

Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie

**Reaktivität und Wechselwirkungen  
siliciumorganischer Verbindungen in einer  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  - Matrix**

Linda Jakobsmeier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der  
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen  
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten  
Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. G. Morteani

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. W. Hiller

2. apl.-Prof. Dr. H.-U. Hummel,

Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg

Die Dissertation wurde am 14.07.2000 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 31.07.2000 angenommen.

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Problemstellung</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Allgemeines</b>  | <b>11</b> |
| 2.1      | Gips  | 11        |
| 2.1.1    | Physikalische und chemische Eigenschaften   | 11        |
| 2.1.2    | Vorkommen und Gewinnung   | 13        |
| 2.1.3    | Kristallstruktur des Calciumsulfat-Dihydrats $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$     | 16        |
| 2.1.4    | Kristallstruktur des Calciumsulfat-Halbhydrats $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ | 17        |
| 2.1.5    | Rehydratation des Stuckgipses zum Gips  | 20        |
| 2.2      | Die Hydrophobiermittel Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan               | 23        |
| 2.2.1    | Polymethylwasserstoffsiloxan - chemische und physikalische Eigenschaften                    | 23        |
| 2.2.2    | Trimethoxymethylsilan - chemische und physikalische Eigenschaften                           | 24        |
| 2.2.3    | Eine kurze Übersicht über die Chemie der Silane und Silicone                                | 25        |
| 2.2.3.1  | Silane  | 25        |
| 2.2.3.2  | Silicone  | 27        |
| 2.2.4    | Anwendungsgebiete der Silicone  | 29        |
| 2.2.5    | Vergleich – Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan                          | 31        |
| 2.3      | Hydrophobierung   | 32        |
| 2.3.1    | Hydrophile und hydrophobe Verbindungen  | 32        |
| 2.3.2    | Benetzbarkeit von Festkörpern durch Flüssigkeiten   | 33        |
| 2.3.3    | Flüssigkeitsrandwinkel auf Festkörpern  | 34        |
| 2.3.4    | Hydrophile und hydrophobe Oberflächen   | 35        |
| 2.4      | Wassertransport im Porensystem von Baustoffen   | 36        |
| 2.4.1    | Das Porensystem   | 36        |
| 2.4.2    | Kapillarer Wassertransport  | 39        |
| 2.4.3    | Bestimmung des Porenvolumens und der Porengröße mit der Quecksilberporosimetrie             | 43        |
| <b>3</b> | <b>Methoden und Resultate</b>   | <b>46</b> |
| 3.1      | Probenherstellung   | 46        |

---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.2      | Pulverdiffraktometrie an hydrophobiertem Gips.....                                   | 48        |
| 3.3      | Infrarotspektroskopie an hydrophobiertem Gips.....                                   | 50        |
| 3.4      | Rasterelektronenmikroskopie an hydrophobiertem Gips.....                             | 53        |
| 3.5      | Silicium-Gehalt hydrophobierter Gipsproben.....                                      | 56        |
| 3.6      | Hydrolyse von Trimethoxymethylsilan und Polymethylwasserstoffsiloxan.....            | 57        |
| 3.6.1    | Trimethoxymethylsilan .....  | 57        |
| 3.6.2    | Polymethylwasserstoffsiloxan .....   | 58        |
| 3.6.3    | Vergleich der Stuckgipse Typ A und Typ B.....  | 62        |
| 3.6.3.1  | Zusammensetzung.....   | 62        |
| 3.6.3.2  | Korngrößenverteilung.....  | 63        |
| 3.6.3.3  | Dichte, Oberfläche und Abbindezeiten .....   | 66        |
| 3.6.3.4  | Wärmeentwicklung bei der Rehydratation der Stuckgipse .....                          | 66        |
| 3.6.3.5  | Calciumsulfat-Dihydratgehalt der Stuckgipse.....                                     | 67        |
| 3.6.3.6  | Zusammenfassung.....   | 67        |
| 3.6.4    | Faktoren, die die Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan<br>begünstigen .....    | 68        |
| 3.7      | Wasseraufnahme von hydrophobiertem und nicht hydrophobiertem Gips ....               | 72        |
| 3.7.1    | Wasseraufnahme bei Massehydrophobierung.....   | 72        |
| 3.7.2    | Wasseraufnahme bei Oberflächenhydrophobierung .....                                  | 74        |
| 3.8      | Visualisierung der Wasseraufnahme von Gips.....                                      | 75        |
| 3.9      | Verteilung von Polymethylwasserstoffsiloxan im Gips.....                             | 77        |
| 3.9.1    | Dispersion des Polymethylwasserstoffsiloxans in Wasser.....                          | 78        |
| 3.9.2    | Dispersion des Trimethoxymethylsilans in Wasser.....                                 | 79        |
| 3.10     | Bestimmung der Porengröße von hydrophobiertem und nicht<br>hydrophobiertem Gips..... | 79        |
| 3.11     | Diskussion der Ergebnisse .....  | 82        |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung.....</b>  | <b>88</b> |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>  | <b>91</b> |
| 5.1      | Analytik .....   | 91        |
| 5.2      | Versuchsbeschreibungen.....  | 92        |
| 5.2.1    | Einstreumenge und Wasser-Gips-Wert nach DIN 1168 Teil II.....                        | 92        |
| 5.2.2    | Phasenanalyse .....  | 92        |
| 5.2.3    | Gipsproben-Präparation.....  | 93        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.2.4    | Versteifungszeiten nach DIN 1168 Teil II .....  | 94         |
| 5.2.5    | Proben für die Pulverdiffraktometrie .....  | 95         |
| 5.2.6    | Proben für Infrarot-Spektroskopie .....   | 95         |
| 5.2.7    | Proben für die Rasterelektronenmikroskopie .....  | 95         |
| 5.2.8    | Proben für Silicium-Gehalt-Messung .....  | 96         |
| 5.2.9    | Proben für die Bestimmung der Silicium-Verteilung in hydrophobierten Gipsproben.....      | 96         |
| 5.2.10   | Hydrolyse des Trimethoxymethylsilans.....   | 97         |
| 5.2.11   | Qualitative Wasserstoff-Messung bei der Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan .....  | 100        |
| 5.2.12   | Quantitative Wasserstoff-Messung bei der Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan ..... | 101        |
| 5.2.13   | <sup>29</sup> Silicium-Feststoff-NMR.....   | 104        |
| 5.2.14   | Analyse von CaSO <sub>4</sub> · 0,5 H <sub>2</sub> O mit RFA.....                         | 104        |
| 5.2.15   | Korngrößenverteilung von CaSO <sub>4</sub> · 0,5 H <sub>2</sub> O.....                    | 105        |
| 5.2.16   | Kalorimetrie bei der Hydratation von CaSO <sub>4</sub> · 0,5 H <sub>2</sub> O.....        | 105        |
| 5.2.17   | Proben für die Wasseraufnahme nach DIN 18 180.....  | 105        |
| 5.2.18   | Visualisierung der Wasseraufnahme.....  | 106        |
| 5.2.19   | Proben für die Vermessung von Porenradien.....  | 107        |
| <b>6</b> | <b>Anhang.....</b>  | <b>108</b> |
| <b>7</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>   | <b>138</b> |

---

## Liste der verwendeten Abkürzungen

|                         |  |
|-------------------------|--|
| BET                     | Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller          |
| deion. H <sub>2</sub> O | deionisiertes Wasser                                 |
| DH                      | Calciumsulfat-Dihydrat                               |
| DSC                     | Differential Scanning Calorimetrie,                  |
| HH Typ A                | Stuckgips der Firma Merck                            |
| HH Typ B                | Stuckgips der Firma Knauf                            |
| HH                      | Calciumsulfat-Halbhydrat                             |
| HSi                     | Polymethylwasserstoffsiloxan                         |
| IR                      | Infrarotspektroskopie                                |
| MTMO                    | Trimethoxymethylsilan                                |
| NMR                     | Nuclear Magnetic Resonance, magnetische Kernresonanz |
| REM                     | Rasterelektronenmikroskopie                          |
| RFA                     | Röntgenfluoreszenz-Analyse                           |
| WGV                     | Wasser-Gips-Verhältnis                               |

---

## Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt allen Mitarbeitern der Technischen Universität München und der Firma Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke, die durch ihre tatkräftige Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanke ich mich bei:

- Herrn Prof. Dr. Wolfgang Hiller, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für seine Betreuung und Förderung der Arbeit durch Diskussion und Ratschlag.
- Herrn Prof. Dr. Hans-Ulrich Hummel für zahlreiche wertvolle Hinweise, seine außergewöhnliche Hilfsbereitschaft und die freundliche Übernahme des Korreferats.
- Herrn Prof. Dr. Giulio Morteani für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis und die wohlwollende Unterstützung meiner Arbeit.
- allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Mineralogie und Angewandte Geochemie der TUM, besonders Herrn Dr. Grundmann, Herrn Dr. Lehrberger, Herrn Dr. Gilg, Herrn Dr. Hecht, Frau Holzhäuser, Herrn Beiderbeck, Herrn Ruttner und Frau Claus für die kollegiale Arbeitsatmosphäre und für die Unterstützung bei zahlreichen Messungen.
- den Mitarbeitern der Abteilung Forschung und Entwicklung der Firma Gebrüder Knauf Westdeutsche Gipswerke, die mir bei der Herstellung und Messung meiner Proben halfen.
- zusätzlich danke ich meinem Mann und meinem Sohn für deren unendliche Geduld mit mir während der Fertigstellung dieser Arbeit.

---

# 1 Einleitung und Problemstellung

Viele Baustoffe neigen aufgrund ihrer Porosität zur Wasseraufnahme. Um die daraus entstehenden Schäden zu vermeiden oder zu verringern, muß die Wasseraufnahme des Baustoffes verhindert oder zumindest reduziert werden. Die unterschiedlichen, hierfür verwendeten Techniken des Feuchteschutzes werden unter dem Begriff Hydrophobierung zusammengefaßt. Die wirksamsten und für diesen Zweck am häufigsten verwendeten Produkte enthalten Silicone.

Silicone stellen ein ideales Imprägnierungsmittel dar, weil sie die Porenoberfläche des Baustoffes mit einer wasserabweisenden Schicht auskleiden, jedoch den Durchtritt von Gasen und Wasserdampf durch den Baustoff nicht beeinträchtigen. Dadurch unterscheiden sie sich grundlegend von anderen Imprägniermitteln auf der Basis von Paraffinen, Wachsen und Kunstharzen, die die Oberfläche der Baustoffe fest verschließen und dadurch die Atmungsaktivität stark vermindern.

Es gibt zwei gegensätzliche Verfahren einen Baustoff zu hydrophobieren. Die Oberflächenhydrophobierung und die Massehydrophobierung. Bei ersterer handelt es sich um die Hydrophobierung der makroskopischen Außenfläche eines Festkörpers. Sie ist bei allen Materialien in Abhängigkeit vom Hydrophobierungsmittel anwendbar, da die Mittel ähnlich wie ein Farbanstrich von außen auf die Bauteile aufgetragen werden. Bei der Massehydrophobierung beruht die Wirkung auf der Zugabe von Hydrophobiermitteln während der Herstellung des Baustoffes. Diese Art des Feuchteschutzes kann bei Ziegeln, Putzen, Mörtel, Beton oder Gips angewendet. Je nach Aggregatzustand des Hydrophobiermittels wird es während der Fertigung zur festen oder zur flüssigen Phase hinzugegeben.

In der Gruppe der Silicone nimmt ein Hydrophobiermittel im Bautenschutz eine besondere Stellung ein, das Polymethylwasserstoffsiloxan. Es wird ausschließlich zur Imprägnierung von Gipskartonplatten verwendet. Während bei der Hydrophobierung von anderen Baustoffen die unterschiedlichsten siliciumorganischen Verbindungen zur Anwendung kommen, in Abhängigkeit des mineralischen Baustoffes und seiner Zusammensetzung, wird die Hydrophobierung von Gipskartonplatten nur mit Polymethylwasserstoffsiloxan vorgenommen.

Gipskartonplatten sind im wesentlichen aus Gips bestehende Bauplatten, die an zwei Seiten mit einem als Armierung dienenden Karton ummantelt sind<sup>1</sup>. Dank ihres geringen Gewichtes (8 Kg/m<sup>2</sup> bis 12 Kg/m<sup>2</sup>)<sup>2</sup> werden diese Platten vor allem für den schnel-

---

len und unkomplizierten Innenausbau verwendet. Besonders für die Wand- und Deckenverkleidung und die Errichtung von Zwischenwänden sind die Gipskartonplatten hervorragend geeignet.

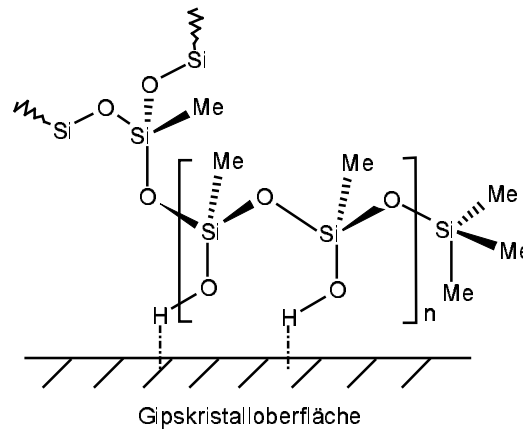
Für eine Montage in Feuchträumen müssen diese Platten nach DIN 18 180 mit Mitteln imprägniert werden, die eine Wasseraufnahme deutlich verzögern. Das bedeutet, daß die Gipsplatten bei Unter-Wasser-Lagerung innerhalb von zwei Stunden nicht mehr als 10% ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen dürfen. Die Wasseraufnahme des unbehandelten Gipses liegt zwischen 30 Gew.-% und 40 Gew.-%.

Polymethylwasserstoffsiloxan wird in der industriellen Fertigung von Gipskartonplatten weltweit eingesetzt. Es ist hinreichend bekannt in welchen Konzentrationen das Polymethylwasserstoffsiloxan in der Produktion von Gipsbauelementen eingesetzt werden muß, um eine auf Preis und Leistung optimierte Hydrophobierung zu bewirken. Schon mit verhältnismäßig geringen Zugaben von 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% des Siliconöls Polymethylwasserstoffsiloxan zum Gips, kann die Wasseraufnahme des Gipses auf 2% bis 5% gesenkt werden.

Interessanter weise ist aber bis heute nicht untersucht worden wie Polymethylwasserstoffsiloxan in der Gipsmatrix vorliegt und wirkt. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu ergründen worauf die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxan auf Gips beruht. Der in der Literatur<sup>3 4 5 6</sup> zitierten Annahme, daß die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans auf der Bildung eines vernetzten Siliconharzes und der Ausbildung einer chemischen Bindung mit dem Gips beruht, sollte nachgegangen werden. Das Verständnis des Wirkungsmechanismus des Hydrophobiermittels im Gips ist die Grundlage zur Optimierung der Hydrophobierung des Gipses.

Nach Keller<sup>6</sup> ist die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans die entscheidende Reaktion bei der Hydrophobierung des Gipses und das gebildete Silanol das reaktive Agens dabei. Postuliert wird die Bindung freier Si-OH-Gruppen des Polymethylsilanols an die Kristalloberfläche des Gipses. Die unpolaren Methylgruppen am Siliciumatom weisen dabei von der Kristalloberfläche weg und erzeugen so den wasserabweisenden Effekt in der Gipsmasse.

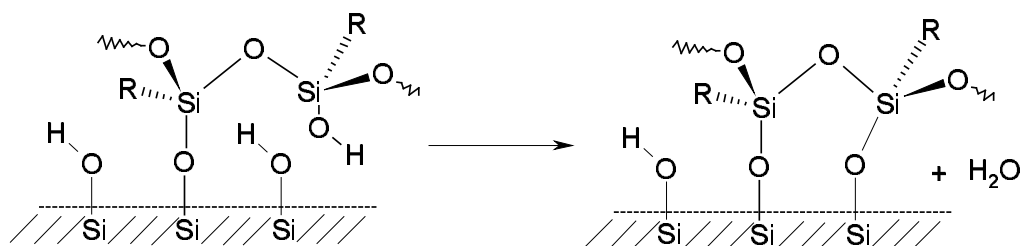




**Abb. 1:** Vermutete Koordination des Polymethylwasserstoffsiloxans an die Gipsoberfläche

Welche Art der Bindung das Silanol mit dem Gips eingeht, wird von Keller nicht beschrieben.

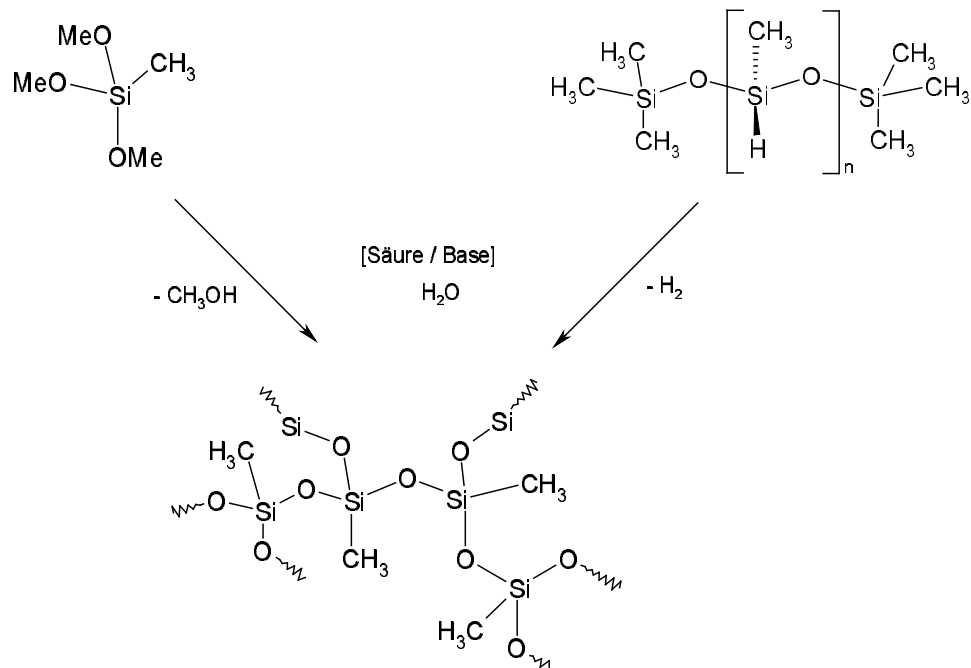
Es liegt nahe, zu glauben, daß der Wirkungsmechanismus der Hydrophobierung auf der Bildung eines Silanols beruht, da bei der Hydrophobierung von Sandstein mit siliciumorganischen Verbindungen Silanole ebenfalls als reaktive Verbindungen beschrieben werden<sup>7</sup>. Andererseits muß man sich vor Augen führen, daß die Silikatverbindungen des Sandsteins freie Si-OH-Gruppen aufweisen, mit denen Silanole unter Kondensation reagieren können.



**Abb. 2:** Kondensation von Silanolen an freie Si-OH-Gruppen auf der Oberfläche von Sandsteinen

Im  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  stehen naturgemäß keine freien Si-OH-Gruppen zur Verfügung, woraus die Frage nach der Wechselwirkung zwischen siliciumorganischen Verbindungen mit der anorganischen Gipsmatrix resultiert. Für die Untersuchungen diente Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan.

Beide Substanzen sind hydrophob und können bei gleichen Reaktionsbedingungen unter vollständiger Hydrolyse und Kondensation bis zur Polymethylkieselsäure reagieren.



**Abb. 3:** Hydrolyse und Kondensation des Trimethoxymethylsilans und des Polymethylwasserstoffsiloxans

Wenn die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans auf der Bildung der Polymethylkieselsäure beruht, so muß die Imprägnierung des Gipses mit beiden Substanzen zur gleich geringen Wasseraufnahme führen.

Die Arbeit gliedert sich auf in folgende Bereiche:

Im allgemeinen Teil wird ein kurzer Überblick über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Gipses und der untersuchten Hydrophobiermittel Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan gegeben. Des weiteren wird das allgemeine Prinzip der Hydrophobierung erklärt und die Aufnahme und der Transport von Wasser im Porensystem von Baustoffen erläutert.

Das darauf folgende Kapitel beschreibt die Versuche, die zur Aufklärung des Wirkungsmechanismus von Polymethylwasserstoffsiloxan in Gips gemacht wurden und diskutiert die Versuchsergebnisse.

Die Zusammenfassung stellt die wichtigsten Ergebnisse in Kürze dar.

Experimenteller Teil und Anhang geben Aufschluß über die Methodik und Durchführung der Versuche und belegen nochmals die in Kapitel 3 genannten Versuchsergebnisse mit aufgelisteten Pulverdiagrammen, Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen und Abbildungen der Porenradialverteilungen.

## 2 Allgemeines

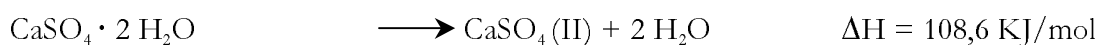
### 2.1 Gips

#### 2.1.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

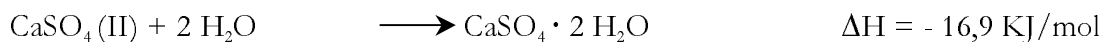
Die chemische Verbindung  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Calciumsulfat-Dihydrat) trägt den Trivialnamen Gips und gehört zur Gruppe der wichtigsten in der Natur vorkommenden Sulfate<sup>8</sup>. Das Wort Gips leitet sich ab vom griechischen Wort *gypsos*<sup>9</sup>. In der Antike verwendete man die Bezeichnung *gypsos* jedoch nicht nur für das Mineral Gips, sondern auch für die kristallwasserfreie Verbindung Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) und das Calciumsulfat-Halbhydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ), auch Stuckgips genannt. Damals dachte man, daß es sich bei den farblosen Feststoffen Gips, Anhydrit und Calciumsulfat-Halbhydrat um ein und das selbe Material handelt.

Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit werden beim Brennen von Gips bei  $160^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  gebildet und alle drei Verbindungen können durch Dehydratation und Rehydratation in einander übergeführt werden.

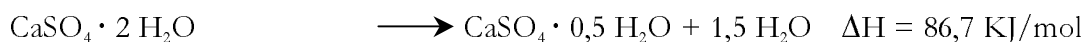
<1>



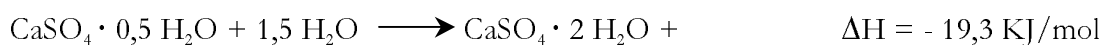
<2>



<3>



<4>



Leider hat sich die mißverständliche Namensgebung der Antike für Gips und seine Dehydratationsprodukte bis in die heutige Zeit der deutschen Umgangssprache erhalten. Es führt zur Verwirrung, wenn chemische Verbindungen mit unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften den gleichen Namen tragen. Deswegen wird in dieser Arbeit der Name Gips nur für das Calciumsulfat-Dihydrat verwendet.

Gips, Calciumsulfat-Halbhydrat, Anhydrit (I), Anhydrit (II) und Anhydrit (III) sind die fünf festen Phasen des Systems  $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . Beim Calciumsulfat-Halbhydrat und beim löslichen Anhydrit (III) werden zudem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen unterschieden (Abb. 4).

| Characteristic  | Calcium sulfate dihydrate  | Calcium sulfate hemihydrate   | Anhydrite III   | Anhydrite II  | Anhydrite I                |
|---|--|---|---|---|----------------------------|
| Formula   | CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O  | CaSO <sub>4</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O   | CaSO <sub>4</sub>   | CaSO <sub>4</sub>   | CaSO <sub>4</sub>          |
| Molecular mass <i>M<sub>r</sub></i>                   | 172.17   | 145.15  | 136.14  | 136.14  | 136.14                     |
| Thermodynamic stability, °C                           | < 40   | metastable*   | metastable*   | 40–1180   | > 1180                     |
| Forms or stages                                       |  | two forms:<br>α<br>β  | three stages:<br>β-anhydrite III<br>β-anhydrite III'<br>α-anhydrite III | three stages:<br>AII-s, slowly soluble anhydrite<br>AII-u, insoluble anhydrite<br>AII-E, <i>Estrichgips</i>                               |                            |
| Other names, often based on the application           | gypsum<br>raw gypsum<br>synthetic gypsum<br>chemical gypsum<br>byproduct gypsum<br>set gypsum<br>hardened gypsum | α-form:<br>α-hemihydrate<br>autoclave plaster<br>α-plaster<br>β-form:<br>β-hemihydrate<br>stucco plaster<br>β-plaster<br>plaster of Paris<br>[26499-65-0] | soluble anhydrite   | raw anhydrite<br>natural anhydrite<br>anhydrite<br>synthetic anhydrite<br>chemical anhydrite<br>byproduct anhydrite<br>calcined anhydrite | high-temperature anhydrite |
| Synthesis conditions: temperature, °C, and atmosphere | < 40   | α-form: > 45, from aqueous solution<br>β-form: 45–200 in dry air  | α- and β-AIII: 50 and vacuum or 100 in air<br>β-AIII: 100 in dry air    | 200–1180  | > 1180                     |
| Production temperature, °C                            | < 40   | α-form: 80–180<br>β-form: 120–180   | β-AIII and β-AIII': 290<br>α-AIII: 110                                  | 300–900, specifically<br>AII-s: < 500<br>AII-u: 500–700<br>AII-E: > 700   | not produced commercially  |

\* Metastable in air saturated with water vapor

**Abb. 4:** physikalische und chemische Eigenschaften der fünf Phasen des Systems CaSO<sub>4</sub>-xH<sub>2</sub>O<sup>10</sup>

Es werden in der Literatur<sup>11</sup> Subhydrate der Zusammensetzung CaSO<sub>4</sub> · x H<sub>2</sub>O mit 0 < x < 0,5 und 0,5 < x < 1 beschrieben, jedoch sind diese genauso wie Anhydrit I von rein akademischen Interesse und finden industriell keine Anwendung. Die anderen vier Phasen hingegen sind von industriell großem Nutzen und sind Bestandteile vieler Produkte<sup>12</sup> wie z.B.:

- Baugipse und Gipsputze,
- Gipskartonplatten und Gipswandbauplatten,
- Anhydritestriche und Gipsestriche,
- Modell und Formgipse für die keramische Industrie, Metall- und Kunststoff-Industrie
- Hart- und Dentalgipse.

Diese Aufzählung zeigt wie vielfältig Gips eingesetzt werden kann. Die Anwendungen aus dem künstlerischen Bereich sind hier noch gar nicht genannt.

In Abb. 5 sind die in Industrie und Handwerk geläufigen Bezeichnungen der Verbindungen CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O, CaSO<sub>4</sub>(II) und CaSO<sub>4</sub>(III) genannt.

| Chemische Formel der Phase                                       | CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O                                  | CaSO <sub>4</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O   | CaSO <sub>4</sub> III | CaSO <sub>4</sub> II  |
|--|--|---|-----------------------|---|
| Bezeichnung  | Calciumsulfat-Dihydrat   | Calciumsulfat-Halbhydrat  | Anhydrit III          | Anhydrit II   |
| Weitere Bezeichnungen  | Natur-Gips<br>Rohgips<br>Gipsstein<br>techn. Gips<br>abgebundener Gips | β-Halbhydrat<br>β-Gips<br>Stuckgips<br>α-Halbhydrat<br>α-Gips<br>Autoklavengips | löslicher Anhydrit    | Natur-Anhydrit<br>Rohanhydrit<br>Anhydritstein<br>synthetischer Anhydrit<br>erbrannter Anhydrit |
| Formen   |  | α-Form<br>β-Form  | α-A III<br>β-A III    | A II-s<br>(schwerlöslich)<br>A II-u<br>(unlöslich)<br>A II E<br>(Estrichgips)                   |
| Kristallwasser (M.-%)  | 20.92  | 6.21  | 0                     | 0   |
| Dichte (g/cm <sup>3</sup> )                                      | 2.31   | 2.619 β<br>2.757 α  | 2.580                 | 2.93 – 2.97   |
| Molmasse   | 172.17   | 145.15  | 136.14                | 136.14  |
| Löslichkeit in H <sub>2</sub> O bei 20°C (gCaSO <sub>4</sub> /l) | 2.05   | 8.8 β<br>6.7 α  | 8.8 β<br>6.7 α        | 2.7   |

**Abb. 5:** physikalische und chemische Eigenschaften und Benennung der vier wichtigsten Phasen des Systems CaSO<sub>4</sub>-xH<sub>2</sub>O<sup>13</sup>

Bei der Verwendung von Gips als Baustoff spielt das Calciumsulfat-Dihydrat eine zentrale Rolle, da es immer das Edukt der Dehydratation und zugleich auch das Produkt der Rehydratation ist.

Industriell wird Halbhydrat durch Calcinieren (Brennen) von Gips bei Temperaturen von 160°C bis 180°C gewonnen. Durch Lösen des Calciumsulfat-Halbhydrats im Wasser rehydratisiert das Halbhydrat zum Gips, der nach dem Fällen aus der wässrigen Lösung innerhalb von 10 bis 20 Minuten zu einer druckfesten Masse erhärtet.

Wird Gips bei Temperaturen von 200°C bis 300°C bzw. von 300°C bis 900°C zu löslichem Anhydrit (III) bzw. zu schwer löslichem Anhydrit (II) gebrannt, so entstehen die Ausgangsstoffe, die beim Lösen in Wasser zu einer langsam (mehrere Stunden) erhärtenden Gipsmasse reagieren.

Die Lösung des Anhydrits III im Wasser führt über die Zwischenstufe des Calciumsulfat-Halbhydrats zum Gips, während der Anhydrit II direkt zum Calciumsulfat-Dihydrat reagiert.

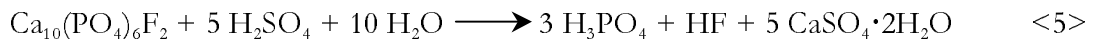
### 2.1.2 Vorkommen und Gewinnung

Der Ursprung ausgedehnter Gips- oder Anhydrit-Lagerstätten sind CaSO<sub>4</sub>-haltige marine oder festländische Wasserbecken. Je nach Temperatur und Salzgehalt der Lösungen bilden sich durch Verdunstung des Wassers Gips- oder Anhydrit-Sedimente<sup>14</sup>. Aus reinen wässrigen Lösungen scheidet sich unterhalb von 66°C immer Gips ab, während oberhalb von 66°C Anhydrit auskristallisiert. In Gegenwart anderer Salze (NaCl) fällt Anhydrit schon bei niedrigeren Temperaturen aus der Lösung aus.<sup>15</sup>

Da sich Gips durch Aufnahme von Kristallwasser aus Anhydrit bilden kann und umgekehrt Anhydrit durch Wasserabgabe aus Gips entsteht, finden sich in Gipslagerstätten Anteile von Anhydritgestein und umgekehrt in Anhydritlagerstätten Anteile von Gipsgestein. Die prozentuale Zusammensetzung der Gips/Anhydrit-Vorkommen ist abhängig von der geologischen Entwicklung der Lagerstätte<sup>16</sup>. Mit Änderung der Druck- und Temperaturverhältnisse in den Sediment-Schichten bildet sich aus Gips Anhydrit, der wiederum durch Sickerwasser oder Grundwasser zu Gips hydratisieren kann.

Neben der primären Gewinnung von Gips im Tagebau oder seichtem Tiefbau fällt  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  als Nebenprodukt technischer Prozesse an. Die wichtigsten Verfahren bei denen Gips bzw. Anhydrit jährlich im Tonnenmaßstab produziert wird, sind die Phosphorsäure-Gewinnung, die Darstellung von Titandioxid, die Flußsäure-Herstellung und die Rauchgas-Entschwefelung in Verbrennungsanlagen fossiler Brennstoffe.

Phosphogips



Titanogips



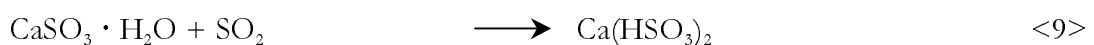
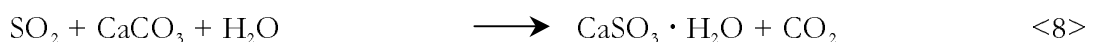
Fluoroanhydrit (Flußsäure-Darstellung)



Die aus diesen Verfahren gewonnenen Gipse bzw. Anhydrit müßten aufwendig von Verunreinigungen getrennt werden, um in der Gipsindustrie Anwendung zu finden. Da sich das wirtschaftlich nicht rechnet, werden diese Gipse von der Gipsindustrie nicht verarbeitet.

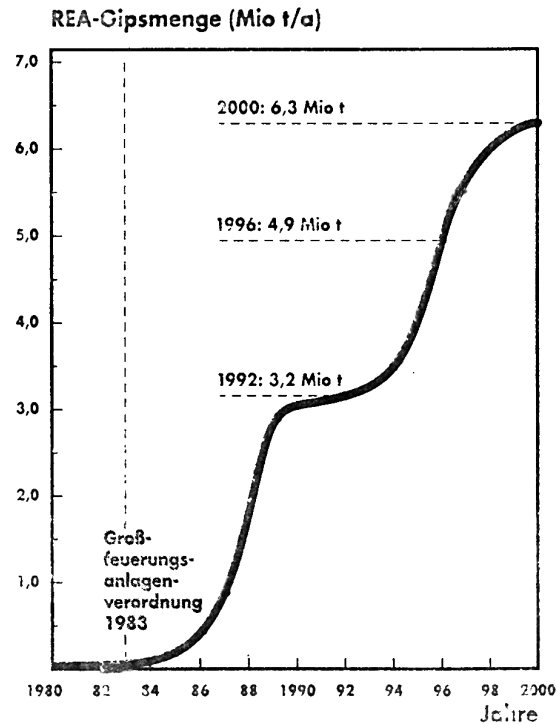
Rauchgas-Entschwefelungs-Gips (REA-Gips)

Der für die Gipsindustrie wichtige Prozeß zur Gewinnung technischen Gipses ist die Rauchgasentschwefelung. Hierbei entsteht Gips mit hohem Reinheitsgrad und toxikologischer Unbedenklichkeit, so daß dieser Gips ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet werden kann.



Seit dem Inkrafttreten der Großfeuerungsanlagenverordnung 1983, die die Entschwefelung von Abgasen in Verbrennungsanlagen fordert, ist die Produktion von REA-Gips in Deutschland exponentiell gestiegen.

Gleichzeitig stieg jedoch auch der Gips-Verbrauch in Deutschlands Bauindustrie an. So konnte trotz steigender absoluter Produktionsmengen in den Jahren 1994 und 1995 nur rund 35% des Bedarfs an Gips in der Baustoffindustrie mit REA-Gips gedeckt werden. Der größere Teil von 65% kam nach wie vor aus dem Abbau von Naturgips<sup>17</sup>.



**Abb. 6:** REA-Gipsmenge aus Stein- und Braunkohlekraftwerken, Deutschland 1980 - 2000<sup>17</sup>

### 2.1.3 Kristallstruktur des Calciumsulfat-Dihydrats $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

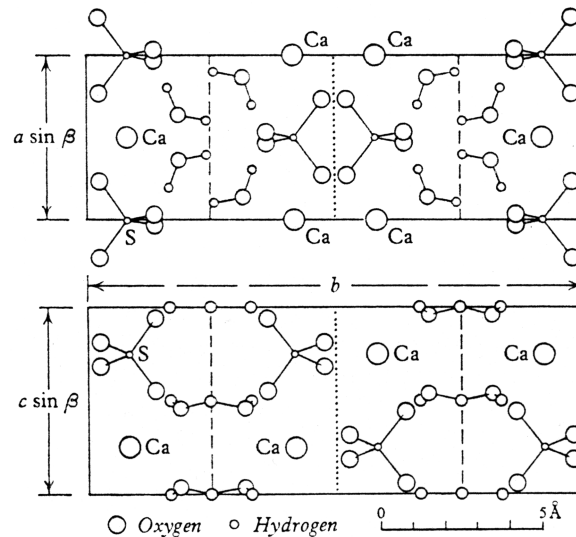
Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Materials Gips besser zu verstehen, ist es nützlich sich die chemische Struktur und das Kristallisationsverhalten des Gipses vor Augen zu führen.

**Tab. 1:** Kristalldaten von  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  <sup>18</sup>

|                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| Kristallsystem:   | monoklin                   |
| Raumgruppe:       | I2/a                       |
| Formeleinheit     | Z = 4                      |
| Gitterkonstanten: | a = 5,679 (5) Å            |
|                   | b = 15,0202 (14) Å         |
|                   | c = 6,0522 (6) Å           |
|                   | $\beta = 118,43 (4)^\circ$ |

Calciumsulfat-Dihydrat ist schichtartig aufgebaut. Parallel zur (010)-Ebene orientieren sich Doppelschichten aus Sulfattetraedern, die durch Calciumionen zusammengehalten werden. Zwischen den Tetraederdoppelschichten ist das Kristallwasser eingelagert. Jedes Calciumion ist achtfach koordiniert, von sechs Sauerstoffatomen der Sulfattetraeder und von zwei Sauerstoffatomen des Kristallwassers. Die Abstände zwischen Calciumion und Sauerstoffatom der Sulfattetraeder liegen zwischen 2.552 Å und 2.366 Å, während der Abstand vom Calciumion zum Sauerstoffatom der Wassermoleküle bei 2.81 Å liegt. Ein Wassermolekül koordiniert sowohl an ein Calciumion der einen Doppelschicht wie auch an ein Calciumion der anderen Doppelschicht<sup>18</sup>. Über Wasserstoffbrückenbindungen der Länge 1.856 Å und 1.941 Å koordinieren die Wassermoleküle auch an die Sauerstoffatome der Sulfattetraeder aus zwei Doppelschichten. Durch die schwachen Wasserstoffbrückenbindungen ergibt sich die sehr gute Spaltbarkeit des Gipses entlang der Kristallwasserschicht, parallel zur (010)-Ebene.





**Abb. 7:** Schema einer Dihydratschichtstruktur<sup>19</sup>, parallel zur z und x Achse der Einheitszelle

Betrachtet man die Kristallstruktur entlang der [101]-Achse, so lassen sich Ketten von Wassermolekülen erkennen, die sich in zeolithähnlichen Kanälen befinden<sup>18</sup>. Die Kanäle werden durch die in dieser Blickrichtung kettenartig und abwechselnd aneinander gereihten Calciumionen und Sulfattetraeder erzeugt. Dieses Phänomen ist in den Strukturen aller Gipsphasen wiederzufinden und läßt vermuten, daß das Kristallwasser bei der Dehydratisierung des Calciumsulfat-Dihydrats bzw. des Calciumsulfat-Halbhydrats durch diese Kanäle entweicht<sup>20</sup>.

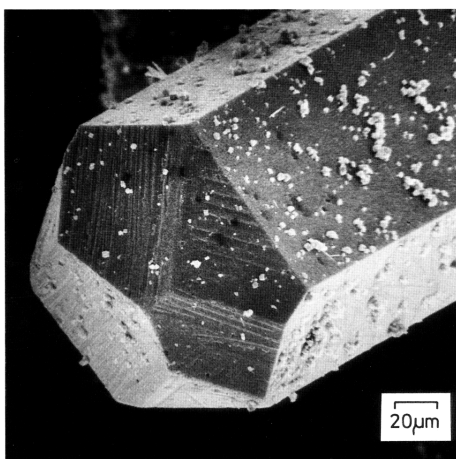
Eine Projektion der Kristallstruktur des Gipses auf die Kristalloberflächen zeigt, daß sich jeweils zwei Sauerstoffatome eines Sulfattetraeders auf der (010)-Fläche befinden, die von mindestens einer Grenzschicht Wasser bedeckt ist<sup>21</sup>.

#### 2.1.4 Kristallstruktur des Calciumsulfat-Halbhydrats $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

Die Dehydratation des  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  bedingt eine Veränderung der Kristallstruktur und damit eine Erhöhung der Dichte.

**Tab. 2:** Kristalldaten von  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  <sup>22</sup>

|                   |                              |
|-------------------|------------------------------|
| Kristallsystem:   | Monoklin                     |
| Raumgruppe:       | $I 121$                      |
| Formeleinheit     | $Z = 12$                     |
| Gitterkonstanten: | $a = 12,032 (4) \text{ \AA}$ |
|                   | $b = 6,927 (2) \text{ \AA}$  |
|                   | $c = 12,671 (2) \text{ \AA}$ |
|                   | $\beta = 90,18 (1)^\circ$    |

**Abb. 8:** REM-Aufnahme eines Calciumsulfat-Halbhydrat-Kristalls, entstanden durch Dehydratation von Gips mit konz.  $\text{HNO}_3$  <sup>11</sup>

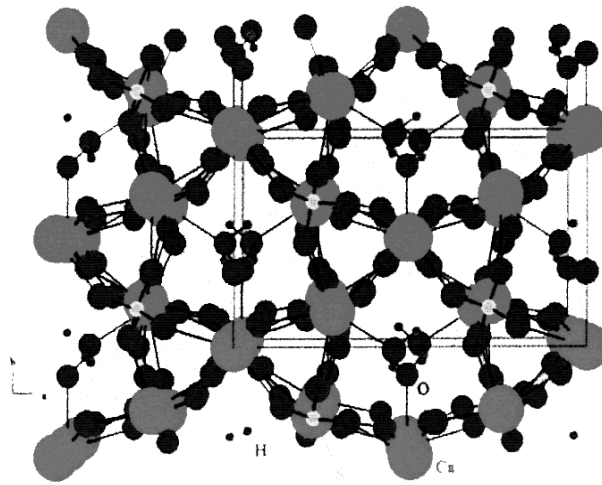
Im Unterschied zum Calciumsulfat-Dihydrat ist das  $\alpha/\beta$ -Calciumsulfat-Halbhydrat nicht schichtartig aufgebaut. Die Sulfattetraeder und Calciumionen bilden entlang der [001]-Achse eine Kanalstruktur, in der die locker gebundenen Kristallwassermoleküle an die Sauerstoffatome der Sulfattetraeder und an die Calciumionen koordinieren. Die Kanalstruktur bildet sich aus einer linearen alternierenden Abfolge von  $\text{CaO}_8$ -Polyedern, Sulfattetraedern und  $\text{CaO}_9$ -Polyedern mit einem durchschnittlichen Ca-O-Abstand von  $2,47 \text{ \AA}$  im  $\text{CaO}_8$ -Polyeder und einem Ca-O-Abstand von  $2,51 \text{ \AA}$  in den  $\text{CaO}_9$ -Polyedern.

Entlang dieser Kanäle entweichen die Wassermoleküle während der Dehydratation des Calciumsulfat-Halbalbhydrats zum Anhydrit III. Auf gleichem Wege wird Kristallwasser

bei der Rehydratation des Anhydrit III zum Calciumsulfat-Halbhydrat aufgenommen<sup>11</sup>.

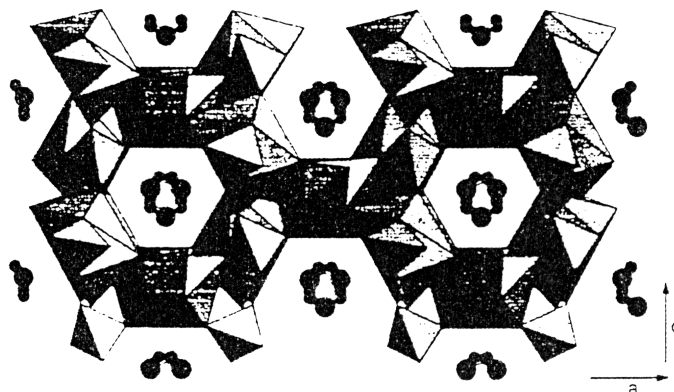
Kristallographisch werden zwei Wassermoleküle in der Struktur unterschieden. Ein Molekül koordiniert sowohl mit seinem Sauerstoffatom an das Calciumion mit einem Abstand von 2,37 Å, als auch mit seinen Wasserstoffatomen an zwei Sauerstoffatome der Sulfattetraeder mit den Abständen 2,24 Å und 2,17 Å. Das andere Wassermolekül bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom der Sulfattetraeder mit einem Abstand von 2,23 Å.

Im Vergleich zum Calciumsulfat-Dihydrat zeigt das Calciumsulfat-Halbhydrats eine verdichtete Struktur, die keine Spaltflächen mehr aufweist (Abb. 9).



**Abb. 9:** Abbildung der Kristallstruktur des  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ <sup>23</sup>, die Achsen a und b liegen in der Papierebene

Es ist deutlich die Anordnung der Polyeder zu einer Kanalstruktur (Abb. 10) zu erkennen. In der Mitte der Kanäle befinden sich die Wassermoleküle.

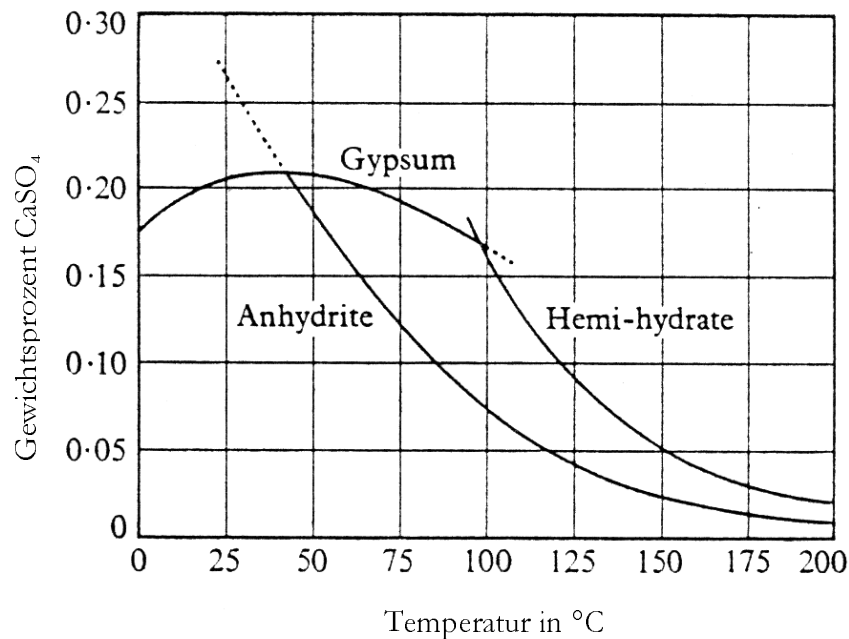


**Abb. 10:** Anordnung der Wassermoleküle in der Kanalstruktur des  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ <sup>22</sup>, Projektion entlang der [001] Achse

### 2.1.5 Rehydratation des Stuckgipses zum Gips

Auf der Rehydratation des Halbhydrats zum Dihydrat beruht der Prozeß des Abbindens und Aushärtens von Gips. Das fein gemahlene, pulverförmige Edukt Halbhydrat wird mit Anmachwasser versetzt, gleichmäßig verrührt und es entsteht nach ca. 20 Minuten eine harte und mechanisch belastbare Masse. Dabei muß soviel Wasser zugegeben werden, daß eine gute Vermischung beider Komponenten und damit eine ausreichende Benetzung der Halbhydrat-Kristalle mit Wasser stattfindet. Ein Wasser-zu-Gips-Verhältnis WGV ( $[g]$  Wasser /  $[g]$  Calciumsulfat-Halbhydrat) von 0,5 oder 0,8 hat sich in der Praxis, je nach Mahlgrad und Korngrößenverteilung des Halbhydrats, bewährt. Für eine stöchiometrisch ausreichende Menge Wasser wird nur ein WGV von 0,186 benötigt. Das ist aber zu wenig, um eine homogene Suspension von Wasser und Gips zu bilden.

Eine Umwandlung vom Calciumsulfat-Halbhydrat zum Calciumsulfat-Dihydrat findet nicht über eine Einlagerung von zusätzlichen Wassermolekülen in das Kristallgitter des Calciumsulfat-Halbhydratshydrats statt, sondern vollzieht sich über die Lösung des Halbhydrats in Wasser und der anschließenden Kristallisation des Dihydrats aus der Lösung. Das Halbhydrat weist eine Löslichkeit von ca. 8 g/l in Wasser auf, während das Dihydrat nur eine Löslichkeit von ca. 2 g/l in Wasser hat. Wenn also eine gesättigte Halbhydrat-Lösung vorliegt, ist diese Lösung automatisch an Dihydrat übersättigt und Gips kristallisiert aus. Bis zu einer Konzentration von 8 g/l  $\text{CaSO}_4$  in Lösung wird bei Raumtemperatur immer Calciumsulfat-Dihydrat aus der Lösung auskristallisieren. Oberhalb der Grenzkonzentration von 8 g/l fällt auch Calciumsulfat-Halbhydrat aus der Lösung aus. Bei Konzentrationen unterhalb von 2 g/l und Temperaturen oberhalb von 40°C kristallisieren nacheinander Anhydrit und Calciumsulfat-Halbhydrat aus der Lösung aus. So kann Calciumsulfat-Dihydrat auch unter Wasser zu Calciumsulfat-Halbhydrat dehydratisiert werden. Folgendes Diagramm veranschaulicht diesen Zusammenhang.

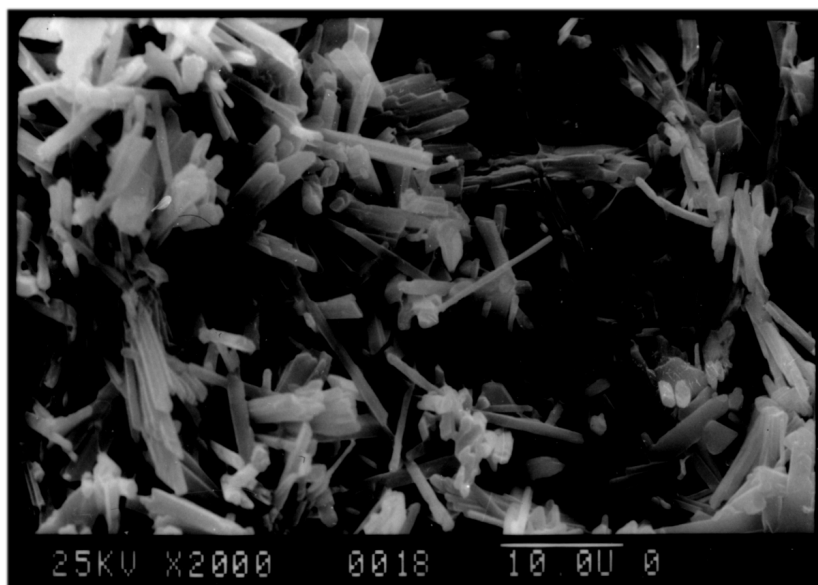


**Abb. 11:** Diagramm der Phasenübergänge von Gips, Anhydrit und Calciumsulfat-Halbhydrat in Lösung<sup>24</sup>,

Der Abbindevorgang kann durch verschieden Zusätze zum Anmachwasser bzw. zum Calciumsulfat-Halbhydrat zeitlich verändert werden. Durch Zugabe von Kristallkeimen aus feingemahlenen Calciumsulfat-Dihydrat oder Ionenverbindungen, die das Löslichkeitsprodukt des Calciumsulfats in Wasser, z.B. NaCl oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, erniedrigen, kann die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht und das Erhärten des Gipses beschleunigt werden.

Ebenso kann mit Hilfe von Verbindungen, die das Kristallwachstum hemmen, das Abbinden verlangsamt werden. So bilden organische Säuren wie Citronensäure, Weinsäure oder Phosphate, z.B. K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O<sup>25</sup>, mit Calciumionen stabile Komplexe und entziehen der Lösung Calciumionen für die Kristallisation. Die Kristallisation wird dadurch nicht verhindert, sondern zeitlich nur verlangsamt.

Der Gips kristallisiert in langen Nadeln mit einem Querschnitt von ca. 1 µm und mehreren Mikrometer Länge, die durch eine statistische Orientierung zu ihren jeweiligen Nachbarn kreuz und quer ineinander verwachsen und so ein festes Kristallgerüst bilden. Dieses Gefüge „verfilzter“ Kristallnadeln hat ein durchschnittliches Porenvolumen von 50% bis 60% und zeigt eine Druckfestigkeit bzw. Härte von 2 N/mm<sup>2</sup> bis 10 N/mm<sup>2</sup>.

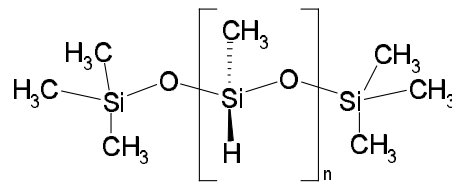


**Abb. 12:** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme von Kristallnadeln des abgebundenen  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

## 2.2 Die Hydrophobiermittel Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan

### 2.2.1 Polymethylwasserstoffsiloxan - chemische und physikalische Eigenschaften

Das Polymethylwasserstoffsiloxan zählt zur Gruppe der Siliconöle. Es hat eine hydrolyseempfindliche Si-H-Bindung, die unter alkalischen Bedingungen rasch zum Polymethylsilanol reagieren kann. Eine Kondensation zur Polymethylkieselsäure ist wahrscheinlich.

