beeinflussen. Die Orbitale, die LUMOs, die nukleophil angegriffen werden, sind von der Größe und Form der Alkylreste abhängig. Je größer der Alkylrest ist, desto stärker ist die sterische Hinderung. Bei der Untersuchung der Energie der verschiedenen Hydrolysezustände findet sich zudem für den letzten Hydrolyseschritt ein Energieanstieg bei der Reaktion des iOTES.

Die bei den hier durchgeführten Modellierungen gewonnenen Erkenntnisse unterstützen alle das Bild einer schnellen vollständigen Hydrolyse beim PTES und einer mit wachsender Alkylrestgröße abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit.

In reinen alkalischen Lösungen findet sich bei MALDI-TOF/MS-Untersuchungen ein ungewöhnliches Oligomer, aufgebaut aus sieben Silanmonomeren, als Hauptprodukt bei verschiedenen ATES. Dabei handelt es sich nicht um ein zu erwartendes, vollständig kondensiertes Produkt. Eine Erklärung kann aus einer Konformerbetrachtung von viergliedrigen Ketten kurz vor dem Ringschluss gewonnen werden. Die Anordnung der Kette, die zu einem aaab-Konstitutionsisomer führt, ist in einer Umgebung aus Wassermolekülen die günstigste. Damit handelt es sich bei der Polykondensation um einen kinetisch kontrollierten Vorgang. Somit können aus den semi-empirischen Modellierungen mögliche Ursachen sowohl für die Bildung des ungewöhnlichen Hauptproduktes als auch für die unterschiedlichen Kondensationsgeschwindigkeiten abgeleitet werden.

6.3 Mineralische Komponente

6.3.1 Grundlegende Betrachtungen

Um die Interaktionen der ATES und ihrer Reaktionsprodukte mit den mineralischen Substraten auf theoretischer Ebene zu untersuchen, wird ein Modell der mineralischen Oberfläche

benötigt, das in Modellierungen einbezogen werden kann. Bei kristallinen Materialien können die Koordinaten der Atome durch Symmetrioperationen über einen größeren Bereich mittels periodischer Randbedingungen reproduziert werden /56/. Für amorphe Materialien besteht diese Möglichkeit nicht, so dass hier für Ausschnitte Molekülcluster definiert werden müssen /247/. Die Koordinaten der Atome müssen einzeln erfasst werden, was einen sehr großen Rechenaufwand bedeutet und die Modellierungsmöglichkeiten, bzw. die Systemgröße für die feste Phase stark einschränkt. Deshalb ist es eine gängige Vorgehensweise, große Moleküle zu verwenden, die einen Ausschnitt der Oberfläche repräsentieren (hier werden exemplarisch BAKK ET AL /248/ und FEHER ET AL /249/, die sich mit Si-O-Molekülclustern auseinandersetzen, sowie ALMEIDA ET AL /250/, die MgO als Cluster formulieren, genannt). Entstanden ist diese Vorgehensweise zu Zeiten, in denen die ab initio-Methoden ausschließlich auf eine sehr begrenzte Anzahl an Atomen anwendbar waren, da die Rechnerkapazitäten beschränkt waren. So wird noch 1989 in /251/ von SAUER der Wunsch geäußert, einen Feststoff quantenchemisch mit ab initio Methoden modellieren zu können, was inzwischen durchaus möglich ist. Eine Vielzahl von Forschungsarbeiten ist bereits durchgeführt worden, exemplarisch sind hierfür /252/ für die Modellierung des Verhaltens eines organischen Moleküls auf einer Metalloberfläche, /253/ für die Modellierung verschiedener mechanischer Eigenschaften eines Minerals und /254/ für die Berechnung von Raman-Spektren von SiO₂ genannt.

Einige Arbeiten beschäftigen sich mit der Interaktion von Organosilanen und Silica-Oberflächen. Darin werden Silanologomere als Oberflächenausschnitte eingesetzt, um Wechselwirkungen mit gebundenen Alkylsilanen zu untersuchen /173/-/175/. Auch werden Kondensationsprodukte von Alkyltrichlorosilanen verwendet, um verschiedene SiO₂-Modifikationen, wie Tridymit oder Christobalit, abzubilden /249/. Da Zeolithe in technischen Prozessen häufig als Katalysatoren eingesetzt werden, werden die Mechanismen bei der Reaktion durch ab initio Modellierung der entscheidenden Bindungsstellen in /233/ an Mono- und Dikieselsäuremolekülen und in /255/ an Mono- bis Pentakieselsäuremolekülen durch NBO-Analysen näher betrachtet. Auch die Chemisorption funktionalisierter Silane, die als Primer oder zur Verbesserung der Adhäsion auf Aluminiumoxidoberflächen eingesetzt werden, wird auf diese Weise untersucht /256/.

Um die Modellierungsergebnisse mit den realen Substanzen vergleichen zu können, werden experimentell zugängliche Daten benötigt. Charakteristische Merkmale sind sowohl bei Festphasen als auch bei Molekülen Bindungsabstände und -winkel, die bei kristallinen Materialien durch Röntgendiffraktometrie ermittelt werden können. In Tabelle 28 sind einige experimentell bestimmte Daten von Calciumsilikaten, deren Struktur häufig im Zusammenhang mit CSH-Phasen als ähnliche Strukturen diskutiert werden, zusammengestellt

Zu manchen der Minerale sind bereits computerchemische Untersuchungen durchgeführt worden. Tabelle 29 gibt einen Überblick über die theoretisch bestimmten Bindungsabstände. Bindungsabstände aus Modellierungen auf Kraftfeldbasis werden nicht aufgenommen, da die Abstände dort vom verwendeten Kraftfeld abhängen.

Tabelle 28: Literaturdaten experimentell bestimmter Bindungsabstände [Å] von Inosilikaten

Lit.	Mineral	Kürzel	Si-O		Ca-O	
			min	max	min	max
/22/	Tobermorit, 11 Å	T 11 (E)	1,57	1,71	2,24	2,65
/21/	Tobermorit, 14 Å	T 14 (E)	1,57	1,74	2,26	2,74
/257/	Klinotobermorit	KT (E)	1,57	1,64	2,24	2,9
/24/	Jennit	J (E)	1,57	1,71	2,33	2,54
/258/	Hillebrandit	H (E)	1,6	1,74	2,29	2,66
/259/	Wollastonit	W (E)	1,57 (1,58)	1,67 (1,66)	2,25 (2,27)	2,53 (2,55)
/260/	Xonotlit	X (E)	1,57	1,65	2,31	2,77

Tabelle 29: Literaturdaten theoretisch bestimmter Bindungsabstände [Å] aus computerchemischen Modellierungen von Calciumsilikathydraten

Lit.	Mineral	Kürzel	Methode	Si-O		Ca-O	
				min	max	min	max
/153/	Tobermorit, 11 Å	T 11 (M)	CP MD - DFT /GPW/TZ2P	1,63	1,7	2,34	2,77
/154/	anom. Tobermorit, 11 Å	AT 11 (M)	CP MD (CP2K) - DFT /GPW/TZ2P	1,63 (1,61)	1,69 (1,67)	2,33 (2,32)	2,52 (2,51)
/155/	Jennit	J (M)	CP MD (GO) - DFT /BLYP	1,62 (1,62)	1,66 (1,67)	2,31 (2,32)	2,74 (2,82)

Neben den in Kapitel 6.2.1 vorgestellten Einzelmolekülen, die als Bindungsstellen von silikatischen Oberflächen betrachtet werden, sowie den in /249/ und /173/-/175/ diskutierten Molekülen, dienen die in Tabelle 29 aufgeführten Minerale ebenfalls zur Untersuchung von chemisch-physikalischen Vorgängen an mineralischen Oberflächen. Bei beiden Vorgehensweisen wird jeweils in einem signifikanten Punkt auf die Abbildung einer der bisher durch Experimente ermittelten Eigenschaften im CSH-Gel verzichtet. So sind die untersuchten Minerale zwar wie das CSH-Gel aus Calcium, Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt, aber im Gegensatz zum amorphen CSH-Gel kristallin aufgebaut. Die bisher zur Modellierung herangezogenen Molekülecluster enthalten dagegen Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff sowie z. T. Kohlenstoff, aber keine Calciumionen. Kristalline Materialien verhalten sich aber anders als amorphe Materialien, was allein schon der Vergleich von Quarz und Glas zeigt. Ebenso ist das Verhalten eines Moleküls anders als die einer Ionen enthaltenden Verbindung. So wird im folgenden Kapitel der Aufbau eines Molekülanions aus Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff mit Calciumionen, wie im CSH-Gel, beschrieben, das im Rahmen dieser Arbeit als Oberflächen-ausschnitt dienen soll.

6.3.2 Modellierte Moleküle

6.3.2.1 Calciumsilikat-Modellmolekül $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$

In Kapitel 5.4.2.1 wird das in dieser Arbeit entwickelte Calciumsilikatmolekül der Formel $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$ vorgestellt (Abbildung 91). Bei der Si-O-Grundstruktur handelt es sich um ein dreidimensionales, starres Gerüst, an dem vier H^+ -Ionen entfernt und durch zwei Ca^{2+} im Inneren des Si-O-Grundgerüsts ersetzt werden. Die Ca^{2+} -Ionen sind frei beweglich, werden aber durch die Anordnung der deprotonierten Silanolgruppen und die Sauerstoffatome des Gerüsts elektrostatisch angezogen und im Inneren des Gerüsts gehalten. Der Austausch von weiteren je zwei H^+ gegen ein Ca^{2+} würde für die weiteren Calciumionen eine Position außerhalb des Gerüsts erzwingen und damit räumlich nur einen einseitigen elektrostatischen Ausgleich erlauben.

Durch die Konstruktion des Moleküls kann dadurch nur ein Ca/Si-Verhältnis von 0,2 erreicht werden. Geometrisch wäre zwar durch eine Vergrößerung des Moleküls eine Erhöhung des Verhältnisses Innenraum/Außenfläche und damit eine Vergrößerung des Verhältnisses Ca/Si möglich. Jedoch steigen die Rechenzeiten für die Geometrie-Optimierung stark an. Aus der Beschränkung auf ein Molekül ergibt sich die Zahl von zwei Ca^{2+} -Ionen.

Der dreidimensional vernetzte Aufbau des Grundgerüsts erlaubt eine semi-empirische Modellierung ohne Restriktion der Atomkoordinaten bei der Suche nach der Geometrie mit der geringsten Energie. Bei einer Geometrie-Optimierung wird durch sehr viele kleine Änderungen von Bindungswinkeln und -längen die günstigste Anordnung der Atome gesucht. Eine kovalente Bindung zwischen Atomen reduziert die Zahl der möglichen Anordnungen durch die Einschränkung des Abstandes und der Winkel auf die Bindungslänge und -richtung. Durch eine modellierungstechnisch mögliche Fixierung von Atomkoordinaten könnte im Voraus zwar ebenfalls die Anzahl der möglichen Geometrien verringert werden und damit das Auffinden eines Minimums beschleunigt, bzw. die Rechenzeit für eine mögliche Anwendung reduziert werden. Dadurch wären aber manche der möglichen Molekülgeometrien nicht zugänglich und würden in der Geometrie-Optimierung nicht berücksichtigt. Durch die dreidimensionale Silikatstruktur verringert sich die Zahl der theoretisch möglichen Geometrien auch ohne Restriktion der Koordinaten. Die so bestimmte, Geometrie-optimierte Struktur kann dann durch das „Einfrieren“ der Atomkoordinaten für weitere Berechnungen fixiert werden.

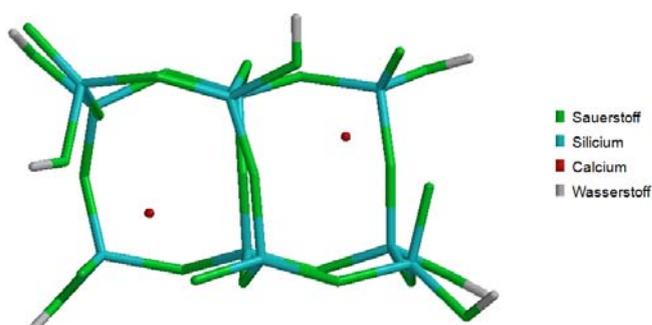


Abbildung 91: Das $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$ -Anion in der Stabdarstellung

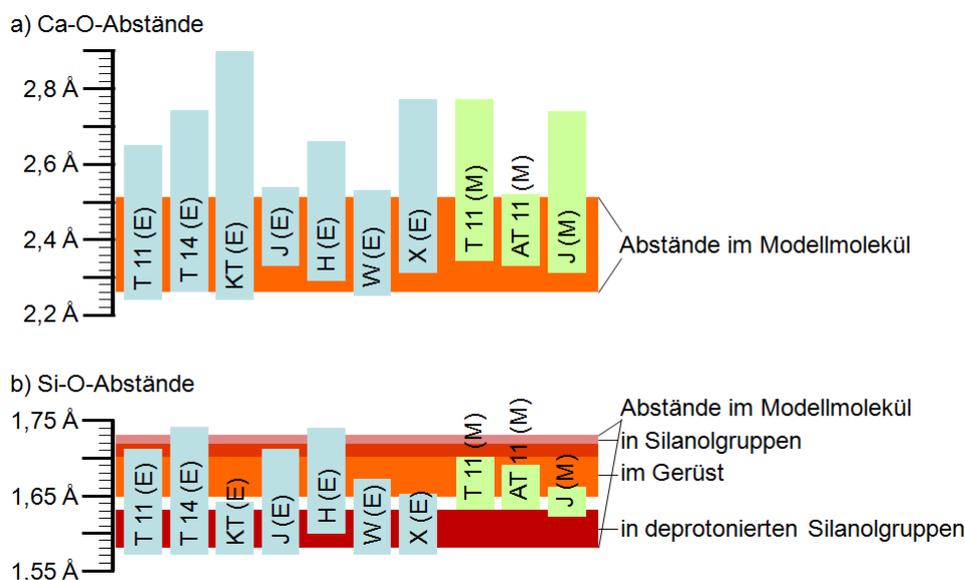


Abbildung 92: Graphische Darstellung der a) Ca-O-Abstände und b) Si-O-Abstände in den in Tabelle 28 und 29 vorgestellten Calciumsilikathydraten und im Modellmolekül

Als Merkmale für die Ähnlichkeit zwischen Molekülen werden, wie in /227/ beschrieben, Bindungsabstände und -winkel herangezogen. Die Zusammenstellungen der Werte mit den entsprechenden Literaturstellen sind in Tabelle 28 und 29 zu finden. Im Folgenden werden die Bindungsabstände aus der Literatur mit denen des hier entwickelten Modellmoleküls verglichen. In Tabelle 28 sind minimale und maximale Werte der experimentell bestimmten Ca-O- und Si-O-Abstände, in Tabelle 29 minimale und maximale Werte der aus den Modellen bestimmten Ca-O- und Si-O-Abstände von Calcium-Silikat-Hydrat-Mineralen aufgeführt. Im Text und in der Abbildung werden die in den Tabellen 28 und 29 eingeführten Kürzel verwendet.

In Abbildung 92 a) sind die Ca-O-Abstände der Minerale als Balken dargestellt, die im Modellmolekül auftretenden Abstände sind durch ein Rechteck hinterlegt. In Abbildung 92 b) finden sich die Si-O-Abstände der Minerale als Säulen und die im Modellmolekül auftretenden Abstände als Rechteck dargestellt. Nach /227/ sind Abweichungen bis 0,01 Å vernachlässigbar. Diese Bedingung wird nicht eingehalten, deshalb werden im Folgenden die Abweichungen diskutiert.

Aus der graphischen Darstellung in Abbildung 92 a) ist ersichtlich, dass die Ca-O-Abstände des Modellmoleküls im unteren Bereich der experimentell bestimmten Abstände und etwas unterhalb der vorgestellten modellierten Abstände liegen. Die Abstände im Modellmolekül repräsentieren die experimentell bestimmten Ca-O-Abstände des T 11 (E), T 14 (E), KT (E) und W (E) besser als die modellierten Abstände des T 11 (M), AT (11) und J (M).

In der graphischen Darstellung in Abbildung 92 b) ist zu sehen, dass die Si-O-Abstände des Modellmoleküls die in den Tabellen 28 und 29 aufgeführten Abstände abhängig von der weite-

ren Umgebung der Si-O-Bindung in unterschiedlichem Maß widerspiegeln. Die Si-O-Abstände der deprotonierten Silanolgruppen des Modellmoleküls liegen im unteren Bereich der experimentell bestimmten Abstände. Die Gerüst-Si-O-Abstände stimmen mit dem oberen Bereich der experimentell bestimmten Abstände im T (11) E, T 14 (E) und J (E) überein. Die Si-O-Abstände in deprotonierten Silanolgruppen liegen außer beim Vergleich mit dem T 14 (E) und H (E) außerhalb der in Tabelle 28 und 29 vorgestellten Abstände. Die Abstände im T 11 (M), AT (11) und J (M) liegen ungefähr im gleichen Bereich wie im Modellmolekül.

Werden die Si-O-(Gerüst-), Si-O-(H-endständig)-, Si-O-(deprotoniert)- und O-H-Abstände mit denen der Moleküle H_3SiOH , H_3SiO^- und $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ aus Kapitel 6.2.1 (siehe auch Anhang - Tabelle 6 auf S. 246) verglichen, liegen sie wiederum im gleichen Bereich. Da im Modellmolekül sowohl für das Si-, als auch das O-Atom verschiedene (durch die nicht symmetrische Geometrie nicht gleichwertige) Umgebungen existieren, ist die Bandbreite für die Werte höher, als in den kleinen Molekülen (vgl. auch Anhang - Tabelle 7 auf S. 247).

Die Si-O-H-Winkel des Modellmoleküls und der Vergleichsmoleküle stimmen gut überein. Die Si-O-Si-Winkel können sich nicht unabhängig voneinander verändern, da im Gegensatz zum Vergleichsmolekül $\text{H}_3\text{Si-O-SiH}_3$, die dreidimensionale Struktur des Modellmoleküls weniger beweglich und durch die geometrischen Anforderungen bestimmt ist. Die Herausforderungen zur Erklärung der experimentellen Befunde der Si-O-Bindung und ihrer theoretischen Erfassung mit einem kurzen Bindungsabstand und einem großen Winkel (vgl. auch /236/) werden qualitativ von GRIGORAS ET AL durch eine (p-d) π -Rückbindung erklärt. Dabei sind leere d-Orbitale des Siliciums an der Bindung beteiligt. Die Si-O-Si-Winkel des Modellmoleküls im Bereich von $121,9^\circ$ - $166,5^\circ$ korrespondieren gut mit den Werten von ebenfalls nur eingeschränkt beweglichen Oligomeren von XIANG ET AL aus /182/.

Insgesamt stimmen die Bindungslängen des Modellmoleküls mit den experimentell bestimmten der vorgestellten Tobermorite (T 11 (E) und T 14 (E)) gut überein. Bei den weiteren Mineralen sind Abweichungen zu finden, aber das Modellmolekül deckt immer einen Bereich der vorgestellten experimentell und aus Modellen bestimmten Ca-O- und Si-O-Abstände ab. Die Winkel zeigen gute Übereinstimmung mit den in der Literatur vorgestellten Daten. Das Modellmolekül bildet somit einen Ausschnitt aus einer Calcium-Silikat-Hydrat-Mineral-Oberfläche ab.

6.3.2.2 Baustein $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$

Der in Kapitel 5.4.2.2 vorgestellte Baustein stellt nach /157/ den Grundbaustein für den Aufbau von Tobermorit- und Jennitstrukturen dar /55//56/. In der Literatur wird die HF-Methode mit einem DZV-d-Basissatz zur Geometrie-Optimierung angewendet, in dieser Arbeit die LDA-Methode mit einem TZ2P-Basissatz. Die Bindungsabstände stimmen für O-H und Si-O gut mit den experimentell bestimmten und theoretisch ermittelten Werten überein. Jedoch ist der Ca-O-Abstand sehr gering, liegt im unteren Bereich oder sogar unterhalb sowohl der experimentellen als auch theoretisch bestimmten Größen. Auch kann der Baustein modellierungs-

technisch bedingt nur für die Berechnung der Energien bei kovalent gebundenen ATES eingesetzt werden. Deshalb kommt der Baustein in dieser Arbeit aus den oben dargelegten Gründen nicht zur Anwendung.

6.3.3 Zusammenfassung

Da die exakte Anordnung der Atome im CSH-Gel und Zementstein nicht bekannt ist, ist eine Vereinfachung bei der Abbildung der Feststoffoberfläche notwendig. In dieser Arbeit wurde der Weg über einen Ausschnitt als repräsentatives Abbild der Oberfläche gewählt. Zum einen wurde ein Baustein aus der Tobermorit- und Jennitstruktur, $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}\text{H}_4$, modelliert, dessen Bindungsparameter aber nicht mit den experimentellen oder aus den Modellen bestimmten Daten übereinstimmen. Zum anderen wurde ein Modellmolekül, $\text{Ca}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26}\text{H}_7^-$, entwickelt. Es besteht aus einem dreidimensionalen Si-O-Gerüst mit Calciumionen, das für die Modellierungen der Interaktionen der Silanologomere verwendet wird. Als Anhaltspunkte für die Einsatzfähigkeit werden Ca-O-, Si-O- und O-H-Abstände, sowie Si-O-Si-, O-Si-O- und Si-O-H-Winkel genutzt. Die Abstände und Winkel aus dem Modellmolekül werden mit Abständen und Winkeln, sowohl experimentell bestimmten aus Kristallstrukturbestimmungen als auch theoretisch mit verschiedenen Modellierungsmethoden ermittelten, verglichen. Dabei zeigen die Abstände und Winkel aus dem Modellmolekül gute Übereinstimmung mit den zum Vergleich herangezogenen Daten.

6.4 Interaktion zwischen ATES und mineralischer Komponente

6.4.1 Allgemeines

Obwohl die ATES i. A. erst nach Beendigung der Hydratation auf das Bauteil aufgetragen werden, treten gegenseitige Beeinflussungen auf. Der Zementstein kann keinesfalls als inerte Matrix betrachtet werden, in der die ATES zum Polymer reagieren. Ebenso hat der Kontakt mit den ATES einen Einfluss auf die Porenstruktur des Zementes. Beide Systeme, der hydratisierte Zement und die Silane sind für sich komplex und noch nicht bis in alle Einzelheiten verstanden. Insbesondere ist nur wenig über die chemischen Eigenschaften der CSH-Gel-Oberfläche bekannt. Auch sind die Faktoren, die die ATES-Polykondensation beeinflussen, immer noch Gegenstand der Forschung (z. B. /261/).

Die ATES werden auf die Oberfläche aufgetragen und durch kapillares Saugen in den Werkstoff transportiert. Dabei starten bei den ATES die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Der Durchmesser der beteiligten Kapillarporen liegt im Bereich 30 nm bis 30 μm , die ATES-Monomere sind zw. 0,9 und 1,2 nm groß (1 μm = 1000 nm). Bei intermolekularen Wechselwirkungen wird von geringen Reichweiten von 0,3-0,6 nm ausgegangen /262/, so dass zunächst die Hydrolyse und beginnende Kondensation beim Transport durch das kapillare Saugen keine Beeinflussung durch die weit entfernt liegenden Porenoberflächen erfahren. Abhängig von der Struktur der Silane treten jedoch mit der Zeit Prozesse auf, bei denen diese

Voraussetzung nicht mehr gilt. Die Löslichkeit der Silanmoleküle sinkt mit wachsender Alkylrest- und Oligomergröße, so dass eine Entmischung eintritt.

Die Oberflächenspannung einer wässrigen Silanlösung verändert sich beispielsweise deutlich durch die intermediär auftretenden Alkylsilanole, was Einfluss auf das kapillare Saugen und damit letztendlich auf die wirksame Eindringtiefe hat /102/. Von DAS ET AL wird die Bildung von Mizellen aus Silanmolekülen in wässrigen Lösungen diskutiert. Für n-Octyltriethoxysilan werden z. B. in wässriger Lösung sowohl normale Mizellen, deren Alkylketten ins Innere, als auch inverse Mizellen gefunden, bei denen die Alkylketten nach außen ragen gefunden /263/. Die in der Porenlösung vorhandenen Salze beeinflussen zudem die Oberflächenspannung der Lösung und damit die Löslichkeit unpolarer Verbindungen wie die der Silanoligomere /224/.

Diese Phänomene treten bei den verschiedenen Silanen zu unterschiedlichen Zeitpunkten und in strukturabhängigen Ausprägungen auf, da der Alkylrest die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Konzentration der Zwischenprodukte beeinflusst. Diese Effekte können nicht zusammen durch eine Modellierung erfasst werden, da die Auswirkungen auf der Mikroebene auftreten und die Ursachen auf molekularer Ebene liegen. Deshalb werden die durch computerchemische Verfahren fassbaren Effekte modelliert und die Auswirkungen auf die Mikroebene zur qualitativen Erklärung von experimentellen Beobachtungen diskutiert.

6.4.2 Reaktionsverlauf der Hydrophobierung

Im Folgenden sollen die Einflüsse der mineralischen Oberflächen auf den Verlauf der Polykondensation der ATES näher betrachtet werden. Es ist wohlbekannt, dass die Polykondensation bereits auf geringfügige Änderungen der Reaktionsbedingungen, wie z. B. pH-Wert und Temperatur, reagiert. Wegen der Komplexität der Polykondensationsreaktion sind aber die Wirkungen dieser Änderungen hinsichtlich Ausmaß oder Richtung nicht bekannt. Aus den Untersuchungen zur Ethanolfreisetzung von OEHMICHEN ist jedoch bekannt, dass die Zumischung von Zementstein eine Verzögerung der Hydrolyse bewirkt /102/. Weitere Auswirkungen, z. B. die Einflüsse auf die Reaktionsprodukte sind bislang nicht untersucht.

Hier werden eigene Untersuchungen zum Verlauf der Polykondensation in Abwesenheit und Gegenwart einer mineralischen Komponente vorgestellt.

In dieser Arbeit wird zunächst die Aufnahme verschiedener ATES durch Zementstein bestimmt und davon ausgehend auf eine Abhängigkeit der aufgenommenen Menge von der Silanstruktur untersucht. Die in einem Kalorimeter gemessene Wärmefreisetzung wird als Indikator für das Fortschreiten der Reaktion angesehen. Damit werden Einflüsse des mineralischen Substrats, der Mengen und der Alkylreste der ATES auf die Reaktion sichtbar gemacht. Eine weitere Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit war die Bestimmung der Oligomerverteilung der Lösung bei der Reaktion zweier Silane in Abwesenheit bzw. Gegenwart von Quarzsand. Dadurch werden die Einflüsse einer mineralischen Oberfläche näher charakterisiert. Die hier berechneten Energien von lose wechselwirkenden und kovalent gebundenen Oligomeren sollen nähere Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung bringen. Durch die hier erfolgte

Kombination der experimentellen und der theoretischen Methoden ist es möglich, die Ergebnisse zum Verlauf der Polykondensation der ATES zu interpretieren und damit weitere Bausteine für das Modell der Größe und der Verteilung von Silan-Oligomeren auf mineralischen Oberflächen zu liefern.

6.4.2.1 Silanaufnahme durch Zementstein

Im Rahmen der Arbeit werden die vom Zementstein aufgenommenen Mengen der unterschiedlichen ATES bestimmt, um mögliche Abhängigkeiten zwischen Transport und Silanstruktur identifizieren zu können. Dazu werden die von den getrockneten Plättchen aufgenommenen ATES-Mengen in Molmengen umgerechnet. Das graphische Auftragen der Aufnahmemengen für die verschiedenen Silane gegen das Trockengewicht der Zementsteinplättchen führt zu einem annähernd linearen Zusammenhang zwischen der ATES-Aufnahme in mol und dem Gewicht der Plättchen (Abbildung 93).

Der Quotient aus beiden Größen wird als Aufnahmekoeffizient definiert und entspricht der Steigung der Gerade in Abbildung 93. Bei der Berechnung der linearen Regression für die einzelnen Silane ergeben sich für die drei ATES Regressionsgeraden mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,98 für PTES und iBTES, sowie 0,94 für iOTES. Der Aufnahmekoeffizient, d.h. die Steigung der Regressionsgerade nimmt mit wachsender Kettenlänge ab (Abbildung 93) und beträgt für PTES $5,9 \cdot 10^{-4}$, für iBTES $5,4 \cdot 10^{-4}$ und für iOTES $4,1 \cdot 10^{-4}$ mol/g.

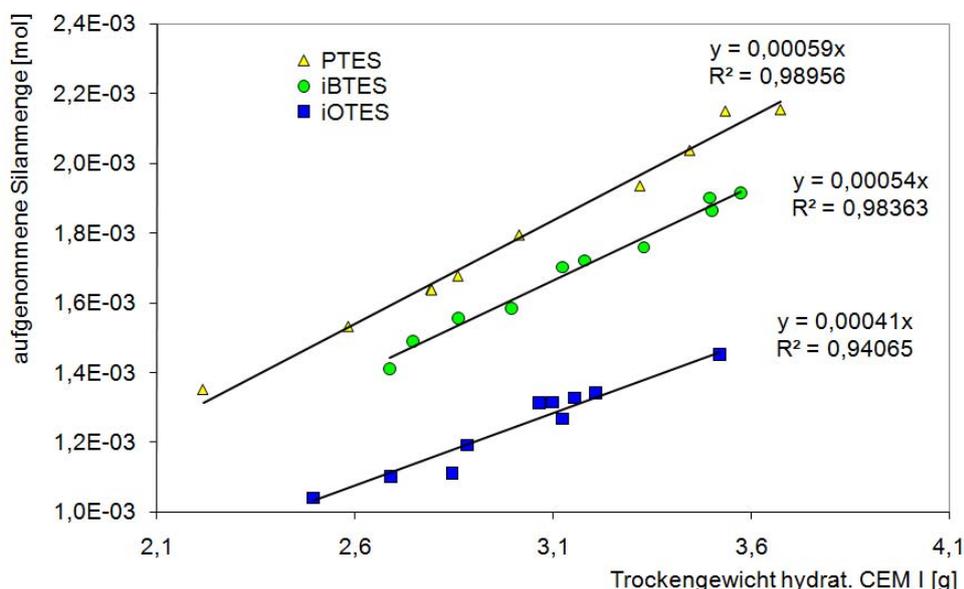


Abbildung 93: Aufgenommene ATES-Menge in mol aufgetragen gegen das Gewicht des Zementsteins zur Bestimmung des Aufnahmekoeffizienten Silan (mol)/Trockengewicht ZS (g)

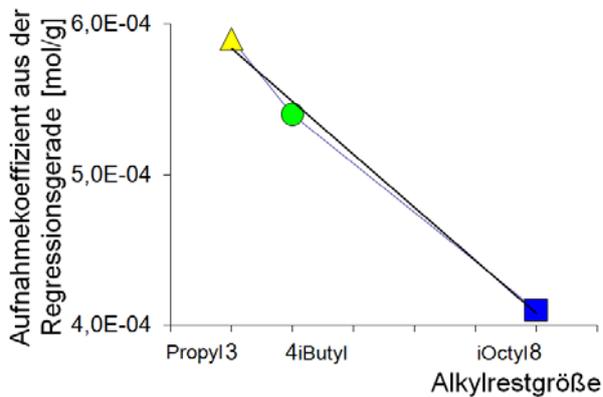


Abbildung 94: Aufnahmekoeffizient für die ATES in Abhängigkeit von der Größe des Alkylrests

Das hohe Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden ist ein deutlicher Hinweis auf einen linearen Zusammenhang von aufgenommener ATES-Menge und Gewicht des Zementsteins. Die aus der graphischen Auftragung bestimmten Aufnahmekoeffizienten für die drei verschiedenen ATES unterscheiden sich voneinander und sinken mit wachsendem Alkylrest. Werden nun die Aufnahmekoeffizienten gegen die Zahl der Kohlenstoffatome im Alkylrest aufgetragen wird annähernd eine Gerade erhalten (Abbildung 94), so dass eine Abhängigkeit der Silanaufnahme von der Alkylrestgröße vermutet werden kann. Um diesen Zusammenhang zu quantifizieren sind jedoch weitere Untersuchungen mit anderen Alkylresten am ATES notwendig, insbesondere auch im Hinblick auf verzweigte und unverzweigte Alkylketten, sowie funktionalisierte Reste.

Die Verteilung der ATES-Oligomere auf den Porenoberflächen hängt zum einen von der Zahl der möglichen Bindungsstellen des jeweiligen mineralischen Materials ab. Diese dürften hier nahezu gleich sein, da die untersuchten Zementsteinscheiben aus einem Probekörper gesägt wurden. Dafür spricht auch die Abhängigkeit der jeweiligen aufgenommenen ATES-Mengen vom Ausgangsgewicht der Plättchen.

Die bei der Polykondensation entstehenden Oligomere zeigen entweder eine von ihrem Oligomerisierungsgrad unabhängige Tendenz zur Anbindung, d. h. die unterschiedlich großen Oligomere haben eine ungefähr gleich starke Reaktivität gegenüber der Oberfläche. Eine andere Möglichkeit ist die Anbindung größtenteils gleich großer Oligomere. Zur Klärung dieses Sachverhalts müssen Verfahren zur Ablösung der Oligomere und deren unveränderter Untersuchung entwickelt werden.

6.4.2.2 Hydrolyseabbruch bei iOTES

Bei der experimentellen Untersuchung der Ethanolfreisetzung hat OEHMICHEN festgestellt, dass die Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeit nicht nur vom Typ des Alkylrests des ATES und dem pH-Wert, sondern auch von der An- bzw. Abwesenheit einer mineralischen Komponente abhängt. Wie aus Abbildung 95 (nach OEHMICHEN, /102/) ersichtlich ist, verläuft die Ethanolfreisetzung bei iOTES langsamer als bei PTES. Sowohl bei der PTES- als auch bei der

iOTES-Reaktion führt die Anwesenheit einer mineralischen Komponente zu einer Verlangsamung der Ethanolfreisetzung. Bei der Mischung von iOTES mit einer mineralischen Komponente kommt es nach ca. 9 Tagen annähernd zu einem Stillstand der Ethanolfreisetzung bei ca. 77%, dessen Ursache nicht geklärt wird /102/.

Eine Erklärung für den Abbruch der Ethanolfreisetzung, bei der es sich um eine nukleophile Substitution handelt, könnte das Auftreten eines Anions sein. So ist aus der Literatur /87/ bei pH-Werten über 10 die Existenz eines stabilen Anions von bis-(2-Methoxy-Ethoxy)Phenylsilanol bekannt. Da aufgrund der alkalischen Bedingungen in der Porenlösung von zementgebundenen Werkstoffen die Möglichkeit besteht, dass neben den Silanolgruppen des mineralischen Substrats auch das iOTES deprotoniert werden könnte, wurde, wie in Kapitel 5.4.5.2 vorgestellt, die Energie der Zustände semi-empirisch ermittelt. Dazu wurde bei jeweils gleicher Zahl der Atome der einzelnen Elemente zum einen ein protoniertes Modellmolekül, ein Wassermolekül und ein deprotoniertes AMES-Anion, zum anderen ein Modellmolekülanion, ein Wassermolekül und ein neutrales AMES-Molekül Geometrie-optimiert. Dabei zeigt sich, dass beim Propylsilan die Situation mit neutralem Silan und Modellmolekülanion günstiger ist, beim iOctylsilan jedoch ist es umgekehrt, hier ist das iOMES-Anion in Gegenwart des protonierten Modellmoleküls die günstigere Variante. Bei größeren und verzweigten Alkylresten lässt sich leichter ein Proton entfernen. Somit lassen sich beim iOTES leichter Protonen entfernen als beim PTES. Die Fähigkeit von deprotonierten Silanolgruppen des mineralischen Substrats zum Protonenentzug wäre im Fall des Modellmoleküls somit ausreichend das iOMES zu deprotonieren, jedoch nicht das PMES. Das ist eine mögliche Erklärung für den in /102/ beobachteten Abbruch der Ethanolfreisetzung.

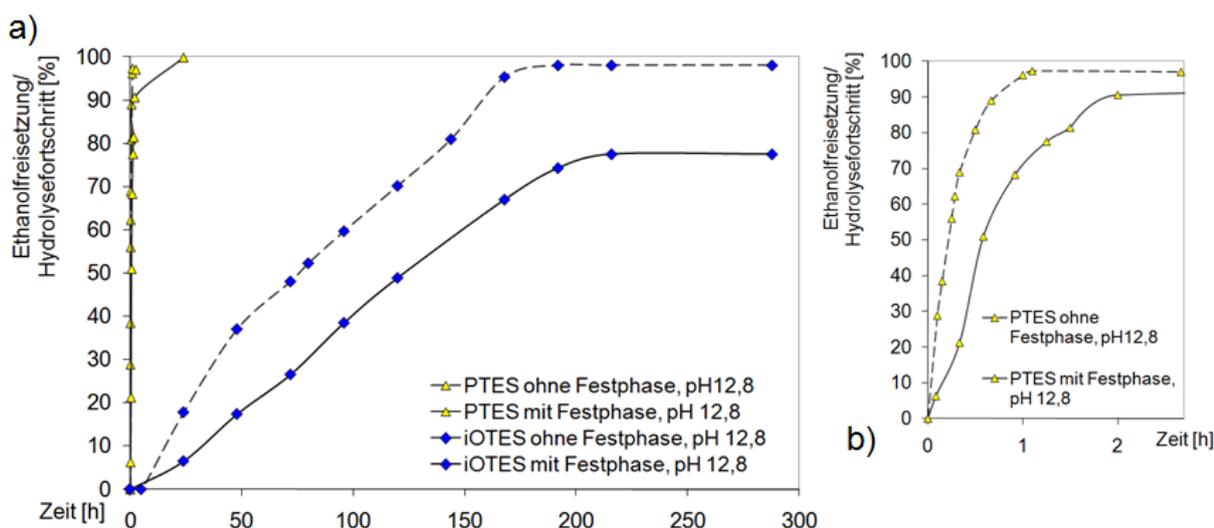


Abbildung 95: Ethanolfreisetzungsgeschwindigkeit nach OEHMICHEN /102/ für PTES und iOTES in An- und Abwesenheit einer mineralischen Komponente, a) Verlauf über 12 Tage, b) Darstellung für das PTES am ersten Tag

6.4.2.3 Kalorimetrie

Die isotherme Wärmeflusskalorimetrie ist eine etablierte Methode zur Untersuchung der Zementhydratation. Kalorimetrische Verfahren können aber zur Beobachtung aller Reaktionen eingesetzt werden, die Wärme freisetzen oder verbrauchen /209/. Laufen bei der Reaktion verschiedene Prozesse zu unterschiedlichen Zeiten ab und setzen Wärme frei, können die Prozesse durch Messung des Wärmeflusses untersucht werden. Bei der Zementhydratation konnten gemäß STARK ET AL mittels einer Kombination aus ESEM- und Kalorimetrie-Untersuchungen die Kristallmorphologien der Stadien der C_3S -Hydratation beschrieben werden.

Die Zementhydratation und die Polykondensation der ATES ähneln sich. Bei beiden handelt es sich um die Reaktion von Si-O-haltigen Ausgangsverbindungen zu einem amorphen Gel, dessen Bildungsprozess und Struktur noch nicht vollständig verstanden ist. Bei beiden Reaktionen wird Wärme frei, bei der ATES-Reaktion jedoch weniger als bei der Zementhydratation.

Bekannt ist, dass die Polykondensation aus zwei Teilreaktionen besteht, der Hydrolyse und der Kondensation, die nacheinander ablaufen. Bei der TEOS-Reaktion handelt es sich ebenfalls um eine Polykondensation (s. auch /85/). TEOS ist ähnlich aufgebaut wie die ATES, trägt aber statt eines Alkylrestes eine vierte Ethoxygruppe am Siliciumatom und reagiert wie die ATES zu einem amorphen SiO_2 -Gel. Für TEOS wurden bei verschiedenen pH-Werten Kalorimeteruntersuchungen durchgeführt, die deutliche Unterschiede in der Wärmefreisetzung der Gesamtreaktion zeigen, wobei die Veränderung der Wärmekapazität des entstehenden Produktes aus der TEOS-Reaktion eine nicht unerhebliche Rolle spielt. Auch weisen die entstehenden Gele hinsichtlich der Morphologie Unterschiede auf. Die Reaktion des TEOS bei $pH = 9$ zeigt im Gegensatz zu den anderen, vorgestellten Messungen einen annähernd waagrechten Verlauf /264/. Aus der Messung von sauer katalysierten Polykondensationsreaktionen wurden von TILLER ET AL Abschätzungen für die Hydrolyse und Kondensation gemacht. So wird für die Hydrolyse einer Alkoxygruppe $-8,4 - -11,9$ kJ/mol, für die Kondensation zweier OH-Gruppen $-5,5$ bis -7 kJ/mol angesetzt. Für die Hydrolyse wird dabei allerdings lediglich ein Durchschnittswert aus der geschätzten Gesamthydrolysewärme gebildet, ohne in Betracht zu ziehen, dass die einzelnen Hydrolyseschritte unterschiedlich Wärme entwickeln können. Von TILLER ET AL wird postuliert, dass die Beiträge der Hydrolyse und Kondensation unabhängig von der Art und Zahl der Alkoxygruppen sind. Als abhängig von den Reaktionsbedingungen wird hingegen die Gelbildung gesehen /242/.

