

# **Untersuchung der Wassertransportmechanismen in hydrophobierten mineralischen Baustoffen**

Von der Fakultät für Architektur und Landschaft  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades einer

**Doktorin der Naturwissenschaften**

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

**M. Ed. Kathrin Otten**

2022

Referent: Prof. Dr. Klaus Littmann

Korreferentin: Prof. Dr. Jeanette Orlowsky

Tag der Promotion: 18.07.2022

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Berufswissenschaften im Bauwesen der Leibniz Universität Hannover.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Klaus Littmann für die Möglichkeit des Verfassens der vorliegenden Arbeit, für die stete Bereitschaft zu fachlichen Gesprächen sowie die vertrauensvolle Zusammenarbeit.

Frau Professor Dr. Jeanette Orlowsky danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates.

Zudem bedanke ich mich herzlich bei meinen heutigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des IBW für die vielen fachlichen und persönlichen Gespräche, die mich motiviert und unterstützt haben.

Mein innigster Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich auf dem langen Weg der Anfertigung dieser Arbeit begleitet haben. Allen voran möchte ich mich bei meinem Mann für seine Geduld und vor allem für die Zeit bedanken, die er mir mit einer unerwarteten Selbstverständlichkeit zur Verfügung gestellt hat, indem er mir nach besten Kräften viele Dinge abgenommen hat.

Hannover im April 2022

Kathrin Otten

## Kurzfassung

Die häufigste Ursache von Schäden an mineralischen Baustoffen resultiert aus der Wechselwirkung zwischen Baustoff und Feuchtigkeit. Mineralische Baustoffe verfügen über die Fähigkeit, bedingt durch ihr kapillarporöses System, Wasser aufzunehmen, zu speichern und zu transportieren. Um den Eintritt von flüssigem Wasser und die daraus resultierenden Schäden zu vermeiden, werden Fassaden und Bauteile seit einigen Jahrzehnten mit hydrophobierenden Imprägnierungen auf Basis siliciumorganischer Verbindungen behandelt. In der Vergangenheit haben sich zahlreiche Studien in der Fachliteratur mit dem Einfluss einer siliciumorganischen Hydrophobierung auf die Wassertransportmechanismen der kapillaren Wasseraufnahme und der Wasserdampfdiffusion beschäftigt. Aus dem in dieser Arbeit vorgenommenen Vergleich der Ergebnisse aus diesen Studien wurde deutlich, dass diese keine einheitliche und eindeutige Aussage über den Einfluss einer hydrophobierenden Imprägnierung auf die relevanten Wassertransportmechanismen zulassen. Die Studien zeigen differierende Ergebnisse, da diese zum einen baustoffspezifisch angelegt sind und zum anderen nur einzelne Mechanismen oder Phänomene des Wassertransportes betrachten. Daneben fehlt eine differenziertere Untersuchung der Wassertransportmechanismen in dem Bereich der niedriger werdenden Wirkstoffgehalte in Abhängigkeit der Saugtiefe gemäß des Saugprofils einer hydrophobierenden Imprägnierung.

Daher war das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein tieferes Verständnis des Einflusses einer Hydrophobierung auf die Wassertransportmechanismen in mineralischen Baustoffen unter besonderer Berücksichtigung deren Porenstruktur zu erhalten. Dabei galt es zu klären, in welchen Porenbereichen auf welche Art und Weise eine Hydrophobierung den kapillaren Wassertransport sowie den Wasserdampftransport beeinflusst. Parallel dazu sollte der Wirkstoffgehalt einer hydrophobierenden Imprägnierung als Maß für den tiefenabhängigen Gehalt ebendieser und dessen Auswirkungen auf die Wassertransportmechanismen genauer betrachtet werden. Jeder Wirkstoffgehalt entsprach dabei einer Zone im Saugprofil, sodass der Wassertransport getrennt nach jeweiliger Zone untersucht werden konnte. Hierzu wurden systematische Untersuchungen ebendieser relevanten Wassertransportmechanismen zum einen an den realen Baustoffen Mörtel

und Ziegel und zum anderen an einem porösen Modellsubstrat aus Glaskugeln durchgeführt. Mit dem Modellsubstrat wurde eine baustoffunabhängige Porenstruktur abgebildet. Im Rahmen des in dieser Arbeit entwickelten Testverfahrens wurden Wirkstoffgehalte der verwendeten Hydrophobierung ermittelt, eine Charakterisierung der Poren der Baustoffe und des Modellsubstrates vorgenommen sowie Versuche zur Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme und Wasserdampfdiffusion durchgeführt.

Sowohl bei den Baustoffen als auch beim Modellsubstrat zeigte sich, dass silanbasierte Hydrophobierungen in Abhängigkeit des Wirkstoffgehaltes Veränderungen in der Benetzbarkeit und Größe der Poren hervorriefen. Dabei wirken sich diese Veränderungen unterschiedlich auf die untersuchten Wassertransportmechanismen aus. Zum einen zeigte sich, dass die Porengröße der entscheidende Faktor ist, inwieweit eine silanbasierte Hydrophobierung den Wassertransportmechanismus der Wasserdampfdiffusion beeinflusst. Zum anderen bestimmte der Wirkstoffgehalt einer silanbasierten Hydrophobierung und die damit verbundene quantitative Ausprägung der Belegung der Porenwände maßgeblich die kapillare Wasseraufnahme und Oberflächendiffusion. Letztere wurde im Rahmen der Diffusionsversuche als zusätzlich stattfindender Wassertransportmechanismus identifiziert und erstmalig in dieser Arbeit in Verbindung mit hydrophobierten Baustoffen diskutiert.