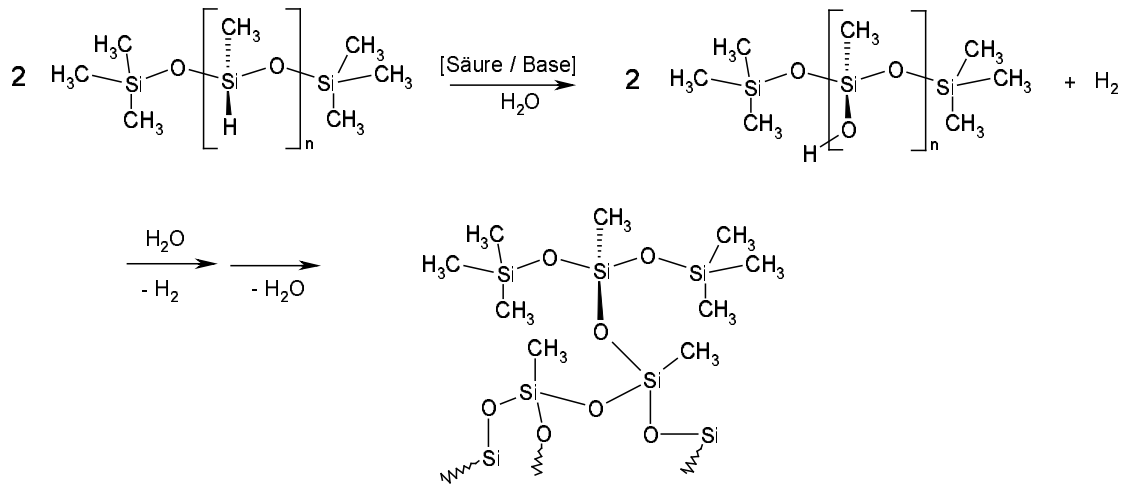


**Abb. 13:** Konstitution des Polymethylwasserstoffsiloxans mit  $n = 1500$  bis  $3000$

Polymethylwasserstoffsiloxan ist<sup>26</sup>

- farblos und fast geruchlos.
- in einem weiten Temperaturbereich ( $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $300^{\circ}\text{C}$ ) flüssig.
- durch seine Methylgruppen hydrophob.
- praktisch unlöslich in Wasser.
- bis  $100^{\circ}\text{C}$  thermisch stabil.
- toxikologisch unbedenklich.

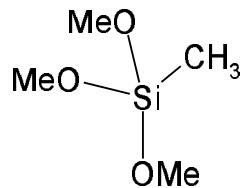
Es hat ein hohes Spreitungsvermögen und eine Viskosität von  $19 - 25 \text{ mPa s}$  ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Es reagiert unter sauren oder alkalischen Bedingungen zur Polymethylkieselsäure.



**Abb. 14:** Hydrolyse und Kondensation des Polymethylwasserstoffsiloxans

### 2.2.2 Trimethoxymethylsilan - chemische und physikalische Eigenschaften

Trimethoxymethylsilan ist ein Monosilan mit hydrolyseempfindlichen Bindungen zu drei Methoxygruppen am Siliciumatom und einer inerten Bindung zu einer Methylgruppe. Die Methoxygruppen können bei alkalischen und sauren Reaktionsbedingungen<sup>27</sup> unter Bildung von Methanol und Silanol abgespalten werden.



**Abb. 15:** Konstitution des Trimethoxymethylsilans

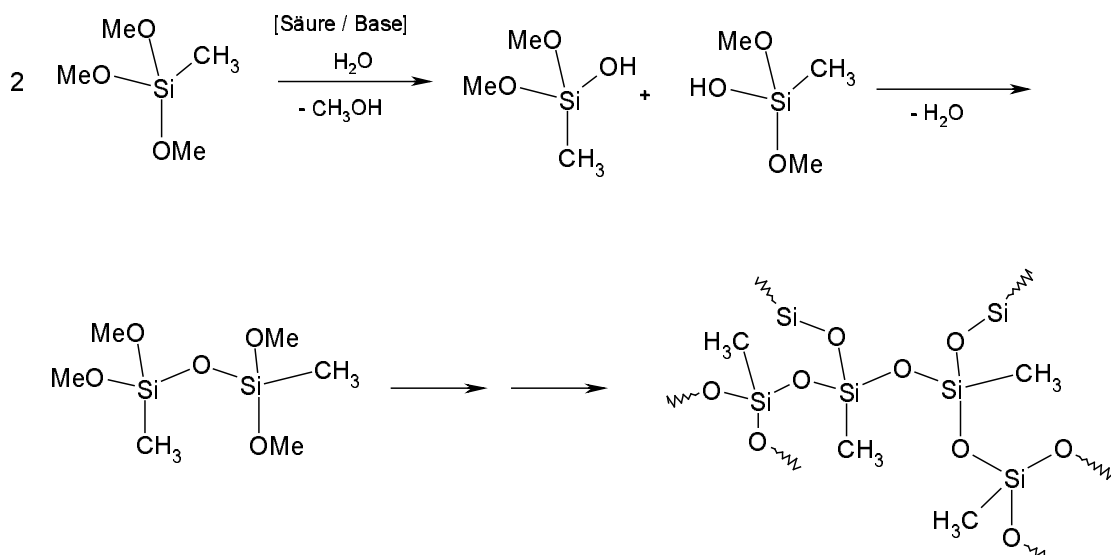
Trimethoxymethylsilan ist<sup>28</sup>

- farblos
- flüssig in einem Temperaturbereich von -70°C bis 102°C.
- praktisch wasserunlöslich.
- löslich in allen gängigen organischen Lösemitteln.

Es hat einen leicht aromatischen Geruch und eine Viskosität von 0,6 mPa s(25°C).

Aufgrund seiner Neigung zur Hydrolyse unter Freisetzung von Methanol, kann das Trimethoxymethylsilan schleimhautreizend und narkotisch wirken.



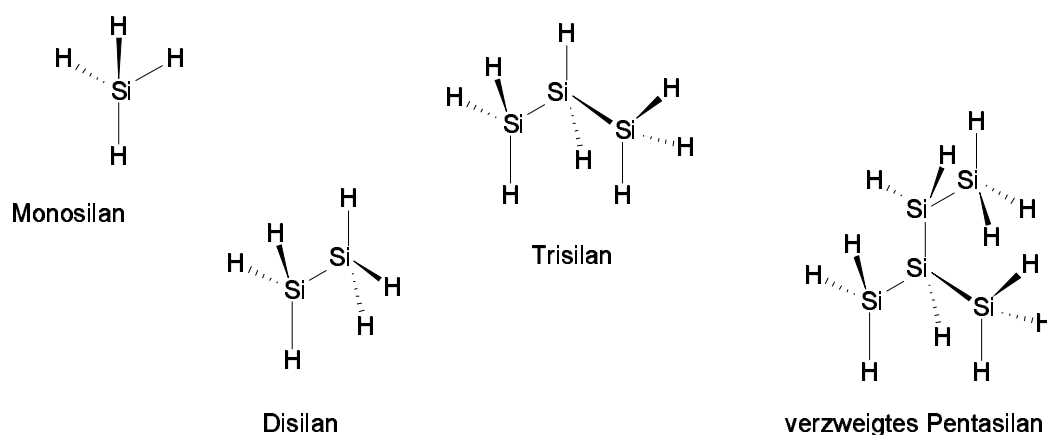


**Abb. 16:** Hydrolyse und Kondensation des Trimethoxymethylsilans

## 2.2.3 Eine kurze Übersicht über die Chemie der Silane und Silicone

### 2.2.3.1 Silane

Silicium bildet wie Kohlenstoff eine große Anzahl Wasserstoffverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , die man als Silane bezeichnet und je nach Anzahl  $n$  der Siliciumatome Mono-, Di-, Trisilan etc. genannt werden. So ist das Monosilan  $\text{SiH}_4$  der kleinste Vertreter dieser Gruppe von Verbindungen. Alle Silane haben ein 4-bindiges, tetraedrisch koordiniertes Siliciumatom und können sowohl in unverzweigten wie auch in verzweigten Ketten vorkommen<sup>29</sup>.



**Abb. 17:** Ausgewählte Verbindungen der Summenformel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$

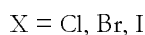
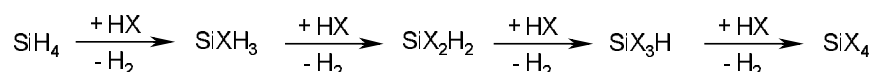
Die Chemie der Silicium-Wasserstoff-Verbindungen unterscheidet sich von den homologen Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen. Die Elektronegativität des Siliciumatoms ist geringer als die des Wasserstoffatoms. Das führt zu einer umgekehrten Polarität der Si-H-Bindung, verglichen mit der C-H-Bindung, und damit zu einer höheren

Empfindlichkeit gegenüber der Hydrolyse als die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung. Im alkalischen Medium ist die Si-H-Bindung der Silane und Alkylsilane extrem instabil.<sup>30</sup>

**Tab. 3:** Elektronegativitäten ausgewählter Elemente<sup>31</sup>

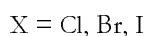
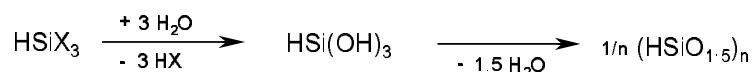
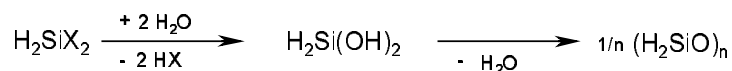
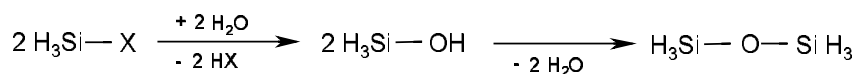
| Elemente    | Elektronegativitäten nach (Allred-Rochow) |
|-------------|---|
| Kohlenstoff | 2,50                                      |
| Wasserstoff | 2,20                                      |
| Silicium    | 1,74                                      |
| Sauerstoff  | 3,50                                      |

Werden Silane mit Halogenen bzw. Halogenwasserstoffen umgesetzt, so werden Wasserstoffatome gegen Halogenatome substituiert und Halogensilane mit unterschiedlichem Substitutionsgrad können entstehen, je nach Reaktionsbedingungen.



**Abb. 18:** Halogenierung von Monosilan

Die Reaktivität der Halogensilane gegenüber Wasser ist sehr ausgeprägt. Dies führt zu einer raschen Hydrolyse der Si-X-Bindung und zur Bildung von Silanolen. Diese sind jedoch instabile Verbindungen, die unter Kondensation zu Siloxanen reagieren.



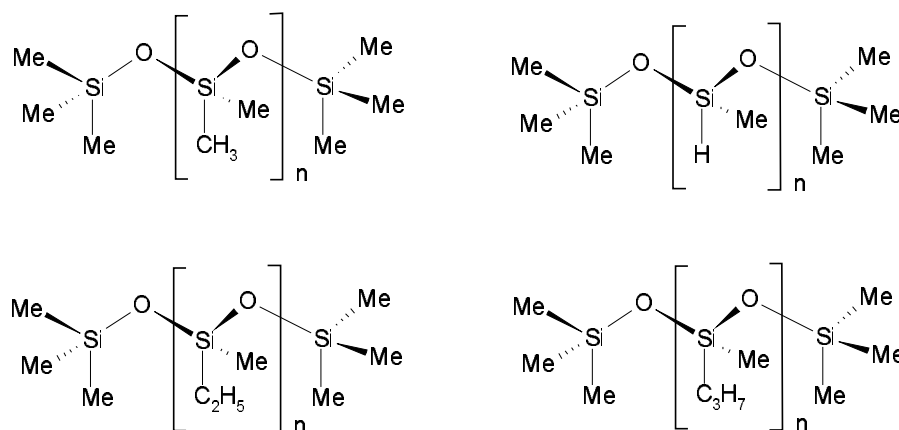
**Abb. 19:** Hydrolyse von Halogensilanen zu Silanolen und Kondensation zu Siloxanen

Die Alkohololyse von Halogensilanen führt zu Alkoxysilanen, z.B. Trimethoxymethylsilan, die im Vergleich zu den Silanolen stabiler gegen die Hydrolyse sind. Je größer und verzweigter der Alkyl-Rest der Alkoxygruppe ist, um so langsamer hydrolysiert das Alkoxysilan zum Silanol.

Die Kondensation der Silanole zu polymeren Ring-, Ketten- und Schichtsiloxanen ist Grundlage der Silicon-Chemie.

### 2.2.3.2 Silicone

Silicone sind polymere Siloxane, die als funktionelle Einheiten am Siliciumatom eine oder zwei Alkylgruppe tragen<sup>32</sup>, z.B.:



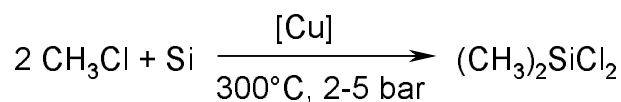
**Abb. 20:** Ausgewählte Verbindungen aus der Reihe der Siloxane

Der Terminus „Silicone“ wurde erstmals 1857 von Wöhler eingeführt. Nachdem A. Landenburg 1872 als Erster Siliconöle erzeugte, benannte F.S. Kipping, Pionier der Silicon-Chemie, polymere Organo-Polysiloxane der Summenformel  $[R_2SiO]_n$  in Analogie zu den monomeren organischen Ketonen  $R_2CO$  „Silicone“ (*Silico-ketone*).

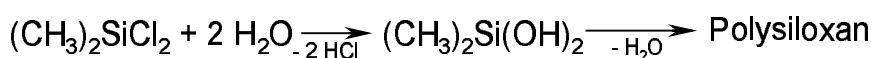
Zwar haben die organischen Ketone mit den „Silico-Ketonen“ physikalisch wie chemisch keine Ähnlichkeit, da das Keton eine Doppelbindung zwischen Sauerstoffatom und Kohlenstoffatom aufweist, während im Silicon das Siliciumatom zum Sauerstoffatom nur eine Einfachbindung ausbildet. Folgerichtig sind die Silicone mit der Bruttoformel  $R_2SiO$  immer polymer. Trotzdem wurde der Name für diese Verbindungsklasse beibehalten und weitete sich später sogar auf die ganze Verbindungsklasse der Organo-Silicium-Sauerstoff-Verbindungen aus<sup>33</sup>.

Unter den Halogensilanen bilden die Methylchlorsilane die wichtigste Verbindungsgruppe zur Darstellung von Siliconen. Die Ausarbeitung einer rationellen Synthese, der als Silicon-Vorstufe benötigten Chlorsilane, gelang E. G. Rochow und E. Müller.

Über die Direktsynthese nach Rochow-Müller werden industrielle monomere Mono-, Di- und Trichlorsilane dargestellt, die durch Hydrolyse und Kondensations zu unterschiedlichen polymeren Organo-Silicium-Verbindungen reagieren.

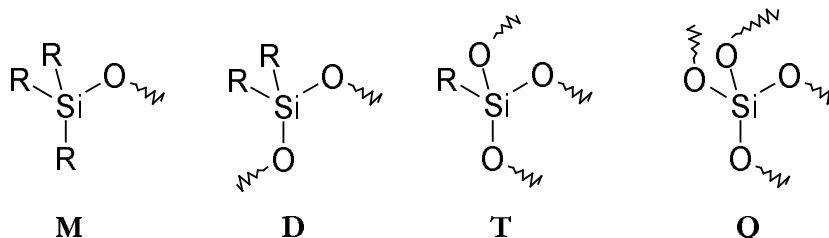


**Abb. 21:** Darstellung von Dimethylchlorsilan nach Rochow-Müller



**Abb. 22:** Darstellung von Polysiloxanen aus Dimethylchlorsilan

In der Silicon-Chemie werden die Siloxaneinheiten der polymeren Siloxane nach vier verschiedenen Funktionalitäten klassifiziert. Die Anzahl der Si-O-Bindungen in der Siloxaneinheit bestimmt die Einteilung in mono-, di-, tri- und tetrafunktionell.



**Abb. 23:** Klassifizierung der Siloxaneinheiten in M-, D-, T- und Q-Einheiten

Tri- und tetrafunktionelle Siloxaneinheiten sind Bausteine der räumlich vernetzten Polymere, während die difunktionellen Einheiten nur zu Kettenstrukturen führen und die monofunktionellen Einheiten lediglich als Kettenabschluß dienen. Die Kettenlänge und der Grad der räumlichen Vernetzung bestimmen die Viskosität und das technische Einsatzgebiet der Silicone. So sind Siliconöle meist kurz-kettige, unverzweigte oder wenig verzweigte Silicone mit geringer Viskosität. Sie finden Anwendung als Schaumbildner, Entschäumer, Trennmittel und als Hydrophobiermittel.

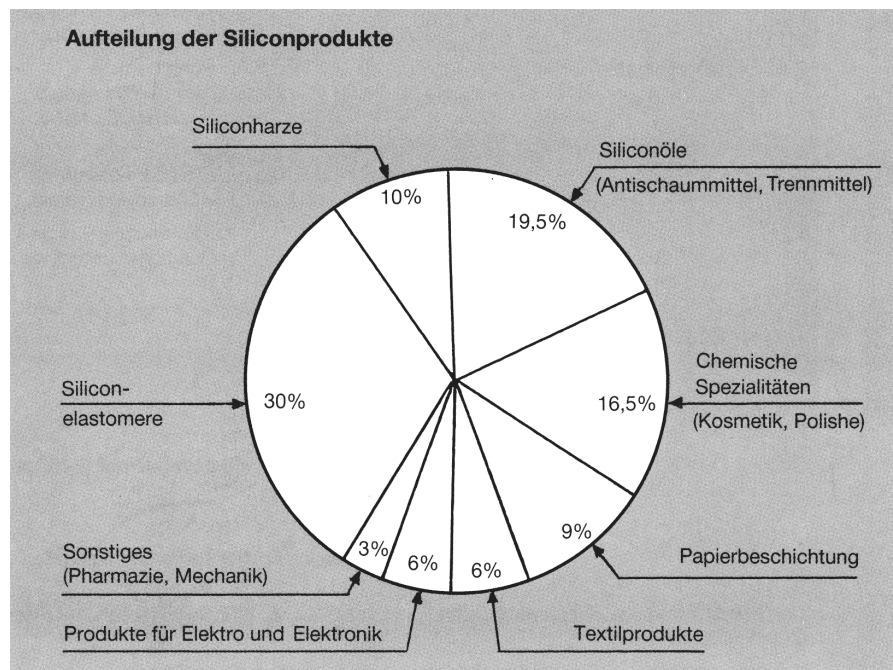
Die Bausteine der hochmolekularen Siliconharze sind vor allem T-Siloxaneinheiten, die eine starke Vernetzung und damit eine hohe Viskosität des Silicons bedingen. Durch Anteile an D-Siloxaneinheiten kann der Grad der Vernetzung und damit die Viskosität

im Silicon verringert werden, während Q-Siloxaneinheiten die räumliche Struktur noch weiter verdichten und die Viskosität dadurch erhöhen. Siliconharze werden als Bindemittel für Anstriche hitzebeständiger Binder, Imprägnierungsmittel, Vergußmaterial und als Trennmittel angewendet.

Siliconelastomere setzen sich aus Siliconpolymeren und Füllstoffen zusammen, die die Eigenschaften des Elastomers mitbestimmen. Die Kettenlänge und der Vernetzungsgrad des Siliconpolymers bedingen die Viskosität. Der Füllstoff hat durch Wechselwirkungen mit dem Silicon Einfluß auf das Kristallisationsverhalten, die Elastizität und die Wärmestabilität des Siliconelastomers. Elastomere werden als Kabel, Profile, Schläuche, Gewebebeschichtungen, Dichtungen und Membranen verarbeitet.

#### 2.2.4 Anwendungsgebiete der Silicone

Aufgrund ihrer mannigfaltigen Eigenschaften, haben Silicone sowohl als Chemiewerkstoffe wie auch als hochwirksame Hilfsmittel ein außerordentlich breites Anwendungsspektrum in vielen Industriezweigen



**Abb. 24:** Anwendungsbeispiele der Silicone<sup>34</sup>

- So liegt die Wärme - und Kältebeständigkeit von Siliconen in einem weiten Temperaturbereich von ca.  $-60^{\circ}\text{C}$  bis ca.  $200^{\circ}\text{C}$ .

- Als isolierende Materialien sind Silicone bestens geeignet, da sie in einem Temperaturbereich von 20°C - 200°C eine temperaturunabhängige Dielektrizitätskonstante aufweisen.
- Durch die funktionalen Alkylgruppen der Silicone zeigen die Polymere eine ausgeprägte hydrophobe Eigenschaft

**Tab. 4:** Kontaktwinkel von Wasser auf verschiedenen Materialien<sup>35</sup>

| Art der Oberfläche                  | Kontaktwinkel für Wassertropfen [°] |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Glas (entfettet)                    | 0                                   |
| Polyethylen                         | ca. 95                              |
| Paraffine                           | ca. 105                             |
| Silicone (nach Einbrennen auf Glas) | 100 - 110                           |

- Die hydrophoben bzw. lipophilen Alkylgruppen der Silicone bewirken nicht nur eine wasserabweisende Eigenschaft, sondern sie sind auch die Ursache für eine ausgezeichnete Trennwirkung von Siliconen zwischen Materialoberfläche und Verschmutzungen, z.B. Fette, Öle und Kunststoffe.
- Unter den Siliconen zeigen die Siliconöle ein hohes Spreitungsvermögen, sowohl auf festen wie auch auf flüssigen Materialien. Ihre geringe Oberflächenspannung ermöglicht es, sie je nach Einsatzgebiet sowohl als Schaumbildner wie auch als Entschäumer zu verwenden.

**Tab. 5:** Vergleich von Oberflächenspannungen verschiedener Flüssigkeiten<sup>36</sup>

| Produkte     | Oberflächenspannungen $s$ [ $\text{Nm}^{-1}$ ] |
|--------------|--|
| Wasser       | ca. $75 \cdot 10^{-3}$                         |
| Polysiloxane | ca. $20 \cdot 10^{-3}$                         |
| Tenside      | ca. $30 \cdot 10^{-3}$                         |

Das größte Einsatzgebiet der Siliconprodukte ist der Bausektor. Hier werden sie als Fugendichtungen im Innenausbau und im Bereich des Bautenschutzes als Imprägnierungen, Beschichtungen und Anstriche verwendet.<sup>37</sup>

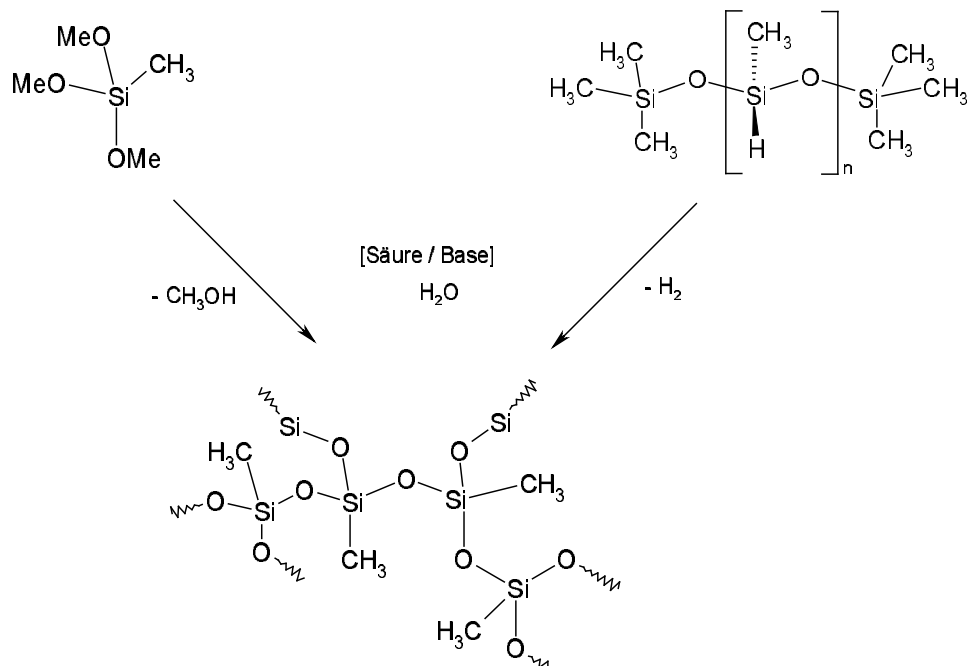
## 2.2.5 Vergleich – Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan

Das Polymethylwasserstoffsiloxan wird seit zwei Jahrzehnten in der Produktion von Gipskartonplatten zur Imprägnierung eingesetzt, während das Trimethoxymethylsilan in diesem Bereich noch keine industrielle Anwendung gefunden hat.

**Tab. 6:** Vergleich der Eigenschaften von Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan

| Polymethylwasserstoffsiloxan     | Trimethoxymethylsilan         |
|----------------------------------|-------------------------------|
| wirkt hydrophobierend            | wirkt hydrophobierend         |
| ist polymer                      | ist monomer                   |
| ist nicht wasserlöslich          | ist nicht wasserlöslich       |
| ist schwer flüchtig              | ist leicht flüchtig           |
| bildet Wasserstoff bei Hydrolyse | bildet Methanol bei Hydrolyse |

Beide Verbindungen reagieren bei vollständiger Hydrolyse und Kondensation zum gleichen Produkt, der Polymethylkieselsäure.



**Abb. 25:** Hydrolyse und Kondensation des Trimethoxymethylsilans und des Polymethylwasserstoffsiloxans zur Polymethylkieselsäure

## 2.3 Hydrophobierung

In der Bauchemie bezeichnet der Ausdruck Hydrophobierung das Verfahren hydrophile Baustoffe hydrophob zu machen und damit deren Benetzbarkeit mit Wasser zu verringern und die Durchfeuchtung zu vermeiden.

### 2.3.1 Hydrophile und hydrophobe Verbindungen

Die dem Griechischen entlehnten Wörter hydrophil und hydrophob (Hydro: Wasser, Phobos: Furcht, Philos: Freund)<sup>38</sup> geben an, inwieweit Substanzen „wasserliebend“ oder „wasserfürchtend“ sind. Die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Substanz ist eine Konsequenz ihrer Polarität und damit ihrer chemischen Zusammensetzung.

Ungleichmäßige Verteilungen von Bindungselektronen in kovalenten Bindungen erzeugen negative bzw. positive Partialladungen an den Atomen eines Moleküls. Diese Partialladungen werden durch das Dipolmoment  $\mu$  charakterisiert. In Molekülen, in denen mehrere polare Bindungen vorhanden sind, ergibt sich das Dipolmoment des Gesamtmoleküls aus der vektoriellen Addition der Dipolmomente der Einzelbindungen. Ist das Dipolmoment  $\mu > 0$ , so werden die Moleküle als polare Verbindungen bezeichnet. Bei unpolaren Molekülen ist der Betrag des Dipolmomentes  $\mu = 0$ .

Je größer der Elektronegativitätsunterschied zwischen Bindungspartnern ist, desto größer ist das Dipolmoment  $\mu$  und desto polarer die Verbindung. Der Übergang von der polaren kovalenten Bindung zur reinen Ionenbindung ist dabei fließend.

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen polaren Molekülen sind die Ursache für die Löslichkeit polarer Stoffe in polaren Lösemitteln. Die gegenseitige Anziehung der Dipole ermöglicht eine Vermischung der Moleküle. Unpolare Moleküle können in polaren Lösemitteln, und umgekehrt, nicht gelöst werden, da die Anziehungskraft der polaren Verbindungen untereinander stärker ist als die Anziehungskraft zwischen polaren und unpolaren Verbindungen.

Wasser - das wichtigste Reagens und Lösemittel in der Natur - ist eine polare Verbindung und kann demnach nur mit polaren Verbindungen wechselwirken. So ergibt sich die Unterscheidung zwischen wasseranziehenden (hydrophilen, polaren) und wasserabweisenden (hydrophoben, unpolaren) Substanzen.

Gips ist als ionische Verbindung ein hydrophiles Material, wohingegen die Substanzen Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan hydrophob sind.



### 2.3.2 Benetzbarkeit von Festkörpern durch Flüssigkeiten

Die Grenzfläche eines Feststoffes bzw. einer Flüssigkeit zu seiner flüssigen bzw. gasförmigen Umgebung stellt eine Besonderheit in den Bindungsverhältnissen der Materie dar. Im Inneren der festen bzw. flüssigen Materie heben sich die Bindungskräfte aller Nachbarn auf ein Molekül (Atom) gegenseitig auf. Die Moleküle sind kräftefrei. Hingegen an der Oberfläche der Materie sind die Moleküle des Feststoffes und der Flüssigkeit nicht kräftefrei. Die in der äußersten Schicht liegenden Moleküle sind nicht mehr von ausreichend vielen Nachbarn umgeben. Die Summe der auf sie wirkenden Kräfte ist nicht mehr gleich Null. Es ergibt sich eine Gesamtkraft, die diese in das Innere der Materie hineinzieht und die Kohäsionskraft genannt wird. So können Flüssigkeiten die Anzahl der Moleküle an der Oberfläche minimieren und ein optimales Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bilden. Der Wassertropfen und die Seifenblase sind ein Beispiel für diese Optimierung. Eine plastische Veränderung von Festkörperoberflächen ist vernachlässigbar.

Je größer die nach innen gerichtete Gesamtkraft ist, um so größer ist die potentielle Energie der Oberflächenmoleküle. Das heißt, um so mehr Kraft muß aufgewendet werden, um die Oberfläche zu vergrößern. Das kommt in der spezifischen Oberflächenenergie  $\varepsilon$  zum Ausdruck.

$$\varepsilon = \frac{\Delta E}{\Delta A} [J * m^{-2}] \quad <11>$$

E = potentielle Energie, A = Oberfläche

In enger Beziehung zu  $\varepsilon$  steht die Materialkonstante  $\sigma$ . Dieser liegt die Vorstellung zugrunde, daß entlang der Oberfläche eine Kraft wirkt, gegen die Arbeit verrichtet werden muß, um die Oberfläche zu vergrößern. Die Kraft, die aufgewendet werden muß eine Oberfläche mit der Breite  $l = 1m$  um eine Flächeneinheit zu vergrößern, ergibt die Oberflächenspannung  $\sigma$ .

$$\sigma = \frac{F}{2b} [N * m^{-1}] \quad <12>$$

F = Kraft, b = Weglänge

**Tab. 7:** Oberflächenspannungen verschiedener Substanzen<sup>39</sup>

| Verbindungen | Oberflächenspannung $\sigma$ . [ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ] |
|--------------|--|
| Wasser       | 72,4   |
| Hexan        | 19,5   |
| Methanol     | 22,5   |
| Benzol       | 28,4   |
| Ölsäure      | 33,3   |
| Quecksilber  | 480  |

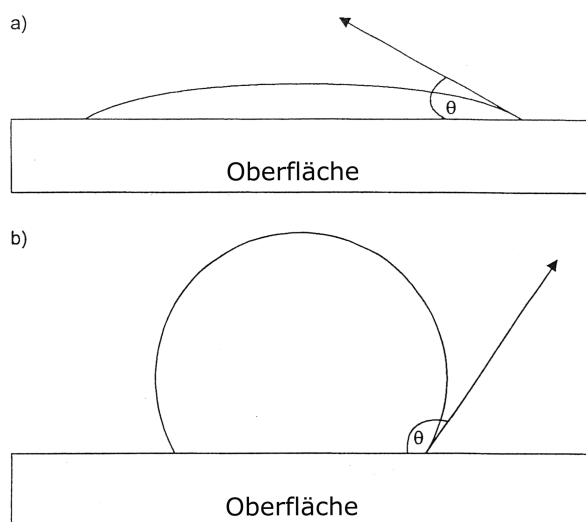
Im Gegensatz zu den Kohäsionskräften wirken die Adhäsionskräfte zwischen den Oberflächenmolekülen unterschiedlicher Stoffe. Aus dem Wechselspiel beider Kräfte ergibt sich das Phänomen der Benetzbarkeit. Eine Flüssigkeit benetzt einen Feststoff, wenn die Adhäsionskräfte zwischen Feststoff und Flüssigkeit die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit überwiegen. So wird Glas zwar von Wasser, nicht aber von Quecksilber benetzt. Die Kohäsionskräfte des Quecksilbers sind stärker als die Adhäsionskräfte zwischen Glas und Quecksilber.

### 2.3.3 Flüssigkeitsrandwinkel auf Festkörpern

Anhand der Ausbreitung eines Flüssigkeitstropfens auf einer speziellen Oberfläche kann die Benetzungseigenschaft der Flüssigkeit auf dieser Oberfläche bestimmt werden. Gut benetzende Flüssigkeiten breiten sich flach auf der Oberfläche aus, schlecht benetzende Flüssigkeiten bilden kugelige Tropfen auf der Oberfläche. Mit Hilfe des Randwinkels  $\theta$  kann der Benetzungsgrad benannt werden. Flüssigkeiten mit guter Benetzbarkeit zeigen Randwinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Ab  $90^\circ$  perlt die Flüssigkeit von der Oberfläche ab.

**Tab. 8:** Kontaktwinkel ausgewählter Grenzflächensysteme<sup>40</sup>

| Flüssigkeit | Festkörper | Kontaktwinkel $\theta$ [ $^\circ$ ] |
|-------------|------------|-------------------------------------|
| Wasser      | Wolle      | 160                                 |
| Wasser      | Paraffin   | 105                                 |
| Wasser      | Glas       | 0                                   |
| Benzol      | Glas       | 6                                   |
| Quecksilber | Glas       | 140                                 |

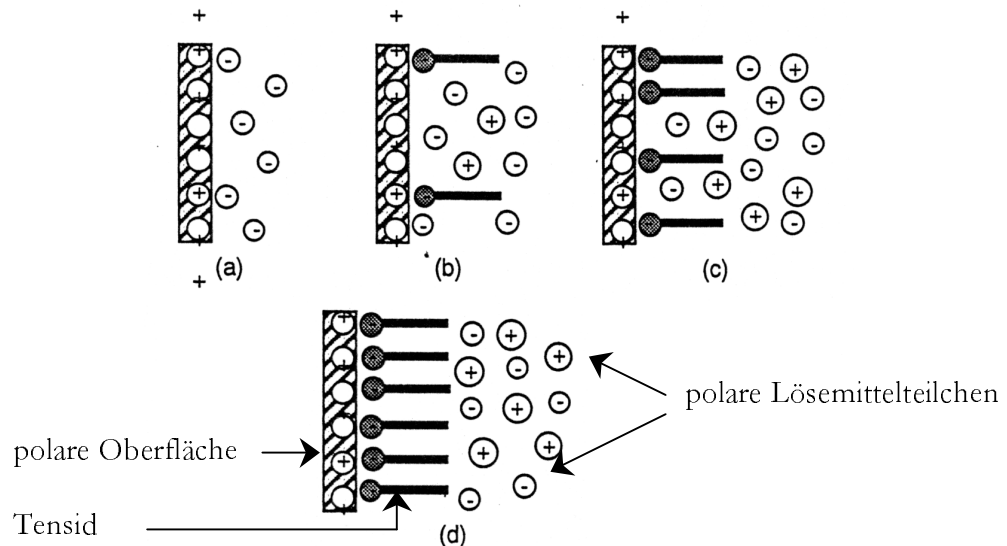


**Abb. 26:** Darstellung eines Randwinkels  $\theta$  von Flüssigkeiten auf einer Oberfläche, a:  $\theta < 90^\circ$ , gute Benetzung, b:  $\theta > 90^\circ$ , schlechte Benetzung

### 2.3.4 Hydrophile und hydrophobe Oberflächen

Wird eine Oberfläche von Wasser benetzt, d.h. der Randwinkel ist kleiner als  $90^\circ$ , so spricht man von einer hydrophilen Oberfläche. Im Umkehrschluß gilt, bei einem Randwinkel größer als  $90^\circ$ , ist die Oberfläche hydrophob.

Um die Benetzung einer hydrophilen Oberfläche mit Wasser zu vermeiden, dürfen von ihrer Oberfläche keine Dipolkräfte ausgehen. Das kann mit Hilfe grenzflächenaktiver Stoffe, sogenannter Tenside erreicht werden. Tenside sind amphiphile Verbindungen, die sowohl hydrophil als auch hydrophob sind. Sie bestehen aus einem Grundgerüst unpolarer, aliphatischer Kohlenwasserstoffketten oder Alkylbenzolen und polarer Gruppen, wie Carbonsäuren ( $-\text{COOH}$ ), Alkansulfonaten ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) oder Ammoniumgruppen ( $-\text{NR}^{3+}$ )<sup>41</sup>. Mit ihren funktionellen Gruppen binden die Tenside an die polare Oberfläche, während die Kohlenwasserstoffreste von der Oberfläche weg weisen. Wenn nahezu die gesamte Oberfläche mit Tensiden bedeckt ist, dann ist die Oberfläche hydrophobiert. Eine Wechselwirkung der Wassermoleküle mit der Oberfläche ist nicht mehr möglich, da die unpolaren Reste der Tenside eine Annäherung der Wassermoleküle verhindern.



**Abb. 27:** Schematische Darstellung einer Adsorption von Tensiden an einer polaren Oberfläche<sup>42</sup>

Nach gleichem Prinzip, jedoch mit umgekehrten Reaktionspartnern kann eine hydrophobe Oberfläche hydrophiliert werden. Dabei adsorbieren die unpolare Reste an die unpolare Oberfläche und die polaren Gruppen zeigen von der Oberfläche weg.

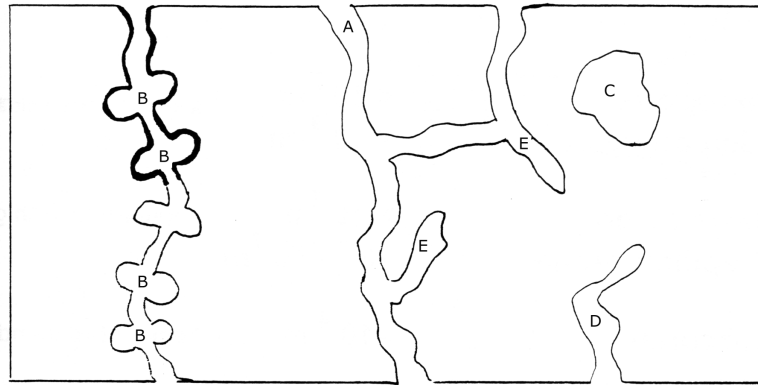
## 2.4 Wassertransport im Porensystem von Baustoffen

Die Wasseraufnahme einer Substanz ist in hohem Maße von ihrer offenen Porenstruktur abhängig. Ist die Materie aufgrund ihrer Hydrophilie grundsätzlich von Wasser benetzbar, so kommt es darauf an wieviel ihres Volumens aus Poren besteht, wie sich die Größe der Porendurchmesser verteilt und welche geometrische Form die Poren aufweisen. Diese Parameter bestimmen die Saugfähigkeit des Materials.

### 2.4.1 Das Porensystem

Während der Kristallisation eines Feststoffes können sich Hohlräume im Feststoff bilden, die durch Einschluß von Gas bzw. Flüssigkeiten im Feststoff entstehen, wobei das Gas bzw. die Flüssigkeit nach beendeter Kristallisation aus dem Feststoff entweicht. Hohlräume, die gebildet werden, ohne daß die eingeschlossenen Flüssigkeiten oder Gase entweichen, zählen nicht zum offenen Porenvolumen, und beeinflussen nicht die Wasseraufnahme der Materie.

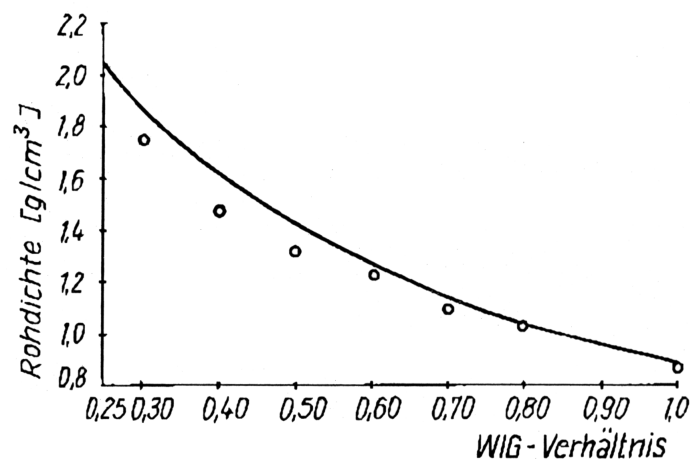
Ebenso bedingt das Kristallisationsverhalten einer Substanz die Ausbildung von Poren. Die Morphologie der Kristallite und deren Anordnung im Raum bestimmen die Kompaktheit der Materie. Die Form der Hohlräume charakterisiert das Porensystem des Stoffes. So gibt es offene und geschlossene Poren, verzweigte und miteinander verbundene Poren, ebenso wie Flaschenhalsporen und Sackporen.



**Abb. 28:** Schematische Darstellung eines Porensystems

A = durchgehende Pore, B = Luftpore, C = geschlossene Pore, D = Sackpore, E = Flaschenhalspore

Zwischen 50% bis 60% einer abgebundenen und getrockneten Gipsmasse besteht aus Poren. Das Porenvolumen steht in direkter Abhängigkeit zum Wasser-Gips-Verhältnis beim Anmachen des Gipsbreis. Je größer das Wasser-Gips-Verhältnis, desto größer das Porenvolumen und desto kleiner die Rohdichte der abgebundenen Gipsmasse.



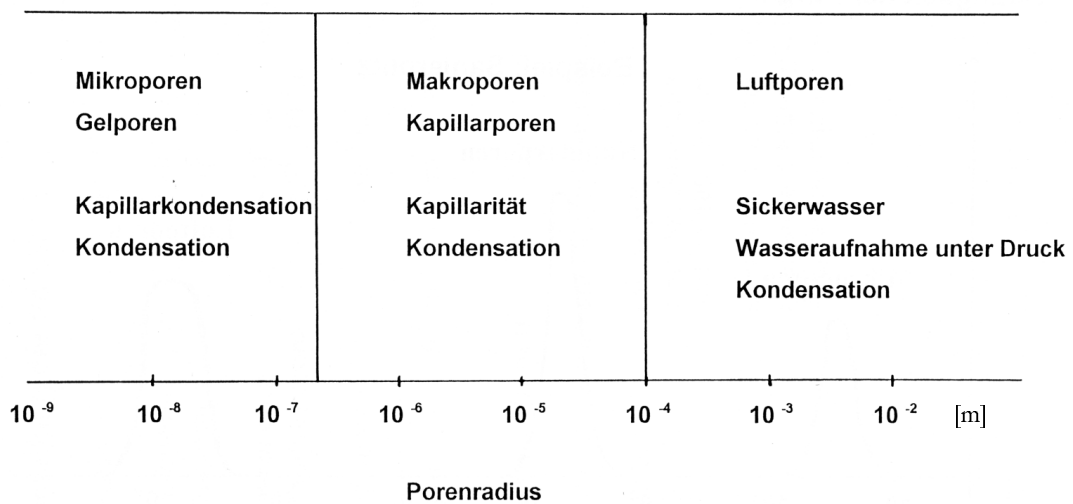
**Abb. 29:** Zusammenhang zwischen Wasser-Gips-Verhältnis und Dichte des abgebundenen Gipses

Mit dem Austrocknen der Gipsmasse entweicht das Anmachwasser aus dem Kristallgefüge und hinterläßt offene, zylindrische Makroporen (Kapillarporen) im Größenbereich zwischen 0,01 µm und 3 µm Radius. Die meisten Poren haben einen Porenradius zwi-

schen  $0,3 \mu\text{m}$  und  $1,0 \mu\text{m}$ , das bedeutet die Poren des Gipses liegen in einem Bereich, in dem kapillare Saugkräfte wirken. Ab einer Größenordnung von  $0,1 \mu\text{m}$  Porenradius spricht man nicht mehr von Makroporen, sondern von Mikroporen die keine kapillare Saugkraft mehr zeigen. Es ist anzunehmen, daß der Wassertransport in Mikroporen über die Kapillardiffusion stattfindet.<sup>43</sup>

Die Einteilung der Poren erfolgt im wesentlichen nach ihrer Größe und Fähigkeit flüssiges Wasser oder gasförmiges Wasser aufzunehmen.

### Wasseraufnahmemechanismen und Porengröße



**Abb. 30:** Wasseraufnahmemechanismus und Porengrößen<sup>44</sup>

Die Unterteilung in Luftporen, Kapillarporen und Gelporen spiegelt den Transportmechanismen wider, der in den jeweiligen Porengrößen dominiert<sup>44 45</sup>. Kapillarporen transportieren flüssiges Wasser, während durch Gelporen nur gasförmiges Wasser diffundieren kann. Luftporen werden nur unter Druck mit Wasser gefüllt.

Allgemein findet Kondensation von Wasser auf der Porenoberfläche in allen Porengrößen bis  $10^{-10}$  m eines Festkörpers statt. In den Mikro- und Gelporen wird sie Kapillarkondensation genannt und ist eine Folge der Kapillardiffusion. Dies ist die einzigen Art des Wassertransportes in diesen Poren, da bei so kleinen Porenradien die Bildung größerer Wasseraggregate aus Platzmangel nicht mehr möglich sind. Die Diffusion einzelner Wassermoleküle im Gasraum ist jedoch noch möglich bis zu einem maximalen Radius von  $10^{-10}$  m (ca. Durchmesser eines Wassermoleküls).

Poren der Größe  $<0,1 \mu\text{m}$  ( $<10^{-7}\text{m}$ ) sind in Breitengraden mit einer durchschnittlichen relativen Luftfeuchte von 75% - 85% aufgrund der Kapillarkondensation immer mit flüssigem Wasser gefüllt. Hierbei kondensiert das gasförmige Wasser an den Wänden der Gelporen, obwohl die Druck- und Temperaturverhältnisse außerhalb des Feststoffes noch keine Kondensation des Wassers zulassen. Das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Wassertropfen (Kondensation des Wassers an der Porenwand) kann mit Hilfe der Kelvinschen Gleichung dargestellt werden.

$$p(\text{Dampf}) = p_0(\text{Flüssigkeit}) * e^{-2\sigma V_m / rRT} \quad <13>$$

$p$  = Dampfdruck des Wassers,  $p_0$  = Sättigungsdruck des Wassers,  $\sigma$  = Oberflächenspannung des Wassers,  $V_m$  = Molvolumen des Wassers,  $r$  = Radius der Pore,  $R$  = allgem. Gaskonstante,  $T$  = Temperatur

Je kleiner der Radius  $r$  der Pore wird, um so kleiner wird der Dampfdruck  $p$  des Wassers in der Pore und um so wahrscheinlicher ist die Kondensation von Wasser in der Pore. Oder anders betrachtet: Je geringer die relative Luftfeuchte  $p/p_0$  ist, um so kleiner ist der Porenradius, in der das Wasser kondensiert.

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\sigma V_m}{rRT} \quad <14>$$

$p$  = Dampfdruck des Wassers,  $p_0$  = Sättigungsdruck des Wassers,  $\sigma$  = Oberflächenspannung des Wassers,  $V_m$  = Molvolumen des Wassers,  $r$  = Radius der Pore,  $R$  = allgem. Gaskonstante,  $T$  = Temperatur

In Luftporen kann flüssiges Wasser nur unter Einwirkung von Druck eingebracht werden, d.h. entweder durch die Gravitation in Form von Sickerwasser oder durch Einpressen in die Poren.

Die kapillare Leitfähigkeit der Makroporen wird im Abschnitt 2.4.2 „Kapillarer Wassertransport“ erklärt.

#### 2.4.2 Kapillarer Wassertransport

Benetzende Flüssigkeiten zeigen die Eigenschaft in Röhren mit sehr kleinem Durchmesser ( $< 0,1 \text{ mm}$ )<sup>44</sup> aufzusteigen. Es wirken sogenannte Kapillarkräfte, die sich aus den Oberflächenenergien  $\epsilon$  bzw. Oberflächenspannungen  $\sigma$  der Flüssigkeit und der Röhre ergeben.

Benetzt die Flüssigkeit die Innenseite der Kapillare, so erniedrigt sich die gesamte Oberflächenenergie der Flüssigkeit und der Kapillare. Am niedrigsten ist die resultierende Oberflächenenergie  $\epsilon$ , wenn die gesamte Oberfläche der Kapillare mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Durch die Adhäsion der Wassermoleküle an die Kapillarwand bildet sich im unteren Bereich der Röhre ein Flüssigkeitsmeniskus, unter dessen Minimum ein Druck  $p_1$  herrscht. Nach der Gleichung von Laplace

$$p_i = p_a + \frac{2\sigma}{r} \quad <15>$$

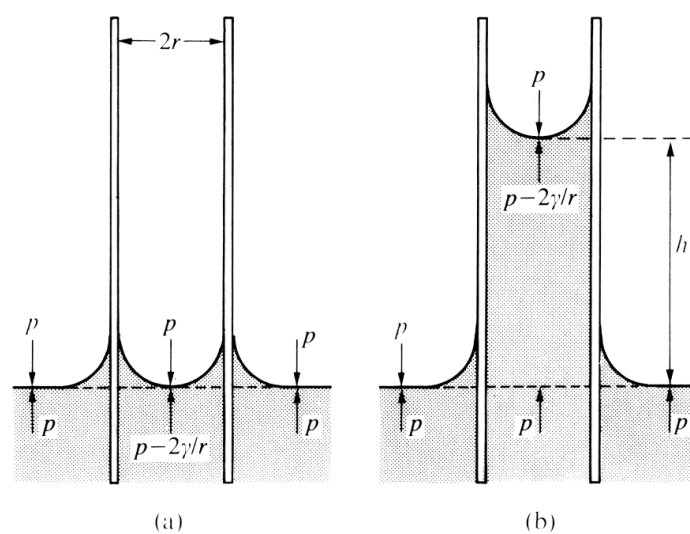
$p_i$  = Druck auf der Innenseite einer gekrümmten Fläche,  $p_a$  = Druck auf der Außenseite einer gekrümmten Fläche

ist  $p_1$  auf der Außenseite der gekrümmten Fläche um  $2\sigma/r$  kleiner als der Atmosphärendruck  $p$ .

$$p_1 = p - \frac{2\sigma}{r} \quad <16> \quad \text{d.h. } p_1 < p$$

$p_1$  = Druck unterhalb des Miniuskus,  $p$  = Atmosphärendruck

Die Flüssigkeit in der Röhre steigt, da der Atmosphärendruck die Flüssigkeitssäule in die Kapillare hineindrückt. Es findet eine Kapillarattraktion statt. Krümmt sich die Flüssigkeitsoberfläche jedoch in die andere Richtung und bildet ein Maximum, so ist  $p_1$  unter dem Maximum größer als der Atmosphärendruck und treibt die Flüssigkeit aus der Kapillare hinaus. Man spricht von einer Kapillardepression.



**Abb. 31:** Darstellung der Kapillarattraktion mit  $p$  = Atmosphärendruck und  $r$  = Radius<sup>46</sup>



Der Druck  $p_1$  ist abhängig von der Oberflächenspannung  $\sigma$  der Flüssigkeit und dem Radius  $r$  der Kapillare:

$$p = \frac{2\sigma}{r} \quad <17>$$

Die Steighöhe der Flüssigkeit ist erreicht, wenn die potentielle Energie der Wassersäule gleich der frei werdenden Oberflächenenergie  $\varepsilon$  ist. So ist die Höhe  $h$  direkt proportional zur Oberflächenenergie  $\varepsilon$  aber umgekehrt proportional zum Kapillarradius  $r$  und der Dicht  $\rho$  der Flüssigkeit.

$$h = \frac{2\varepsilon}{r\rho g} \quad \text{bzw} \quad h = \frac{2\sigma}{r\rho g} \quad <18> \text{ und } <19>$$

Für sehr gut benetzende Flüssigkeiten, d.h. der Randwinkel ist nahezu  $0^\circ$ , ist der Einfluß des Benetzungsgrades vernachlässigbar. Je größer der Winkel jedoch wird, vor allem, wenn er Beträge größer als  $90^\circ$  annimmt, d.h. die Flüssigkeit benetzt den Feststoff nicht mehr, muß der Korrekturfaktor  $\cos\theta$  in die Steighöhen-Berechnung eingesetzt werden.

$$h = \left( \frac{2\sigma}{r\rho g} \right) \cos\Theta \quad <20>$$

Im Winkelbereich von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  liegt der Betrag von  $\cos\theta$  zwischen 1 und 0. Je größer also der Randwinkel  $\theta$  wird, um so kleiner ist der Betrag der Steighöhe. Wird der Winkel größer als  $90^\circ$ , so ist der Wert von  $\cos\theta$  kleiner als 0 und es resultiert eine negative Steighöhe. Es findet eine Kapillardepression statt.