In dieser Arbeit wird die Polykondensation der ATES mit und ohne mineralischen Zusatz in einem Wärmeflusskalorimeter untersucht. Aus dem Vergleich der Wärmefreisetzung verschiedener Mischungen wird versucht, die Unterschiede im Verlauf der Reaktionen von verschiedenen Mischungen der ATES mit Quarzsand, Tobermorit, CSH-Gel und Zementstein, sowie mit und ohne $Ca(OH)_2$ -Lösung zu identifizieren. Dabei ist deutlich zu sehen, dass die Beimischung einer mineralischen Komponente Auswirkungen auf die Reaktion hat, aber die ATES sich auch voneinander unterscheiden.

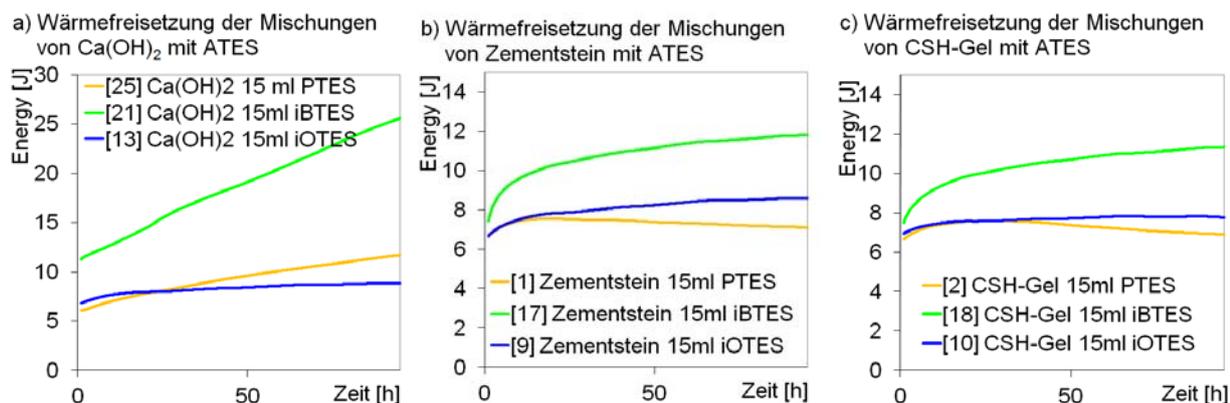


Abbildung 96: Vergleich der Wärmefreisetzungen bei der Umsetzung von a) ATES in Ca(OH)₂-Lösung, b) Zementstein mit ATES und c) CSH-Gel mit ATES

Zunächst wurden in dieser Arbeit die unterschiedlichen Wärmefreisetzungen bei der Reaktion der drei Silane in Gegenwart von Zementstein und Ca(OH)₂-Lösung untersucht (Abbildung 61). Dabei fällt auf, dass es bei diesen Mischungen nach 250 Stunden zu den höchsten Wärmefreisetzungen kommt. Bei der PTES-Mischung werden 377 J, bei der iBTES-Mischung 244 J, bei der iOTES-Mischung 85 J freigesetzt, nach ca. 100 h sind es bei der PTES-Mischung 351 J, bei der iBTES-Mischung 202 J, bei der iOTES-Mischung 58 J. Wird im Vergleich die Wärmefreisetzung in Ca(OH)₂-Lösung von PTES, iBTES und iOTES betrachtet, ist nach 100 Stunden eine andere Reihenfolge und insgesamt eine geringere Wärmefreisetzung zu sehen. Die höchste Wärmefreisetzung erfolgt beim iBTES mit 25,5 J, eine schwache mit 11,7 J beim PTES und kaum eine beim iOTES mit 8 J (Abb. 96 a)).

Auch in Gegenwart von Zementstein (Abb. 96 b)) wird nach ca. 100 Stunden mit 11,8 J am meisten Wärme von der iBTES-Mischung freigesetzt, allerdings weniger als in der Mischung mit Ca(OH)₂-Lösung. Die Reihenfolge bei den PTES- (7 J) und iOTES-Mischungen (8,6 J) dreht sich um. Die Werte der Zementstein-ATES-Mischungen liegen alle unter denen der Ca(OH)₂-Mischungen und sehr deutlich unter denen der Zementstein/Ca(OH)₂-Lösung-Mischungen. Daraus folgt, dass keine der beiden Komponenten Zementstein oder Ca(OH)₂-Lösung die starke Wärmeentwicklung auslöst, sondern nur die Kombination.

Bei den CSH-Gel-ATES-Mischungen sind die Werte der Wärmefreisetzungen mit 11,3 J bei der iBTES-, mit 7,8 J bei der PTES- und 6,9 J bei der iOTES-Mischung mit denen der Zementstein-ATES-Mischungen vergleichbar (Abb. 96 c)) und der Einfluss der CSH-Gel-Oberfläche scheint dem der Zementstein-Oberfläche zu entsprechen.

Bei den Mischungen von Tobermorit mit ATES sind die Kurvenverläufe der Wärmefreisetzung zwischen den Mischungen mit und ohne Ca(OH)₂-Lösung ähnlich (Abbildung 97 a)). Bei den Umsetzungen in Anwesenheit von Tobermorit ohne Ca(OH)₂-Lösung Beimischung tritt nach 100 Stunden entgegen der sonstigen Tendenzen die meiste Wärme bei der

iOTES-Mischung mit 17,1 J, gefolgt von der bei der iBTES- mit 14,9 J und bei der PTES-Mischung mit 10,2 J auf, somit umgekehrt zur Alkylrestgröße. Wird die Wärmefreisetzung in Anwesenheit von Tobermorit und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung beobachtet führt das für die PTES- und iBTES-Mischung zu einer größeren Wärmefreisetzung, nicht jedoch bei der iOTES-Mischung als in der Mischung ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung. In den Mischungen aus Tobermorit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und ATES ist keine Alkylrestabhängigkeit zu sehen.

Bei den Umsetzungen der ATES in Anwesenheit von Quarzsand und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zeigt sich die gleiche Reihenfolge der Wärmefreisetzung bei geringeren Werten wie bei den Umsetzungen der ATES in Anwesenheit von Zementstein und Calciumhydroxid (Abbildung 97 b)). Nach ca. 100 Stunden setzt die PTES-Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung-Mischung 40 J, die iBTES-Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung-Mischung 20,3 J, die iOTES-Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung-Mischung 8 J frei. Bei den Mischungen von iBTES und iOTES in Anwesenheit von Quarzsand und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zeigt sich eine ähnliche Wärmefreisetzung von 25,5 J und 8,8 J, wie bei der Umsetzung in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung ohne weiteren Zusatz mit 20,3 J und 8 J. Beim PTES ist das Verhalten in der Quarzsand-Mischung ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungs-Beimischung ähnlich wie das in der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Mischung.

In den Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung-ATES-Mischungen verhalten sich iBTES und iOTES ähnlich wie in einer reinen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Mischung, so dass der Quarzsand keinen Einfluss ausübt. Bei den Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung-PTES-Mischungen ist dagegen eine verstärkende Wirkung durch die Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung-Kombination zu sehen. Dies deutet auf eine aktive Rolle des Quarzsands in Anwesenheit von Calciumhydroxid innerhalb der chemischen Prozesse hin. Die Oberfläche von Tobermorit hat diesen Einfluss nicht, da die Wärmefreisetzung der PTES/Tobermorit-Mischungen sowohl mit als auch ohne $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung zunächst über der mit Quarzsand/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bzw. in der reinen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung liegen, letztere aber eine etwas größere Steigung haben.

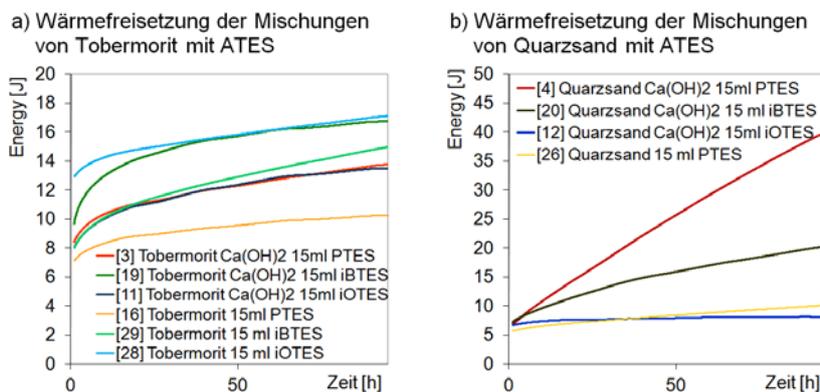


Abbildung 97: Vergleich der Wärmefreisetzungen bei der Umsetzung von a) Tobermorit mit ATES und b) Quarzsand mit ATES

Die mineralischen Komponenten verändern den Verlauf der Wärmefreisetzung auf unterschiedliche Art und Weise und greifen somit wahrscheinlich jeweils anders in die Silanreaktionen ein. So nimmt die Kombination PTES und Quarzsand eine Sonderstellung ein, die auch bei der Untersuchung der Oligomerverteilung beobachtet werden kann. Der Tobermorit sorgt zwar nur für eine kleine Änderung der Wärmefreisetzung, scheint aber die Silanreaktion entgegen den sonstigen Trends mit einer der Alkylrestgröße umgekehrten Reihenfolge zu beeinflussen. Die Oberflächen des Zementsteins und des CSH-Gels sind nicht von sich aus in der Lage bei den Silanen eine Wärmefreisetzung auszulösen, jedoch geschieht dies bei Zugabe von Ca(OH)_2 -Lösung.

Die Messung der Wärmefreisetzung bietet nur einen Anhaltspunkt für den Verlauf der Reaktionen. Wird keine Änderung der Wärme gemessen, bedeutet dies nicht zwangsläufig, dass keine Reaktion, sondern lediglich, dass beispielsweise eine Reaktion ohne Wärmefreisetzung stattfindet.

In dieser Arbeit werden aber nicht nur die Einflüsse von mineralischen Substraten und Ca(OH)_2 -Lösung, sondern auch der Einfluss von Lösungsmitteln untersucht. Da sich durch die Ethanolfreisetzung bei der Polykondensation das Lösungsmittel verändert, werden für PTES und iBTES die Umsetzungen in reinem Ethanol, destilliertem Wasser und einer halb-halb Mischung unter Zusatz von Ca(OH)_2 -Lösung zur Reaktion gebracht. Bei den PTES-Mischungen sind zwei verschiedene Verläufe zu sehen. Bei den Reaktionen in Wasser und in der Mischung aus Wasser und Ethanol (50:50) sind nach 270 bzw. 320 h zunächst flache, dann steilere Anstiege zu sehen. Bei der Reaktion in Ethanol ist nur ein steiler Anstieg zu beobachten (Abb. 64 a)). Bei den PTES-Mischungen zeigt sich somit, dass die Anwesenheit von Wasser einen deutlichen Einfluss ausübt. Bei den iBTES-Mischungen liegt die Wärmefreisetzung deutlich unterhalb derer der PTES-Mischungen. Auch unterscheidet sich der Verlauf der Kurven kaum (Abb. 64 b)), es ist kein Einfluss der Wassermoleküle auf die Polykondensation zu sehen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die drei ATES ohne Ca(OH)_2 -Lösungszugabe gegenüber Zementstein und CSH-Gel ähnlich verhalten und scheinen an einer Reaktion (die Wärme freisetzt) gehindert. Die Beimischung von Ca(OH)_2 -Lösung führt beim Zementstein zu einer höheren Wärmefreisetzung, was auf eine gegenseitige Verstärkung hinweist. Die Mischung der ATES mit Ca(OH)_2 -Lösung und Zementstein, bzw. mit Ca(OH)_2 -Lösung und Quarzsand zeigen die gleiche Reihenfolge bei der freigesetzten Wärme, bei geringeren Werten der freigesetzten Wärme bei der Quarzsand/ Ca(OH)_2 -Lösung-Mischung. Die Reihenfolge ist Alkylrest-abhängig, die Wärmefreisetzung sinkt mit wachsender Alkylrestgröße.

Beim Tobermorit unterscheiden sich die Verläufe der Wärmefreisetzung mit und ohne Calciumhydroxid nicht so stark, so dass von einer geringeren Beteiligung oder einer Hemmung der Polykondensation durch die Oberfläche ausgegangen wird, was durch die geringen Werte der Wärmefreisetzung bestätigt wird. Ohne Ca(OH)_2 -Lösung ist außerdem eine der Alkylrestgröße umgekehrte Reihenfolge bei der Wärmefreisetzung zu sehen. Das könnte auf eine stärkere

Beeinflussung (Hemmung) mit wachsender Alkylrestgröße hindeuten. Bei den PTES-Mischungen führt die Anwesenheit von Quarzsand und Calciumhydroxid zu einer starken Wärmefreisetzung, die Oberfläche von Tobermorit hat diesen Einfluss nicht.

Der starke Einfluss, den eine Quarzsandbeimischung auf die Reaktion des Propyltriethoxysilans ausübt, ist auch bei der Bestimmung der Oligomerverteilung im folgenden Kapitel 6.4.2.4 zu sehen, ebenso wie die kaum sichtbare Auswirkung auf die iOTES-Reaktion.

6.4.2.4 Oligomerverteilung bei der Polykondensation in Anwesenheit von Quarzsand

Bei diesen im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird der Einfluss eines festen Substrats auf die Polykondensation und die Verteilung der Oligomere in der Lösung durch das Beimischen von Quarzsand zu PTES- und iOTES-Mischungen untersucht. Abbildung 56 zeigt die Verteilung ohne Quarzsandzugabe des PTES am 3., 6. und 13 Tag. Der Vergleich mit Abbildung 57, die die Verteilung mit Quarzsand abbildet, zeigt diverse Unterschiede hinsichtlich der Zahl der Oligomere, deren relativen Intensitäten und Verteilung, auf. Ohne Quarzsand steigt die Zahl der unterschiedlichen Oligomere im Verlauf der Reaktion von sieben nach drei Tagen auf 26 nach 13 Tagen stark an. Dabei finden sich dann Oligomere ab T11 in unterschiedlichen Kondensationsstufen. Die relative Intensität der Peaks ist am sechsten Tag am höchsten. Auch bei der Mischung mit Quarzsand ist die relative Intensität der Peaks nach sechs Tagen am höchsten, gleichzeitig aber auch die Zahl der Oligomere, die mit elf aber niedriger ist als in der Mischung ohne Quarzsand. Auch erscheinen nach sechs Tagen Oligomere ab T11. Auffällig ist zum einen, dass nach drei Tagen gar keine Oligomere in der Lösung zu finden sind und zum anderen nur wenig verschiedene (sechs) nach dreizehn Tagen.

Zum einen wäre es möglich, dass durch die Interaktion mit der Quarzsand-Oberfläche die Entstehung der Oligomere verhindert wird. Zum anderen könnte aber auch in Anwesenheit von Quarzsand eine ähnliche Verteilung entstehen, einige Oligomere aber durch Interaktion mit der Quarzsand-Oberfläche aus der Lösung entfernt werden. Da die Umsetzung von PTES in Anwesenheit von Quarzsand und Calciumhydroxid, wie in Kapitel 6.4.2.3 gezeigt, zu einer verstärkten Wärmefreisetzung führt, könnte das auf zusätzliche Prozesse, wie Sorption oder kovalente Bindungen hinweisen.

Beim iOTES hingegen fällt beim Vergleich der Reaktion ohne (Abb. 58) und mit (Abb. 59) Quarzsand auf, dass sich die Oligomerverteilungen sehr ähneln. Weder die Beimischung von Quarzsand noch der Probenahmetag zeigt ähnlich gravierende Auswirkungen auf die Verteilung wie bei den PTES-Mischungen. Die Änderung von Reaktionsbedingungen bei PTES-Mischungen in Anwesenheit von Quarzsand, wie z. B. Weglassen oder Austausch der basischen Komponente (Abb. 60) zeigt dies noch einmal sehr deutlich. So entsteht ohne weitere Basenzugabe nur ein $T8(OH)_3OEt$, in Anwesenheit von LiOH wiederum ein Spektrum an unterschiedlich stark hydrolysierten und kondensierten T7 und T8-Oligomeren.

Insgesamt stellt sich die Reaktion des iOTES gegenüber der Beimischung von Quarzsand deutlich unempfindlicher und langsamer als die des PTES dar.

6.4.2.5 Energieunterschiede bei der Interaktion von Oligomeren mit dem Modellmolekül

Für die Abschätzung der Unterschiede der Interaktion bei sowohl kovalent gebundenen als auch lose wechselwirkenden Silan-Oligomeren des PTES, iBTES und iOTES wird hier das Modellmolekül aus Kapitel 5.4.2.1 herangezogen. Die Modellierungsergebnisse werden für eine qualitative Erklärung der Unterschiede bei den ATES verwendet. Dabei fällt insbesondere auf, dass beim PTES die kleineren Oligomere bis O5 stärkere Interaktionen im wechselwirkenden als im kovalent gebundenen Zustand eingehen. Beim iOTES sind ab O4 die Unterschiede zwischen kovalent gebundenen und lose wechselwirkenden, als auch zwischen den Oligomeren, mit der Ausnahme des kovalent gebundenen O8, nur gering. Vorstellbar wäre, dass so schon kleine iOTES-Oligomere, die lose mit der mineralischen Oberfläche wechselwirken, an einer günstigen Stelle eine kovalente Bindung ausbilden und dort in der entsprechenden Größe gebunden bleiben. Bei den PTES-Oligomeren können die lose wechselwirkenden Moleküle mit einer größeren Wahrscheinlichkeit wieder von der Oberfläche getrennt werden, da sie für nukleophile Angriffe leichter zugänglich sind. Die abgelösten Oligomere können dann entweder wieder mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten oder mit weiteren PTES-Monomeren zu größeren Oligomeren weiterreagieren, die dann stabilere Interaktionen mit der Oberfläche eingehen.

6.4.3 Zusammenfassung

Für die Betrachtung der Vorgänge bei der Hydrophobierung werden unterschiedliche Experimente herangezogen. Die Aufnahme unterschiedlicher Silane durch Zementsteinplättchen wird gravimetrisch bestimmt. Der Verlauf der Hydrolyse wurde von OEHMICHEN /102/ durch Ethanolfreisetzung untersucht. Mittels Kalorimetrie wird der Verlauf der Polykondensation unter verschiedenen Bedingungen über die Wärmefreisetzung beobachtet. Durch MALDI-TOF/MS-Untersuchungen wird die Bildung der Oligomere zu bestimmten Zeitpunkten verfolgt.

Die Erfahrung früherer Arbeiten hat gezeigt, dass bedingt durch die Komplexität der Systeme die Interpretation der Ergebnisse meist sehr schwierig ist und durch die Vielzahl der Einflussfaktoren Vergleiche verschiedener Experimente kaum möglich sind. In der vorliegenden Arbeit wurde Wert darauf gelegt, die Experimente unter vergleichbaren Bedingungen durchzuführen. Die Unterschiede der Ergebnisse der Versuche mit den verschiedenen mineralischen Komponenten und Silanen bei jeweils gleichen Bedingungen können dadurch auf die molekulare Struktur der Silane, bzw. das chemische Verhalten der mineralischen Komponenten zurückgeführt werden.

Die Untersuchung des Verhaltens von Zementstein bei der ATES-Aufnahme liefert einige interessante Anhaltspunkte im Hinblick auf die Aufnahmemengen. Diese zeigen sich hier abhängig von der Alkylrestgröße. Der Aufnahmekoeffizient nimmt mit der Größe des Alkylrestes ab. Da es sich im Versuch um Zementstein aus einem Probekörper gehandelt hat, dürfte die Zahl der Bindungsstellen für die Silan-Oligomere bei den verschiedenen Proben gleich

sein. Die Reaktivität unterschiedlich großer Oligomere, ebenso natürlich die von Oligomeren verschiedener Silane ist wahrscheinlich nicht gleich. Für die Bestimmung der Abhängigkeit des Aufnahmekoeffizienten vom Alkylrest müssen weitere Untersuchungen mit anderen Silanen durchgeführt werden.

Die kalorimetrischen Untersuchungen zeigen die Abhängigkeit der freigesetzten Wärme von der Größe des Alkylrestes. Für die PTES-Umsetzungen wird meist die höchste Wärmefreisetzung gemessen. Die Anwesenheit der Festphase zeigt unterschiedliche Auswirkungen. Durch die Zumischung von Zementstein und CSH-Gel wird bei den drei untersuchten ATES die Wärmefreisetzung deutlich reduziert, Tobermoritzusatz führt hingegen zu einer Anregung. Bei Tobermorit unterscheidet sich die Lage der Kurve bei zusätzlicher Ca(OH)_2 -Lösungs-Zugabe im Gegensatz zur reinen ATES-Feststoffmischung. Die Zugabe von Quarzsand führt v.a. bei den PTES-Mischungen zu einer verstärkten Wärmefreisetzung. Vermutet wurde zunächst eine Reaktion der PTES-Oligomere mit aus dem Quarzsand herausgelösten SiO_2 -Spezies, was sich experimentell nicht verifizieren ließ, so dass weitere Untersuchungen zur Aufklärung notwendig sind.

Die MALDI-TOF/MS-Untersuchungen liefern die Massen der gebildeten ATES-Moleküle. Durch die Auswertung ergibt sich die Zusammensetzung der Oligomere, woraus sich die Konstitutionsisomere bestimmen lassen. Aus der Oligomerverteilung werden Anhaltspunkte für den Verlauf der Polykondensation gewonnen. Die Oligomerverteilungen von verschiedenen ATES-Umsetzungen zeigten in reinen alkalischen Lösungen das gleiche Oligomer als Hauptprodukt. Aus den Modellierungen konnte eine Erklärung für die Entstehung dieses eher ungewöhnlichen Oligomers gefunden werden. Bei den relativen Intensitäten der weiteren Oligomere, wie z. B. den komplett geschlossenen, sind gewisse Tendenzen, wie die Abhängigkeit von den Reaktionsgeschwindigkeiten, bzw. der kinetischen oder thermodynamischen Kontrolle erkennbar. Auch hier könnten durch weitere zeitabhängige Probenahmen, Untersuchung weiterer Silane, sowie die Beimischung anderer mineralischer Substrate tiefere Einblicke in die Polykondensation gewonnen werden.

Insgesamt kann eine Aufklärung der Zusammenhänge durch weitere systematische Untersuchungen mit zusätzlichen mineralischen Komponenten und Silanen weitere Erkenntnisse über die Art der Interaktionen liefern.

6.5 Die Porenstruktur des behandelten Materials

6.5.1 Allgemeines zu Trocknungs- und Untersuchungsmethoden von CSH-Phasen

Die Bestimmung der Porenstruktur und der (inneren) Oberfläche von zementgebundenen Werkstoffen ist mit vielen Schwierigkeiten behaftet. Nach GIMBLETT ET AL ist es schwierig, eine überzeugende Methode zur Bestimmung der Porosität zu etablieren, da anscheinend jede Methode ein anderes Bild der Mikrostruktur liefert /265/. In /266/ werden Hg-Druck-Untersuchungen zur Bestimmung von Porenweiteverteilungen für zementgebundene Materialien als

ungeeignet beschrieben. DIAMOND nennt als Ursachen Flaschenhalsporen, die teilweise fehlende Zugänglichkeit des gesamten Porensystems und die grundlegende Annahme der Porengeometrie als zylindrisch. So werden nach /266/ systematisch falsche Porenradienverteilungen erhalten.

Als Ursprung für die Kontroversen bei der Untersuchung der Mikrostruktur von Zementstein mittels Gassorption werden in /30/ die unterschiedlichen Werte für die spezifische Oberfläche aus N_2 - und H_2O -Sorptionsmessungen gesehen. Außerdem variieren lt. /30/ die Werte für die spezifische Oberfläche aus N_2 -Sorptionsmessungen von 5 - 250 m^2/g . Als Argument gegen N_2 bei Sorptionsmessungen wird die Flaschenhalstheorie, als Argument gegen H_2O bei Sorptionsmessungen die Möglichkeit des Eindringens in die Zwischenschichten des Calciumsilikathydrates angeführt. Mit neueren Methoden wie SAXS, SANS und NMR war es ebenfalls nicht möglich, die „wahre“ Oberfläche von Zementstein zu bestimmen. Die Resultate dieser Methoden stimmen weder mit denen aus N_2 - und H_2O -Sorptionsmessungen sowie untereinander überein. Daraus wird geschlossen, dass von den einzelnen Methoden abhängig unterschiedliche Oberflächen einer Zementstein-Probe bestimmt werden. Es bestehen immer noch Kontroversen darüber, was die „wirkliche“ Oberfläche des CSH-Gels ist und wie sie bestimmt werden kann. Bei Untersuchungen der Mikrostruktur sollten Überlegungen zu Vor- und Nachteilen der eingesetzten Methode und den Schlussfolgerungen aus den jeweiligen Resultaten im Vordergrund stehen. Nach GARCI JUENGER und JENNINGS wurde eine „richtige“ Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Zementstein noch nicht gefunden, deshalb sollten die Nachteile der Gassorptionsmessungen untersucht und bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. So wird vorgeschlagen besser relative Effekte, als absolute Werte zu untersuchen /30/.

Unterschiede bei der Probenherstellung, -vorbereitung und -messung bei den Experimenten müssen weitestgehend ausgeschlossen werden, um vergleichbare Daten zu erhalten. Ist diese Voraussetzung erfüllt, können unterschiedliche Ergebnisse für Oberflächen und Porositäten durch verschiedene chemischen Zusammensetzungen oder Herstellungsprozesse Einblicke in die Mikrostruktur liefern. Als experimentelle Bedingungen, die großen Einfluss auf die Größe der spezifischen Oberfläche haben, werden u. a. die Trocknungsmethode, das Alter, der w/z-Wert und die Nachbehandlungstemperatur genannt /30/.

6.5.1.1 Trocknungsmethoden

Die CSH-Phasen sind aufgrund ihrer amorphen Zusammensetzung kaum in einen eindeutig bestimmbareren Trocknungszustand zu überführen /185/. Für den Entzug des Wassers wurden verschiedene Methoden, wie die Vakuum- oder Gefriertrocknung, Trocknung durch Lösungsmittelaustausch sowie Ofentrocknung bei 50°, 60° oder 105° entwickelt, deren Durchführung und Anwendung ausführlich in der Literatur (beispielsweise /267/-/272/) diskutiert werden. Diese Methoden führen zu unterschiedlichen Ergebnissen für die Bestimmung der spezifischen Oberflächen, bzw. der Porenweiteverteilung. Ofentrocknung beeinflusst z. B. nach GALLE die

Porenstruktur stärker als Gefriertrocknung /273/. In /265/ wird von GIMBLETT ET AL darauf hingewiesen, dass eine schnelle Trocknung von zementgebundenem Material zu schlitzförmigen Poren mit einer Weite von 2 - 4 nm, langsame Trocknung zu größeren und symmetrischeren Poren bei geringeren Oberflächen führt. Ofentrocknung ist nach GARCI JUENGER und JENNINGS für Probenpräparationen zur Untersuchung der Mikrostruktur nicht geeignet, ein Lösungsmittelaustausch mit Methanol führt zu großen Abweichungen bei den Werten /30/.

Aus den Einschränkungen der bekannten Trocknungsmethoden sollte nicht gefolgert werden, dass diese Verfahren nicht geeignet sind, sondern es muss immer die Art der Trocknungsmethode bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse berücksichtigt werden. Als Beispiel für die Diskussion verschiedener Vorgehensweisen seien hier die Literaturstellen /271/29//30//41//274/-/276/ genannt, die aber keine vollständige Auflistung darstellen.

6.5.1.2 Hg-Druck-Pososimetrie zur Untersuchung des Porengefüges

In der Literatur (z. B. /30//277//278/) wird explizit darauf hingewiesen, dass Ergebnisse aus Hg-Druck-, bzw. Gassorptions-Untersuchungen nur bei gleicher Probenvorbehandlung verglichen werden können. Eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst die Resultate der Untersuchungen.

Untersucht werden in /279/ der Einfluss von Hydratationsgrad, w/z-Wert und Alter auf die Porositäten von Zementstein. Von COOK und HOVER wurden Porositäten zwischen 16% für eine Probe mit w/z = 0,3 nach 56 Tagen und 56 % für eine Probe mit w/z = 0,7 nach 1 Tag gemessen. In /280/ werden als Einflussfaktoren auf die Hg-Druck-Messungen sowohl Probenmerkmale als auch Messparameter genannt. Angeführt werden die Probenherstellung, die Probenkonditionierung, die Probenmenge, die Druckstufen, die angenommene Probengeometrie und der Wert des Kontaktwinkels. Weiterhin erwähnt werden das Verhalten des Probengefäßes und Quecksilbers unter Druck. Von ESPINOSA wird in /281/ z. B. der Einfluss von Zementklinker-Hersteller, w/z-Werten und Alter der Proben mittels Hg-Druck-Pososimetrie untersucht und deutliche Unterschiede bei den Porenradienverteilungen festgestellt.

In /279/ wird von COOK und HOVER herausgestellt, dass durch Hg-Druck-Untersuchungen die echte Porenweiteverteilung nicht bestimmt werden kann. Als problematisch werden die Flaschenhalsporen, bei denen das gemessene Porenvolumen dem kleineren Porenradius zugeordnet wird und die Zugänglichkeit des Porensystems gesehen. KAUFMANN versucht den Flaschenhalseffekt, der bei Hg-Druck-Pososimetrie von zementgebundenen Werkstoffen auftritt, zu umgehen, indem er bei an die erste Messung einen zweiten Messzyklus anschließt. Der zweite Messzyklus zeigt eine geringere Hg-Intrusion und verweist auf einen Anteil von bis zu 50 % an Flaschenhalsporen /282/.

Auch in /266/ wird von DIAMOND die Position vertreten, dass die Hg-Druck-Pososimetrie generell keine geeignete Methode für die Untersuchung des Porengefüges von Zementstein ist. Kritisiert wird u. a., dass nicht unterschieden wird zwischen einer langen zylindrischen Pore und vielen kürzeren, deren Längen aufsummiert den gleichen Wert für die Länge ergeben.

Auch die Flächenhalsproblematik wird angemerkt. Als Ursache für die Probleme wird von DIAMOND angeführt, dass die meisten Poren im Zementstein nicht direkt von außen, sondern nur über andere Poren zugänglich sind. In /283/ stellt DIAMOND die Schlussfolgerungen von GALLE aus /272/ infrage und verweist auf SEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Porenradienverteilung. Außerdem stellt DIAMOND fest, dass die Einflüsse der Trocknungsmethode auf die Hg-Druck-Porosimetrie-Messergebnisse und nicht auf die Änderungen der Porenstruktur erfasst werden. WILD vertritt jedoch in /284/ die Ansicht, dass bei Berücksichtigung der, zumindest teilweise, bekannten Einschränkungen, die Hg-Druck-Porosimetrie nach wie vor ein geeignetes Instrument zur Untersuchung vom Porengefüge von Zementstein darstellt. Insbesondere bei der Untersuchung von Veränderungen in einem gegebenen System stellt WILD die Technik als hilfreich dar und nennt /285/ als Beispiel für eine Untersuchung. GALLE stimmt der Ansicht von DIAMOND zu, dass Hg-Druck-Messungen nicht geeignet sind, um die echte Porenweiteverteilung von zementgebundenen Werkstoffen zu bestimmen. Die Kenntnis der Schwächen und deren Beachtung macht die Hg-Druck-Untersuchungen dennoch zu einer nützlichen und sinnvollen Methode /273/.

6.5.1.3 Gassorptionsmessungen zur Untersuchung des Porengefüges

Das Messprinzip und die theoretisch daraus ableitbaren Ergebnisse sind für die Sorptions-Untersuchungen mit N_2 prinzipiell die gleichen wie für die mit H_2O . Die aus den Messungen resultierenden Ergebnisse, wie die spezifische Oberfläche und die Porenweiteverteilung, sind gemäß /286/ keine Absolutwerte, sondern abhängig von den Gasmolekülen, die zur Sorptionsmessung eingesetzt werden.

Die Unterschiede zwischen den zur Untersuchung eingesetzten Gasmolekülen besteht im Fall von N_2 und H_2O in der Polarität, der Zahl der Atome, der Größe des Moleküls und einer potentiellen Reaktion mit dem untersuchten Material. Stickstoffmoleküle sind unpolar, diatomar und inert, Wassermoleküle sind dagegen polar und können im Fall des Zementsteins und CSH-Gels mit dem Probenmaterial reagieren.

Da sich nach FELDMAN die durch N_2 - und H_2O -Sorptionsmessungen bestimmten spezifischen Oberflächen (ca. $50 \text{ m}^2/\text{g}$ für N_2 - und ca. $150 \text{ m}^2/\text{g}$ für H_2O -Sorptionsmessungen) unterscheiden, scheint die Methode nicht zuverlässig zu sein. Aus einer Serie von Untersuchungen schloss FELDMAN, dass die spezifische Oberfläche von hydratisiertem Portland Zement kleiner als die allgemein akzeptierten $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ist. N_2 -Sorptionsmessungen wurden von FELDMAN als die zuverlässigeren Werte angenommen, da die durch H_2O -Sorptionsmessungen bestimmten Werte zu hoch sind /287/. In /288/ wurde von FELDMANN und SEREDA gefolgert, da die H_2O -Isotherme nicht reproduzierbar ist, dass die Daten nicht zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode verwendet werden können. Deshalb sollten die Daten der N_2 -Sorptionsmessungen eingesetzt werden.

In /289/ wurde dagegen ein anderer Standpunkt eingenommen. H_2O -Moleküle haben die Fähigkeit in die Zwischenschichten von CSH-Gel einzudringen, was für die N_2 -Moleküle nicht

möglich ist. Außerdem scheint für N_2 -Moleküle nicht das gesamte Porensystem des Zementsteins zugänglich zu sein. Entweder weil die Porenweite der Poren zu gering oder der Poreneingang zu klein ist. Deshalb kamen MIKHAIL und ABO-EL-ENEIN zu dem Schluss, dass N_2 -Sorptionsmessungen nicht geeignet sind, spezifische Oberflächen von Zementstein zu bestimmen. Bei Einsatz von H_2O -Molekülen muss beachtet werden, dass je nach Orientierung des Moleküls unterschiedliche Flächen auf der Porenoberfläche eingenommen werden. Dennoch wurde die H_2O -Sorptionsmessung als geeigneter eingestuft /289/. Nach ODLER ist für N_2 -Moleküle nicht das gesamte Porensystem zugänglich. Ein Eindringen in zu kleine Poren oder Flaschenhalsporen ist nicht möglich. Somit werden auch in /29/ H_2O -Sorptionsmessungen als geeigneter für die Bestimmung der Oberfläche angesehen als N_2 -Sorptionsmessungen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in der Literatur sehr unterschiedliche, teilweise kontroverse Standpunkte zur Bestimmung der Porenstruktur von zementgebundenem Material eingenommen werden:

- Nach FELDMAN nimmt getrockneter Zementstein H_2O -Moleküle gleichzeitig durch Physisorption an der Porenoberfläche und in die Zwischenschichten auf, wodurch die daraus bestimmten Oberflächen zu groß werden /287/.
- Nach ODLER sowie MIKHAIL und ABO-EL-ENEIN besteht ein grundsätzlicher Unterschied bei den Sorptionsmessungen mit H_2O statt N_2 , darin, dass mit Wassermolekülen Bereiche der Porenstruktur bestimmt werden können, die N_2 -Molekülen nicht zugänglich sind. Daraus wird geschlossen, dass die mit N_2 -Sorptionsmessungen bestimmten Oberflächen zu klein sind /29/.
- GIMBLETT ET AL verweisen darauf, dass die Daten aus H_2O -Sorptionsmessungen meist wegen chemischer Reaktionen nicht eindeutig zu interpretieren sind. Sie stellen auch die Eignung von N_2 in Frage und schlugen eine zusätzliche Untersuchung mit Butan vor, um ein vollständiges Bild der Porenstruktur von Zementstein zu erhalten /265/.
- ESPINOSA verweist bei den Untersuchungen mit H_2O auf die Möglichkeit einer chemische Adsorption der Wassermoleküle. Deshalb führen H_2O -Sorptionsuntersuchungen meist zu einer zu hohen Gelporosität /281/.

Ausgehend von diesem Sachstand werden in dieser Arbeit sowohl N_2 - als auch H_2O -Sorptionsuntersuchungen an den unbehandelten und behandelten mineralischen Substraten durchgeführt und unter Berücksichtigung der Stärken und Schwächen der Methode interpretiert.

6.5.2 Auswahl der Trocknungsmethode

Nach TRETTIN /185/ steht keine Trocknungsmethode zur Verfügung, die lediglich das nicht-gebundene Wasser entfernt und damit die Mikrostruktur bei der Trocknung nicht beeinflusst. Deshalb wird zunächst das im Zementstein vorliegende Wasser betrachtet. Wasser liegt im Zementstein in verschiedenen Formen vor. Eine Einteilung der Wasseranteile kann nach

verschiedenen Kriterien erfolgen. Eine in /290/ vorgeschlagene modifizierte Einteilung lautet folgendermaßen:

- Freies Wasser liegt in flüssiger Form in den Poren vor.
- Kapillarwasser ist Wasser, das infolge kapillarer Kräfte in Poren und Zwickeln gehalten wird. Je kleiner der Porendurchmesser ist, desto höher ist die Bindungsenergie. Das kapillare Wasser ist hauptsächlich dem freien Wasser zuzuordnen.
- Physikalisch gebundenes Wasser ist an den Porenoberflächen, vor allem der Gelporen, angelagert. Der Gehalt des physikalisch gebundenen Wassers wird durch den Wasserdampfpartialdruck und die Oberflächengröße bestimmt. Den Hauptbestandteil des physikalisch gebundenen Wassers stellt das Adsorptionswasser, das durch elektrostatische oder van der Waals Kräfte gebunden ist. In /290/ wird davon das Adhäsionswasser unterschieden, das adhäsiv aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen auf den Porenoberflächen haftet.
- Chemisch gebundenes Wasser ist das Kristall- und Zwischenschichtwasser der Hydratationsprodukte des Zementes. Die Abgrenzung zwischen physikalisch und chemisch gebundenem Wasser ist nach ADAM nicht eindeutig, so dass die Definition nach TAYLOR herangezogen wird. Nach TAYLOR wird der Anteil des chemisch gebundenen Wassers durch Trocknung bei 11% rel. Feuchte und 25°C bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.
- Zwischenschichtwasser ist chemisch und adhäsiv zwischen den Schichten gebunden.
- Verdampfbares Wasser ist durch Gefriertrocknung oder bei 105°C zu entfernen. Das umfasst freies, physikalisch gebundenes und auch teilweise chemisch gebundenes Wasser.
- Nicht verdampfbares Wasser ist der Anteil an Wasser, der nach Entfernung des verdampfbareren Wassers noch im Zementstein enthalten ist. Der Anteil liegt etwas niedriger als der des chemisch gebundenen Wassers.

Für weitergehende Betrachtungen zum Gefüge wäre eine Trocknungsmethode, die definierte Anteile des Wassers entfernt, ohne dass die mineralische Komponente angegriffen wird, erforderlich. Eine entsprechende Trocknungsmethode, die nur das nicht-chemisch gebundene Wasser unter Erhalt der Mikrostruktur entfernt, steht aber nicht zur Verfügung (z. B. /30//185/). Bei der Trocknung bei 105°C bzw. Gefriertrocknung wird nicht nur das freie und physikalisch gebundene Wasser, sondern auch ein Teil des chemisch gebundenen Wassers entfernt, was zu einer chemisch-physikalischen Veränderung des Zementsteins führt. Das physikalisch gebundene Wasser besteht vor allem aus Adsorptions- und Adhäsionswasser und einem kleinen Teil Zwischenschichtwasser. In Abbildung 98 ist eine nach der Kategorisierung von ADAM in /290/ erstellte, schematische (nicht maßstäbliche!) Zusammenfassung der oben vorgestellten Einteilung der Formen des Wassers im Zementstein dargestellt.

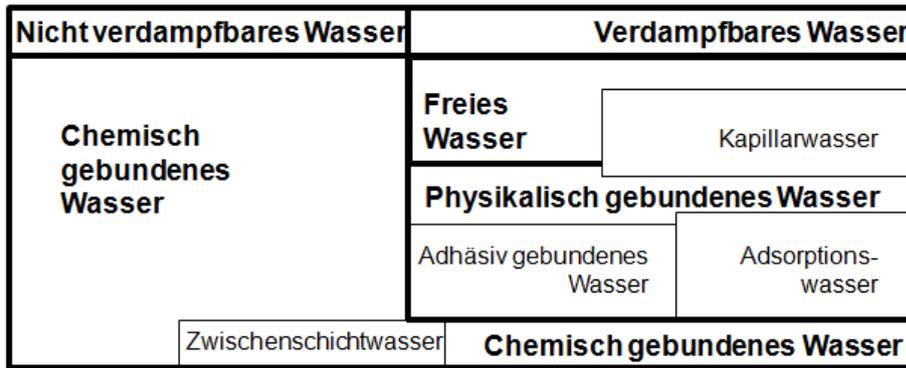


Abbildung 98: Schematischer Überblick über das Vorliegen von Wasser in Zementstein (graphische Darstellung nach Adam /290/)

Der Vergleich von Literaturangaben gestaltet sich oft als schwierig, da Begriffe nicht genau definiert sind und somit nicht scharf voneinander abgegrenzt werden können. Dies führt dazu, dass das im Werkstoff befindliche Wasser nicht genau einer Kategorie zugeordnet werden kann.