Zusammenfassend wurden die zentralen Ergebnisse dieser Arbeit als phänomenologisches Modell tabellarisch zusammengeführt. In diesem wird der Einfluss einer silanbasierten Hydrophobierung auf die in den Poren stattfindenden Wassertransportmechanismen systematisch und differenziert nach Porengröße und Ausprägung der Belegung der Porenwände durch das Polysiloxan dargestellt. Die phänomenologischen Einzelbetrachtungen der Wassertransportmechanismen des Modells lassen sich entsprechend baupraktischer Szenarien zusammenfügen und können als Basis für weitere Untersuchungen zum Wassertransport in hydrophobierten Baustoffen dienen.

Schlagworte: silanbasierte Hydrophobierung, Wassertransportmechanismus, Baustoff

## Abstract

Damage to mineral building materials most commonly result from the interaction between mineral building materials and moisture. Based on their capillary system, mineral building materials are capable of absorbing, storing and transporting water. An established procedure to prevent water uptake and its resulting damage has been the treatment of façades and building components with silane-based hydrophobic impregnation for several decades.

Technical literature provides previous studies discussing the influence of silane-based water repellent agents on water transport mechanism such as capillary water uptake and vapour diffusion. The comparison of the results made in these studies show that no consistent and clear statement about the influence of a hydrophobic impregnation on the relevant water transport mechanisms can be made. The studies show significantly different results as they are laid out for a specific building material or they only put single water transport mechanisms or phenomena into consideration. Furthermore, a differentiated study of water transport mechanisms in the area of decreased active substance contents depending on the suction depth of the hydrophobic impregnation according to a suction profile is currently missing.

As a result, this study aimed at gaining a more profound understanding of the way water repellent agents influence water transport mechanism in mineral building materials with regard to their pore structure. The centre of research was to determine in which pore areas and how a water repellent influences the capillary water transport as well as the water vapour transport. Simultaneously, the active substance content of a hydrophobic impregnation as a measure of its depth-dependent content was to be examined. As every active substance content corresponded to one section in the suction profile, the water transport could be determined for each section.

Therefore, systematic studies of these relevant water transport mechanisms were conducted on the building materials mortar and brick on the one hand and on a porous model substrate made of glass beads on the other. The glass beads were used as a reproduction of a pore structure irrespective of any building material. A

testing method was developed in order to determine active substance contents of the applied water repellent agents, to characterise the pores of the building materials and the model substrates, and to carry out experiments to determine the capillary water uptake as well as the water vapour transport.

The experiments with both the building materials and the model substrates disclosed that, depending on their active substance content, silane-based water repellents led to alterations of the pores' wettability and size. These alterations had different effects on the examined water transport mechanisms.

Results showed that the pore size was the decisive factor to what extent silane-based water repellents had an influence on the water vapour diffusion. Additionally, the active substance contents of silane-based water repellents, which defined the quantity of the adsorption of pore walls, significantly determined the capillary water uptake and surface diffusion. The latter occurred in the context of the diffusion experiments and was identified as an additional water transport mechanism in hydrophobic building materials. This was discussed for the first time.

In summary, the study's main results were transferred into a phenomenological model. Categorized into pore size and quantity of adsorption on the pore walls by means of the polysiloxane, the model systematically depicts the influence of silane-based water repellents on the water transport mechanism in the pores. The phenomenological single components of the model's water transport mechanisms can be combined according to building practice scenarios and can also be used as a basis for further studies regarding the water transport in hydrophobic building materials.

Keywords: silan-based water repellents, water transport mechanism, building material

# Notation

Formelzeichen	Größe	Einheit
$a_{Hp}$	Höhenverhältnis	[-]
$a_{pt}$	Durchmesser Verhältnis Kugel zu Zylinder	[-]
$A$	wasseraufnehmende Fläche des Prüfkörpers	[m <sup>2</sup> ]
$A_K$	benetzbare Oberfläche aller Kugeln	[m <sup>2</sup> ]
$A_{TP}$	maximale Porenfläche Tetraederpore	[m <sup>2</sup> ]
$A_w$	Wasseraufnahmekoeffizient	[kg/m <sup>2</sup> ·s <sup>0.5</sup> ]
$\alpha$	Winkel zwischen resultierender Zugkraft und vertikaler Komponente Zugkraft	[°]
$\beta$	Positionswinkel der Wasseroberfläche	[°]
$c$	Konzentration der diffundierenden Teilchen	[kg/m <sup>3</sup> ]
$d$	Porendurchmesser	[m]
$d_p$	Durchmesser Kugel	[m]
$d_h$	hydraulischer Durchmesser	[m]
$d_k$	Durchmesser Kugel	[m]
$d_{PK}$	Mittlere Probekörperdicke	[m]
$d_t$	Durchmesser Zylinder	[m]
$D$	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$D_w$	Kapillartransportkoeffizient	[m <sup>2</sup> ·s]
$\delta$	Konstriktivität	[-]
$\delta_a$	Wasserdampfleitkoeffizient in Luft	[kg/8m · s · Pa]
$\eta$	dynamische Viskosität	[kg/m · s]
$F$	Formationsfaktor	[-]
$F_\sigma$	Zugkraft	[N/mm <sup>2</sup> ]
$g$	Massenstromdichte	[kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$g_E$	Effusionsstromdichte	[kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$g_w$	Wasserdampfdiffusionsstromdichte	[kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$G$	Wasserdampfdiffusionsstrom durch den Prüfkörper	[kg/d]
$\gamma$	Wassergehalt	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ] [kg/m <sup>3</sup> ]
$\gamma_{kap}$	kapillarer Wassergehalt	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$HR_{exp}$	experimentell bestimmter Hydrolyserückstand	[g]
$HR_{rel}$	relativer Hydrolyserückstand	[M.-%]
$HR_{theor}$	theoretischer Hydrolyserückstand Probe	[g]