Eine Einteilung der Porengrößen nach ihrer Kapillarität zeigt Tab. 9.

**Tab. 9:** Aufteilung der Porengrößen nach kapillarer Leitfähigkeit

| Bezeichnung   | Größe                       | Eigenschaft                   |
|---------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Gelporen      | $< 10^{-9}$ m               | keine kapillare Leitfähigkeit |
| Mikroporen    | $< 10^{-7}$ m               | keine kapillare Leitfähigkeit |
| Makroporen    | $> 10^{-7}$ m               | kapillare Leitfähigkeit       |
| Kapillarporen | $10^{-7}$ m bis $10^{-4}$ m | kapillare Leitfähigkeit       |
| Luftporen     | $> 10^{-4}$ m               | kapillarbrechend              |

Bei gegebener Oberflächenspannung  $\sigma$  und Dichte  $\rho$  könnte theoretisch die Steighöhe der Flüssigkeit unendlich groß sein, wenn der Kapillarradius  $r$  unendlich klein wird. In

der Praxis wird dies jedoch nicht beobachtet, da die kapillare Wasseraufnahme auch von der kapillaren Sauggeschwindigkeit abhängt. Die kapillare Sauggeschwindigkeit  $v$  ist zum Radius  $r$  der Kapillare direkt proportional und damit um so kleiner, je kleiner der Radius ist.

$$v = \frac{dh}{dt} = r \left( \frac{\sigma \cos \Theta}{4\eta u^2 h} \right) = r * K \quad \langle 21 \rangle$$

$\theta$  = Kontaktwinkel

$\eta$  = Viskosität

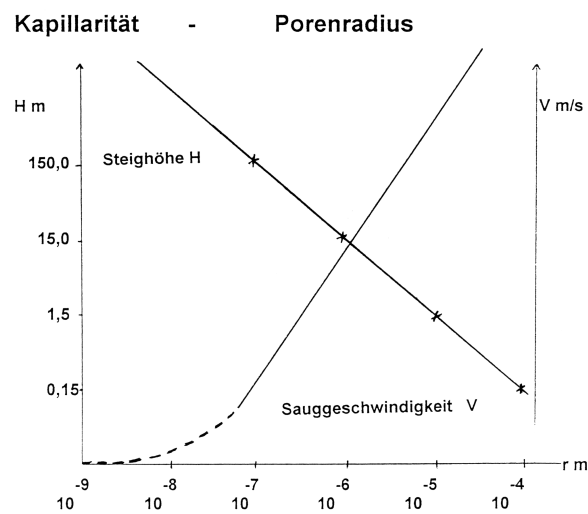
$u$  = Weglänge/Eindringtiefe

oder

$$h = \left[ \left( \frac{r \sigma \cos \Theta}{4\eta u^2 h} \right) t \right]^{1/2} \quad \langle 22 \rangle$$

$$h = W * t^{1/2} \quad \langle 23 \rangle$$

Der Wasseraufnahmekoeffizient  $W$  ist eine wichtige Materialkonstante zur Klassifizierung von wasseraufnehmenden Baustoffen.



**Abb. 32:** Veranschaulichung des Zusammenhangs zwischen Steighöhe  $h$  und Sauggeschwindigkeit  $v$

### 2.4.3 Bestimmung des Porenvolumens und der Porengröße mit der Quecksilberporosimetrie

Das offene Porenvolumen eines Stoffes ist der Anteil am Gesamtvolumen eines Baustoffes, der mit Gas oder Flüssigkeit ausgefüllt werden kann. Das geschlossene Porenvolumen ist durch Messung direkt nicht ermittelbar.

Zur Bestimmung des Porenvolumens eines Materials hat sich die Quecksilberporosimetrie etabliert und zu einer Standardtechnik entwickelt. Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie kann außerdem noch die Porengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche bestimmt werden.

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip, daß eine nicht benetzende Flüssigkeit, in diesem Fall Quecksilber, in eine poröse Materie nur unter Druck eingebracht werden kann. Quecksilber hat eine sehr hohe Oberflächenspannung und benetzt die meisten Feststoffe nicht. Durch äußeren Druck muß die Kapillardepression des Quecksilbers im Feststoff überwunden werden, um die Poren mit Quecksilber zu füllen. Der von außen angewendete Druck  $p_a$  ist umgekehrt proportional zur Porengröße. Zur Vereinfachung der Messung wird die Probe vorher evakuiert, um einen Gegendruck durch Gas zu vermeiden.

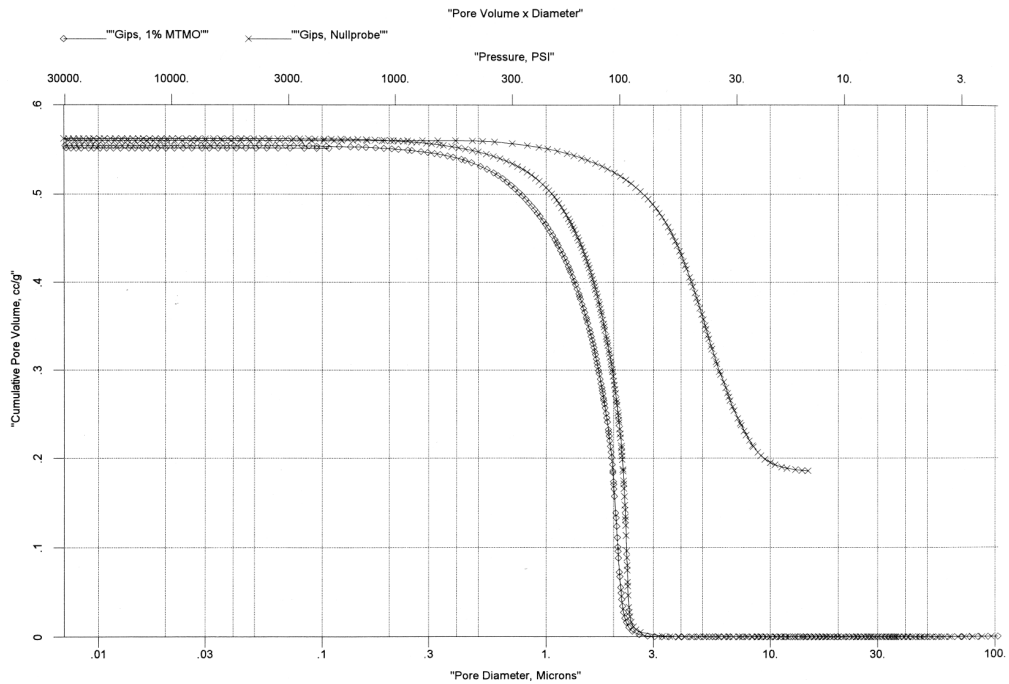
$$p_a = -\frac{2\sigma \cos\Theta}{r} \quad <24>$$

$r$  = Radius,  $\theta$  = Kontaktwinkel,  $\sigma$  = Oberflächenspannung

Durch schrittweise Erhöhung des Intrusionsdrucks füllen sich zuerst die großen und dann die kleineren Poren. Aus den Druckwerten und dem Intrusionsvolumen der Einzelschritte ergibt sich eine Funktion der Porengröße in Abhängigkeit des kumulativen Porenvolumens.

$$V_p = \sum_{p_{\min}}^{p_{\max}} \Delta V_p \quad <25> \quad r = -\frac{2\sigma \cos\Theta}{p_a}$$

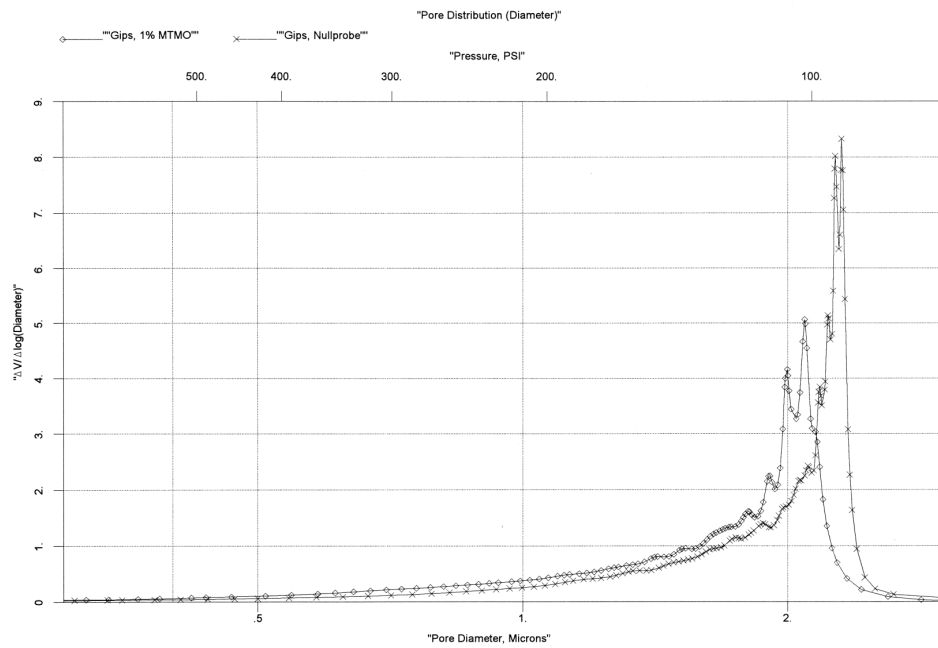
$V_p$  = kumuliertes Intrusionsvolumen,  $p$  = Intrusionsdruck



**Abb. 33:** Graphische Darstellung des kumulativen Porenvolumens an zwei unterschiedlichen Gipsproben; Abszisse in logarithmischer Einteilung

Um mögliche Meßfehler auszuschließen, wird nach der Messung des Intrusionsvolumens noch das Extrusionsvolumen bei fallendem Druck bestimmt. Der Graph der beiden Messungen zeigt eine Hysterese bei höherem Porenvolumen als bei der Intrusionskurve. Die Gründe für diese Hysterese liegen in der Porenstruktur der Proben. Durch Verengungen in den Poren (Flaschenhalsporen) bedarf es eines höheren Drucks die Poren zu füllen als die Poren wieder zu entleeren. Kommt es zu einem Schnittpunkt zwischen den beiden Kurven, so ist die Probe bei der Intrusion zerstört worden und die Messung unbrauchbar.

Die Porenvolumenverteilung einer Probe ist eine Funktion des absoluten Intrusionsvolumens  $\Delta V_p$  bei einem Druckintervall  $\Delta p$ .



**Abb. 34:** Porenvolumenverteilung; Abszisse in logarithmischer Einteilung

Aus dem Intrusionsvolumen läßt sich die spezifische Oberfläche  $S$  der Probe wie folgt berechnen:

$$S_p = \sum_{p_{\min}}^{p_{\max}} \Delta S \quad <26>$$

$$\Delta S = \frac{2(\Delta V_p)}{-r} \quad <27>$$

$S_p$  = kumulierte Porenoberfläche,  $p$  = Intrusionsdruck,  $\Delta V_p$  = kumuliertes Intrusionsvolumen beim Intrusionsdruck  $p$

### 3 Methoden und Resultate

#### 3.1 Probenherstellung

Für die Versuche wurde Calciumsulfat-Halbhydrat der Firmen Merck und Knauf verwendet. Folgende Wasser-Gips-Werte und Abbindezeiten kennzeichnen die beiden Stuckgipse:

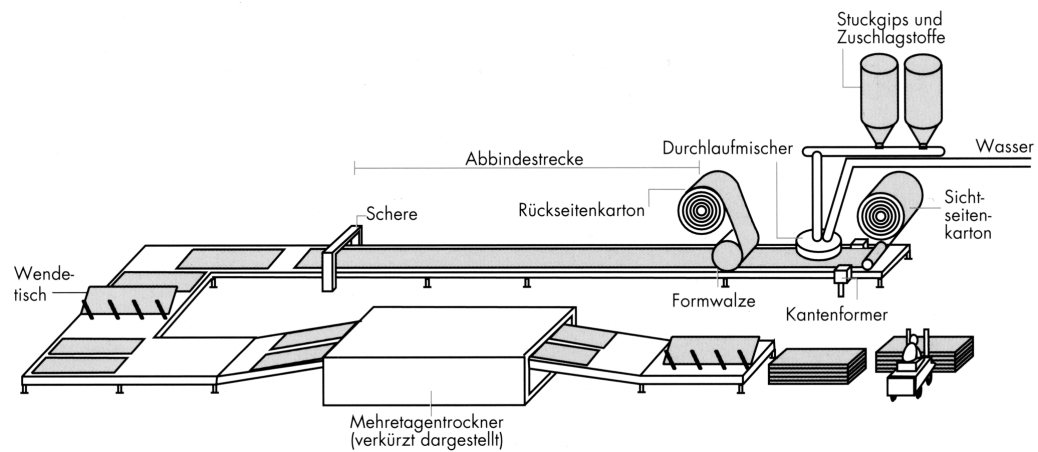
**Tab. 10:** Wasser-Gips-Werte und Abbindezeiten

|                    | Merck (Typ A)<br>Calciumsulfat-Halbhydrat | Knauf (Typ B)<br>Calciumsulfat-Halbhydrat |
|--------------------|---|---|
| Wasser-Gips-Wert   | 0,76                                      | 0,6                                       |
| Versteifungsbeginn | 3:15 min.                                 | 5:15 min.                                 |
| Versteifungsende   | 5:45 min.                                 | 9:55 min.                                 |

Im folgenden werden die Stuckgipse Typ A und Typ B genannt.

Alle untersuchten Gipsproben wurden nach einem Verfahren hergestellt, das in der Fertigung des Gipsbreis des abgebundenen Gipses in der Trocknungstemperatur und in den Abbinde- und Trocknungszeiten der Gipsmasse an den Produktionsprozeß von Gipskartonplatten in einer Bandstraße angelehnt ist (Details siehe Experimenteller Teil). Sinn dieser Festlegung ist es, zur besseren Vergleichbarkeit der Meßergebnisse Proben immer gleicher Qualität herzustellen und den Einfluß der Trocknungstemperatur auf Gips und Hydrophobiermittel zu berücksichtigen.

In einer Produktionsanlage für Gipskartonplatten (Abb. 35) kann die Gipsmasse vom Zeitpunkt des Auftrags auf den Karton (beim Durchlaufmischer) bis zum Einfahren in den Trockner (ca. 140°C bis 160°C) an der Luft bei RT abbinden. In dieser Zeitspanne, nicht länger als 30 min, bindet der Gips vollständig ab. Der Durchlauf der Gipskartonplatte durch den Trockner dient dazu das überschüssige, zum Abbinden nicht benötigte Wasser aus der Gipsmasse zu entfernen.



**Abb. 35:** Schema einer Produktionsanlage für Gipskartonplatten

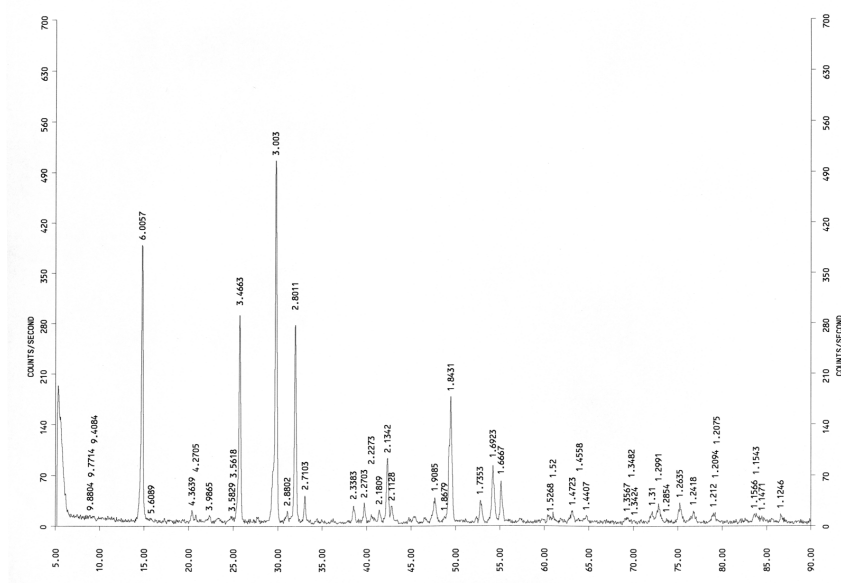
So wurden die Gipsproben im Labor während des Abbindens 30 min bei RT an der Luft gelagert, dann 30 min bei 140°C im Trockenschrank getrocknet und dann bis zur Gewichtskonstanz bei 40°C im Trockenschrank zu Ende getrocknet.

### 3.2 Pulverdiffraktometrie an hydrophobiertem Gips

Kristallstrukturen lassen sich über das Röntgenbeugungsexperiment untersuchen. Bei mikrokristallinen Pulvern kann mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie eine Aussage über eine mögliche Strukturveränderung der Verbindungen während der Kristallisation gemacht werden. Anhand eines Vergleiches der Pulverspektren vor und nach einer Reaktion kann eine relative Veränderung im kristallinen System einer Verbindungen beobachtet werden.

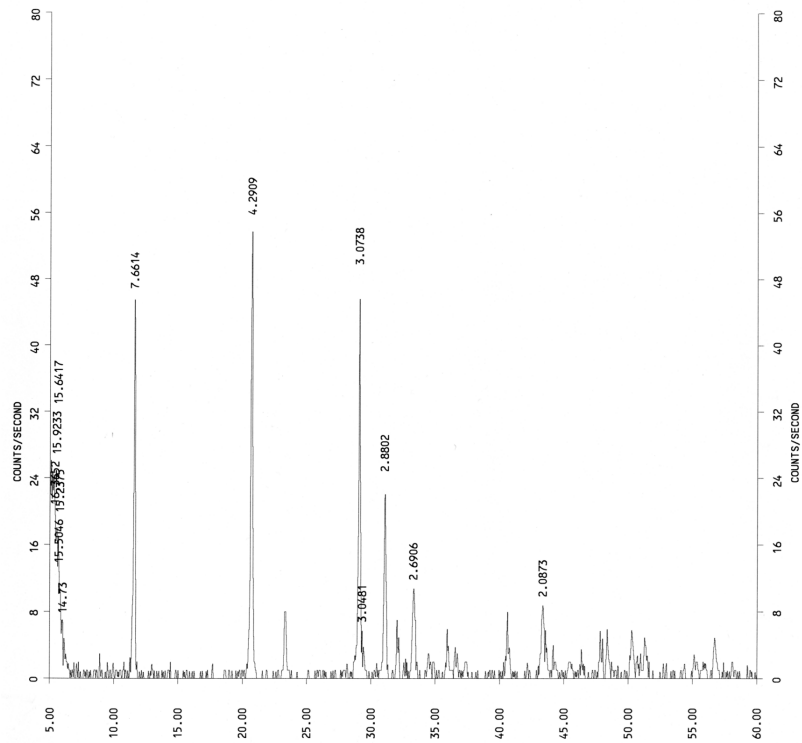
Der Beugungswinkel und die Intensität der Beugungsreflexe des Röntgenstrahls am Kristallgitter bilden den sogenannten „Fingerabdruck“ einer Substanz. Jede kristalline Verbindung bzw. Phase hat ein charakteristisches Pulverdiagramm mit dem sie bestimmt werden kann. Vergleichsdaten, die in der JCPDS-Datenbank (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) gespeichert und abrufbar sind, helfen bei der Identifizierung und Interpretation der Pulverdiagramme.

Das Calciumsulfat-Halbhydrat und das Calciumsulfat-Dihydrat haben unterschiedliche Kristallstrukturen und damit eindeutig unterscheidbare Pulverdiagramme.



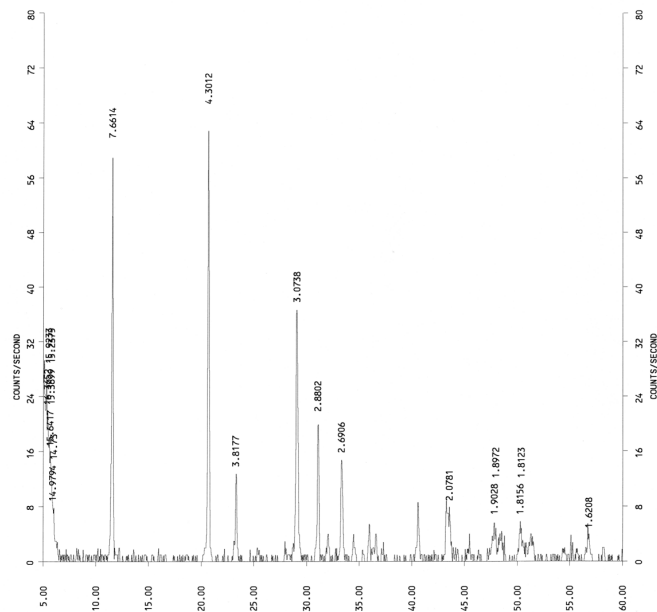
**Abb. 36:** Pulverdiagramm von Calciumsulfat-Halbhydrat





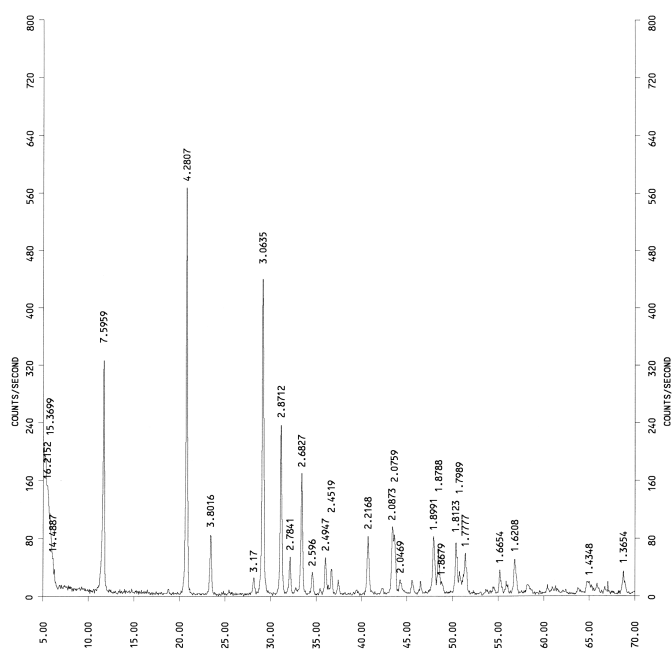
**Abb. 37:** Pulverdiagramm von abgebundenem Calciumsulfat-Dihydrat

Mögliche Einflüsse einer Verbindung auf die Kristallstruktur des Calciumsulfat-Dihydrates während des Kristallisationsvorgangs können im Pulverdiagramm an einer Veränderung der Beugungsreflexe erkannt werden. Das Diagramm des Calciumsulfat-Dihydrats würde dann entweder eine Verschiebung der Reflexe auf der  $2\theta$ -Skala oder zumindest eine deutliche Verbreiterung der Reflexe zeigen.



**Abb. 38:** Pulverdiagramm von abgebundenem Calciumsulfat-Dihydrat mit 1% Poly-methylwasserstoffsiloxan

Anhand des Pulverdiagramms sind keine Veränderungen der Kristallstruktur des Calciumsulfat-Dihydrates durch die Substanz Trimethoxymethylsilan zu erkennen. Wenn eine monomere Verbindung mit relativ kleiner Molekülgröße keinen Einfluß während der Kristallisation auf die Kristallstruktur hat, so liegt es nahe, daß ein Polymer, um ein Vielfaches größer als Trimethoxymethylsilan, erst recht keine Veränderung der Struktur hervorruft. Folgendes Diagramm beweist das.



**Abb. 39:** Pulverdiagramm von abgebundenem Calciumsulfat-Dihydrat mit 1% Trimethoxymethylsilan

Es gibt keine Veränderung der Beugungsreflexe im Vergleich zu den Reflexen des reinen Calciumsulfat-Dihydrats.

Um den möglichen Einfluß von höheren bzw. niedrigeren Konzentrationen der Hydrophobiermittel auf die Struktur nicht zu vernachlässigen, wurden Proben mit verschiedenen Gips-Hydrophobiermittel-Konzentrationen untersucht (siehe Experimenteller Teil und Anhang). Bei keiner der Proben konnte eine Veränderung der Kristallstruktur beobachtet werden.

### 3.3 Infrarotspektroskopie an hydrophobiertem Gips

IR-spektroskopische Daten belegen ebenfalls, daß die Hydrophobiermittel Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan auf die Struktur des Calciumsulfat-Dihydrates keinen sichtbaren Einfluß haben.

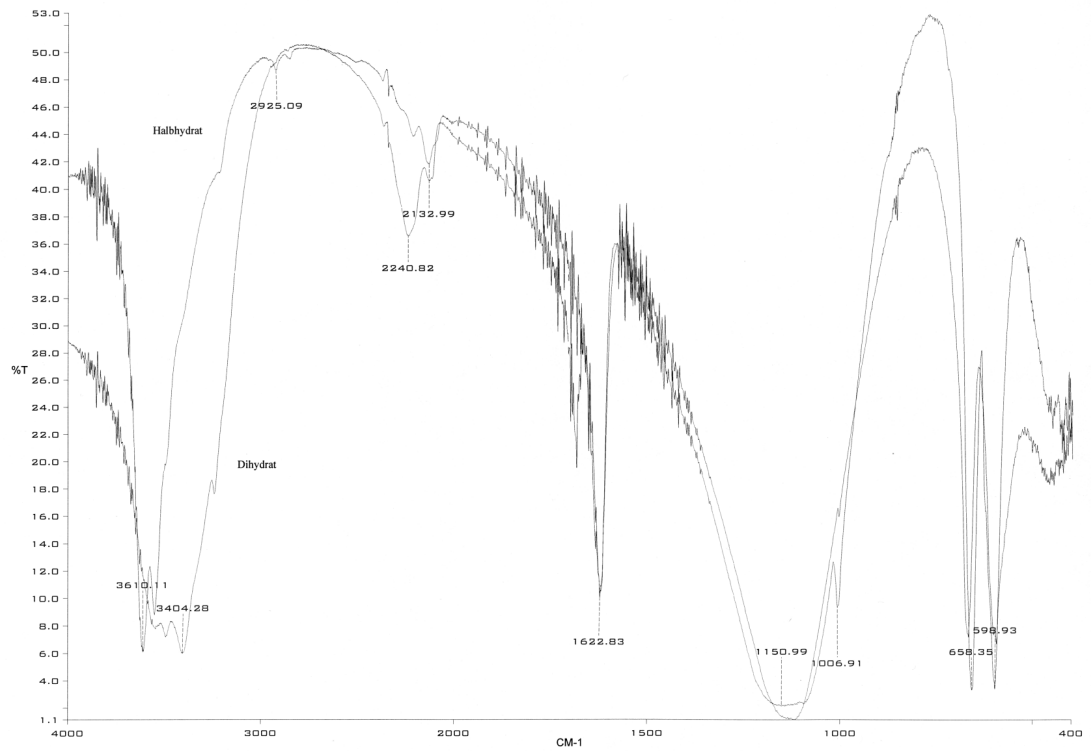


Abb. 40: IR-Spektrum von Calciumsulfat-Halbhydrat und Calciumsulfat-Dihydrat

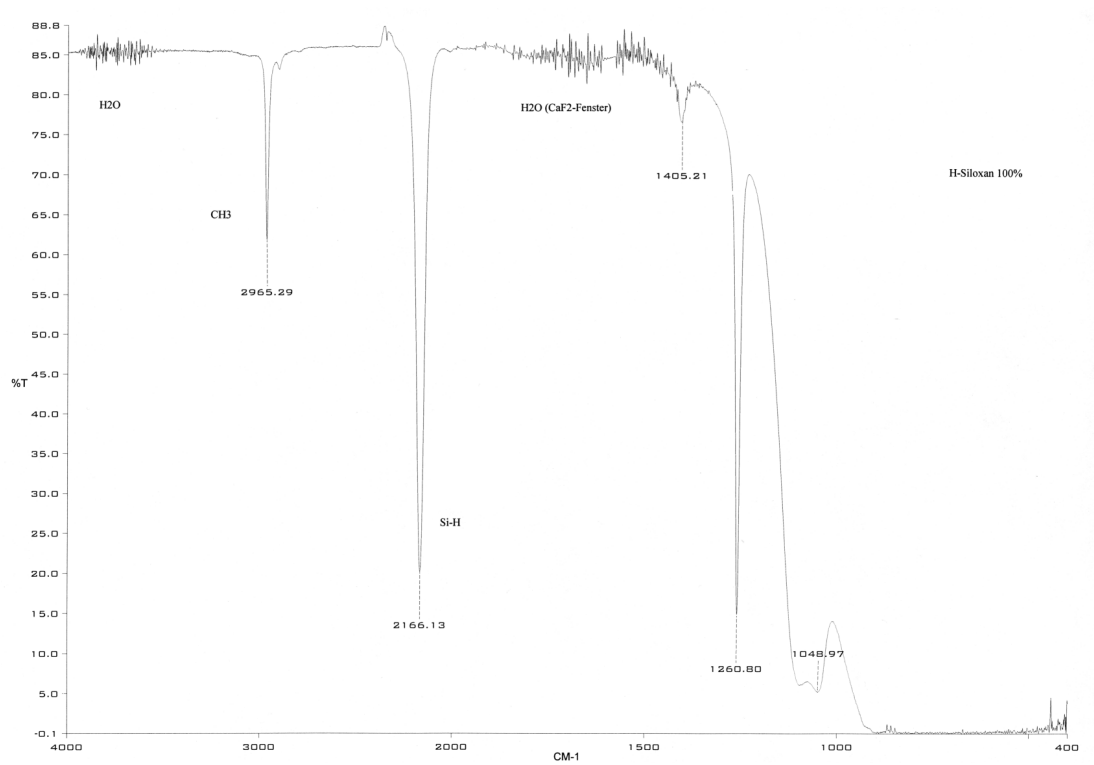
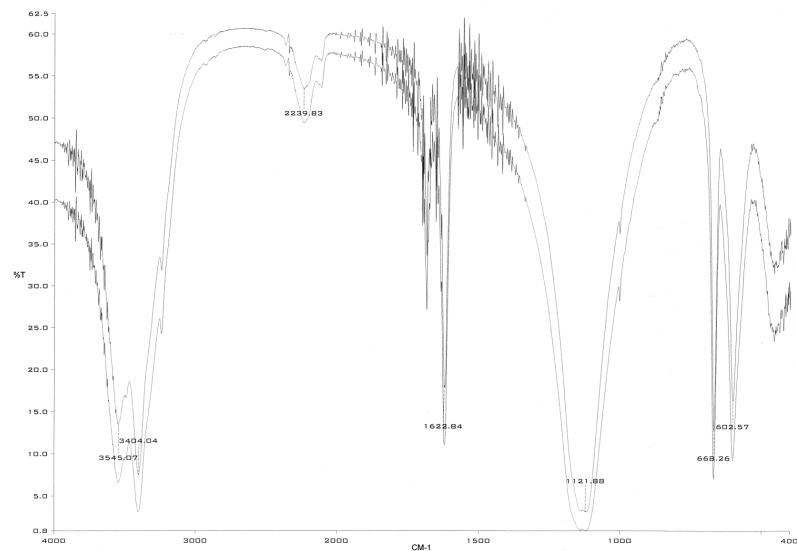
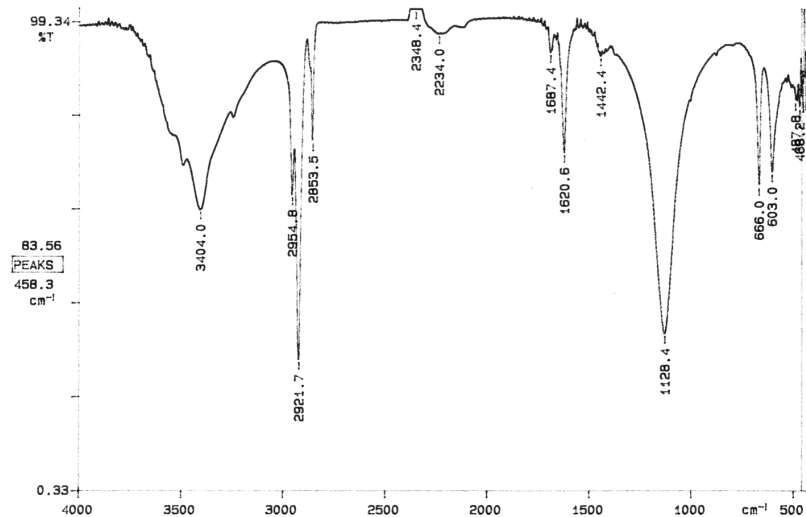


Abb. 41: IR-Spektrum von Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 42:** IR-Spektrum der Calciumsulfat-Dihydrat-Typen A und B mit jeweils 1% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 43:** IR-Spektrum von Calciumsulfat-Dihydrat (Typ A) mit 1% Trimethoxymethylsilan

Die breite Bande der S-O-Schwingungen der Sulfattetraeder zwischen 1000 und 1300 Wellenzahlen bleibt beim hydrophobierten Gips im Vergleich zum nicht hydrophobierten Gips ebenso unverändert wie die O-H Deformationsschwingungen des Kristallwassers bei 1622 Wellenzahlen und den O-H Valenzschwingungen bei ca. 3400 Wellenzahlen. So ist eine Wechselwirkung der Sulfationen oder der Wassermoleküle mit Polymethylwasserstoffsiloxan nicht zu vermuten.

Eine womöglich strukturelle Veränderung der Hydrophobiermittel in der Gipsmatrix kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht untersucht werden, da die spezifischen Ban-

den der Hydrophobiermittel von den starken Banden des Kristallwassers im Gips überlagert werden.

### 3.4 Rasterelektronenmikroskopie an hydrophobiertem Gips

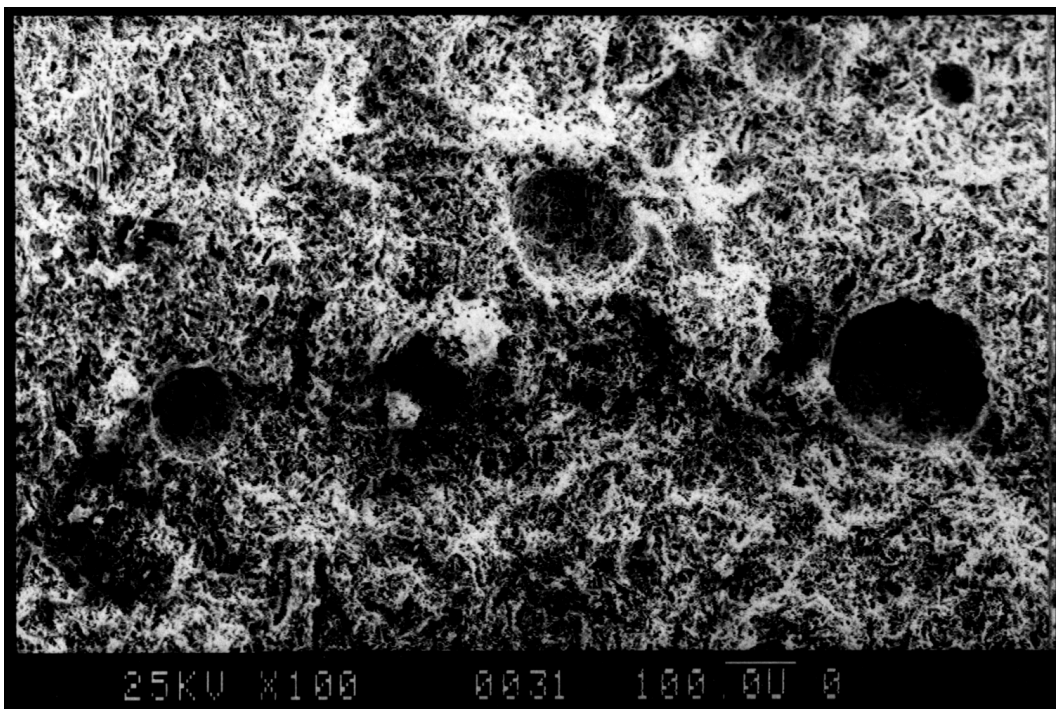
Eine geeignete Methode, um Veränderungen im Kristallhabitus zu beobachten, ist die Rasterelektronenmikroskopie. Hier läßt sich erkennen ob die Hydrophobiermittel das Breiten- und Längenwachstum der Calciumsulfat-Dihydrat-Kristalle beeinflussen und damit das Kristallgefüge und vielleicht auch die Wasseraufnahmefähigkeit des Gipses verringern.

Amathieu und Boistelle<sup>47</sup> beschreiben eine Herabsetzung der mechanischen Belastbarkeit von Gips, wenn der Abbindevorgang durch Zugabe von NTMP (Nitrilotrimethylenphosphonsäure) zum Gips-Wasser-Gemisch um viele Stunden verzögert wird, im Gegensatz zu einer normalen Abbindezeit von 20 Minuten. Die organische Säure NTMP geht mit ihren deprotonierten Säuregruppen eine Komplexbindung mit den Calciumionen und mit ihren freien OH-Gruppen eine Wasserstoffbrückenbindung zu den Sulfattetraedern der (101)-Fläche der Gipskristalle ein. Dadurch wird das Kristallwachstum an dieser normalerweise schnell wachsenden Fläche verlangsamt und das Längen- und Breitenwachstum der Kristalle findet an den anderen Flächen statt. Es entstehen so dünne, plättchenförmige Kristalle, die eine optimale Verzahnung des Kristallgefüges behindern und die mechanische Belastbarkeit des Gefüges erniedrigen.

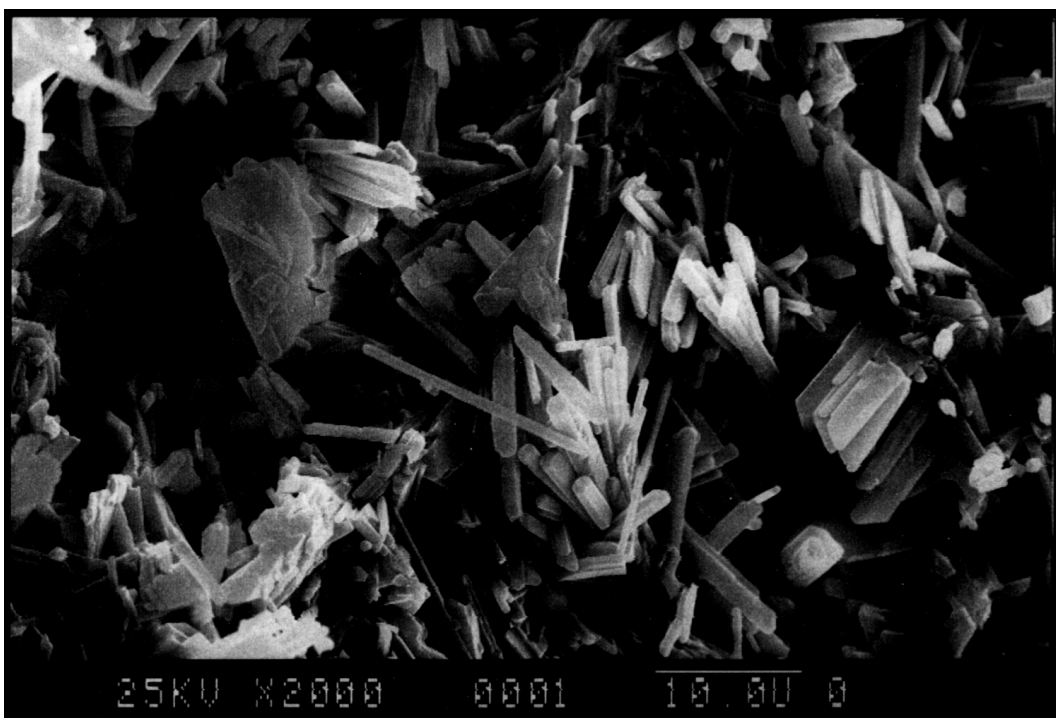
Legt man den Ansatz zugrunde, daß die Wirkung von Polymethylwasserstoffsiloxan auf der Bildung eines Silanols beruht, so wäre es denkbar, daß die Si-OH-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Calciumionen und den Sulfattetraedern an einer der Kristallflächen komplexieren und die Kristallform sichtbar verändern.

Um den möglichen Einfluß von höheren bzw. niedrigeren Konzentrationen der Hydrophobiermittel auf den Kristallhabitus nicht zu vernachlässigen, wurden Proben mit verschiedenen Gips-Hydrophobiermittel-Zusammensetzungen untersucht (siehe Experimenteller Teil und Anhang).

Drei Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops von Gips-Nullproben zeigen die untersuchten Gebiete in der Bruchfläche. In Abb. 44 ist die Bruchfläche in 100-facher Vergrößerung, in Abb. 45 in 2000-facher Vergrößerung zu sehen. Während Abb. 46 eine der beschriebenen Luftporen in 2000-facher Vergrößerung zeigt. Die REM-Aufnahmen der anderen Gipsproben sind im Anhang aufgelistet.



**Abb. 44:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat ohne Hydrophobiermittel, 100-fache Vergrößerung



**Abb. 45:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat ohne Hydrophobiermittel, 2000-fache Vergrößerung



**Abb. 46:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) ohne Hydrophobiermittel, 2000-fache Vergrößerung

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Bruchflächen der Gipsproben zeigen keine Veränderung der Kristalltracht. Weder bei der Hydrophobierung mit Polymethylwasserstoffsiloxan, noch mit Trimethoxymethylsilan.

Eine Veränderung läßt sich jedoch in den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops deutlich erkennen. Je höher die Konzentration des Hydrophobiermittels ist, um so häufiger lassen sich Kristalle mit stark abgerundeten Ecken und zusammenhängende Flächen, die mit einem „Film“ überzogen sind, erkennen. Die einzelnen Kristallbüschel machen teilweise einen „verklebten“ Eindruck. Nicht an allen untersuchten Stellen der Bruchfläche einer Probe können diese „Verklebungen“ beobachtet werden, aber je mehr Hydrophobiermittel zugegeben wurde, um so häufiger.

Kugelförmige, große Poren (50  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  Radius) in der Bruchfläche einer Gipsprobe zeigen durch die Wuchsrichtung der Kristallnadeln an, daß die Kristalle entlang der Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens gewachsen sind. Die hydrophobierten Proben, vor allem die mit 5% und mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan (Abb. 68 und Abb. 70 im Anhang), versehenen Proben, weisen große Poren auf, die mit einem „Film“ ausgekleidet sind.

Bei der mit Trimethoxymethylsilan hydrophobierten Gipsprobe konnte bei einer Konzentrationen von 10% das Trimethoxymethylsilan in Form kleiner Kügelchen zwischen den Gipsnadeln entdeckt werden (Abb. 76 im Anhang).

### 3.5 Silicium-Gehalt hydrophobierter Gipsproben

Anhand des Silicium-Gehaltes hydrophobierter Gipsproben kann abgeschätzt werden, inwieweit das Hydrophobiermittel während der Präparation und der Trocknung der Probenkörper aus der Masse entweicht bzw. gar nicht erst eingearbeitet wird.

Ein geringer Silicium-Gehalt würde auf ein Verdampfen des Hydrophobiermittels aus der Gipsprobe hinweisen.

Es wurden sowohl mit Trimethoxymethylsilan als auch mit Polymethylwasserstoffsiloxan behandelte Proben auf ihren Silicium-Gehalt untersucht.

**Tab. 11:** Silicium-Gehalt von Gipsproben dargestellt als Ausbeute in %, bezogen auf die Zugabe von Polymethylwasserstoffsiloxan; das WGV beträgt 0,7

| Zugabe H-Si<br>[Gew.-%] | H-Si<br>[Gew. %] | "Ausbeute" H-Si<br>[%] |
|-------------------------|------------------|------------------------|
| 0,00                    | -                | -                      |
| 0,15                    | 0,102            | 68                     |
| 0,50                    | 0,376            | 75                     |
| 1,00                    | 0,771            | 77                     |
| 2,00                    | 1,489            | 74                     |

**Tab. 12:** Silicium-Gehalt von Gipsproben dargestellt als Ausbeute in %, bezogen auf die Zugabe von Trimethoxymethylsilan; das WGV beträgt 0,7

| Zugabe<br>$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OMe})_3$<br>[Gew.-%] | $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OMe})_3$<br>[Gew. %] | "Ausbeute"<br>$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OMe})_3$<br>[%] |
|--|--|---|
| 0,00   | -  | -   |
| 0,15   | 0,118  | 78,0  |
| 0,50   | 0,379  | 78,8  |
| 1,00   | 0,905  | 90,5  |
| 2,00   | 1,900  | 95,0  |

Die Werte zeigen, daß die mit Trimethoxymethylsilan hydrophobierten Proben teilweise einen um 10%-Punkte höheren Silicium-Gehalt aufweisen als die mit Polymethylwasserstoffsiloxan hydrophobierten Proben, obwohl Trimethoxymethylsilan als Monomer leichter flüchtig ist als Polymethylwasserstoffsiloxan und damit beim Trocknen leichter verdampfen müßte. Das Polymethylwasserstoffsiloxan zeigt im Versuch eine höhere



Affinität an die Reaktionsgefäße (PE-Schüsseln) in Form von Spreitung auf der Oberfläche als das Trimethoxymethylsilan.

Die Affinität des Trimethoxymethylsilans und des Polymethylwasserstoffsiloxans an die Reaktionsgefäße erklärt, warum mit steigender Zugabe an Hydrophobiermittel auch mehr Hydrophobiermittel nach dem Trocknen in der Gipsmasse nachgewiesen werden kann. Ein nicht näher bestimmter Anteil des Hydrophobiermittels bleibt während der Präparation an der Gefäßwand der Rührschüssel und an der Gefäßwand der Gips-Probekörper-Formen hängen und entzieht sich damit der Silicium-Bestimmung. Mit steigender Konzentration des Hydrophobiermittels verbleibt prozentual immer mehr in der Gipsmasse, bzw. ist der Rückstand an den Reaktionsgefäßen prozentual immer kleiner.

### **3.6 Hydrolyse von Trimethoxymethylsilan und Polymethylwasserstoffsiloxan**

Daß die Hydrophobiermittel Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan in der getrockneten Gipsmasse zu mindestens 68 Gew.-% bzw. 78 Gew.-% vorliegen ist nachgewiesen. Inwieweit sich jedoch Silanole als reaktive Zwischenstufe in der Hydrophobierung bilden, muß noch untersucht werden. Die Bildung eines Silanols kann anhand der Abspaltungsprodukte der jeweiligen Hydrophobiermittel nachgewiesen werden.

#### **3.6.1 Trimethoxymethylsilan**

Die einfachste Methode, um eine Hydrolyse des Trimethoxymethylsilans zu beobachten, ist Trimethoxymethylsilan mit Wasser umzusetzen und Methanol in der Reaktionslösung nachzuweisen. Methanol ist das Produkt aus der Abspaltung der Methoxy-Gruppe vom Trimethoxymethylsilan und Wasser. In wäßriger Lösung liegt das Gleichgewicht der Deprotonierung von Methanol auf der Seite des Methanols.

Mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann das Wasserstoffatom der OH-Gruppe am Methanol mit einem Signal zwischen 4,6 ppm und 4,9 ppm identifiziert werden. Das Signal der Methylgruppe des Methanols liegt bei 3,39 ppm. Die Signale des Edukts Trimethoxymethylsilan liegen bei 0,01 ppm für die Methylgruppe des Silans und bei 3,34 ppm für die drei Methoxygruppen des Silans.

Es wurden Reihenversuche durchgeführt, in denen Trimethoxymethylsilan mit verschiedenen Reaktionspartnern und verschiedenen Lösemitteln umgesetzt wurde. Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Übersicht der Reaktionen und ihrer Ergebnisse.

**Tab. 13:** Ergebnisse der Hydrolyse-Versuche von Trimethoxymethylsilan (MTMO); HH: Stuckgips Typ A, DH:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gefällt und getrocknet, MTMO: Trimethoxymethylsilan,  $\text{H}_2\text{O}$ : destilliertes Wasser

| Reaktionspartner                     | Methanolbildung          |
|--------------------------------------|--------------------------|
| HH + MTMO                            | nein                     |
| DH + MTMO                            | nein                     |
| DH + MTMO + $\text{H}_2\text{O}$     | nein                     |
| HH + MTMO + $\text{H}_2\text{O}$     | erst nach mehreren Tagen |
| $\text{H}_2\text{O}$ + MTMO + HCl    | ja                       |
| HH + MTMO + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | ja                       |

Methanol ist in der Lösung innerhalb von einer Stunde nachweisbar, wenn mindestens in katalytischen Mengen Säure oder Base zu den Edukten zugegeben wird. Alle anderen Versuche zeigen keine Methanol-Bildung in dieser Zeit.

### 3.6.2 Polymethylwasserstoffsiloxan

Sollte Polymethylwasserstoffsiloxan mit Wasser reagieren, dann ist es am wahrscheinlichsten, daß die Silicium-Wasserstoff-Bindung an der difunktionellen Siloxaneinheit hydrolysiert und Wasserstoff entsteht. Eine Reaktion der Silicium-Methyl-Bindung mit Wasser unter der Bildung von Methan ist aus thermodynamischen Gründen nicht zu erwarten.

Der möglicherweise entstehende gasförmige Wasserstoff kann qualitativ nur mit Hilfe der Massenspektroskopie detektiert und analysiert werden. Der Nachweis von Polymethylsilanolen im Gips wurde mit  $^{29}\text{Si}$ -Feststoff-NMR vorgenommen.

Der quantitative Nachweis, ob und wieviel Wasserstoff-Gas bei einer Reaktion entsteht, wird mit Hilfe einer  $\text{CO}_2$ -Volumen-Messapparatur nach Scheibler-Finkener (siehe Experimenteller Teil) geführt. Um die Tauglichkeit der Apparatur für die quantitative Wasserstoffmessung zu überprüfen, wurden Vorversuche mit  $\text{CaH}_2$  durchgeführt. Mit einer Genauigkeit von ca. 95% bis 98% entspricht die gemessene Wasserstoffmenge bei der Hydrolyse des  $\text{CaH}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  mit der berechneten Wasserstoffmenge überein. Diese Genauigkeit reicht aus, um die relativen Volumina an Wasserstoff, die bei den Hydrolyse-Versuchen gebildet werden, zu bestimmen. Da nie absolute Werte mit einander ver-

glichen werden, sondern nur der relative Wert, ob bei der jeweiligen Reaktion mehr oder weniger Wasserstoff entstanden ist, kann dieses Messverfahren als ausreichend angesehen werden. Die absoluten Meßwerte sind im Experimentellen Teil nachzulesen.

**Tab. 14:** Ergebnisse der Hydrolyse-Versuche von Polymethylwasserstoffsiloxan; Wasser-Gips-Verhältnis: 0,7; LW: Leitungswasser; deion. H<sub>2</sub>O: deionisiertes Wasser; HSi: Polymethylwasserstoffsiloxan; MTMO: Trimethoxymethylsilan; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat.

| Edukt  | Anmachwasser                   | Hydrophobiermittel<br>in [%] | Wasserstoffentwicklung |
|--|--------------------------------|------------------------------|------------------------|
|  | LW (pH7)                       | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | LW (pH5)                       | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH7)  | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH8)  | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH9)  | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH10) | 1,0 HSi                      | nein                   |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH11) | 1,0 HSi                      | sehr wenig             |
|  | deion. H <sub>2</sub> O (pH12) | 1,0 HSi                      | wenig                  |
| Typ A HH   | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | ja                     |
| Typ A HH   | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 0,2 HSi                      | wenig                  |
| Typ A HH   | LW (pH7)                       | 1,0 HSi                      | nein                   |
| Typ A HH   | LW (pH5)                       | 1,0 HSi                      | nein                   |
| Typ A HH   | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | Nullprobe                    | nein                   |
| Typ B HH   | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | Nullprobe                    | nein                   |
| Typ B HH   | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| CaSO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O gefällt  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | Nullprobe                    | nein                   |
| CaSO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O gefällt  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| CaSO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O - Lsg  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| CaSO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O - Lsg +<br>CaSO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O-<br>Feststoff | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O   | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| CaCO <sub>3</sub>  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |

Polymethylwasserstoffsiloxan hydrolysiert offenbar nur unter ganz speziellen Reaktionsbedingungen. Die Hydrolyse ist abhängig von der Art des verwendeten Stuckgipses, der Art des Anmachwassers und vom pH-Wert in der Reaktionsmischung. Alle drei Bedingungen müssen gleichzeitig vorliegen:

1. Stuckgips Typ A
2. destilliertes bzw. deionisiertes Wasser

### 3. und pH-Wert $\leq 5$

Es findet keine Gasbildung statt, wenn Stuckgips Typ A als gesättigte Lösung oder als gesättigte Lösung mit Feststoffanteil eingesetzt wird. Ebenso bildet sich kein Wasserstoff, wenn Leitungswasser mit pH-Wert 5 oder destilliertes Wasser mit pH-Wert 7 verwendet wird.