In eine Diskussion der Werte zur Porosität bzw. Porenradienverteilungen muss somit immer die Trocknungsmethode mit einbezogen werden. Da in dieser Arbeit u. a. der Einfluss der ATEs-Behandlung auf die Porenoberflächen untersucht werden soll und nicht der Einfluss der Trocknungsmethode auf die Porenstruktur, soll eine Trocknungsmethode ausgewählt werden, die möglichst reproduzierbare Ergebnisse liefert und den Zementstein möglichst wenig beeinflusst. Dazu wurden hier von einem Zementstein-Probekörper jeweils mehrere Scheiben abgetrennt und verschiedenen Trocknungsverfahren unterworfen. Beim Vergleich der in Kapitel 5.2.1.2 vorgestellten Trocknungsmethoden zeigen sich jeweils für die drei Einzelmessungen einer Trocknungsmethode sehr ähnliche Kurvenverläufe für die Porenradienverteilungen, die die Reproduzierbarkeit der Messungen zeigen. Ein Unterschied von 4 % zwischen maximalem und minimalem Wert, durchschnittlicher Abweichung von 1,9 % und einer Standardabweichung von 0,6 % für die Porositäten gleicher Zementstein-Proben wird in /279/ von COOK und HOVER als gute Reproduzierbarkeit bezeichnet.

Durch die Trocknung nach Methode B (4 h bei 3 - 4 mbar an der Membranpumpe) wird dem Zementstein nur wenig Wasser entzogen, was sich in der geringen Gesamtporosität zeigt. Den Poren, die im Messbereich von 0,004 - 40 µm liegen wird kaum Wasser entzogen, was darin zu sehen ist, dass kein Peak in der Auswertung erscheint. Somit eignet sich die Trocknungsmethode B nicht zur Vorbehandlung der Proben für diese Arbeit.

Die Trocknung der Proben nach Methode C (24 h bei 50° C im Ofen) wird in der Literatur als die effiziente Methode zur Entfernung von nicht-gebundenem Wasser bezeichnet, aber auch als diejenige, welche die Mikrostruktur stärker schädigt (/185//272//291/). Die Proben, die nach Methode A (24 h im auf 3-4 mbar evakuierten Exsiccator) getrocknet wurden, weisen eine etwas geringere Gesamtporosität als die nach Methode C getrockneten Proben auf. Die

Maxima der Peaks in der Porenradienverteilung der nach Methode A getrockneten Proben sind im Vergleich zu den Maxima der nach Methode C getrockneten Proben von 0,022 nach 0,009 μm verschoben. Daraus wird gefolgert, dass zwar nach Methode A weniger Wasser entfernt wird, aber dennoch die Poren, die im Messbereich liegen, zumindest zu einem großen Teil entleert werden und im Fall von Trocknungsmethode A die Mikrostruktur weniger in Mitleidenschaft gezogen wird. Der Peak der Porenradienverteilung bei kleineren Radien und die geringere Gesamtporosität bei der Trocknung nach A deutet darauf hin, dass sowohl das Zwischenschicht- als auch ein Teil des physikalisch gebundenen Wassers in den Poren verbleibt.

Für die Vorbereitung der Proben zur Untersuchung mittels Hg-Druck und N_2 - und H_2O -Sorptionen-Untersuchungen wird in dieser Arbeit deswegen Methode A ausgewählt, da durch diese Methode das Gefüge des mineralischen Werkstoffes nicht so stark wie durch Methode C verändert wird und dennoch eine vergleichsweise starke Trocknung (im Gegensatz zu Methode B) stattfindet.

Aus den vorgestellten Überlegungen wird gefolgert, die Proben in dieser Arbeit sowohl für die Gassorptions- als auch die Hg-Druck-Untersuchungen auf die gleiche Art und Weise zu trocknen. Vergleiche werden zwischen den Proben einer Serie angestellt. Die Ergebnisse der Porenstruktur-Untersuchungen werden im Hinblick auf die Veränderungen, nicht auf die Absolutwerte (wie z. B. die Porenweiteverteilungen), die durch die ATES-Behandlung mit der jeweiligen Untersuchungsmethode sichtbar werden, interpretiert.

6.5.3 Hg-Druck-Untersuchungen

6.5.3.1 Einfluss der ATES-Behandlung auf die Porenverteilung

Bei der kumulativen Auftragung des spezifischen Porenvolumens in % aus den Hg-Druck-Messungen lässt sich die Zunahme des Porenvolumens in einem bestimmten Porenbereich bei verschiedenen Proben direkt miteinander vergleichen. Dadurch sind die relativen Anteile der Porenvolumina am Gesamtporenvolumen (bei unterschiedlicher Gesamtporosität) für bestimmte Bereiche bei verschiedenen Proben vergleichbar. Die Gesamtporosität der unbehandelten Probe liegt beim CSH-Gel und beim Zementstein über der des mit ATES-behandelten Materials (vgl. Tabelle 8 auf Seite 83).

In Abbildung 99 a) ist das spezifische Volumen in % kumulativ gegen den Porenradius in μm für die unbehandelten bzw. ATES-behandelten CSH-Gel-Proben aufgetragen. Der Verlauf aller drei mit ATES behandelten CSH-Gel-Proben ist ähnlich, deutlich unterscheidet sich die Kurve für das unbehandelte Material. Die Kurve des unbehandelten CSH-Gels liegt bis 0,02 μm unterhalb derer für die behandelten Proben und weist in diesem Radienbereich somit einen geringeren prozentualen Anteil am Porenvolumen auf. Die Behandlung mit den unterschiedlichen ATES führt also beim CSH-Gel zu einer Veränderung der Anteile am spezifischen Porenvolumen: im Bereich von 0,003 - 0,020 μm sinkt der Anteil am spezifischen Porenvolumen durch die Behandlung, im Bereich von 0,020 - 1 μm erhöht sich der Anteil am spezifischen Porenvolumen durch die Behandlung. Der höhere Anteil der Poren im Radienbereich von

0,020 - 1 μm liegt mit großer Wahrscheinlichkeit an einer verstärkten Trocknung der Proben durch die Hydrophobierung. Wie schon in Kapitel 6.5.1 ab Seite 170 diskutiert wurde, hat die Trocknung einen großen Einfluss auf die gemessene Porenstruktur. Durch die Behandlung mit ATES wird ein eigentlich hydrophiles Material hydrophob, d. h. die Neigung, Wasser anzulagern nimmt stark ab. Die durch die ATES-Behandlung hydrophoben Oberflächen in diesem Porenbereich geben das angelagerte Wasser leichter ab. Bei der gleichen Trocknungsmethode, die bei gleichen Proben zu sehr ähnlichen Ergebnissen führt, kann nun bei den mit ATES-behandelten Proben mehr Wasser entfernt werden, so dass ein stärkerer Trocknungseffekt auftritt, der eine Verschiebung der Volumina zu größeren Radien hin bewirkt. Im Radienbereich unter 0,020 μm sollte sich demnach die Verkleinerung der Radien durch die Anlagerung der ATES-Reaktionsprodukte auf der Porenoberfläche bemerkbar machen.

In Abbildung 99 b) ist das spezifische Porenvolumen in % kumulativ gegen den Porenradius in μm für die unbehandelten und ATES-behandelten Zementstein-Proben aufgetragen. Die Kurven der unbehandelten und mit verschiedenen ATES-behandelten Proben ähneln sich untereinander stärker, unterscheiden sich aber deutlich von den Kurven des CSH-Gels. Ein größerer Anteil des Porenvolumens im Radienbereich bis 0,2 μm für den unbehandelten Zementstein ist zwar zu sehen, jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei den CSH-Gel-Proben. Bei der mit PTES behandelten Probe ist die Zunahme des spezifischen Volumens ab einem Porenradius von 0,06 μm im Vergleich zu der der anderen deutlich geringer. Für die mit HTES-behandelte Probe ist ebenfalls eine Reduktion, aber erst ab einem Radius von 0,03 μm fest zu stellen. Auch hier könnte die Ursache für die Verkleinerung der Poren die Ablagerung von ATES-Reaktionsprodukten sein.

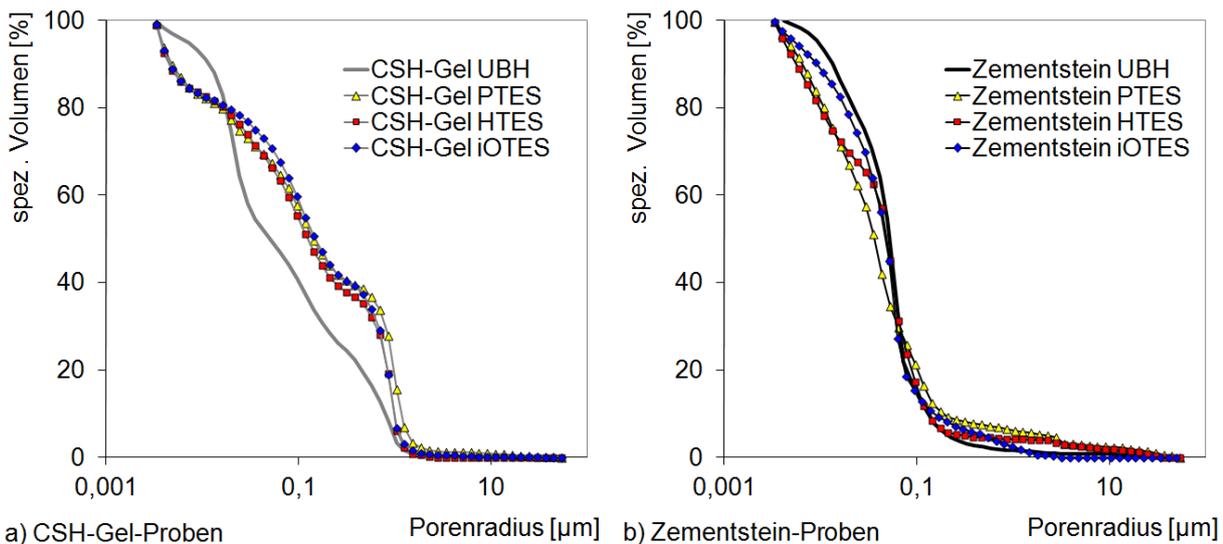


Abbildung 99: Spezifisches Volumen in % der unbehandelten und ATES-behandelten a) CSH-Gel-Proben und b) Zementstein-Proben kumulativ aufgetragen gegen die Porenradien in μm aus Hg-Druck-Porositätsmessungen

In der Diskussion ist bislang vor allem ein verändertes Verhalten der Proben durch die hydrophobierende Maßnahme berücksichtigt worden. Es muss hier aber erwähnt werden, dass sich die Messparameter durch die Behandlung oder das Probenmaterial durch die Messung verändern können. Das wird im Folgenden ausgeführt.

Die Daten der Hg-Druck-Untersuchungen werden auf Grundlage der Washburn-Gleichung ausgewertet. Dabei werden die Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel des nichtbenetzenden Quecksilbers als Materialkonstanten berücksichtigt. Im Zusammenhang mit der Hg-Druck-Porosimetrie wurde aber schon vor 30 Jahren der Kontaktwinkel auf verschiedenen Materialien bestimmt und Abhängigkeiten von der Oberfläche festgestellt /292/. In ADOLPHS ET AL werden verschiedene Untersuchungen aufgeführt, bei denen von verschiedenen Hg-Kontaktwinkel für unterschiedliche Materialien ausgegangen wird. ADOLPHS ET AL bestimmten für Zementstein-Proben, die verschiedenen relativen Feuchten ausgesetzt wurden, unterschiedliche Hg-Kontaktwinkel. Die Abhängigkeit vom Feuchtegehalt wird den kolloidalen Eigenschaften des Zementsteins, der nicht als inerte Matrix zu betrachten ist, zugeschrieben /293/. Der Kontaktwinkel von Quecksilber ist auf verschiedenen Oberflächen untersucht worden. Dabei wird zum einen auf verschiedenen Oberflächen, wie Metall(oxiden), Quarz, Glas und Teflon eine nicht allzu große Abhängigkeit vom Material festgestellt /294/, zum anderen werden Kontaktwinkel auf pyrolytischem Graphit von $152,5^\circ$ gemessen und bei Carbon-Nanotubes sogar Abhängigkeiten von der Wandkrümmung festgestellt /295/.

Um hydrophobiertes Silica zu untersuchen, wurde von FADEEV ET AL eine Wasser-Porosimetrie-Technik entwickelt, bei der flüssiges Wasser zur Untersuchung der Poren eingesetzt wird. Hierbei wurde der Einfluss von Alkylkettenlänge, Bindungsdichte, Struktur des Alkylsilans und der durchschnittlichen Porenweite des Silica auf die Wasser-Porosimetrie nachgewiesen. Die Kontaktwinkel des Wassers steigen mit Bindungsdichte und Alkylkettenlänge. Eine weitere Beobachtung dieser Untersuchung ist die sinkende Hydrophobizität von mit kurzkettigen Silanen behandeltem Silica nach einer ersten Wasserintrusion. Dies kommt durch teilweises Eindringen von Wasser in die gebundene Schicht zustande /296/. Bei der Untersuchung von silanisiertem nanoporösem Aluminiumoxid und Glas (mit def. Poren) durch Wasserintrusion tritt keine, bzw. eine reduzierte Kapillarkondensation in den Nanoporen auf. Weitreichende Strukturkräfte sind reduziert, bzw. dispersive Kräfte erhöht. Silanisierte Proben brauchen länger, um das Sorptionsgleichgewicht zu erreichen /297/. Somit zeigt sich, dass bei dieser Untersuchungsmethode die Behandlung des jeweiligen Probematerials durchaus einen für die Auswertung bedeutenden Einfluss auf die Parameter der Methode hat.

Eine weiterer Einflussfaktor auf die Ergebnisse der Hg-Druck-Untersuchungen besteht in einer möglichen Veränderung der Porenstruktur durch die hohen Drücke während der Messung /298/.

Die Ergebnisse der Hg-Druck-Untersuchungen sollten im Hinblick auf diese Faktoren gesehen werden. Durch die Behandlung mit ATES kann sich das Trocknungsverhalten verändern, so dass die behandelten und unbehandelten Zementstein- und CSH-Gel-Proben auch bei glei-

chen Trocknungsverfahren nicht direkt verglichen werden können. Nicht von der Hand zu weisen sind Einflüsse der veränderten Charakteristika der Porenoberflächen von hydrophilen, mineralischen zu den unterschiedlich hydrophoben Silan-Oberflächen auf den Kontaktwinkel des Quecksilbers. Zusätzlich muss bei einer Methode, die mit derartig hohen Drücken arbeitet eine Veränderung der Porenstruktur in Betracht gezogen werden. Auch die in /266/ und /283/ vorgestellten grundsätzlichen Bedenken sollten nicht außer Acht gelassen werden und gemäß /266/ und /284/ Vergleiche nur innerhalb einer Untersuchungsreihe im Hinblick auf Veränderungen angestellt werden.

6.5.3.2 Zusammenfassung

Die Kurvenverläufe bei der kumulativen Auftragung des speziellen Porenvolumens zeigen Unterschiede zwischen den unbehandelten und behandelten Proben des CSH-Gels und des Zementsteins. Durch die ATES-Behandlung sinkt bei beiden Materialien die Gesamtporosität leicht, darüberhinaus ist beim CSH-Gel durch die ATES-Behandlung eine Erhöhung des Porenanteils zwischen 0,02 und 1 μm nachweisbar. Die Ursachen für die Veränderungen durch die ATES-Behandlung des CSH-Gels und des Zementsteins sind aus den Hg-Druck-Porosimetrie-Untersuchungen nicht erkenntlich. Ursachen für die Veränderungen könnten zum einen die Belegung der Porenoberflächen mit dem Polysiloxanfilm sein, aber auch durch ein geändertes Trocknungsverhalten aufgrund der Veränderung von einem hydrophilen zu einem hydrophoben Material. Ebenso könnten Veränderungen der Porenradienverteilungen durch geänderte Messparameter wie dem Kontaktwinkel des Quecksilbers auf unterschiedlichen Oberflächen oder auch durch die Beeinflussung der Probe durch die hohen Drücke bei der Untersuchung in Betracht gezogen werden. Nichtsdestotrotz handelt es sich bei der Hg-Druck-Porosimetrie um eine etablierte Methode zur Untersuchung der Mikrostruktur von porösen Materialien. Bei Beachtung der Einschränkungen können aus den Ergebnissen dennoch hilfreiche Erkenntnisse zur Mikrostruktur erhalten werden.

6.5.4 Spezifische Oberflächen aus Gassorptionsuntersuchungen

Durch die Behandlung von mineralischen Substraten mit ATES wechselt der ursprünglich hydrophile Charakter der mineralischen Proben zu einem hydrophoben. Zum einen kann die ATES-Behandlung einen Einfluss auf die Porenstruktur ausüben, zum anderen ist bei H_2O -Sorptionsuntersuchungen eine Veränderung des Verhaltens gegenüber Wasserdampf zu erwarten. Werden H_2O -Sorptionsuntersuchungen an unbehandelten und behandelten Proben eines Substrates, deren Oberflächencharakter von hydrophil zu hydrophob wechselt, durchgeführt, kann sich der Verlauf der Isothermen ändern und der Sättigungswert der Adsorption bei geringeren Werten der sorbierten H_2O -Volumina liegen /191/.

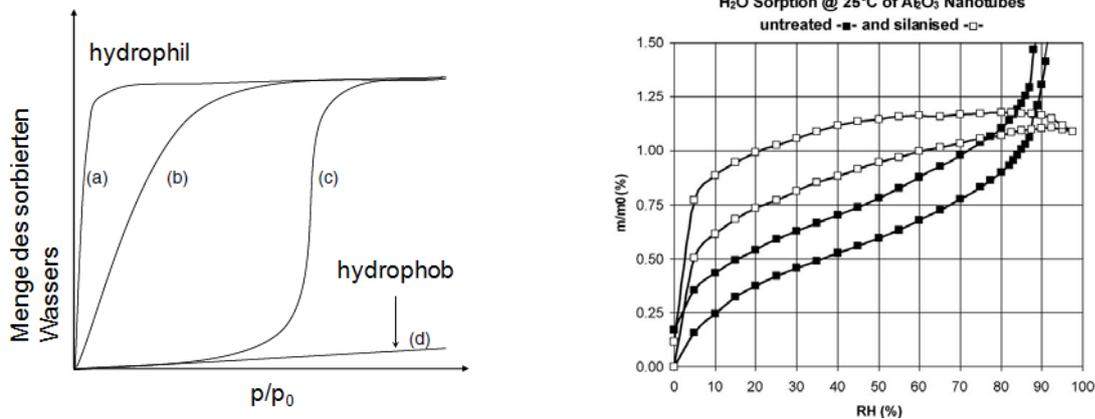


Abbildung 100: links: Wassersorptionsisothermen von unterschiedlich hydrophoben, nanoporösen Feststoffen nach /299/; rechts: Wasserdampf-Sorptions-Isotherme an unbehandeltem und silanisiertem Al_2O_3 aus /297/

In /299/ stellen NG und MINTOVA den Verlauf von Isothermen-Adsorptionsästen unterschiedlich hydrophober Materialien bei gleichem Porenvolumen vor (Abbildung 100). Es ist zu sehen, dass bei steigender Hydrophobizität der Wert für p/p_0 , bei dem Wassersorption startet, ansteigt (Kurven (a)-(c)), hingegen ist bei stark hydrophoben Substraten kein steiler Anstieg zu sehen (Kurve (d)). In /297/ werden an unbehandeltem und mit Trimethylchlorsilan silanisiertem Al_2O_3 H_2O -Sorptions-Untersuchungen durchgeführt. In Abbildung 100 sind die Isothermen aus /297/ dargestellt. Der Sättigungswert der Isotherme des silanisierten Al_2O_3 liegt unterhalb des Wertes für die unbehandelte Probe. Das ist auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit einer Ausnahme zu sehen (Abbildung 101).

Beim Vergleich der Adsorptionsäste der hier durchgeführten H_2O -Sorptions-Untersuchungen an unbehandeltem und ATES-behandeltem Zementstein (Abb. 101 a)) zeigt sich das in Abbildung 100 links vorgestellte Verhalten. Die Adsorptionsäste der Isothermen des ATES-behandelten Zementsteins zeigen eine geringere Steigung und liegen über den gesamten Bereich von p/p_0 unterhalb des Adsorptionsastes des unbehandelten Zementsteins. Bei den H_2O -Sorptions-Untersuchungen an unbehandeltem und ATES-behandeltem CSH-Gel liegen die Sättigungswerte der Adsorption für die behandelten Proben unterhalb des Wertes der unbehandelten Probe. Für die PTES- und iOTES-behandelte CSH-Gel-Probe liegen die Isothermen-Adsorptionsäste erst ab einem Wert von $p/p_0 > 0,8$ unterhalb des Astes der unbehandelten CSH-Gel-Probe, der ab diesem relativen Druck einen größeren Anstieg zeigt (Abb. 101 b)). Bei den unbehandelten und behandelten Tobermorit-Proben liegen die Isothermen-Adsorptionsäste der iBTES- und iOTES-behandelten Tobermorit-Proben unterhalb des Isothermen-Adsorptionsastes der unbehandelten Tobermorit-Probe und zeigen geringere Sättigungswerte der Adsorption (Abb. 101 c)). Auffälligerweise liegt der Isothermen-Adsorptionsast der PTES-behandelten Tobermorit-Probe im gesamten p/p_0 -Bereich über dem Isothermen-Adsorptionsast der unbehandelten Tobermorit-Probe. Das kann derzeit nur mit dem Aufbau des PTES-Polymers mit einer sehr großen inneren Oberfläche erklärt werden.

6 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

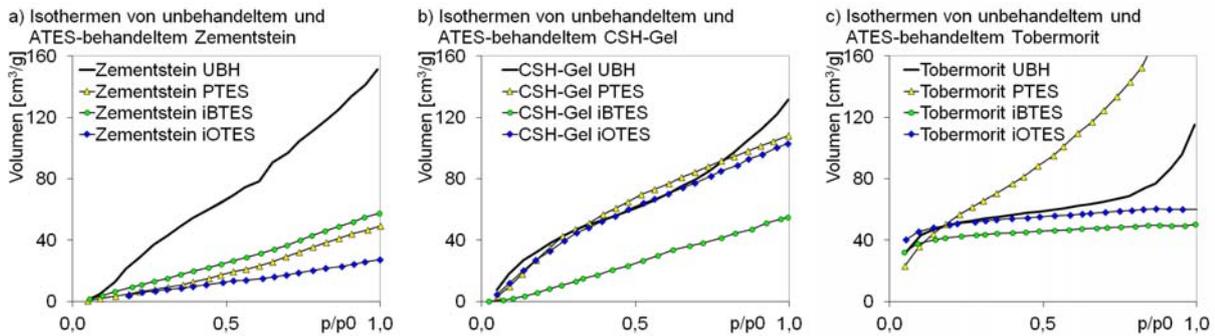


Abbildung 101: H₂O-Isothermen-Adsorptionsäste von a) unbehandeltem und ATEs-behandeltem Zementstein, b) unbehandeltem und ATEs-behandeltem CSH-Gel und c) unbehandeltem und ATEs-behandeltem Tobermorit

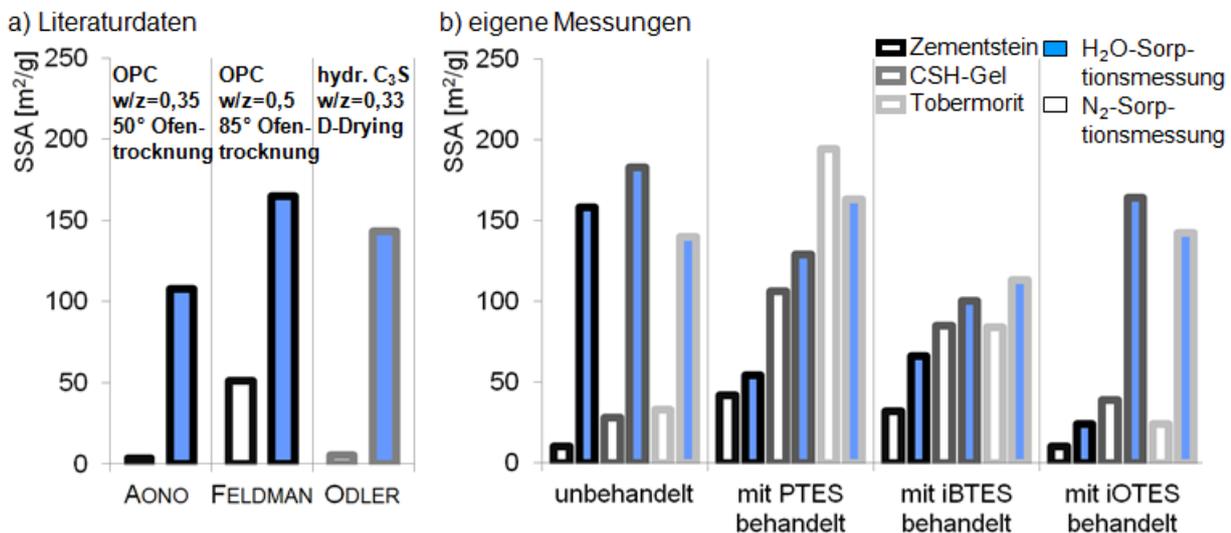


Abbildung 102: Durch N₂- und H₂O-Sorptionsuntersuchungen bestimmte spezifische Oberflächen a) aus der Literatur (AONO ET AL /301/, FELDMAN /287/, ODLER /29/) und b) der hier untersuchten unbehandelten und ATEs-behandelten Zementstein-, CSH-Gel- und Tobermorit-Proben

In /300/ wurden an Zementstein-Proben mit unterschiedlichen w/z-Werten von 0,35 - 0,7 die spezifischen Oberflächen mittels H₂O- und N₂-Sorptions-Untersuchungen bestimmt. Dabei stellten MIKHAIL ET AL fest, dass die durch H₂O-Sorptions-Untersuchungen bestimmten spezifischen Oberflächen und Porositäten für alle untersuchten Proben größer sind, woraus geschlossen wurde, dass ein Teil des Porensystems für die N₂-Moleküle nicht zugänglich ist. Die nicht zugänglichen Poren haben entweder einen zu kleinen Radius oder im Fall von Flaschenhalsporen einen zu kleinen Eingang.

In Abbildung 102 b) sind die in dieser Arbeit bestimmten SSA_{N₂} und SSA_{H₂O} dargestellt. Für die unbehandelten Proben sind die SSA_{H₂O} deutlich größer als die SSA_{N₂}. Bei den ATEs-behandelten Proben sind die SSA_{H₂O} außer für die PTES-behandelte Tobermorit-Probe, bei der sich ein ausgeprägtes Porensystem des Polymers bildet, ebenfalls größer.

In /301/ werden Veränderungen der Porenstruktur von Zementstein durch Trocknung und bei Befeuchtungs-/Trocknungszyklen untersucht. Die durch AONO ET AL bestimmten Werte der SSA_{N_2} und SSA_{H_2O} (von 3,6 - 9,5 m^2/g durch N_2 - und von 107,6 - 133,5 m^2/g durch H_2O -Sorptionsmessungen, vgl. Abb. 102 a)) der verschiedenen Zementstein-Proben unterscheiden sich in ähnlichem Ausmaß wie die Werte, die hier bestimmt wurden (s. auch Tabellen 9 und 11).

In /29/ werden spezifische Oberflächen für hydratisiertes C_3S mit einem w/z von 0,33, die durch H_2O -Sorptionsmessungen bestimmt wurden, vorgestellt. Ein Einflussfaktor auf den Wert der SSA_{H_2O} ist die Zeit, die für die Gleichgewichtseinstellung zur Verfügung gestellt wird. Es werden Werte von 143 m^2/g bei einer Lagerung über gesättigten Salzlösungen bis zur Gleichgewichtseinstellung und von 85 m^2/g bei Messungen in einer handelsüblichen Apparatur berechnet. Der SSA_{N_2} -Wert dieser CSH-Gel-Proben betrug 5,4 m^2/g . Auch für CSH-Gel differieren die Werte in dieser Arbeit in ähnlichem Ausmaß wie in der Literatur (Abbildung 102 a)).

6.5.5 Mikroporenstruktur aus N_2 -Sorptionsuntersuchungen

6.5.5.1 Vergleich des N_2 -Sorptionsverhaltens der verschiedenen Materialien

Das Sorptionsverhalten von verschiedenen Materialien, das durch die Stickstoffaffinität und die Größe der Oberflächen von Poren unterschiedlicher Weite bestimmt wird, kann durch die Auftragung der sorbierten Gasvolumina gegeneinander bei gleichen Partialdrücken, p/p_0 untersucht werden /191/. Diese Art der Auswertung der Isothermendaten wird in Anlehnung an SING und GREGG vergleichende Auftragung (dort: „comparative plot“) genannt. So ergibt sich für verschiedene Materialien, die das gleiche Sorptionsverhalten (gleiche Stickstoffaffinität und gleiche Größe der Oberflächen von Poren bestimmter Weite) aufweisen, bei dieser Auftragsart eine Winkelhalbierende (WH). Je genauer die Kurven mit der WH übereinstimmen, desto ähnlicher ist das Sorptionsverhalten der beiden gegeneinander aufgetragenen Proben. Bei linearem Verlauf über bzw. unterhalb der WH ist das Sorptionsverhalten ähnlich, das sorbierte Gasvolumen bei allen relativen Drücken p/p_0 aber größer, bzw. kleiner als bei der Probe, das auf der x-Achse aufgetragen ist. So können die Isothermen verschiedener Materialien einfach und direkt, d. h. unabhängig von Modellannahmen, miteinander verglichen werden. Diese Art der Auftragung erlaubt Aussagen zur Ähnlichkeit des Sorptionsverhaltens verschiedener Proben.

Ergibt sich im Diagramm eine Gerade, die steiler (flacher) als die Winkelhalbierende, WH verläuft, so wird bei gleichen p/p_0 -Werten mehr (weniger) Gas sorbiert, so dass von der gleichen Porenweiteverteilung mit jeweils größerem (kleinerem) Anteil oder höherer (niedrigerer) Affinität ausgegangen werden kann. Die Steigung der Geraden stellt ein Maß für das Verhältnis der sorbierenden Oberflächen dar. Abweichungen vom linearen Verlauf weisen auf Unterschiede im Sorptionsverhalten hin. Ein größeres sorbiertes Volumen bedeutet mehr Poren dieser Porenweite oder eine höhere Stickstoffaffinität beispielsweise durch andere Porenoberflächen. Mittels dieser Auswertung kann die Stärke des Einflusses des mineralischen Substrats, bzw. der Behandlung untersucht werden. So sollten sich, falls die ATES-Behandlung nur wenig Einfluss auf das Sorptionsverhalten hat, bei einer Auftragung der sorbierten Volumina durch die

behandelten Proben gegen die sorbierten Volumina der unbehandelten Proben Geraden nahe der WH ergeben. Bei einer Veränderung des Sorptionsverhaltens durch die Behandlung ergäbe sich hierbei eine gekrümmte Kurve.

6.5.5.2 Vergleich der unbehandelten mineralischen Substrate

In Abbildung 103 ist diese vergleichende Auftragung auf die unbehandelten mineralischen Komponenten angewendet. Sowohl auf der x- als auch auf der y-Achse findet sich das sorbierte Volumen in cm^3/g , die in der Legende zuerst genannte Probe stellt den x-Wert, die zweite den y-Wert dar. Der teilkristalline Tobermorit lag als Pulver vor, der Zementstein und das CSH-Gel als quaderförmige Stücke mit ca. 3-5 mm Kantenlänge.

In Abbildung 103 sind die sorbierten N_2 -Volumina in cm^3/g für jeweils gleiche p/p_0 -Werte der unbehandelten mineralischen Feststoffe gegeneinander aufgetragen. Der Verlauf der Auftragungen wird im Folgenden diskutiert, auftretende Abweichungen von der WH werden mittels linearer Regression näher untersucht.

Der Tobermorit zeigt für wachsende p/p_0 -Werte eine starke Abweichung von der WH hin zu einer höheren Stickstoffsorption als der Zementstein. Beim Tobermorit ist somit entweder eine höhere Stickstoffaffinität oder ein höheres Porenvolumen vorhanden. Die lineare Regression der Auftragung der vom Zementstein sorbierten Volumina gegen die vom teilkristallinen Tobermorit sorbierten Volumina bis zu einem Wert von p/p_0 von 0,85 führen zu einer Geraden der Steigung 2,9 mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99. Darüber weicht die Auftragung nach oben ab. Dies weist auf eine gleiche Verteilung der Poren bei den unterschiedlichen Porenweiten von Tobermorit und Zementstein bei einer insgesamt größeren sorbierenden Porenoberfläche, bzw. des dazugehörigen Volumens von Tobermorit hin.

Beim Vergleich der von Tobermorit sorbierten Volumina mit den von CSH-Gel sorbierten Volumina fällt auf, dass bis zu einem p/p_0 -Wert von ca. 0,9 die Werte sehr dicht bei der WH liegen (Abbildung 103, rechts oben, vergrößerter Ausschnitt) und erst bei höheren p/p_0 -Werten eine starke Abweichung auftritt. Das heißt, dass das Sorptionsverhalten von Tobermorit und CSH-Gel bis zu einem p/p_0 -Wert von ca. 0,9 sehr ähnlich ist. Die Durchführung einer linearen Regression für die vergleichende Auftragung der sorbierten Volumina von CSH-Gel gegen teilkristallinem Tobermorit bis zu einem Wert von p/p_0 bis 0,85 führt zu einer Geraden mit der Steigung 1,03 und einem Bestimmtheitsmaß von 0,96. In diesem Bereich ist die Porenstruktur des CSH-Gels und des Tobermorits sehr ähnlich (linearer Verlauf, Bestimmtheitsmaß von 0,96) ebenso wie die Größe der jeweiligen sorbierenden Oberfläche der Poren (Steigung der Regressionsgerade von 1,03). Für größere Werte des relativen Druckes ($p/p_0 > 0,85$) zeigt sich beim Tobermorit eine deutlich höhere Sorption.

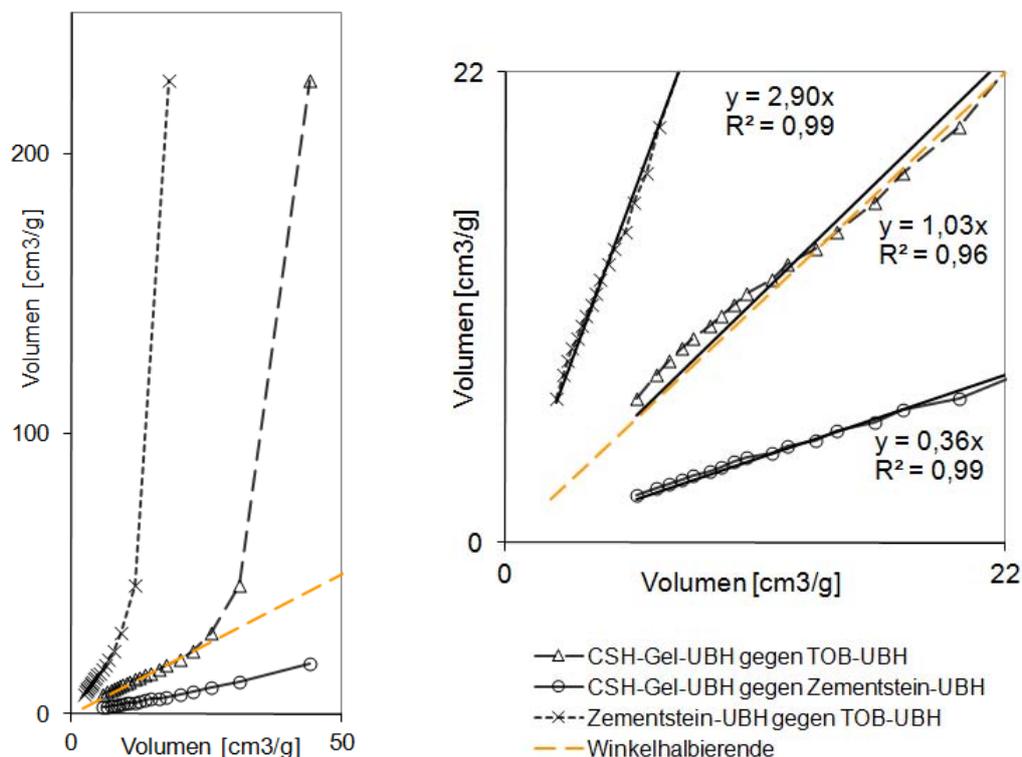


Abbildung 103: Sorbiertes N_2 -Volumen in cm^3/g bei jeweils gleichem p/p_0 -Wert für die unbehandelten mineralischen Feststoffe, gegeneinander aufgetragen, rechts der Ausschnitt bis $22 cm^3/g$

Der Vergleich der sorbierten Volumina von CSH-Gel und Zementstein führt zu einer Kurve mit annähernd linearem Verlauf. Das Sorptionsverhalten des CSH-Gels und des Zementsteins ist ähnlich, wobei der Zementstein durchgängig weniger Stickstoff sorbiert. Die Durchführung einer linearen Regression führt zu einer Geraden mit der Steigung 0,36 mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99. CSH-Gel und Zementstein zeigen somit über den gesamten Bereich von p/p_0 ein ähnliches Sorptionsverhalten, worauf der gerade Verlauf bei der Auftragung der sorbierten Volumina mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,99 hinweist. Insgesamt liegen beim Zementstein jeweils geringere Porenvolumina, bzw. sorbierende Oberflächen über den gesamten Porenweiterebereich vor.

6.5.5.3 Einfluss der ATES-Behandlung auf das Sorptionsverhalten

Um das Sorptionsverhalten der unbehandelten und mit verschiedenen ATES behandelten Proben miteinander zu vergleichen, wird das sorbierte Stickstoffvolumen für gleiche p/p_0 -Werte, d. h. bei gleichen Porenweiten, für mehrere Proben gegeneinander aufgetragen /191/. In Abbildung 104 a)-c) sind jeweils die sorbierten N_2 -Volumina der mit ATES behandelten gegen die der unbehandelten mineralischen Feststoffe aufgetragen, in d) ist der Ausschnitt bis $50 cm^3/g$ aus c) dargestellt.

In Abbildung 104 a) sind die sorbierten N_2 -Volumina der mit ATES behandelten CSH-Gel-Proben gegen die der unbehandelten Probe aufgetragen. Die Kurven zeigen die glei-

che gebogene Form und sind mit steigender Alkylrestgröße des ATEs nach oben verschoben. Für das mit HTES behandelte Material liegt ein Punkt (für $p/p_0=0,95$) für das mit iOTES behandelte zwei Punkte (für $p/p_0=0,95$ und $0,99$) unterhalb der WH.