$HR_{theor_{100 M.-\% WSG}}$	theoretischer Hydrolyserückstand Probe 100 M.-% Wirkstoffgehalt	[g]
$H_s$	Höhe Zylinder	[m]
$Kn$	Kndusen-Zahl	[-]
$l$	kürzester Abstand zwischen den Porenöffnungen	[m]
$l_p$	Strecke gewundene Pore	[m]
$\bar{\lambda}$	freie Weglänge	[m]
$mE$	Porositätsexponent	[-]
$\dot{m}$	Flüssigkeitstransportstromdichte	[kg/m <sup>2</sup> ·s]
$m_d$	Masse des darrtrockenen Prüfkörpers	[g]
$m_s$	Masse des mit Wasser gesättigten Prüfkörpers	[kg]
$m_t$	Masse des Prüfkörpers nach der Zeit	[kg]
$\Delta m$	Masseverlust des Wassers	[g]
$\Delta m_t$	flächenbezogene aufgenommene Wassermenge	[kg/m <sup>2</sup> ]
$\Delta m_0$	Schnittpunkt auf vertikaler Achse auf den Zeitpunkt null extrapoliert	[kg/m <sup>2</sup> ]
$M$	Molmasse	[kg/mol] [g/mol]
$\mu$	Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl	[-]
$n$	Stoffmenge	[mol]
$nE$	Sättigungsexponent	[-]
$p$	Druck	[N/m <sup>2</sup> ]
$\Delta p_D$	Dampfdruckdifferenz über den Probekörper	[Pa]
$p_D$	Wasserdampfpartialdruck	[Pa]
$\Delta p_D$	Dampfdruckdifferenz über den Probekörper	[Pa]
$p_0$	Partialdruck Luft Normalbedingung	[Pa]
$P_K$	Kapillardruck	[Pa]
$P_V$	Strömungsdruck	[Pa]
$\phi$	Porosität	[-]
$\phi_{apt}$	Mittlere Porosität in Abhängigkeit des Durchmesser- verhältnisses	[-]
$\phi_{eff}$	effektive Porosität	[Vol-%]
$\phi_{KS}$	Schüttungsporosität	[-]
$\phi_{oP}$	offene Porosität	[-]
$\phi_{gP}$	geschlossene Porosität	[-]
$r_p$	Porenradius	[m]
$r$	Kapillarradius	[m]

$r_k$	Radius Kugel	[m]
$r_{TPZ}$	Radius Tetraederpore bezogen auf Zylinderpore	[m]
$R$	lektrischer Widerstand	[10 log $\Omega$ ]
$R_D$	Gaskonstante Wasserdampf	[N · m/(kg · K)]
$\rho_0$	Rohdichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{KS}$	Schüttdichte	[-]
$\rho_R$	Reindichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_W$	Dichte des Wassers	[g/cm <sup>3</sup> ] [kg/m <sup>3</sup> ]
$\varrho$	spezifischer Widerstand einer teilgesättigten Probe	[ $\Omega$ m]
$\varrho_F$	spezifischer Widerstand der Porenlösung	[ $\Omega$ m]
$s_{VK}$	spezifische Oberfläche Kugel volumenbezogen $s_{VK} = \frac{6}{d}$	[1/m]
$S_w$	Sättigungsgrad	[-]
$\sigma_l$	Oberflächenspannung Flüssigkeit	[N/m]
$\sigma_s$	freie Oberflächenenergie Feststoff	[mN/m]
$\sigma_{sl}$	Grenzflächenenergie fest/flüssig	[mN/m]
$t$	Zeit	[s] [h]
$T$	thermodynamische Temperatur	[K]
$\vartheta$	Temperatur	[°C]
$\theta$	Kontaktwinkel	[°]
$\tau$	Tortuosität	[-]
$V$	Gesamtvolumen einer Baustoffprobe	[m <sup>3</sup> ]
$V_0$	Volumen des darrtrockenen Prüfkörpers	[m <sup>3</sup> ]
$V_{Fluid}$	durchströmbares Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{kap}$	Volumen der kapillarwirksamen Poren	[m <sup>3</sup> ]
$V_K$	Volumen aller Kugeln	[m <sup>3</sup> ]
$V_{KS}$	Schüttungsvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_\phi$	Gesamtporenvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{op}$	Volumen der offenen Poren	[cm <sup>3</sup> ]
$V_W$	Volumen des aufgenommenen Wassers	[cm <sup>3</sup> ]
$W_a$	Wasseraufnahme bei atmosphärischem Druck	[M.-%]
$W_{VD}$	Wasseraufnahme nach Vakuum-Druck-Tränkung	[M.-%]
$x(t)$	Eindringtiefe	[m]
$x$	Diffusionsweg	[m]