Mit Stuckgips Typ B kann jedoch keine Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans stattfinden, wenn deionisiertes Wasser mit pH-Wert 5 vorliegt.

Eine Ausnahme in den Reaktionsbedingungen der Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan bildet die Hydrolyse im alkalischen Medium. Hier muß kein Feststoffanteil vorliegen. Die Reaktion findet bei alleiniger Anwesenheit von Polymethylwasserstoffsiloxan und destilliertem Wasser ab pH-Wert 12 und mehr statt. Folglich hydrolysiert Polymethylwasserstoffsiloxan auch in einer Aufschlämmung mit Stuckgips Typ B sobald der pH-Wert  $\geq 12$  ist.

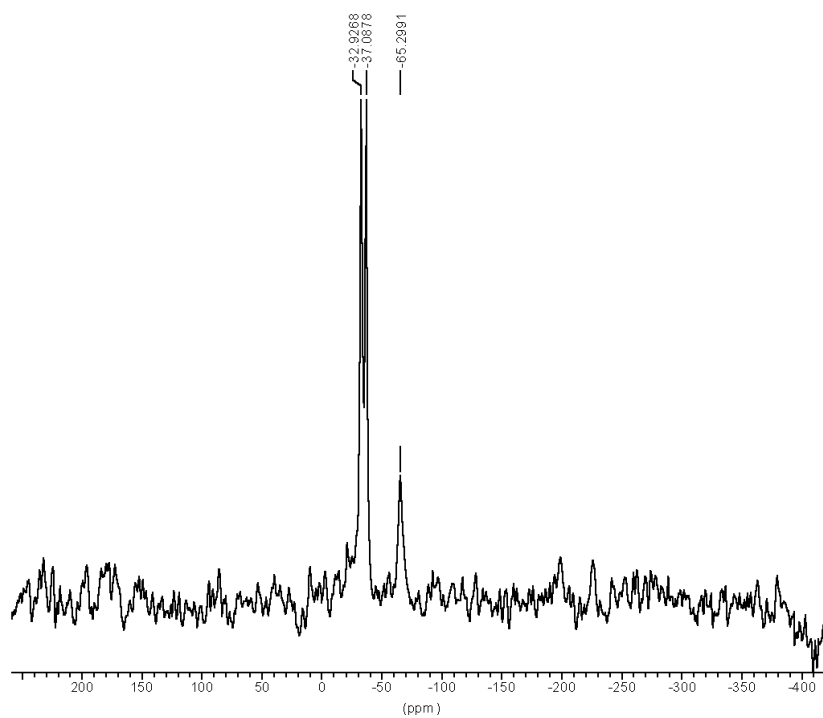
**Tab. 15:** Hydrolyse-Reaktionen des Polymethylwasserstoffsiloxans bei pH-Wert  $\geq 12$ ; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat; deion. H<sub>2</sub>O: deionisiertes Wasser; HSi: Polymethylwasserstoffsiloxan

| Edukt (HH) | Anmachwasser                   | Hydrophobiermittel<br>in [%] | Wasserstoffentwicklung |
|------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|
| Typ A      | deion. H <sub>2</sub> O (pH12) | 1,0 HSi                      | ja                     |
| Typ B      | deion. H <sub>2</sub> O (pH12) | 1,0 HSi                      | wenig                  |

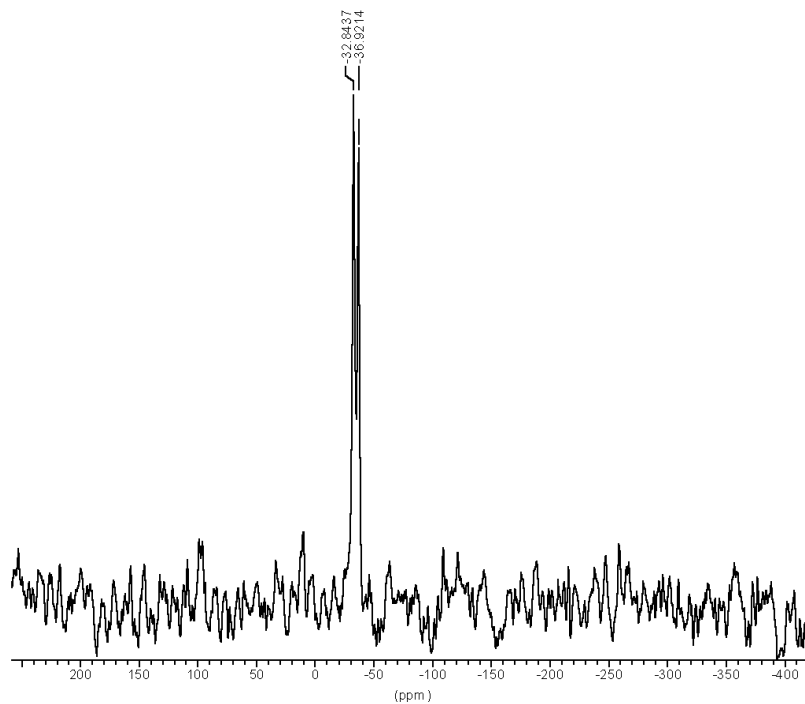
Die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans zu Polymethylsilanol im Gips Typ A wurde außerdem mit der <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR nachgewiesen. Das <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum eines abgebundenen und mit Polymethylwasserstoffsiloxan hydrophobierten Gipses Typ A (Abb. 47) zeigt Signale bei -32,92 ppm, -37,09 ppm und -65,30 ppm. Das Signal bei 32,92 ppm kann der difunktionelle Siloxaneinheit [HCH<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>] des Edukts Polymethylwasserstoffsiloxan zugeordnet werden, während das Signal bei -65,30 ppm eine trifunktionelle Siloxaneinheit [CH<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>] repräsentiert. Das beweist, daß eine Hydrolyse und anschließende Kondensation des Polymethylwasserstoffsiloxans unter Bildung eines räumlich vernetzten Polymethylsiloxans stattgefunden hat. Das Signal bei -37,09 ppm wird durch difunktionelle Siloxaneinheiten im Polymethylwasserstoffsiloxan mit zwei Methylgruppen hervorgerufen.

Wie aus den Wasserstoffmessungen der Hydrolyse-Versuche mit Stuckgips Typ B zu erwarten war, ist im <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektrum (Abb. 48) des abgebundenen und

mit Polymethylwasserstoffsiloxan hydrophobierten Gipses Typ B kein Signal bei -65,29 ppm vorhanden. Das heißt im abgebundenen und hydrophobierten Gips Typ B liegt einzig das reine Edukt Polymethylwasserstoffsiloxan vor.



**Abb. 47:**  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von abgebundenem Gips Typ A mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 48:**  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-NMR-Spektrum von abgebundenem Gips Typ A mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan

Die Ergebnisse der Hydrolyse-Untersuchungen lassen vermuten, daß es einen substantiellen Unterschied zwischen den beiden Stuckgipsen Typ A und Typ B gibt, der im Falle des Gipses Typ A eine Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans begünstigt und im Falle des Gipses Typ B eine Hydrolyse verhindert. Hinweise auf diese Vermutung liefern auch die Ergebnisse der folgenden Versuche.

**Tab. 16:** Hydrolyse-Reaktionen des Polymethylwasserstoffsiloxans bei Mischung von Stuckgips Typ A mit Stuckgips Typ B; deion. H<sub>2</sub>O: deionisiertes Wasser; HSi: Polymethylwasserstoffsiloxan; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat

| Edukt Typ A HH<br>in Prozent | Edukt Typ B HH in<br>Prozent | Anmachwasser                   | Hydrophobiermittel<br>in [%] | Wasserstoffentwicklung |
|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 100                          | 0                            | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | ja                     |
| 98                           | 2                            | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | ja                     |
| 96                           | 4                            | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | wenig                  |
| 90                           | 10                           | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | sehr wenig             |
| 75                           | 25                           | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |
| 50                           | 50                           | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 HSi                      | nein                   |

Je höher der Anteil des Stuckgipses Typ B in einer Mischung aus Stuckgips Typ A und Stuckgips Typ B ist, um so weniger Wasserstoff wird gebildet.

### 3.6.3 Vergleich der Stuckgipse Typ A und Typ B

#### 3.6.3.1 Zusammensetzung

Die Stuckgipse Typ A und Typ B zeigen keine signifikanten Unterschiede in ihrer Zusammensetzung, die das unterschiedliche Reaktionsverhalten begründen.

**Tab. 17:** Ergebnisse der Röntgenfluoreszenz-Analyse der Stuckgipse Typ A und Typ B

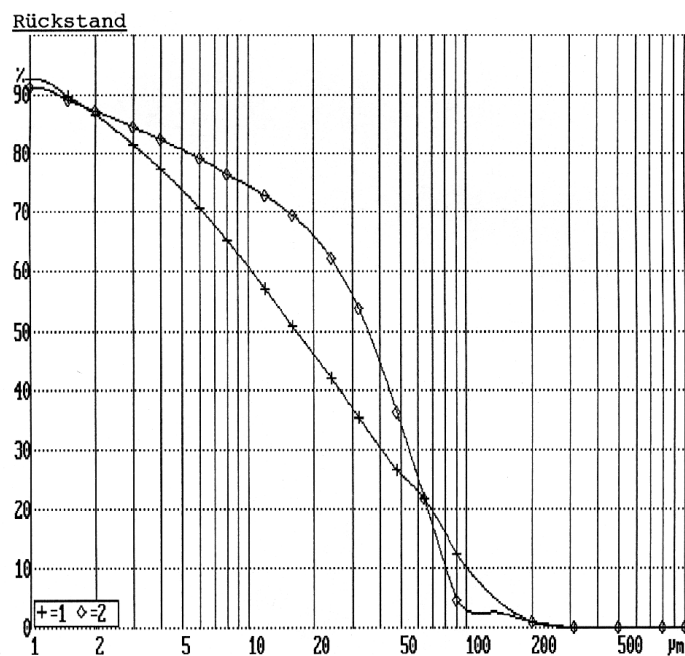
|                                | Einheit | Nachweisgrenze | Typ A | Typ B |
|--------------------------------|---------|----------------|-------|-------|
| Summe                          | %       | 0              | 99,9  | 100   |
| LOI                            | %       | 0              | 7,7   | 8,3   |
| SiO <sub>2</sub>               | %       | 0,01           | 0,34  | 0,94  |
| TiO <sub>2</sub>               | %       | 0,001          | 0     | 0,01  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %       | 0,02           | 0     | 0,13  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | %       | 0,01           | 0,03  | 0,13  |
| MnO                            | ppm     | 6              | 36    | 58    |
| MgO                            | %       | 0,01           | 0,37  | 0,63  |
| Ca                             | %       | 0,01           | 27,9  | 26,3  |
| Na <sub>2</sub> O              | %       | 0,02           | 0,19  | 0     |
| K <sub>2</sub> O               | %       | 0,01           | 0,01  | 0,06  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | %       | 0,005          | 0     | 0     |
| F                              | %       | 0,4            | 0     | 0     |
| SO <sub>4</sub>                | %       | 0,006          | 63,2  | 63,5  |
| As                             | ppm     | 20             | 23    | 0     |
| Ba                             | ppm     | 20             | 0     | 0     |
| Ce                             | ppm     | 40             | 0     | 0     |
| Cl                             | ppm     | 400            | 0     | 0     |
| Co                             | ppm     | 8              | 5     | 9     |
| Cr                             | ppm     | 6              | 0     | 4     |
| Cs                             | ppm     | 30             | 0     | 0     |
| Cu                             | ppm     | 8              | 0     | 0     |
| Ga                             | ppm     | 4              | 2     | 0     |
| La                             | ppm     | 30             | 0     | 26    |
| Nb                             | ppm     | 4              | 0     | 3     |
| Nd                             | ppm     | 30             | 11    | 52    |
| Ni                             | ppm     | 6              | 1     | 0     |
| Pb                             | ppm     | 10             | 0     | 0     |
| Rb                             | ppm     | 4              | 2     | 5     |
| Sn                             | ppm     | 30             | 7     | 5     |
| Sr                             | ppm     | 4              | 820   | 323   |
| Ta                             | ppm     | 8              | 0     | 0     |
| Th                             | ppm     | 4              | 0     | 1     |
| U                              | ppm     | 6              | 0     | 0     |
| V                              | ppm     | 6              | 0     | 7     |
| W                              | ppm     | 30             | 21    | 27    |
| Y                              | ppm     | 4              | 0     | 2     |
| Zn                             | ppm     | 6              | 9     | 16    |
| Zr                             | ppm     | 4              | 11    | 3     |

### 3.6.3.2 Korngrößenverteilung

Eine Analyse der Korngrößenverteilung bestätigt einen relevanten Unterschied im durchschnittlichen Feinheitsgrad der Stuckgipse und in der Verteilung der Korngrößen.

**Tab. 18:** Korngrößenverteilung der Stuckgipse Typ A und Typ B in tabellarischer Auflistung

| Korngröße                  |      |    | Stuckgips Typ A<br>Rückstand [%] | Stuckgips Typ B<br>Rückstand [%] |
|----------------------------|------|----|----------------------------------|----------------------------------|
| >                          | 1500 | µm | n.b.                             | n.b.                             |
| >                          | 1250 | µm | 0                                | 0                                |
| >                          | 1000 | µm | 0                                | 0                                |
| >                          | 800  | µm | 0                                | 0                                |
| >                          | 500  | µm | 0                                | 0                                |
| >                          | 315  | µm | Spuren                           | Spuren                           |
| >                          | 200  | µm | 0,80                             | 0,80                             |
| >                          | 90   | µm | 12,30                            | 4,50                             |
| >                          | 64   | µm | 21,90                            | 21,80                            |
| >                          | 48   | µm | 26,64                            | 36,28                            |
| >                          | 32   | µm | 35,26                            | 53,65                            |
| >                          | 24   | µm | 41,85                            | 62,14                            |
| >                          | 16   | µm | 50,88                            | 69,41                            |
| >                          | 12   | µm | 57,01                            | 72,72                            |
| >                          | 8    | µm | 65,20                            | 76,58                            |
| >                          | 6    | µm | 70,58                            | 79,14                            |
| >                          | 4    | µm | 77,35                            | 82,42                            |
| >                          | 3    | µm | 81,52                            | 84,47                            |
| >                          | 2    | µm | 86,67                            | 87,22                            |
| >                          | 1,5  | µm | 89,70                            | 89,07                            |
| >                          | 1    | µm | 92,80                            | 91,36                            |
| <b>d<sub>50</sub>-Wert</b> |      |    | <b>16,65</b>                     | <b>35,33</b>                     |

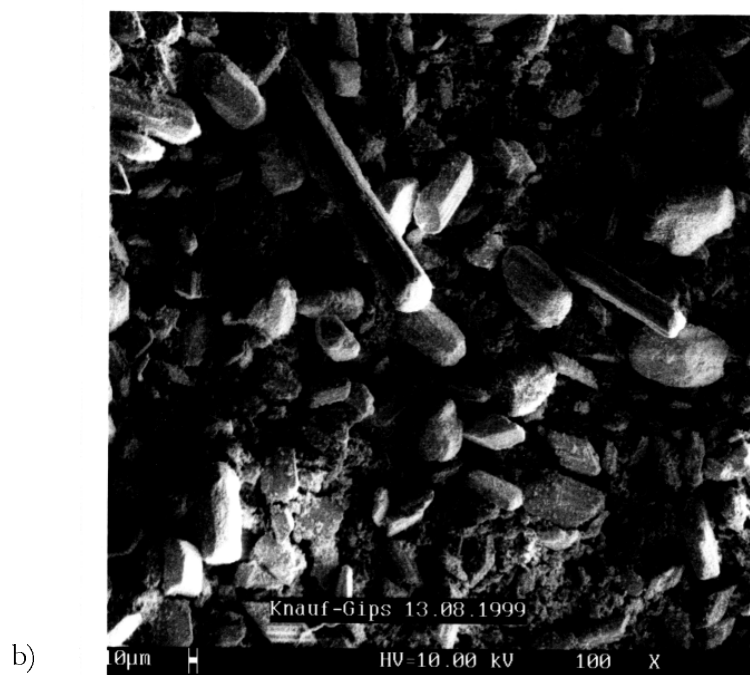
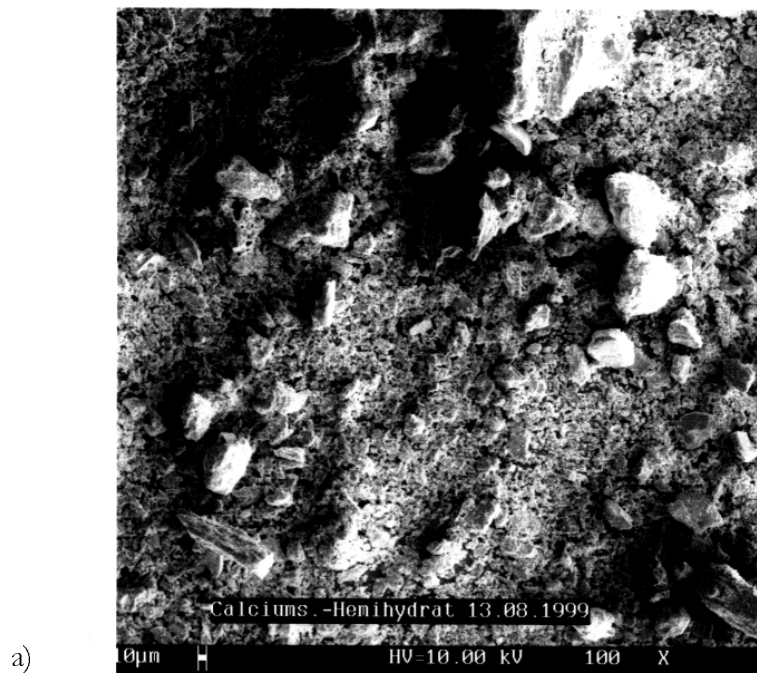


+ = 1 = Stuckgips Typ A    ◇ = 2 = Stuckgips Typ B

**Abb. 49:** Korngrößenverteilung der Stuckgipse Typ A und Typ B in graphischer Darstellung



Der Stuckgips Typ A hat eine durchschnittlich feiner Körnung ( $d_{50}$ -Wert  $16,65 \mu\text{m}$ ) und eine gleichmäßigere Verteilung der Korngrößen als der Stuckgips Typ B. Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der beiden Stuckgipse verdeutlichen das.



**Abb. 50:** REM-Aufnahmen der beiden Stuckgipse a) Typ A und b) Typ B in 100-facher Vergrößerung

### 3.6.3.3 Dichte, Oberfläche und Abbindezeiten

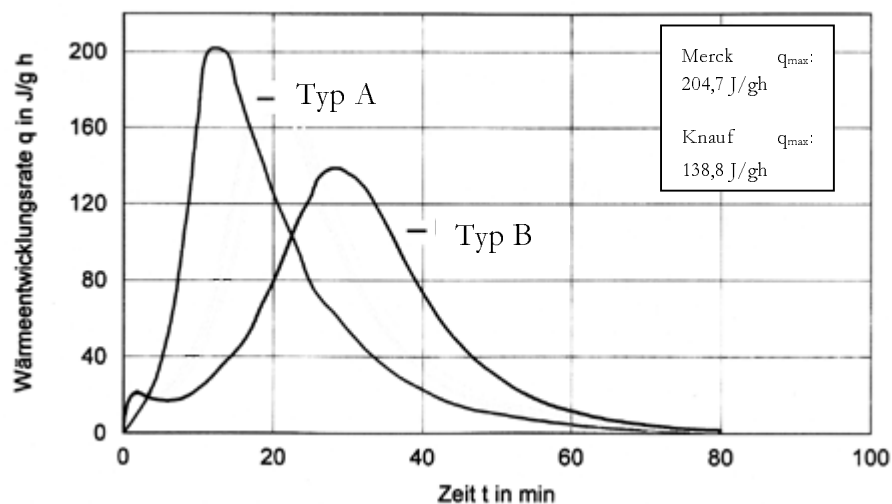
Aus dem unterschiedlichen Feinheitsgrad der beiden Stuckgipse erklärt sich auch deren Unterschied in der Dichte, der spezifischen Oberfläche und im Abbindeverhalten.

**Tab. 19:** Auflistung der Dichte, der spez. Oberfläche und der Abbindezeiten der beiden Stuckgipse Typ A und Typ B

|                        |                    |       |        |
|------------------------|--------------------|-------|--------|
| Einstreumenge          | g                  | 132   | 165,00 |
| Wasser-Gips-Verhältnis |                    | 0,76  | 0,60   |
| Versteifungsbeginn     | min                | 03:15 | 05:15  |
| Versteifungsende       | min                | 05:45 | 09:55  |
| BET-Wert               | m <sup>2</sup> /g  | 5,43  | 4,10   |
| Blaine Wert            | cm <sup>2</sup> /g | 6864  | 2957   |
| Dichte                 | g/cm <sup>3</sup>  | 2,65  | 2,65   |

### 3.6.3.4 Wärmeentwicklung bei der Rehydratation der Stuckgipse

Folgerichtig ist auch eine unterschiedliche Wärmeentwicklung der beiden Stuckgipse beim Abbindevorgang zu beobachten. Material mit feinerer Körnung und größerer Oberfläche geht schneller in Lösung als grobkörniges. Die Kristallisation der Gipsnadeln aus der gesättigten Lösung setzt dem entsprechend früh ein und die Reaktionswärme steigt früher an als bei größeren Material.



**Abb. 51:** Wärmeentwicklung der Stuckgipse Typ A mit  $d_{50}=17$  und Typ B mit  $d_{50}=38$

Die Kurven der beiden Messungen zeigen einen deutlichen Unterschied im Verlauf, in der Steigung und in der Lage der Maxima. Stuckgips Typ A rehydratisiert schneller als

Stuckgips Typ B und erreicht das Maximum der Wärmeentwicklung ( $q_{\max} = 204,7 \text{ J/gh}$ ) nach 12,3 Minuten.

Gips Typ B weist zwei lokale Maxima bei  $t_{\max 1} = 1,3 \text{ min}$  und bei  $t_{\max 2} = 28,7 \text{ min}$  im Kurvenverlauf auf, zeigt jedoch einen deutlich langsameren Anstieg in der Wärmeerzeugung und hat ein um ca.  $66 \text{ J/gh}$  geringeres Maximum  $q_{\max 2} = 138,8 \text{ J/gh}$ . Das lokale Maximum bei  $t_{\max} = 1,3 \text{ min}$  ist auf Kornpartikel im Größenbereich  $< 2 \mu\text{m}$  zurückzuführen. Im Vergleich zum Stuckgips Typ A hat der Stuckgips Typ B einen höheren Anteil an Feinstkorn. Das führt zu einem steilen Anstieg der Wärmeentwicklung, bis das Calciumsulfat-Halbhydrat dieser Korngröße verbraucht ist. Erst wenn genügend Calciumsulfat-Halbhydrat größerer Korngröße hydratisiert ist, steigt die Wärmeentwicklung wieder an. Die gleichmäßige Korngrößenverteilung des Stuckgipses Typ A ist die Ursache für eine gleichmäßige Wärmeentwicklung bei der Hydratation des Stuckgipses.

Die zeitliche Entwicklung in der Hydratationswärme beim Gips Typ A deckt sich mit Beobachtungen während der Hydrolyse-Versuche. Eine meßbare Wasserstoffentwicklung kann nach ungefähr 10 bis 15 Minuten Versuchsablauf beobachtet werden. Das weist darauf hin, daß die Hydratationswärme des Gipses die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans begünstigt.

### **3.6.3.5 Calciumsulfat-Dihydratgehalt der Stuckgipse**

Die schnelle Rehydratation und Entwicklung der Reaktionswärme beim Gips Typ A ist unter anderem durch den Gehalt an  $0,3 \text{ Gew.-%}$  Calciumsulfat-Dihydrat begründet. Gips Typ B weist kein Calciumsulfat-Dihydrat auf.

Stuckgips Typ A:  $0,3 \text{ Gew.-%}$  Calciumsulfat-Dihydrat

Stuckgips Typ B: kein Calciumsulfat-Dihydrat nachweisbar

Calciumsulfat-Dihydrat wirkt in der Reaktionsmischung von Stuckgips und Wasser als Kristallisationskeim, der das Abbinden der Gipsmasse beschleunigt.

### **3.6.3.6 Zusammenfassung**

Die beiden auffälligsten Unterschiede zwischen den Stuckgipsen Typ A und Typ B, sind der Dihydrat-Gehalt von  $0,3\%$  und die durchschnittlich kleinere Korngröße des Stuckgipses Typ A. Ersteres beschleunigt den Abbindevorgang des Gipses durch Keimbildung, d.h. die Kristallisation der Gipsnadeln setzt an den Dihydratkristallen früher ein

und die Verfestigung der Gipsmasse beginnt früher als vergleichsweise ohne Dihydrat-Kristalle. Der feinere Mahlgrad des Stuckgipses Typ A beschleunigt den Lösevorgang des Halbhydrats in Wasser, wodurch die Lösung früher an Calciumsulfat-Dihydrat übersättigt ist, was wiederum zu einer Beschleunigung des Abbindevorgangs führt.

Die stärkere Wärmeentwicklung des Gipses Typ A ist eine Folge des Calciumsulfat-Dihydrat-Gehaltes und der Korngrößenverteilung.

#### **3.6.4 Faktoren, die die Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan begünstigen**

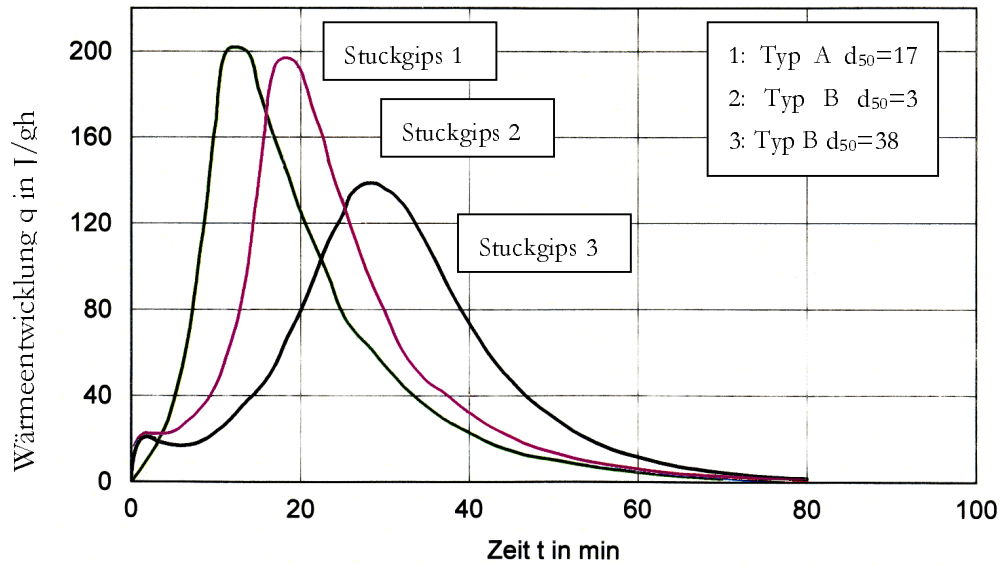
Die bis jetzt beschriebenen Versuchsergebnisse deuten an, daß die Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan vor allem von zwei Faktoren bestimmt wird:

1. dem pH-Wert der Reaktionsmischung  
und
2. der Wärmeentwicklung bei der Hydratation

Zur Verifizierung dieses Sachverhaltes dienten Versuche, die dem Abbindevorgang und den damit verbundenen Reaktionsbedingungen entsprechen.

- Es wurde ein Stuckgips Typ B so fein aufgemahlen, daß er fast die Wärmentswicklung des Gipses Typ A aufweist. (Mittlere Kurve in Abb. 52)
- Dieser Stuckgips wurde zudem mit 0,3%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw. 0,3%  $\text{K}_2\text{SO}_4$  versetzt.
- Teilweise wurde eine Reaktionstemperatur von 45°C gewählt.

Abb. 52 zeigt die Wärmeentwicklungskurve eines sehr fein aufgemahlten Stuckgipses, wie er für die folgenden Versuche verwendet wurde.

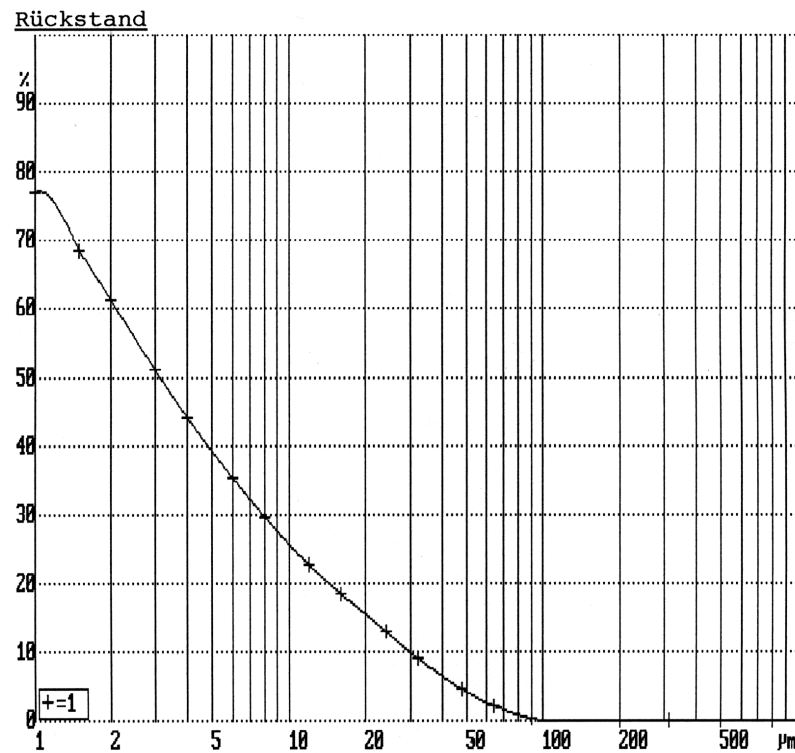


**Abb. 52:** Wärmeentwicklung des aufgemahlene Stuckgipse Typ B mit  $d_{50}=3$  im Vergleich zu den Stuckgipsen Typ A mit  $d_{50}=17$  und Typ B mit  $d_{50}=38$

Die Tab. 20 und Abb. 53 zeigen den Feinheitsgrad und die Korngrößenverteilung des aufgemahlene und verwendeten Stuckgipses.

**Tab. 20:** Korngrößenverteilung des aufgemahlene Stuckgipses in tabellarischer Auflistung, n.b. = nicht bestimmt

|                | Stuckgips Typ A<br>Rückstand [%] |       |
|----------------|----------------------------------|-------|
| > 1500         | µm                               | n.b.  |
| > 1250         | µm                               | n.b.  |
| > 1000         | µm                               | n.b.  |
| > 800          | µm                               | n.b.  |
| > 500          | µm                               | n.b.  |
| > 315          | µm                               | n.b.  |
| > 200          | µm                               | n.b.  |
| > 90           | µm                               | 0,36  |
| > 64           | µm                               | 2,09  |
| > 48           | µm                               | 4,47  |
| > 32           | µm                               | 9,21  |
| > 24           | µm                               | 13,09 |
| > 16           | µm                               | 18,57 |
| > 12           | µm                               | 22,64 |
| > 8            | µm                               | 29,49 |
| > 6            | µm                               | 35,21 |
| > 4            | µm                               | 44,22 |
| > 3            | µm                               | 51,09 |
| > 2            | µm                               | 61,31 |
| > 1,5          | µm                               | 68,43 |
| > 1            | µm                               | 77,15 |
| $d_{50}$ -Wert | µm                               | 3,13  |



**Abb. 53:** Korngrößenverteilung des aufgemahlene Stuckgipses in graphischer Darstellung

Die gemessene spezifische Oberfläche nach BET des aufgemahlene Stuckgipses mit  $d_{50}=3$  beträgt 4,64.

Unter diesen Bedingungen konnten auch mit Gips Typ B positive Hydrolyse-Versuche des Polymethylwasserstoffsiloxans erzielt werden. Dabei entstand vergleichsweise weniger Wasserstoff als bei Hydrolyse-Versuchen mit Stuckgips Typ A, aber es ist deutlich eine Tendenz zu erkennen.

**Tab. 21:** Überblick über die Hydrolysereaktionen des Polymethylwasserstoffsiloxan bei 45°C und Zugabe von Beschleunigern;  $d_{50}=3$ : Stuckgips mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3  $\mu\text{m}$ ; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat; Nealit: Calciumsulfat-Dihydrat mit  $d_{50} \approx 10 \mu\text{m}$

| Edukt (HH)       | Hydrophobiermittel<br>in [%] | Beschleuniger           | Wasserstoff-<br>entwicklung | Reaktions-<br>temperatur |
|------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Typ A            | 1,0 HSi                      |                         | sehr viel                   | 45°C Wasserbad           |
| Typ B            | 1,0 HSi                      |                         | nein                        | 45°C Wasserbad           |
| Typ B            | 1,0 HSi                      | Nealit                  | nein                        | RT                       |
| Typ B $d_{50}=3$ | 1,0 HSi                      | Nealit                  | nein                        | RT                       |
|                  |                              |                         |                             | RT                       |
| Typ B            | 1,0 HSi                      | $\text{K}_2\text{SO}_4$ | nein                        | RT                       |
| typ B $d_{50}=3$ | 1,0 HSi                      | $\text{K}_2\text{SO}_4$ | nein                        | RT                       |
| Typ B            | 1,0 HSi                      | Nealit                  | nein                        | 45°C Wasserbad           |
| Typ B $d_{50}=3$ | 1,0 HSi                      | Nealit                  | sehr wenig                  | 45°C Wasserbad           |
|                  |                              |                         |                             | 45°C Wasserbad           |
| Typ B            | 1,0 HSi                      | $\text{K}_2\text{SO}_4$ | nein                        | 45°C Wasserbad           |
| Typ B $d_{50}=3$ | 1,0 HSi                      | $\text{K}_2\text{SO}_4$ | sehr wenig                  | 45°C Wasserbad           |
| Merck HH         | 1,0 HSi                      |                         | sehr wenig                  | 30°C Wasserbad           |

Polymethylwasserstoffsiloxan hydrolysiert in einer Matrix aus Gips Typ B nur dann, wenn:

- sehr fein aufgemahlener Stuckgips eingesetzt wird
- und
- 0,3% Beschleuniger zum Stuckgips zugegeben wird
- und
- die Reaktionsmischung auf mindestens 45°C erwärmt wird.

Die Reaktionstemperatur ist dabei der wichtigste Faktor. Bei dem Versuch Polymethylwasserstoffsiloxan mit Stuckgips Typ A mit einer Wasserbad-Temperatur von 30°C zu hydrolysieren entwickelte sich nahezu kein Wasserstoff, obwohl das Wasserbad mit 30°C wärmer war als die umgebende Lufttemperatur (21°C). Die Reaktionswärme der Rehydratation wurde größtenteils an das Wasserbad abgegeben und stand nicht mehr für die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans zur Verfügung. Ein 30°C warmes Wasserbad wirkte also nicht aktivierend, sondern drosselnd auf die Reaktion. Erst bei Temperaturen über 40°C im Wasserbad entwickelte sich mehr Wasserstoff bei der Hydratation des Stuckgipses Typ A als bei Raumtemperatur.

Obwohl für die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans im Gips Typ B alle Parameter gewählt wurden, die im abbindenden Gips Typ A für die Reaktion des Polymethylwasserstoffsiloxans verantwortlich sind, bildete sich weniger Wasserstoff als beim Gips Typ A. Vermutlich ist die gleichmäßige Verteilung der Kristallkeime bzw. des  $K_2SO_4$  ein ebenso wichtiger Faktor, wie der Gehalt der Beschleuniger an sich. Die nachträgliche Zugabe einer so kleinen Menge von  $K_2SO_4$  und  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  zum Calciumsulfat-Halbhydrat ist nicht so effektiv, wie die langsame Bildung von Dihydratkeimen durch Hydratation von Calciumsulfat-Halbhydrat-Partikeln fein verteilt im Stuckgips selbst.

Zudem ist nicht nur der Feinheitsgrad des aufgemahlten Stuckgipses von entscheidender Rolle, sondern auch die spezifische Oberfläche der Partikel. Der Stuckgips Typ A hat trotz eines geringeren Feinheitsgrades seiner Korngrößen ( $d_{50} = 17$ ) im Vergleich zum Stuckgips Typ B ( $d_{50} = 3$ ) eine größere spezifische Oberfläche als der Stuckgips Typ B: Der BET-Wert des Stuckgipses Typ A beträgt 5,43, hingegen der des Stuckgipses Typ B nur 4,64. Da eine größere spezifische Oberfläche eine schnellere Lösung des Feststoffes im Lösemittel bedingt, erklärt sich auch, wieso die Wärmeentwicklung des Stuckgipses Typ B trotz sehr feiner Körnung die Wärmeentwicklung des Stuckgipses Typ A nicht erreicht.

### **3.7 Wasseraufnahme von hydrophobiertem und nicht hydrophobiertem Gips**

Nachdem festgestellt wurde, daß die Substanzen Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan nur unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen zu Silanolen hydrolysieren und weiter zur Polymethylkieselsäure kondensieren, ist es sinnvoll zu untersuchen, welchen Zusammenhang es zwischen der Hydrolyse des Hydrophobiermittels und seiner hydrophobierenden Wirkung auf den Gips gibt.

Dazu wird die Wasseraufnahme von Gipsproben gemessen, die nachweislich eine Hydrolyse der Hydrophobiermittel hervorrufen und Proben, die keine Hydrolyse beobachten lassen.

#### **3.7.1 Wasseraufnahme bei Massehydrophobierung**

Die Wasseraufnahme des Gipses ermittelt sich aus einer zweistündigen Unterwasserlagerung (Druckwasserlagerung) der Gipsproben. Dabei ist die prozentuale Wasseraufnahme das Verhältnis der aufgenommenen Menge Wassers zum Trockengewicht der Probe. Durchschnittlich nimmt Gips eine Menge von 30% bis 40% seines Eigenge-



wichtiges an Wasser auf. Dieser Wert ist abhängig vom Porenvolumen der Probe und damit vom Wasser-Gips-Verhältnis bei der Probenfertigung. Je größer das Porenvolumen, d.h. je geringer die Dichte ist, um so mehr Wasser kann aufgenommen werden.

**Tab. 22:** Wasseraufnahme-Werte hydrophobierter und nicht hydrophobierter Gipsproben; LW: Leitungswasser; deion. H<sub>2</sub>O: deionisiertes Wasser; HSi: Polymethylwasserstoffsiloxan; MTMO: Trimethoxymethylsilan; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat.

| Edukt (HH) | WGV  | Anmachwasser                    | Hydrophobiermittel in % | Wasseraufnahme in % |
|------------|------|---------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Typ A      | 0,76 | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | Nullprobe               | 41                  |
| Typ A      | 0,7  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | Nullprobe               | 36                  |
|            |      | LW                              | Nullprobe               | 36                  |
| Typ B      | 0,7  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | Nullprobe               | 30                  |
|            |      | LW                              | Nullprobe               | 31                  |
| Typ B      | 0,6  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | Nullprobe               | 22                  |
|            |      | LW                              | Nullprobe               | 23                  |
| Typ A      | 0,7  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 0,2 HSi                 | 23                  |
|            |      | LW                              | 0,2 HSi                 | 23                  |
|            |      | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 1 HSi                   | 3,1                 |
|            |      | LW                              | 1 HSi                   | 3,8                 |
|            |      | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 1 MTMO                  | 29                  |
|            |      | LW                              | 1 MTMO                  | 26                  |
| Typ B      | 0,7  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 0,2 HSi                 | 2,3                 |
|            |      | LW                              | 0,2 HSi                 | 4,8                 |
|            |      | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 1 HSi                   | 3,8                 |
|            |      | LW                              | 1 HSi                   | 4,2                 |
|            |      | LW                              | 1 MTMO                  | 3,5                 |
| Typ B      | 0,6  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 0,2 HSi                 | 1,7                 |
|            |      | LW                              | 0,2 HSi                 | 1,4                 |
|            |      | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5)  | 1 HSi                   | 1,9                 |
|            |      | LW                              | 1 HSi                   | 1,8                 |
| Typ A      | 0,7  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 12) | 1 HSi                   | 2,1                 |
| Typ B      | 0,6  | deion. H <sub>2</sub> O (pH 12) | 1 HSi                   | 5,0                 |

Es ergab sich eine besonders gute Hydrophobierung bei der Verwendung von Stuckgips Typ B. Auffällig ist die geringere Wasseraufnahme der Gips-Proben vom Typ B im Vergleich zu den Gips-Proben vom Typ A, bei einer Zugabe von 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan und gleichem Wasser-Gips-Verhältnis 0,7.

Erst bei einer Zugabe von 1,0% Polymethylwasserstoffsiloxan können bei Proben des Typs A so geringe Wasseraufnahme-Werte erreicht werden, wie bei Proben des Typs B mit 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan.

Ob deionisiertes Wasser mit pH-Wert 5 oder Leitungswasser mit pH-Wert 7 verwendet wurde, ergab keine signifikanten Unterschiede in der Wasseraufnahme der Gipsproben.

Eine signifikante Herabsetzung der Wasseraufnahme durch Trimethoxymethylsilan kann nur bei Stuckgips Typ B beobachtet werden. Bei Stuckgips Typ A hat Trimethoxymethylsilan im Prinzip keine hydrophobierende Wirkung bei einer Zugabe von 0,2% Trimethoxymethylsilan. Erst bei höheren Konzentrationen reduziert sich die Wasseraufnahme auf 20% bis 15%. Jedoch ist die Wirkung des Trimethoxymethylsilans nicht mit dem Polymethylwasserstoffsiloxan zu vergleichen.

**Tab. 23:** Wasseraufnahme-Werte von Gipsproben mit steigender Konzentration des Hydrophobiermittels; LW: Leitungswasser; deion. H<sub>2</sub>O: deionisiertes Wasser; MTMO: Trimethoxymethylsilan; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat.

| Edukt (HH) | WGV | Anmachwasser                   | Hydrophobiermittel in % | Wasseraufnahme in % |
|------------|-----|--------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Typ A      | 0,7 | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | Nullprobe               | 34                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 0,15                    | 15                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 0,5                     | 3,6                 |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0                     | 1,9                 |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 2,0                     | 1,5                 |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 5,0                     | 1,1                 |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 10                      | 0,9                 |
| Typ B      | 0,6 | LW                             | Nullprobe               | 26                  |
|            |     | LW                             | 0,15                    | 2,0                 |
|            |     | LW                             | 0,5                     | 3,1                 |
|            |     | LW                             | 1,0                     | 2,9                 |
|            |     | LW                             | 2,0                     | 2,8                 |
|            |     | LW                             | 5,0                     | 1,4                 |
|            |     | LW                             | 10                      | 0,9                 |
| Typ A      | 0,7 | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | Nullprobe               | 34                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 0,15 MTMO               | 37                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 0,5 MTMO                | 32                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 1,0 MTMO                | 26                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 2,0 MTMO                | 26                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 5,0 MTMO                | 22                  |
|            |     | deion. H <sub>2</sub> O (pH 5) | 10,0 MTMO               | 15                  |

### 3.7.2 Wasseraufnahme bei Oberflächenhydrophobierung

Eine Oberflächenhydrophobierung der Typ A- und Typ B-Gips-Proben soll die Effektivität der Massehydrophobierung überprüfen. Dazu wird Polymethylwasserstoffsiloxan an den Außenseiten von Nullproben aus Typ A- und Typ B-Gips mit einem Pinsel aufgetragen. Es wurde auf eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche geachtet. Im Falle der 0,2%igen Proben wurde nur eine der 6 Seiten imprägniert. Bei den 1,0%igen

Proben wurden alle 6 Seiten mit Polymethylwasserstoffsiloxan bestrichen. Die Gewichtsprozent Hydrophobiermittel wurden am imprägnierten Gipskörper bestimmt.

**Tab. 24:** Wasseraufnahme-Werte von an der Oberfläche hydrophobierten Gipsproben

|                | WGV | Polymethylwasserstoffsiloxan | Wasseraufnahme |
|----------------|-----|------------------------------|----------------|
| tuck ips Typ B | 0,6 | 0,2%                         | 25%            |
| tuck ips Typ B | 0,6 | 1,0%                         | 24%            |
| tuck ips Typ B | 0,6 | Nullprobe                    | 22%            |
| tuck ips Typ A | 0,7 | 0,2%                         | 35%            |
| tuck ips Typ A | 0,7 | 1,0%                         | 28%            |
| tuck ips Typ A | 0,7 | Nullprobe                    | 36%            |

Die Ergebnisse zeigen, daß eine Massehydrophobierung im Vergleich zur Oberflächenhydrophobierung deutlich effizienter ist. Zwar kann eine Imprägnierung mit 1% Polymethylwasserstoffsiloxan auf allen sechs Seiten beim Gips Typ A eine Reduzierung der Wasseraufnahme um 8%-Punkte hervorrufen. Jedoch ist die Wasseraufnahme von 28% zu hoch um die geforderte Norm DIN 18 08 zu erfüllen.

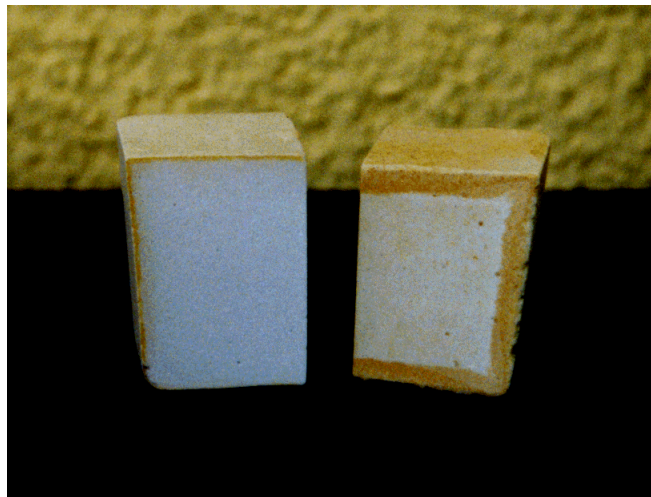
Keine der Proben erreicht die erforderliche Wasseraufnahme von unter 10%, nach DIN 18 08. Angesichts der guten Wasseraufnahme-Werte der Proben vom Typ B mit 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan und der Proben vom Typ A mit 1,0% Polymethylwasserstoffsiloxan in der Massehydrophobierung, ist die Oberflächenhydrophobierung offensichtlich keine Alternative.

Die feine und gleichmäßige Verteilung des Polymethylwasserstoffsiloxans in der Gipsmasse ist offensichtlich eine wichtige Voraussetzung für eine gute Hydrophobierung.

### 3.8 Visualisierung der Wasseraufnahme von Gips

Um den Wassertransport in den Poren des Gipses sichtbar zu machen, werden sowohl nicht hydrophobierte, als auch mit Polymethylwasserstoffsiloxan hydrophobierte Proben einer zweistündigen Druckwasserlagerung in einer farbigen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung unterzogen. In wässriger Lösung liegt  $\text{FeCl}_3$  dissoziiert vor und das  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ -Ion verleiht der Lösung seine gelbe Farbe. Die Absicht ist anhand der farbigen Lösung zu sehen, wie sich das Wasser im Gips verteilt, und ob das Wasser nur in den Randbereich der Probe vordringt, oder ob auch der Kern der Probe Wasser aufnimmt.

Nach dem äußerlichen Abtrocknen der Proben werden diese mit einer Säge in vier Teile geteilt, daß ein Querschnitt durch die Probe sichtbar wird.



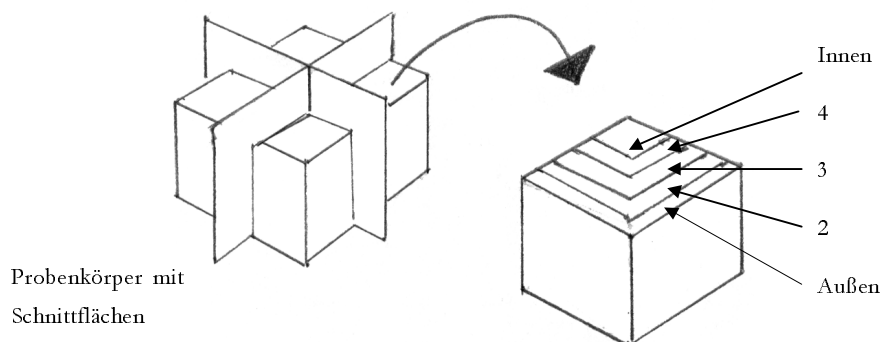
**Abb. 54:** Querschnitt einer hydrophobierten (links) und nicht hydrophobierten (rechts) Gipsprobe

Es stellt sich heraus, daß das komplexierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion langsamer durch den Gips wandert als das Wasser selbst, was leider eine optische Lokalisierung des Wassers nicht möglich macht. Das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion bleibt in den Randbereichen der Probe „hängen“, während das Wasser bis zum Kern der Probe vordringt, was mit Betasten der Probe nachzuweisen war. Es kann jedoch ein qualitativer Unterschied zwischen der hydrophobierten Probe und der nicht hydrophobierten Probe nachgewiesen werden. Während der  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ -Komplex in der nicht hydrophobierten Probe wenigstens ein Sechstel der Probe im Randbereich gleichmäßig einfärbt (Abb. 54), so nimmt die hydrophobierte Probe den  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ -Komplex nur an der Außenschicht der Probe an. Beide Proben saugen jedoch das Wasser bis in den Kern der Probe auf. Die hydrophobierte Probe fühlt sich nur leicht feucht an, wohingegen die nicht hydrophobierte Probe durch und durch naß ist.

Auffällig ist die gleichmäßige Einfärbung durch den  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$ -Komplex im Randbereich der Gipsproben. Das bedeutet, daß die Wasseraufnahme bei zweistündiger Druckwasserlagerung bei hydrophobierten und nicht hydrophobierten Proben zu gleichen Teilen von sechs Seiten des Probenwürfels erfolgt. Da das Porenvolumen des Gipses zu 98% aus Kapillarporen (im Größenbereich von  $0,01\ \mu\text{m}$  und  $3\ \mu\text{m}$ ) besteht, wäre eine Wasseraufnahme vor allem von der Bodenfläche und den Seitenflächen denkbar gewesen. Statt dessen sickert das Wasser von der oberen Fläche und den vier Seitenflächen im gleichen Betrag in die Probe ein, wie es von den Kapillarporen von der unteren Fläche und den Seitenflächen aufgesogen wird.

### 3.9 Verteilung von Polymethylwasserstoffsiloxan im Gips

Wenn der hydrophobierende Effekt des Polymethylwasserstoffsiloxans bei der Massehydrophobierung auf der Ausbildung einer wasserabweisenden Schicht im Randbereich oder Außenbereich der Gipsprobe beruht, so muß dies über einen höheren Silicium-Anteil in diesem Bereich im Vergleich zum Kernbereich meßbar sein. Dazu wird eine mit 1 Gew.-% hydrophobierte Probe gevierteilt und ein Viertel nach folgendem Schema in fünf ungefähr gleich schwere Teile gesägt:



**Abb. 55:** Schema der Probenpreparation zur Messung der Silicium-Verteilung im Gips

Der Silicium-Gehalt der fünf Teile wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse gemessen.

**Tab. 25:** Silicium-Verteilung im hydrophobierten Gips

| Beschriftung der Probenteile | SiO <sub>2</sub> | Polymethylwasserstoffsiloxan Ausbeute in [%] |
|------------------------------|------------------|--|
| Außen                        | 0,762            | 76,2   |
| 2                            | 0,730            | 73,0   |
| 3                            | 0,724            | 72,4   |
| 4                            | 0,675            | 67,5   |
| Innen                        | 0,723            | 72,3   |

Ein Unterschied im Hydrophobiermittel-Gehalt von ca. 4% zwischen dem Randbereich und dem Inneren der Gipsprobe kann eine hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans nicht erklären. Es ist ein unterstützender Effekt, wenn sich im Randbereich der Probe mehr Hydrophobiermittel befindet als im Inneren der Probe, jedoch hat die Oberflächenhydrophobierung gezeigt, daß es auf eine gute Verteilung im Gips ankommt.