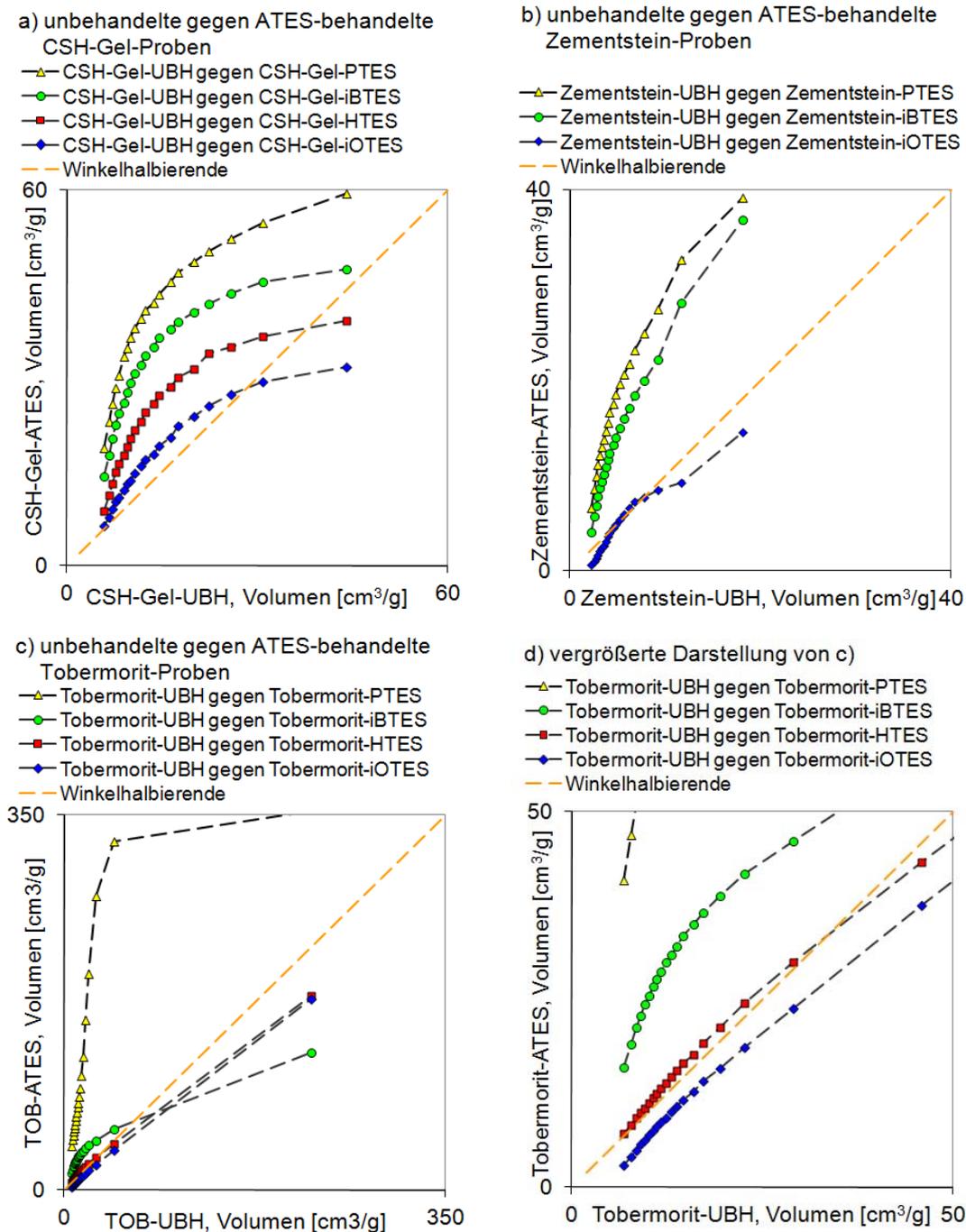


Abbildung 104: Sorbiertes N_2 -Volumen in cm^3/g bei jeweils gleichen p/p_0 -Werten für in a) CSH-Gel-Proben, b) Zementstein-Proben, c) Tobermorit-Proben, aufgetragen sind die sorbierten Volumina der ATEs-behandelten gegen die der unbehandelten Proben und in d) ein vergrößerter Ausschnitt von c)

Die mit ATES behandelten Proben zeigen ein deutlich anderes Sorptionsverhalten als die unbehandelte Probe. Wie in Tabelle 9 auf Seite 86 und Abbildung 40 d) vorgestellt, vergrößert sich bei allen behandelten Proben die spezifische Oberfläche, aber wie durch die gebogene Kurve in Abbildung 104 a) ersichtlich wird, nicht gleichmäßig. Bei kleinen Poren entsteht durch die Behandlung mit abnehmender Alkylkettengröße eine größere, sorbierende Oberfläche, die bis hin zu mittleren Porenweiten stärker zunimmt. Die Behandlung des CSH-Gels mit PTES und iBTES führt zu größeren Porenvolumina im gesamten Porenweitebereich, zur höchsten Zunahme jedoch im mittleren Bereich. Bei der Behandlung mit HTES und iOTES vergrößert sich die sorbierende Oberfläche insgesamt, aber weniger als bei den vorher genannten mit PTES und iBTES behandelten Proben. Deutlich ist die Steigerung der sorbierten Volumina im mittleren Porenbereich zu sehen, sie verringert sich jedoch im oberen Porenweitebereich und liegt am Ende sogar unterhalb der sorbierten Volumina der unbehandelten Probe. Das mit HTES behandelte CSH-Gel sorbiert bis zu einem relativen Druck von 0,95, das mit iOTES behandelte CSH-Gel bis zu einem relativen Druck von 0,9 mehr Stickstoff als die unbehandelte Probe. Mit wachsender Alkylkette sinkt somit die Tendenz der ATES die sorbierende Oberfläche des ATES-behandelten CSH-Gels zu vergrößern. Das weist auf die Ausbildung eines Polymers auf der Porenoberfläche mit einer größeren Oberfläche im Vergleich zur ursprünglichen Oberfläche und vermehrtem Porenvolumen bei kleineren relativen Drücken hin. Die Oberfläche und das Gesamtporenvolumen des gebildeten Polymers sinkt mit wachsender Alkylkette.

In Abbildung 104 b) sind die sorbierten Volumina der mit unterschiedlichen ATES behandelten Zementstein-Proben jeweils gegen die der unbehandelten Probe aufgetragen. Das mit PTES und iBTES behandelte Material sorbiert schon bei kleinen p/p_0 -Werten mehr N_2 , bzw. hat eine größere Affinität zum N_2 . Die Kurven entfernen sich mit steigendem p/p_0 -Wert weiter von der WH, die mit PTES behandelte Probe weiter als die mit iBTES behandelte. Bei kleinen p/p_0 -Werten zeigen die unbehandelte und die mit iOTES behandelte Probe Stickstoff gegenüber ähnliches Verhalten, erst ab einem $p/p_0=0,9$ weicht die Kurve nach unten von der WH ab.

Auch die behandelten Zementstein-Proben zeigen wie die CSH-Gel-Proben Abweichungen von einem linearen Verlauf, aber nicht gleichmäßig. Darüberhinaus sind die Kurven unterschiedlich geformt, so dass hier nicht wie im Fall des CSH-Gels eine Abstufung des Verhaltens in Abhängigkeit von der Alkylrestgröße vorliegt. Beim Vergleich des PTES- und iBTES-behandelten mit dem unbehandelten Zementstein sind ähnliche Tendenzen wie beim CSH-Gel zu erkennen. Die Behandlung führt insgesamt zu einer Vergrößerung der sorbierenden Oberfläche, die mit dem kleineren Alkylrest des PTES stärker ausfällt. Bei den größeren Porenweiten ist die Verringerung des sorbierten N_2 -Volumens allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als bei den CSH-Gel-Proben. Die spezifische Oberfläche der mit iOTES behandelten ist annähernd so groß wie die der unbehandelten Zementstein-Probe. Die Kurve weicht bei den kleinen und großen Porenweiten vom linearen Verlauf ab, so dass in diesen Bereichen kleinere Anteile am Porenvolumen zu erwarten sind. Das sind Hinweise, dass bei den Zementstein-Proben die Behandlung mit PTES und iBTES zur Ausbildung eines Polymers mit einer größeren sorbieren-

den Oberfläche und höherem Porenvolumen führt. Bei der Behandlung mit iOTES entsteht auf den Porenoberflächen ein Polymer, das die Porenstruktur bei Werten für den relativen Druck von 0,5 bis 0,85 kaum verändert. Für relative Drücke unter 0,5 und über 0,85 verringert sich die sorbierende Oberfläche, bzw. das Porenvolumen durch das gebildete Polymer.

In Abbildung 104 c) und d) sind die sorbierten Volumina der mit ATES behandelten Tobermorit-Proben jeweils gegen die der unbehandelten Probe aufgetragen. Der mit PTES behandelte Tobermorit unterscheidet sich am deutlichsten von dem unbehandelten Substrat. Die Kurve steigt bis zu einem p/p_0 -Wert von 0,95 stark an und flacht erst bei einem p/p_0 -Wert von 0,99 wieder etwas ab. Die Kurve für den mit iBTES behandelten Tobermorit liegt zunächst über der WH und beschreibt eine Krümmung, da die Kurve für $p/p_0 > 0,99$ sogar unterhalb der Werte für den mit HTES und iOTES behandelten Tobermorit liegt. Die Kurven für die beiden letztgenannten Proben zeigen annähernd den gleichen Verlauf und folgen zunächst der WH. Die Werte für den mit HTES behandelten Tobermorit liegen bis $p/p_0=0,9$ über der WH, die Werte für den mit iOTES behandelten Tobermorit liegen alle unter der WH, was in dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 104 d) zu sehen ist.

Bei den Tobermoritproben ist bei der Veränderung der Porenoberflächen eine Abhängigkeit von der Größe des Alkylrests zu sehen (vgl. Tabelle 9 auf Seite 86 und Abbildung 40 d)). Die Kurve der vergleichenden Auftragung für das mit HTES behandelte Material liegt dicht an der WH, die des mit iOTES behandelten etwas darunter. Durch die iOTES-Behandlung werden somit die Porenvolumina gleichmäßig verkleinert, was für eine gleichmäßige Bedeckung durch das ATES-Reaktionsprodukt spricht. Für den mit HTES behandelten Tobermorit erhöht sich das sorbierte N_2 -Volumen bei relativen Drücken von 0,85 nur wenig, für höhere relative Drücke nimmt es ab. Das deutet auf eine Erhöhung der Porenvolumina im mittleren Porenweitebereich auf Kosten der großen Porenweiten hin. Das mit iBTES behandelte Material zeigt prinzipiell die gleiche Tendenz (Erhöhung des Anteils der Poren im mittleren und kleinen Porenweitebereich auf Kosten der großen Poren) nur sehr viel deutlicher und einer damit einhergehenden starken Vergrößerung der sorbierenden Oberfläche. Die Kurve des mit PTES behandelten Materials zeigt ebenfalls eine, in diesem Fall sehr starke, Erhöhung des sorbierten N_2 -Volumens im kleinen bis mittleren Porenweitebereich, das sich auch im großen Porenweitebereich, dort deutlich abgeschwächt, fortsetzt. Daraus resultiert ein signifikanter Anstieg der gesamten sorbierenden Oberfläche. Hier wird durch die PTES-Behandlung des Tobermorits mit großer Wahrscheinlichkeit ein Polymer mit einer wesentlich größeren sorbierenden Oberfläche, einer eigenen Porenstruktur und einem höheren Porenvolumen, insbesondere im kleinen - mittleren Porenweitebereich, gebildet. Beim iBTES-behandelten Tobermorit entsteht ein Polymer mit einem etwas höheren Porenvolumen im kleinen - mittleren Porenweitebereich. Dieses Polymer verringert jedoch das Porenvolumen im größeren Porenweitebereich stark. Die Behandlung des Tobermorits mit HTES und iOTES verändert das Sorptionsverhalten nicht allzu stark, führt nur insgesamt zu geringeren, sorbierten Volumina.

6.5.5.4 Der Parameter FE_{QNNLS} und seine Rolle bei der Berechnung von Isothermen

Sorptionsprozesse können umso besser modelliert werden, je genauer die beteiligten Sorbentien und Sorbate im Modell erfasst sind. SIBOULET ET AL betonen, dass die Anordnung von Sorbatmolekülen stark von der sorbierenden Oberfläche abhängt. Einen wichtigen Einfluss übt bei amorphem Silica beispielsweise die Dichte der Silanolgruppen auf der Oberfläche aus. Nach /302/ ist das Verständnis der Rolle, die die Silanolgruppen bei der Sorption von Wassermolekülen auf einer hydrophoben oder hydrophilen Oberfläche spielen, elementar. Bei Berücksichtigung des amorphen Charakters der Oberfläche repräsentieren die durchgeführten Modellierungen die experimentellen Daten besser als bei Modellierungen mit kristallinen Oberflächen.

Bei Untersuchungen von mesoporösen Systemen mit Stickstoff bei 77 K treten Kapillarkondensation und Hysterese auf, die die Auswertung von Isothermen erschweren. So muss beispielsweise eine Entscheidung getroffen werden, ob zur Bestimmung der Porenweiteverteilung der Ad- oder Desorptionsast der Isotherme herangezogen wird. Als hilfreiches Instrument zum Verständnis der molekularen Abläufe werden dabei Modellierungen und Simulationen gesehen /303/. Allerdings führt NICHOLSON an, dass v. a. idealisierte Adsorbentien mit realistischen Adsorbatmolekülen für die Modellierung eingesetzt werden. Unberücksichtigt bleiben Heterogenitäten der chemischen Struktur der Adsorbentien ebenso wie nicht-zylindrische oder schlitzförmige Porengeometrien. Dennoch sieht er Simulationen als leistungsfähiger an als die klassischen thermodynamischen Theorien, wie z. B. die BJH-Theorie, die auf der Kelvin-Gleichung basieren.

THOMMES weist darauf hin, dass die sog. klassischen Methoden, die auf der Kelvin Gleichung beruhen, einige wohlbekannte Schwächen zeigen. Seit ca. 20 Jahren ist durch die Entwicklung von Zeolithen mit definierten Porenweiten, wie z. B. MCM-41 und SBA-15 eine komplementäre, experimentelle Untersuchung mit Methoden wie XRD möglich. Dadurch war es möglich, nachzuweisen, dass mit dieser Methode für Poren mit Weiten unterhalb 10 nm ein deutlich zu geringes Volumen berechnet wird (bis zu 25 %). Dies führte zu einer Weiterentwicklung bei den sog. klassischen, thermodynamischen Methoden, aber auch zu den sog. mikroskopischen Methoden, die z. B. auf der Dichtefunktionaltheorie basieren. Damit können Fluidstrukturen an gebogenen Wänden und eingeschlossenes Fluid korrekt beschrieben werden. Das sind die Voraussetzungen für eine gute Bestimmung der Porenweiteverteilung von mikroporösen Materialien /304/. Dies konnte an einem Vergleich von mittels NLDFT-Methoden und klassischen Methoden berechneten Porenweiteverteilungen bekannter Materialien (MCM-41 und SBA-15) gezeigt werden /305/.

Mittels der NLDFT-Methoden kann zu der gemessenen Isotherme eine auf den Modellannahmen basierende Isotherme berechnet werden (vgl. auch Kapitel 4.1.2.5, Gl. (30)). Diese berechnete Isotherme dient als Basis für die Bestimmung der Porenweiteverteilung. In /306/ wird herausgestellt, dass die Porenweiteverteilungsfunktion sehr empfindlich auf Unterschiede bei den zugrunde liegenden Isothermendaten reagiert. Von USTINOV und DO wird hier die Not-

wendigkeit der Übereinstimmung der berechneten Isotherme mit den experimentell bestimmten Isothermendaten für die Berechnung von Porenweiteverteilungen betont. Ein wesentlicher Faktor für eine gute Wiedergabe der berechneten Isothermen durch die NLDFE-Methoden ist dabei eine möglichst genaue Beschreibung der Fest-Fluid-Wechselwirkungen an den Grenzflächen durch die mathematischen Formulierungen des Modells. In /306/ konnte durch eine verbesserte Beschreibung der Fest-Fluid-Wechselwirkungen so eine deutliche Abnahme des Wertes von FE_{QNNLS} (von 17-26 % auf 2,5-5,8 %) bei der Beschreibung der Isothermen erreicht werden.

USTINOV ET AL stellten in weiteren Untersuchungen /307//308/ fest, dass die durch die NLDFE-Methoden berechneten Isothermen unerwartet schlecht die experimentell bestimmten N_2 -Sorptionisothermen von amorphen Feststoffen, wie z. B. kohleähnlichem Material, wiedergaben. Bei der NLDFE-Modellierung für kohleähnliches Material wird meist graphitierter Kohlenstoff (GCB) als Modellsubstrat eingesetzt /199/. Um die Ursache für die schlechte Korrelation der modellierten mit den experimentell bestimmten N_2 -Isothermen zu finden wird zunächst eine vergleichende Auftragung /191/ der von dem kohleähnlichen Material sorbierten Volumina gegen die von graphitiertem Kohlenstoff (GCB) sorbierten Volumina durchgeführt. Dabei zeigen sich keine linearen Bereiche und somit keine Übereinstimmung des Sorptionsverhaltens (vgl. auch Kapitel 4.1.2.3). Wird dagegen gegen das von nicht-graphitiertem Kohlenstoff (NGCB) sorbierte Volumen statt gegen das von GCB sorbierte Volumen aufgetragen zeigt sich ein linearer Verlauf und NGCB wird als Referenzmaterial ausgewählt. Die ursprünglich für kristalline Oberflächen entwickelte NLDFE-Methode wird wie in /307/ und /309/ vorgestellt um die Anwendbarkeit für amorphe Oberflächen erweitert und beschreibt nun die Verhältnisse in amorphen Feststoffen besser.

In /309/ wird von USTINOV ET AL außerdem explizit darauf hingewiesen, dass die in /310/ dargestellten Abweichungen der berechneten von der experimentell bestimmten Isotherme zu mangelhaften Ergebnissen führt. Als Ursachen werden die chemischen und geometrischen Heterogenitäten (Oberflächenrauigkeit) von amorphem Silica im Vergleich zu den kristallinen Zeolithen genannt. Die Oberflächen zeigen bei der Beschreibung auf molekularer Ebene Unregelmäßigkeiten, die sich auf die Anordnung der sorbierten Fluidmoleküle an der Grenzfläche auswirken.

Daraus kann gefolgert werden, dass für eine gute Korrelation der modellierten Isotherme mit der gemessenen unter anderem die Erfassung der Fest-Fluid-Wechselwirkungen (s. auch /311/) ist. Dies wird bei den Modellierungen durch eine passende Auswahl eines entsprechenden *Kernels*, das Oberfläche, Gas (Fluid), Temperatur und Porengeometrie umfasst, erreicht /204//205/.

Ein Maß für die Übereinstimmung von gemessenen und modellierten Isothermen stellt der in /200/ vorgestellte Parameter FE_{QNNLS} (s. Kapitel 4.1.2.5) dar. Je kleiner FE_{QNNLS} ist, desto größer ist die Übereinstimmung. Bei der Entwicklung neuer mikroskopischer, DFT-basierter Methoden und der Überprüfung der bestehenden Methoden werden die berechneten und die

gemessenen Isothermen miteinander verglichen. Aus den Bereichen, in denen Abweichungen auftraten werden zum einen die Anforderungen für Verbesserungen /199//309//312/ zum anderen Unterstützung bei der Interpretation der Daten gewonnen /313//314/.

In /313/ wird von WEBER ET AL der Parameter FE_{QNNLS} genutzt, um eine Methode zur Bestimmung der Mikroporosität von Polymeren zu ermitteln. In der vorgestellten Arbeit wird an auf Spirobifluoren-basierenden Polymeren die Porosität durch verschiedene Gas-Sorptions-Messungen (N_2 , CO_2 , Ar) bestimmt. Zur Auswertung werden verschiedene Kernels (s. auch Kapitel 4.1.2.5) eingesetzt, die alle auf Carbon als Oberfläche basieren, aber unterschiedliche DFT-Methoden verwenden, herangezogen. Zur Berechnung der Porenweiteverteilung wird das Kernel mit dem kleinsten Wert für FE_{QNNLS} verwendet, da vorausgesetzt wird, dass das Kernel, dessen Anwendung zum geringsten Wert für FE_{QNNLS} führt, am besten die tatsächlich vorhandene Porenweiteverteilung beschreibt. In /314/ wird für ein Netzwerk aus Octaphenylsilsesquioxanen anhand des FE_{QNNLS} entschieden, die N_2 -Sorptionsdaten mit einem Silica-basierten-Kernel auszuwerten. Aus der berechneten Porenweiteverteilung, die in diesem Fall nur zwei Peaks enthält, wird auf den Aufbau und die Anordnung der Silsesquioxanbaueinheiten im Kristall geschlossen. In /315/ werden die Sorptionsdaten verschiedener „Covalent Organic Frameworks“ ebenfalls mit den Kernels, deren Modellierungen zum geringsten FE_{QNNLS} führt, ausgewertet. So wird auch für eine der dort vorgestellten Verbindungen ($C_9H_4BO_2$) mit einem $N_2@Silica$ -Kernel, ohne dass Si-O-Einheiten enthalten sind, die Auswertung durchgeführt.

Aus den vorgestellten Arbeiten ergibt sich, dass je näher die modellierte Isotherme den experimentell bestimmten Werten kommt, sich umso besser für die Beschreibung des untersuchten Materials eignet. Das Kernel das die experimentellen Daten genauer wiedergibt, bildet die Eigenschaften des untersuchten Materials genauer ab.

6.5.5.5 Interpretation der NLDFT-Auswertungen hinsichtlich der Porenoberflächenmorphologie unter Einsatz des Parameters FE_{QNNLS}

Mittels der unterschiedlichen Kernels können die Isothermendaten unter Berücksichtigung verschiedener Oberflächen mit NLDFT-Methoden in Porenweiteverteilungen umgerechnet werden. Da es sich bei den hier untersuchten Proben um mineralische Substrate handelt, die mit ATES behandelt werden, die sich wiederum auf der Oberfläche mit den Alkylresten in Richtung des Porenraums anordnen, ist eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften zu erwarten. So sind die unbehandelten mineralischen SiO_2 -Oberflächen meist hydrophil, die der mit ATES behandelten mineralischen Substrate hydrophob. Die Oberflächeneigenschaften der unbehandelten Proben unterscheiden sich also signifikant von denen der mit den ATES-behandelten Proben. Deshalb sollte sich das Verhalten der unbehandelten mineralischen Substrate bei der Sorption von dem der mit den verschiedenen ATES-behandelten Proben unterscheiden.

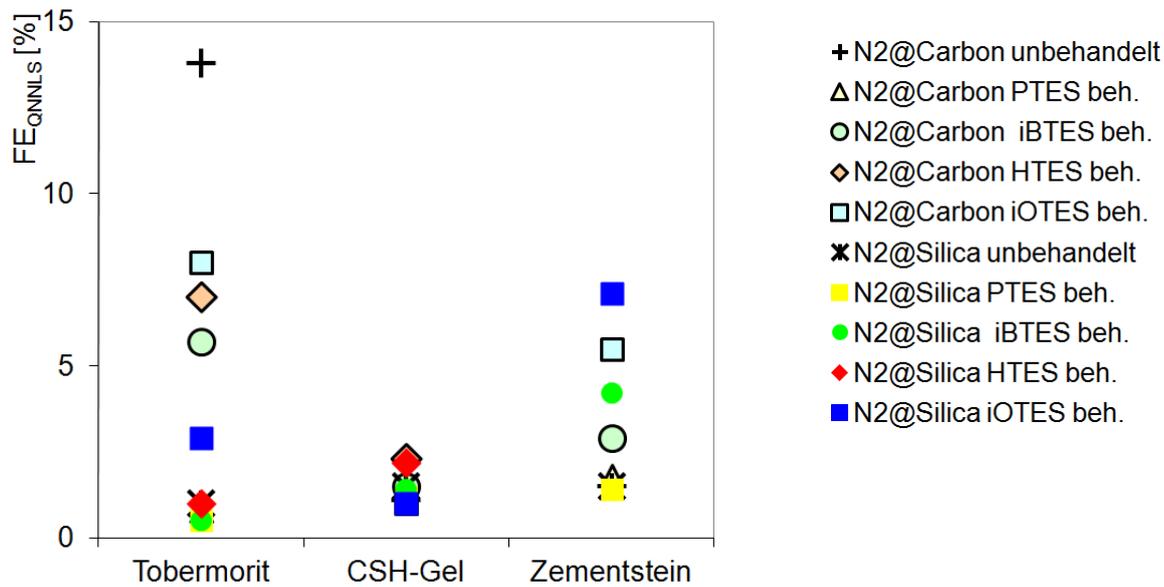


Abbildung 105: Werte von FE_{QNNLS} aus den beiden Auswertemethoden für die unbehandelten und ATES-behandelten mineralischen Substrate

Eingesetzt werden in dieser Arbeit die beiden Kernels, die bei der Modellierung der Sorption zum einen von einer Silica-Oberfläche und zum anderen von einer Carbon-Oberfläche ausgehen. Grundlage ist bei beiden Auswertungen ein zylindrisches Porenmodell. Es handelt sich um das Kernel, das die N_2 -Sorption auf Silica-Oberflächen ($N_2@Silica$) und um das, das die N_2 -Sorption auf Carbon-Oberflächen ($N_2@Carbon$) beschreibt. Auf diese Weise wird den möglichen, unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften Rechnung getragen. Das Maß für die Abweichung der modellierten Isotherme zu den gemessenen Daten ist der Parameter FE_{QNNLS} . Hier wird er eingesetzt, um die Oberflächeneigenschaften genauer zu charakterisieren.

Der Wert des FE_{QNNLS} wird mittels eines speziellen „Kleinste-Quadrate-Ausgleichs“-Verfahrens aus dem mittels NLDFT-Methoden berechneten und dem gemessenen Isothermen-Desorptionsast bestimmt [200]. Je kleiner der Wert des FE_{QNNLS} ist, desto besser stimmen die berechneten mit den gemessenen Kurven überein. Somit gibt der kleinere FE_{QNNLS} einen Hinweis auf die entsprechenden Oberflächeneigenschaften, da, je kleiner der Wert für den FE_{QNNLS} ist, um so besser die gewählte Auswertung den Charakter der Porenoberfläche widerspiegelt (vgl. die Arbeiten von USTINOV ET AL [306/-/309//311], RAVIKOVITCH UND NEIMARK ET AL [199//200//202//204//305//310//312], sowie THOMMES [304]).

In Abbildung 105 sind die Werte der FE_{QNNLS} für die unbehandelten und mit unterschiedlichen ATES behandelten mineralischen Substrate der beiden Auswertungsmethoden aufgetragen. Dabei ist zu sehen, dass die Werte für die Tobermorit-Proben die größte, die CSH-Gel-Proben die geringste Spannweite aufweisen.

Die Werte der FE_{QNNLS} aller „N₂@Silica-“ und „N₂@Carbon-Auswertungen“ der CSH-Gel-Proben liegen sehr dicht beieinander. Die Werte für die FE_{QNNLS} beider Auswertungen sowohl der unbehandelten als auch der mit ATES behandelten Proben unterscheiden sich kaum. Dies spiegelt sich auch bei den mit den NLDFT-Methoden berechneten Isothermen-Desorptionsästen wider, die sehr dicht bei den gemessenen Ästen liegen. Unerwarteterweise liegt bei der unbehandelten Probe der FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertung“ leicht über dem der „N₂@Carbon-Auswertung“, so dass das CSH-Gel eine gewisse Ähnlichkeit mit einer Carbon-Oberfläche zeigt, bzw. die Oberflächeneigenschaften von denen einer Silica-Oberfläche abweichen.

Beim Zementstein ist für die unbehandelte Probe der Wert des FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertung“ der kleinste, gefolgt von dem der „N₂@Silica-Auswertung“ der mit PTES behandelten Probe. Bei den iBTES- und iOTES-behandelten Proben werden die Werte der FE_{QNNLS} größer, die der „N₂@Carbon-Auswertungen“ liegen jedoch unter denen der „N₂@Silica-Auswertungen“. Die berechneten Isothermen-Desorptionsäste für die unbehandelte und mit PTES behandelte Zementstein-Probe verlaufen sehr dicht an dem experimentell bestimmten Ast. Für die mit iBTES und iOTES behandelten Proben verlaufen die berechneten Isothermen-Desorptionsäste flacher als die gemessenen und es sind Abweichungen in die gleiche Richtung zu sehen. Die NLDFT-Methoden sind also in den gleichen Bereichen der relativen Drücke nicht in der Lage, die experimentellen Äste exakt wiederzugeben, aber in jeweils unterschiedlichem Ausmaß. Die berechneten Isothermen-Desorptionsäste für die iBTES- und iOTES-behandelten Zementstein-Proben weichen mit wachsendem Alkylrest weiter vom experimentell bestimmten ab. Der Silica-Charakter nimmt somit von der unbehandelten Probe mit wachsender Größe des Alkylrests ab und die Ähnlichkeit der Oberfläche mit einer Carbon-Oberfläche steigt. Da die Werte der FE_{QNNLS} beider Auswertemethoden zunehmen, lassen sich die Oberflächen weniger gut mit einer der Methoden beschreiben, da Merkmale von Silica- und Carbon-Oberflächen auftreten.

Für die Tobermorit-Proben liegen die Werte der FE_{QNNLS} der „N₂@Carbon-Auswertungen“ über denen der „N₂@Silica-Auswertungen“. Beim Tobermorit stimmen demnach die berechneten Isothermen-Desorptionsäste aus den „N₂@Silica-Auswertungen“ in allen Fällen besser mit den gemessenen Isothermendaten überein. Bei der unbehandelten Tobermorit-Probe verlaufen der Isothermen-Desorptionsast der Messung und der aus der „N₂@Silica-Auswertung“ sehr dicht beieinander, wohingegen der Isothermen-Desorptionsast aus der „N₂@Carbon-Auswertung“ ab einem relativen Druck von 0,7 deutlich über dem gemessenen liegt. Bei den weiteren Vergleichen der berechneten mit den gemessenen Isothermen-Desorptionsästen sind bei denen aus der „N₂@Carbon-Auswertung“ Abweichungen bei relativen Drücken nahe eins zu sehen. Die Abweichungen bei den „N₂@Carbon-Auswertungen“ zeigen sich also insbesondere am Rand des Auswertungsbereiches. Ausnahme ist die iOTES-behandelte Tobermorit-Probe, bei der die berechneten Isothermen-Desorptionsäste beider Auswertungen auch bei kleinen relativen Drücken zu größeren Volumina hin verschoben sind. Die Tobermorit-Proben können

durch die Annahme einer Silica-Oberfläche in der NLDFT-Auswertung besser beschrieben werden. So liefert die „N₂@Carbon-Auswertung“ für die unbehandelte Tobermorit-Probe den höchsten Wert für den FE_{QNNLS} , der kleinste wird bei der PTES-behandelten Probe gefunden. Der Wert des FE_{QNNLS} steigt mit der Kettenlänge der zur Behandlung eingesetzten ATES, so dass die Ähnlichkeit der mit PTES behandelten Probe mit einer Carbon-Oberfläche stärker ausgeprägt ist als der einer mit iOTES behandelten. Dies könnte durch eine sinkende Belegungsdichte der ATES mit wachsender Alkylrestgröße erklärt werden.

6.5.5.6 Einflüsse der ATES-Behandlung auf die Porenweiteverteilung

Die bisher vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die Behandlung der mineralischen Substrate zu Veränderungen der Porenoberflächen führt. Das wurde durch die vergleichende Auftragung /191/ in Kapitel 6.5.5.3 deutlich. Die Auswertung mit den NLDFT-Methoden liefert den in Kapitel 6.5.5.5 vorgestellten Parameter FE_{QNNLS} . Ausgehend von den modellierten Isothermen ist auch noch die Bestimmung der Porenweiteverteilung mit NLDFT-Methoden möglich. Die so aus den „N₂@Silica-“ und „N₂@Carbon-“Auswertungen ermittelten Porenweiteverteilungen werden im Folgenden unter Berücksichtigung der vergleichenden Auftragung und des Wertes von FE_{QNNLS} diskutiert.

Durch den Parameter FE_{QNNLS} ist zu sehen, welche der Berechnungen die gemessenen Daten besser wiedergibt und damit auch zur passenderen Porenweiteverteilung führt. Außerdem zeigt der Vergleich von berechneten und modellierten Isothermen den Bereich, in denen Abweichungen auftreten. Dadurch werden Hinweise gewonnen, in welchen Bereichen die aus den modellierten Isothermen bestimmten Porenweiteverteilungen nicht mit den experimentellen Daten übereinstimmen (z. B. /199//200//304/-/306//308//311/-/313/).

Die beiden Porenweiteverteilungen der Zementstein-Proben, die durch die „N₂@Silica-“ und „N₂@Carbon-Auswertungen“ ermittelt wurden (Abb. 46 und Abb. 47 auf Seite 91), unterscheiden sich beim mit iOTES behandelten Zementstein am stärksten. Dort ist das Peakmaximum bei der „N₂@Carbon-Auswertung“ deutlich zu kleineren Porenweiten verschoben. Auch für die unbehandelte Zementstein-Probe ist eine Verschiebung des Peakmaximums zu sehen. Beim mit iBTES und HTES behandelten Zementstein unterscheiden sich lediglich die Höhe und Breite der Maxima leicht voneinander.

Beide Auswertemethoden zeigen für die ATES-behandelten Zementstein-Proben größere Volumina als für die unbehandelten im Porenbereich von 18-80 Å. Die PTES-behandelte Probe zeigt ein deutlich anderes Peakmuster als die beiden anderen ATES-behandelten Zementstein-Proben, die jeweils nur einen Peak zeigen. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion des PTES im Porengefüge zu einem Polymer mit einer eigenen Porenstruktur führt, das andere Auswirkungen auf die Stickstoffsorption hat als die durch iBTES und iOTES gebildeten Polymere. Der Parameter FE_{QNNLS} ist ein Hinweis darauf, dass mit wachsender Alkylrestgröße zwar die NLDFT-Methoden die gemessenen Isothermen weniger gut wiedergeben, aber für die „N₂@Carbon-Auswertung“ weniger stark. Eine Ursache dafür könnte eine zunehmend dichtere

Bedeckung der Oberfläche durch ATES mit wachsendem Alkylrest sein, so dass die Silica-Merkmale der mineralischen Oberfläche weniger stark zum Tragen kommen.

Bei den CSH-Gel-Proben sind die Unterschiede der Porenweiteverteilungen durch die beiden Auswertemethoden nicht so deutlich wie bei den Zementstein-Proben (Abb. 48 auf Seite 92 und Abb. 49 auf Seite 93). Die „N₂@Carbon-Auswertung“ führt für die unbehandelte und mit iOTES behandelte CSH-Gel-Probe zum kleineren Wert von FE_{QNNLS} . Bei den mit PTES, HTES und iBTES behandelten CSH-Gel-Proben wird durch die „N₂@Silica-Auswertung“ ein kleinerer Wert für FE_{QNNLS} erreicht. Im Bereich von 40-50 Å ist bei allen Proben der Hauptpeak zu sehen. Die ATES-behandelten Proben zeigen bei beiden Auswertungen in diesem Bereich ein größeres Porenvolumen als die unbehandelte. Im Porenweitebereich unterhalb von 40 Å zeigt nur die unbehandelte Probe bei der „N₂@Carbon-Auswertung“ wenig Poren, bei der „N₂@Silica-Auswertung“ keine. Beim Vergleich der beiden Auswertemethoden liegt die „N₂@Silica-Auswertung“ in diesem Bereich unterhalb der „N₂@Carbon-Auswertung“. Bei den behandelten Proben sind deutlich Poren in diesem Porenweitebereich zu sehen, am meisten bei der mit PTES behandelten, dann abnehmend mit wachsendem Alkylrest. Mit kleiner werdenden Alkylrest baut das Silan ein größer werdendes eigenes Porensystem auf.

Bei den Tobermorit-Proben ähneln sich die Porenweiteverteilungen der behandelten Proben der „N₂@Silica-Auswertung“ (Abb. 50 auf Seite 94) und der „N₂@Carbon-Auswertung“ (Abb. 51 auf Seite 94) der NLDFT-Methoden. Bei der unbehandelten Probe ist hingegen ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden durch die NLDFT-Methoden bestimmten Porenweiteverteilungen zu sehen. Insbesondere wird auch für Porenweiten ab 470 Å Stickstoff sorbiert. Für alle behandelten Proben sind in diesem Bereich, der nur in der „N₂@Silica-Auswertung“ zu beobachten ist, keine Poren mehr nachweisbar.

Die Reaktionsprodukte des PTES bauen ein Polymer mit einem eigenen Porengefüge auf, was sich in dem Peak der Porenweitenverteilung zwischen 60 und 160 Å mit einigen Spitzen widerspiegelt. Auch beim iBTES bilden die Reaktionsprodukte ein Polymer. Bei der mit iBTES behandelten CSH-Gel-Probe weist das Polymer Poren v. a. unter 90 Å auf. Die mit HTES und iOTES behandelten Tobermorit-Proben unterscheiden sich in diesem Porenweitebereich kaum von der unbehandelten Tobermorit-Probe. Dafür sind beim HTES- und iOTES- behandelten Tobermorit im Bereich von 230 - 390 Å und schwächer von 120 - 180 Å Poren zu sehen.

Durch die Behandlung mit den verschiedenen ATES verändert sich das Ausgangsmaterial auf unterschiedliche Art und Weise. Beim Hexyl- und iOctyltriethoxysilan wäre eine gleichmäßige Belegung der Porenoberflächen des unbehandelten Tobermorits von Poren mit einer Weite über 470 Å und dadurch eine Verringerung des Porenweite bei ähnlicher Verteilung denkbar. Dies würde mit den Werten für die spezifische Oberfläche korrespondieren, die für das HTES-behandelte Material ähnlich der des unbehandelten ist. Der mit iOTES behandelte Tobermorit weist eine geringere spezifische Oberfläche als die beiden vorgenannten auf. Das PTES und iBTES hingegen bauen jeweils durch ihre Reaktionsprodukte ein eigenes Polymer auf. Die PTES-Behandlung führt zu einem Polymer mit einem Porensystem mit Porenweiten

unterhalb 180 Å. Die iBTES-Behandlung zu einem Polymer mit einem Porensystem mit Porenweiten unterhalb 90 Å, in diesem Fall auf Kosten der Poren mit einer größeren Porenweite. Die vergleichende Auftragung in Abbildung 104 c) und d) unterstützt diese Vorstellung.

Der Wert des FE_{QNNLS} aus den „N₂@Silica-Auswertungen“ ist bei allen Tobermorit-Proben immer geringer als der der „N₂@Carbon-Auswertungen“ und steigt mit der Alkylrestgröße. Die Porenoberflächen zeigen also trotz der ATES-Behandlung durchgängig mehr Silica-Charakter.

6.5.5.7 Zusammenfassung N₂-Sorptions-Untersuchungen

Für die Auswertung der Sorptionsdaten wird zunächst eine vergleichende Auftragung durchgeführt /191/. Dazu werden die sorbierten Volumina bei gleichem relativen Druck zweier Proben gegeneinander aufgetragen. Bei gleichem Sorptionsverhalten ist eine WH in der graphischen Darstellung zu sehen. Abweichungen von der Gerade deuten auf Unterschiede des Sorptionsverhaltens, d. h. bei der Porenweiteverteilung, bzw. der Stickstoffaffinität hin.

Beim Vergleich der unbehandelten mineralischen Substrate weisen CSH-Gel und Zementstein ähnliches Sorptionsverhalten auf. Der Zementstein zeigt aber über den gesamten Porenweitebereich geringere Werte für das Porenvolumen. Die vergleichenden Auftragungen von CSH-Gel, bzw. Zementstein mit Tobermorit weichen hingegen deutlich von einer Geraden ab, jedoch erst ab einem relativen Druck von 0,85. Bis zu diesem relativen Druck ergibt sich für die vergleichende Auftragung von CSH-Gel und Tobermorit annähernd eine Winkelhalbierende, d.h. die beiden mineralischen Substrate haben fast das gleiche Sorptionsverhalten. Der Vergleich des Zementsteins mit dem Tobermorit führt ebenfalls zu einer Gerade, jedoch nicht mit der Steigung eins. Der Zementstein zeigt also über den gesamten Porenweitebereich wiederum geringere Werte für das Porenvolumen. Beim Vergleich der sorbierten Volumina des Tobermorits mit CSH-Gel, bzw. Zementstein über einem relativen Druck von 0,85, zeigt der Tobermorit die größeren Werte für die Volumina.

Wird die vergleichende Auftragung für die unbehandelten mineralischen Substrate jeweils mit den ATES behandelten mineralischen Substraten durchgeführt, zeigt sich ein anderes Verhalten.

Bei der vergleichenden Auftragung der sorbierten Volumina der ATES-behandelten CSH-Gel-Proben gegen die der unbehandelten CSH-Gel-Proben weisen alle Kurven eine Krümmung auf, was auf eine Änderung des Sorptionsverhaltens durch die ATES-Behandlung hinweist. Für alle ATES-behandelten CSH-Gel-Proben liegen die Kurven im unteren und mittleren p/p_0 -Bereich über der Winkelhalbierenden. Die stärkste Erhöhung des Porenvolumens über den gesamten Porenweitebereich zeigt die mit PTES behandelte CSH-Gel-Probe, gefolgt von der mit iBTES behandelten CSH-Gel-Probe. Das HTES- und iOTES- behandelte CSH-Gel sorbiert im Bereich der relativen Drücke von eins jeweils ein geringeres Volumen als das unbehandelte CSH-Gel. Die Kurven weisen bei der vergleichenden Auftragung alle den gleichen Verlauf, nach Alkylrestgröße abgestuft, auf.

Bei der vergleichenden Auftragung der sorbierten Volumina der ATES-behandelten Zementstein-Proben gegen die sorbierten Volumina der unbehandelten Zementstein-Proben ergeben sich ebenfalls keine Geraden, d. h. das Sorptionsverhalten ändert sich als Folge der ATES-Behandlung. Der Verlauf der Kurven in der vergleichenden Auftragung für die drei ATES-behandelten Zementstein-Proben unterscheidet sich, so dass hier keine Abstufung des Sorptionsverhaltens mit der Alkylrestgröße zu beobachten ist. Die Kurven für das PTES- und iBTES-behandelte Material liegen über der Winkelhalbierenden, sorbieren also über den gesamten Porenweitebereich mehr N_2 als die unbehandelte Zementstein-Probe. Beim mit iOTES behandelten Zementstein reduziert sich das sorbierte Volumen gegenüber der unbehandelten Probe im höheren p/p_0 -Bereich.

Die vergleichende Auftragung der sorbierten Volumina der ATES-behandelten Tobermorit-Proben gegen die Werte für die unbehandelten Tobermorit-Proben führt bei der PTES- und der iBTES-behandelten Tobermorit-Probe zu stark, bei der HTES- und iOTES-behandelten Tobermorit-Probe zu kaum gekrümmten, nahe beieinanderliegenden Kurven, so dass hier das Sorptionsverhalten durch die Behandlung nicht sehr verändert wird. Insgesamt verringert sich das Porenvolumen über den gesamten Bereich. Die PTES-Behandlung führt beim Tobermorit zu einer starken Erhöhung des Porenvolumens über den gesamten Bereich, hingegen bei der iBTES-Behandlung nur im unteren p/p_0 -Bereich.