# 1 Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Kurzfassung.....	ii
Abstract.....	iv
Notation .....	vi
2 Einleitung .....	1
2.1 Hintergrund .....	1
2.2 Stand der Forschung.....	3
2.3 Zielsetzung und Vorgehensweise .....	7
3 Grundlagen .....	12
3.1 Porenraum .....	12
3.1.1 Porenstruktur.....	12
3.1.2 Porenmodelle .....	18
3.2 Wassertransportvorgänge in porösen Materialien.....	21
3.2.1 Allgemeines.....	21
3.2.2 Dampfdiffusion .....	22
3.2.3 Oberflächendiffusion .....	26
3.2.4 Kapillarleitung.....	26
3.3 Hydrophobierungen.....	31
3.3.1 Funktionsprinzip .....	31
3.3.2 Trialkoxysilane .....	34
3.3.3 Anbindung der Polyalkylsiloxane an die Porenwände .....	37
4 Material und Methoden.....	40
4.1 Realversuch Mörtel und Ziegel.....	40
4.1.1 Prüfkörperherstellung .....	40
4.1.2 Hydrophobierung.....	42
4.1.3 Bestimmung des Wirkstoffgehaltes .....	51
4.1.4 Charakterisierung der Poren .....	56

4.1.5	Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme .....	63
4.1.6	Bestimmung der Wasserdampfdiffusion .....	64
4.1.7	Ergänzende Versuche mit weiteren Hydrophobierungsmitteln .....	67
4.2	Modellversuch Glaskugelschüttungen .....	70
4.2.1	Vorbemerkung .....	70
4.2.2	Vorüberlegungen zur Geometrie des Porenraums .....	70
4.2.3	Tastversuche zur Hydrophobierung von Glasoberflächen .....	77
4.2.4	Prüfkörperherstellung .....	84
4.2.5	Charakterisierung der Kugelschüttung .....	88
4.2.6	Überprüfung des Wirkstoffgehaltes .....	89
4.2.7	Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme .....	90
4.2.8	Bestimmung der Wasserdampfdiffusion .....	92
5	Ergebnisse und Diskussion .....	94
5.1	Realversuch Mörtel und Ziegel .....	94
5.1.1	Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung .....	94
5.1.2	Charakterisierung der Poren .....	105
5.1.3	Kapillare Wasseraufnahme .....	121
5.1.4	Wasserdampfdiffusion .....	128
5.1.5	Ergebnisse aus Ergänzungsversuchen mit weiteren Hydrophobierungsmitteln .....	133
5.2	Modellversuch Glaskugelschüttungen .....	141
5.2.1	Charakterisierung der Kugelschüttung .....	141
5.2.2	Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung .....	144
5.2.3	Kapillare Wasseraufnahme .....	148
5.2.4	Wasserdampfdiffusion .....	161
6	Folgerung .....	166
7	Ausblick .....	175
8	Literaturverzeichnis .....	177
9	Verzeichnis der zitierten Normen .....	200
10	Abbildungsverzeichnis .....	203

11	Tabellenverzeichnis.....	213
	Anhang .....	216

## 2 Einleitung

### 2.1 Hintergrund

Hauptursache von Schäden an Fassaden aus mineralischen Baustoffen bildet die Wechselwirkung zwischen Baustoff und Feuchtigkeit. Mineralische Baustoffe verfügen über die Fähigkeit, bedingt durch ihr kapillarporöses System, Wasser aufzunehmen, zu speichern und zu transportieren. Der Feuchtehaushalt poröser mineralischer Baustoffe wird durch die Feuchtespeichereigenschaften sowie die im Baustoff in flüssiger und gasförmiger Phase ablaufenden Feuchtetransportvorgänge bestimmt, welche im Porenraum der mineralischen Baustoffe stattfinden.

Unabhängig vom Wassertransportmechanismus übt eingedrungenes Wasser in mineralischen Baustoffen meist eine negative Wirkung auf das Baustoffgefüge aus. Das eingedrungene Wasser fungiert zum einen als Transportmittel für Salze, welche nach Verdunsten des Wassers in kristalliner Form entweder als unansehnliche Salzausblühung an die Oberfläche treten oder im Werkstoff durch Volumenexpansion zu Abplatzungen führen können [194]. Der Übergang des Wassers in den festen Aggregatzustand durch Unterschreitung des Gefrierpunktes ruft ebenfalls eine Volumenexpansion mit resultierenden Abplatzungen hervor [101][77]. Zum anderen kommt es durch Wasser in Außenwänden zu einer Verschlechterung der Wärmedämmung und führt zu biologischem Bewuchs [1][118]. Des Weiteren wird durch die Anwesenheit von Wasser in Verbindung mit dem in der Luft befindlichen Kohlenstoffdioxid die Carbonatisierung von zementgebundenen Baustoffen ermöglicht. Diese irreversible Reaktion senkt die Alkalität von Beton herab und ermöglicht bei Stahlbetonwerken die Korrosion der Bewehrung [159].