### 3.9.1 Dispersion des Polymethylwasserstoffsiloxans in Wasser

Da Polymethylwasserstoffsiloxan nicht wasserlöslich ist, stellt sich die Frage, wie sich diese Substanz beim Anrühren des Gipsbreis im Gips verteilt. Um diesen Vorgang besser beobachten zu können, wird Wasser mit Polymethylwasserstoffsiloxan in einem 25 ml Glas-Standzylinder angesetzt und mit einem Spatel schnell verrührt. Es bilden sich sofort viele kleine Blasen in unterschiedlichen Größen, die sich erst nach Stunden wieder vollständig auflösen. Die Bläschen verteilen sich nach ihrer Größe vom Boden des Zylinders bis zur Wasseroberfläche. Am Boden befinden sich die mit dem Auge gut sichtbaren Blasen. Nach oben zur Wasseroberfläche hin werden die Blasen immer kleiner.

Ob bei diesem Versuch Leitungswasser oder destilliertes Wasser verwendet wird, macht keinen Unterschied in der Bildung oder der Stabilität der Bläschen.

Wird zu dieser Mischung aus Wasser und Öl-Bläschen Calciumsulfat-Halbhydrat hinzugegeben so ist zu beobachten, daß das Calciumsulfat-Halbhydrat an den Blasen vorbei zu Boden gleitet ohne die großen Blasen zu zerstören. Kleine Bläschen, die sich in der Nähe der Oberfläche befinden, platzen aufgrund der geringen Oberflächenspannung des Polymethylwasserstoffsiloxans beim Verrühren und laufen an der Oberfläche zusammen.

Es wird nur soviel Calciumsulfat-Halbhydrat zum Wasser hinzugegeben, daß sich zwar Calciumsulfat-Dihydrat durch Umkristallisation bildet, aber Gips nicht zu einer festen Masse abbindet. So kann die Mischung aus Gips, Wasser und Hydrophobiermittel über Tage hinweg im Standzylinder mit dem Spatel umgerührt und beobachtet werden. Es zeigt sich, daß die Blasen des Hydrophobiermittels weiterhin im überstehendem Wasser vorhanden sind und die Blasen im Feststoff ebenfalls über Tage stabil bleiben. Sie können mit dem Spatel aufgerührt werden und hin und wieder steigt eine dieser Blasen aus dem Niederschlag in die Lösung auf. Dabei kann an den großen Blasen mit Hilfe der Lupe beobachtet werden, daß die Blasen von einer kristallinen Gipsschicht umgeben sind. Es haben sich also innerhalb von Stunden bzw. von Tagen Gipskristalle an der Außenseite der Blasen gebildet.

Die Verteilung des Polymethylwasserstoffsiloxan im Wasser erinnert an die Eigenschaften von Dispersionskolloiden.

In der Literatur<sup>48</sup> sind Dispersionskolloide als thermodynamisch instabile Systeme hydrophober Kolloide aus Dispersionsmittel und disperser Phase bekannt.

Dabei bilden Adsorptionsschichten rund um das kolloide Partikel eine thermodynamische Stabilisierung des Systems. Aufgrund oben beschriebener Beobachtung wird vermutet, daß es sich bei den Blasen um makromolekulare Dispersionskolloide im Größenbereich von 1mm bis 1µm Radius handelt, die teilweise durch eine adsorbierte  $\text{CaSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Schicht stabilisiert werden.

### 3.9.2 Dispersion des Trimethoxymethylsilans in Wasser

Die Verteilung des Trimethoxymethylsilans in Wasser zeigt ein ganz anderes Verhalten als Polymethylwasserstoffsiloxan. Es bilden sich zwar beim Schütteln oder Verquirren der Mischung aus Wasser und Trimethoxymethylsilan ebenfalls Blasen, jedoch sind diese nicht stabil und lösen sich innerhalb einer Stunde wieder auf. Es ist kein Unterschied in der Mischbarkeit bzw. in der Blasenbildung zwischen der Verwendung von destilliertem Wasser und Leitungswasser zu beobachten.

Daß das überschüssige Trimethoxymethylsilan ähnlich wie bei der Hydrophobierung mit Polymethylwasserstoffsiloxan in Form kleiner Blasen in die Gipsmatrix eingerührt wird, konnte in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 76) von einer mit 10 Gew.-% Trimethoxymethylsilan hydrophobierten Gipsprobe gesehen werden. Dort sind kleine Kügelchen zwischen den Kristallnadeln des Gipses zu erkennen.

## 3.10 Bestimmung der Porengröße von hydrophobiertem und nicht hydrophobiertem Gips

Eine mögliche Erklärung für die hydrophobierende Wirkung von Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan im Gips wäre eine Verschiebung der durchschnittlichen Porengröße oder der Porengrößenverteilung zu kleineren Werten und damit eine Verringerung der Wasseraufnahme durch eine verringerte kapillare Zugkraft.

Mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie wird die Porenradienverteilung von hydrophobierten Gipsproben gemessen und mit nicht hydrophobierten Gipsproben verglichen.

**Tab. 26:** Porenradienverteilung von Gipsproben mit unterschiedlicher Zugabe von Polymethylwasserstoffsiloxan in Gewichtsprozent; WGV der Proben ist 0,7

| Stuckgips<br>Typ A | 95% des<br>Porenvolumens<br>[ $\mu\text{m}$ ] Radius | 60% des<br>Porenvolumens<br>[ $\mu\text{m}$ ] Radius | Porengröße mit<br>dem größten<br>relativen Anteil<br>[ $\mu\text{m}$ ] Radius | relativer<br>Anteil in<br>Prozent | durchschnittliche<br>Porengröße [ $\mu\text{m}$ ]<br>Radius | gemessene<br>Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] |
|--------------------|--|--|---|-----------------------------------|---|--|
| Nullprobe          | 1,03 - 0,32  | 0,97 - 0,78  | 0,90  | 7                                 | 0,76  | 2,00   |
| 0,15% MTMO         | 1,00 - 0,37  | 0,93 - 0,76  | 0,86  | 7                                 | 0,89  | 1,94   |
| 0,5% MTMO          | 0,95 - 0,28  | 0,87 - 0,70  | 0,81  | 5                                 | 0,45  | 1,97   |
| 1,0% MTMO          | 0,95 - 0,28  | 0,89 - 0,67  | 0,80  | 4                                 | 0,79  | 1,97   |
| 2,0% MTMO          | 1,05 - 0,26  | 0,91 - 0,68  | 0,83 - 0,81   | 12                                | 0,78  | 1,97   |
| 5,0% MTMO          | 1,01 - 0,26  | 0,99 - 0,66  | 0,90  | 6                                 | 0,76  | 2,00   |
| 10% MTMO           | 1,19 - 0,23  | 1,04 - 0,68  | 1,03  | 5                                 | 2,09  | 1,96   |
| Nullprobe          | 1,09 - 0,30  | 1,00 - 0,71  | 0,88  | 6                                 | 0,84  | 1,97   |
| 0,15% HSi          | 1,07 - 0,31  | 0,99 - 0,68  | 0,80 - 0,78   | 7                                 | 0,81  | 2,04   |
| 0,5% HSi           | 1,10 - 0,28  | 0,93 - 0,73  | 0,87  | 7                                 | 0,84  | 2,25   |
| 1,0% HSi           | 1,18 - 0,21  | 0,88 - 0,66  | 0,76  | 3                                 | 0,87  | 2,07   |
| 2,0% HSi           | 1,12 - 0,31  | 1,02 - 0,84  | 0,93  | 6                                 | 0,90  | 1,99   |
| 5,0% HSi           | 2,77 - 0,29  | 1,70 - 1,22  | 1,74  | 5                                 | 0,84  | 3,05   |
| 10% HSi            | 1,97 - 0,38  | 1,47 - 0,89  | 0,94  | 4                                 | 0,89  | 1,95   |

**Tab. 27:** Porenradienverteilung hydrophobierter Gipsproben, Edukt ist Stuckgips Typ B

| Stuckgips<br>Typ B | 95% des<br>Porenvolumens<br>[ $\mu\text{m}$ ] Radius | 60% des<br>Porenvolumens<br>[ $\mu\text{m}$ ] Radius | Porengröße<br>mit dem<br>größten<br>relativen Anteil<br>[ $\mu\text{m}$ ] Radius | relativer<br>Anteil in<br>Prozent | durchschnittliche<br>Porengröße [ $\mu\text{m}$ ]<br>Radius | gemessene<br>Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] |
|--------------------|--|--|--|-----------------------------------|---|--|
| Nullprobe          | 2,02 - 0,28  | 1,41 - 1,19  | 1,29   | 15                                | 1,79  | 2,43   |
| 0,15% HSi          | 2,02 - 0,36  | 1,44 - 1,10  | 1,31   | 13                                | 1,63  | 2,39   |
| 0,5% HSi           | 1,97 - 0,28  | 1,56 - 1,05  | 1,29   | 14                                | 1,96  | 2,42   |
| 1,0% HSi           | 2,14 - 0,30  | 1,50 - 1,10  | 1,36   | 13                                | 1,64  | 2,52   |
| 2,0% HSi           | 2,34 - 0,36  | 1,59 - 1,21  | 1,44   | 14                                | 1,90  | 2,50   |
| 5,0% HSi           | 2,77 - 0,85  | 2,02 - 1,45  | 1,78   | 14                                | 2,63  | 2,28   |
| 10% HSi            | 2,84 - 0,76  | 1,92 - 1,39  | 1,70   | 12                                | 1,54  | 2,60   |

Unabhängig vom verwendeten Stuckgips oder vom eingesetzten Hydrophobiermittel zeigen die Porenradienverteilungen der Gipsproben das gleiche Phänomen. Bis zu einer Konzentration von 1% Hydrophobiermittel verschiebt sich der größte Anteil der Porenradien zu kleineren Werten. Je mehr Polymethylwasserstoffsiloxan bzw. Trimethoxymethylsilan zum Gips zugegeben werden, um so größer werden wieder die Porenradien.

Zwar haben die Proben aus Gips Typ B die durchschnittlich größeren Poren, sie zeigen aber geringere Wasseraufnahme-Werte als die Proben aus Gips Typ A. Es ist nicht alleine die Porengröße ausschlaggebend für die relative Wasseraufnahme, sondern auch der Gesamtporenanteil, also die Dichte des Materials. In Tab. 26 und Tab. 27 ist zu se-



---

hen, daß die Dichte der Proben vom Typ B höher ist als die der Gips-Proben vom Typ A, was die höheren Wasseraufnahme-Werte der Gipses vom Typ A erklärt.

Innerhalb der Versuchsreihen von 0% bis 10% Zugabe an Hydrophobiermittel gibt es Schwankungen in der Dichte der Proben, die aber nicht mit den größer werdenden Porenradien korrespondieren. Das bedeutet, daß sich nur das Maximum der Porengrößen der Porenradienverteilung in seiner Lage verschiebt, ohne den Porenanteil im Ganzen zu verändern.

Der Porenanteil bleibt also konstant, egal wieviel Hydrophobiermittel in den Gips eingearbeitet wird. Trotzdem verringert sich die Wasseraufnahme mit höherer Konzentration des Hydrophobiermittels. Das bedeutet, die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans bzw. des Trimethoxymethylsilans beruht nicht auf einer Veränderung der Porenstruktur, der Porenverteilung oder der Veränderung der Porosität.

### 3.11 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie, der IR-Spektroskopie und der Rasterelektronenmikroskopie zeigen, daß sich weder die Kristallstruktur noch der Kristallhabitus des Gipses während des Abbindevorgangs verändert. In einer Reihe von Gipsproben mit 0% bis 10% Zugabe an Hydrophobiermittel, Polymethylwasserstoffsiloxan und Trimethoxymethylsilan, kann keine Veränderung des Breiten oder Längenwachstums der Gipsnadeln beobachtet werden, wie es für Gipsmassen mit verzögerten Abbindezeiten nachgewiesen ist<sup>49</sup>. Daraus ist abzuleiten, daß der Lösevorgang des Calciumsulfat-Halbhydrats und die darauf folgende Kristallisation des Calciumsulfat-Dihydrats aus der Lösung trotz Anwesenheit von Polymethylwasserstoffsiloxan bzw. Trimethoxymethylsilan ungestört verläuft und eine etwaige Interaktion des Hydrophobiermittels mit dem Gips entweder unmittelbar nach der Kristallisation oder während des Trocknens des Gipses stattfindet.

Der in den REM-Aufnahmen beobachtete „Film“, der einzelne Kristallnadeln und ganze Kristallbüschel überzieht und die Innenseite großer Poren auskleidet, kann als das Hydrophobiermittel interpretiert werden. In der Nullprobe sind die Kanten der Kristallite noch deutlich zu erkennen. Je mehr Hydrophobiermittel, besonders das Polymethylwasserstoffsiloxan, zugegeben wird, um so abgerundeter wirken die Kristallkanten. Da außer dem Hydrophobiermittel keine weitere Substanz in den Gipsbrei eingerührt wurde, handelt es sich hier um das Hydrophobiermittel.

Daß in Gipsproben mit 10% Trimethoxymethylsilan in den REM-Aufnahmen kleine Kügelchen (2 µm bis 3 µm Radius) aus Trimethoxymethylsilan gefunden wurden, weist darauf hin wie sich die Hydrophobiermittel während der Herstellung des Gipsbreis verteilen.

Ein Handversuch belegt, daß sich bei der Dispersion des unpolaren Hydrophobiermittels im Anmachwasser stabile kleine Blasen von Hydrophobiermittel im Wasser bilden. Diese Bläschen aus Polymethylwasserstoffsiloxan sind im Wasser über mehrere Stunden und in einer Mischung aus Wasser, Polymethylwasserstoffsiloxan und Calciumsulfat-Halbhydrat über Tage nachweisbar. Das Trimethoxymethylsilan bleibt hingegen nicht so lange wie das Polymethylwasserstoffsiloxan in Form kleiner Blasen verteilt, sondern entmischt sich innerhalb einer Stunde wieder in zwei getrennte Phasen. Wenn in einer getrockneten Gipsprobe mit Trimethoxymethylsilan kleine Kügelchen des Hydrophobiermittels zu sehen sind, so kann man daraus schließen daß das Polymethylwasserstoffsiloxan erst recht in Form kleiner stabiler Blasen in die Aufschlämmung aus Wasser, Calciumsulfat-Halbhydrat und Hydrophobiermittel eingearbeitet wird. Vermut-

lich zerlaufen diese Blasen meistens während oder nach der Kristallisation des Gipses und dem Trocknen der Gipsmasse und überziehen die am nächsten liegenden Gips-Kristallnadeln mit einer Schicht aus flüssigem Hydrophobiermittel. Diese Schicht konnte wie oben beschrieben mit dem REM beobachtet werden. Diese Art der Verteilung erklärt auch, warum die Oberfläche der Kristalle in großen Poren (50  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  Radius) hydrophobierter Proben stärker mit Hydrophobiermittel belegt ist als die Kristalle in direkter Umgebung der Poren. Die Wuchsrichtung der Kristallite in der Pore zeigen, daß sie entlang der Oberfläche eines Flüssigkeitstropfens gewachsen sind. So haben sich die Poren rund um einen Tropfen gebildet, der mit dem Trocknen des Gipses zerlaufen ist und sich über die Porenoberfläche verteilt hat.

Beobachtungen aus einem Handversuch führten zu der Annahme, daß es sich hierbei um ein kolloiddisperses System handelt. Es konnten kleine, im Wasser bewegliche Blasen Polymethylwasserstoffsiloxans beobachtet werden, die von einer Schicht Calciumsulfat-Dihydrat Kristalle stabilisiert wurden.

Die Größe und die Anzahl der zerlaufenden Tropfen in der Gipsmasse bestimmen, wie viele der Kristallnadeln mit Hydrophobiermittel belegt sind. Je mehr Hydrophobiermittel im Gips verteilt wird, um so geringer ist die resultierende Wasseraufnahme der Gipsprobe, was die Messungen der Wasseraufnahme in einer Reihe von Gipsproben mit 0% bis 10% Hydrophobiermittel bestätigen. Hinzu kommt, daß mit Erhöhung der Hydrophobiermittel-Konzentration im Anmachwasser die Konzentration in der getrockneten Gipsprobe steigt, wie die Messungen des Silicium-Gehalts in hydrophobierten Gipsproben ergeben hat. Das heißt, daß mit höheren Konzentrationen an Hydrophobiermittel prozentual weniger Hydrophobiermittel an dem Reaktionsgefäß haften bleibt, und somit prozentual auch mehr Hydrophobiermittel für die Hydrophobierung zur Verfügung steht.

Je besser das Hydrophobiermittel in der Gipsmatrix verteilt ist, um so besser ist auch die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans. Eine Oberflächenhydrophobierung der getrockneten Nullproben mit 0,2 Gew.-% bzw. mit 1,0 Gew.-% Polymethylwasserstoffsiloxan konnte keine relevante Reduktion der Wasseraufnahme des Gipses bewirken. Keine der Proben erfüllte die Vorgaben der DIN 18 180. Es konnte zwar teilweise, besonders bei den 1%-igen Proben, eine Verminderung der Wasseraufnahme registriert werden, aber maximal um 8%-Punkte. Im Gegensatz dazu steht die Massehydrophobierung, die eine Reduktion teilweise von 34%-Punkten bewirken kann.

Die Annahme, daß die Hydrophobierung des Gipses vor allem durch die Ausbildung einer Hydrophobiermittel-Schicht im Randbereich der Proben hervorgerufen wird,

kann damit nicht bestätigt werden. Ganz im Gegenteil, es muß eine gute Verteilung des Polymethylwasserstoffsiloxans in der ganzen Gipsmatrix vorliegen, um ein gutes Hydrophobier-Ergebniss zu erzielen. Der Färbe-Versuch mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung zeigt, daß das Wasser in hydrophobierten und nicht hydrophobierten Proben gleichmäßig von allen sechs Seiten des Probewürfels bis in den Kern der Gipsmasse vordringt. In die hydrophobierten Proben dringt nur nicht ganz so viel ein, wie in die Nullprobe. Das beweist, daß sich bei der Hydrophobierung des Gipses keine Barriere oder Schranke aus Hydrophobierungsmittel bildet, die das Wasser daran hindert in den inneren Bereich des Gipses vorzudringen. Ebenso ist auszuschließen, daß mit einer 0,2%-igen oder 1%-igen Zugabe von Polymethylwasserstoffsiloxan der gesamte Porenraum des Gipses mit einem Film aus Hydrophobiermittel bedeckt ist. Letzteres ließe eine vollständig trockene Probe nach der Wasseraufnahme-Untersuchung vermuten. Da dies nicht der Fall ist, kann man davon ausgehen, daß die Verminderung der Wasseraufnahme auf einem statistischen Effekt beruht. Das Wasser wird so lange von den Kapillarporen des Gipses aufgenommen, solange es nicht in einen Porenbereich mit Hydrophobiermittel gelangt ist. Sobald das der Fall ist, reißt der Kapillarstrom aufgrund der dort herrschenden Kapillardepression, ab und dringt nicht weiter vor. So kann es passieren, daß in machen Bereichen des Gipses das Wasser schon im Außenbereich der Probe am Eindringen gehindert wird, hingegen in anderen Bereichen das Wasser bis in den Kern der Probe vordringt. Je mehr Bereiche vorhanden sind und auch statistisch verteilt sind, die das Wasser am Vordringen im Gips hindern, um so besser ist die Hydrophobierung. Mit einer Oberflächenhydrophobierung kann dies offensichtlich nicht erreicht werden, wie die Ergebnisse gezeigt haben.

Eine Versuchsreihe der Wasseraufnahme von hydrophobierten Gipsproben hat gezeigt, daß teilweise schon ab einer Konzentration von 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan bzw. ab einer Konzentration von 1% Trimethoxymethylsilan die Forderungen der DIN 18 180, die Wasseraufnahme des Gipses auf unter 10 Gew.-% des Eigengewichtes zu reduzieren, erfüllt werden. Wasseraufnahme von 2% bis 4% werden erreicht. Zwar erniedrigt eine höhere Zugabe an Hydrophobiermittel auch weiter die Wasseraufnahme auf bis zu 0,9%, es ist aber nicht notwendig mehr als 1% Hydrophobiermittel zuzugeben. Bei so geringen Mengen Hydrophobiermittels in der Gipsmatrix muß die sehr geringe Oberflächenspannung des Polymethylwasserstoffsiloxans und damit seine hohe Spreitbarkeit auf Festkörpern wie auf nicht mischbaren Flüssigkeiten einen großen Beitrag zur Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans haben. So kann trotz geringer Mengen Polymethylwasserstoffsiloxans im Gips ein großer Teil der inneren Oberfläche des Porenraumes mit Hydrophobiermittel abgedeckt werden.

Die Porenradienverteilung der hydrophobierten und nicht hydrophobierten Proben hat gezeigt, daß die Porengrößen an sich nicht der ausschlaggebende Faktor für die relative Wasseraufnahme ist. Wichtig ist das gesamte Porenvolumen und dieses ändert sich nicht durch Zugabe von Hydrophobiermittel. Was sich ändert, ist die Größe der am meisten vorkommenden Poren. Die Poren werden bis zu einer Konzentration von 1% Hydrophobiermittel kleiner und ab einer Konzentration von 1% wieder größer und sind bei 10% größer als die Nullprobe des Gipses. Parallel dazu sinkt die Wasseraufnahme der hydrophobierten Proben, womit klar wäre, daß die Wirkung des Hydrophobiermittels unabhängig von der Porengrößenverteilung des abgebundenen Gipses ist. Hingegen hat das Porenvolumen einen Einfluß auf die Hydrophobierung, denn je größer das Porenvolumen und damit die spezifische Oberfläche eines abgebundenen Gipses ist, um so mehr Hydrophobiermittel muß hinzu gegeben werden, um die Porenoberfläche hinreichend auszukleiden. Das ist u. a. ein Grund für die hohen Wasseraufnahme-Werte des Gipses vom Typ A mit 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan im Vergleich zu den Wasseraufnahme-Werten des Gipses vom Typ B mit 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan.

Ein weiterer Grund für die relativ hohen Wasseraufnahme-Werte ist die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans im Gips Typ A. Da bei der Bildung der Polymethylkieselsäure die Hydrolyse der Si-H-Bindung im Polymethylwasserstoffsiloxan der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist<sup>30</sup>, kann man davon ausgehen, daß, wenn das polymere Silanol gebildet wurde, auch ein Derivat der Polykieselsäure entsteht. Die <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt die Bildung eines räumlich vernetzten Polymethylwasserstoffsiloxans im Gips nach der Hydrolyse. Die Kondensation des Polysilanol führt, wenn die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans begonnen hat, auf jeden Fall zur Bildung amorpher Polymethylkieselsäure<sup>50</sup>. Amorphe Polymethylkieselsäure ist nicht mehr flüssig, wie das Polymethylwasserstoffsiloxan, sondern hat eine ungeordnete poröse Struktur, die bei Einlagerung von Wassermolekülen in den Poren gelartig wird. Verglichen mit dem flüssigen und besonders spreitungsfähigen Polymethylwasserstoffsiloxan ist die Polymethylkieselsäure nicht mehr in der Lage Oberflächen mit einem gleichmäßigen Film zu belegen. Mit der Reaktion des Polymethylwasserstoffsiloxans zur polymeren Kieselsäure ist das Polymethylwasserstoffsiloxan für die Hydrophobierung des Gipses nicht mehr geeignet.

Ab einer Hydrophobierung mit 1% Polymethylwasserstoffsiloxan fallen Unterschiede in der Wasseraufnahme der Proben mit Wasserstoffentwicklung und ohne Wasserstoffentwicklung nicht mehr auf. Das heißt, daß ab einer Zugabe von 1% Polymethylwasserstoffsiloxan die negativen Folgen der Wasserstoffentwicklung und der Bildung der Polymethylkieselsäure durch die größere Menge Hydrophobiermittel ausgeglichen wer-

den. Bei einer Konzentration von 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan wirken sich die Folgen einer Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans stärker aus.

So beruht die Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans nicht auf der funktionellen Si-H-Gruppe des Polysiloxans, wie anfangs vermutet, sondern auf der hydrophoben Si-CH<sub>3</sub>-Einheit und der physikalischen Eigenschaft der niedrigen Oberflächenspannung. Die Kombination aus Hydrophobie und sehr guter Spreitbarkeit ist die eigentliche Stärke des Polymethylwasserstoffsiloxans. Die Spreitbarkeit ermöglicht eine flächige Verteilung des Polymethylwasserstoffsiloxans auf der Porenoberfläche des Gipses mit geringer Hydrophobiermittel-Konzentration, während die Methylgruppen den hydrophoben Charakter des Moleküls bestimmen und damit die Hydrophobie des abgebundenen Gipses. Die Bildung des Polymethylsilanols stellt nicht den Normalfall bei der Hydrophobierung des Gipses dar und kann in Fällen geringer Polymethylwasserstoffsiloxan-Dosierung sogar die Hydrophobierung schwächen oder verhindern.

Das Polymethylwasserstoffsiloxan, das die innere Oberfläche des Gipses auskleidet, hat demnach noch intakte Si-H-Gruppen. Unter der Annahme, daß das Polymethylwasserstoffsiloxan, ähnlich wie das homologe Polydimethylsiloxan<sup>51</sup>, auf der Wasseroberfläche in Form einer Helix mit sechs Siloxan-Einheiten pro Windung vorliegt, ist die Si-H-Gruppe die einzige sterisch ungehinderte und polare Gruppe im Molekül, die mit der polaren Kristalloberfläche oder den Wassermolekülen wechselwirken kann. In der Helix des Polydimethylsiloxans zeigen die beiden Methylgruppen der Siloxaneinheit von der Drehachse nach außen. In Analogie zu dieser Struktur würden die Methylgruppe und das Wasserstoffatom der Siloxan-Einheit des Polymethylwasserstoffsiloxans ebenfalls nach außen zeigen. So wäre das negativ polarisierte Wasserstoffatom für eine Koordination mit dem Calciumion des Gipses frei zugänglich.

Der Wirkungsmechanismus, wie er für die Gipsmatrix ohne weitere Additive postuliert wird, kann auch auf eine Gipsmatrix mit Additiven übertragen werden. Die Eigenschaft des Polymethylwasserstoffsiloxans, sich auf Oberflächen in Form einer Monoschicht auszubreiten und die Oberfläche zu hydrophobieren, ist unabhängig von einer Veränderung der Eigenschaften der Oberfläche. Polymethylwasserstoffsiloxans spreitet auf polaren, wie unpolaren und auf flüssigen wie auf festen Oberflächen. Wenn Additive zum Gips zugegeben werden, die die Eigenschaften des Gipses verändern, bleibt das Polymethylwasserstoffsiloxan solange davon unberührt, solange es nicht hydrolysiert, erst dann, wird die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans geschwächt.

Welche Zusätze, die in der Produktion von Gipskartonplatten zur Beschleunigung des Abbindevorgangs, zur Erniedrigung des Wasser-Gips-Verhältnisses, zur Vergrößerung

---

des Porenvolumens und zur besseren Haftung des Kartons an der Außenseite der Gipsplatte verwendet werden, den hydrophobierenden Effekt verringern, müßte in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Hierbei handelte es sich um die Feststellung, inwieweit die Additive das Polymethylwasserstoffsiloxan an der Spreitung im Gips hindern und damit die Hydrophobierung verringern.

## 4 Zusammenfassung

Die Wechselwirkungen Si-organischer Verbindungen mit einer anorganischen Gipsmatrix sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Darüber hinaus werden Unterschiede in der Reaktivität und daraus resultierenden Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Hydrophobierung dargelegt. Als analytische Methoden dienten  $^{29}\text{Si}$ -Festkörper-Kernresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse, Hg-Porosimetrie und Kalorimetrie. Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß Polymethylwasserstoffsiloxan nur unter ganz speziellen Bedingungen im Gips zum Silanol reagiert. Ein Hinweis auf Reaktivität ist die Entwicklung von Wasserstoff beim Abbinden des Gipses. Experimentelle Voraussetzungen dafür sind:

- Das Anmachwasser muß deionisiertes Wasser mit pH-Wert  $\leq 5$  sein.
- Es muß ein Calciumsulfat-Halbhydrat verwendet werden, das bei der Rehydratation zum Calciumsulfat-Dihydrat mindestens eine Wärmentwicklung von 204,7 J/gh aufweist.

Wenn nur eine der beiden Bedingungen erfüllt ist, entsteht kein Wasserstoff.

Vergleicht man die Wasseraufnahme-Werte der Gipsproben, in denen eine Reaktion des Polymethylwasserstoffsiloxans zur Polymethylkieselsäure stattfindet, mit den Proben, in denen Polymethylwasserstoffsiloxan nicht reagiert, so ergibt sich im Unterschied zu bisherigen in der Literatur bekannten Annahmen, daß bei Zugabe von 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan die Gipsproben ohne Wasserstoffentwicklung bei der Druckwasserlagerung weniger Wasser aufnehmen als die Gipsproben mit Wasserstoffentwicklung.

Wie Versuchsreihen belegen, werden die Wasseraufnahme-Werte des Gipses immer besser, je höher die Konzentration des Hydrophobiermittels ist, unabhängig ob eine Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans stattgefunden hat oder nicht. Folgerichtig kann bei Konzentrationen über 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan trotz Wasserstoffentwicklung eine gute Hydrophobierung erzielt werden.

Aus oben genannten Gründen kann abgeleitet werden, daß die Bildung des Polymethylsilanols im Gips ein Spezialfall der Hydrophobierung darstellt, der den Effekt der Hydrophobierung bis zu einer Größenordnung von bis zu 20%-Punkten reduziert.

In denjenigen Fällen, in denen bei der Anwendung von Polymethylwasserstoffsiloxan  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu beobachten ist, eignet sich Polymethylwasserstoffsiloxan ideal zur



Hydrophobierung infolge seiner niedrigen Oberflächenspannung und der daraus resultierenden sehr guten Spreitbarkeit auf polaren wie unpolaren Medien. Der sich dabei ausbildende Film von Polymethylwasserstoffsiloxan kleidet die innere Porenoberfläche des abgebundenen Gipses aus und bewirkt eine Hydrophobierung der Porenoberfläche.

Selbst so geringe Konzentrationen von 0,2% Polymethylwasserstoffsiloxan reichen aus, um die Wasseraufnahme des Gipses um 20%- bis 25%-Punkte auf unter 10% Wasseraufnahme zu senken. Das ist nur mit einer Substanz möglich, die eine besonders gute Verteilung in der Gipsmatrix erreichen kann.

Es konnte nachgewiesen werden, daß vor allem die gleichmäßige Verteilung des Polymethylwasserstoffsiloxans im Gips eine Hydrophobierung bewirkt. Ergänzend wurde der experimentelle Beweis erbracht, daß Massehydrophobierung gegenüber Oberflächenhydrophobierung eine um den Faktor vier erniedrigte Wasseraufnahme zeigt. Damit ist ersteres Verfahren signifikant überlegen.

Die Verringerung der Wasseraufnahme an sich beruht auf einer statistischen Verringerung des kapillaren Wassertransportes. Auch in den hydrophobierten Gips dringt Wasser bis zum Kern des Gipses vor, jedoch deutlich weniger als bei nicht hydrophobiertem Gips, da die Anzahl des wasserabweisenden Poren im Vergleich zu den wasser aufnehmenden Poren immer kleiner wird, je mehr Polymethylwasserstoffsiloxan dem Gips zugegeben wird.

Abschließend seien die wichtigsten Resultate aufgelistet:

- Die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans auf Gips beruht **nicht** auf der Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans, entgegen der in der Literatur<sup>3 4 5 6</sup> zitierten Hydrolyse.
- Die Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans und die anschließende Kondensation zur Polymethylkieselsäure reduziert die hydrophobierende Wirkung des Polymethylwasserstoffsiloxans.
- Die wichtigste Eigenschaft des Polymethylwasserstoffsiloxans bei der Hydrophobierung des Gipses ist seine geringe Oberflächenspannung.
- Die Hydrophobierung des Gipses beruht auf der Ausbildung eines hydrophoben „Films“ auf der Porenoberfläche.
- Die Oberflächenhydrophobierung mit Polymethylwasserstoffsiloxan ist nicht so effektiv im Vergleich zur Massehydrophobierung.

- Die Massehydrophobierung bewirkt eine statistische Verringerung des Wassertransports in den Poren des Gipses.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Analytik

| <u>Messungen</u>                              | <u>Meßgeräte</u>  |
|---|---|
| Rasterelektronenmikroskopie                   | Joel 35C  |
| Quecksilberporosimetrie                       | Philips 2000 WS von Fisons Instruments  |
| Röntgen-Diffraktometrie                       | Philips PW 1730 30 kV, 20 mA, Cu-Röhre,<br>Software ADM der Fa. Wassermann                        |
| Massenspektroskopie                           | Finnigan Mass Delta F   |
| RFA   | Wellenlängendispersives Röntgenspektrometer<br>der Fa. Siemens SAS RS 303, 40 kV, 40 mA, am       |
| CO <sub>2</sub> -Gerät nach Scheibler-Finkner | von der Fa. Ströhlein   |
| Kalorimetrie der Hydratation                  | F.A.Finger-Institut für Baustoffkunde an der<br>Bauhaus-Universität Weimar                        |
| DSC für Dihydrat-Gehalt                       | Differential Scanning Calorimeter DSC 120 der<br>Fa. Seiko Instruments Division                   |
| IR-Spektroskopie                              | Perkin Elmer 1600 Series FTIR   |
| Festkörper-NMR- Spektroskopie                 | Bruker MSC 300, 7,05 T; 59,63 MHz   |
| Mahlung                                       | Labor-Scheibenschwingmühle der Siebtechnik<br>GmbH, Mühlheim-Ruhr                                 |
| Korngrößenverteilung                          | Lasergranulometer Cilas Typ 715   |
| Blainewertbestimmung                          | Prüfgerät nach ASTM Des: C 204 - 55   |
| pH-Wert                                       | pH-Meter der Fa. WTW wissenschaftlich-<br>technische Werkstätten Weilheim,<br>Ingold-pH Elektrode |
| Auswaagen                                     | Sartorius 1204 MP,<br>Analysewaage Mettler AC 100   |
| Probentrocknung                               | Trockenschrank der Firma Heraeus  |

## 5.2 Versuchsbeschreibungen

### 5.2.1 Einstreumenge und Wasser-Gips-Wert nach DIN 1168 Teil II

Die Einstreumenge ist die Menge Stuckgips, die von 100 ml Wasser innerhalb von 2 Minuten aufgenommen bzw. durchfeuchtet wird. Die Einstreumenge ist die Grundlage zur Berechnung des Wasser-Gips-Verhältnisses.

Nach folgendem Verfahren wird vorgegangen:

In einem 250 ml Becherglas werden 100 ml Wasser vorgelegt ohne die obere Wandfläche des Glases zu benetzen. Der Stuckgips wird innerhalb von 2 min so eingestreut, daß nach 30 sec die Markierung „50 ml“, nach 60 sec die Markierung „100 ml“ erreicht ist und nach 90 sec die Gipsoberfläche 2 mm unterhalb der Wasseroberfläche steht. In den letzten 30 sec wird so viel Stuckgips eingestreut, daß keine freie Wasserfläche zu sehen ist, aber der gesamte Gips durchfeuchtet ist.

Die eingestreute Menge Stuckgips wird ausgewogen und der Wasser-Gips-Wert wird berechnet:

Wasser-Gips-Verhältnis =  $100 \text{ g} / [\text{g}] \text{ Einstreumenge}$

### 5.2.2 Phasenanalyse

Die Stuckgipse Typ A und Typ B werden auf ihren Gehalt an löslichem Anhydrit und Calciumsulfat-Dihydrat untersucht.

*Anhydrit III:*

7g - 10 g Stuckgips werden in eine kleine Kristallisationsschale eingewogen und mit 95% Spiritus überdeckt, indem der Spiritus entlang der Wandung des Kristallisationsschälchens eingespült wird. Lufteinschlüsse werden durch leichtes Aufstampfen der Schale entfernt. Die Probe wird im Trockenschrank bei 40°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann im Exsikator auf RT abgekühlt.

$[\text{g}] \text{ Auswaage} / 9,0077 \text{ g/mol} = [\text{mol}] \text{ Anhydrit III}$

$[\text{mol}] \text{ Anhydrit III} \cdot 136,14 \text{ g/mol} = [\text{g}] \text{ Anhydrit}$

$[\text{g}] \text{ Anhydrit} / [\text{g}] \text{ Einwaage} = [\%] \text{ Anhydrit III}$

Falls die Auswaage negativ ist, so liegt kein Anhydrit vor und die Auswaage ist die freie Restfeuchte des Stuckgipses:

$$-[g] \text{ Auswaage} / [g] \text{ Einwaage} = [\%] \text{ Restfeuchte des Stuckgipses}$$

| Stuckgips Typ A | Einwaage | Auswaage | Restfeuchte |
|-----------------|----------|----------|-------------|
|                 | 7,009g   | 6,952g   | 0,8%        |
|                 | 7,006g   | 6,952g   | 0,8%        |
|                 | 7,021g   | 6,961g   | 0,85%       |

Stuckgips Typ B

|  |         |         |       |
|--|---------|---------|-------|
|  | 10,108g | 10,083g | 0,25% |
|  | 10,031g | 9,999g  | 0,3%  |
|  | 10,040g | 10,011g | 0,3%  |

*Calciumsulfat-Dihydrat:*

Der Calciumsulfat-Dihydrat-Gehalt wird mit Hilfe einer Differential-Scanning-Calorimeter bestimmt.

Stuckgips Typ A                    0,3 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Stuckgips Typ B                    0 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

### 5.2.3 Gipsproben-Präparation

Probenformen:

Die würfelförmigen Probenformen sind 4,5 cm x 4,5 cm x 5,5 cm groß und bestehen aus Polyethylen. Die druckfesten Gipsproben lassen sich aus den Probenformen entnehmen, indem die Formen mit der offenen Seite nach unten gedreht werden und die Gipskörper aus der Form herausgleiten.

Grundsätzlich werden alle untersuchten Gipsproben nach folgendem Grundrezept hergestellt:

1. Der Einstreumenge entsprechend werden x g Wasser in einer Rührschüssel vorgelegt.
2. Die entsprechende Menge Stuckgips wird innerhalb von 15 sec gleichmäßig ins Wasser eingestreut.
3. Der Stuckgips sumpft 15 sec ins Anmachwasser ein.
4. Dann wird die Aufschlämmung 30 sec mit dem Schneebesen gleichmäßig verrührt, bis ein homogener Brei entsteht, und in Formen gegossen.
5. Nach 15 min – 20 min werden die langsam erhärtenden Proben aus den Formen entnommen und weitere 15 min bei RT liegen gelassen. Anschließend werden die Proben für 30 min bei 140°C, und dann bei 40°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ca. 24 h getrocknet.

Bei der Herstellung hydrophobierter Gipsproben wird das Hydrophobiermittel mit Hilfe eines Hochgeschwindigkeitsrührer (hier ein Küchenrührer „Zauberstab“) im Anmachwasser verteilt. Ansonsten erfolgt die Probenfertigung nach dem Grundrezept.

Werden Proben mit Zusätzen aus Feststoffen, z.B.  $K_2SO_4$ , hergestellt, so wird der Feststoff dem Stuckgips zugegeben bevor der Stuckgips ins Anmachwasser eingestreut wird.

#### 5.2.4 Versteifungszeiten nach DIN 1168 Teil II

Entsprechend dem Wasser-Gips-Verhältnis wird aus x ml und 100 g Stuckgips nach oben beschriebenen Grundrezept ein homogener Gipsbrei angerührt und auf eine Kunststofffolie ausgegossen, so daß zwei gleich große „Gipskuchen“ entstehen. Der Versteifungsbeginn ist erreicht, wenn nach einem Messerschnitt durch den Kuchen die Schnittländer nicht mehr zusammenlaufen. Das Versteifungsende ist eingetreten, wenn bei einer Druckbelastung von ca. 5 Kg kein Wasser mehr aus dem Kuchen austritt.

|                            |                       |                     |
|----------------------------|-----------------------|---------------------|
| Stuckgips Typ A (WGV 0,75) | Versteifungsbeginn VB | Versteifungsende VE |
|                            | 3 min 15 sec          | 5 min 45 sec        |
| Stuckgips Typ B (WGV 0,6)  | 5 min 15 sec          | 9 min 55 sec        |

### 5.2.5 Proben für die Pulverdiffraktometrie

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die Nullproben enthalten keine weiteren Zusätze. Es wird außerdem das  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  vom Typ A und Typ B gemessen.

Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben von Polymethylwasserstoffsiloxan oder Trimethoxymethylsilan in folgenden Gewichtsprozenten zum Anmachwasser: 0,15%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% und 10,0%

Nach dem Trocknen der Proben auf Gewichtskonstanz werden die Proben mit dem Hammer zerkleinert und im Achatmörser mit der Hand gemahlen.

Die gemahlene Gipse werden in Pulverbett-Formen eingegeben und röntgenographisch vermessen.

### 5.2.6 Proben für Infrarot-Spektroskopie

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben von 1% Polymethylwasserstoffsiloxan.

Nach dem Trocknen der Proben auf Gewichtskonstanz werden die Proben mit dem Hammer zerkleinert und im Achatmörser mit der Hand gemahlen.

Die gemahlene Proben werden entweder als KBr-Presslinge oder als Nujolverreibung zwischen KBr-Plättchen gemessen.

### 5.2.7 Proben für die Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die Nullproben enthalten keine weiteren Zusätze.

Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben von Polymethylwasserstoffsiloxan oder Trimethoxymethylsilan in folgenden Gewichtsprozenten zum Anmachwasser:

0,15%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% und 10,0%

Nach dem Trocknen der Proben auf Gewichtskonstanz werden die Proben mit dem Hammer zerkleinert und aus der Mitte der Probe werden Bruchstücke in der Größe von ca. 2cm \* 2cm \* 2cm entnommen. Die Bruchstücke werden mit Gold bedampft und im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Abbildungen der Rasterelektro-

nenmikroskop-Aufnahmen befinden sich im Anhang. Die Vergrößerungen und die Beschleunigungsspannung können den Abbildungen entnommen werden.

### 5.2.8 Proben für Silicium-Gehalt-Messung

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die Nullproben enthalten keine weiteren Zusätze.

Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben an Polymethylwasserstoffsiloxan oder Trimethoxymethylsilan in folgenden Gewichtsprozenten zum Anmachwasser:

0,15%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% und 10,0%

Die auf Gewichtskonstanz getrockneten Proben werden mit dem Hammer zerkleinert und in der Scheiben-Schwingmühle gemahlen.

1,5 g jeder Probe werden mit 7,5  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  verrieben, im Mörser vermennt und bei  $110^\circ\text{C}$  geschmolzen. Die Schmelze wird in Platinformen abgegossen und abgekühlt.

Die abgekühlten Tabletten werden in der RFA auf Silicium untersucht.

**Tab. 28:** Ergebnisse der RFA-Messung

**Error! Not a valid link.**

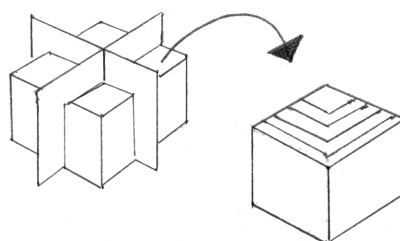
**Tab. 29:** Ergebnisse der RFA-Messung

**Error! Not a valid link.**

### 5.2.9 Proben für die Bestimmung der Silicium-Verteilung in hydrophobierten Gipsproben

Die mit 1% Polymethylwasserstoffsiloxan hydrophobierte Probe wird nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt.

Die auf Gewichtskonstanz getrocknete Probe wird nach folgendem Schema in ungefähr gleich schwere Teile gesägt und die Teile mit der Hand im Achatmörser gemahlen.





**Abb. 56:** Schema der Probenteilung

Die Bestimmung des Silicium-Gehaltes erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie unter Silicium-Gehalt der Gipsproben beschrieben.

**5.2.10 Hydrolyse des Trimethoxymethylsilans**

## ➤ Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Calciumsulfat-Halbhydrat

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 10 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren versetzt. Selbst nach einigen Tagen Reaktionszeit bleiben der Feststoff und das Trimethoxymethylsilan in zwei Phasen getrennt. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei  $102^\circ\text{C} - 103^\circ\text{C}$  ein Fraktion über, die im NMR-Spektrum als Trimethoxymethylsilan identifiziert wird.

$^1\text{H-NMR}$ :       $\delta = 0,01$                        $\delta = 3,4$

## ➤ Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Calciumsulfat-Dihydrat

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 10 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren versetzt. Selbst nach einigen Tagen Reaktionszeit bleiben der Feststoff und das Trimethoxymethylsilan in zwei Phasen getrennt. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei  $102^\circ\text{C} - 103^\circ\text{C}$  ein Fraktion über, die im NMR-Spektrum als Trimethoxymethylsilan identifiziert wird.

$^1\text{H-NMR}$ :       $\delta = 0,07$                        $\delta = 3,34$   
                           $\delta = 0,16$                        $\delta = 3,36$

## ➤ Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Calciumsulfat-Dihydrat und Wasser

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan mit 7,1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 10,16 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren versetzt. Selbst nach einigen Stunden Reaktionszeit findet keine Erwärmung oder Veränderung der Mischung statt. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei  $69^\circ\text{C} - 74^\circ\text{C}$  eine Fraktion über, die mit geringen Spuren Wasser im NMR-Spektrum als Trimethoxymethylsilan identifiziert wird.

$^1\text{H-NMR}$ :       $\delta = 0,07$                        $\delta = 3,34$   
                           $\delta = 0,16$                        $\delta = 3,36$

- Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Calciumsulfat-Halbhydrat und Wasser

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan mit 7,1 ml H<sub>2</sub>O in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 10,16 g CaSO<sub>4</sub>•0,5H<sub>2</sub>O unter Rühren versetzt. Nach ca. 15 Minuten erwärmt sich der Kolben handwarm und die Mischung wird trüb. Nach dem Abbinden des Gipses kann nicht mehr gerührt werden und die Masse verbleibt noch weitere Stunden im Kolben. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei 76°C ein Fraktion über, die im NMR-Spektrum als Trimethoxymethylsilan identifiziert wird mit geringen Spuren Methanol.

<sup>1</sup>H-NMR:       $\delta = 0,06$                $\delta = 3,42$                $\delta = 5,05$                $\delta = 7,15$  (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

- Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Wasser und Salzsäure

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 3,8 ml einer 1% Lösung aus HCl und H<sub>2</sub>O unter Rühren versetzt. Nach einigen Minuten wird die Mischung trübe und die Mischung verfestigt sich zu einem festen Polymer. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei 67°C – 72°C ein Fraktion über, die mit Hilfe der NMR untersucht wird.

<sup>1</sup>H-NMR:       $\delta = 3,32$                $\delta = 4,92$

- Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Calciumsulfat-Halbhydrat, Wasser und Calciumhydroxyd

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 3,8 ml einer 1% Lösung aus Ca(OH)<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O unter Rühren versetzt. Danach werden 10 g Calciumsulfat-Halbhydrat eingestreut und verrührt. Nach einigen Minuten erwärmt sich die Mischung bis zum Sieden und die Mischung verfestigt sich zu einem schaumigen Polymer. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei 67°C – 72°C ein Fraktion über, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als Methanol charakterisiert wird.

<sup>1</sup>H-NMR:       $\delta = 3,4$                $\delta = 4,52$

- Umsetzung von Trimethoxymethylsilan mit Wasser und Calciumhydroxyd

---

Es werden 10 ml Trimethoxymethylsilan in einem Glaskolben mit Rückflußkühler vorgelegt und mit 3,8 ml einer 1% Lösung aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren versetzt. Nach einigen Minuten erwärmt sich die Mischung bis zum Sieden und die Mischung verfestigt sich zu einem schaumigen Polymer. Bei der Destillation des Kolbeninhalts geht bei  $67^\circ\text{C} - 72^\circ\text{C}$  ein Fraktion über, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie als Methanol charakterisiert wird.

$^1\text{H-NMR}$ :       $\delta = 0,01$                        $\delta = 3,4$                        $\delta = 4,55$

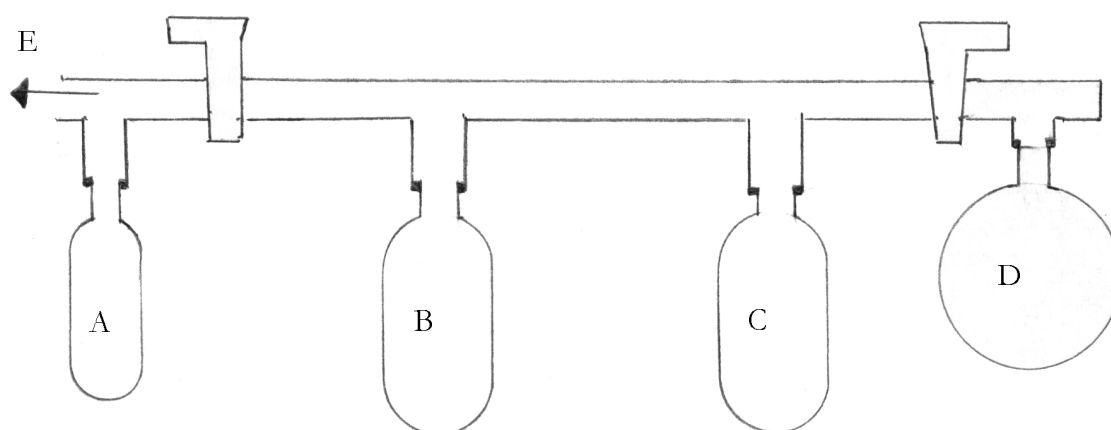
### 5.2.11 Qualitative Wasserstoff-Messung bei der Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan

Die Bildung von gasförmigen Wasserstoff bei der Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans wurde exemplarisch für alle anderen Hydrolyse-Versuche mit Polymethylwasserstoffsiloxan an einer Probe qualitativ mit Hilfe der Massenspektroskopie nachgewiesen.

An folgender geschlossener Glasapparatur wurde der Abbinde-Vorgang des Gipses durchgeführt:

E:

Anschluß an Vakuumpumpe



A:  
Schlenk-Kolben mit  
Aktivkohle für Wasser-  
stoffadsorption

B:  
Kühlfalle, um  
Wasser auszufrie-  
ren

C:  
Kühlfalle, um Was-  
ser auszufrieren

D:  
Reaktionskolben mit  
Stuckgips, An-  
machwasser und  
Polymethylwasser-  
stoffsiloxan

**Abb. 57:** Schematische Darstellung der Reaktionsapparatur zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffs

Es werden 35 ml Wasser und 0,255 g Polymethylwasserstoffsiloxan in einem mit Schraubverschluß verschließbaren 100 ml PE-Fläschchen 15 sec kräftig geschüttelt und im Reaktionskolben vorgelegt. Zum Anmachwasser wird sofort 50 g Stuckgips Typ A nach Grundrezept eingestreut und mit einem Spatel gut verrührt.

Dann wird der Reaktionskolben an die Hochvakuum-Anlage angeschlossen und bis zum Dampfdruck des Wasser (200 mbar) evakuiert. Der Hahn zu den beiden mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen und zum Auffangkolben mit Aktivkohle wird erst nach 15 Minuten geöffnet, um das Anmachwasser dem Gipsbrei nicht zu entziehen und um

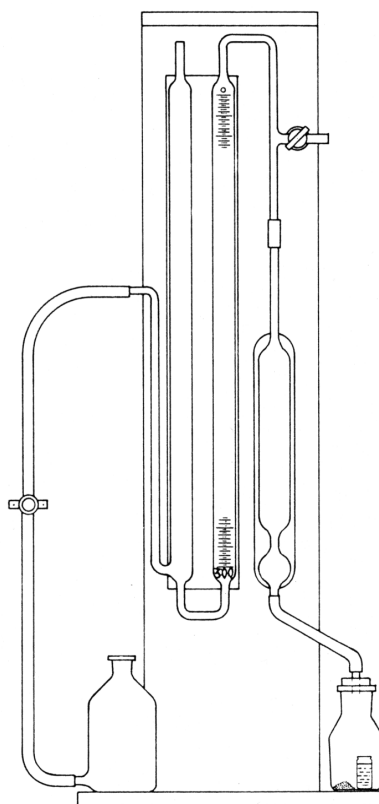
das Abbinden des Gipses zu gewährleisten. Das überstehende Anmachwasser sammelt sich in den beiden mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fallen, während der Wasserstoff erst an der Aktivkohle adsorbiert.

Nach insgesamt 30 Minuten wird der Kolben mit Aktivkohle am Massenspektrometer auf Wasserstoff analysiert.

Außer Wasserstoff und sehr geringen Mengen Stickstoff und Kohlendioxyd wurden keine anderen Gase detektiert.