Bei allen mineralischen Substraten ist eine Veränderung des Sorptionsverhaltens durch die ATES-Behandlung zu sehen. Durch die PTES-Behandlung erhöht sich das Porenvolumen bei allen drei untersuchten mineralischen Substraten über den gesamten Porenweitebereich, durch die iOTES-Behandlung wird das Porenvolumen zumindest im höheren Porenweitebereich reduziert. Bei der Behandlung des CSH-Gels ist eine gleichmäßig mit dem Alkylrest abgestufte Änderung des Sorptionsverhaltens zu beobachten, beim Zementstein und Tobermorit dagegen nicht.

Der Parameter FE_{QNNLS} dient in dieser Arbeit dazu, die Oberflächeneigenschaften zu charakterisieren. So wird angenommen, dass das Kernel („ $N_2@Silica$ “ oder „ $N_2@Carbon$ “), das zu einer modellierten Isotherme mit einer geringeren Abweichung zu den gemessenen Daten, quantifiziert durch den Parameter FE_{QNNLS} , die Oberflächeneigenschaften besser wiedergibt (exemplarisch seien hier /205//304//308//312/ und die darin zitierte Literatur genannt, sowie /313/-/315/). D. h. eine mineralische Oberfläche wird besser durch eine „ $N_2@Silica$ -Auswertung“ und eine durch die ATES-Behandlung mehr Kohlenstoff-geprägte besser durch eine „ $N_2@Carbon$ -Auswertung“ beschrieben, bzw. es kann umgekehrt aus der Auswertung mit dem kleineren Wert von FE_{QNNLS} auf die Oberflächencharakteristika geschlossen werden.

Bei den behandelten mineralischen Substraten steigen die Werte für FE_{QNNLS} in der Reihe von PTES- über iBTES-, HTES- und iOTES-behandelt sowohl bei der „ $N_2@Silica$ “- als auch bei der „ $N_2@Carbon$ -Auswertung“ an. Ausnahme stellt die mit iOTES behandelte CSH-Gel-Probe dar. Das bedeutet, dass bei beiden Kernels die Modellierung der gemessenen

Isothermen, quantifiziert durch den Parameter FE_{QNNLS} bei den mit ATES behandelten mineralischen Substraten mit wachsendem Alkylrest des ATES schlechter wird.

Bei den Zementstein-Proben steigt der Wert von FE_{QNNLS} für die „N₂@Silica-Auswertung“ stärker als für die „N₂@Carbon-Auswertung“, so dass beim Zementstein die Carbon-Charakteristika der Porenoberfläche mit wachsendem Alkylrest zunehmen und von einer dichteren Bedeckung ausgegangen wird.

Beim CSH-Gel liegen die Werte von FE_{QNNLS} für beide Kerns dicht beieinander. Die Werte sind kleiner als bei den Zementstein-Proben. Hier liegt der Wert für FE_{QNNLS} bei den PTES-, iBTES- und HTES-behandelten CSH-Gel-Proben für die „N₂@Silica-Auswertung“ unter der „N₂@Carbon-Auswertung“, was auf eine nicht deckende, aber steigende Bedeckung schließen lässt.

Bei der Auswertung der Tobermorit-Isothermen liegen die Werte von FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertung“ sowohl für die unbehandelte, als auch alle behandelten Proben unterhalb derer der „N₂@Carbon-Auswertung“. Die Oberflächeneigenschaften sind demnach bei allen Proben trotz der ATES-Behandlung stärker „Silica“- geprägt. Besonders deutlich ist das bei der unbehandelten Probe zu sehen. Für die PTES-behandelte Tobermorit-Probe ist der FE_{QNNLS} der „N₂@Carbon-Auswertung“ der kleinste und kommt dem Wert des FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertung“ sehr nahe, was auf eine dichte Bedeckung der mineralischen Oberfläche durch das Polymer schließen lässt. Die Bedeckung nimmt im Fall der ATES-behandelten Tobermorit-Proben mit wachsendem Alkylrest des ATES ab.

Der Anstieg des Wertes von FE_{QNNLS} auch bei der „N₂@Carbon-Auswertung“ für die drei mineralischen Substrate mit wachsendem Alkylrest des zur Behandlung eingesetzten ATES ist dadurch zu erklären, dass die Behandlung zwar zu einer Änderung der Oberflächeneigenschaften von mineralisch hin zu Kohlenstoff-geprägt führt, aber dadurch keine Carbon-Oberfläche entsteht. Der im Vergleich dazu stärkere Anstieg des FE_{QNNLS} der „N₂@Silica-Auswertungen“ mit wachsendem Alkylrest des zur Behandlung eingesetzten ATES kann auf die verstärkte Veränderung der Oberflächeneigenschaften von „Silica“- zu „Carbon“-geprägt zurückgeführt werden.

6.5.6 Mikroporenstruktur aus H₂O Sorptionsisothermen

6.5.6.1 Einfluss der ATES-Behandlung auf die Wasserdampfsorption

Mit den Daten der H₂O-Sorptionsisothermen werden zunächst analog zum Vorgehen bei der N₂-Sorptions vergleichende Auftragungen durchgeführt [191]. Die Auftragung der sorbierten Volumina bei gleichen relativen Drücken p/p_0 zweier Proben erlaubt einen direkten Vergleich der Mikroporen und des Verhaltens gegenüber H₂O-Molekülen.

Die in der Legende zuerst genannte Probe stellt jeweils den X-Wert des Wertepaars, die zweite den Y-Wert. In Abbildung 106 sind die sorbierten Volumina an H₂O der unbehandelten mineralischen Substrate gegeneinander aufgetragen.

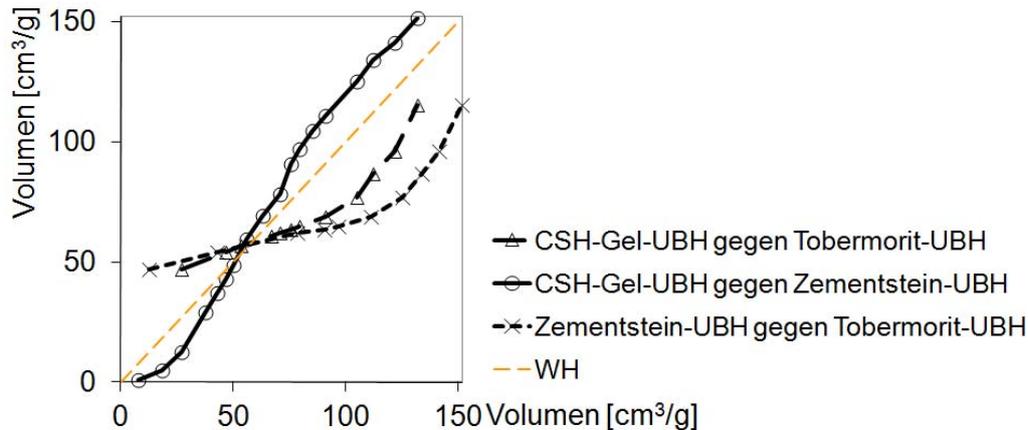


Abbildung 106: Vergleichende Auftragung der sorbierten H_2O -Volumina bei jeweils gleichen p/p_0 von unbehandeltem Zementstein, CSH-Gel und Tobermorit

Die graphische Darstellung der vergleichenden Auftragung der sorbierten H_2O -Volumina von Zementstein und CSH-Gel liegt am dichtesten bei der Winkelhalbierenden. Bis zu p/p_0 -Werten von ca. 0,4 verläuft sie unterhalb, dann darüber. Bis zu einem p/p_0 -Wert von ca. 0,4 (bei einem sorbierten Volumen von ca. $55 \text{ cm}^3/\text{g}$) sorbiert das CSH-Gel mehr, dann jedoch der Zementstein. D. h., das CSH-Gel hat in dem entsprechenden, also im kleineren Porenweitbereich, mehr Oberfläche, an die das Wasser sorbieren kann oder eine höhere Wasseraffinität. Der Vergleich von Zementstein, CSH-Gel und Tobermorit zeigt, dass Tobermorit unterhalb $p/p_0 = 0,4$ ein größeres H_2O -Volumen aufnimmt. Über $p/p_0 = 0,4$ steigt sorbieren Zementstein und CSH-Gel das größere H_2O -Volumen.

Um den Einfluss der Behandlung mit den ATES auf die Porenstruktur und das Verhalten gegenüber Wassermolekülen zu untersuchen, werden in Abbildung 107 a) die von den behandelten Proben sorbierten Volumina gegen die der unbehandelte Probe aufgetragen. Die vergleichende Auftragung der sorbierten Volumina des PTES-, iBTES- und iOTES-behandelten Zementsteins gegen die sorbierten Volumina des unbehandelten Zementsteins zeigen im betrachteten Bereich einen annähernd linearen Verlauf. Die mit iOTES behandelte Probe weist das geringste Porenvolumen, bzw. die kleinste Wasseraffinität auf, gefolgt von der mit PTES und dann der mit iBTES behandelten Probe. Die in Tabelle 11 auf Seite 97 vorgestellten spezifischen Oberflächen, SSA_{H_2O} zeigen bei allen ATES-Behandlungen eine deutliche Reduzierung der durch die H_2O -Sorptions-Untersuchungen bestimmten Werte /191//299/.

Aus einem ursprünglich hydrophilen mineralischen Substrat wird durch die ATES-Behandlung ein hydrophobes Material. Hydrophobe Materialien weisen Wasser gegenüber ein anderes Verhalten auf.

FLETCHER ET AL untersuchten das Verhalten von zunächst hydrophobem Kohlenstoff, dessen Oberflächen durch unterschiedliche Behandlungen mit verschiedenen sauerstoffhaltigen, hydrophilen Gruppen ausgerüstet wurde. Die Sorption von Wasser wird dort als Prozess beschrieben, der sich von der Sorption von Stickstoff unterscheidet. An hydrophilen funktionel-

len Sauerstoffgruppen sorbieren Wassermoleküle, die dann als Keime für weitere Sorption dienen. Bei steigenden relativen Drücken bilden sich dann Cluster und Netzwerke aus Wassermolekülen aus. Die Oberflächenchemie beeinflusst demnach die Dichte des sorbierten Wassers. Festgestellt wurde dort, dass die Dichte des sorbierten Wassers mit wachsender Hydrophobizität der Oberfläche abnimmt /316/. Nach TARASEVICH ET AL ist die Ordnung von Wassermolekülen in der Grenzfläche auf hydrophilen Oberflächen größer, in der Grenzfläche auf hydrophoben Oberflächen geringer als innerhalb der flüssigen Phase des Wassers /317/.

Im vorliegenden Fall nimmt die unbehandelte, hydrophile Zementstein-Probe bei der H₂O-Sorptions-Untersuchung ein größeres H₂O-Volumen auf als die ATES-behandelten, hydrophoben Zementstein-Proben. Die unterschiedlich großen SSA_{H₂O} von unbehandeltem und ATES-behandeltem Zementstein können durch eine Abnahme der Zahl hydrophiler Gruppen an der Porenoberfläche der ATES-behandelten mineralischen Substrate erklärt werden. Dies ist die Folge der Ausbildung des Polymerfilms in den Poren, der die ursprüngliche Porenoberfläche verdeckt. Dadurch werden gemäß des in /316/ vorgestellten Prozesses die Möglichkeiten für die initiale Sorption reduziert. Nach SIBOULET erhöht sich mit der Zahl von Silanolgruppen auf einer amorphen Silica-Oberfläche die Hydrophilie durch die gesteigerten Interaktionsmöglichkeiten. Der Adsorptionsast der Isotherme steigt bei steigender Zahl der Silanolgruppen ab einem kleineren Wert von p/p_0 und stärker /302/. Nach /299/ zeigt der Adsorptionsast des stärker hydrophoben Materials einen deutlich flacheren Verlauf (Abb. 100 links). Das gleiche Verhalten zeigen die Adsorptionsäste der ATES-behandelten Zementstein-Proben im Vergleich zur unbehandelten Zementstein-Probe (Abb. 101a)).

Ein direkter Vergleich der ATES-behandelten Zementstein-Proben untereinander, dargestellt in Abbildung 107 b), weist auf eine gleiche relative Porenweiteverteilung (gleiches Verhältnis der Volumina bei den unterschiedlichen Porenweiten) hin, da die gegeneinander aufgetragenen sorbierten Volumina beim gleichen Partialdruck annähernd linear verlaufende Kurven ergeben. Das Verhältnis der Poren bei den verschiedenen Porenweiten verschiebt sich nicht durch die Behandlung mit ATES, nur die absoluten Volumina ändern sich /191/.

In Abbildung 107 c) sind die sorbierten Volumina in cm³/g der unbehandelten CSH-Gel-Probe gegen die sorbierten Volumina der ATES-behandelten CSH-Gel-Proben in einer vergleichenden Auftragung dargestellt /191/.

Dabei zeigt sich ein anderer Trend als beim Zementstein. Zum einen sorbieren die mit PTES und iOTES behandelten CSH-Gel-Proben ähnliche Volumina wie die unbehandelte CSH-Gel-Probe, v. a. im mittleren Bereich von p/p_0 bei den entsprechenden Porenweiten. Auch zeigen die Kurven eine Krümmung, d.h. die Poren der PTES- und iOTES-behandelten CSH-Gel-Probe mit kleinen und großen Weiten sorbieren weniger Wassermoleküle als die der unbehandelten, haben somit einen geringeren relativen Anteil am Porenvolumen. Anders jedoch verhält sich die mit iBTES behandelte CSH-Gel-Probe, die über den gesamten Bereich weniger Wasser aufnimmt. Beim PTES- und iOTES-behandelten CSH-Gel- wird die Zahl der hydrophilen

Gruppen an der Oberfläche nicht so stark reduziert wie beim iBTES-behandelten CSH-Gel /302//316/.

Ein Vergleich der SSA_{N_2} mit der SSA_{H_2O} deutet ebenfalls auf Unterschiede im Vergleich zum Zementstein hin. Auch hier ist die SSA_{H_2O} der unbehandelten Probe am höchsten und auch höher als die des unbehandelten Zementsteins. Jedoch sind die SSA_{H_2O} des ATES-behandelten CSH-Gels deutlich größer als die des Zementsteins. Das mit iBTES behandelte CSH-Gel besitzt die kleinste SSA_{H_2O} der vier Proben. Auffällig ist hier auch die große SSA_{H_2O} der iOTES-Probe, die fast an die des unbehandelten CSH-Gels heranreicht. Beim Zementstein ist mit der kleinsten SSA_{H_2O} des iOTES-behandelten- Zementsteins genau die gegenläufige Entwicklung zu beobachten.

Die vergleichende Auftragung der sorbierten Volumina bei bestimmten Partialdrücken der behandelten CSH-Gel-Proben untereinander in Abbildung 107 d) zeigt für das PTES- und iOTES- behandelte Material annähernd eine Gerade bei der Winkelhalbierenden, was für eine Porenstruktur mit Porenvolumina im jeweiligen Porenweitebereich in gleichen Anteilen spricht. Die Mikroporenstruktur der CSH-Gel-Probe wird also durch die PTES-Behandlung in gleichem Ausmaß verändert wie durch die iOTES-Behandlung. Dass die CSH-Gel-Probe durch die PTES-, bzw. iOTES-Behandlung verändert wird ist daran zu erkennen, dass die vergleichende Auftragung in Abbildung 107 c) nicht zu einer WH führt. Da sich das iBTES-behandelte CSH-Gel, wie schon aus Abbildung 107 c) ersichtlich ist, sich von den anderen beiden unterscheidet, entstehen, wie nicht anders zu erwarten, bei der vergleichenden Auftragung keine Geraden an der WH. Die Zementstein-Proben zeigten im Gegensatz hierzu deutlichere Annäherungen an Geraden und stärkere Reduktion der H_2O -Sorptions nach der ATES-Behandlung.

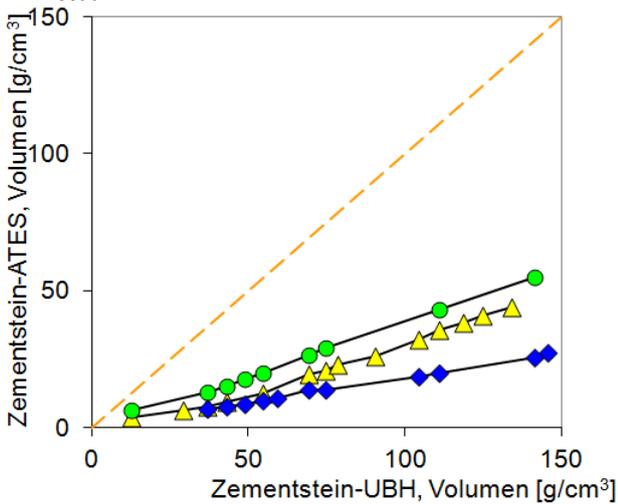
Die unterschiedlichen Befunde aus den vergleichenden Auftragungen und den spezifischen Oberflächen bei den Zementstein- und CSH-Gel-Proben weisen darauf hin, dass im Zementstein die zusätzlichen dort vorhandenen Komponenten (z. B. Hydratationsprodukte der anderen Klinkerphasen) einen gewissen Einfluss auf die Reaktionen bei der ATES-Behandlung ausüben. Die Porenstruktur der ATES-behandelten Zementstein-Proben verändert sich stärker als die der CSH-Gel-Proben durch die ATES-Behandlung.

C_3S stellt im unhydratisierten Zementklinker den Hauptbestandteil dar und damit auch die C_3S -Hydratationsprodukte nach der Hydratation. Würden die Hydratationsprodukte der zusätzlich im Zementklinker enthaltenen Klinkerphasen (z. B. C_2S , C_3A und C_4AF) oder die Verunreinigungen der Klinkerphasen durch Oxide (z. B. Na_2O , K_2O , MgO /318/) nur einen unwesentlichen Einfluss auf die bei der ATES-Behandlung ablaufenden Reaktionen ausüben, müssten die Veränderungen durch die ATES-Behandlung bei den Zementstein- und CSH-Gel-Proben ähnlich sein. Es wären ohne die Beteiligung der anderen Komponenten im hydratisierten Material die gleichen Tendenzen und ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Aber die H_2O -Sorptions-Untersuchungen zeigen deutliche Unterschiede auf. Insbesondere die deutlich höheren sorbierten Volumina der PTES- und iOTES-behandelten CSH-Gel-Proben sind ein Hinweis

darauf, dass auch die weiteren Komponenten im Zementstein eine Wechselwirkung mit den ATES eingehen.

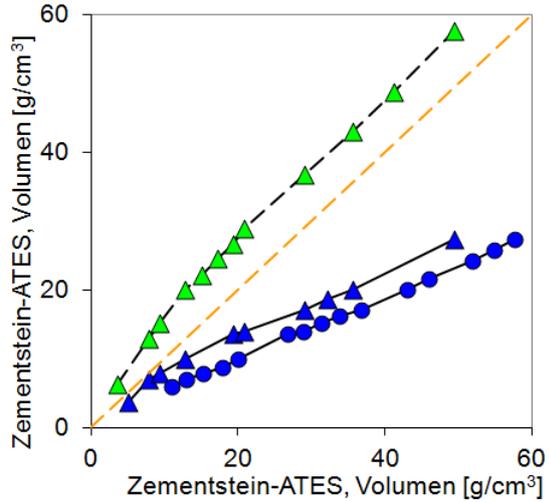
a) Unbehandelte gegen ATES-behandelte Zementstein-Proben

- ▲ Zementstein-UBH gegen Zementstein-PTES
- Zementstein-UBH gegen Zementstein-iBTES
- ◆ Zementstein-UBH gegen Zementstein-iOTES
- WH



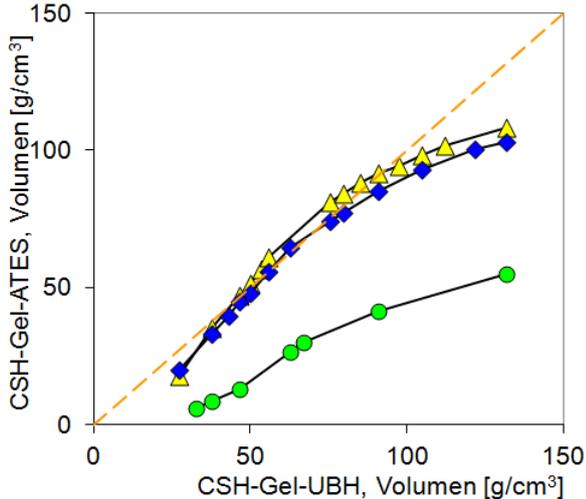
b) ATES-behandelte Zementstein-Proben gegeneinander

- ▲ Zementstein-PTES gegen -iBTES
- ▲ Zementstein-PTES gegen -iOTES
- Zementstein-iBTES gegen -iOTES
- WH



c) Unbehandelte gegen ATES-behandelte CSH-Gel-Proben

- ▲ CSH-Gel-UBH gegen CSH-Gel-PTES
- CSH-Gel-UBH gegen CSH-Gel-iBTES
- ◆ CSH-Gel-UBH gegen CSH-Gel-iOTES
- WH



d) ATES-behandelte CSH-Gel-Proben gegeneinander

- ▲ CSH-Gel-PTES gegen -iBTES
- ▲ CSH-Gel-PTES gegen -iOTES
- CSH-Gel-iBTES gegen -iOTES
- WH

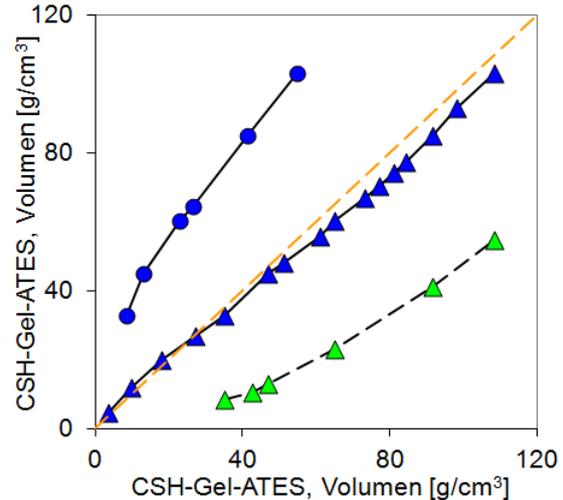


Abbildung 107: Sorbiertes H_2O -Volumen in cm^3/g bei jeweils gleichem p/p_0 -Wert (Adsorptionsast) für a) die Zementstein-Proben und c) die CSH-Gel-Proben, aufgetragen ist jeweils die behandelte gegen die unbehandelte Probe. Sorbiertes Volumen in cm^3/g bei jeweils gleichem p/p_0 -Wert (Adsorptionsast) für die b) Zementstein-Proben und d) CSH-Gel-Proben, aufgetragen sind die ATES-behandelten Proben gegeneinander

Prinzipiell sind die Daten aus H_2O -Sorptions-Untersuchungen schwieriger auszuwerten als die aus N_2 -Sorptions-Untersuchungen. Nach GIMBLETT ET AL ist die Interpretation meist wegen chemischer Reaktionen nicht eindeutig /265/.

Nach FELDMAN nimmt getrockneter Zementstein Wassermoleküle gleichzeitig durch Physisorption an der Porenoberfläche und in die Zwischenschichten auf /287/. Problematisch ist, dass die unterschiedlichen Mechanismen bei der Sorption von H_2O und N_2 noch nicht geklärt sind. MIKHAIL und ABO-EL-ENEIN schlagen vor, dass für die N_2 -Moleküle nicht das gesamte Porensystem des Zementsteins zugänglich ist. Als Ursachen werden Flaschenhalsporen, zu kleine Poren und nicht zugängliche Poren genannt /289/.

Zusätzlich benötigen Zementstein- und CSH-Gel-Proben sehr lange für eine Gleichgewichtseinstellung bei der H_2O -Sorption. Für die Einstellung des Gleichgewichtes eines Punktes der Isotherme werden bis zu 33 d und bis zu 10 Monate für die Bestimmung der gesamten Isotherme benötigt /287/. Die Zeit, die Proben für die Wasserdampfaufnahme zur Verfügung gestellt bekommen, beeinflusst nach ODLER /29/ die aus den Isothermen bestimmten SSA_{H_2O} . Aufgrund dieser Unsicherheiten ist die Auswertung und Interpretation der H_2O -Sorptionsdaten nur eingeschränkt möglich.

Beim Zementstein wird durch die ATES-Behandlung die Wasseraufnahme stärker reduziert als beim CSH-Gel. Die Zahl der hydrophilen Gruppen reduziert sich somit stärker als beim CSH-Gel /302//316/. Ob und welcher der vorgeschlagenen Aufnahmeprozesse von H_2O -Molekülen (Aufnahme in die Zwischenschichten, Flaschenhalsporen und zu kleine Poren) beeinträchtigt wird, kann nach dem derzeitigen Stand der Untersuchungen nicht geklärt werden. Denkbar sind eine Blockierung der H_2O -Aufnahme in die Zwischenschichten, die Verengung weiterer Poreneingänge zu Flaschenhalsporen oder die weitere Verkleinerung der zu engen Poren durch ATES-Reaktionsprodukte bei den Zementstein-Proben und bei der iBTES-behandelten CSH-Gel-Probe.

6.5.6.2 Zusammenfassung

Die aus den Wasserdampfsorptions-Messungen bestimmten spezifischen Oberflächen sind beim ATES-behandelten Zementstein deutlich kleiner als beim unbehandelten. Auch beim CSH-Gel ist zu sehen, dass die aus den Wasserdampfsorptionsisothermen bestimmte spezifische Oberfläche der unbehandelten Probe größer ist als die der behandelten Probe, aber nicht mehr so deutlich ausgeprägt. Die SSA_{H_2O} nehmen für die Zementstein-Proben durch die ATES-Behandlung stärker ab als bei den CSH-Gel-Proben. Beim Tobermorit hingegen ist nur noch die SSA_{H_2O} der mit HTES behandelten Probe kleiner als die der unbehandelten Probe.

Die Adsorptionsäste der ATES-behandelten Zementstein-Proben, der ATES-behandelten CSH-Gel-Proben, der iBTES- und iOTES-behandelten Tobermorit-Proben zeigen die Zunahme im hydrophoben Charakter der mineralischen Substrate /299/. Die PTES-behandelte Tobermorit-Probe zeigt in diesem Zusammenhang ein ungewöhnliches Verhalten, da sie deutlich mehr H_2O -Moleküle sorbiert als die anderen. Der PTES-behandelte Tobermorit sorbiert aber auch

mehr N_2 als die anderen ATES-behandelten Tobermorit-Proben und zeigt in der Auswertung einen ausgeprägten Aufbau eines Siloxan-Polymers. Der PTES-behandelte Tobermorit nimmt auch dort eine Sonderstellung ein. Das außergewöhnliche Verhalten des PTES-behandelten Tobermorits kann derzeit nur mit dem Aufbau des PTES-Polymers erklärt werden.

Die vergleichende Auftragung der sorbierten Volumina zeigt beim ATES-behandelten Zementstein eine gleichmäßige Reduktion der H_2O -Sorptions über den gesamten Porenweitebereich. Beim CSH-Gel führt die iBTES-Behandlung ebenfalls zu einer Reduktion der H_2O -Sorptions, aber etwas stärker bei großen Porenweiten. Die PTES- und iOTES-Behandlung verändert die Porenstruktur des CSH-Gels auf die gleiche Art und Weise. Eine PTES- und iOTES-Behandlung von CSH-Gel führt zu einer geringen Reduktion der H_2O -Aufnahme im kleinen und einer etwas höheren im größeren Porenweitebereich. Für die Tobermorit-Proben sind keine vergleichenden Auftragungen möglich, da die Messpunkte bei unterschiedlichen relativen Drücken liegen.

Eine Interpretation der H_2O -Sorptions-Isothermen hinsichtlich der Ablagerung der ATES-Reaktionsprodukte ist kaum möglich, da schon der H_2O -Sorptionsprozess der unbehandelten Proben nicht bekannt ist. Die Reduktion der Zahl der hydrophilen Gruppen verweist aber auf eine mehr oder weniger dichte Bedeckung der Oberflächen mit dem bei der ATES-Behandlung gebildeten Polymerfilm (vgl. /302//316/).

7 Modellentwicklung

Bei der Reaktion der ATES in Gegenwart mineralischer Oberflächen treten die in Abbildung 108 dargestellten Prozesse auf, die allerdings nicht nacheinander ablaufen, sondern parallel und sich dazu gegenseitig beeinflussen:

- Hydrolyse der ATES und die Entstehung der reaktiven, löslichen, (teil-)hydrolysierten Silanole,
- die zu Silanoligomeren weiter kondensieren,
- in Interaktion mit der mineralischen Oberfläche treten
- und die mineralische Oberfläche, repräsentiert durch das Modellmolekül,
- mit einem hydrophoben Film ausrüsten.

Daraus wird für die drei in dieser Arbeit eingesetzten mineralischen Komponenten, die mit ATES behandelt wurden, ein qualitatives Modell der Verteilung der Oligomere auf den Oberflächen entwickelt

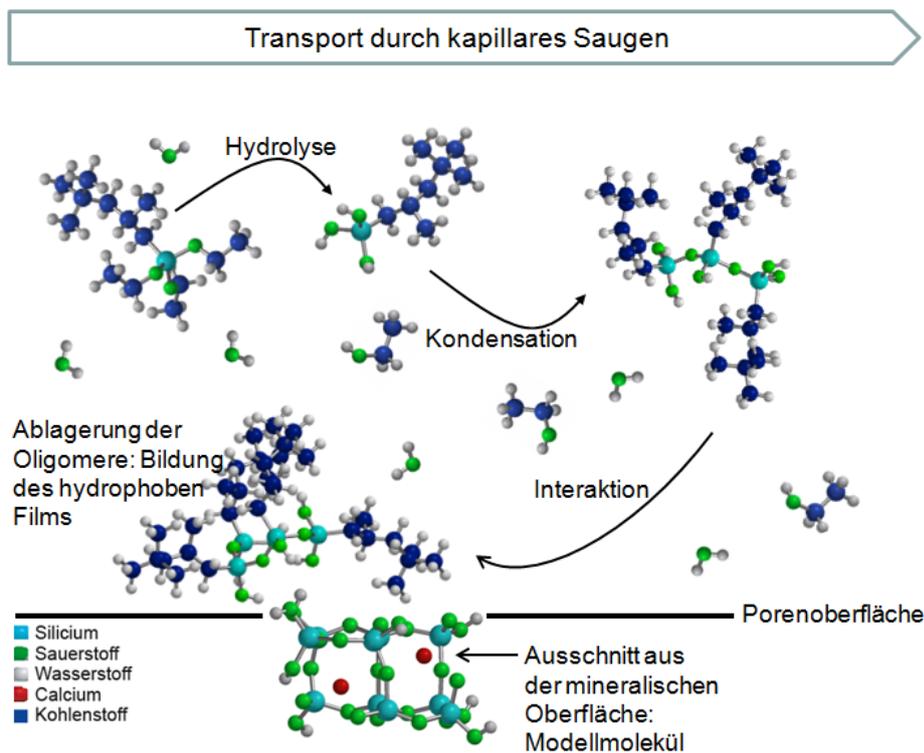


Abbildung 108: Untersuchte Prozesse beim Transport von ATES in einem mit wässriger, alkalischer Lösung gefüllten mineralischen Porensystem

7.1 Diskussion bestehender Modelle

Der Einsatz siliciumorganischer Verbindungen, insbesondere von ATES, zum Schutz von zementgebundenen Werkstoffen vor dem Eindringen von Wasser, ist eine Möglichkeit zur Vermeidung aufwändiger Instandhaltungsmaßnahmen. Um diese gezielt ausführen zu können, sind zumindest ausreichende Kenntnisse zum Reaktionsverhalten im Werkstoff notwendig, die sehr komplex sind. Zum einen ist das chemische Verhalten der CSH-Phasen bzw. des Zementsteins bislang kaum erforscht, zum anderen ist die Reaktion der Silane abhängig von vielen Einflussfaktoren. Darüberhinaus beeinflusst, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, die Anwesenheit eines an sich als nichtreaktiv bekanntes mineralisches Substrat wie Quarzsand die Polykondensation der Alkyltriethoxysilane.

Erste systematische Arbeiten zum Reaktionsverhalten der Silane in der Randzone zementgebundener Werkstoffe wurden von GERDES vor ca. 15 Jahren durchgeführt /125/. Ziel war es, ein wissenschaftlich fundiertes Anforderungsprofil für eine Hydrophobierung zu entwickeln, um die bis dorthin häufig auftretenden Fehlapplikationen in der Praxis zu vermeiden. Die Basis für ein Modell sollte v. a. die Kontaktdauer zwischen Werkstoff und Silan sein. Erstmals wurden in dieser Arbeit die wesentlichen Einflussfaktoren auf Eindringtiefen und Wirkstoffgehalt, die das sog. Wirkstoffprofil ergeben, untersucht. Als maßgebliche Faktoren wurden das Gefüge des behandelten Werkstoffes, die Kontaktdauer zwischen Werkstoff und Silan, die Struktur des Silans und das Lösungsmittel ausgemacht. Zusätzlich wurden analytische Methoden zur Bestimmung der Größen und Vorschläge für die Abschätzung der Wirksamkeit der Maßnahme erarbeitet. Darauf basierend wurde ein Modell zum Transport in den Werkstoff und der dabei stattfindenden Reaktionen des Silans entwickelt. Zunächst wird das Silan durch kapillares Saugen in den Werkstoff transportiert. Dabei findet die Hydrolyse statt, gefolgt von Kondensation und Filmbildung. Der Hydrolyse kommt im vorliegenden Modell eine besondere Rolle zu. Bei der Bestimmung der zeitabhängigen Aufnahmemenge werden Abweichungen vom erwarteten Wurzel-t-Zusammenhang festgestellt, und zwar abhängig vom Alkylrest des beobachteten Silans. Dies wird zurückgeführt auf die unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeiten der verschiedenen Silane. Als letztendlich verantwortlich für die Abweichung wird das bei der Hydrolyse freigesetzte Ethanol gemacht, das sich im auf der Kapillarwand sorbierten Wasserfilm löst. Dadurch soll sich die Grenzflächenspannung zwischen Wasserfilm und Silan herabsetzen und die Viskosität des Wasserfilms erhöhen und schließlich die Transportrate senken. Somit ändert sich die Transportgeschwindigkeit bei diesem Modell abhängig von der Ethanolfreisetzung, die aus der Hydrolyse resultiert. Die Untersuchungen von GERDES hatten gezeigt, dass der Transport der Silane maßgeblich durch das chemische Reaktionsverhalten der Silane bestimmt wird.

Darauf aufbauend hat OEHMICHEN deshalb weitere experimentelle Daten zur Weiterentwicklung des Modells erhoben /102/. Untersucht wurden u.a die Hydrolyse von ATES in unterschiedlichen Lösungen, die Veränderungen der Grenzflächenspannungen, die Sorption der ATES-Reaktionsprodukte an mineralischen Festphasen, sowie das Verhalten der ATES in sog.

Reaktorversuchen. Bei den Reaktorversuchen handelt es sich um modifizierte HPLC-Versuchs-Aufbauten, bei denen Säulen mit verschiedenen mineralischen Substraten als stationäre Phasen befüllt und die ATES als mobile Phase injiziert wurden. Der Unterschied zur herkömmlichen Chromatographie besteht darin, dass die Versuche nicht primär zur Auftrennung eines Gemisches genutzt werden, vielmehr sollen auf diese Weise die chemischen Wechselwirkungen zwischen dem mineralischen Substrat und dem Silan näher beleuchtet werden, indem die Ethanolfreisetzung während des Versuchs und Polysiloxanverteilung in der Säule nach Beendigung des Versuchs für verschiedene Festphasen und ATES bestimmt werden. Dadurch konnten Einflüsse auf den Reaktionsverlauf identifiziert und ein Modell zum reaktiven Transport entwickelt werden. Dabei konnte eine These des von GERDES entwickelten Modells, nämlich dass das während der Hydrolyse freigesetzte Ethanol den maßgeblichen Faktor bei der Änderung der Grenzflächenspannung bildet, widerlegt werden. Durch die experimentellen Untersuchungen konnte diese Rolle den bei der Hydrolyse intermediär entstehenden Zwischenprodukten der Silane zugeschrieben werden. Des Weiteren wurden den Silanolen tensidähnliche Eigenschaften zugeordnet, wodurch der Transport von Silan beeinflusst wird. Auch wird vermutet, dass dabei Mizellbildung der Silanolmoleküle stattfindet. Wesentlich für die Filmbildung auf der Oberfläche sind nach diesem Modell nicht die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydrolyse- und der Kondensation, sondern das Verhältnis beider Reaktionen und die daraus resultierenden Transportbedingungen für die ATES. So wird den kurzkettigen ATES eine schnelle Hydrolyse, gefolgt von einer langsamen Kondensation und Sorption zugeschrieben, dagegen den langkettigen ATES eine überaus langsame Hydrolyse, aber schnelle Kondensation und Sorption. Nach diesem Modell ist die Sorptionsneigung der langkettigen ATES so stark, dass auch unvollständig hydrolysierte Silane sorbieren. Nach dem Modell von OEHMICHEM spielt bei den bei der Hydrophobierung ablaufenden Prozessen nicht nur die Struktur der ATES eine entscheidende Rolle, sondern auch das Gefüge und die Struktur des mineralischen Substrates. Die Substrate greifen aktiv, v. a. in die Kondensationsreaktionen ein. Bedeutend für den Verlauf einer Hydrophobierung sind neben dem Typ der verwendeten ATES und der topochemischen Eigenschaften des mineralischen Substrats auch weitere Bedingungen, wie Zusammensetzung der Porenlösung, Temperatur und vieles mehr.

Die Betrachtung der bislang erarbeiteten Modelle zeigt deutlich, dass es sich bei Transport und Reaktion der Silane in Gegenwart mineralischer Werkstoffe um komplexe, noch nicht vollständig geklärte Prozesse handelt. Von großer Bedeutung sind dabei die auftretenden molekularen Wechselwirkungen zwischen den Silanspezies und den mineralischen Oberflächen, die experimentell kaum zugänglich sind.

GERDES hat relevante Kenngrößen für ein Wirkstoffprofil die maßgeblichen Einflussfaktoren und Methoden zur Charakterisierung erarbeitet. OEHMICHEM hat die ablaufende Reaktion im Labormaßstab nachgestellt, und dafür geeignete Versuchsaufbauten entwickelt. Dennoch bleiben die Prozesse auf der molekularen Ebene ungeklärt.

In der vorliegenden Arbeit soll aufbauend auf den Erkenntnissen dieser beiden Arbeiten, zum einen auf der makroskopischen Ebene, zum anderen der mikroskopischen Ebene, das Modell des reaktiven Silantransports und der Filmbildung weiterentwickelt werden. Insbesondere soll der Modellbereich auf die Nano-Ebene erweitert werden, ergänzt durch die Betrachtungen der molekularen Ebene.

7.2 Modell: Schematische Darstellung der Verteilung der ATES-Oligomere ...

Die aus den unterschiedlichen experimentellen Untersuchungen und computerchemischen Modellierungen gewonnenen Erkenntnisse zu den einzelnen Prozessen, die während einer Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe ablaufen, sollen im Folgenden zur Erstellung eines qualitativen Modells der Reaktion, der Verteilung der ATES-Oligomere auf den mineralischen Oberflächen, genutzt werden. Dazu werden Informationen über die Porenweiten der mineralischen Substrate benötigt. Durch die Messung der sorbierten Volumina von Stickstoff und Wasser werden Aussagen zum Verhalten gegenüber einem unpolaren, nicht-reaktiven Gas (N_2) und einem polaren, potentiell im Fall der zementären mineralischen Oberfläche reaktionsfähigen Gas (H_2O) gewonnen. Die Wassermoleküle sorbieren besser an mineralischen Oberflächen und naturgemäß weniger an den Silanoligomeren. Je dichter die Bedeckung desto geringer die durch H_2O -detektierte Oberfläche.

Die Gassorptions-Untersuchungen erlauben Aussagen über die Porenweiten im Nanobereich. Durch die Vergleiche der unbehandelten mit den behandelten mineralischen Substraten werden Aussagen über die Veränderung der Oberflächen durch die ATES-Behandlung in eben diesem Größenbereich möglich. Dabei handelt es sich um die Größe der spezifischen Oberflächen und den Vergleich der sorbierten Volumina bei gleichen Partialdrücken, sowie auch die Möglichkeiten der Anwendung der NLDFT-Methoden auf die Daten der N_2 -Sorptions-Messungen, mit denen Oberflächencharakteristika berücksichtigt werden können. Das Maß für die Übereinstimmung der gemessenen mit den modellierten Isothermen-Desorptionsästen ist der Parameter FE_{QNNLS} . Je besser die Daten zu den „ $N_2@Silica$ -Auswertungen“ passen, desto mehr von den mineralischen Eigenschaften der Oberflächen ist auch nach der ATES-Behandlung noch vorhanden. Passen die Daten besser zu den „ $N_2@Carbon$ -Auswertungen“, zeigen die Oberflächen durch die ATES-Behandlung weniger mineralische Charakteristika. Daraus resultieren die Annahmen zur Dichte der Bedeckung, also der Verteilung der Oligomere auf der mineralischen Oberfläche.