Um den Eintritt von flüssigem Wasser und die daraus resultierenden Schäden zu vermeiden, hat sich seit einigen Jahrzehnten die Maßnahme des Hydrophobierens von mineralischen Baustoffen etabliert. Als Hydrophobierung wird nach DIN EN 1504-2:2004 [D4] eine Behandlung des mineralischen Baustoffes zur

Herstellung einer wasserabweisenden Oberfläche definiert. Hierzu werden seit den 90er Jahren vor allem siliciumorganische Hydrophobierungsmittel verwendet [45][55][56]. Eine Übersicht derzeitiger am Markt befindlicher Produkte kategorisiert nach Wirkstoffen ist in Soulios *et al.* [180] gegeben. In der Baupraxis kommen Hydrophobierungen in zwei Arten zur Anwendung. Zum einen existieren Produkte auf dem Markt, welche direkt als Massenhdrophobierungsmittel beim Mischvorgang von künstlich hergestellten mineralischen Baustoffen wie Mörtel und Beton zugegeben werden. Zum anderen werden diese als hydrophobierende Imprägnierung auf bestehende mineralische Baustoffoberflächen appliziert.

Das Wirkprinzip einer siliciumorganischen Hydrophobierung besteht darin, die Oberflächenenergie des mineralischen Baustoffes herabzusetzen, womit eine Aufnahme von flüssigem Wasser verhindert wird. In der Baupraxis sind unterschiedliche Zeitspannen bezüglich der Dauerhaftigkeit und Wirksamkeit von auf der Bauteiloberfläche applizierten Hydrophobierungen bekannt [124] und sind bis heute Gegenstand der Forschung [3][4][14][27][28][137][181]. Neben dem korrekten Applikationsverfahren [38][125], der Auswahl geeigneter Hydrophobierungsmittel bezogen auf das Bindungsverhalten an mineralische Grenzflächen [68][135] und der Eindringtiefe [35][40], ist vor allem das Wissen über die Wechselwirkungen des hydrophobierten Baustoffes mit Wasser im Kontext der Porenstruktur und deren Auswirkungen auf den Wassertransport für die Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit einer Hydrophobierung entscheidend. An dieser Stelle setzt die vorliegende Arbeit thematisch an.

## 2.2 Stand der Forschung

Die Untersuchungen dieser Arbeit beziehen sich maßgeblich auf Wassertransportvorgänge, jedoch lassen sich Aussagen zur hydrophobierten Porenstruktur aus Wasserspeicherungsphänomenen ableiten. Daher wird im Folgenden zunächst eine Übersicht zu Studien der Wasserspeicherung von hydrophobierten mineralischen Baustoffen gegeben, auf welche Studien zu den relevanten Wassertransportmechanismen der Diffusionsvorgänge sowie der kapillaren Wasseraufnahme folgen.

Mineralische Baustoffe sind trotz Hydrophobierung zur Adsorption von Wasser fähig, wie vorangegangene Studien gezeigt haben. Johannson *et al.* [89] ermittelten Sorptionsisothermen für hydrophobierten Beton, welche im Vergleich zu unbehandeltem Beton eine wesentlich flachere Ad- und Desorptionskurve aufwiesen. Eine signifikante Abweichung der Sorptionsisothermen des hydrophobierten Betons im Vergleich zum unbehandelten Beton wurde bei höheren Luftfeuchten festgestellt, bei niedrigeren Luftfeuchten waren beide Sorptionsisothermen kongruent. Dies führten die Autoren darauf zurück, dass das Hydrophobierungsmittel nicht in Poren kleiner als dessen Molekülgröße vordringen kann und somit die kleineren Wassermoleküle in diesen Poren adsorbiert werden können. Die Moleküle des Hydrophobierungsmittels könnten nicht in mit Wasser gefüllte Poren eindringen, sodass sich der Feuchtegehalt zum Zeitpunkt der Hydrophobierungsmaßnahme auf die Ausprägung der Abweichung der Sorptionsisothermen im Vergleich zu der des unbehandelten Betons auswirkte. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Carmeliet *et al.* [35] für Ziegel. Bei der Adsorption wurden niedrigere Feuchtegehalte des hydrophobierten Ziegels im Vergleich zum unbehandelten Ziegel bei gleicher relativer Luftfeuchte festgestellt, bei höheren relativen Luftfeuchten jedoch wurde ebenfalls ein rapider Anstieg des Feuchtegehalts verzeichnet. Die Autoren gingen davon aus, dass es trotz Hydrophobierung noch unhydrophobierte Stellen des Porensystems gebe, in welchen sich in Folge von Kapillarkondensation flüssiges Wasser ansammle. Dieses trete in Form von Mikrotropfen bis hin zu Wasserinseln in Erscheinung, welche als eingegrenzte Wasserfilme an den unhydrophobierten Porenwänden, umgeben von mehrheitlich

hydrophobierten Porenbereichen, an denen sich kein Wasserfilm ausbilde, verstanden werden.