### 5.2.12 Quantitative Wasserstoff-Messung bei der Hydrolyse von Polymethylwasserstoffsiloxan

Zur quantitativen Messung der Wasserstoffentwicklung bei der Hydrolyse des Polymethylwasserstoffsiloxans wird ein  $\text{CO}_2$ -Meßgerät nach Scheibler-Finkner verwendet (Abb. 58). Hierbei findet die Hydratation des Calciumsulfat-Halbhydrats zum Calciumsulfat-Dihydrat in einem 250 ml Glasgefäß mit Gummistopfen statt. Über eine Schlauchanbindung an die 4%-ige NaCl-Säule wird eine Gasentwicklung oder Wärmeausdehnung bei der Reaktion an der Meßskala in 0,2 Milliliter Einheiten gemessen.



**Abb. 58:**  $\text{CO}_2$  Meßgerät nach Scheibler-Finkner, Gerät wurde zur Messung von Wasserstoff genutzt

Überprüfung der Messgenauigkeit mit Hilfe der Hydrolyse von  $\text{CaH}_2$ :



Dabei wird  $\text{CaH}_2$  mit 95% Reinheit der Firma Merk und destilliertes Wasser verwendet.

Calciumhydrid wird im Glasgefäß vorgelegt und mindestens 10 ml destill. Wasser wird in ein Rollrandglas gefüllt und neben das Calciumhydrid in des Glasgefäß gestellt. Dann wird der Gummistopfen mit Öffnung zur Messapparatur (Tab. 30) aufgesetzt und das Glasgefäß wird langsam zur Seite geneigt bis es sich in der waagerechten Ebene befindet. So kann das Wasser langsam aus dem Rollrandglas zum Calciumhydrid fließen und das Calciumhydrid reagiert ohne heftige Wärmeentwicklung. Sobald die Reaktion sichtbar zur Ruhe gekommen ist und sich das Gasvolumen nicht mehr erhöht, wird das verdrängte Volumen an der  $\text{NaCl}_2$ -Säule abgelesen.

**Tab. 30:** Wasserstoffmenge bei Hydrolyse von  $\text{CaH}_2$

| $\text{CaH}_2$ [g] | $\text{H}_2$ [ml]<br>berechnet | $\text{H}_2$ [ml] |          |      |
|--------------------|--------------------------------|-------------------|----------|------|
|                    |                                |                   | gemessen |      |
| 0,01               | 10,13                          | 9,6               | 9,8      | 9,6  |
| 0,009              | 9,11                           | 8,8               | 8,6      | 9,4  |
| 0,008              | 8,10                           | 8,4               | 8,6      | 8,6  |
| 0,016              | 16,2                           | 17                | 16,8     | 16,0 |

Aus den Meßdaten ergibt sich eine Genauigkeit von mindestens 95% zwischen berechneten und gemessenen Wasserstoffmengen. Da aus der quantitativen Messung der Wasserstoffentwicklung nicht auf die umgesetzte Menge des Polymethylwasserstoffsiloxans geschlossen wird, sondern nur eine Aussage über die Reaktivität gemacht wird, ist diese Genauigkeit der Volumenmessung ausreichend.

Probenvorbereitung:

Es werden immer Proben der Zusammensetzung 50 g Feststoffe (Calciumsulfat-Halbhydrat oder andere Feststoffe) und 35 ml Wasser hergestellt. Das ergibt einen Wasser-Gips-Wert von 0,7, der unabhängig vom wahren WGV des Calciumsulfat-Halbhydrats immer beibehalten wird, um die Reaktionsergebnisse besser vergleichen zu können. Dabei wird 35 ml Wasser mit der entsprechenden Menge Polymethylwasserstoffsiloxan in einem verschlossenen 100 ml PE-Fläschchen 30 sec kräftig geschüttelt und ins Reaktionsgefäß vorgelegt. 50 g Calciumsulfat-Halbhydrat werden zugegeben, 15

sec stehen gelassen und innerhalb von 15 sec mit dem Spatel gleichmäßig verrührt. Danach wird das Reaktionsgefäß mit dem Gummistopfen mit Schlauchanschluß sofort verschlossen und nicht mehr berührt, um eine Wärmeentwicklung durch Berührung zu vermeiden. Die Reaktionszeit ist immer eine Dauer von 30 min. Das nach 30 min verdrängte Volumen in der NaCl<sub>2</sub>-Säule wird abgelesen.

Soweit genügend Calciumsulfat-Halbhydrat einer Charge zur Verfügung stand, wurden mehrere Versuche durchgeführt und das arithmetische Mittel der Ergebnisse verwertet.

**Tab. 31:** Die Ergebnisse der quantitative Wasserstoffmessung

| Edukt  | Polymethylwasserstoffsiloxan [%] | Wasserstoffentwicklung [ml] |      |      | Differenz zum Nullpunkt      |
|--|----------------------------------|-----------------------------|------|------|------------------------------|
| Typ A  |                                  | 3,2                         | 3,2  | 3,4  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| Typ B  |                                  | 3,0                         | 3,0  | 3,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| Typ B d <sub>50</sub> :3                     |                                  | 3,6                         | 3,2  | 3,7  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| Typ A  | 0,2                              | 6,4                         | 6,2  | 6,2  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| "  | 1,0                              | 14,0                        | 14,2 | 14,4 | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| TYP B  | 0,2                              | 3,6                         | 3,8  | 3,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| "  | 1,0                              | 3,8                         | 3,8  | 3,8  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| CaSO <sub>4</sub> gesätt. Lsg.               | 1,0                              | 1,0                         | 0,6  | 0,4  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| CaSO <sub>4</sub> gesätt. Lsg. und Feststoff | 1,0                              | 0,0                         | 0,4  | 0,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O         | 1,0                              | 3,8                         | 3,8  | 3,8  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O         | 1,0                              | 0,0                         | 0,4  | 0,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| CaCO <sub>3</sub>                            | 1,0                              | 1,1                         | 1,2  | 1,1  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>              | 1,0                              | 1,0                         | 0,2  | 0,4  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| ohne Feststoff                               | 1,0                              | 0,0                         | 0,8  | 0,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH5  |
| "  | 1,0                              | 0,0                         | 0,0  | 0,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH7  |
| "  | 1,0                              | 1,3                         | 1,2  | 1,2  | deion. H <sub>2</sub> O pH8  |
| "  | 1,0                              | 1,4                         | 1,5  | 2,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH9  |
| "  | 1,0                              | 2,2                         | 2,5  | 2,3  | deion. H <sub>2</sub> O pH10 |
| "  | 1,0                              | 4,2                         | 4,5  | 6,0  | deion. H <sub>2</sub> O pH11 |
| "  | 1,0                              | 8,0                         | 9,2  | 9,4  | deion. H <sub>2</sub> O pH12 |
| "  | 1,0                              | 0,4                         | 0,4  | 0,4  | LW pH7                       |
| Typ A  | 1,0                              | 3,8                         | 3,8  | 3,8  | LW pH5                       |
|  | 1,0                              | 3,2                         | 3,4  | 3,4  | LW pH7                       |

**Tab. 32:** Quantitative Wasserstoffmessung bei 45°C und mit Beschleuniger

| Edukt                    | Polymethylwasserstoffsiloxan [%] | Wasserstoffentwicklung [ml] |     |     | Differenz zum Nullpunkt |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-----|-----|-------------------------|
| Typ A                    | 1,0                              | 18                          | 21  | 19  | 45°C Wasserbad          |
| "                        | 0,0                              | 3,2                         | 3,4 |     | 30°C Wasserbad          |
| "                        | 1,0                              | 5,0                         | 5,2 |     | "                       |
| Typ B d <sub>50</sub> :3 | 1,0                              | 3,2                         | 3,2 | 3,0 | RT                      |
|                          | 1,0                              | 4,4                         | 4,6 | 4,2 | 45°C Wasserbad          |
|                          | 0,0                              | 3,6                         | 3,8 | 3,8 | "                       |
| Typ B                    | 1,0                              | 3,2                         | 3,2 |     | RT                      |
|                          | 1,0                              | 3,6                         | 3,2 | 3,2 | RT                      |
|                          | 1,0                              | 5,6                         | 5,0 |     | 45°C Wasserbad          |
|                          | 1,0                              | 5,8                         | 6,0 | 5,8 | 45°C Wasserbad          |
| Typ B d <sub>50</sub> :3 | 1,0                              | 3,8                         | 3,8 | 3,6 | RT                      |
|                          | 1,0                              | 3,2                         | 3,4 | 3,2 | RT                      |
|                          | 1,0                              | 7,2                         | 7,0 | 7,6 | 45°C Wasserbad          |

### 5.2.13 <sup>29</sup>Silicium-Feststoff-NMR

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt.

Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben von 10% Polymethylwasserstoffsiloxan.

Gipsproben mit weniger als 10% Polymethylwasserstoffsiloxan können in der <sup>29</sup>Silicium-Feststoff-NMR-Spektroskopie nicht untersucht werden, da die relative Empfindlichkeit und die natürliche Häufigkeit des <sup>29</sup>Si-Kerns zu gering ist.

Die auf Gewichtskonstanz getrockneten Proben werden zerkleinert und mit der Hand im Achatmörser gemahlen.

### 5.2.14 Analyse von CaSO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O mit RFA

Die auf ihre Zusammensetzung zu untersuchenden Stuckgipse Typ A und Typ B werden nach dem gleichen Verfahren wie unter Punkt 5.2.8 (Proben für Silicium-Gehaltmessung) beschrieben, geschmolzen und in Tablettenform gegossen. Die Tabletten werden mit Hilfe der RFA auf alle Elemente untersucht.



### 5.2.15 Korngrößenverteilung von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Mit Hilfe eines Lasergranulometers werden die Korngrößen des  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  in einem Bereich von 0  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$  bestimmt. Eine Menge von 0,5 g bis 1 g des gemahlenden  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  werden in die mit Isopropanol gefüllten Meßkammer eingegeben und mittels Ultraschall 2 min dispergiert. Danach erfolgt die Messung durch Laserbeugungsspektroskopie.

### 5.2.16 Kalorimetrie bei der Hydratation von $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$

Die Messung der Wärmeentwicklung bei der Hydratation des  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  wurde vom F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde an der Bauhaus-Universität Weimar vorgenommen.

### 5.2.17 Proben für die Wasseraufnahme nach DIN 18 180

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die Nullproben enthalten keine weiteren Zusätze.

Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben von Polymethylwasserstoffsiloxan oder Trimethoxymethylsilan in folgenden Gewichtsprozenten zum Anmachwasser: 0,15%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% und 10,0% bei den Reihenversuchen bzw. 0,2% und 1,0% bei allen anderen Versuchen

Die auf Gewichtskonstanz getrockneten Proben werden nach dem Abkühlen auf RT gewogen und die Wasseraufnahme bestimmt. Dazu werden die Proben zwei Stunden im Wasser unter einer ca. 0,5 cm hohen Wassersäule gelagert. Nachdem sie aus dem Wasser genommen und mit Küchenpapier abgetrocknet wurden, wird die Gewichtskonstante bestimmt.

$$[\text{g}] \text{ aufgenommene Menge Wasser} / [\text{g}] \text{ trockene Gipsprobe} = [\%] \text{ rel. Wasseraufnahme}$$

Soweit genügend Stuckgips zur Verfügung stand, wurden immer drei Proben für die Wasseraufnahme-Bestimmung hergestellt.

**Tab. 33:** Wasseraufnahme-Werte von Gipsproben mit steigender Konzentration des Hydrophobiermittels; HH: Calciumsulfat-Halbhydrat

| Edukt HH | W   | Anmachwasser                 | Hydrophobiermittel in % | Wasseraufnahme in % |
|----------|-----|------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Typ A    | 0,7 | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | Nullprobe               | 34                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 0,15                    | 15                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 0,5                     | 3,6                 |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 1,0                     | 1,9                 |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 2,0                     | 1,5                 |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 5,0                     | 1,1                 |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 10                      | 0,9                 |
| Typ B    | 0,6 | LW                           | Nullprobe               | 26                  |
|          |     | LW                           | 0,15                    | 2,0                 |
|          |     | LW                           | 0,5                     | 3,1                 |
|          |     | LW                           | 1,0                     | 2,9                 |
|          |     | LW                           | 2,0                     | 2,8                 |
|          |     | LW                           | 5,0                     | 1,4                 |
|          |     | LW                           | 10                      | 0,9                 |
| Typ A    | 0,7 | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | Nullprobe               | 34                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 0,15 T O                | 37                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 0,5 T O                 | 32                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 1,0 T O                 | 26                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 2,0 T O                 | 26                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 5,0 T O                 | 22                  |
|          |     | deion. H <sub>2</sub> O pH 5 | 10,0 T O                | 15                  |

### 5.2.18 Visualisierung der Wasseraufnahme

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die Nullproben enthalten keine weiteren Zusätze.

Die hydrophobierten Proben erhalten Zusätze von 1% Polymethylwasserstoffsiloxan.

Die getrockneten Proben werden einer zweistündigen Druckwasserlagerung (wie bei der Bestimmung der Wasseraufnahme) in einer FeCl<sub>3</sub>-Lösung unterzogen.

Nach dem Abtrocknen der Proben, werden die noch feuchten Gipskörper in vier gleich große Teile gesägt und optisch untersucht.

---

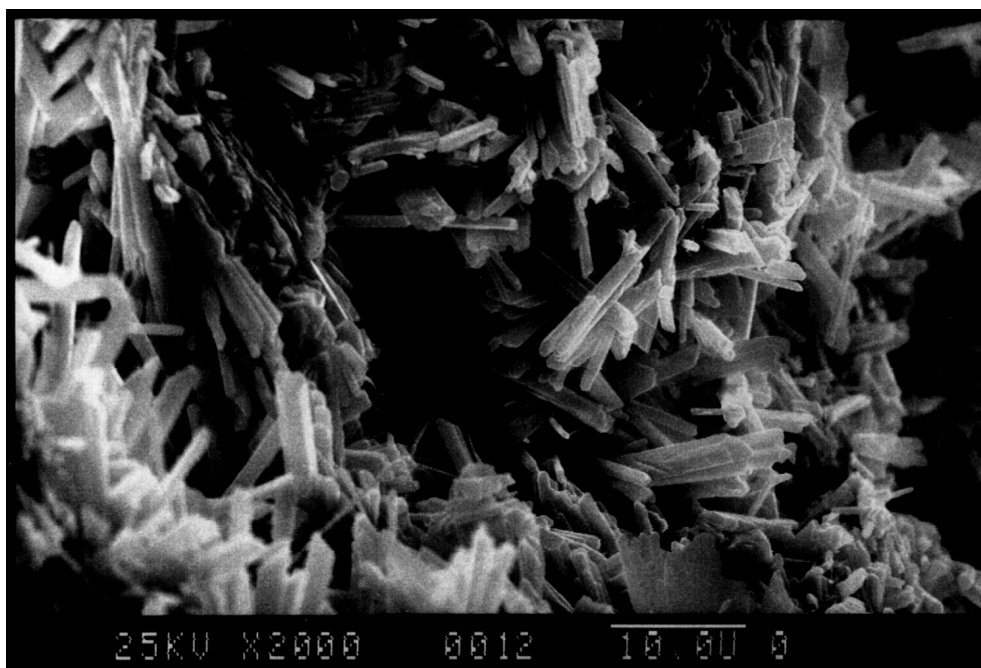
### 5.2.19 Proben für die Vermessung von Porenradien

Die Proben werden nach dem oben beschriebenen Grundrezept hergestellt. Die Nullproben enthalten keine weiteren Zusätze.

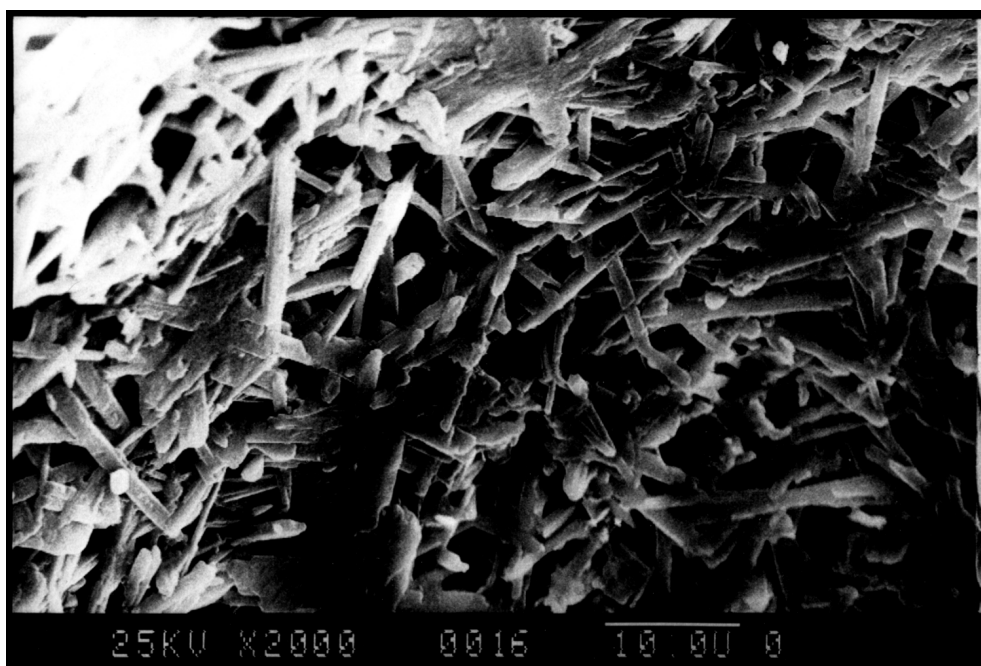
Die hydrophobierten Proben erhalten Zugaben von Polymethylwasserstoffsiloxan oder Trimethoxymethylsilan in folgenden Gewichtsprozenten zum Anmachwasser: 0,15%, 0,5%, 1,0%, 2,0%, 5,0% und 10,0%

Nach dem Trocknen der Proben auf Gewichtskonstanz werden die Proben mit dem Hammer zerkleinert und aus der Mitte der Probe werden Bruchstücke in der Größe von ca. 2cm \* 2cm \* 2cm und einem ungefähren Gewicht von 2g mittels Quecksilber-Druck-Porosimetrie untersucht. Dazu werden die Proben nochmals bei 40°C 15 min im Vakuum getrocknet, bevor die Probe Quecksilber gefüllt wird.

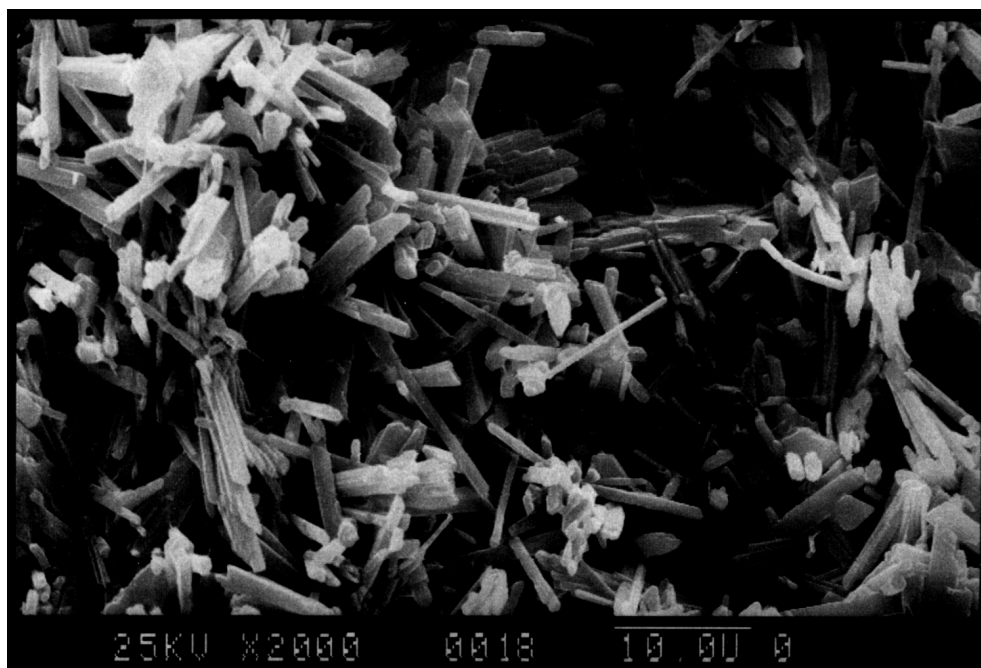
## 6 Anhang



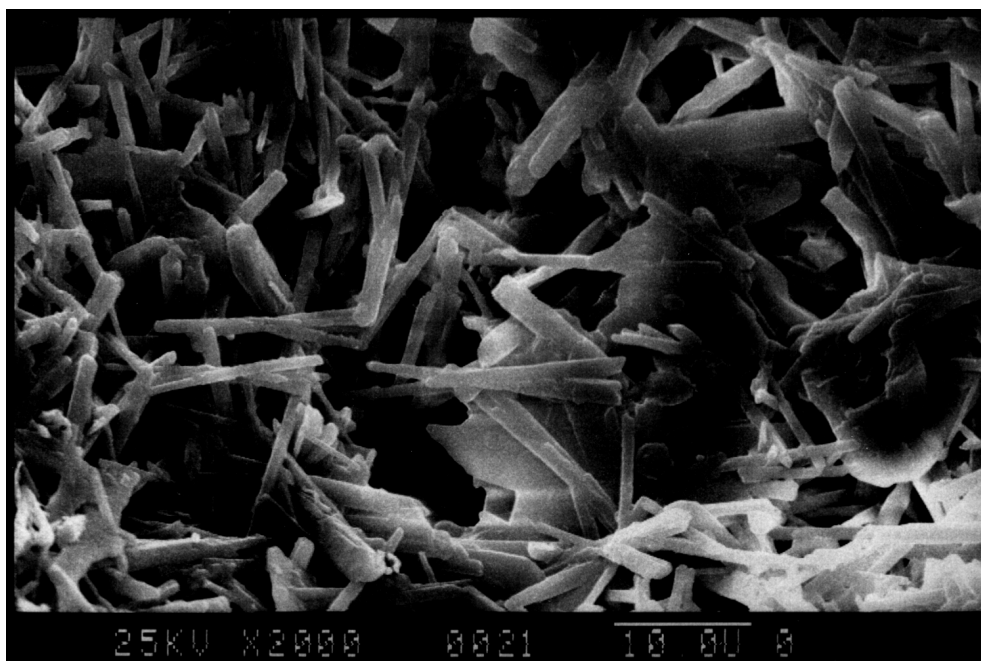
**Abb. 59:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 0,15% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



**Abb. 60:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) mit 0,15% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



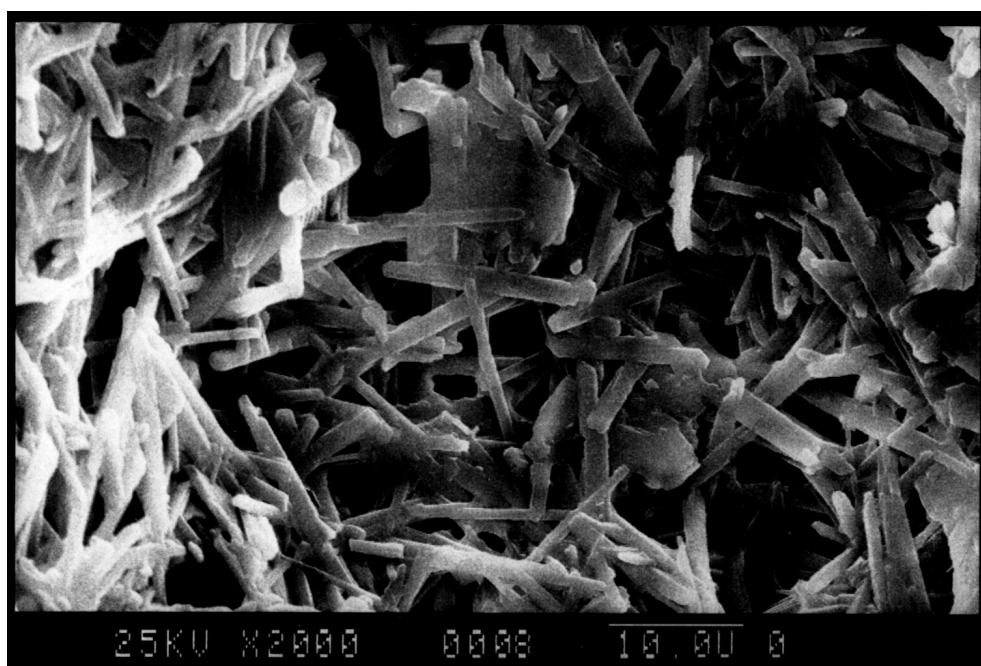
**Abb. 61:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 0,5% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



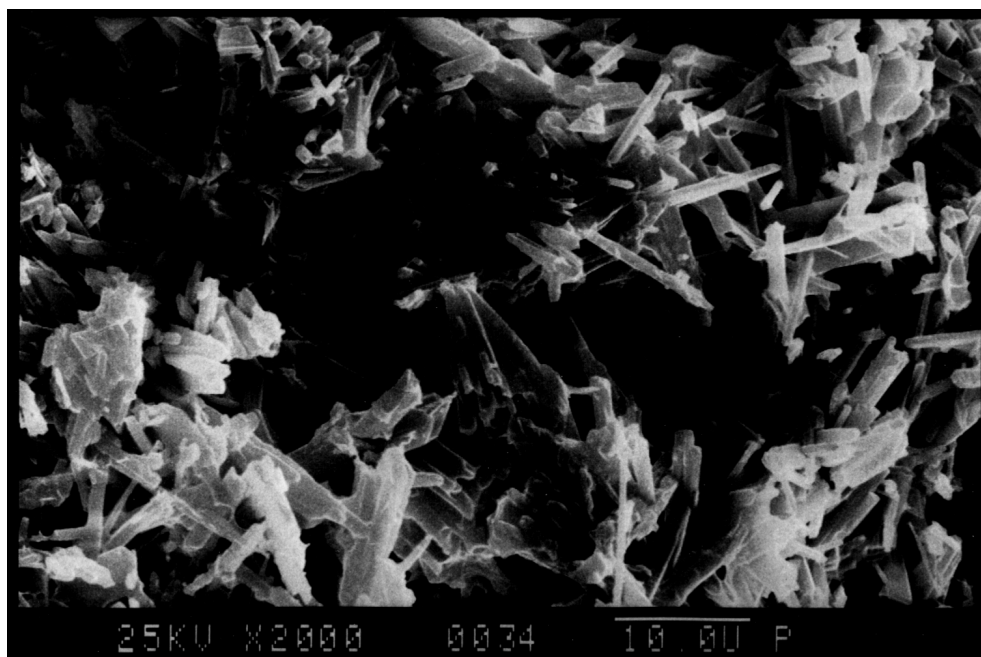
**Abb. 62:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) mit 0,5% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



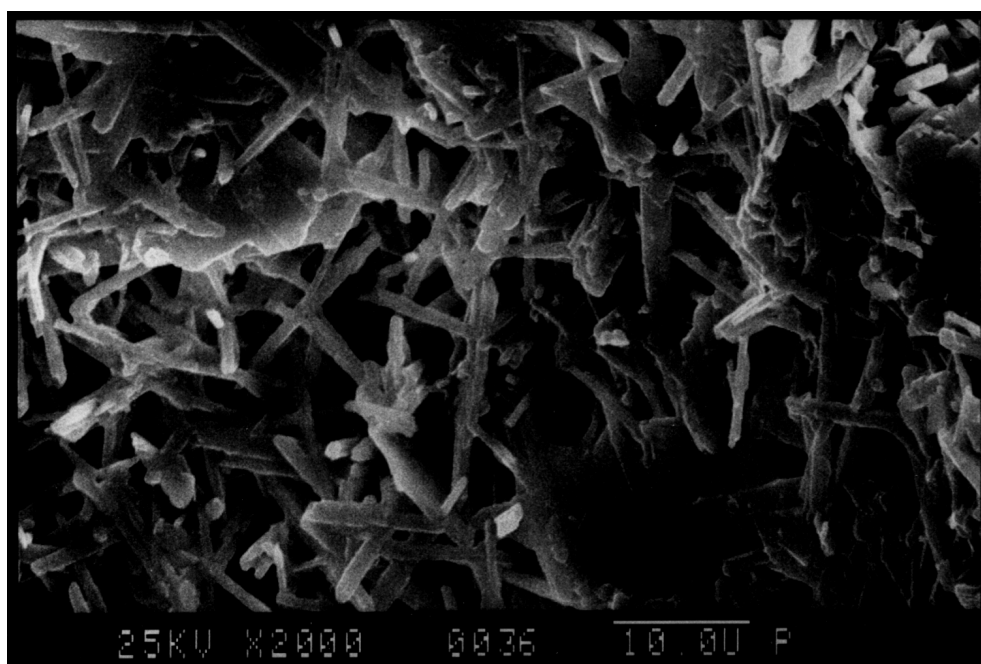
**Abb. 63:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 1,0% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



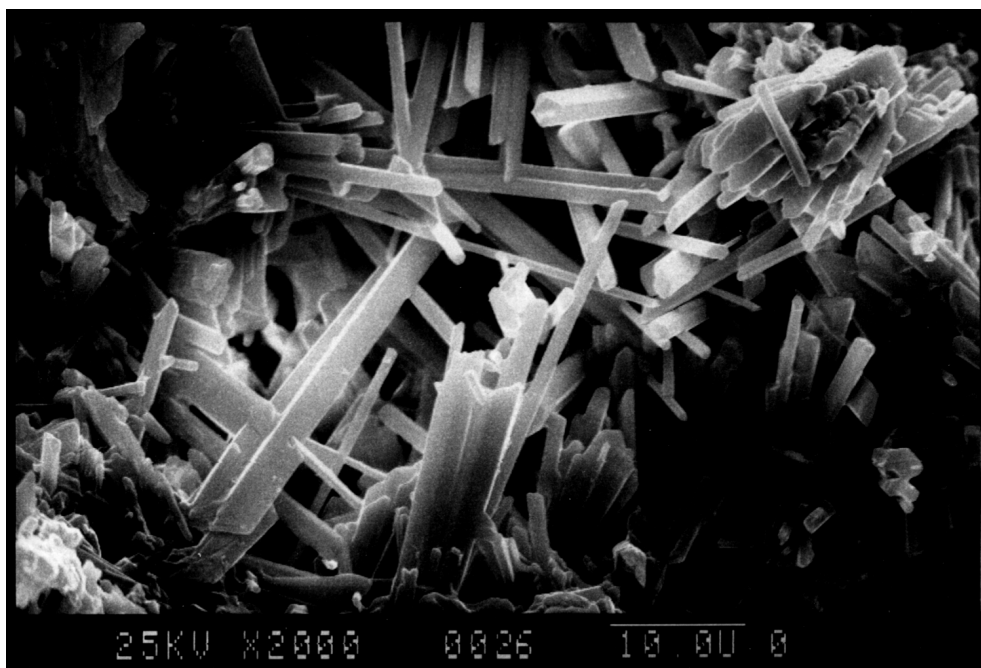
**Abb. 64:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) mit 1,0% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



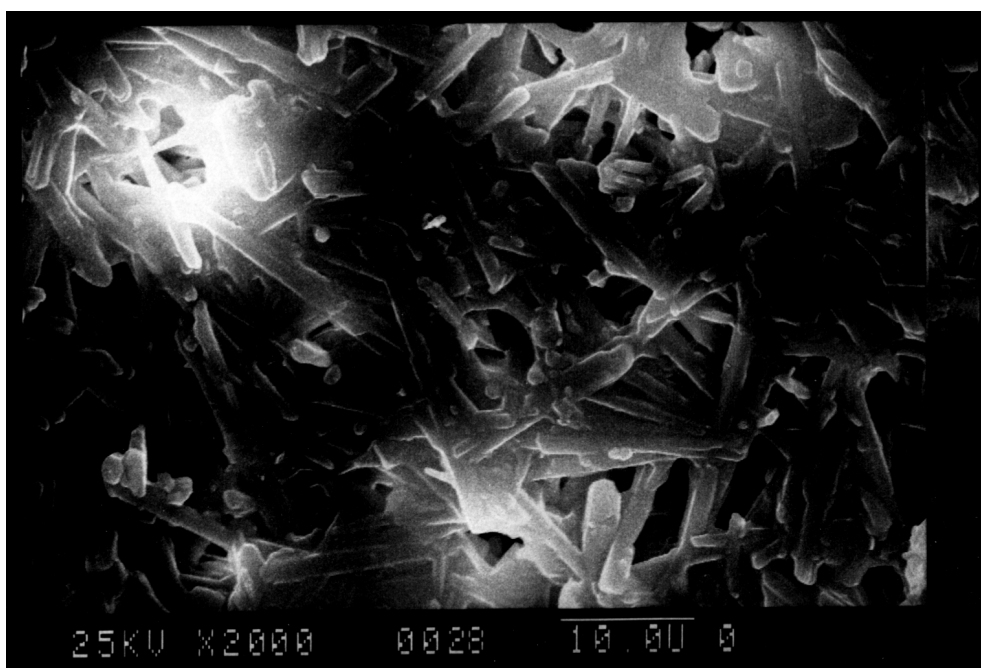
**Abb. 65:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 2,0% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



**Abb. 66:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) mit 2,0% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung

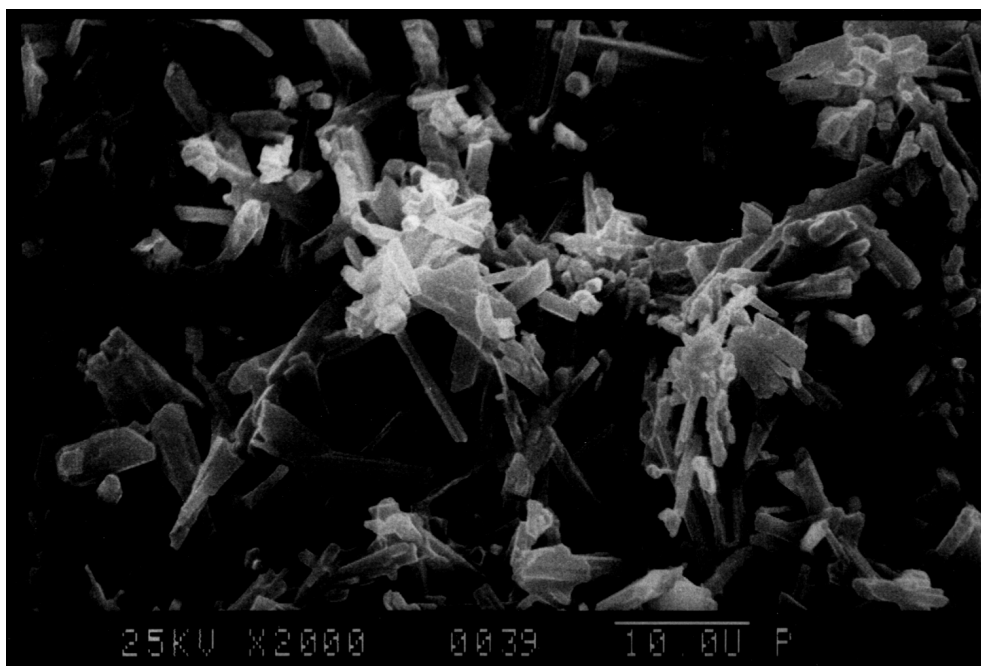


**Abb. 67:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 5,0% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung

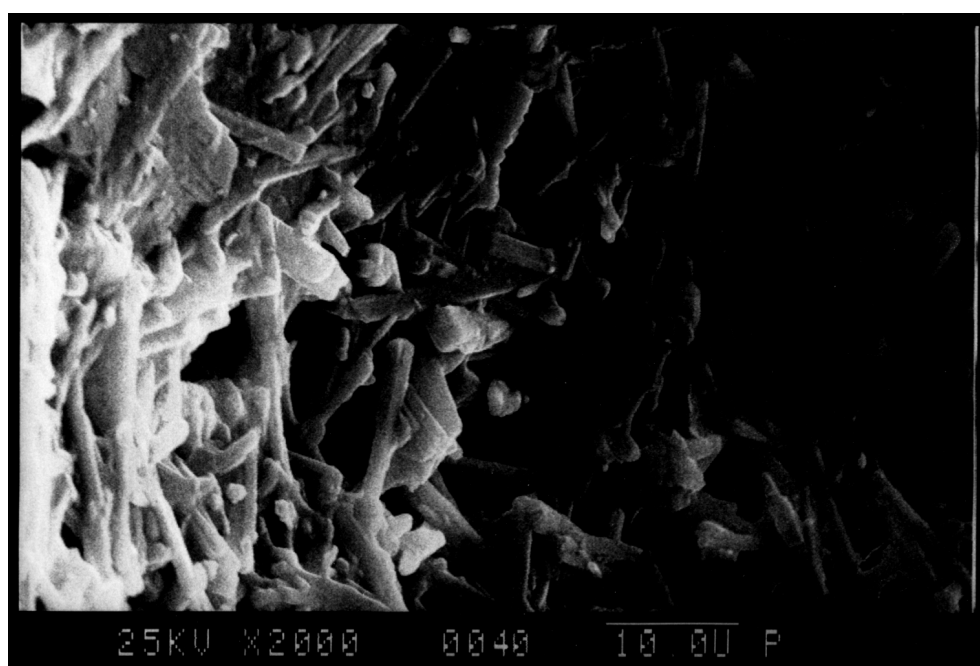


**Abb. 68:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) mit 5,0% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung

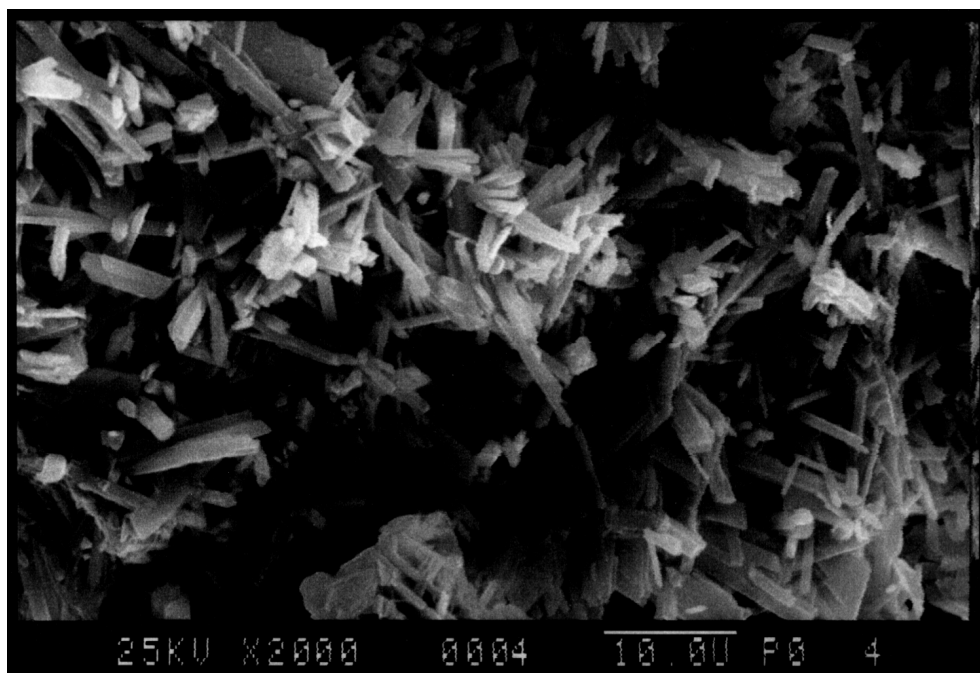




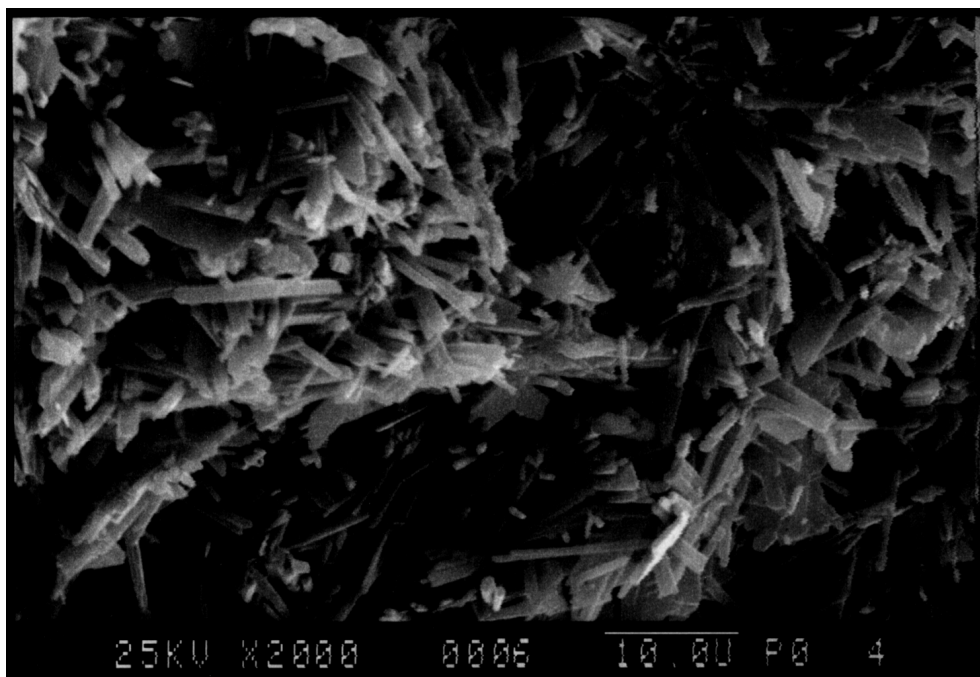
**Abb. 69:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



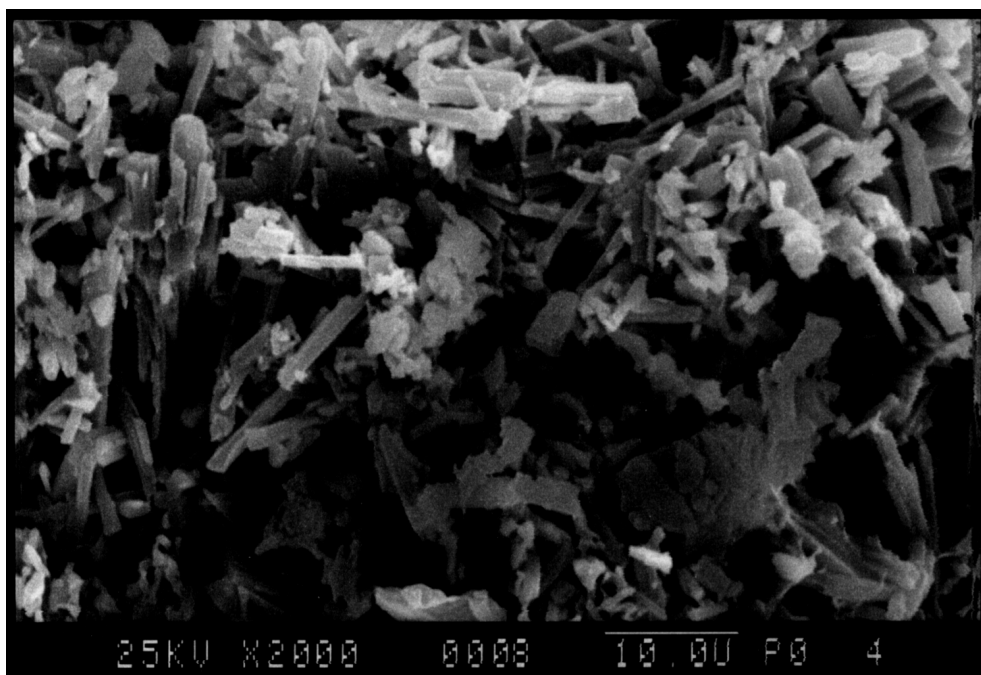
**Abb. 70:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat (Luftpore) mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan, 2000-fache Vergrößerung



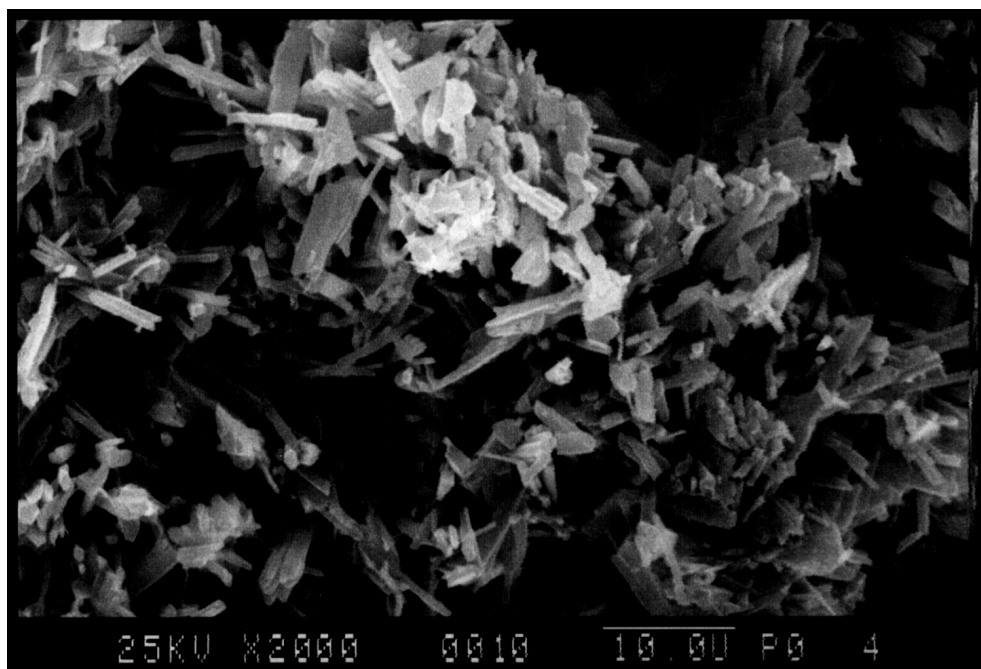
**Abb. 71:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 0,15% Trimethoxymethylsilan, 2000-fache Vergrößerung



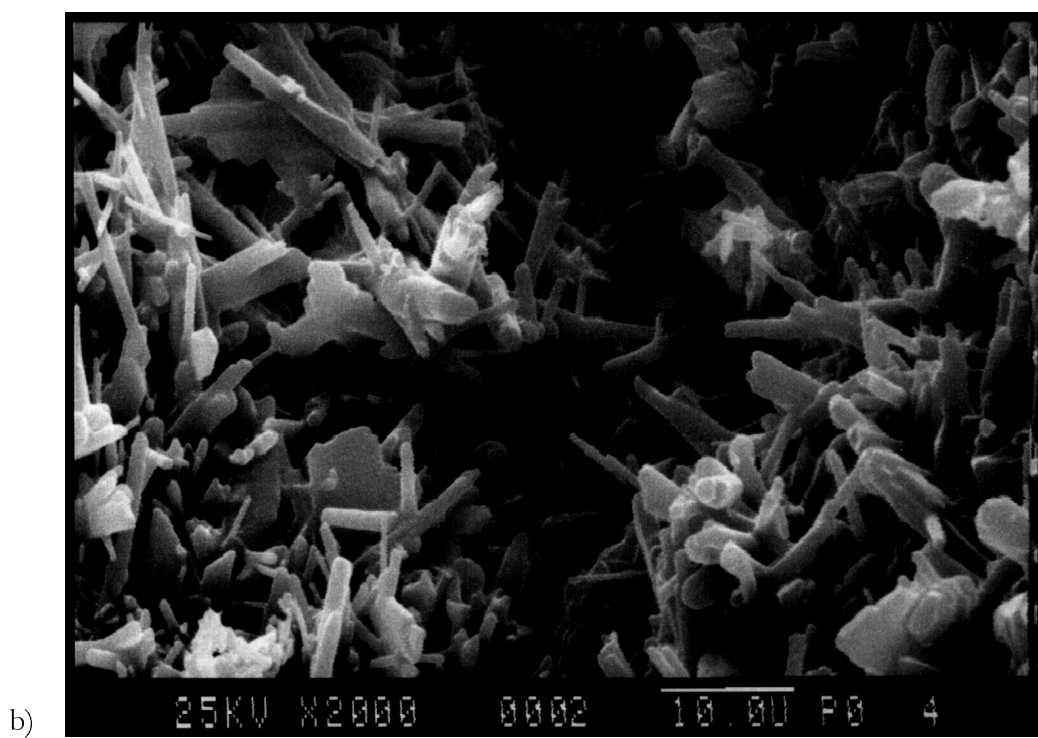
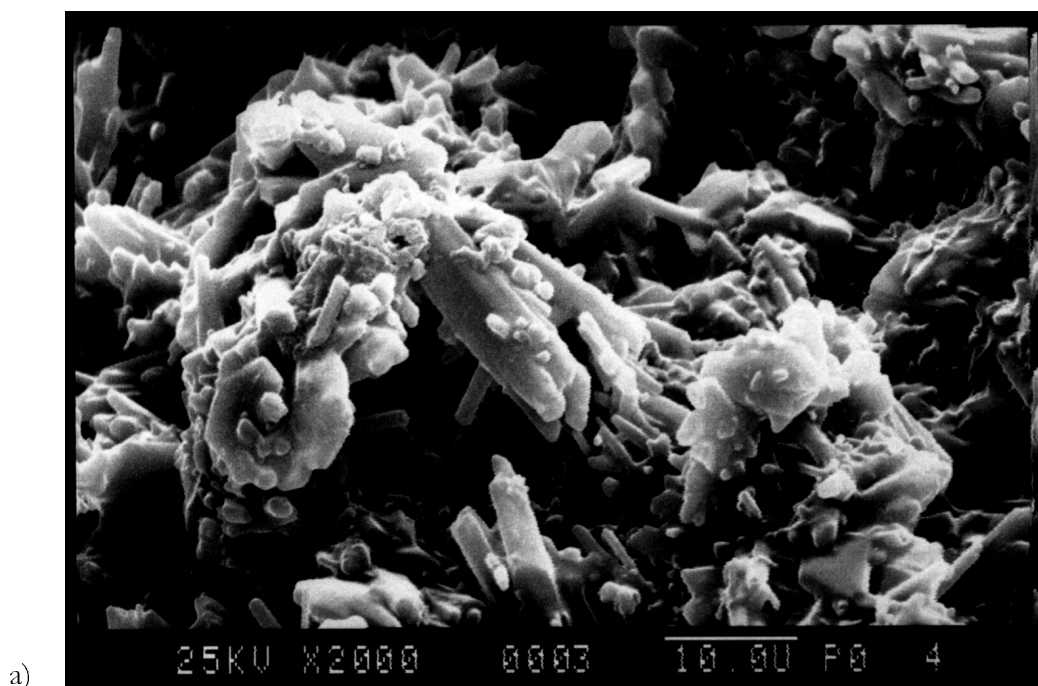
**Abb. 72:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 0,5% Trimethoxymethylsilan, 2000-fache Vergrößerung