Die Veränderungen der Porenstruktur durch die ATES-Behandlung, die v. a. durch die Gassorptionsmessungen bestimmt wurden, werden mittels der Ergebnisse der weiteren durchgeführten Untersuchungen interpretiert. Für die strukturabhängigen Unterschiede der Hydrolysegeschwindigkeiten der ATES konnte auf molekularer Ebene Erklärungen gefunden werden. Die Geschwindigkeit der Bildung der bei der Hydrolyse entstehenden Silanole hat Einfluss auf die anschließende Kondensation.

Die MALDI-TOF/MS-Untersuchungen liefern Aussagen zur Größe, z. B. des Hauptproduktes, der bei der Kondensation entstehenden Oligomeren. Durch Modellierungen konnten die Reaktionswege nachvollzogen werden. Die Energien der Zustände bei der Modellierung werden nun herangezogen um die Stabilität von Oligomeren und die Reaktionsgeschwindigkeit einzuordnen. Zusätzlich werden die Energien der kovalent gebundenen und lose wechselwirkenden Oligomere mit dem Modellmolekül betrachtet. Daraus wird dann die Größe der Oligomere, die sich auf den mineralischen Oberflächen abscheiden, abgeschätzt. Hier zeigen sich Hinweise, dass beim PTES v. a. größere Oligomere wechselwirken, beim iOTES jedoch auch schon kleinere.

Durch die Kombination der Ergebnisse der Untersuchungen der hydrophobierten mineralischen Substrate mit den experimentellen Daten und theoretischen Betrachtungen des Reaktionsverlaufs sowohl der einzelnen Systeme als auch der Mischungen, werden Vorstellungen zur Struktur des Polymerfilms auf den mineralischen Oberflächen herausgearbeitet.

7.2.1 ... auf der Zementstein-Oberfläche

Die Werte der SSA_{N_2} verweisen auf eine Alkylrestgrößen abhängige Verteilung. Die PTES-behandelte Zementstein-Probe hat eine ca. vierfach größere, die iBTES-behandelte Probe eine ca. dreifach größere und die iOTES-behandelte Probe eine gleich große Oberfläche wie die unbehandelte Zementstein-Probe. Bei den Porenweiteverteilungen zeigt der PTES-behandelte Zementstein mehrere Peaks. Beim Vergleich der sorbierten Volumina bei jeweils gleichem Partialdruck unterscheidet sich die iOTES-behandelte Probe von den anderen beiden. Die beiden Proben, die mit den Silanen mit den kleineren Alkylresten behandelt wurden, sorbieren durchgängig mehr N_2 als die unbehandelte Zementstein-Probe. Die „ $N_2@Silica$ -Auswertung“ der unbehandelten und mit PTES-behandelten Probe, die „ $N_2@Carbon$ -Auswertung“ der iBTES- und iOTES-behandelten Probe führt jeweils zum kleineren Wert für FE_{QNNLS} . Bei den H_2O -Sorptions-Untersuchungen zeigt die unbehandelte Probe eine wesentlich größere SSA als die ATES-behandelten. Auch sorbieren alle mit ATES behandelten Zementstein-Proben weniger H_2O als die unbehandelte Probe. Bei den ATES-behandelten Proben zeigt wiederum die iOTES-behandelte Probe die kleinste SSA_{H_2O} , gefolgt von denen der PTES- und iBTES-behandelten Probe. Diese Ergebnisse und die folgenden Überlegungen ergeben das in Abbildung 109 dargestellte Modell der ATES-Oligomerverteilung auf der Zementstein-Oberfläche:

- Die PTES-Oligomere sind voluminös und voneinander entfernt auf der Oberfläche verteilt, so dass die Stickstoffmoleküle die Zwischenräume als Poren wahrnehmen können. Die Wassermoleküle hingegen zeigen starke Wechselwirkungen mit der mineralischen Oberfläche, was insbesondere bei der unbehandelten Zementstein-Probe zu einer viel größeren SSA_{H_2O} als SSA_{N_2} führt. Die Werte von FE_{QNNLS} unterscheiden sich nur leicht, so dass das Material Charakteristika sowohl von Silica- als auch Carbon-Oberflächen aufweist. Das heißt, dass sich zwar ein Polymerfilm

gebildet hat, aber immer noch mineralische Oberfläche unbedeckt vorliegt.

Es werden $T7(OH)_3$ -Oligomere auf der Oberfläche verteilt, die als Hauptprodukte in alkalischen Lösungen entstehen. Die Hydrolyse erfolgt beim PTES schnell, was zum einen von OEHMICHEM experimentell bestimmt, zum anderen durch Modellierungen erklärt werden konnte. Anschließend an die schnelle Hydrolyse folgt auch eine schnelle Kondensation. Diese verläuft bis zum $T7(OH)_3$ -Oligomer, wie experimentell durch MALDI-TOF/MS und durch Modellierungen der Energien nachgewiesen wurde. Insgesamt findet im Porenraum beim Transport eine schnelle Polykondensation statt, so dass sich vor der Wechselwirkung mit der Porenoberfläche das $T7(OH)_3$ -Oligomer bildet.

- Bei den iBTES-Oligomeren liegen die Oligomere weiter auseinander, so dass sich insgesamt weniger auf der Oberfläche befinden und die durch N_2 -Moleküle bestimmte SSA kleiner ist. Da größere Abstände zwischen den Oligomeren sind, finden mehr H_2O -Moleküle den Weg zur mineralischen Oberfläche, was die größere SSA_{H_2O} als beim PTES-behandelten Zementstein erklärt.

Als Oligomere werden Pentamere angenommen, für die bei den Modellierungen der Zustände bei der Kondensation ein lokales Minimum im Verlauf der Energie auftritt. Bei der Bestimmung der Energien für die lose wechselwirkenden und kovalent gebundenen Oligomere wäre zwar die kovalente Bindung eines Tetramers bevorzugt. Es wird aber angenommen, dass bei iBTES die Hydrolyse und Kondensation so schnell ablaufen, dass sich das Pentamer bildet, bevor es zu Interaktionen mit der mineralischen Oberfläche kommt.

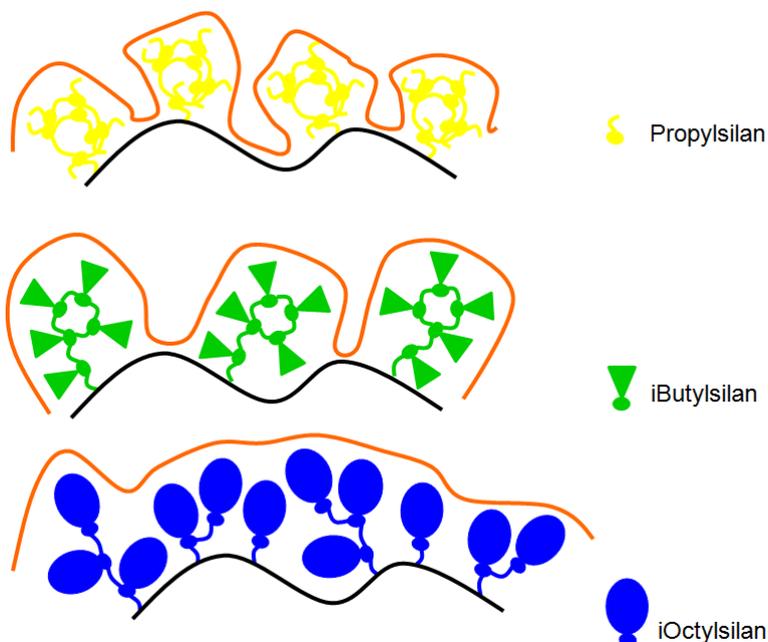


Abbildung 109: Schematische Darstellung der Größe und Verteilung von Silanoligomeren auf der Zementstein-Oberfläche

- Die iOTES-Oligomere bilden eine dichte, die ursprüngliche Oberfläche nachformende Schicht, so dass die N_2 -Moleküle eine gleich große SSA wie bei der unbehandelten Probe detektieren. Die Wassermoleküle sorbieren jedoch aufgrund des hydrophoben Charakters der iOTES-Schicht nur schwach, da keine hydrophilen Gruppen für die initiale Sorption vorhanden sind und detektieren eine wesentlich kleinere SSA_{H_2O} . Als Oligomere werden vor allem Di- und Trimere verteilt. Bei der Modellierung der Zustände bei der Kondensation ergibt sich ein lokales Minimum beim Trimer. Die Hydrolyse und die Kondensation verlaufen aber sehr langsam. Zusätzlich besteht nach OEHMICHEN /102/ eine starke Tendenz zur Sorption. So findet schnell eine Interaktion der iOTES-Oligomere, in einem frühen Stadium der Polykondensation mit der mineralischen Oberfläche statt.

Die Di- und Trimere enthalten noch keinen Ring oder Verzweigung, was eine dichte Belegung der Oberfläche mit flexiblen Oligomeren erlaubt und somit wieder zu den SSA-Befunden passt. Der Wert des FE_{QNNLS} deutet auf ein Verhalten der Oberflächen hin, die eher „Carbon“- denn „Silica“-Eigenschaften entspricht. Da es sich aber um Alkylreste und nicht „reines Carbon“ handelt, ist auch der Wert für dieses FE_{QNNLS} hoch.

7.2.2 ... auf der CSH-Gel-Oberfläche

Bei den CSH-Gel-Proben ist bei der vergleichenden Auftragung der sorbierten N_2 -Volumina bei jeweils gleichem Partialdruck der gleichartige Verlauf der Kurven auffällig. Die behandelten Proben sorbieren mit zunehmender Alkylrestgröße im Vergleich zur unbehandelten weniger Stickstoff. Die SSA_{N_2} der ATES-behandelten CSH-Gel-Proben nehmen ebenfalls mit zunehmender Alkylrestgröße ab. Das deutet auf eine abnehmende Belegung der Oberfläche durch die ATES-Oligomere hin. Im Verhalten gegenüber H_2O -Molekülen unterscheiden sich die ATES-behandelten CSH-Gel-Proben. Eine PTES- und iOTES-Behandlung führt zu gleichartigen Kurvenverläufen, eine iBTES-Behandlung zu einer Gerade. Die iBTES-behandelte Probe weist die kleinste, die unbehandelte die größte SSA_{H_2O} auf. Aus den vorgestellten Resultaten kann das in Abbildung 110 vorgestellte Modell zur Größe und Verteilung der Silanoligomere auf der mineralischen Oberfläche entwickelt werden.

- Die PTES-Oligomere bilden auf der CSH-Gel-Oberfläche ein Polymer mit großer Oberfläche und zusätzlichen eigenen, kleinen Poren. Aufgebaut wird das Polymer hier durch Heptamere, $T7(OH)_3$. Die für die Wassermoleküle sichtbare spezifische Oberfläche ist kleiner als die der unbehandelten Probe. Die vergleichende Auftragung zeigt für die PTES-behandelte Probe den gleichen Verlauf wie für die iOTES-behandelte, auch erkennbar bei der Auftragung dieser beiden CSH-Gel-Proben gegeneinander, wobei annähernd eine WH entsteht.

Die Werte der FE_{QNNLS} der „ $N_2@Silica$ “- und „ $N_2@Carbon$ -Auswertung“ sind beide klein, der Wert der „ $N_2@Silica$ -Auswertung“ ist jedoch kleiner, die Oberfläche zeigt

also noch mineralische Eigenschaften.

Die Bildung der $T7(OH)_3$ -Oligomere geschieht auch hier schnell beim Transport im Porenraum, so dass dann diese Oligomere mit der Oberfläche interagieren. Jedoch zeigen die N_2 -Sorptionsuntersuchungen eine sehr viel größere SSA als bei der unbehandelten CSH-Gel-Probe und die H_2O -Sorptionsuntersuchungen eine kleinere. Dies deutet auf größere Oligomere mit größerem Abstand als auf der Zementstein-Oberfläche hin. Denkbar ist eine Interaktion zwischen den PTES-Oligomeren.

- Die iBTES-behandelte CSH-Gel-Probe zeigt bei den N_2 - und H_2O -Sorptionsuntersuchungen eine etwas kleinere Oberfläche als die PTES-behandelte Probe. Dies deutet auf kleinere Oligomere mit geringerem Abstand hin. Die Werte für FE_{QNNLS} sind beide klein, der der „ $N_2@Silica$ -Auswertung“ ist jedoch etwas kleiner, so dass es auf eine Oberfläche mit mineralischen Eigenschaften hinweist.

Auch hier werden für die iBTES-behandelte Probe Pentamere auf der Oberfläche verteilt, da die Hydrolyse und Kondensation schnell ablaufen, bis zu einem Minimum des Wertes der Energie der Zustände bei der Kondensation. Dann erfolgt eine Interaktion mit der mineralischen Oberfläche.

- Bei der vergleichenden Auftragung der sorbierten N_2 -Volumina zeigen die CSH-Gel-Proben ein von der Alkylrestgröße abhängiges Verhalten. Dabei sorbieren die iOTES-behandelten Proben die geringsten N_2 -Volumina. Werden die entsprechenden H_2O -Volumina aufgetragen, verhalten sich die iOTES-behandelten-Proben ähnlich den PTES-behandelten.

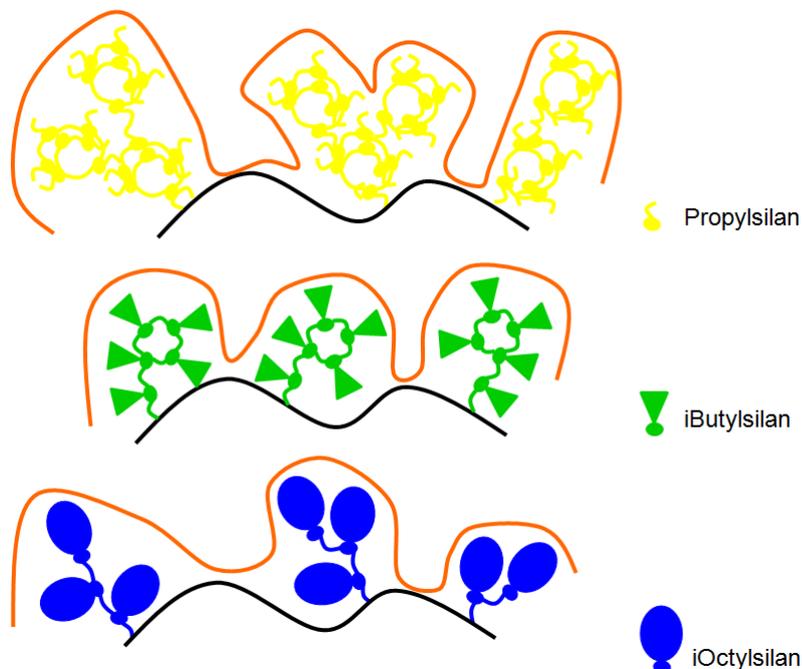


Abbildung 110: Schematische Darstellung der Größe und Verteilung von Silanoligomeren auf der CSH-Gel-Oberfläche

Auch ist die SSA_{H_2O} fast so groß wie die des unbehandelten CSH-Gels, was auf eine nicht deckende Schicht schließen lässt. Da die Oligomere nicht allzu groß sind, vergrößert sich die SSA_{N_2} nicht sehr. Hier werden v. a. Trimere, deren Zustand bei der Modellierung der Kondensation zum Heptamer als lokales Minimum auftritt, auf den Oberflächen angeordnet.

7.2.3 ... auf der Tobermorit-Oberfläche

Die vergleichende Auftragung der sorbierten N_2 -Volumina bei jeweils gleichem Partialdruck zeigt für den mit PTES behandelten Tobermorit eine deutliche Abweichung vom linearen Verlauf, weit entfernt von der WH. Auch der mit iBTES behandelte Tobermorit zeigt keinen linearen Verlauf bei den sorbierten Volumina, liegt jedoch näher bei der WH. HTES- und iOTES-Behandlung führen zu ähnlichen, fast linearen Verläufen nahe der WH. Da für die HTES-behandelte Tobermorit-Probe keine H_2O -Sorptionsdaten vorliegen, werden die Schlussfolgerungen v. a. aus der Ähnlichkeit bei der N_2 -Sorption mit der iOTES-behandelten Probe abgeleitet.

So dürften sich die auf der Tobermorit-Oberfläche ausgebildeten Silanschichten prinzipiell voneinander unterscheiden. Bei der PTES-Behandlung wird von der Ausbildung eines Polymers mit einer eigenen Porenstruktur ausgegangen. Die starke Krümmung bei der vergleichenden Auftragung der von der iBTES-behandelten Probe sorbierten Volumina gegen die der unbehandelten, weist ebenfalls auf eine deutliche Veränderung der mineralischen Porenstruktur durch das aus dem iBTES gebildeten Polysiloxan hin. Die Veränderung ist jedoch weniger ausgeprägt, da die Kurve in der Nähe der WH liegt. Durch die HTES- und iOTES-Behandlung wird eher die Oberfläche des Tobermorits nachgebildet, erkennbar am geraden Verlauf der vergleichenden Auftragung der sorbierten N_2 -Volumina. Für die H_2O -Untersuchungen konnten keine vergleichenden Auftragungen der sorbierten Volumina gemacht werden, da die Messpunkte nicht bei gleichen Partialdrücken liegen. Bei den Werten der FE_{QNNLS} liegt der der „ N_2 @Silica-Auswertung“ immer unter dem Wert der „ N_2 @Carbon-Auswertung“, was auf den Erhalt der mineralischen Charakteristika der Oberfläche hinweist. Zum einen liegt der Tobermorit pulverförmig vor, womit er sich prinzipiell von den untersuchten Zementstein- und CSH-Gel-Proben unterscheidet. Auch handelt es sich nicht um einen „basischen“ Werkstoff, so dass die alkalischen Eigenschaften der im Zementstein und CSH-Gel vorhandenen Porenlösung durch die Zugabe von $Ca(OH)_2$ -Lösung eingestellt werden müssen. Die Reaktion der ATES erfolgt also nicht während des Transports in den Poren eines mineralischen Werkstoffes, sondern an der Oberfläche eines Pulvers. Dass die Tobermorit-Oberfläche dennoch die Polykondensation beeinflusst, ist an den Kalorimetriedaten zu sehen. Auf der Tobermorit-Oberfläche dürften deutlich weniger deprotonierte Silanolgruppen vorhanden sein und damit die Anbindung der ATES-Oligomere weniger dicht. Mit diesen Befunden und folgenden Überlegungen lässt sich das in Abbildung 111 dargestellte Modell entwickeln:

- Ganz deutlich zu sehen ist der Aufbau eines eigenen Polymers bei der vergleichenden Auftragung der sorbierten Volumina bei jeweils gleichen Partialdrücken. Die

SSA_{N_2} der PTES behandelten Tobermorit-Probe ist außerdem sehr groß im Vergleich zur SSA_{N_2} der unbehandelten, die SSA_{H_2O} der PTES-behandelten und unbehandelten Probe unterscheiden sich nicht in diesem Ausmaß. Auch die „ $N_2@Silica$ “ und „ $N_2@Carbon$ -Auswertungen“ der N_2 -Messungen, ebenso die BJH-Auswertungen der H_2O -Messungen zeigen für die PTES-behandelte Probe eine abweichende Porenweiteverteilung.

Dies alles weist auf große Oligomere hin, die auf der Tobermorit-Oberfläche ein Polymer mit einer eigenen Porenstruktur bilden, aber gleichzeitig auch H_2O -Moleküle zur mineralischen Oberfläche durchlassen. Die Parameter FE_{QNNLS} verweisen auf ein Material mit sowohl Silica- als auch Carbon-Eigenschaften.

Da beim PTES Hydrolyse und Kondensation schnell erfolgen und beim Tobermorit weniger deprotonierte Silanolgruppen als mögliche Bindungsstellen vorliegen, wird auch hier angenommen, dass das die Polykondensation bis zum Heptamer abläuft. Für das Polymer werden als Bausteine $T7(OH)_3$ -Oligomere angenommen, die hier auch untereinander wechselwirken.

- Die vergleichenden Auftragung der sorbierten Volumina bei jeweils gleichen Partialdrücken für die iBTES-behandelte Probe verweist ebenfalls auf die Ausbildung eines eigenen Porensystem, jedoch mit kleineren und enger zusammen liegenden Oligomeren, da die SSA_{N_2} kleiner ist als die der PTES-behandelten Probe. Die SSA_{H_2O} ist kleiner als die des unbehandelten Tobermorits, was darauf hindeutet, dass die Wassermoleküle die mineralische Oberfläche nicht so gut erreichen können. Die Parameter FE_{QNNLS} verweisen auf ein Material mit sowohl Silica- als auch Carbon-Eigenschaften.

Als Baustein dieses Polymers wird auch hier das Pentamer vermutet. Darauf weisen die Energien aus der Modellierung der Zustände der Kondensation hin.

- Die vergleichende Auftragung für den HTES- und iOTES-behandelten Tobermorit zeigt bei der vergleichenden Auftragung gegen den unbehandelten Tobermorit einen ähnlichen Verlauf und Graphen nahe an der WH. Dies deutet auf eine gleichmäßige Bedeckung der Oberflächen hin.

Für den iOTES-behandelten Tobermorit deutet die durch H_2O -bestimmte SSA auf eine nicht deckende Schicht hin, da sie ähnlich groß wie die durch N_2 -bestimmte SSA ist. Außerdem sprechen die Werte der FE_{QNNLS} für Oberflächen mit mehr Silica-Charakter, trotz der großen Alkylreste, hin. Die Auswertungen der Porenweiteverteilungen zeigen keine Poren der Porenweite $< 100 \text{ \AA}$ bei der iOTES-behandelten Probe mehr an, bei den HTES-behandelten Proben sind noch Poren dieser Porenweite zu sehen. Auch ist die SSA_{N_2} des iOTES-behandelten Tobermorits kleiner als die des unbehandelten Tobermorits, was für ein Verschließen der Pulverporen durch die iOTES-Oligomere spricht.

Als HTES- und iOTES-Oligomere werden auch hier unverzweigte, kettenförmige,

kleine Oligomere auf den Oberflächen verteilt, die bei der langsamen Polykondensation entstehen. Die kleinen Oligomere verändern die Größe der mineralischen Oberfläche nur wenig.

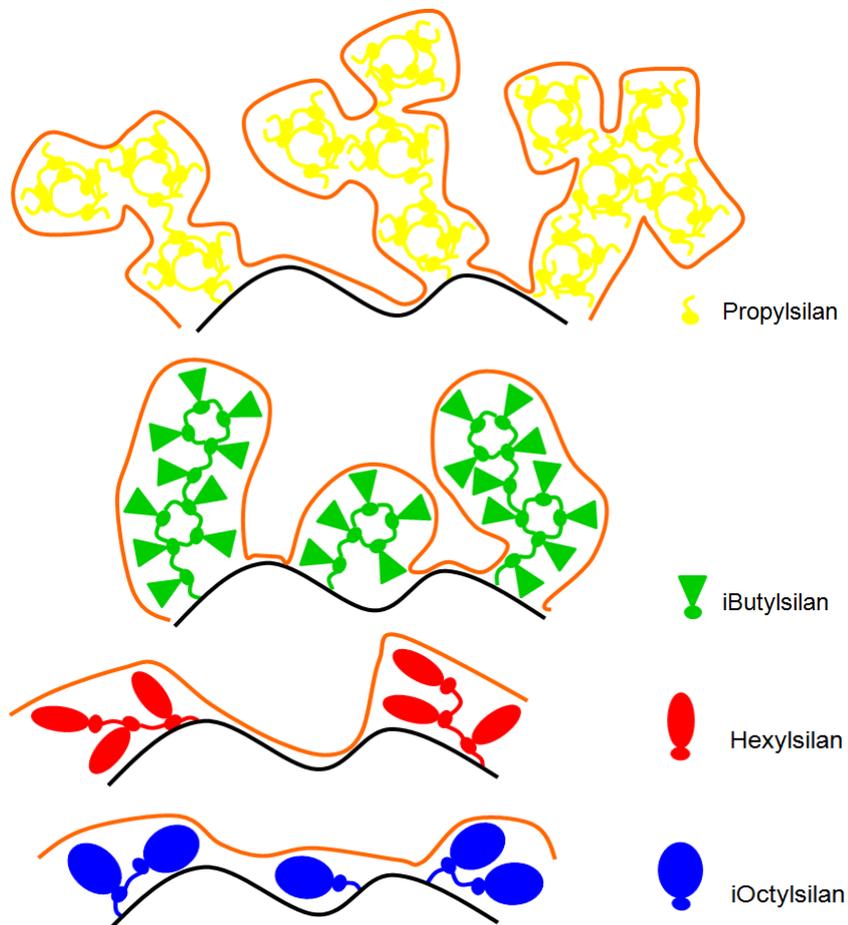


Abbildung 111: Schematische Darstellung der Größe und Verteilung von Silanoligomeren auf der Tobermorit-Oberfläche

8 Abschließende Bemerkungen und Ausblick

Die ATES zeigen gegenüber den mineralischen Oberflächen unterschiedliches Verhalten. Auch die Reaktionsprodukte und deren Verteilung auf der Oberfläche sehen für die verschiedenen ATES unterschiedlich aus. Mit Unterstützung durch die Ergebnisse der computerchemischen Modellierungen können aus den experimentellen Daten Modelle entwickelt werden, so dass aus der Kombination der Methoden neue Erkenntnisse gewonnen werden können.

Die Unterschiede bei den vergleichenden Auftragungen sowohl der sorbierten N_2 - als auch der H_2O -Volumina der behandelten CSH-Gel- und Zementstein-Proben ergeben Hinweise darauf, dass die Hydratationsprodukte aller Klinkerphasen, nicht nur des C_3S entscheidend beteiligt sind. Bei den Zementstein-Proben ergibt sich für beide Auftragungen ein Alkylrestgrößen-abhängiger Verlauf, nicht jedoch bei den behandelten CSH-Gel-Proben in der vergleichenden Auftragung der sorbierten H_2O -Volumina. Für die Anbindung und Ausbildung der deckenden Schicht der *i*Octylsilanoligomere spielen sie demnach eine entscheidende Rolle. Die Beobachtung von OEHMICHEM, dass von Silanen mit kleinen Alkylresten mehr für eine Hydrophobierung aufgetragen werden muss und von denen mit großen Alkylresten mehr an die Oberfläche anbinden, passt zu den Vorstellung der Anbindung von großen Oligomeren bei kleinen Alkylresten und kleinen Oligomeren von denen mit großen Alkylresten.

Aus anderen Untersuchungen gibt es Hinweise, dass auf Silica-Oberflächen ein höherer organischer Anteil im Film zu dichteren Filmen mit weniger Defekten und weniger Rauigkeit führt, problematisch ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit /319/. Für die Überprüfung der Wirksamkeit einer Hydrophobierung, die mit der Dichte des organischen Films auf einer Oberfläche zusammenhängen dürfte, könnte sich die vergleichende Auftragung der sorbierten H_2O -Volumina aus Gassorptionsmessungen erweisen. Damit können Aussagen zur Wirksamkeit der hydrophobierenden Behandlung und zur Veränderung der Porenstruktur durch die Behandlung getroffen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung bestünde in Kontaktwinkelmessungen.

Durch die Hinweise auf die unterschiedlichen Verhaltensweisen, ist es notwendig vor einer Hydrophobierung, das Verhalten des Silans in Gegenwart der jeweiligen mineralischen Oberfläche zu kennen. Ein möglicher Weg ist die computerchemische Untersuchung weiterer Reaktionen in Gegenwart des Modellmoleküls und der Abgleich mit experimentell gewonnenen Daten. Dies ist umso wichtiger, da insgesamt nur wenig bekannt ist über die chemischen Eigenschaften und den dadurch verursachten Wechselwirkungen von mineralischen, insbesondere zementgebundenen Werkstoffen. Für viele Bereiche des Bauwesens sind diese Erkenntnisse wichtig.

Im nächsten Schritt müssen die molekularen Interaktionen weiter untersucht werden, wie beispielsweise die Art der Bindung des Polymers an das mineralische Substrat. So ist immer noch nicht bekannt, ob die Silanoligomere über physikalische Wechselwirkungen oder kova-

lente Bindungen angebonden sind. Vorstellbar wäre auch ein Prozess, bei dem zunächst ein Oligomer physisorbiert wird und sich erst nach einer gewissen Zeit eine kovalente Bindung ausbildet. Zu klären sind ebenso noch die Interaktionen zwischen benachbarten Silanoligomeren oder auch die Anbindung eines weiteren Oligomers in der Nachbarschaft eines schon gebundenen Oligomers.

In dieser Arbeit wurde der Ansatz zur Erklärung der Hydrophobierung von der Makro- über die Mikroebene um eine Betrachtung der Nanoebene ergänzt. So konnte die Modellvorstellung zur Größe und Verteilung der Silan-Oligomere auf mineralischen Oberflächen durch die Kombination von experimentellen Untersuchungen und theoretischen Berechnungen weiterentwickelt werden. Das nächste Ziel sollte es nun sein, die Filmbildung als solches und die Molekülstruktur-abhängigen Einflüsse der Alkyltriethoxysilane auf die Eigenschaften des Films auf unterschiedlichen Substraten zu ermitteln.

9 Literatur

- /1/ <http://www.itas.fzk.de/tatup/093/acua09a.htm>
- /2/ Scrivener, K. L., Kirkpatrick, R. J.: Innovation in use and research on cementitious material; *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 128-136
- /3/ Lamprecht, H.-O.: *Opus Caementitium - Bautechnik der Römer*, Beton-Verlag, 3. überarb. Auflage (1987) 9-40
- /4/ <http://www.zisternenprojekt.uni-tuebingen.de/>
- /5/ Schwotzer, M.: Zur Wechselwirkung zementgebundener Werkstoffe mit Wässern unterschiedlicher Zusammensetzung am Beispiel von Trinkwasserbehälterbeschichtungen; Dissertation (2008) Universität Karlsruhe
- /6/ Gerdes, A.: *Chemie im Bauingenieurwesen; Vorlesung*
- /7/ Taylor, H.F.W.: *Cement Chemistry* (1997) Thomas Telford, 2nd. Ed., Basel
- /8/ DIN- EN 197-1:2004-8; Zement: Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2000 + A1:2004 (2004) Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag GmbH, Berlin
- /9/ http://www.dbz.de/artikel/dbz_Gruener_Zement_Neue_Technologien_in_der_Zementherstellung_801298.html
- /10/ Hewlett, P. C. (Ed.): *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (2001) Butterworth Heineemann, 4th. Ed., Oxford
- /11/ Tennis, P. D., Bhatt, J. I.: Portland Cement Characteristics - 2004; *Concrete Technology Today*, CT053-December 2005 (2005) Vol. 26, 3, 1-8
- /12/ Taylor, H. F., Heller, L (in part 2-4): Hydrated calcium silicates: part 1. Compound formation at ordinary temperatures; *J. Chem. Soc.* (1950) 3682-3690; part 2. Hydrothermal reactions: lime: silica-ratio 1:1; *J. Chem. Soc.* (1951) 2397-2401; part 3. Hydrothermal reactions of mixture of lime: silica molar 3:2; *J. Chem. Soc.* (1952) 1018-1019; part 4. Hydrothermal reactions: lime: silica-ratios 2:1 and 3:1; *J. Chem. Soc.* (1951) 2535-2541; part 5. The water content of calcium silicate hydrate (I); *J. Chem. Soc.* (1953) 163-171
- /13/ Nonat, A.: The structure and stoichiometry of CSH; *Cem and Concr. Res.* 34 (2004) 1521-1528
- /14/ Cong, X., Kirkpatrick, R. J.: ²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate; *Advn. Cem. Bas. Mat.* (1996) 3: 144-156
- /15/ Skibstedt, J., Hall, C.: Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale; *Cem. and Concr. Res.* 38 (2008) 205-225
- /16/ Richardson, I. G.: The nature of C-S-H in hardened cements; *Cem. and Concr. Res.* 29 (1999) 1131-1147
- /17/ Richardson, I. G.: Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin or silica fume; *Cem. and Concr. Res.* 34 (2004) 1733-1777
- /18/ Megaw, H. D., Kelsey, C. H.: Crystal Structure of Tobermorite; *Nature* 177 (1956) 390-391
- /19/ Richardson, I. G.: The calcium silicate hydrates; *Cem. and Concr. Res.* 38 (2008) 137-158
- /20/ Garbev, K.: Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen); Dissertation (2003) Ruprechts-Karls-Universität-Heidelberg S. 43-54
- /21/ Bonaccorsi, E., Merlino, S.: The Crystal Structure of Tobermorite 1,4 nm (Plombierite), a C-S-H-Phase; *J. Am. Ceram. Soc.* 88 No. 3 (2005) 505-512

- /22/ Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T.: The real structure of tobermorite 1,1 nm: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications; *Eur. J. Mineral.* 13 (2001) 577-590
- /23/ Hamid, S. A.: The crystal structure of the 1,1 nm natural tobermorite $\text{Ca}_{2,25}[\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *Z. Kristallogr.* 154 189-198
- /24/ Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H. F.: The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; *Cem. and Concr. Res.* 34 Iss. 9 (2004) 1481-1488
- /25/ Manzano, H., Dolado, J. S., Ayuela, A.: Silicate and Aluminosilicate Chain Formation in the Nanoscale of Cement; Workshop: Challenges and Promises of multi-scale schemes for cementitious materials; CD (2009) Labein Tecnalia, Derio
- /26/ Stark, J., Wicht, B.: Dauerhaftigkeit von Beton - Der Baustoff als Werkstoff (2001) Birkhäuser-Verlag, Schweiz, S. 214
- /27/ Thomas, J., Jennings, H., Allen, A.: The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques; *Concr. Sc. and Eng.* 1(1999) 45-64
- /28/ Rouquerol, J. et al: Recommendations for the Characterization of Porous Solids; *Pure & Appl. Chem.* 66 No. 8 (1994) 1739-1758
- /29/ Odler, I.: The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials; *Cem. and Concr. Res.* 33 (2003) 2049-2056
- /30/ Garci Juenger, M. G., Jennings, H. M.: The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste; *Cem. and Concr. Res.* 31 (2001) 883-892
- /31/ Powers, T. C.: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste; *J. Am. Ceram. Soc.* 41 Iss. 1 (1958) 1-6
- /32/ Brunauer, S.: Tobermorite Gel: The Heart of Concrete; *Am. Scientist* 50 (1962) 211-229
- /33/ Feldman, R. F., Sereda, P.: A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical implications; *Eng. J. Can.* 53 (1970) 53-59
- /34/ Wittmann, F. H.: Cement Production and Use; (1979) 79-80 Engineering Foundation, New York 143-161
- /35/ Tennis, P. D., Jennings, H. M.: A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes; *Cem. and Concr. Res.* 30 (2000) 855-863
- /36/ Jennings, H. M.: A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste; *Cem. and Concr. Res.* 30 (2000) 101-116
- /37/ Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F., Jennings, H. M.: Solubility and structure of calcium silicate hydrate; *Cem. and Concr. Res.* 34 (2004) 1499-1519
- /38/ Thomas, J. J., Jennings, H. M.: A colloidal interpretation of chemical aging of the CSH-gel and its effects on the properties of cement paste; *Cem. and Concr. Res.* 36 (2006) 30-38
- /39/ Allen, A. J., Thomas, J. J., Jennings, H. M.: Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement; *nature materials* 6 (2007) 311-316
- /40/ Jennings, H. J., Thomas, J. J., Gevrenov, J. S., Constantinides, G., Ulm, F. J.: A multi technique investigation of the nanoporosity of cement paste; *Cem. and Concr. Res.* 37 (2007) 329-336
- /41/ Jennings, H. M.: Refinements to colloid model of CSH in cement: CM II; *Cem. and Concr. Res.* 38 (2008) 275-289
- /42/ Constantinides, G., Ulm, F. J.: The nanogranular nature of CSH; *J. of the Mechanics and Physics of Solids* 55 (2007) 64-90
- /43/ http://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/KompendiumZementBeton/1-4_Hydratation.pdf

- /44/ DIN EN 196-3: Prüfverfahren für Zement - Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit; Deutsche Fassung EN 196-3:2005; (2005) Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag GmbH, Berlin
- /45/ Odler, I., Dörr, H.: Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period; *Cem. and Concr. Res.* 9 Iss. 3 (1979) 277-284
- /46/ Brown, P. W., Franz, E., Frohnsdorff, G., Taylor, H. F.: Analyses of the aqueous phase during early C_3S hydration; *Cem. and Concr. Res.* 14 Iss. 2 (1984) 257-262
- /47/ Klyusov, A. A.: $3CaO \cdot SiO_2$ under decreased temperatures; *Cem. and Concr. Res.* 24 Iss. 1 (1994) 127-132
- /48/ Pritts, I. M., Daugherty, K. E.: The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β - C_2S ; *Cem. and Concr. Res.* 6 Iss. 6 (1976) 783-795
- /49/ Mohan, K., Taylor, H. F.: Analytical Electron Microscopy of Cement Pastes: IV, β -Dicalcium Silicate Pastes; *J. Am. Ceram. Soc.* 64 Iss. 12 (1981) 717-719
- /50/ Trettin, R., Oliew, G., Stadelmann, C., Wieker, W.: Very early hydration of dicalcium silicate-polymorphs; *Cem. and Concr. Res.*; 21 Iss. 5 (1991) 757-764
- /51/ Cong, X., Kirkpatrick, R. J.: ^{17}O - and ^{29}Si MAS NMR study of β - C_2S -hydration and the structure of calcium-silicate hydrates; *Cem. and Concr. Res.* 23 Iss. 5 (1993) 1065-1077
- /52/ Liang, T., Nanru, Y.: Hydration products of calcium aluminoferrite in the presence of gypsum; *Cem. and Concr. Res.* 24 Iss. 1 (1994) 150-158
- /53/ Steinert, S.: Qualitative Untersuchungen zur frühen Hydratation von technischem Portlandzement und synthetisch hergestellten Modellzementen; Dissertation (2008) Universität Erlangen-Nürnberg
- /54/ Stark, J., Möser, B., Eckart, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation; *ZKG international* 1 (Teil 1) und 2 (Teil 2), Bauverlag (2001)
- /55/ Dolado, J. S., van Breugel, K.: Recent advances in modelling for cementitious materials; *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 711-726
- /56/ Thomas, J. J. et al: Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development; *Cem. Concr. Res.* (2011); doi:10.1016/j.cemconres.2010.10.004
- /57/ Sadouki, H.: Simulation et analyse numérique du comportement mécanique de structures composites; Dissertation No. 676 (1987) Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
- /58/ Roelfstra, P. E.: A numerical approach to investigate the properties of concrete: numerical concrete; Thèse EPFL, no 788 (1989) Lausanne
- /59/ Bullard, J., Ferraris, C., Garboczi, E., Martis, N., Stutzman, P.: Virtual Cement; Reprint from *Innovations in Portland Cement Manufacturing*, Eds.: Bhatti, J., Miller, F., Kosmatka, S., Portland Cement Association, CD-ROM (2004) 1311-1331.
- /60/ Koenders, E. A.: Bridging Hystrostruc to nano-scale; Workshop: Challenges and promises of multi-scale modelling schemes for cementitious materials; CD (2009) Labein Tecnalia, Derio
- /61/ Bentz, D. P., Coveney, P. V., Garboczi, E. J., Kleyn, M. F., Stutzman, P. E.: Cellular automaton simulation of cement hydration and microstructure development; *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2 (783-808) 1994
- /62/ Bentz, D.: Three-dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development; *J. of Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 3-21
- /63/ Garboczi, E., Bentz, D.: Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete; *Advanced Cement Based Materials* 8 (1998) 77-88
- /64/ Bentz, D., Garboczi, E., Haecker, C., Jensen, O.: Effects of cement particle size distribution on performance propertiese of portland cement-based materials; *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 1663-1671

- /65/ Roberts, A., Garboczi, E.: Elastic moduli of model random three-dimensional closed-cellular solids; *Acta mater* 49 (2001) 189-197
- /66/ Roberts, A., Garboczi, E.: Elastic properties of model random three-dimensional open-cell solids; *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 50 (2002) 33-55
- /67/ <http://www.codice-project.eu/Codice/Home.nsf/Home?OpenForm>
- /68/ van Breugel, K.: Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials - Part I: Theory; *Cem. and Concr. Res.* 25 No. 2 (1995) 319-331
- /69/ Breugel, K.: Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials; *Cem. and Concr. Res.* 25 (1995) 522-530
- /70/ Lokhorst, S., Breugel, K.: Simulation of the effect of geometrical changes of the microstructure on the deformational behaviour of hardening concrete; *Cem. and Concr. Res.* 27 (1997) 1465-1479.
- /71/ Koenders, E., van Breugel, K.: Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste; *Cem. and Concr. Res.* 27 (1997) 1489-1499
- /72/ Breugel, K., Koenders, E.: Numerical simulation of hydration-driven moisture transport in bulk and interface paste in hardening concrete; *Cem. and Concr. Res.* 30 (2000) 1911-1914
- /73/ Princigallo, A., Lura, P., van Breugel, K., Levita, G.: Early development of properties in a cement paste: A numerical and experimental study; *Cem. and Concr. Res.* 33 (2003) 1013-1020
- /74/ Ye, G., van Breugel, K., Fraaji, A. L.: Experimental study and numerical simulation on the formation of microstructure in cementitious materials at early age; *Cem. and Concr. Res.* 33 (2003) 233-239
- /75/ Ye, G., van Breugel, K., Fraaji, A. L.: Three-dimensional microstructure analysis of numerically simulated cementitious materials; *Cem. and Concr. Res.* 33 (2003) 215-222
- /76/ <http://www.concrete.org/PUBS/JOURNALS/OLJDetails.asp?Home=SP&ID=51663278>
- /77/ <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/silicone/silicon.vlu/Page/vsc/de/ch/9/mac/stufen/polykondensation/silicone/siltech.vscml.html>
- /78/ Franco, R., Kandalam, A. K., Pandey, R.: Theoretical Study of Structural and Electronic Properties of Methyl Silsesquioxanes; *J. Phys. B* 106 (2002) 1709-1713
- /79/ Nedelec, J. M., Hench, L. L.: Effect of basis set and of electronic correlation on ab initio calculations on silica rings; *J. of Non-Cryst. Solids* 277 (2000) 106-113
- /80/ Corriu, R., Leclercq, D.: Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse; *Angew. Chemie* 108 (1996) 1524-1540
- /81/ http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/6/ac/katalyse/_vlu/hydrocyanierung.vlu/Page/vsc/de/ch/6/ac/katalyse/hydrocyanierung/hydrosilylierung.vscml.html
- /82/ Pape, P., Plueddemann, E. P.: Methods for improving the performance of silane coupling agents; *J. Adhesion Technol.* 5 No. 10 (1991) 831-842
- /83/ Kudo, T., Gordon, M. S.: Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 1. Hydrolysis and Initial Condensation; *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11432-11438
- /84/ Matejka, L., Dukh, O., Hlavata, D., Meissner, B., Brus, J.: Cyclization in Polymerization of Trialkoxysilanes; *Macromolecules* 34 (2001) 6904-6914
- /85/ Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-Gel-Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing* (1990) Academic Press, San Diego 97-233
- /86/ Arkles, B., Steinmetz, J. R., Zazyczny, J., Mehta, P.: Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution; *J. Adhesion Sci. Technol.* 6 (1992) 193-206