Die kapillare Wasseraufnahme wird durch eine Hydrophobierung maßgeblich unterbunden, wie zahlreiche Studien mittels kapillarer Saugversuche gezeigt haben [1][35][45][65][90][110][121][123][125][181][212][213]. In Tabelle 1 sind Werte zur relativen kapillaren Wasseraufnahme von unterschiedlichen Baustoffen und Hydrophobierungsmitteln exemplarisch dargestellt.

**Tabelle 1: Relative Wasseraufnahme von hydrophobierten Baustoffen im Vergleich zu unbehandelten Baustoffen, ermittelt in kapillaren Saugversuchen**

Baustoff	Hydrophobierungsmittel	Relative Wasseraufnahme zur unbehandelten Referenz in Prozent	Autor
Hochofenzement w/z-Wert 0,52	silan/siloxanbasiert	14-47	Medeiros und Helene [123]
Hochofenzementbeton w/z-Wert 0,5	silanbasiert	10-36	de Vries und Polder [45]
Kalksandstein	Octylmethoxysilan	3	Carmeliet [35]
Kalkstein	silan/siloxanbasiert	67	Borsoi [24]
Portlandzementbeton w/z-Wert 0,5	silanbasiert	8-30	de Vries und Polder [45]
Portlandzementmörtel w/z-Wert 0,77	Alkylalkoxysilan als Massenhydrophobierung	54-78	Zhang [212]
Zementmörtel	silan/siloxanbasiert	5	Borsoi [24]
Ziegel	Octylmethoxysilan	0,5	Carmeliet [35]
Ziegel	siloxanbasiert	0,1	Matziaris [121]

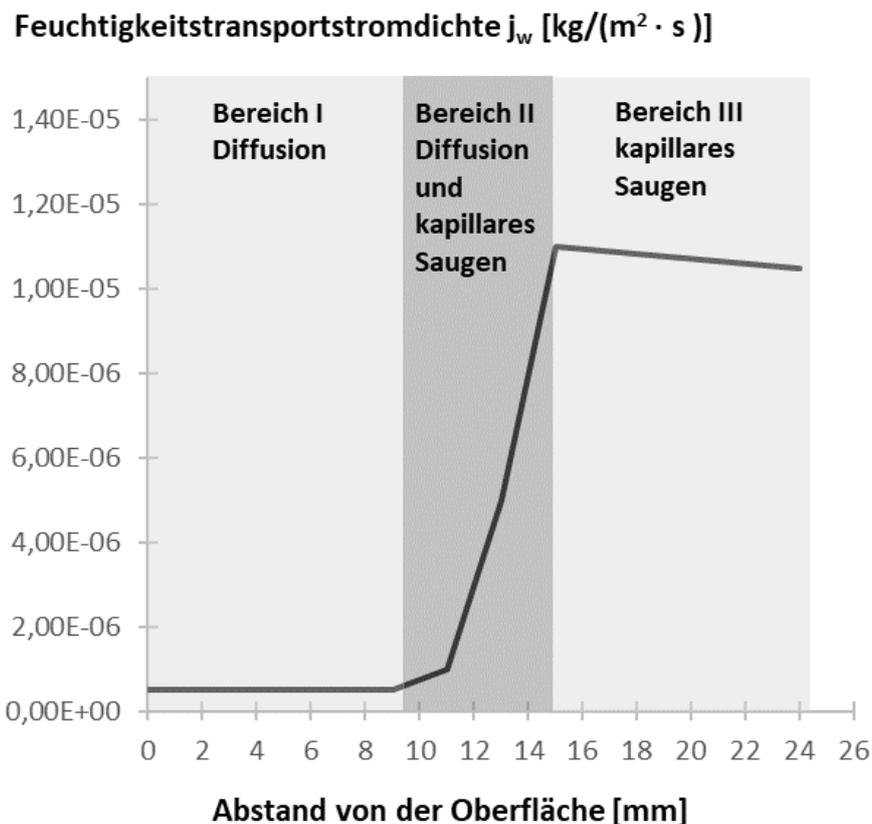
Die Werte der relativen Wasseraufnahme im Bezug zur unbehandelten Referenz zeigen große Unterschiede in Abhängigkeit vom Baustoff. Häufig wird dies auf die baustoffspezifischen Porenstrukturen zurückgeführt, welche differierende Ergebnisse der Wirksamkeit einer Hydrophobierung hervorrufen [24][36][54][180].

Trotz der Hydrophobierung gelangt bei den kapillaren Saugversuchen Wasser in den Baustoff, der auf andere Transportvorgänge als die der kapillaren Wasseraufnahme hindeutet. Nach Gerdes [65] erfolge in der hydrophobierten Randzone der Wassertransport ausschließlich über Diffusion. Begründet wurde dies