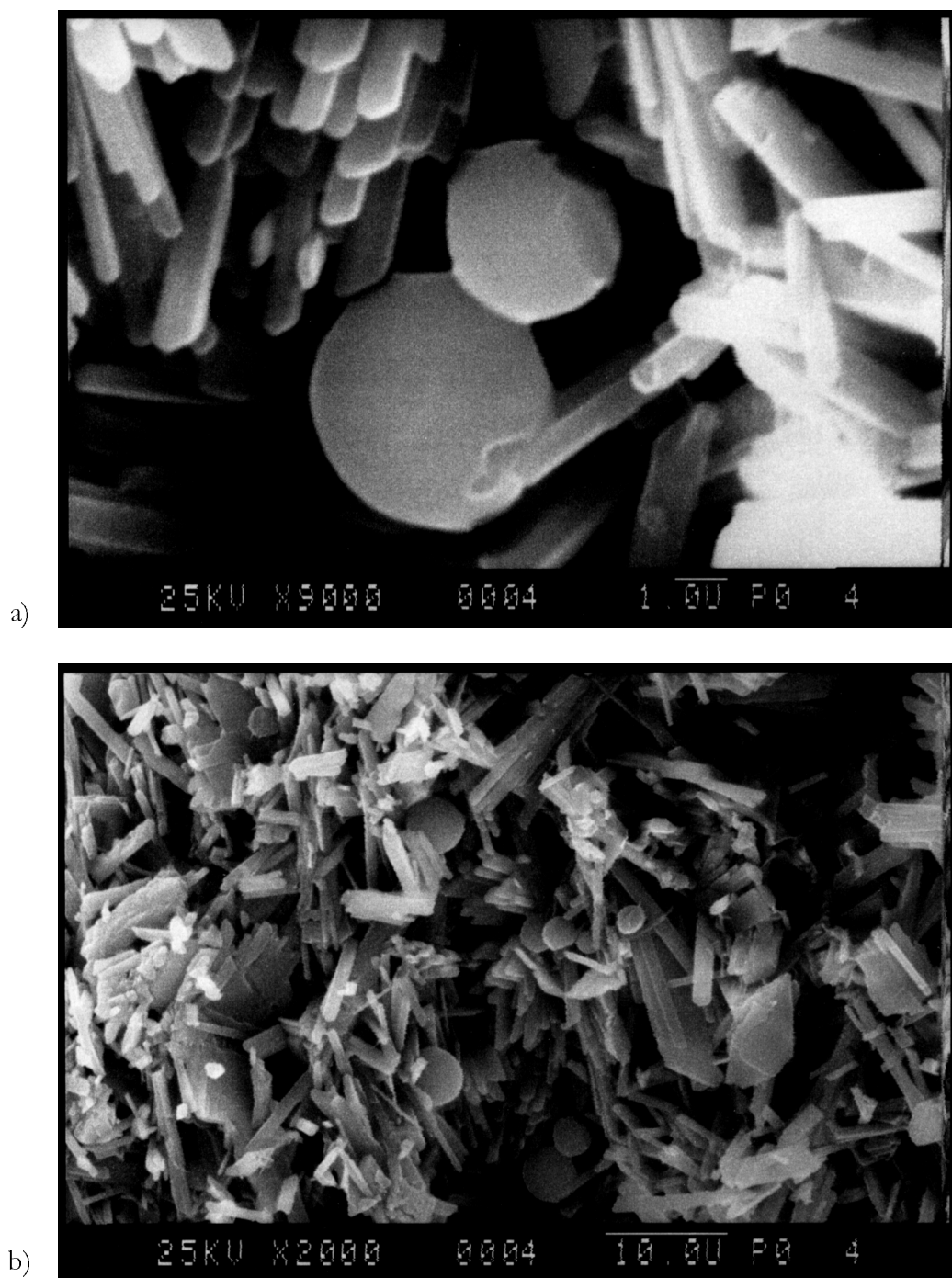
**Abb. 73:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 1,0% Trimethoxymethylsilan, 2000-fache Vergrößerung



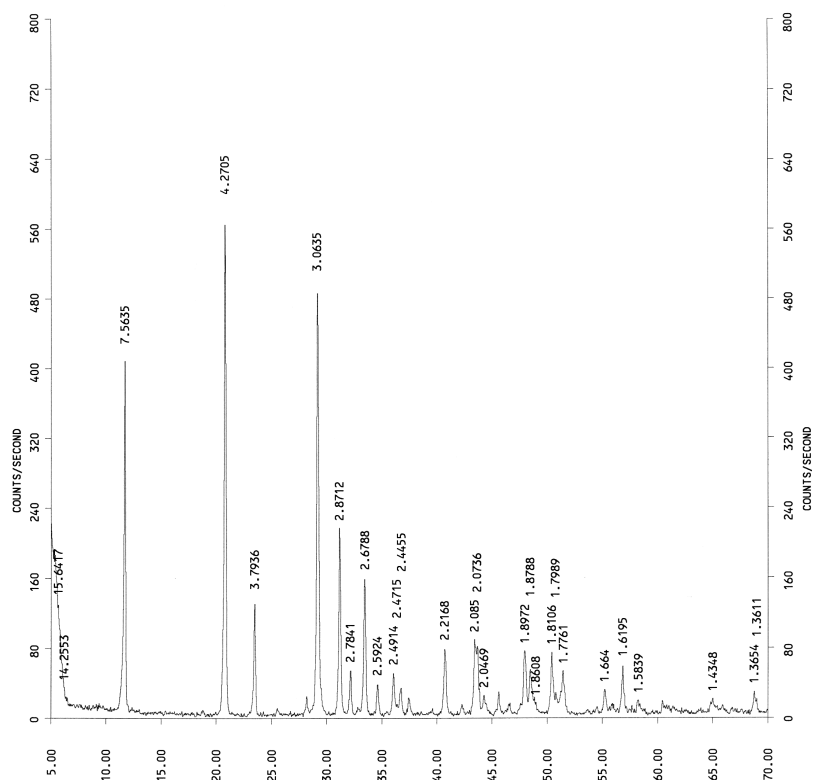
**Abb. 74:** REM-Aufnahme von Calciumsulfat-Dihydrat mit 2,0% Trimethoxymethylsilan, 2000-fache Vergrößerung



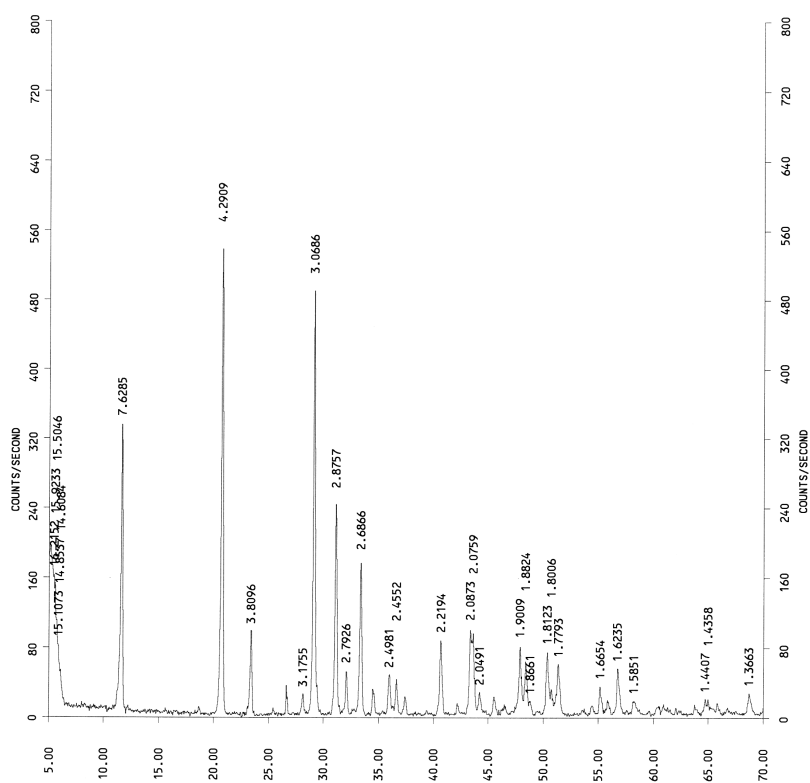
**Abb. 75 a,b:** REM-Aufnahmen von Calciumsulfat-Dihydrat mit 5,0% Trimethoxymethylsilan, 2000-fache Vergrößerung



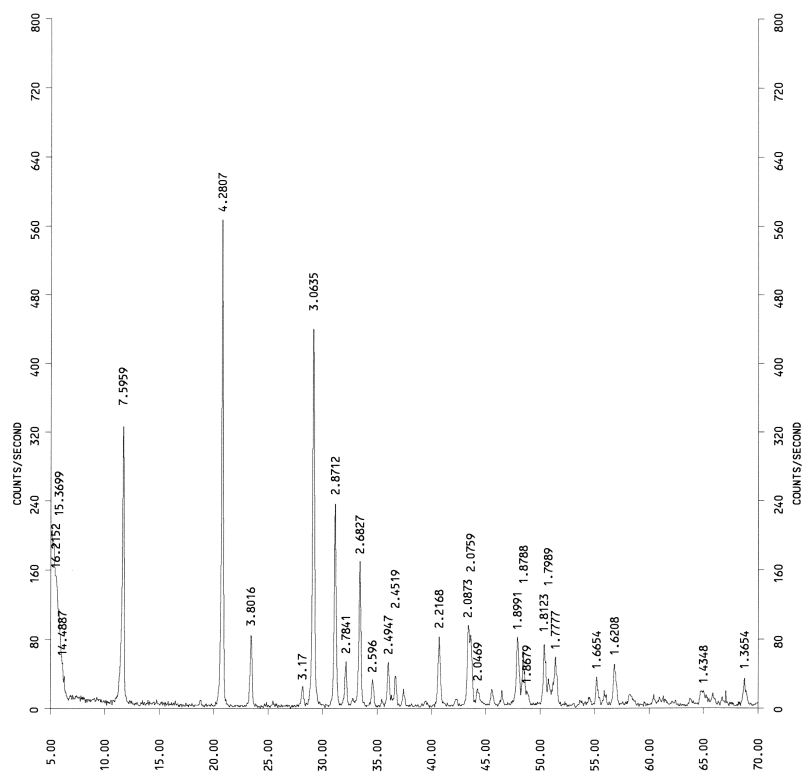
**Abb. 76 a,b:** REM-Aufnahmen von Calciumsulfat-Dihydrat mit 10% Trimethoxymethylsilan, 2000-fache Vergrößerung



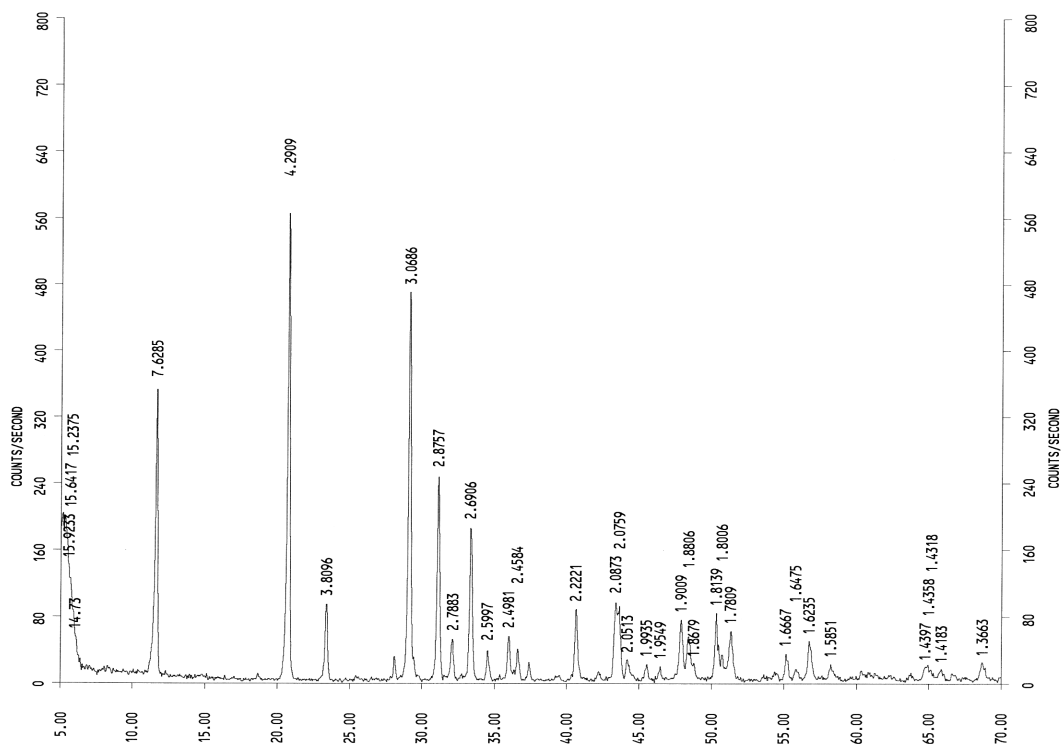
**Abb. 77:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 0,15% Trimethoxymethylsilan



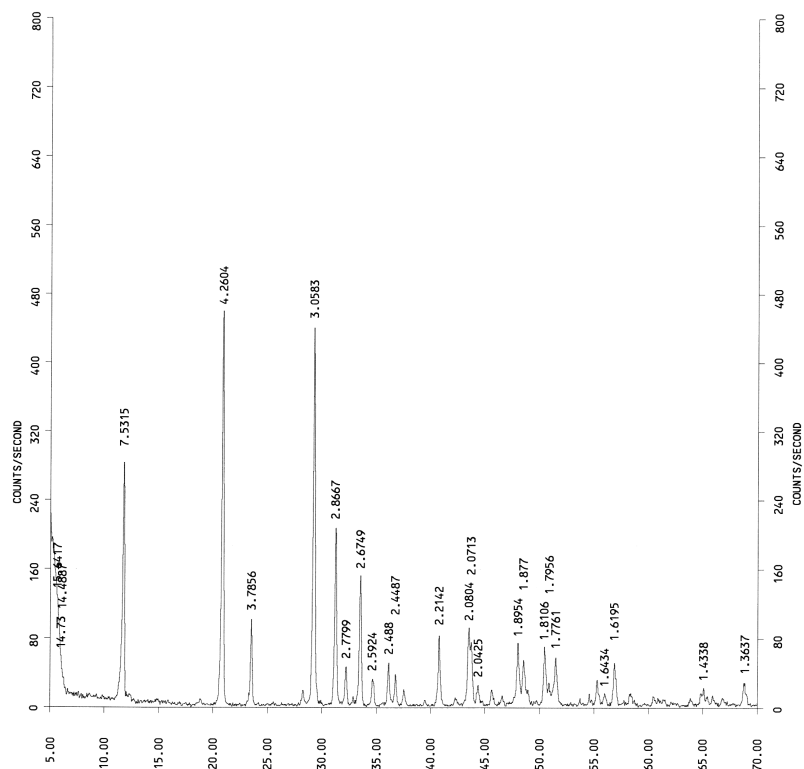
**Abb. 78:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 0,5% Trimethoxymethylsilan



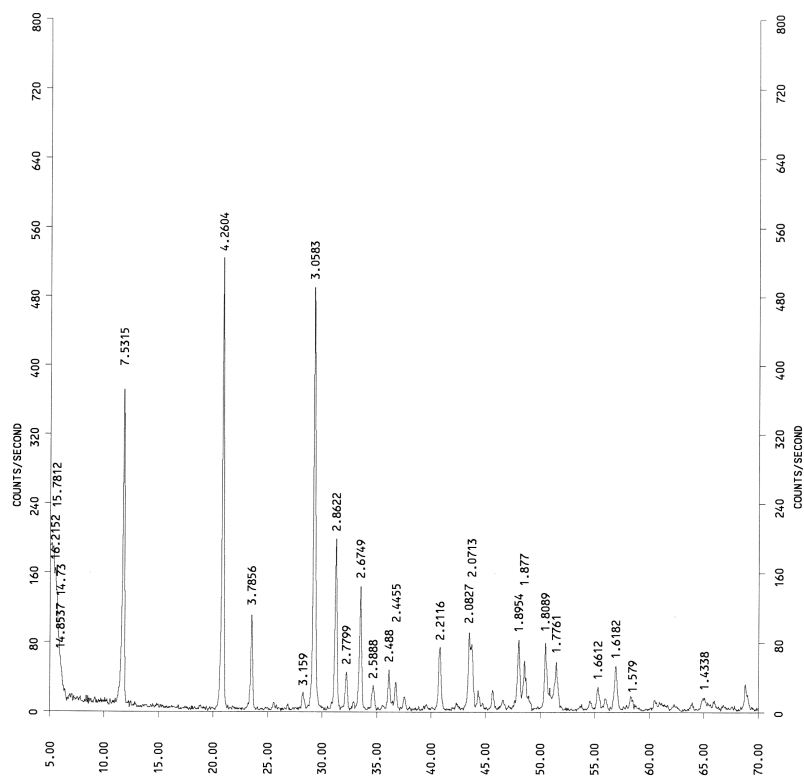
**Abb. 79:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 1% Trimethoxymethylsilan



**Abb. 80:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 2% Trimethoxymethylsilan

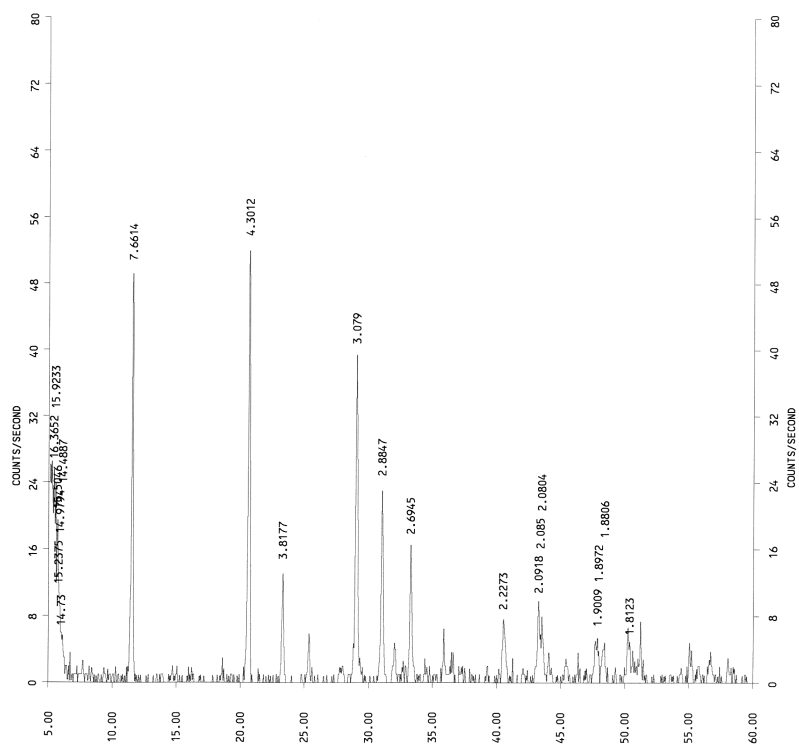


**Abb. 81:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 5% Trimethoxymethylsilan

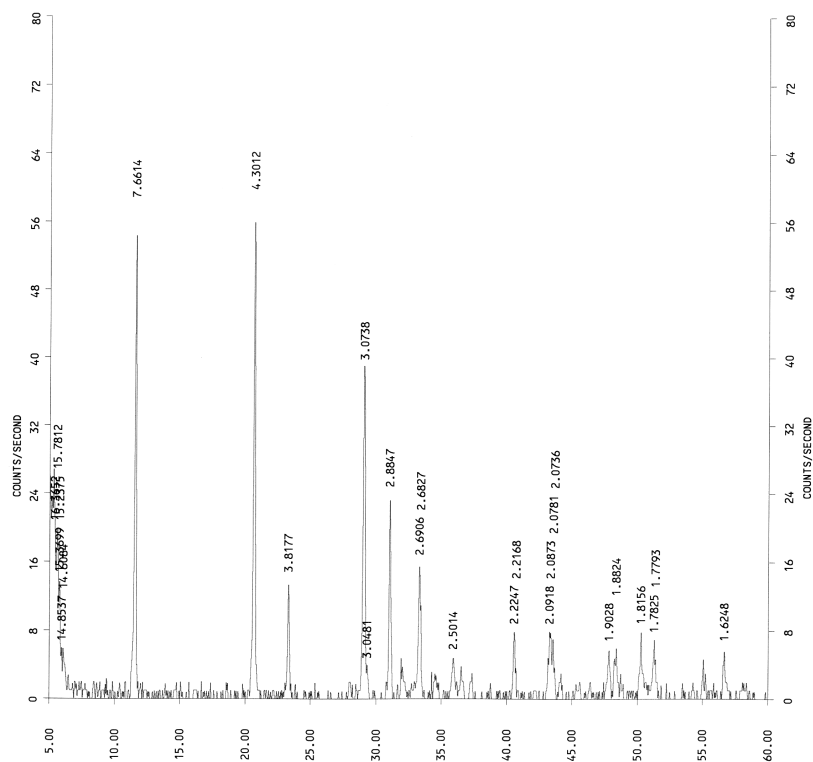


**Abb. 82:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 10% Trimethoxymethylsilan

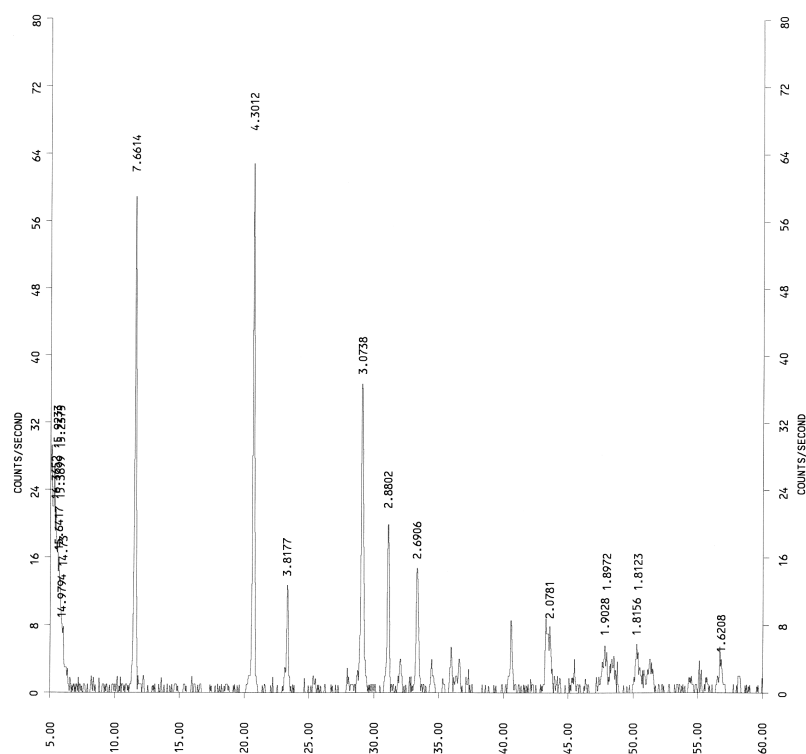




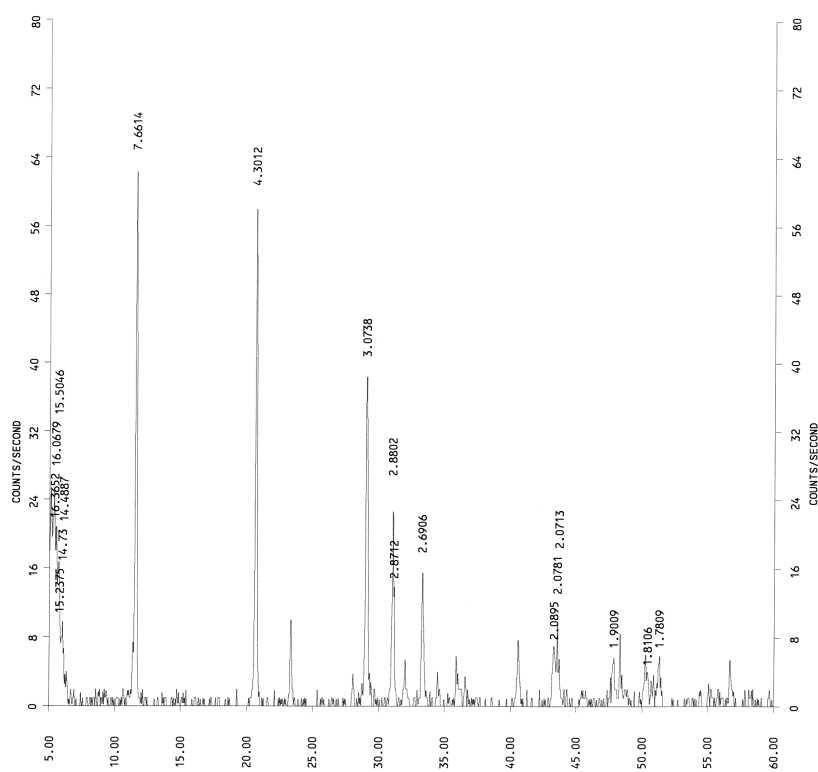
**Abb. 83:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 0,15% Polymethylwasserstoffsiloxan



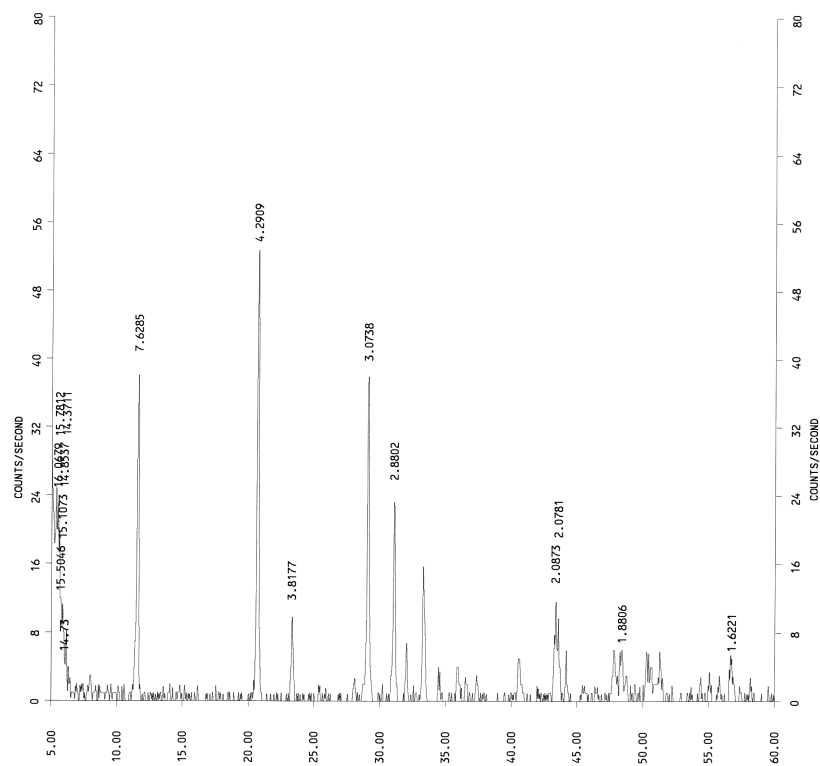
**Abb. 84:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 0,5% Polymethylwasserstoffsiloxan



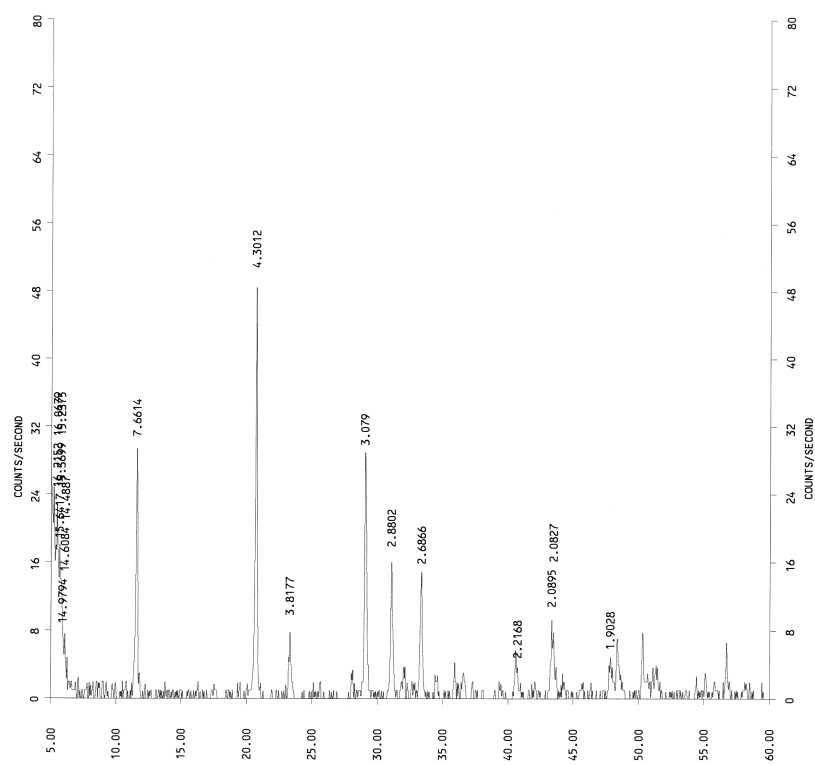
**Abb. 85:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 1% Polymethylwasserstoffsi-loxan



**Abb. 86:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 2% Polymethylwasserstoffsi-loxan



**Abb. 87:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 5% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 88:** Pulverdiagramm von abgebundenem Gips mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan

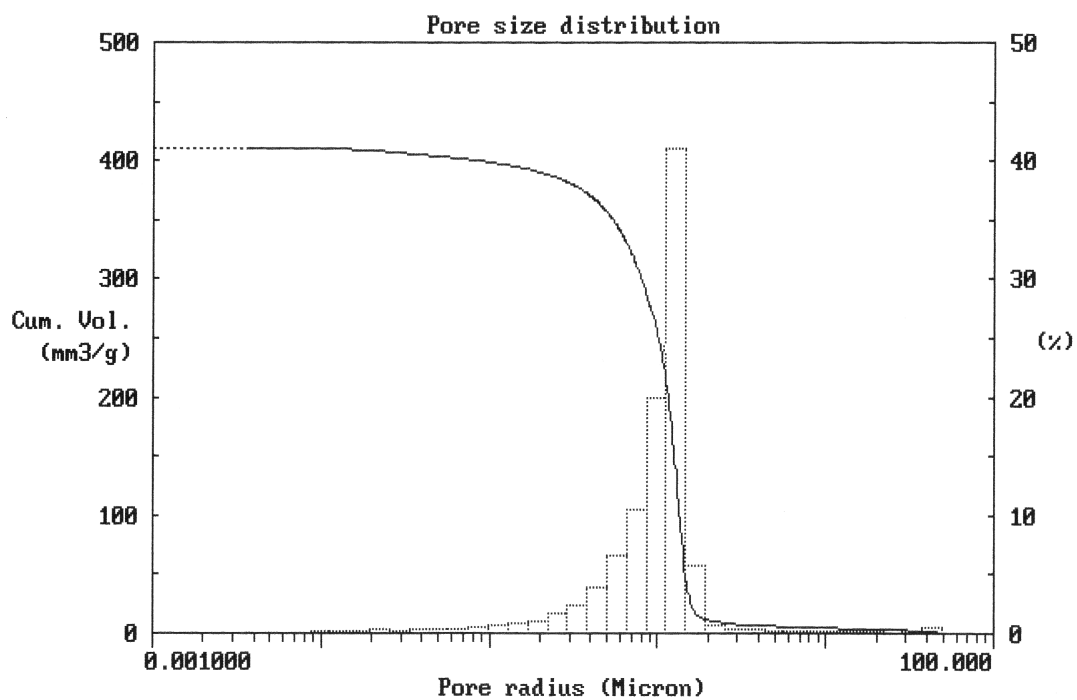


Abb. 89: Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) ohne Zusätze

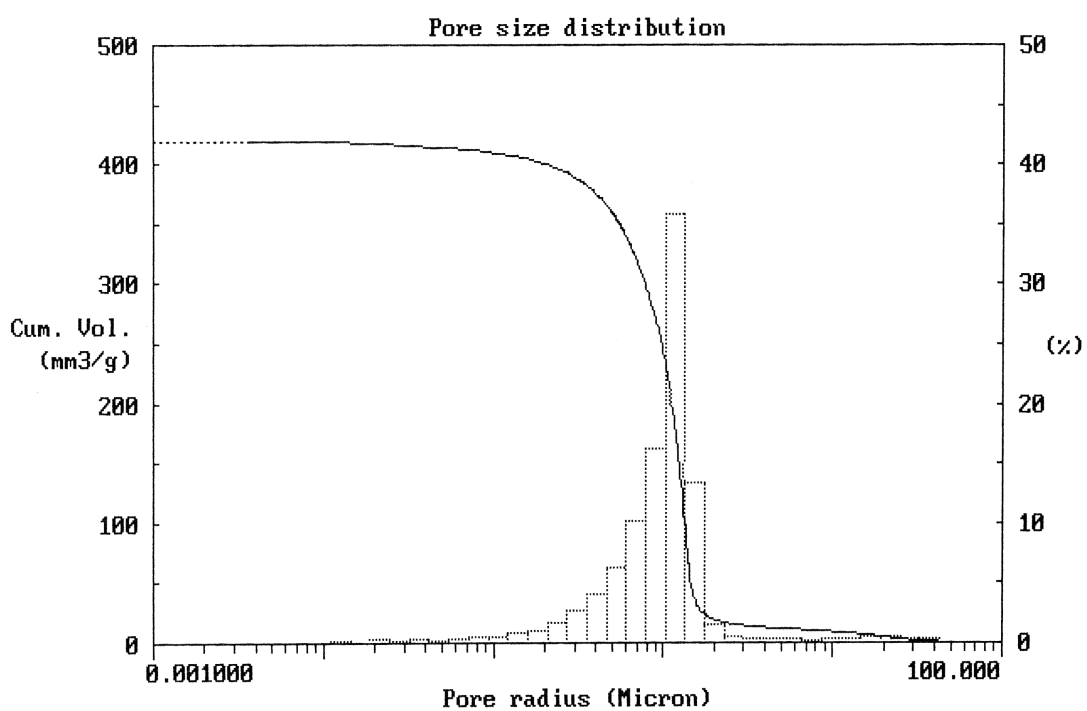
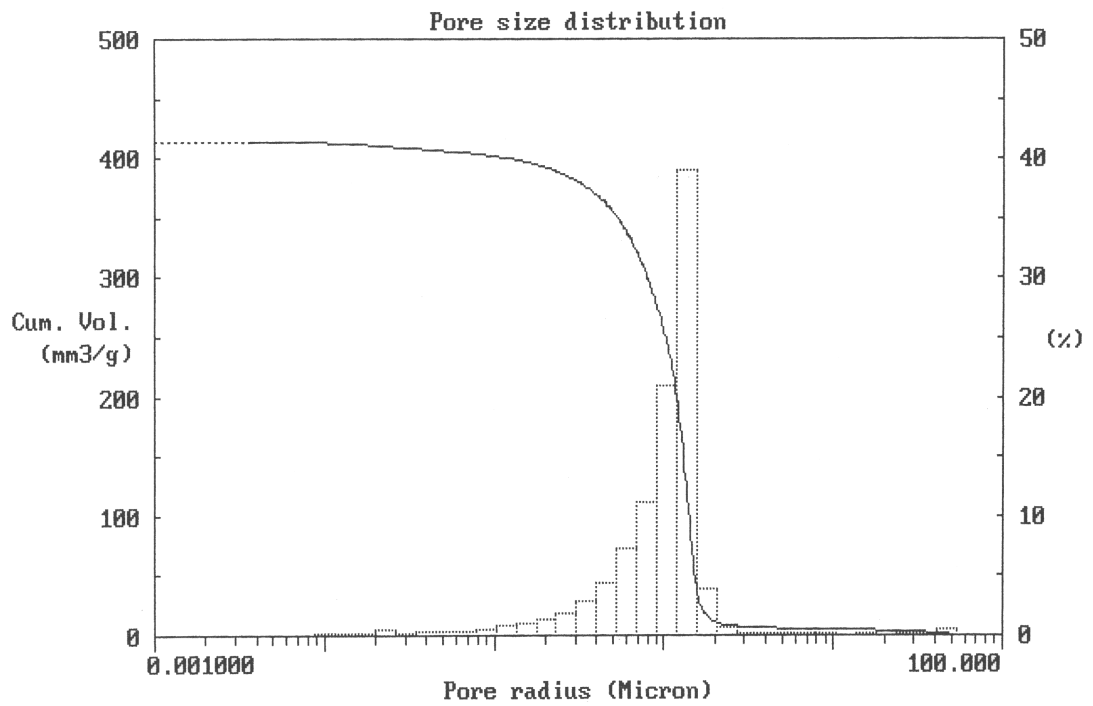
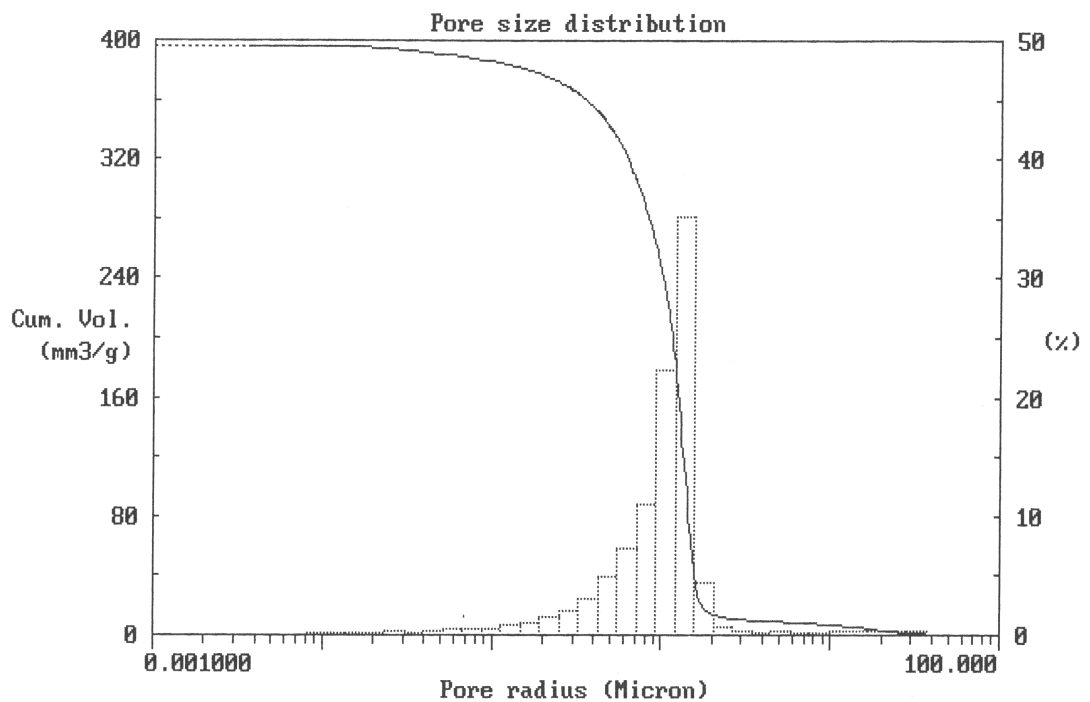


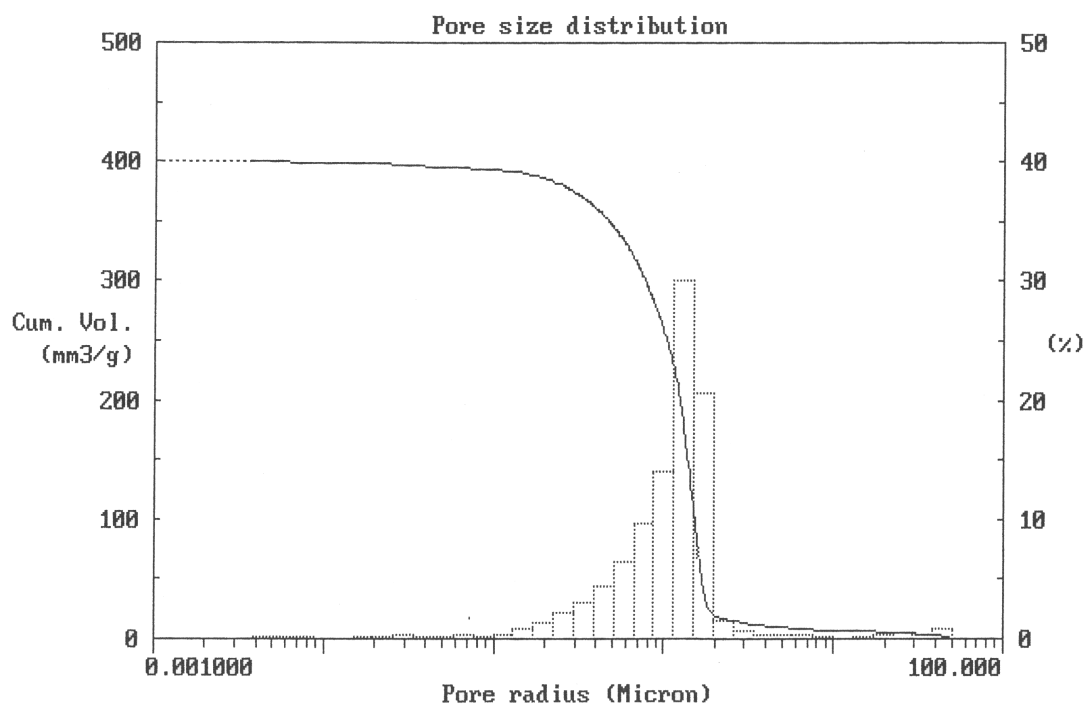
Abb. 90: Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) mit 0,15% Polymethylwasserstoffsiloxan



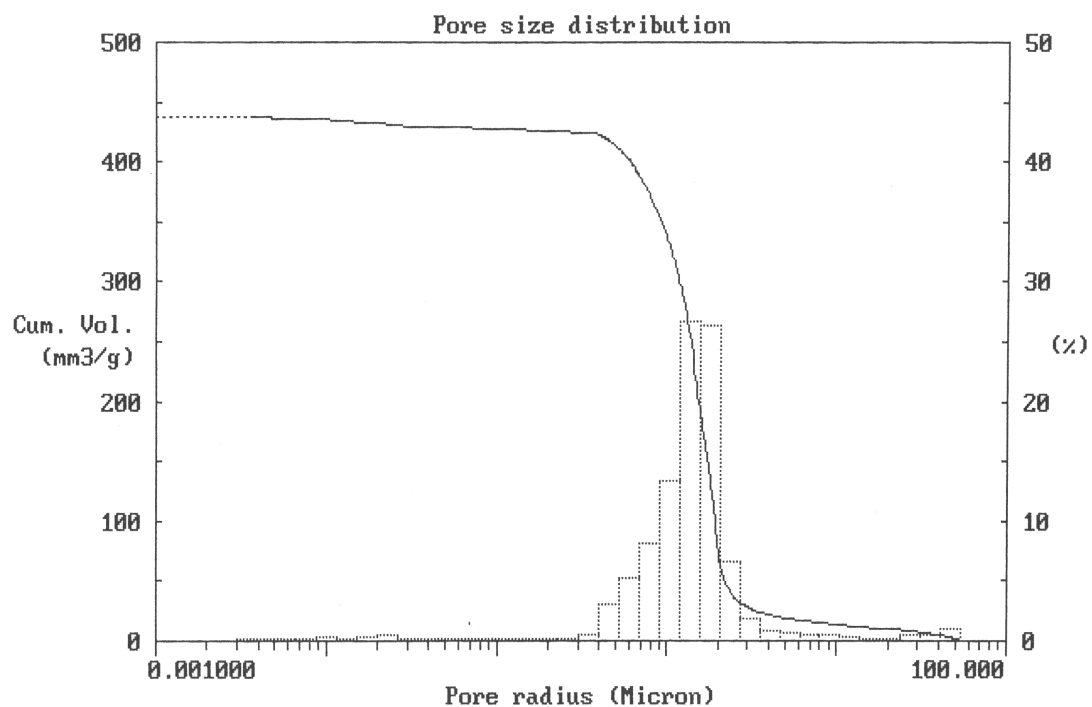
**Abb. 91:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) mit 0,5% Polymethylwasserstoffsiloxan



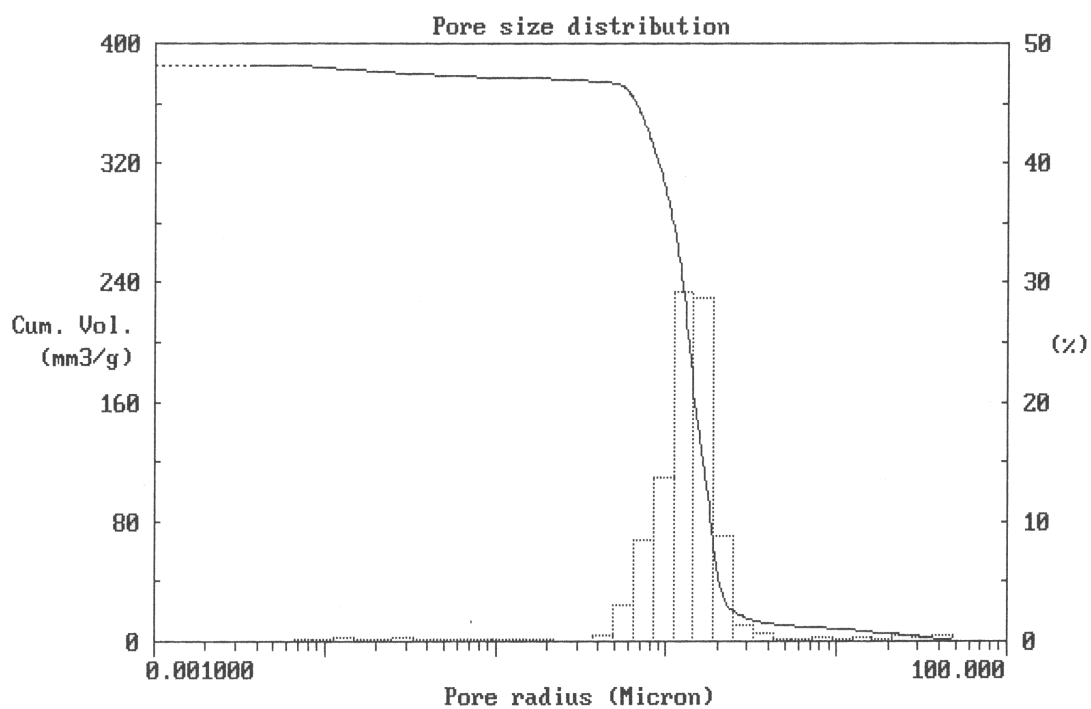
**Abb. 92:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) mit 1% Polymethylwasserstoffsiloxan



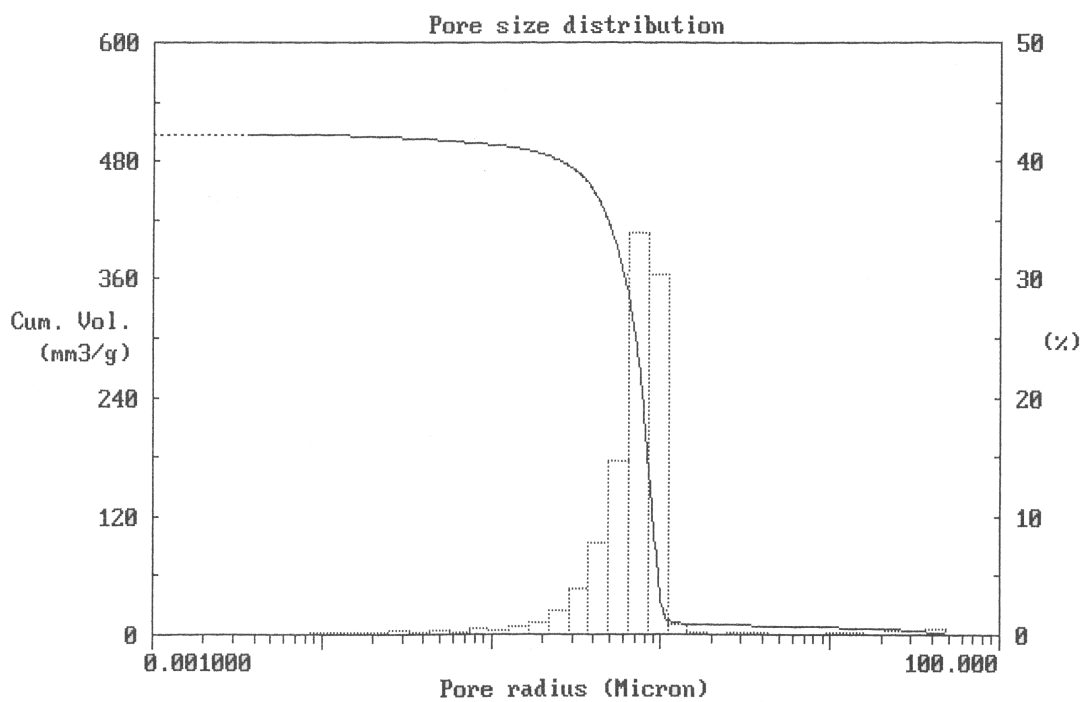
**Abb. 93:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) mit 2% Polymethylwasserstoffsiloxan



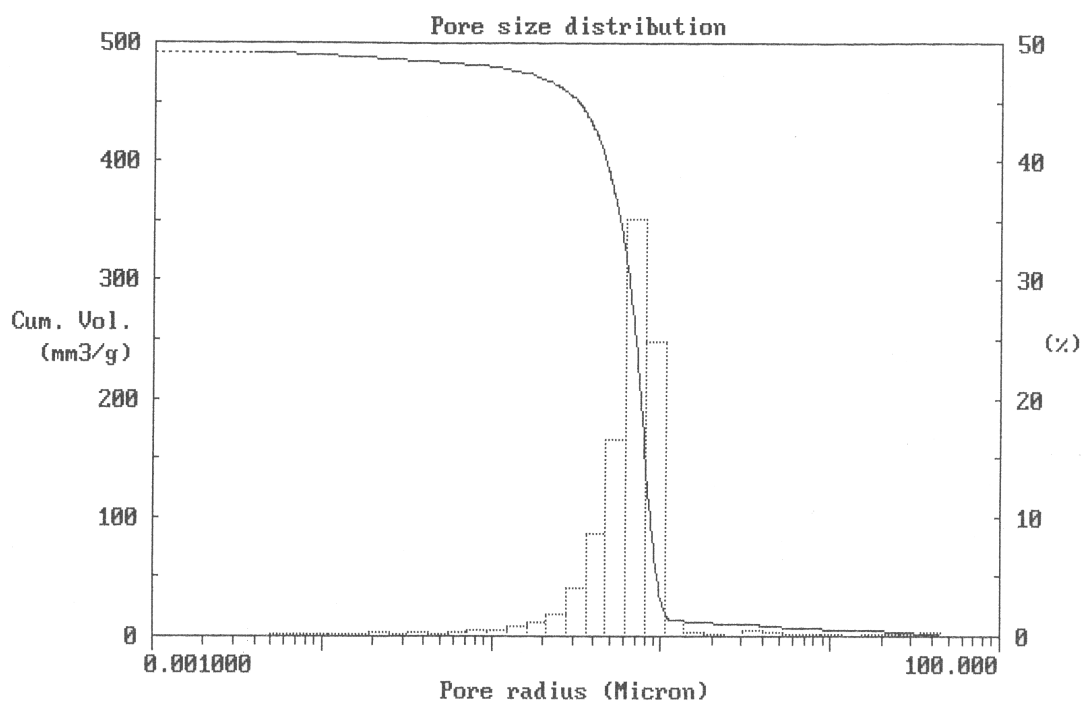
**Abb. 94:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) mit 5% Polymethylwasserstoffsiloxan



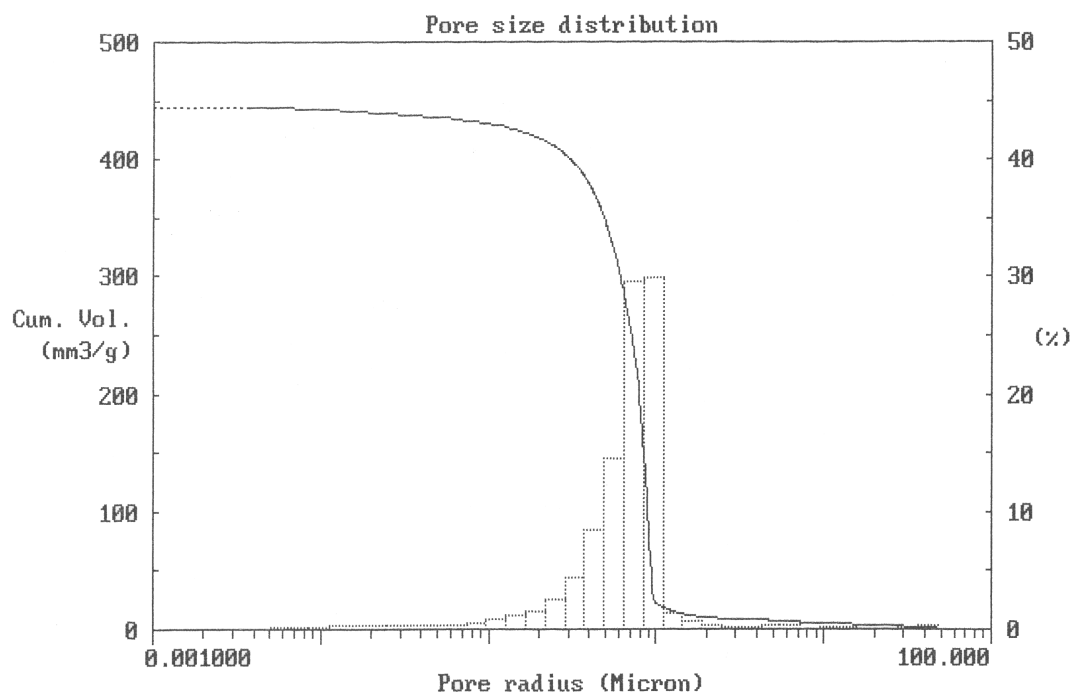
**Abb. 95:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ B) mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 96:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) ohne Zusätze