- /87/ McNeil, K. J., DiCaprio, J. A., Walsh, D. A., Pratt, R. F.: Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of a Silicate Triester, Tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane; *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1859-1868
- /88/ Osterholtz, F. D., Pohl, E. R.: Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review; *J. Adhesion Sci. Technol.* 6 No.1 (1992) 127-149
- /89/ Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F.: Hydrolysis of Ethyl Silicate; *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 5705-5712
- /90/ Corriu, R., Guerin, C., Henner, B. J., Wang, Q.: Role of Pentacoordinate Intermediates in the Hydrolysis Reaction of Organic Silicates; *Organometallics* 10 (1991) 3200-3205
- /91/ Corriu, R., Dabosi, G., Martineau, M.: Stereochemical Proof of the Existence of Nucleophilic Activation at a Silicon Atom in Nucleophilic Substitution of the Si-Cl-Bond with Retention of the Configuration; *Journal of Organometallic Chemistry* 154 (1978) 33-43
- /92/ Jiang, H., Zheng, Z., Xiong, J., Wang, X.: Studies on dialkoxysilane hydrolysis kinetics under alkaline conditions; *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 4178-4185
- /93/ Loy, D. A., Baugher, B. M., Baugher, C. R., Schneider, D. A., Rahimian, K.: Substituent Effects on the Sol-Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes; *Chem. Mater.* 12 (2000) 3624-3632
- /94/ Georgi, U.: Funktionalisierte Gelschichten aus Tetraethoxysilan und Alkyltriethoxysilanen; Dissertation (1998) Technische Universität Freiberg
- /95/ Artaki, A., Sinha, S., Irwin, A. D., Jonas, J.: ²⁹Si-NMR study of the initial stage of the sol-gel process and at high pressure; *J. of Non-Cryst. Solids* 72, Iss. 2-3 (1985) 391-402
- /96/ Swain, C. G., Esteve, R. M., Jones, R. H.: Organosilicon Chemistry: The Mechanisms of Hydrolysis of Triphenylsilyl Fluoride and Triphenylmethyl Fluoride in 50% Water - 50% Acetone Solution; *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 965-971
- /97/ Flory, P.: Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation; *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3083-3090
- /98/ Stockmayer, W. H.: Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers; *J. Chem. Phys.* 11 No. 2 (1943) 45-55
- /99/ Ng, L. V., Thompson, P., Sanchez, J., Macosko, C. W., McCormick, A. V.: Formation of Cagelike Intermediates from Nonrandom Cyclization during Acid-Catalyzed Sol-Gel Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate; *Macromolecules* 28 (1995) 6471-6476
- /100/ Kasehagen, L. J., Rankin, S. E., McCormick, A. V., Macosko, C. W.: Modeling of First Shell Substitution Effects and Preferred Cyclization in Sol-Gel Polymerization; *Macromolecules* 30 (1997) 3921-3929
- /101/ Rankin, S. E., Kasehagen, L. J., McCormick, A. V., Macosko, C. W.: Dynamic Monte Carlo Simulation of Gelation with Extensive Cyclization; *Macromolecules* 33 (2000) 7639-7648
- /102/ Oehmichen, D.: Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen; Dissertation (2008) Universität Karlsruhe
- /103/ Schaefer, D. W.: Polymers, Fractals and Ceramic Materials; *Science* 243 (1989) 1023-1027
- /104/ Hurd, D. T., Osthoff, R. C., Corrin, M. L.: The Mechanism of the Base-Catalyzed Rearrangement of Organopolysiloxanes; (1954) 249-252
- /105/ Kress, J. D., Leung, P. C., Tawa, G. J., Hay, P. J.: Calculation of a Reaction Path for KOH Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane; *J. Am. Soc.* 119 (1997) 1954-1960
- /106/ Baney, R. H., Itoh, M., Sakakibara, A., Suzuki, T.: Silsesquioxanes; *Chem. Rev.* 95 No 5 (1995) 1409-1430

- /107/ Hoebbel, D., Garzo, G., Engelhardt, G., Ebert, R., Lippmaa, E., Alla, M.: Über die Silicatanionenkonstitution in Tetraethylammoniumsilicaten und ihren wässrigen Lösungen; *Z. anorg. allg. Chem.* 465 (1980) 15-33
- /108/ Agasker, P. A., Day, V. W., Klemperer, W. G.: A New Route to Trimethylsilylated Spherosilicates: Synthesis and Structure of $[\text{Si}_{12}\text{O}_{18}](\text{OSiMe}_3)_{12}$, $\text{D}_{3h}\text{-}[\text{Si}_{14}\text{O}_{21}](\text{OSiMe}_3)_{14}$, und $\text{C}_{2v}\text{-}[\text{Si}_{14}\text{O}_{21}](\text{OSiMe}_3)_{21}$; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5554-5556
- /109/ Eisenberg, P., Erra-Basells, R., Ishikawa, Y., Lucas, J. C., Nonami, H., Williams, R. J.: Silsesquioxanes Derived from the Bulk Polycondensation of [3-(Methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with Concentrated Formic Acid: Evolution of Molar Mass Distributions and Fraction of Intramolecular Cycles; *Macromolecules* 35 (2002) 1160-1174
- /110/ Deng, J., Polidan, J. P., Hottle, J. R. Farmer-Creely, C. E., Viers, B. D., Esker, A. R.: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: A New Class of Amphiphiles at the Air/Water Interface; *J. Am. Chem. Soc. Comm.* 124 (2002) 15194-15195
- /111/ Rikowski, E., Marsmann, H. C.: Cage-Rearrangement of silsesquioxanes; *Polyhedron* 16 No. 19 (1997) 3357-3361
- /112/ Wallace, W. E., Guttmann, C. M., Antonucci, J. M.: Polymeric silsesquioxanes: degree-of-intramolecular-condensation measured by mass spectrometry; *Polymer* 41 (2000) 2219-2226
- /113/ Karas, M., Bachmann, D., Bahr, U., Hillenkamp, F.: Matrix-Assisted Ultraviolet Desorption of Non-Volatile Compounds; *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 78 (1987) 53-68
- /114/ Wallace, W. E., Guttmann, C. M., Antonucci, J. M.: Molecular Structure of Silsesquioxanes Determined by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry; *Am. Soc. Mass Spectrom.* 10 (1999) 224-230
- /115/ Hansen, R. W., van Santen, R. A., Abbenhuis, H. C.: The Dynamic Status Quo of Polyhedral Silsesquioxane Coordination Chemistry; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 675-683
- /116/ Parida, K. S. et al.: Adsorption of organic molecules on silica surface; *Advances in Colloid and Surface Science* 121 (2006) 77-110
- /117/ Paso, K. et al.: Hydrophobic monolayer preparation by Langmuir-Blodgett and chemical adsorption techniques; *Journal of Colloid and Interface Science* 325 (2008) 228-235
- /118/ Brzoska, J. B., Ben Azouz, I., Rondelez, F.: Silanization of Solid Substrates: A Step toward Reproducibility; *Langmuir* 10 (1994) 4367-4373
- /119/ Brzoska, J. B., Shahidzadeh, N., Rondelez, F.: Evidence of a transition temperature for the optimum deposition of grafted monolayer coatings; *Nature* 360 (1992) 719-721
- /120/ Bunker, B. C. et al.: The Impact of Solution Agglomeration on the Deposition of Self-Assembled Monolayers; *Langmuir* 16 (2000) 7742-7751
- /121/ Hering, E., Martin, R., Stohrer, M.: *Physik für Ingenieure* (2007) Springer-Verlag, 10. Auflage, S. 132 f
- /122/ <http://www.mathematik-sehen.uni-paderborn.de/millionen-dollar-probleme/die-navier-stokes-gleichungen.html>
- /123/ Schwarz B.: Die kapillare Wasseraufnahme von Baustoffen; *Gesundheitsingenieur* 93 (1972) 206-211
- /124/ Sosoro, M.: Transport of organic fluids through concrete; *Materials and Structures* 31 (1998) 162-169
- /125/ Gerdes, A. H.: Transport und chemische Reaktion siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone; *Building Materials Reports No15, Dissertation* (2002) Aedificatio Verlag, Freiburg
- /126/ Badmann, R., Stockhausen, N., Setzer, M. J.: The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films; *J. Coll. Interf. Sci.* 82 Iss. 2 (1981) 532-540

- /127/ Künzel, H. M., Kießl, K.: Drying of Brick Walls after Impregnation; Internationale Zeitschrift für Bauinstandsetzen; 2 (1996) 87-100
- /128/ Wittmann, F. H.: Hydrophobieren, Trocknen und Frostbeständigkeit des Betons; WTA-Schriftenreihe 10 (1996) 41-57
- /129/ Sneathlage, R.: Der Einfluss von Hydrophobierungsmitteln auf die Karbonatisierung von Sumpfkalkmörteln; Bautenschutz und Bausanierung 11 (1988) 212-213
- /130/ Heinrichs, J., Gerdes, A.: Numerische Berechnungen zum Einfluss der Hydrophobierung auf die Carbonatisierung von Beton; Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Multiphysics User's Conference (2005) Frankfurt
- /131/ Guse, U.: Calciumstearatmodifizierter Zementmörtel - Eigenschaften und Anwendung bei der Instandsetzung von Stahlbeton; Dissertation (1992) Leipzig
- /132/ Fuchs, P.: Hydrophobieren aus der Sicht des Unternehmers; WTA - Conferences Notes Heft 5 (2001) Aedificatio-Verlag, Freiburg, 43-48
- /133/ Meier, S.: Grundlagen und Möglichkeiten einer Hydrophobierung von Betonbauteilen; (2002) Zürich
- /134/ Gerdes, A., Wittmann, F. H.: Hydrophobieren von Beton - Welche Einflussfaktoren bestimmen die Wirksamkeit; WTA - Conferences Notes Heft 5 (2001) Aedificatio-Verlag, Freiburg, 1-16
- /135/ DIN EN ISO 15148:2002: Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen; Deutsche Fassung EN ISO 15148:2002 (2003) Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag GmbH, Berlin
- /136/ Reinhold, J.: Quantentheorie der Moleküle; 3. Auflage, Teubner (2006) Wiesbaden
- /137/ http://www.vs.c.de/vsengine/printvlu/vsc/de/ch/2/vlu/modeling/mm/mm_quan_ein.vlu.html
- /138/ Hofmann, M.: Computerchemie; Skript für das anorganisch-Chemische Fortgeschrittenen-Praktikum an der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (2003) (http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/hofmann/acf_theo/cc_skript.pdf)
- /139/ Cygan, R. T.: Molecular Models of Metal Sorption on Clay Minerals; Molecular modeling of clays and mineral surfaces; CMS workshop lectures, Volume 12, The Clay Mineral Society (2003) 143-194
- /140/ Jensen, F.: Introduction to computational chemistry, Wiley (1999) Chichester
- /141/ Berger, C.: Störungstheoretische Behandlung relativistischer Korrekturen zu Gleichgewichtsstrukturen im Rahmen der Coupled-Cluster-Theorie; Dissertation (2006) Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- /142/ Helms, V., Hutter, M.: Computational Chemistry, Skript zur Vorlesung, Center for Bioinformatics, Universität Saarland (<http://gepard.bioinformatik.uni-saarland.de/teaching/ss-2009/compchem/compchem-SS2009>)
- /143/ Elstner, M.: Theoretische Chemie (Computerchemie), Skript zur Vorlesung (2008) Technische Universität Braunschweig (<http://www.tu-braunschweig.de/pci/forschung/theorie/lehre/thc1-0809> und <http://www.pci.tu-bs.de/agelstner/lehre/thc3/VOR.pdf>)
- /144/ Stewart, J. J.: J. Comput. Chem. 10 (1989) 209-221
- /145/ Koch, W., Holthausen, M. C.: A Chemist's Guide to Density Functional Theory; Wiley-VCH, 2. Auflage (2001) Weinheim
- /146/ Kohn, W., Sham, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; Phys. Rev. 140 No 4A (1965) 1133-1138
- /147/ Kubicki, J.D., Bleam, J. F.: An introduction to molecular modeling; Molecular modeling of clays and mineral surfaces; CMS workshop lectures, Volume 12, The Clay Mineral Society (2003) 1-25

- /148/ Cygan, R.T., Kubicki, J. D. (Eds.): Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences; Reviews in Mineralogy & Geochemistry Volume 42 (2001) Geochemical Society, Mineralogical Society of America
- /149/ Rustad, J. R., Dixon, D. A.: Computational studies of mineral-water interfaces; Molecular modeling of clays and mineral surfaces; CMS workshop lectures, Volume 12, The Clay Mineral Society (2003) 26-101
- /150/ Kalinichev, A., Kirkpatrick, R.: Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate and calcium silicate phases; Chemical Materials 14 (2002) 3539-3549
- /151/ Wang, J., Kalinichev, A., Kirkpatrick, R.: Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics and energetics of water at mineral surfaces: A molecular dynamics modeling study; Geochimica et Cosmochimica Acta 70 (2006) 562-582
- /152/ Wang, J., Kalinichev, A., Kirkpatrick, R. J.: Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral-water interfaces: Application to cement materials; Cem. and Concr. Res. 37 (2007) 337-347
- /153/ Churakov, S. V.: Structure of the interlayer in normal 1,1 nm tobermorite from an ab initio study; Eur. J. Mineral. 21 (2009) 261-271
- /154/ Churakov, S. V.: Structural position of H₂O molecules and hydrogen bonding in anomalous 1,1 nm tobermorite; Am Min. 94 (2009) 156-165
- /155/ Churakov, S. V.: Hydrogen bond connectivity in jennite from ab initio simulations; Cem. and Concr. Res. 38 (2008) 1359-1364
- /156/ Kalinichev, A., G., Kirkpatrick, R. J.: Atomistic Simulation of the Nano-Scale, Structure and Dynamics of Aqueous Species in Cement Paste; Workshop: Challenges and promises of multi-scale modelling schemes for cementitious materials; CD (2009) Labein Tecnalia, Derio
- /157/ Manzano, H., Dolado, J. S., Ayuela, A.: On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles; J. Comp. Aid. Mater. Des. (2007) 45-51
- /158/ Dolado, J. S.: Ab-initio modelling as a tool for understanding C-S-H gel; Workshop: Challenges and promises of multi-scale modelling schemes for cementitious materials; CD (2009) Labein Tecnalia, Derio
- /159/ Pellenq, R. J., Lequeux, N., van Damme, H.: Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework; Cem. and Concr. Res. 38 (2008) 159-174
- /160/ Pellenq, R. M.: Decoding C-S-H-nanostructure by means of atomistic modeling; Workshop: Challenges and promises of multi-scale modelling schemes for cementitious materials; CD (2009) Labein Tecnalia, Derio
- /161/ Dolado, J. S., Griebel, M., Hamaekers, J.: A Molecular Dynamic Study of Cementitious Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels; J. Am. Ceram. Soc. 90 No. 12 (2007) 3928-3942
- /162/ Manzano, H., Dolado, J. S., Guerrero, A., Ayuela, A.: Mechanical Properties of crystalline calcium-silicate-hydrates: comparison with cementitious C-S-H-Gels; phys. stat. sol. (a) 204 Iss. 6 (2007) 1775-1780
- /163/ Manzano, H., Dolado, J. S., Ayuela, A.: Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes; Acta Materialia 57 (2009) 1666-1674
- /164/ Manzano, H., Dolado, J. S., Ayuela, A.: Aluminium Incorporation to Dreierketten Silicate Chains; J. Phys. Chem. B 113 (2009) 2832-2839
- /165/ Manzano, H., Dolado, J. S., Griebel, M., Hamaekers, J.: A molecular dynamics study of the aluminosilicate chains structure in Al-rich calcium-silicate hydrated (C-S-H) gels; phys. stat. sol. 205 No. 6 (2008) 1324-1329
- /166/ Manzano, H., Dolado, J. S., Ayuela, A.: Structural, Mechanical, and Reactivity Properties of Tricalcium Aluminate Using First-Principles Calculations; J. Am. Ceram. Soc. 92 No. 4 (2009) 897-902

- /167/ Nestle, N., Kutschera, M., Nicoleau, L., Leitl, M., Bräu, M.: Mineralische Bindemittelsysteme als Hochleistungsmaterialien - Brückenschlag mit Physik; Phys. Unserer Zeit 4 No 40 (2009) 203-209
- /168/ Jönsson, B., Wennerström, H., Nonat, A., Cabane, B.: Onset of Cohesion in Cement Paste; Langmuir 20 (2004) 6702-6709
- /169/ Plassard, C., Lesniewska, E., Pochard, I., Nonat, A.: Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement; Langmuir 21 (2005) 7263-7270
- /170/ Shahsavari, R., Buehler, M. J., Pellenq, R. J., Ulm, F. J.: First-Principles Study of Elastic Constants and Interlayer Interactions of Complex Hydrated Oxides: Case Study of Tobermorite and Jennite; J. Am. Ceram. Soc. 92 No. 10 (2009) 2323-2330
- /171/ <http://web.mit.edu/newsoffice/2009/cement-0909.html>
- /172/ Pellenq, R. J., Kushima, A., Shahsavari, R., van Vliet, K., Buehler, M. J., Yip, S., Ulm, F. J.: A realistic molecular model of cement hydrates; PNAS 106 No. 38 (2009) 16102-16207
- /173/ Dkhissi, A., Esteve, A., Jeloica, Esteve, D., Djafari Rouhani, M.: Grafting of chains organo-silane on silica surface: a quantum chemical investigation; Chem. Phys. Lett. 400 (2004) 353-356
- /174/ Dkhissi, A., Esteve, A., Jeloica, Djafari Rouhani, M., Landa, G.: Substrate size effects in the modeling of molecular grafting: Case of organo-silane on silica; Chemical Physics 323 (2006) 179-284
- /175/ Dkhissi, A., Esteve, A., Jeloica, Djafari Rouhani, M., Esteve, D.: Comparative study of the monolayers $A_3\text{-Si}(\text{CH}_2)_n\text{-O-CO-CH}_3$ ($A=\text{Cl, OH}$) adsorpted on silica surface; Computational Materials Science 33 (2005) 282-286
- /176/ Kudo, T., Gordon, M. S.: Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 3. The Effect of Substituents and Water; J. Phys. Chem. 106 (2002) 11347-11353
- /177/ Kudo, T., Gordon, M. S.: Theoretical Studies of the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 2. Cyclosiloxanes (D3 and D4); J. Phys. Chem. A 104 (2000) 4058-4063
- /178/ Davis, L. P., Burggraf, L.W., Gordon, M. S.: Novel Pentacoordinated Bridged Silicon Anions; J. of Quantum Chemistry 44 (1992) 691-698
- /179/ Kudo, T., Hashimoto, F., Gordon, M. S.: Ab initio Study of Cyclic Siloxanes $(\text{H}_2\text{SiO})_n$: $n = 3, 4, 5$; J. Comp. Chem. 17 No. 9 (1996) 1163-1170
- /180/ Field, R. J., Olson, E. W.: Surface-treatment chemistry in the manufacture of aerogels: computational modelling of cyclic and linear siloxanes; J. of Non-Cryst. Solids 285 (2001) 194-201
- /181/ Earley, C. W.: A Quantum Mechanical Investigation of Silsesquioxane Cages; j. Phys. Chem. 98 (1994) 8693-8698
- /182/ Xiang, K.-H., Pandey, R., Pernisz, U. C., Freeman, C.: Theoretical Study of Structural and Electronic Properties of H-Silsesquioxanes; J. Phys. B 102 (1998) 8704-8711
- /183/ Washburn, E.: The Dynamics of Capillary Flow; Phys. Rev. 23 No 3 (1921) 273-283
- /184/ http://www.fehs.de/_media/pdf/report/report6-b1999.pdf
- /185/ Korpa, A., Trettin, R.: The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods; Cem. and Concr. Res. 36 (2006) 634-649
- /186/ ISO 15901-3: Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption (2007)
- /187/ Sing, K. S. W.: Reporting physisorption data for gas/solid-systems with special reference to the determination of surface area and porosity; Pure & Appl. Chem. Vol. 57, No. 4, (1985) 603-619

- /188/ http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen_der_adsorption.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/adsorptionsgleichgewichte/klassifizierung_von_sorptionsisothermen.vscml.html
- /189/ Bojemüller, E.: Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralen, Dissertation, (2003) Kiel
- /190/ Aranovich, G., Donohue, M.: Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid-Equilibria, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behaviour; *J. of Coll. and Interf. Sc.* 200 (1998) 273-290
- /191/ Gregg, S. J., Sing, K. S. W.: Adsorption, Surface Area and Porosity; Academic Press (1987), Sec. Ed., London
- /192/ Brunauer, S., Emmett, P., and Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (2) (1938) 309-319
- /193/ Barrett, E. P., Joyner, L. G., Halenda, P. P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms; *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1959) 373-380
- /194/ Seaton, N. A., Walton, J. P., Quirke, N.: A New Analysis Method for the Determination of the Pore Size Distribution of Porous Carbons from Nitrogen Adsorption Measurements; *Carbon* 27 No. 6 (1989) 853-861
- /195/ Walton, J. P., Quirke, N.: Capillary Condensation: A Molecular Simulation Study; *Mlec. Simul. Iss.* 4-6 (1989) 361-391
- /196/ Evans, R., Marini Bettolo Marconi, U., Tarazona P.: Capillary Condensation and Adsorption in Cylindrical and Slit-like Pores; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 82 (1986) 1763-1787 (Farady Symposium 20)
- /197/ Tarazona, P., Marini Bettolo Marconi, U., Evans, R.: Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids - Non-local versus local density functionals; *Mol. Phys.* 60 No.3 (1987) 573-595
- /198/ Olivier, J. P.: Modeling Physical Adsorption on Porous and Nonporous Solids Using Density Functional Theory; *J. Por. Mat.* 2 (1995) 9-17
- /199/ Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Russo, R., Neimark, A. V.: Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms; *Langmuir* 16 No 5 (2000) 2311-2320
- /200/ Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V.: Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms; *Coll. and Surf. A - Physicochem. and Eng. Asp.* 187-188 (2001) 11-21
- /201/ International Standard ISO 15901-3: Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption - Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption (2007)
- /202/ Neimark, A. Ravikovitch, P.: Capillary condensation in MMS and pore structure characterisation; *Microporous and Mesoporous Mater.*, 44-45 (2001) 697-707
- /203/ Lawson, C. L., Hanson, R. J.: Solving Least Squares Problems; Series in Automatic Computation, Prentice-Hall (1974) London
- /204/ Neimark, A. V., Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A.: Bridging scales from molecular simulations to classical thermodynamics: density functional theory of capillary condensation in nanopores; *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 147-365
- /205/ Powder Tech Note 36, Comments on the proper selection of adsorption or desorption branches for mesopore size analysis, Quantachrome
- /206/ Pasch, H., Schrepp, W.: MALDI-TOF Mass Spectrometry of Synthetic Polymers, Springer-Verlag, Berlin (2003)
- /207/ Karas, M. et al.: Matrix-Assisted Ultraviolet Laser Desorption of non-volatile Compounds; *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 78 (1987) 53-68

- /208/ Wadsö, L., Smith, A. L., Shirazi, H., Mulligan, R. S., Hofelich, T.: The Isothermal Heat Conduction Calorimeter: A Versatile Instrument for Studying Processes in Physics, Chemistry, and Biology; *J. of Chem. Ed.* 78 No 8 (2001) 1080-1086
- /209/ Wöllner, K.: Charakterisierung von molekularen und biomolekularen Wechselwirkungen mittels Kalorimetrie und spektroskopischen Methoden, Dissertation (2008) Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- /210/ Instruction Manual: 3115/3238 TAM Air Isothermal Calorimeter, Thermometric
- /211/ Spartan: Spartan'06, Wavefunction Inc., Irvine, CA; Version 2006 für Windows: Except for molecular mechanics and semi-empirical models, the calculation methods used in Spartan have been documented in: Y. Shao, L.F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S.T. Brown, A.T.B. Gilbert, L.V. Slipchenko, S.V. Levchenko, D.P. O'Neill, R.A. DiStasio Jr., R.C. Lochan, T. Wang, G.J.O. Beran, N.A. Besley, J.M. Herbert, C.Y. Lin, T. Van Voorhis, S.H. Chien, A. Sodt, R.P. Steele, V.A. Rassolov, P.E. Maslen, P.P. Korambath, R.D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E.F.C. Byrd, H. Dachsel, R.J. Doerksen, A. Dreuw, B.D. Dunietz, A.D. Dutoi, T.R. Furlani, S.R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C-P. Hsu, G. Kedziora, R.Z. Khaliullin, P. Klunzinger, A.M. Lee, M.S. Lee, W.Z. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E.I. Proynov, P.A. Pieniazek, Y.M. Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C.D. Sherrill, A.C. Simmonett, J.E. Subotnik, H.L. Woodcock III, W. Zhang, A.T. Bell, A.K. Chakraborty, D.M. Chipman, F.J. Keil, A. Warshel, W.J. Hehre, H.F. Schaefer, J. Kong, A.I. Krylov, P.M.W. Gill and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 3172 (2006). A discussion and assessment of commonly-used calculation methods is found in: W.J. Hehre, *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*, 2nd edition, Wavefunction, Inc., Irvine, CA, 2006.
- /212/ ADF: Baerends, E. J.; Autschbach, J.; Bérces, A.; Berger, J. A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; de Boeij, P. L.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grüning, M.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Kadantsev, E. S.; van Kessel, G.; Klooster, R.; Kootstra, F.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Romaniello, P.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Snijders, J.; Solà, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; Van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L.; Ziegler, T.; ADF2002.03, SCM: Amsterdam, The Netherlands; Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* 1998, 99, 391; te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* 2001, 22, 931.
- /213/ Stephan, D.: Chrom, Nickel und Zink in Klinker und Zement - Einbau, Eigenschaftsänderung und Auslaugung, Dissertation (1999) Siegen
- /214/ Herb, H. Gerdes, A.: TOF/MS for silicon based water repellents, *Proceedings of Hydrophobe V - Water repellent treatment of building materials*, de Clercq, H., Charola, A. E. (Hrsg.), Aedificatio Publishers, 2008, Freiburg 197-204
- /215/ Herb, H., Brenner-Weiß, G.: MALDI-TOF/MS zur Charakterisierung von siliziumorganischen Hydrophobierungsmitteln, in: GDCh- Fachgruppe Bauchemie (Hrsg.), *Tagung Bauchemie*, Siegen (2007) 359-364
- /216/ Wallace, W. E., Guttman, C. M., Antonucci, J.M.: Polymeric silsesquioxanes: degree-of-intramolecular-condensation measured by mass spectrometry; *Polymer* 41 (2000) 2219-2226
- /217/ Jalbout, A. F., Nazari, F., Turker, L.: Gaussian-based computations in molecular science; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 671 Iss 1-3 (2004) 1-21

- /218/ Chasse, G. A. et al: An ab initio computational study on selected lycopene isomers; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 571 (2001) 27-37
- /219/ Hu, H.-R., Tian, A., Wong, N.-B., Li, W.-K.: Theoretical Study on the Low-Energy and High-Energy Conformers of the Three Isomers of 1,4-Difluorobutadiene; *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 10372-10378
- /220/ Crouch, A. M., Polhuis, M.: A semi-empirical molecular orbital study of complex stabilities of hexadentate polyaminocarboxylate ligands and transition metal ion complexes; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 530 (2000) 171-176
- /221/ Boyle, A.: A comparative semi-empirical study of the effect of ring ortho-substitution on the conformation of diphenylamine; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 469 Iss 1-3 (1999) 15-23
- /222/ PTB-Mitteilungen: Themenschwerpunkt - Das Internationale Einheitensystem (SI); Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft, Amts- und Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt; Braunschweig und Berlin; Sonderdruck, 117. Jahrgang, Heft 2 (2007)
- /223/ Mohr, P. J., Taylor, B. N., Newell, D. B.: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006; *Rev. Mod. Phys.* 80 No. 2 (2008) 633-730
- /224/ Hench, L. L., West, J. K.: The Sol-Gel-Process; *Chem. Rev.* 90 (1990) 33-72
- /225/ Johnson, M., Basak, S., Maggiora, G.: A Characterization of Molecular Similarity Methods for Property Prediction; *Math. Comput. Modelling* 11 (1988) 630-634
- /226/ Sewell, J. C., Halsey, M. J.: Molecular similarity analysis: an alternative approach to studying molecular mechanisms of anaesthesia; *Toxicol. Lett.* 100-101 (1998) 359-364
- /227/ Hehre, W. J.: *A Guide to Molecular Mechanics and Quantum Chemical Calculations*; Wavefunction, Inc. (2003) Irvine
- /228/ Ivanovskii, A. L.: Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d-5d metals from first principles: Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials; *Prog. Mat. Sc.* 57 No. 1 (2012) 184-228
- /229/ Churakov, S. V.: Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite: A first principle study; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2009) 1130-1144
- /230/ Churakov, S. V.: Structure of the hydrogen bonds and silica defects in the tetrahedral double chain of xonotlite; *Cem. and Concr. Res.* 38 (2008) 300-311
- /231/ Kudo, T., Hashimoto, F., Gordon, M. S.: Ab initio Study of Cyclic Siloxanes (H₂SiO)_n : n = 3, 4, 5; *J. Comp. Chem.* 17 No. 9 (1996) 1163-1170
- /232/ Elhaes, H., Abd-El-Aal, M., Refaat, A., Ibrahim, M.: Metal Interaction with Organic Acids: Semiempirical Molecular Modeling Approach; *Austr. J. of Basic and Appl. Sc.* 5 No 6 (2011) 44-50
- /233/ Kindler, J., Geidel, E., Förster, H.: Application of density functional hybrid methods to cluster models of zeolites; *Sol. State Ion.* 101-103 (1997) 825-832
- /234/ Stave, M. S., Nicholas, J. B.: Density Functional Study of Cluster Models of Zeolites. 1. Structure and Acidity of Hydroxyl Groups in Disiloxane Analogs; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 9630-9641
- /235/ Ribeiro-Claro, P. J., Amado, A. M.: Effective core potential ab initio calculations on main group heptoxides and large silicate systems; *J. of Mol. Struct. (Theochem)* 528 (2000) 19-28
- /236/ Grigoras, S., Lane, T. H.: Ab Initio Calculations on the Effect of Polarization Functions on Disiloxane; *J. Comp. Chem.* 8 No. 1 (1987) 84-93
- /237/ http://www.chem.ucsb.edu/~kalju/chem226/public/semiemp_intro.html
- /238/ Field, R. J., Olson, E. W.: Surface-treatment chemistry in the manufacture of aerogels: computational modelling of cyclic and linear siloxanes; *J. of Non-Cryst. Solids* 285 (2001) 194-201

- /239/ <http://www.chem.ucsb.edu/~kalju/chem226/public/task2A.html>
- /240/ Pescarmona, P. P.: An Exploration of Silsesquioxanes and Zeolites using High-Speed-Experimentation; Dissertation (2003) Universität Delft
- /241/ Metternich H. J. et al: NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse von funktionellen Trialkoxysilanen; Z. Naturforsch. 54 b (1999) 155-164
- /242/ Tiller, H. J., Göbel, R., Hartung, U.: Calorimetric Investigations of the Enthalpy of Hydrolysis and Condensation Reactions of Methyl-Alkoxy-Silanes during Sol-Gel-Processes; J. Non-Cryst. Solids 105 (1988) 162-164
- /243/ Lochert, I. J., Dorsett, H. E.: Nucleophilic Nitration of Selected Aza-aromatics: Experiments and Modelling; Defence & Technology Organisation, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory (2001) Victoria
- /244/ Bento, P.: Nucleophilic Substitution Reactions -Theoretical Study on the Origin of Reaction Barriers; Dissertation (2008) Universität Amsterdam
- /245/ Swart, M.: Density Functional Theory - Applied to Copper Proteins; Dissertation (2002) Universität Groningen
- /246/ Kudo, T., Machida, K., Gordon, M. S.: Exploring the Mechanism for the Synthesis of Silsesquioxanes. 4. The Synthesis of T8; J. Phys. Chem. A 109 (2005) 5424-5429
- /247/ Hench, L. L., West, J. K.: Molecular Orbitals of Silica; Ann. Rev. of Mat. Sc. 25 (1995) 37-68
- /248/ Bakk, I., Bona, A., Nyulaszi, L., Szieberth, D.: Modelling extended systems containing siloxane building blocks; J. of Mol. Struct. (Theochem) 770 (2006) 111-118
- /249/ Feher, F. J., Newman, D. A., Walzer, J. F.: Silsesquioxanes as Models for Silica Surfaces; J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 1741-1748
- /250/ Almeida, A. L., Martins, J. B. L., Taft, C. A., Longo, E., Lester, W. A.: Ab initio and semiempirical studies of adsorption and dissociation of water on pure, defective and doped Mg= (001) surfaces; J. Chem. Phys. 109 No 9 (1998) 3671-3685
- /251/ Sauer, J.; Molecular Methods in ab Initio Studies of Solids and Surfaces: From Ionic Crystals and Semiconductors to Catalysts; Chem. Rev. 89 (1989) 199-255
- /252/ Watson, G. W., Wells, R. P. K., Willock, D. J., Hutchings, G. J.: p adsorption of ethene on to the {111} surface of copper: A periodic ab initio study of the effect of k-point sampling on the energy, atomic and electronic structure; Surf. Sc. 459 Iss. 1-2 (2000) 93-103
- /253/ Ching, W. Y., Rulis, P., Misra, A.: Ab initio elastic properties and tensile strength of crystalline hydroxyapatite; Act. Biomat. 5 (2009) 3067-3075
- /254/ Dracinsky, M., Benda, L., Bour, P.: Ab initio modeling of fused silica, crystal quartz, and water Raman spectra; Chem. Phys. Lett. 512 Iss. 1-3 (2011) 54-59
- /255/ Murashov, V.: Ab initio cluster calculations of silica surface sites; J. of Mol. Struct. 650 (2003) 141-157
- /256/ Eichinger, B. E., Stein, J.: A quantum mechanical study of the bonding of a silyl ester to hydrated alumina; Surf. Sc. 492 (2001) 75-82
- /257/ Hoffman, C., Armbruster, T.: Clinotobermorite, $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^* 5\text{H}_2\text{O}$, a natural C-S-H (I) type cement mineral: determination of the substructure; Z. f. Krist. 212 (1997) 864-873
- /258/ Dai, Y. S., Post, J. E.: Crystal structure of hillebrandite: a natural analogue of calcium 5 silicate hydrate (CSH) phases in Portland cement; Am. Mineral. 80 (1995) 841-844
- /259/ Ohashi, Y.: Polysynthetically-twinned structures of enstatite and wollastonite; Phys. Chem. Miner. 10 (1984) 217-229
- /260/ Kudoh, Y., Takeuchi, Y.: Polytypism in xonotlite: (I) Structure of an A-1 polytype; Mineral. J. 9 (1979) 349-373

- /261/ Scherer, C.: Nanopartikelcharakterisierung: Untersuchung des Retentionsverhaltens in der AF-FFF und der bimodalen Größenverteilung sauer katalysierter Poly(organosiloxan)-Dispersionen; Dissertation (2010) Universität Mainz
- /262/ Großmann, J.: Einfluss von Plasmabehandlungen auf die Haftfestigkeit vakuumtechnisch hergestellter Polymer-Metall-Verbunde; Dissertation (2009) Universität Erlangen-Nürnberg
- /263/ Das, S., Jain, K. T., Maitra, A.: Inorganic-Organic Hybrid Nanoparticles from n-Octyl Triethoxysilane; *J. of Coll. and Interf. Sc.* 252 (2002) 82-88
- /264/ Asomoza, M., Dominguez, M. P., Solis, S., Lopez, T.: Calorimetric study of the sol-gel silica gelation stage: Effect of gelation pH; *Mat. Lett.* 33 (1997) 153-160
- /265/ Gimblett, F. G. R., Lawrence, C. D., Sing, K. S. W.: Sorption Studies of the Microstructure of Hydrated Cement; *Langmuir* 5 (1989) 1217-1222
- /266/ Diamond, S.: Mercury porosimetry An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials; *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1517-1525
- /267/ Feldman, R. F., Beaudoin, J. J.: Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements; *Cem. and Concr. Res.* 21 No 2/3 (1991) 297-308
- /268/ Konecny, L., Naqvi, S. J.: The effect of different drying techniques on the pore size distribution of blended cement mortars; *Cem. Concr. Res.* 23 Iss 5 (1993) 1223–1228.
- /269/ Zhang, L., Glasser, F. P.: Critical examination of drying damage to cement pastes. *Adv. Cem. Res.* 12 Iss 2 (2000) 79–88
- /270/ Parrott, L. J.: Effect of drying history upon the exchange of pore water with methanol and upon subsequent methanol sorption behaviour in hydrated alite paste; *Cem. Concr. Res.* 11 Iss 5 (1981) 651–658
- /271/ Parrott, L. J.: Thermogravimetric and sorption studies of methanol exchange in alite paste. *Cem. Concr. Res.* 13 Iss. 1 (1983) 18–22
- /272/ Galle, C.: Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying; *Cem. and Concr. Res.* 31 (2001) 1467-1477
- /273/ Galle, C.: Reply to the discussion by S. Diamond of the paper „Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry - a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying; *Cem and Concr. Res.* 33 (2003) 171-172
- /274/ Jennings, H. M.: Reply to the discussion of the paper by Ivan Odler „A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste“; *Cem. and Concr. Res.* 30 (2000) 1339-1341
- /275/ Jennings, H. M., Thomas, J. J.: A discussion of the paper „The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials“; *Cem. and Concr. Res.* 34 (2004) 1959-1960
- /276/ Jennings, H. M.: Reply to the discussion by J.J. Baudeoin and R. Alizeadab of the paper „Refinements to the colloid model of C-S-H in cement: CM-II“ by H. M. Jennings; *The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials; Cem. and Concr. Res.* 38 (2008) 1028-1030
- /277/ http://www.uni-magdeburg.de/ivt/mvt/deutsch/Sem_Prakt/Prakt_Charakterisierung_Nanopartikel.pdf
- /278/ Klobes, P.: Gasadsorption and Mercury Porosimetry on Porous Model Glasses; Bundesanstalt für Materialprüfung und -forschung (BAM), Berlin
- /279/ Cook, R. A., Hover, K. C.: Mercury porosimetry of hardened cement pastes; *Cem. and Concr. Res.* 29 (1999) 933-944