durch erheblich verminderte Feuchtetransportstromdichten von hydrophobierten im Vergleich zu unbehandelten Betonen, welche in Trocknungsversuchen ermittelt wurden. Über diesen Einfluss einer Hydrophobierung auf das Diffusionsverhalten in mineralischen Baustoffen differieren jedoch die Aussagen in der einschlägigen Fachliteratur. Hansen *et al.* [76] und Soulios *et al.* [179][180] stellten in ihren Studien mittels Cup-Methode keinen signifikanten Unterschied der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen  $\mu$  zwischen hydrophobiertem und unbehandeltem Kalkmörtel und Ziegel fest. Dies erklärten Soulios *et al.* [179][180] durch nahezu gleiche Werte der offenen Porosität und der Sättigungsfeuchte nach Vakuum-Druck-Tränkung für unbehandelte und hydrophobierte Proben. Ebenso stellten Fukui *et al.* [59] sowie Zhao *et al.* [210] keinen Einfluss der Hydrophobierung auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von Ziegeln fest. Dem entgegen stehen Studien von Johansson *et al.* [88], in welchen deutlich verringerte Diffusionskoeffizienten für hydrophobierten im Vergleich zu unbehandelten Beton unterschiedlicher Wasser-Zement-Werte ermittelt wurden. Zudem zeigten die Wasserdampfdiffusionskoeffizienten der hydrophobierten Betone im Vergleich zu den unbehandelten Betonen keine Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit und verhielten sich nahezu konstant. Borsoi *et al.* [24] hingegen ermittelten für hydrophobierten Mörtel keine Verringerung der Wasserdampfdurchlässigkeit, gleichwohl aber eine signifikante Verringerung für hydrophobierten Kalkstein. Carmeliet *et al.* [35][36] führten ebenso Diffusionsversuche nach der Cup-Methode an hydrophobierten Ziegeln und Kalksandsteinen durch. Bei niedrigen relativen Luftfeuchten wurde sowohl für die unbehandelten als auch für die hydrophobierten Baustoffe ein konstanter Diffusionsstrom nachgewiesen, welcher jedoch bei steigender Luftfeuchte erheblich anstieg. Nichtsdestotrotz wurde eine wesentlich verlangsamte Diffusion für die hydrophobierten Baustoffe im Vergleich zu den unbehandelten Baustoffen festgestellt. Dies führten die Autoren auf drei mögliche Ursachen zurück: erstens auf die Verminderung des Porenquerschnitts durch die Belegung der Hydrophobierung auf den Porenwänden, zweitens auf weniger effektive Wasserdampftransportmechanismen bis hin zur Effusion sowie drittens auf die eingeschränkte Konnektivität des Porensystems durch Verschließen von kleineren Verbindungskanälen zwischen einzelnen Porenkammern. Zhang *et al.* [212] hingegen ermittelten kongruente Diffusionskoeffizienten für

unbehandelten und massenhydrophobierten Zementmörtel in Abhängigkeit vom Feuchtepotenzial, wobei sie einräumten, dass eine hydrophobe Imprägnierung wesentlich effektiver als eine Massenhdrophobierung sei. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Wittmann *et al.* [207] für massenhydrophobierte Mörtel unterschiedlicher Wasser-Zement-Werte.

Für Feuchtetransportvorgänge in der hydrophobierten Betonrandzone schlägt Gerdes ein idealisiertes Saugprofil vor (Abbildung 1).



**Abbildung 1: Wassertransport in einem idealisierten Saugprofil für einen hydrophobierten Beton nach Gerdes [65]**

Die Betonrandzone wird in drei Bereiche gegliedert, welche sich unterschiedlichen Feuchtetransportvorgängen zuordnen lassen. Im Bereich I der hydrophobierten Randzone erfolge der Wassertransport ausschließlich über Diffusion. In Bereich II sei der Beton nur partiell hydrophobiert, wodurch neben einer diffusiven Feuchteaufnahme eine kapillare Wasseraufnahme erfolge. Eine genaue Differenzierung der Wassertransportmechanismen unter Berücksichtigung des ab-

steigenden Gehalts der Hydrophobierung bei steigendem Abstand von der Oberfläche nimmt Gerdes nicht vor. In Bereich III liege keine Hydrophobierung mehr in den Poren vor, sodass eine ungehinderte Kapillarleitung stattfindet.

Aus der vorangegangenen diskursiven Gegenüberstellung wird deutlich, dass die herangezogenen Studien keine Einheitlichkeit und Eindeutigkeit bezüglich der Wassertransportmechanismen in hydrophobierten Baustoffen aufweisen. Zum einen werden nur einzelne Mechanismen oder Phänomene des Wassertransportes betrachtet, die aufgrund unterschiedlich verwendeter Messverfahren nur bedingte Vergleiche zulassen. Zum anderen sind die Studien baustoffspezifisch angelegt, bei denen kontroverse Ergebnisse für einzelne Baustoffe zu verzeichnen sind. Es wird zwar häufig im Kontext der Baustoffspezifika auf deren Porenstruktur verwiesen, eine systematische Untersuchung derer auf die Bedeutung des Wassertransportes in hydrophobierten mineralischen Baustoffen bleibt jedoch aus. Daneben fehlt eine differenziertere Untersuchung der Wassertransportmechanismen in dem Bereich der niedriger werdenden Wirkstoffgehalte in Abhängigkeit der Saugtiefe gemäß des Saugprofils einer hydrophobierenden Imprägnierung. Diesem Forschungsdesiderat widmet sich die vorliegende Arbeit.