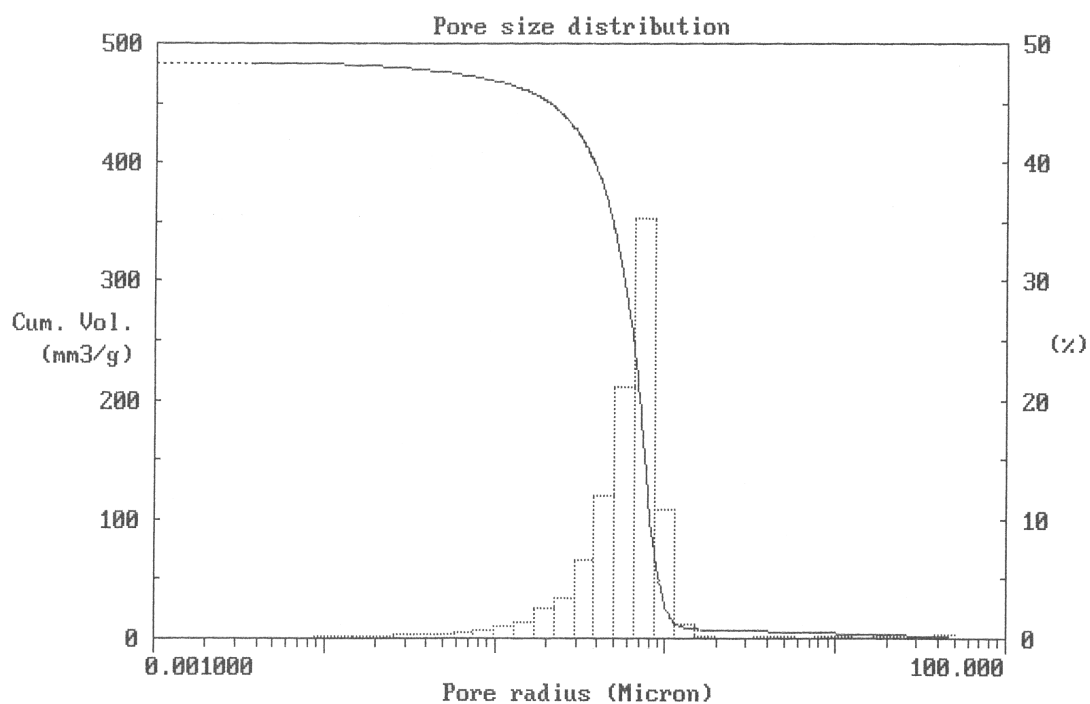


**Abb. 97:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 0,15% Polymethylwasserstoffsiloxan

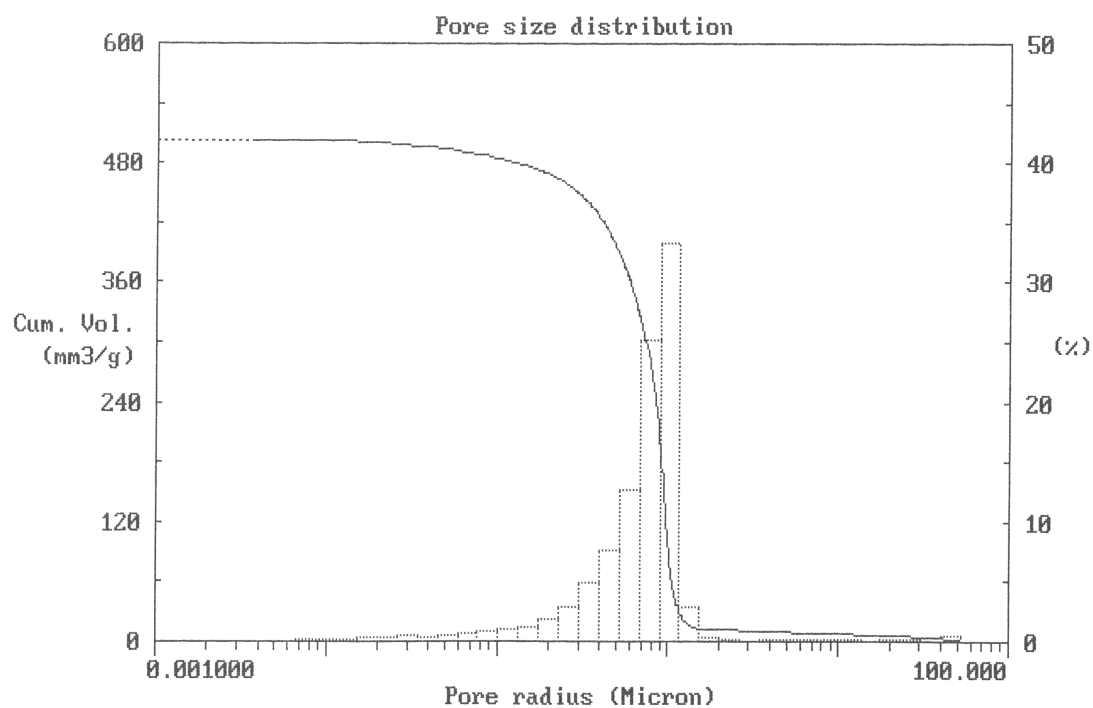


**Abb. 98:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 0,5% Polymethylwasserstoffsiloxan

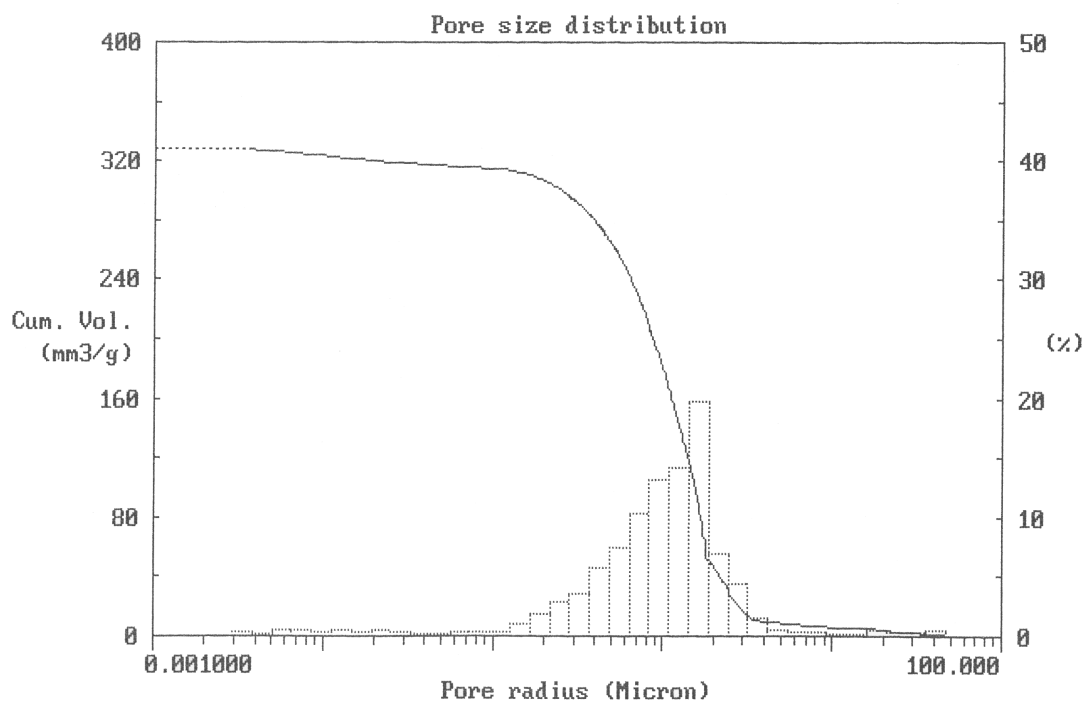




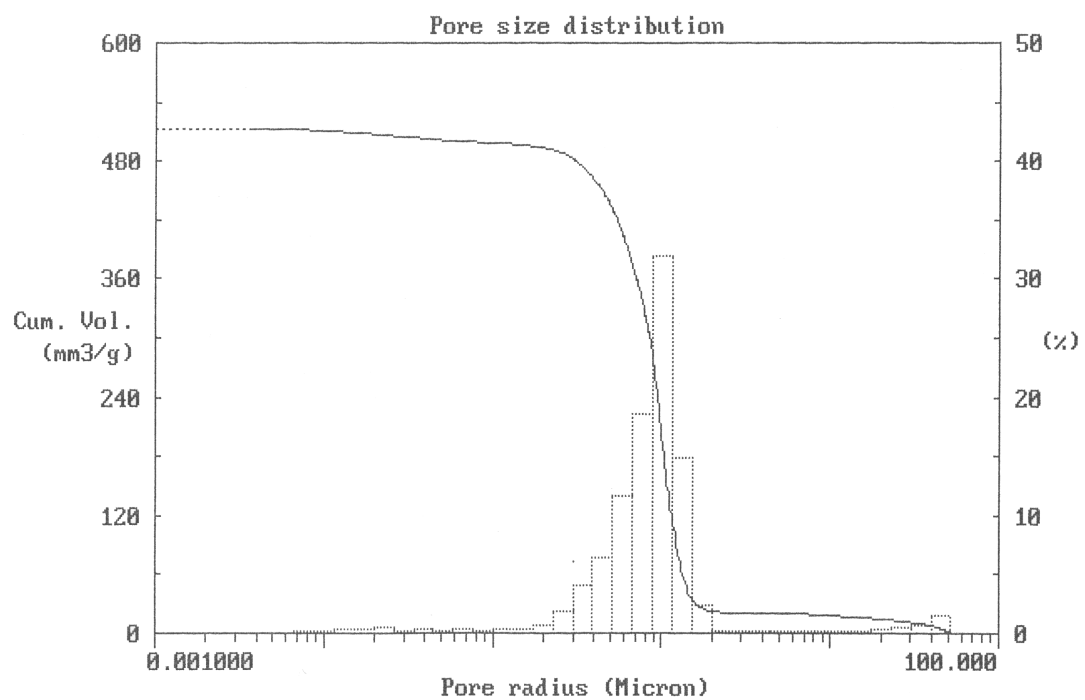
**Abb. 99:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 1% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 100:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 2% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 101:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 5% Polymethylwasserstoffsiloxan



**Abb. 102:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 10% Polymethylwasserstoffsiloxan

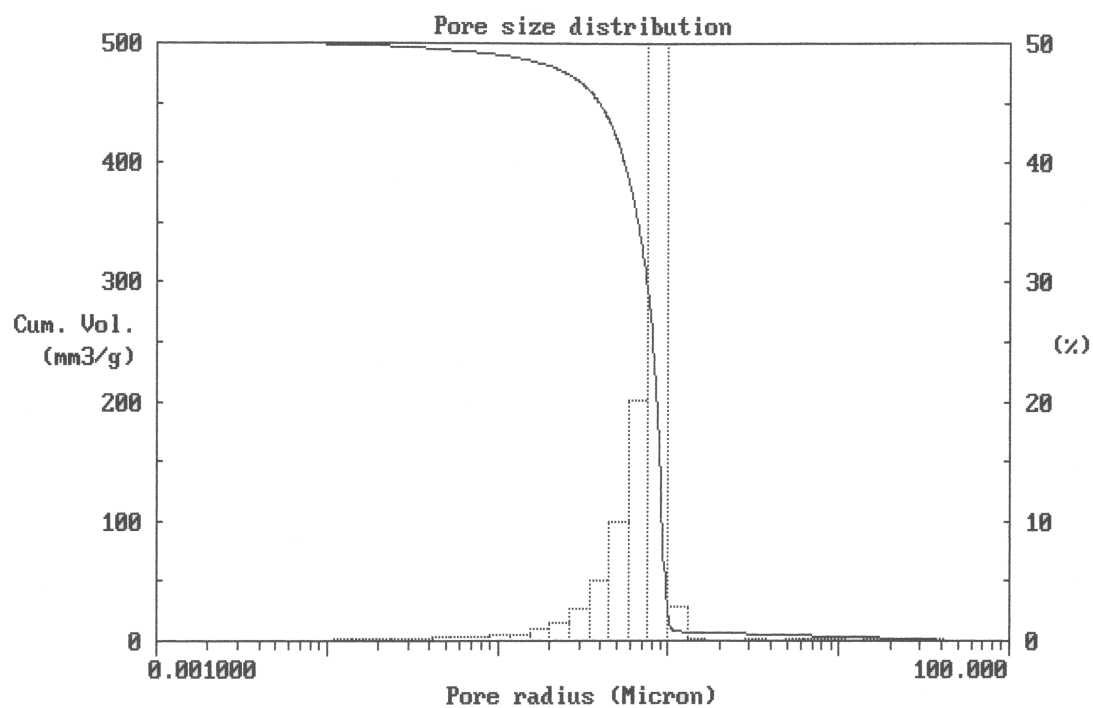


Abb. 103: Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) ohne Zusätze

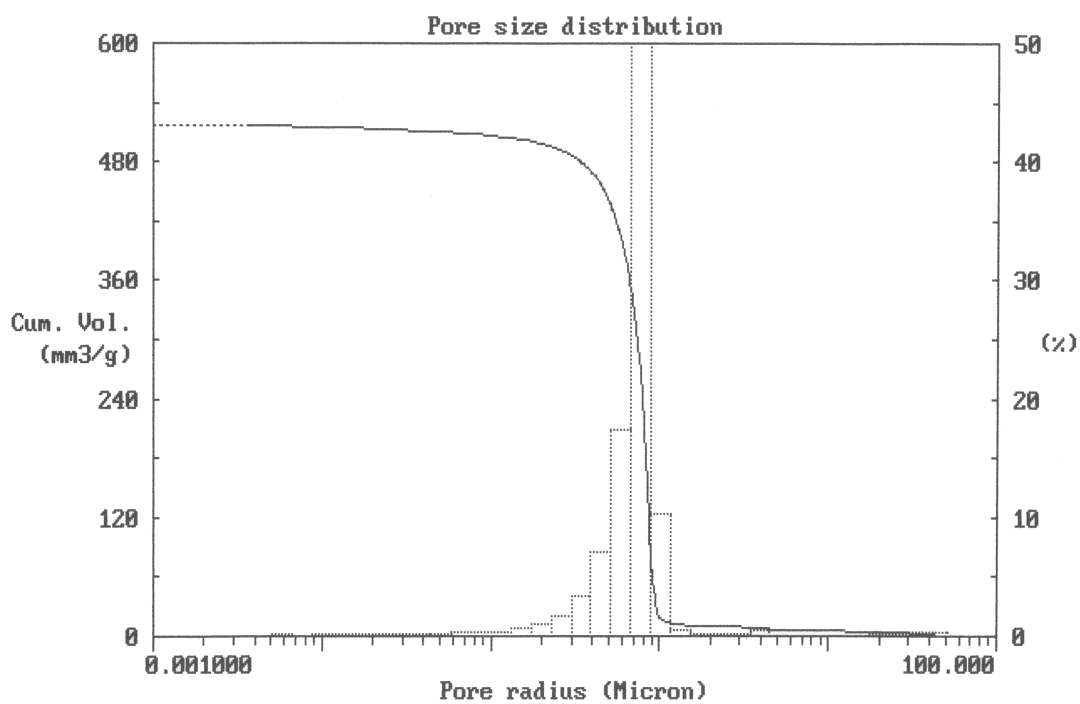
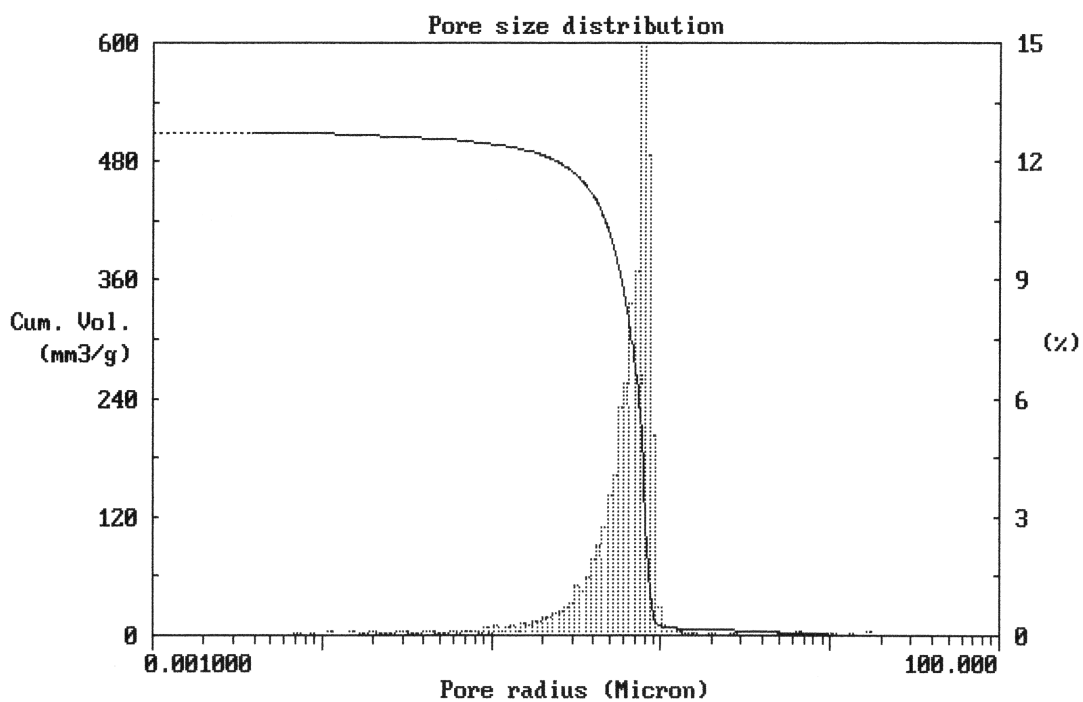
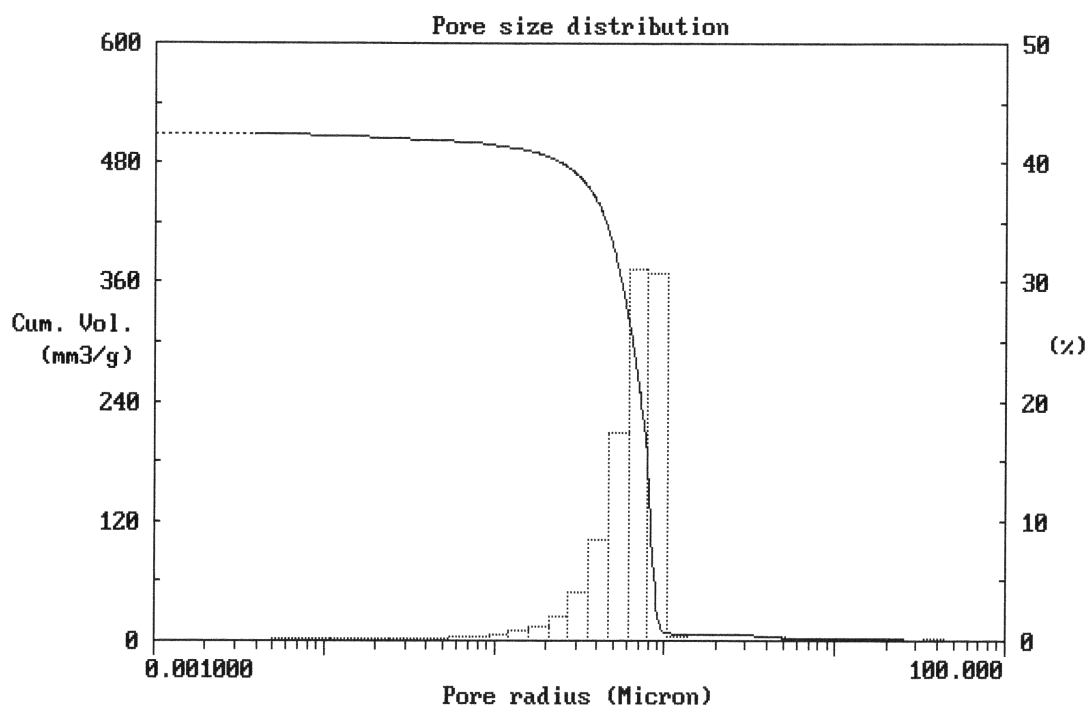


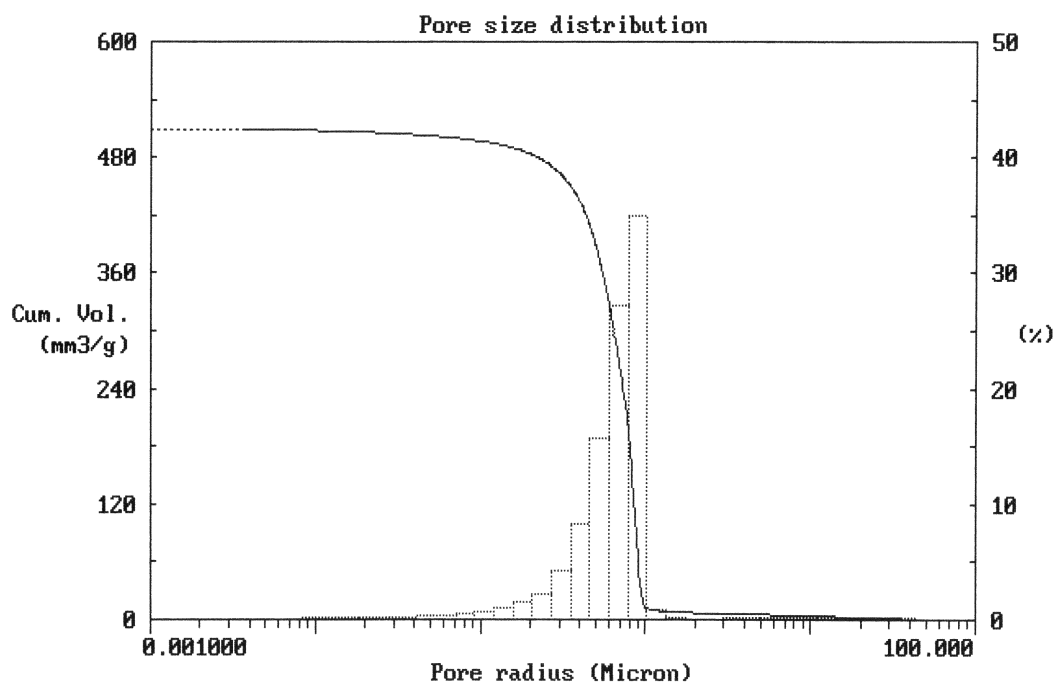
Abb. 104: Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 0,15% Trimethoxymethylsilan



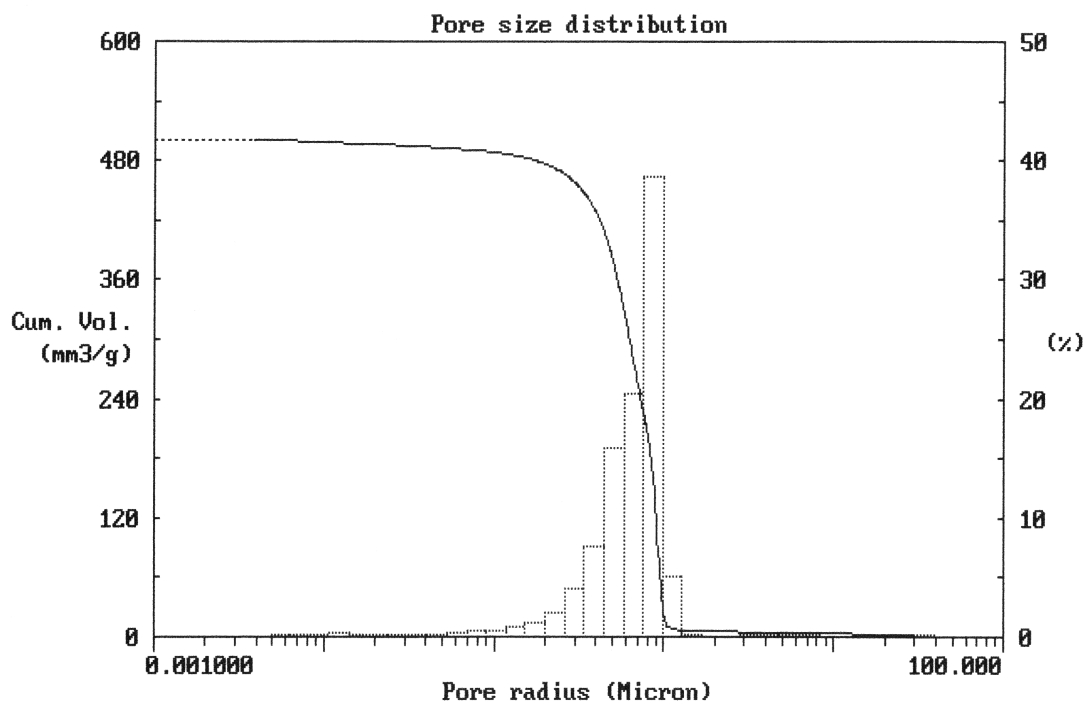
**Abb. 105:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 0,5% Trimethoxymethylsilan



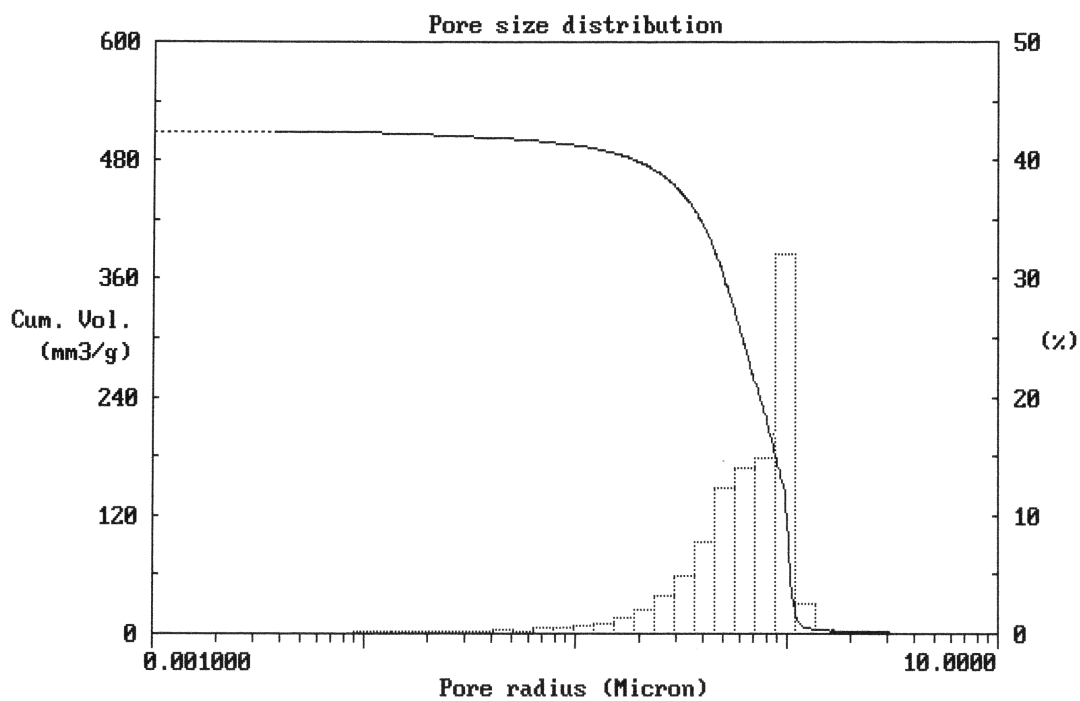
**Abb. 106:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 1% Trimethoxymethylsilan



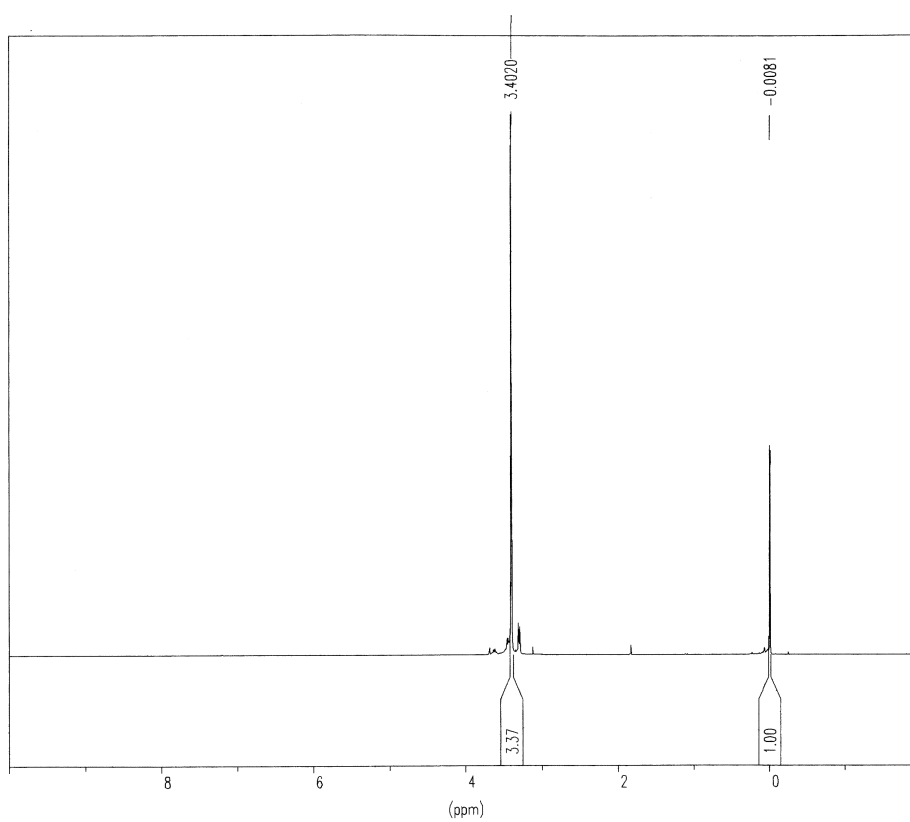
**Abb. 107:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 2% Trimethoxymethylsilan



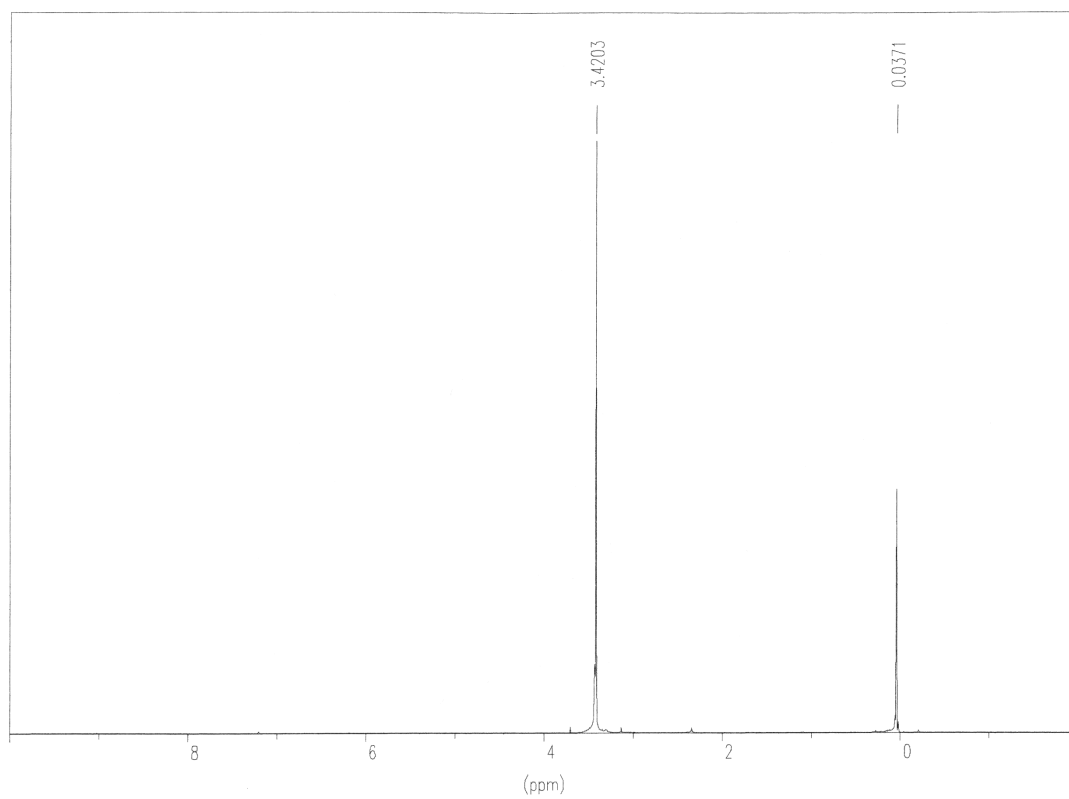
**Abb. 108:** Porenradienverteilung eines abgebundenen Gipses (Typ A) mit 5% Trimethoxymethylsilan



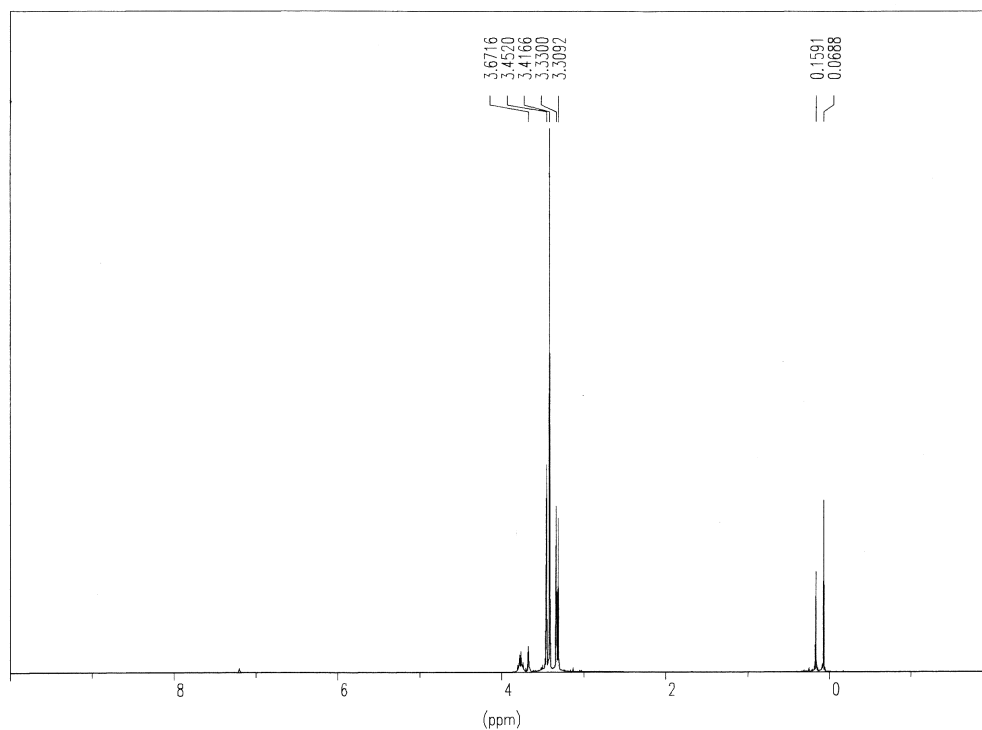
**Abb. 109:** Porenradienverteilung eines abgebandenen Gipses (Typ A) mit 10% Trimethoxymethylsilan



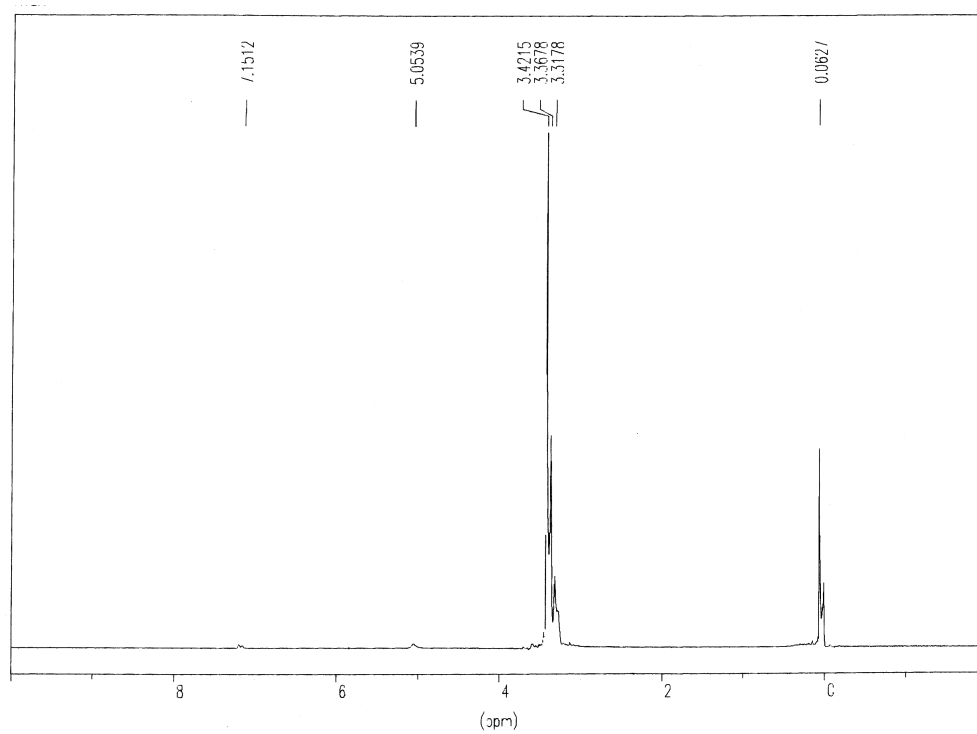
**Abb. 110:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan und Halbhydra, gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>



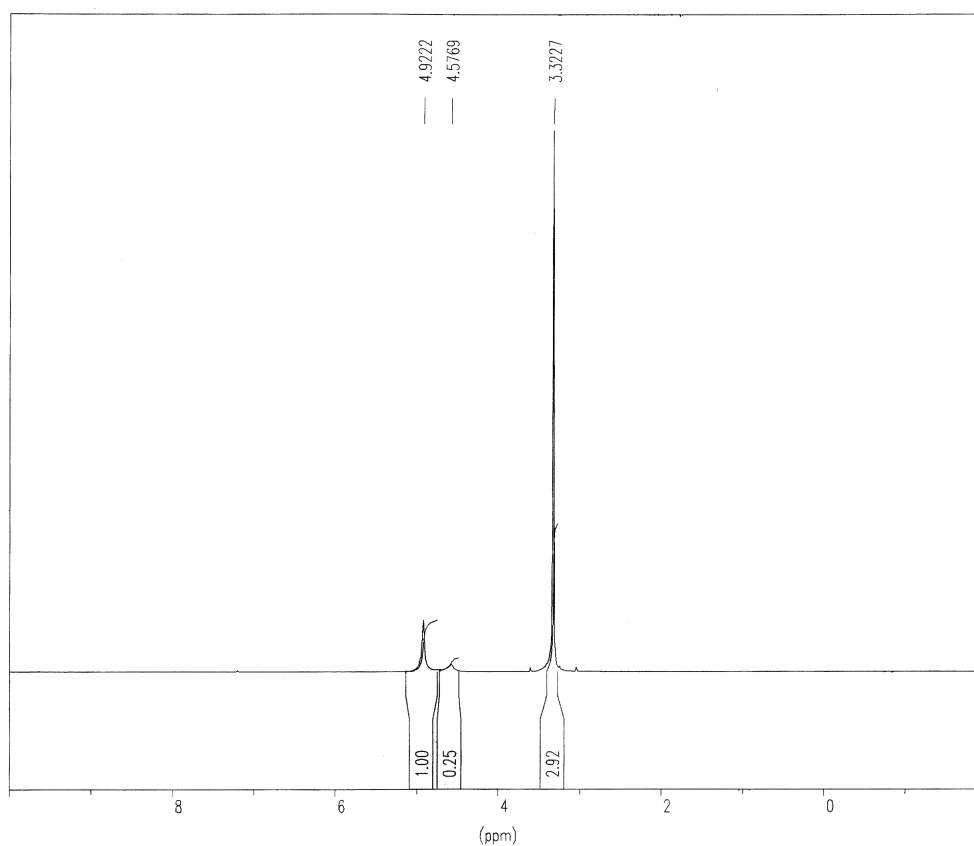
**Abb. 111:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan und Dihydrat, gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$



**Abb. 112:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan mit Wasser und Dihydrat, gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$

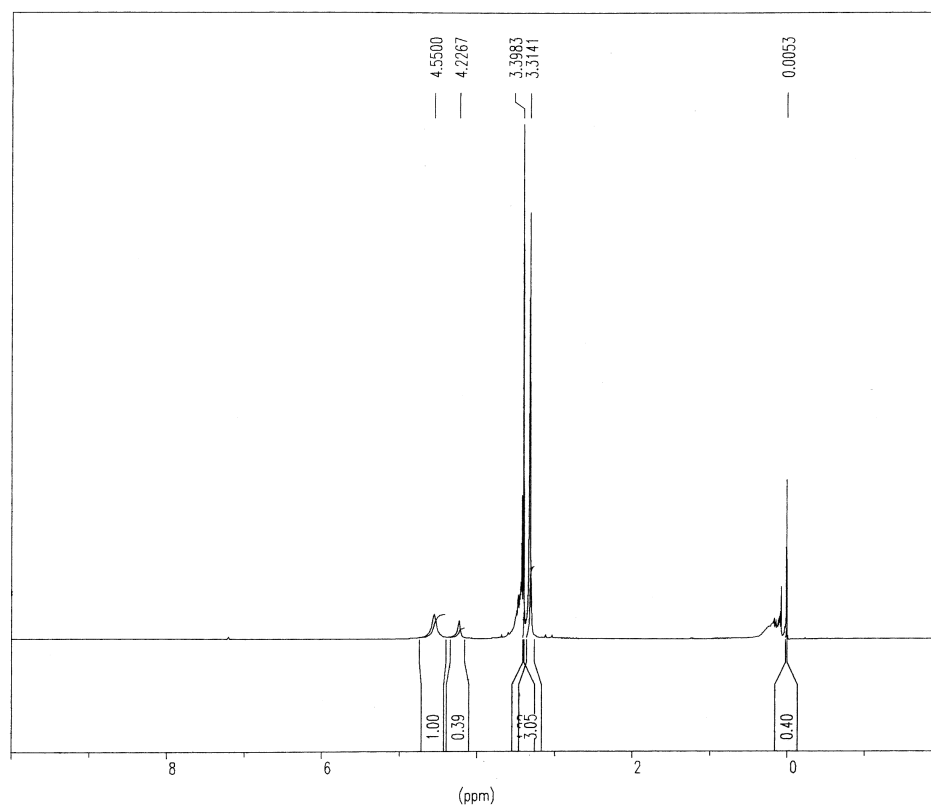


**Abb. 113:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan mit Wasser und Halbhydrat, gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$

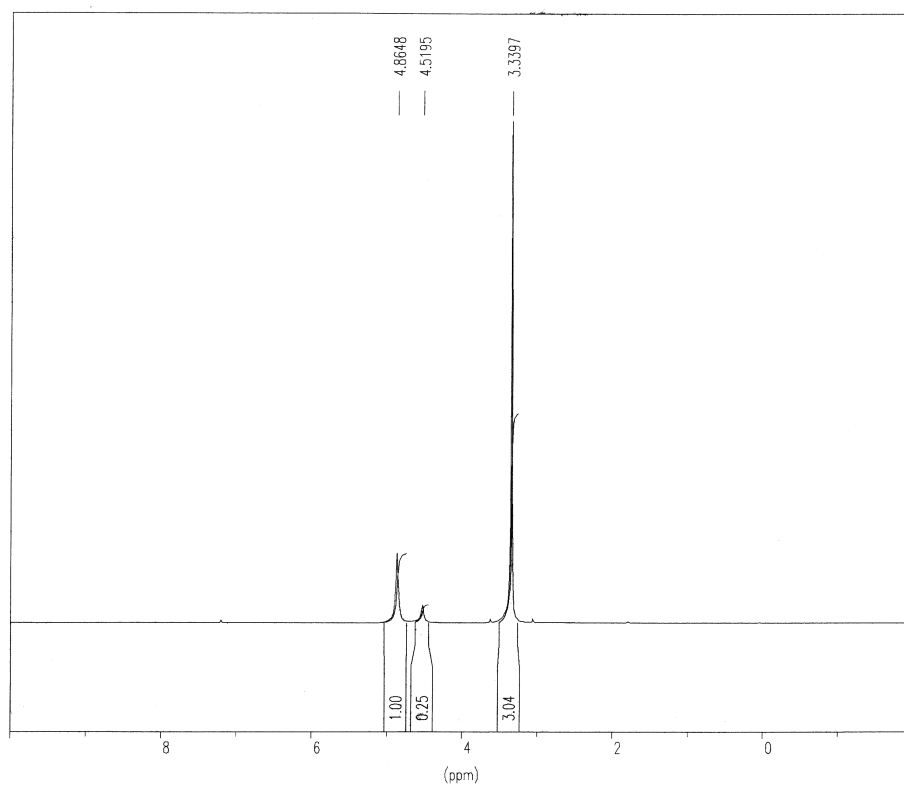


**Abb. 114:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan mit Wasser, Halbhydrat und  $\text{HCl}$ , gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$





**Abb. 115:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan mit Wasser, Halbhydrat und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$



**Abb. 116:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Hydrolyse Trimethoxymethylsilan mit Wasser und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$

## 7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> *Gips-Datenbuch*, 1. Aufl., Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., Darmstadt **1995**, 35.
- <sup>2</sup> *Gips-Datenbuch*, 1. Aufl., Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., Darmstadt **1995**, 37.
- <sup>3</sup> E. Nägele; *Hydrophobierung von Baustoffen - Theorie und Praxis* -, Bautenschutz und Bautenschutzmittel, **1985**, 4, 163-173.
- <sup>4</sup> M. Rieder; *Silicon-Massehydrophobierung von Gasbeton und Gips*, Baugewerbe, **1985**, 20, 47-49.
- <sup>5</sup> *Hydrophobierung und Umwelt*, 1. Aufl., Industrieverband Bauchemie und Holzschutzmittel e.V., Frankfurt, **1996**, 7.
- <sup>6</sup> W. M. Keller; *Silicones in Gypsum Treatment*, Global Gypsum, **1999**, 24-27.
- <sup>7</sup> R. Snethlage; *Steinkonservierung*, Arbeitsheft 22, Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, **1983**, 115.
- <sup>8</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 471.
- <sup>9</sup> W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussmann, *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Non-Silicates, Longmans, Green and Co Ltd., 2.Auflage, **1963**, 202.
- <sup>10</sup> *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; VCH-Verlag, Weinheim, **1985**, 556.
- <sup>11</sup> W. Abriel, R. Nesper; *Bestimmung der Kristallstruktur von  $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$  mit Röntgenbeugungsmethoden und mit Potentialprofil-Rechnungen*, Z. Kristallogr., 205, **1993**, 99-113.
- <sup>12</sup> *Das Bergbauhandbuch*, Wirtschaftsvereinigung Bergbau e.V., Bonn, Verlag Glückauf GmbH, Essen, **1994**, 284.
- <sup>13</sup> *Gips-Datenbuch*, 1. Aufl., Bundesverband der Gips- und Gipsbauplattenindustrie e.V., Darmstadt **1995**, 11.
- <sup>14</sup> W. Pohl; *Lagerstättenlehre, Eine Einführung in die Wissenschaft von mineralischen Bodenschätzen*, 4. Aufl, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 264-266.
- <sup>15</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 918.
- <sup>16</sup> W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussmann, *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Non-Silicates, Longmans, Green and Co Ltd., 2.Auflage, **1963**, 213.
- <sup>17</sup> Informations-Unterlagen der Firma Gebrüder Knauf, Westdeutsche Gipswerke, Iphofen, **1998**.
- <sup>18</sup> B. F. Pedersen, D. Semmingsen; Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , Acta Cryst, B 38, **1982**, 1074-1077.
- <sup>19</sup> W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussmann, *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Non-Silicates, Longmans, Green and Co Ltd., 2.Auflage, **1963**, 204.

- <sup>20</sup> W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussmann, *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Non-Silicates, Longmans, Green and Co Ltd., 2.Auflage, **1963**, 220.
- <sup>21</sup> D. Bosbach, W. Ramensee; In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, **1994**, 843-849.
- <sup>22</sup> C. Bezou, A. Nonat, J.-C. Mutin; *Investigation of Crystal Structure of  $g$ -CaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O and CaSO<sub>4</sub> · 0,6 H<sub>2</sub>O by Powder Diffraction Methods*, *Journal of Solid State Chemistry*, **117**, **1995**, 165-176.
- <sup>23</sup> M. Oetzel, T. Koslowski, G. Heger; Poster: *Das vollständige Phasendiagramm des Systems CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O bezüglich Wasserdampfpartialdruck  $p_{H_2O}$  und Temperatur T*.
- <sup>24</sup> W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussmann, *Rock-Forming Minerals*, Vol. 5, Non-Silicates, Longmans, Green and Co Ltd., 2.Auflage, **1963**, 209.
- <sup>25</sup> H.-B. Fischer, O. Henning; Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Versteifung und der elektrischen Leitfähigkeit von Gipsmischungen mit Zusätzen, *Zement-Kalk-Gips*, **8**, **1994**, 452-455.
- <sup>26</sup> 0022536 Wacker H-Siloxan, EG – Sicherheitsdatenblatt (91/155/EG) der Firma Wacker-Chemie GmbH Burghausen, 2. Version, **1996**.
- <sup>27</sup> E. R. Pohl, F. D. Osterholtz, Kinetics and Mechanism of aqueous Hydrolysis and condensation of Alkyltrialkoxysilanes, *Polymer Preprints*, **24**, **1983**, 200-201.
- <sup>28</sup> 0036586 Wacker H-Siloxan, EG – Sicherheitsdatenblatt (91/155/EG) der Firma Wacker-Chemie GmbH Burghausen, 2. Version, **1994**.
- <sup>29</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 740.
- <sup>30</sup> S. Pawlenko; *Organosilicon Chemistry*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1986**, 30.
- <sup>31</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 152.
- <sup>32</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 743
- <sup>33</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 787
- <sup>34</sup> A. Tomanek; *Silicone & Technik*, Carl Hanser Verlag, München, **1990**, 27.
- <sup>35</sup> A. Tomanek; *Silicone & Technik*, Carl Hanser Verlag, München, **1990**, 30.
- <sup>36</sup> A. Tomanek; *Silicone & Technik*, Carl Hanser Verlag, München, **1990**, 32.
- <sup>37</sup> A. Tomanek; *Silicone & Technik*, Carl Hanser Verlag, München, **1990**, 116.
- <sup>38</sup> *Das Herkunftswörterbuch, Etymologie der deutschen Sprache*, 2. Auflage, 7, Dudenverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 844.

- 
- <sup>39</sup> H.-D. Dörfler; Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlag, **1994**, 36.
- <sup>40</sup> H.-D. Dörfler; Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlag, **1994**, 39.
- <sup>41</sup> H. Beyer, W. Walter; *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **1988**, 249.
- <sup>42</sup> D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, Second Edition, VCH-Verlag, **1992**, 278.
- <sup>43</sup> R. Snethlage; *Steinkonservierung*, Arbeitsheft 22, Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, **1983**, 33.
- <sup>44</sup> H. Weber; Manuskript zur Vorlesung *Instandsetzung von feuchte- und salzgeschädigtem Mauerwerk* an der Fakultät für Architektur der TU München, **1996**.
- <sup>45</sup> R. Snethlage; *Steinkonservierung*, Arbeitsheft 22, Bayerischen Landesamtes für Denkmalpflege, **1983**, 33.
- <sup>46</sup> P. W. Atkins; *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**, 162.
- <sup>47</sup> Amathieu und Boistell, *Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives including  $\{01\}$  Faces*, Journal of Crystallographic Growth, 79, 196-177, **1986**.
- <sup>48</sup> Hans-Dieter Dörfler; Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH-Verlag, **1994**, 2.
- <sup>49</sup> A. N. Knauf, W. Krönert, P. Haubert, Die Rasterelektronenmikroskopie, eine ergänzende Methode zur Untersuchung von Gipsen; Zement-Kalk-Gips, 11, **1972**.
- <sup>50</sup> A. F. Hollemann, N. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1985**, 762.
- <sup>51</sup> M. G. Voronkov, V. P. Mileshevich, Yu. A. Yuzhelevskii; *The Siloxan Bond, Physical Properties and Chemical Transformation*, Consultants Bureau New York and London, **1978**, 49.