- /280/ Laskar, M. A. I., Kumar, R., Bhattacharjee, B.: Some Aspects of Evaluation of Concrete through Mercury Intrusion Porosimetry; *Cem. and Concr. Res.* 27 No 1 (1997) 93-105
- /281/ Espinosa, R. M.: Sorptionsisothermen von Zementstein und Mörteln; Dissertation (2004) TU Hamburg-Harburg
- /282/ Kaufmann, J.: Pore space analysis of cement-based materials by combined Nitrogen sorption - Wood's metal impregnation and multi-cycle mercury intrusion; *Cem and Concr. Comp.* 32 (2010) 514-522
- /283/ Diamond, S.: A discussion of the paper "Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury porosimetry—a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying" by C. Galle; *Cement and Concrete Research* 33 (2003) 169–170
- /284/ Wild, S.: A discussion of the paper "Mercury porosimetry—an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials" by S. Diamond; *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 1653–1654
- /285/ Khatib, J. M., Wild, S.: Pore size distribution of metakaolin paste; *Cem. and Concr. Res.* 26 (10) (1996) 1545– 1553
- /286/ Robens, E., Dabrowski, A., Kutarov, V. V.: Comments on surface structure analysis by water and nitrogen adsorption; *J. Therm. Anal. and Calor.* 76 (2004) 647-657
- /287/ Feldman, R. F.: Sorption and Length-Change Scanning Isotherms of Methanol and Water on Hydrated Portland Cement; Reproduced from: Proceedings 5. Int. Int. Symp. on the Chemistry of Cement, Tokio Part III, Vol. III (1970) 53-66
- /288/ Feldman, R. F., Sereda, P. J.: A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption-Length Change and Mechanical Properties; *Materiaux et Constructions* 1 No. 6 (1968) 509-520
- /289/ Mikhail, R. S., Abo-El-Enein, S. A.: Studies on Water and Nitrogen Adsorption on Hardened Cement-Pastes. II -Thermodynamics of Adsorption; *Cem. and Concr. Res.* 3 (1973) 93-106
- /290/ Adam, T.: Ein Modell zur Beschreibung der Hydratation von Beton in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt; Dissertation (2006) Universität Darmstadt
- /291/ Beaudoin, J. J.: A discussion on "The use of nitrogen adsorption to access the microstructure of cement paste", in: M.C.G. Juenger, H.M. Jennings (Eds.), *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 831– 832
- /292/ Balkar, A., Relthaar, A.: Contact Angle of Mercury against Catalyst Materials for Use in Intrusion Porosimetry; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21 (1982) 590-591
- /293/ Adolphs, J., Setzer, M. J., Heine, P.: Changes in pore structure and mercury contact angle of hardened cement paste depending on relative humidity; *Mat. and Struct.* 35 (2002) 477-486
- /294/ Ellison, A. H., Klemm, R. B., Schwartz, A. M., Grubb, L. S., Petrash, D. A.: Contact Angles of Mercury on Various Surfaces and the Effect of Temperature; *J. Chem. and Eng. Data* 12 No 4 (1967) 607-609
- /295/ Kutana, A., Giapis, K. P.: Contact angles, ordering, and solidification of liquid mercury in carbon nanotube cavities; *Phys. Rev. B* 76 (2007) 195444
- /296/ Fadeev, A. Y., Eroshenko, V. A.: Study of Penetration of Water into Hydrophobized Porous Silicas; *J. of Coll. and Interf. Sc.* 187 (1997) 275-282
- /297/ Enke, D., Rückriem, M., Schreiber, A., Adolphs, J.: Water vapour sorption on hydrophilic and hydrophobic nanoporous materials; *Appl. Surf. Sc.* 256 (2010) 5482-5484
- /298/ Gane, P. A., Ridgway, C. J., Lehtinen, E., Valiullin, R., Furo, I., Schoelkopf, J., Paulapuro, H., Daicic, J.: Comparison of NMR Cryoporometry, Mercury Intrusion Porosimetry, and DSC Thermoporometry in Characterizing Pore Size Distributions of Compressed Finely Ground Calcium Carbonate Structures; *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7920-7927

- /299/ Ng, E.-P., Mintova, S.: Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity; *Microp. and Mesop. Mat.* 114 (2008) 1-26
- /300/ Mikhail, R. S., Copeland, I. E., Brunauer, S.: Pore Structures and Surface Areas of Hardened Portland Cement Pastes by Nitrogen Adsorption; *Can. J. Chem.* 42 (1964) 426-438
- /301/ Aono, Y., Matsushita, F., Shibata, S., Hama, Y.: Nano-structural Changes of C-S-H in Hardened Cement Paste during Drying at 50°C; *J. Advanc. Concr. Techn.* 5 No 3 (2007) 313-323
- /302/ Siboulet, B., Coasne, B., Dufreche, J. F., Turq, P.: Hydrophobic Transition in Porous Amorphous Silica; *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 7881-7886
- /303/ Nicholson, D.: Molecular Simulation of Adsorption in Porous Materials; in: *Nanoporous Materials - Science and engineering*; Lu, G. Q., Zhao, X. S. (Eds.) Imperial College Press (2004) London 365-392
- /304/ Thommes, M.: Physical Adsorption Characterization of Ordered and Amorphous Mesoporous Materials; in: *Nanoporous Materials - Science and engineering*; Lu, G. Q., Zhao, X. S. (Eds.) Imperial College Press (2004) London (317-364)
- /305/ Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V.: Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 from Adsorption Data by the NLDFT Method; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6817-6823
- /306/ Ustinov, E. A., Do, D. D.: Non-Additivity of Attractive Potentials in Modeling of N₂ and Ar-Adsorption Isotherms on Graphitized Carbon Black and Porous Carbon by Means of Density Functional Theory; *Part. Part. Syst. Charact.* 21 (2004) 161-169
- /307/ Ustinov, E. A., Do, D. D., Fenelow, V. B.: Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system; *Carbon* 44 (2006) 653-663
- /308/ Ustinov, E. A., Do, D. D., Fenelow, V. B.: Modeling of heterogeneous surfaces and characterization of porous materials by extending density functional theory for the case of amorphous solids; *Appl. Surf. Sc.* 253 (2007) 5610-5615
- /309/ Ustinov, E. A., Do, D. D., Jaroniec, M.: Application of density functional theory to equilibrium adsorption of argon and nitrogen on amorphous silica surface; *Appl. Surf. Sc.* 252 (2005) 548-561
- /310/ Ravikovitch, P. I., Vishnyakov, A., Neimark, A. V.: Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores; *Phys. Rev. E* 64 (2001) 64 011 602_1-20
- /311/ Ustinov, E. A., Kukushkina, J., Betz, W. R.: Modeling of Gases on Graphite Surfaces Accounting for the Solid-Fluid Nonadditivity Correction; *Langmuir* 27 No 1 (2010) 209-214
- /312/ Neimark, A. V., Lin, Y., Ravikovitch, P. I., Thommes, M.: Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons; *Carbon* 47 (2009) 1617-1628
- /313/ Weber, J., Schmidt, J., Thomas, A., Böhlmann, W.: Micropore Analysis of Polymer Networks by Gas Sorption and ¹²⁹Xe NMR Spectroscopy: Toward a Better Understanding of Intrinsic Microporosity; *Langmuir* 26 No 19 (2010) 15650-15656
- /314/ Peng, Y. et al: A covalently-linked microporous organic-inorganic hybrid framework containing polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties; *Dalton Trans.* 40 (2011) 2720-2724
- /315/ Cote, A. P. et al: Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks; *Science* 310 (2005) 1166-1170; Supporting Online Material: <http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/310/5751/1166/DC1>
- /316/ Fletcher, A. J., Uygur, Y., Thomas, K. M.: Role of Surface Functional Groups in the Adsorption Kinetics of Water Vapour on Microporous Activated Carbons; *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8349-8359

- /317/ Tarasevich, Y. I., Plyakova, I. G., Polyakov, V. E.: Hydrophilicity-Hydrophobicity Characteristics of Solid Surfaces and the State of Water near Surfaces of a Various Nature; *Ads. Sci. & Technol.* 20 No 9 (2002) 927-935
- /318/ <http://www.uni-weimar.de/Bauing/fib/lehre/sammlung/Lehrbrief%20PZ-Hydratation.pdf>
- /319/ Donley, M. S., Mantz, R. A., Khramov, A. N., Balbyshev, V. N., Kasten, L. S., Gaspar, D. J.: The self-assembled nanophase particle (SNAP) process: a nanoscience approach to coatings; *Prog. in Org. Coatings* 47 (2003) 401-415
- /320/ Born, M., Oppenheimer, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln; *Annalen der Physik*; 389 No 20 (1927) 457-484
- /321/ Hartree, D.: *Calculation of Atomic Structure*; Wiley-Verlag (1957) New York
- /322/ Slater, J. C.: The Self Consistent Field and the Structure of Atoms; *Phys. Rev.* 32 (1928) 339-348
- /323/ Roothan, C. C., *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 61
- /324/ Hall, G. G.: The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII A Method of Calculating Ionization Potentials; *Proc. Roy. Soc. A* 205 (1951) 541-552
- /325/ Koch, F.-T.: Entwicklung eines quantenchemischen Verfahrens basierend auf Bindungspolarisationstheorie zur Ladungsberechnung in großen molekularen Systemen und dessen Anwendung in Kraftfeldrechnungen und ^{13}C -NMR-Spektrenberechnungen; Dissertation (2004) Universität Jena
- /326/ Friedrich, C: Geometrische, elektronische, und vibronische Eigenschaften der reinen und defektbehafteten V_2O_5 (010)-Oberfläche und deren Wechselwirkung mit Adsorbaten: theoretische Untersuchungen; Dissertation (2004) Freie Universität Berlin
- /327/ Swart, M., van Duinjen, P. Th., Snijders, J. G.: A Charge Analysis Derived from an Atomic Multipole Expansion; *J. of Comp. Chem.* 22 No. 1 (2001) 79-88
- /328/ Fonseca Guerra, C., Handgraf, J.-W., Baerends, E. J., Bickelhaupt, F. M.: Voronoi Deformation Density (VDD) Charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold and VDD Methods for Charge Analysis; *J. of Comp. Chem.* 25 No. 2 (2003) 189-210

Anhang A: Grundlagen der Computerchemischen Methoden

A.1 Hartree-Fock-Methode

A.1.1 Vorbemerkungen

Basis für die Beschreibung der Elektronenverteilung ist in vielen Fällen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, eine partielle Differentialgleichung (Gleichung 1).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Jede Lösung der Gleichung entspricht einem Zustand des betrachteten Systems, die Lösung mit der geringsten Energie entspricht dem Grundzustand. Die Schrödinger-Gleichung muss für eine rechnerische Anwendung vereinfacht werden. Die Vereinfachungen müssen aber einige grundsätzliche Bedingungen erfüllen:

- Wohldefiniertheit: für eine gegebene Zahl und geometrische Anordnung von Teilchen muss die Lösung reproduzierbar sein,
- Größenkonsistenz: die unabhängige Berechnung von zwei Teilchen muss das gleiche Ergebnis liefern, wie die Berechnung der Teilchen zusammen in unendlicher Entfernung,
- Variationsprinzip: der errechnete Energiewert liegt immer über dem exakten Wert /140/.

Im folgenden werden die Schritte, die von der Schrödinger-Gleichung bis zur HF-Gleichung und zur SCF-Methode führen, kurz vorgestellt (Erläuterungen und Formeln, bzw. ausführliche mathematische Formulierung der Herleitungen in /137//138//140//143//320/).

A.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung, Separationsansatz

Zunächst werden die Kern- und die Elektronenbewegungen separiert, da die Elektronen auf-grund ihrer viel geringeren Masse in einem Feld aus fixierten Kernen berechnet werden können. Dadurch wird der Hamilton-Operator für die Elektronenbewegung, der elektronische Hamilton-Operator vereinfacht, und die Wellenfunktion für die Elektronen des Systems als Lösung der somit vereinfachten Schrödinger Gleichung kann ermittelt werden /140/.

A.1.3 Hartree-Produkt und Slater Determinante

Die oben aus der Born-Oppenheimer-Näherung resultierende Wellenfunktion enthält die Bewegung der Elektronen in gegenseitiger Abhängigkeit (Mehrteilchenproblem) und ist dadurch nicht lösbar. Um den Einfluss der Elektronen untereinander zu entkoppeln, wird jedes

Elektron in einem fixierten, gemittelten elektrostatischen Potential aller anderen Elektronen berechnet /140//321//322/.

$$\text{Hartree-Produkt: } \Psi_{el}^{ges}(\vec{r}) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\dots\Psi_n(\vec{r}_n) \quad (2)$$

$\Psi_{el}^{ges}(\vec{r})$: Wellenfunktion unter Berücksichtigung aller Elektronen

$\Psi_n(\vec{r}_n)$: Wellenfunktion des nten Elektrons mit den Ortskoordinaten \vec{r}_n

In dieser Schreibweise ist das Antisymmetrieprinzip nach Pauli, das besagt, dass durch Vertauschen zweier Orbitale sich das Vorzeichen der Wellenfunktion ändern muss, nicht erfüllt. Das kann durch das Einführen einer Spinvariable, die sicherstellt, dass jedes Molekülorbital nur mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins, bzw. jedes Spinorbital nur einfach besetzt ist, und durch Darstellung in Matrixschreibweise erreicht werden.

Darstellung der Wellenfunktion Ψ_{el}^{ges} für alle n Elektronen in der Determinantenschreibweise:

$$\text{Slater-Determinante: } \Psi_{el}^{ges}(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1(n) & \Psi_2(n) & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3)$$

A.1.4 Molekülorbital-Theorie: LCAO-Ansatz

Molekülorbitale können durch einen Satz von Linearkombinationen durch die Atomorbitale ausgedrückt werden. Auch die Wellenfunktionen in der Slaterdeterminante können auf diese Weise umgeschrieben werden, bspw. für das i-te Elektron gilt dann:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (4)$$

$c_{\mu i}$: Molekülorbital-Ausdehnungskoeffizient

ϕ_{μ} : Atomorbital

Die Koeffizienten $c_{\mu i}$ lassen sich mit der SCF-Methode bestimmen. Dabei wird das Variationsprinzip genutzt, das aussagt, dass die mit einer antisymmetrischen, normierten Funktion berechnete Energie immer über dem exakten Wert liegt /140/.

A.1.5 Roothaan-Hall-Gleichungen, Fock-Matrix und SCF-Iteration

Prinzipiell wird ausgehend von einer Zusammenstellung von Eielektronen-Wellenfunktionen die Energie für die jeweilige Slater-Determinante minimiert. Dazu wird die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im gemittelten Feld der anderen Elektronen bestimmt und die neue Wellenfunktion zur Berechnung eines verfeinerten Potentials für ein anderes Elektron herange-

zogen. Wenn dieses V erfahren für alle Elektronen des Systems durchgeführt wurde, startet die Prozedur von neuem. Wenn sich die Energie zwischen zwei Iterationsschritten nicht mehr ändert, ist Selbstkonsistenz erreicht /140//323//324/.

Praktisch umgesetzt wird dies mit Hilfe der Roothaan-Hall-Gleichungen (5):

$$\sum (F_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu}) c_{\mu i} = 0 \quad (5)$$

Geschrieben in Matrixform ergibt sich:

$$FC = SC\varepsilon \quad (6)$$

μ, ν : Indices für Atomorbitale

i : Index für Molekülorbitale

F : Fock-Matrix, umschreibt das gemittelte Potential für $N - 1$ -Elektronen auf ein bestimmtes Orbital

ε : Diagonalmatrix, auf deren Hauptdiagonalen die Energien der einzelnen Atomorbitale stehen.

S : Überlappungsmatrix, die einzelnen Elemente sind Überlappungsintegrale

Die Fock-Matrix enthält in Matrixform die Ausdrücke für die Energien von Elektronen im Feld eines nackten Atomkerns, Elemente der Dichtematrix und die Zwei-Elektronen-Abstoßungsintegrale und beschreibt den durchschnittlichen Einfluss des Feldes aller Elektronen auf ein bestimmtes Orbital.

Für das SCF-Verfahren werden zunächst das Molekül und die Basisätze festgelegt, dann werden die Überlappungsintegrale und die Integrale der Fock-Matrix berechnet, die später nicht mehr verändert werden. Außerdem wird ein Satz für die Koeffizienten $c_{\mu i}$ "festgelegt" und die Dichtematrix berechnet. Daraufhin wird die Fock-Matrix berechnet und diagonalisiert. Das ergibt neue Koeffizienten $c_{\mu i}$ und Diagonalmatrizen ε_i . Nur wenn ein vorab festgelegtes Konvergenzkriterium (meist $\Delta E < 10^{-6}$ Hartrees) erreicht wird, bricht die SCF-Iteration ab, ansonsten wird mit der Berechnung einer neuen Fock-Matrix fortgefahren.

A.2 Basissätze

Die im LCAO-Ansatz vorgestellten Atomorbitale ϕ_μ können auf verschiedene Arten durch mathematische Funktionen beschrieben werden. Die Wellenfunktionen zur Beschreibung eines Orbitals bestehen aus einem Winkel- und einem Radialteil. Der Winkelanteil wird durch Kugelflächenfunktionen beschrieben, der Radialteil wird meist entweder durch Slaterfunktionen der Form $e^{-\xi r}$ oder Gaussfunktionen der Form $e^{-\alpha r^2}$ beschrieben und entsprechend wird von Slater - (STO) bzw. Gauss-type-orbitals (GTO) gesprochen. Der wesentliche Vorteil der GTOs liegt in der einfachen Integralberechnung, die Nachteile in der Form. Am Kern hat die Slater-

Funktion eine Spitze und fällt langsamer gegen 0 als die Gauss-Funktion, was das "Aussehen" eines Orbitals besser beschreibt (Abbildung 1). Deshalb werden die Slater-Funktionen i. a. durch drei Gauss-Funktionen angenähert beschrieben. Diese Funktion, bestehend aus 3 herkömmlichen Gauss-Funktionen (primitive Gaussian) wird i. a. „contracted Gaussian“ genannt. Die Notation für einen solchen Basissatz lautet STO-3G und ist die minimale Basis zur Beschreibung von atomähnlichen Orbitalen.

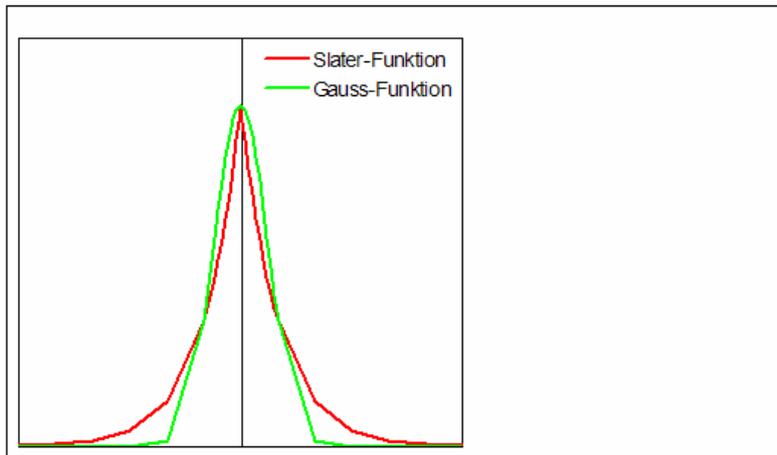


Abbildung 1: Gauss und Slater-Funktion im Vergleich

Für eine bessere Beschreibung der Orbitale werden nun verschiedene Verfahren angewandt. Mit sogenannten split valence basis sets wird zwischen Valenz- und Rumpforbitalen unterschieden. Die inneren (Rumpf-) Orbitale werden durch eine contracted Gaussian, bestehend aus einer bestimmten Anzahl primitiver Gaussians beschrieben, die Valenzorbitale durch eine contracted und durch eine primitive Gaussian. Werden alle Orbitale durch eine contracted und eine primitive Gaussian beschrieben, handelt es sich um eine double zeta Basis, werden die Orbitale durch eine contracted und 2 primitive Gaussians beschrieben, handelt es sich um eine triple zeta Basis. Eine weitere Möglichkeit, Basissätze zu erweitern ist die Verwendung von Polarisations- und diffusen Funktionen. Durch die Polarisationsfunktionen werden Funktionen zur Beschreibung von Orbitalen mit höheren Nebenquantenzahlen addiert, z. B. werden p-Funktionen für Wasserstoff und d-Funktionen für die Elemente der zweiten Periode berücksichtigt. Damit wird eine weniger symmetrische Beschreibung der Elektronenverteilung, wie sie z. B. in polaren Molekülen auftritt, möglich. Diffuse Funktionen sind räumlich weiter ausgedehnte Funktionen der gleichen Nebenquantenzahl, wodurch die Elektronendichte beschrieben werden kann, die sich weit weg vom Kern, wie das zusätzliche Elektronen eines Anions oder auch freie Elektronenpaare, befindet. Aus der systematischen Bezeichnung der Basissätze lässt sich ablesen, wie die Orbitale beschrieben werden. Dies sei anhand von Beispielen erläutert:

Systematische Notation: A-Bb(b)+(+)G*(*)

mit

A: eine „contracted Gaussian“ zur Beschreibung der Rumpfschale, bestehend aus A „primitiven Gaussians“

Bb(b): split valence basis set, zwei- (drei-)fache Aufspaltung der Valenzorbitale
Beschreibung durch eine contracted und eine (zwei) „primitive Gaussian“

B: die „contracted Gaussian“ besteht aus B „primitiven Gaussians“

+(+): es werden ab Li (H) diffuse Funktionen verwendet

(): es werden ab Li (H) Polarisationsfunktionen verwendet

Beispiele:

3-21G:

3: eine „contracted Gaussian“ aus drei primitiven für die Rumpforbitale

21: zweifache Aufspaltung (double zeta) der Valenzschale in

2: eine „contracted Gaussian“ aus zwei primitiven und

1: einer „primitiven Gaussian“

6-311+G**

6: eine „contracted Gaussian“ aus sechs primitiven für die Rumpforbitale

311: dreifache Aufspaltung (triple zeta) der Valenzschale in

3: eine „contracted Gaussian“ aus zwei primitiven und

1: eine „primitive Gaussian“ und

1: eine „primitive Gaussian“

+: ab der zweiten Periode (Li) werden diffuse Funktionen verwendet

** : Für alle Elemente werden Polarisationsfunktionen verwendet

A.3 Partialladungen

A.3.1 Einführung

Für die Abschätzung des Verhaltens eines Moleküls oder die Wechselwirkung mit anderen Molekülen, sind die Verteilung der Ladungen und damit die Polaritäten von Interesse. Diese Partialladungen sind jedoch nicht messbar und auch kaum exakt zu definieren. Mittels von Modellierungen können auf unterschiedliche Arten Partialladungen bestimmt werden. Die einfachsten und die bekanntesten sind die Mulliken-Ladungen.

Eine relativ einfache Möglichkeit, Partialladungen zu berechnen, bietet die Mulliken-Populationsanalyse. Benötigt wird zur Berechnung die Elektronendichte aus der Dichtematrix und den Basisfunktionen. Aufsummiert wird über alle besetzten Orbitale (Gleichung 7). Vorgestellt wird das Konzept nach /143//325/ und /326/.

$$N = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \quad (7)$$

N : Zahl der Elektronen

$D_{\mu\nu}$: Dichtematrix, $D_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu}^i c_{\nu}^i$

$S_{\mu\nu}$: Überlappungsmatrix

$P_{\mu\nu}$: Mulliken-Populationsmatrix

Zur Berechnung der Partialladung eines bestimmten Atoms wird die Elektronenpopulation in allen Orbitalen aufsummiert und von der Kernladung abgezogen.

Bei der Mulliken-Populationsanalyse muss beachtet werden, dass bei Einsatz diffuser Basisfunktionen auch Elektronendichte an anderen Kernen beschrieben wird und die Überlappungsdichte gleichmäßig auf die beiden beteiligten Atome aufgeteilt wird. Problematisch ist die starke Abhängigkeit von den Basissätzen. Insbesondere bei großen Basisfunktionen mit hohen diffusen Anteilen führt die Halb-Halb-Aufteilung zu physikalisch fragwürdigen Resultaten.

So ist die Mulliken-Populationsanalyse eine relativ einfache Methode, Partialladungen zu bestimmen, die Ergebnisse sollten jedoch mit Vorsicht behandelt werden.

A.3.2 Multipole Derived Charge- (MDC-)q-Analyse

Einen anderen Weg, das elektrostatische Potential zu berechnen wird von SWART in /327/ vorgestellt. Hierbei wird das elektrostatische Potential aus der Ladungsverteilung im Molekül berechnet. Dafür wird zunächst die gesamte Ladungsdichte als Summe der atomaren Ladungsdichten formuliert. Über ein Schema, das die Ladung über alle Atome verteilt, werden die Multipole exakt wiedergegeben. Vorteilhaft beim Einsatz von Multipolen, die an verschiedenen Zentren lokalisiert sind, ist die geringere Ordnung der Multipole und der kleinere Konvergenzradius. Die Multipolmomente werden dafür vom lokalen in das globale Koordinatensystem transformiert, wofür vereinfacht nur Atomladungen in die Betrachtung einbezogen werden. Dadurch wird die Zahl der Interaktionen reduziert und die Momente müssen nicht transformiert werden, problematisch ist aber die Zuordnung der Atomladung. Üblicherweise werden sie aus Potentialen gewonnen, was jedoch oft mit einigen Nachteilen verbunden ist. Dies resultiert aus der anfänglich notwendigen Aufstellung eines Gitters, an die das quantenchemische Potential aus dem elektrostatischen Potential angeglichen wird. Die MDC-Ladungen geben die Ladungsverteilung im Molekül gut wieder und führen so zu einem guten elektrostatischen Potential / 327/. Die Atomladungen werden mittels der Voronoi Density Deformation- (VDD-) Methode berechnet. Bei dieser Methode werden, im Gegensatz bspw. zur Mulliken-Methode, nicht die Basis-Sätze zur Berechnung herangezogen, sondern der Ladungszu-, bzw. -abfluss bei einer Bindungsbildung. Die Elektronendichte wird direkt aus der Integration, ohne eine Projektion, berechnet. Der Raum eines Atoms wird dabei als Voronoi-Polyeder definiert und die Ladungsdichteänderung wird bestimmt. Dafür wird ein sog. *promolecule* definiert, bei dem alle Atome ihre geometrischen Positionen im Molekül einnehmen, aber keinerlei Interaktionen zwischen den Atomen stattfinden. Von dieser Anordnung wird die dann die Elektronendichte berechnet, um dann anschließend Interaktionen zuzulassen und die dadurch entstehende Elektronendichteänderungen zu berechnen /328/.

Anhang B

B.1 Silanaufnahmemengen

Anhang - Tabelle 1: Trockengewicht, Dicke, ATES-Zugabemenge, Wasserzugabemenge und Probenahmetag sowie Ergebnisse der Ca-Ionen-Konzentration und pH-Bestimmung beim Aufnahmeversuch

Nr	Dicke [mm]	Trockengewicht [g]	Wassermenge [ml]	ATES	Zugabemenge ATES [g]	Probenahmetag	Ca-Konzentration, Lsg. [mg/ml]	pH-Wert, Lsg.
1	1,24	1,7223	431	-	-	1	13,78	10,835
2	1,50	2,7229	681	-	-	2	13,20	11,011
3	1,74	3,1987	800	-	-	3	18,60	11,063
4	1,72	3,3308	833	-	-	6	18,59	11,113
5	1,68	3,0326	758	-	-	7	42,82	11,36
6	1,76	3,0818	770	-	-	8	34,08	11,31
7	1,52	2,6218	655	-	-	9	38,39	11,352
8	1,64	3,0699	767	-	-	10	40,97	11,367
9	1,96	3,2923	823	-	-	13	47,05	11,431
10	1,68	2,8714	718	-	-	14	61,17	11,526
11	1,26	2,2161	554	PTES	0,2789	1	4,07	9,973
12	1,78	3,0142	754	PTES	0,3705	2	4,36	10,239
13	1,62	2,7916	698	PTES	0,3385	3	4,07	10,224
14	1,76	3,3188	830	PTES	0,3996	6	6,55	10,689
15	2,00	3,5343	884	PTES	0,4439	7	14,57	11,021
16	1,86	3,6733	918	PTES	0,4448	8	17,11	11,043
17	1,58	2,8598	715	PTES	0,3462	9	40,16	11,349
18	1,74	2,7930	698	PTES	0,3380	10	47,28	11,408
19	1,64	3,4443	861	PTES	0,4206	13	30,35	11,243
20	1,74	2,5829	646	PTES	0,3162	14	30,74	11,297
21	1,60	2,6866	672	iBTES	0,3139	1	2,01	9,802
22	1,80	3,1229	781	iBTES	0,3788	2	4,33	10,283
23	1,76	2,9949	749	iBTES	0,3526	3	5,80	10,447
24	1,82	3,4957	874	iBTES	0,4231	6	6,22	10,532
25	1,78	3,3285	832	iBTES	0,3915	7	17,44	10,99
26	1,72	2,8608	715	iBTES	0,3460	8	26,08	11,171
27	1,56	2,7451	686	iBTES	0,3314	9	31,60	11,227
28	1,72	3,5740	893	iBTES	0,4264	10	27,92	11,177
29	1,66	3,5002	875	iBTES	0,4151	13	32,73	11,246
30	1,88	3,1789	795	iBTES	0,3830	14	40,86	11,353
31	1,74	3,0981	775	iOTES	0,3636	1	2,24	9,865
32	1,64	2,4933	623	iOTES	0,2879	2	4,19	10,34

Anhang - Tabelle 1: Trockengewicht, Dicke, ATES-Zugabemenge, Wasserzugabemenge und Probenahmetag sowie Ergebnisse der Ca-Ionen-Konzentration und pH-Bestimmung beim Aufnahmeversuch

Nr	Dicke [mm]	Trockengewicht [g]	Wassermenge [ml]	ATES	Zugabemenge ATES [g]	Probenahmetag	Ca-Konzentration, Lsg. [mg/ml]	pH-Wert, Lsg.
33	1,74	3,5209	880	iOTES	0,4017	3	3,55	10,224
34	1,70	3,1532	788	iOTES	0,3674	6	6,70	10,526
35	1,84	3,0651	766	iOTES	0,3634	7	9,73	10,699
36	1,48	2,6908	673	iOTES	0,3047	8	19,54	11,057
37	1,68	3,1234	781	iOTES	0,3507	9	17,77	11,002
38	1,76	2,8828	721	iOTES	0,3296	10	12,01	10,825
39	1,60	2,8447	711	iOTES	0,3073	13	33,54	11,275
40	2,12	3,2078	802	iOTES	0,3710	14	40,38	11,332

B.2 Relative Intensitäten aus den MALDI/TOF-MS-Untersuchungen

In den folgenden Tabellen sind die Daten zu Abbildung 55 - 59 zusammengestellt. Die Angabe der rel. Intensitäten erfolgt in %. Dem stärksten Peak werden 100 % zugeordnet. Angegeben ist in Tabelle 3 - 5 zusätzlich die dem intensivsten Peak zugehörige Zahl der detektierten Treffer in [counts].

Anhang - Tabelle 2: Relative Intensitäten der Oligomerverteilung aus MALDI/TOF-MS-Untersuchungen der Polykondensation von ATES in reiner alkalischer Lösung

allg. Formel Oligomer	rel. Intensitäten [%]		
	PTES-Oligomere	iBTES-Oligomere	iOTES-Oligomere
T6 2Ringe 4kG	22	8	14
T7 3Ringe 3kG	100	100	100
T8 3Ringe 4kg	52	21	15
T8 4Ringe 2kg	42	40	22
T8 6Ringe	0	4	6
T9 3Ringe 5kG	13	1	2
T9 4Ringe 3kG	39	17	8
T9 6Ringe 1kg	33	74	49
T10 5Ringe 2kG	18	56	13
T10 7Ringe	41	22	7

Anhang - Tabelle 3: Relative Intensitäten (abgelesen aus den Spektren) der Massen aus MALDI/TOF-MS-Untersuchungen der ATES-freien Mischungen

Mischung I	max Int [counts]	Mischung L	max Int [counts]	Mischung M	max Int [counts]	Mischung M	max Int [counts]
Quarzsand/ EtOH	392	Quarzsand/ EtOH/LiOH	282	Quarzsand/ EtOH/NaOH	1434	EtOH/ NaOH	1801
erfasst ab 50% rel. Int		erfasst ab 50% rel. Int		erfasst ab 15% rel. Int		erfasst ab 11% rel. Int	
Masse	rel Int						
841,74	92	701,43	56	701,42	25	721,01	27
843,75	55	807,2	56	721,01	26	727,03	100
851,73	60	812,22	60	727,03	100	743	13
853,74	96	813,22	53			749,01	15
855,45	71	818,22	55				
855,75	100						
860,45	90						
861,46	90						
877,75	68						
879,76	59						
881,78	77						

Anhang - Tabelle 4: Relative Intensitäten (abgelesen aus den Spektren) der Massen aus MALDI/TOF-MS-Untersuchungen der PTES-haltigen Mischungen

max. Int [counts]	Zeit [d]	PTES, NaOH			PTES, Sand, NaOH				PTES, Sand		
		3d	6d	13d	3d	6d	13d	21d	253	3047	2523
Oligomere nach Rkt.fortschritt	Masse	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.
T7(OH) ₄ (OEt)	761,2		35			38					39
T7(OH) ₅	733,2										56
T7(OH) ₃	715,2		50								100
T8(OH) ₆	837,2										42
T8(OH) ₃ (OEt)	847,2	26	64	78		63		79	100	62	
T8(OH) ₄	819,2	26	55			52					88
T8(OH)(OEt)	829			29							
T8(OH) ₂	801,2	45	93	16				32		100	32
T9(OH) ₇	941,2										27
T9(OH) ₄ (OEt)	951,25	27	60	47		62	18	100		75	27

Anhang - Tabelle 4: Relative Intensitäten (abgelesen aus den Spektren) der Massen aus MALDI/TOF-MS-Untersuchungen der PTES-haltigen Mischungen

max. Int [counts]	Zeit [d]	Oligomere nach Rkt.fortschritt	Masse	PTES, NaOH			PTES, Sand, NaOH				PTES, Sand		
				3d	6d	13d	4662	9500	1945	253	3047	2523	
				rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	rel. Int.	NaOH	LiOH
		T9(OH) ₅	923,2							22			72
		T9(OH) ₂ (OEt)	933			25							
		T9(OH) ₃	905,2	50	95				33	55			36
		T9(OH)	887,2			37						17	
		T10(OH) ₈	1045,3			65							
		T10(OH) ₆	1027,3				20						
		T10(OH) ₃ (OEt)	1037,3		48	54	41	14					
		T10(OH) ₄	1009,3	34	60	15	59						
		T10(OH)(OEt)	1019,14			59							
		T10(OH) ₂	991,2		100	48	32	31					
		T10	973,2			24							
		T11(OH) ₁₁	1167		15								
		T11(OH) ₈ (OEt)	1177			17							
		T11(OH) ₉	1149,3			73							
		T11(OH) ₄ (OEt)	1141,3		33	25	30						
		T11(OH) ₅	1113,3		28		42						
		T11(OH) ₃	1095,3	32	78	58	37	26					
		T11(OH)	1077,3			35							
		T11(OH) ₁₀ (OEt)	1195										
		T12(OH) ₅ (OEt)	1245				16						
		T12(OH) ₆	1217,3				20						
		T12(OH) ₂ (OEt) ₂	1255,25			24							
		T12(OH) ₃ (OEt)	1227			35	9						
		T12(OH) ₄	1199				38	15					
		T12(OH) ₂	1181,3			50							
		T13(OH)(OEt) ₂	1341,23			38							
		T13(OH) ₂ (OEt)	1313			14							
		T13(OH) ₃	1285			41	32						
		T13(OEt)	1295			25							
		T14(OH) ₃ (OEt)	1417			28							
		T14(OH) ₄	1389				22						
		T14(OH) ₂	1371			18							

Anhang - Tabelle 5: Relative Intensitäten (abgelesen aus den Spektren) der Massen aus MALDI/TOF-MS-Untersuchungen der iOTES-haltigen Mischungen

max. Int [counts]	Zeit [d]	iOTES, NaOH			iOTES, Quarzsand, NaOH		
		7975	14000	11000	8459	8639	11000
		3d	6d	13d	3d	6d	13d
Oligomere nach Rkt.fortschritt	Masse	rel. Int.	rel Int.	rel. Int.	rel Int.	rel. Int.	rel Int.
T4(OEt) ₆	905,62		15				
T4(OH)(OEt) ₅	877,48	57	55	51	57	51	60
T4(OH) ₂ (OEt) ₄	849,43				21	19	26
T4(OEt) ₄	831,44	100	100	100	100	100	100
T4(OH)(OEt) ₃	803,41	47	43	34	42	38	43
T4(OH) ₂ (OEt) ₂	775,38						22
T5(OH)(OEt) ₆	1079,6	17	13	14		15	16
T5(OH) ₂ (OEt) ₅	1051,55	11	9		10		14
T5(OEt) ₅	1033,56	32	28	36	34	32	33
T5(OH)(OEt) ₄	1005,53	48	26	40	47	38	41
T5(OH) ₂ (OEt) ₃	977,49	23	24	27	23	24	29
T5(OH)(OEt) ₂	959,49	21		20			21
T5(OH) ₂ (OEt)	931,47		18		20		11
T6(OEt) ₆	1235,67			10	10	10	9
T6(OH)(OEt) ₅	1207,65	24	16	20	21	19	19
T6(OH) ₂ (OEt) ₄	1179,61	15	13	17	16	16	17
T6(OH) ₃ (OEt)	1095,64		8		12		
T6(OEt) ₄	1161,61	18	14	17	17	17	15
T6(OH)(OEt) ₃	1133,58	19	14	17	19	18	16
T6(OH) ₄	1049,52			12			

B.3 Literaturdaten der Bindungslängen- und Bindungswinkelvergleiche

Anhang - Tabelle 6: Zusammenstellung von Literaturdaten zu Bindungslängen und -Winkeln (Daten zu Abb. 85 und 86, Kapitel 6.2.1 aus /233//234//235/)

	RIBEIRO-CLARO, AMADO		KINDLER, GEIDEL, FÖRSTER		/233/		STAVE, NICHOLAS		/234/		
			DFT				störungstheoret.		Störungs- theoret.		
Längen in Å			GTO				ab-initio		ab-initio		
Winkel in °	eigene Modellierungen semi-empirisch		DFT		B3P86		MP2		DFT		
	AM1	MNDO	PM3	Exp. Data		6-311G**		6-311G**		DZ+2d	
Molekül 1	1,77	1,71	1,7	1,67	1,66	1,66	1,66	1,67	1,66	1,66	1,66
(HO)3SiH	1,46	1,41	1,5	1,48	1,48	1,48	1,48	1,47	1,47	1,49	1,47
Längen	1,46	1,41	1,5	1,49	1,49	1,49	1,49	1,48	1,48	1,5	1,47
	0,95	0,94	0,94	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,96
(O-Si-Ha)1	109,5	107,2	107,2	106,0	105,8	105,9	105,8	105,8	106	105,3	105,6
(O-Si-Hb)1	111,7	111,6	112,5	112,3	112,3	112,4	112,2	112,2	112,1	111,9	111,8
(Ha-Si-Hb)1	110,3	109,6	108,5	109,4	109,6	109,4	109,6	109,6	109,7	109,8	109,9
(Hb-Si-Hb)1	108,3	107,4	107,5	107,4	107,4	107,4	107,4	107,4	107,3	108	107,9
(Hc-O-Si)1	112,9	128,7	115,4	116,7	118,7	116,5	118,2	116,6	118,3	116,7	117,3
Molekül 2	1,65	1,58	1,63	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,58	1,58
(HO)3Si-	1,49	1,46	1,53	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,52	1,54	1,52
Längen	1,49	1,46	1,53	1,54	1,54	1,54	1,54	1,54	1,52	1,54	1,52
(O-Si-Ha)2	116,8	117,9	116,6	118,1	118,3	118,2	118,3	118,2	118,3	117,8	117,3
(O-Si-Hb)2	116,8	117,9	116,6	118,1	118,3	118,2	118,3	118,2	118,3	117,8	117,3
(Ha-Si-Hb)2	101,3	99,9	101,5	99,6	99,4	99,5	99,3	99,5	99,4	99,8	100,7
(Hb-Si-Hb)2	101,3	99,9	101,5	99,6	99,4	99,5	99,3	99,5	99,4	99,8	100,7
Molekül 3	1,73	1,70	1,68	1,65	1,64	1,65	1,64	1,65	1,64	1,66	1,65
(HO)3Si-O-Si(OH)3	1,46	1,41	1,50	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,47	1,49
Längen	1,46	1,41	1,50	1,49	1,49	1,49	1,49	1,49	1,48	1,48	1,47
	151,7	180,0	117,8	144,0	152,9	179,7	148,8	176,1	148,2	178,0	141,1
(O-Si-Ha)3	107,4	109,8	108,5	110,0	108,7	109,9	108,4	109,8	108,4	109,8	108,7
(O-Si-Hb)3	110,6	109,8	112,7	110,0	110,7	110,0	110,7	110,0	110,7	110,2	110,2
(Ha-Si-Hb)3	109,8	109,1	107,7	109,0	109,1	109,0	109,2	109,0	109,2	110,0	107,8
Winkel	108,7	109,1	107,4	108,6	109,0	108,5	109,0	108,6	108,6	108,9	110,3

Anhang - Tabelle 7: Zusammenstellung von Literaturdaten zu Bindungslängen und -Winkeln
(Daten zu Abb. 87, Kapitel 6.2.1 aus /235/)

RIBEIRO-CLARO, AMADO /235/		semi empirisch			Exper	ab-initio		DFT
		AM1	MNDO	PM3		HF6-3	MP2/6-	B3LYP/6-31G*
Molekül 1	(Si-O)1	1,73	1,73	1,68		1,63	1,66	1,65
(H ₂ SiO) ₃ Länge	(Si-H)1	1,44	1,41	1,5		1,47	1,48	1,48
Winkel	(O-Si-O)1	98,5	102,6	108,9		108	108	108
	(Si-O-Si)1	141,5	137,4	118		133	132	132
Molekül 2	(Si-O)2	1,7	1,71	1,68	1,63	1,62	1,65	1,64
(H ₂ SiO) ₄ Länge	(Si-H)2	1,45	1,41	1,52	1,48	1,47	1,48	1,48
Winkel	(O-Si-O)2	164	107,7	111	112	110	111	110
	(Si-O-Si)2	105,7	162,9	126,5	149	142	159	144