### **2.3 Zielsetzung und Vorgehensweise**

Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein tieferes Verständnis des Einflusses einer Hydrophobierung auf die Wassertransportmechanismen in mineralischen Baustoffen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Porenstruktur zu erhalten. Für eine annähernde ganzheitliche Betrachtung der Wassertransportmechanismen stehen die des kapillaren, flüssigen Wassertransportes sowie des Wasserdampftransportes im Fokus. Dabei gilt es zu klären, auf welche Weise sich in welchen Porenbereichen der Einfluss der Hydrophobierung auf die relevanten Wassertransportmechanismen niederschlägt. Parallel dazu sollte der Wirkstoffgehalt einer hydrophobierenden Imprägnierung als Maß für den tiefenabhängigen Gehalt ebendieser und dessen Auswirkungen auf die Wassertransportmechanismen genauer betrachtet werden. Jeder Wirkstoffgehalt entsprach dabei einer Zone im Saugprofil, sodass der Wassertransport getrennt nach jeweiliger Zone untersucht werden konnte.

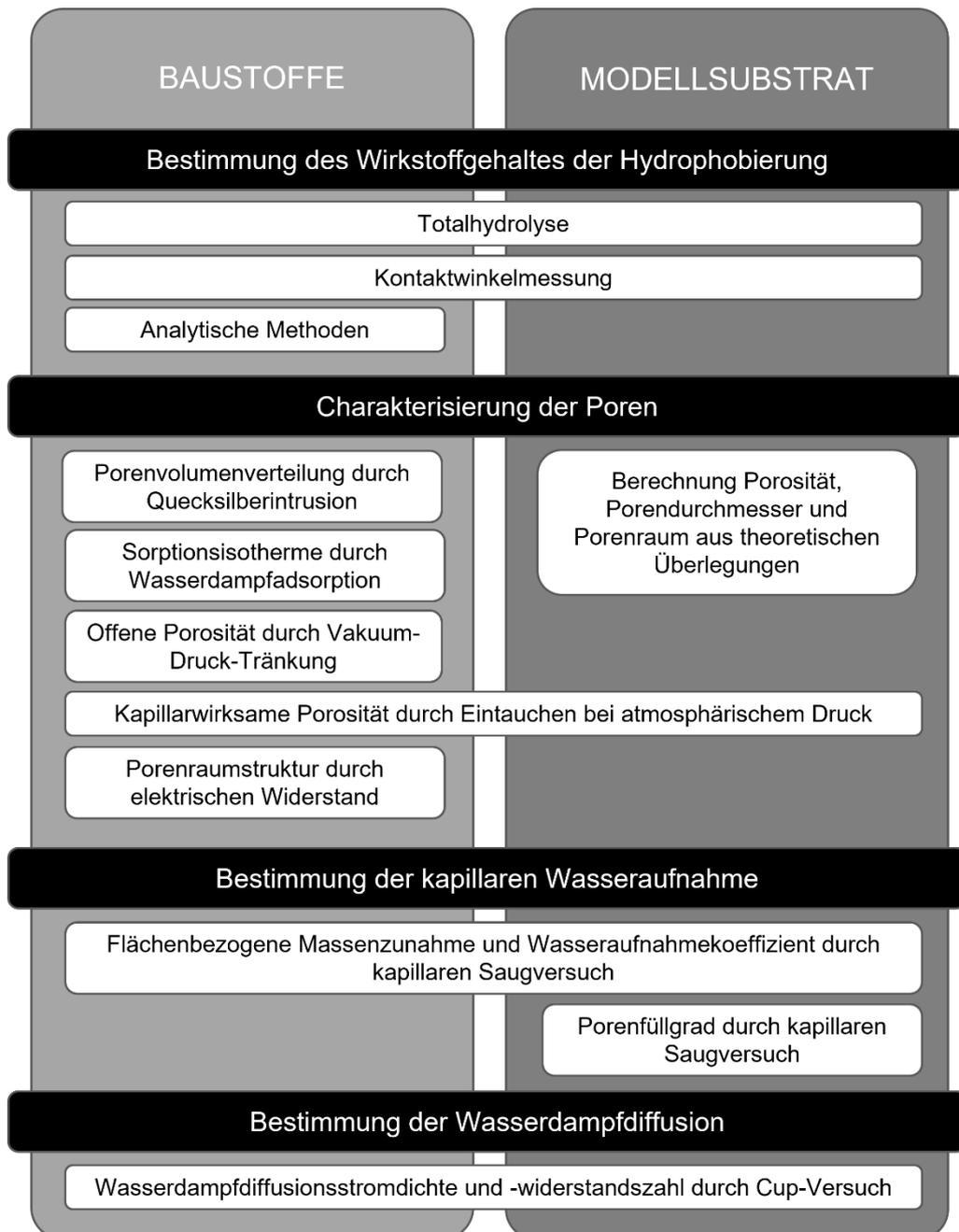
Hierzu sollten systematische Untersuchungen ebendieser relevanten Wassertransportmechanismen zum einen an realen Baustoffen und zum anderen an einem baustoffübergreifenden porösen Modellsubstrat durchgeführt werden. Die realen Baustoffe sollten ein unterschiedliches, differenzierbares Spektrum an Porenbereichen aufweisen und gleichzeitig repräsentativ für die Anwendung von Hydrophobierungen in der Baupraxis sein. Aus diesen Gründen wurde sich für die Baustoffe Mörtel und Ziegel entschieden.

Das baustoffübergreifende poröse Modellsubstrat sollte einen reproduzierbaren Porenraum mit definierbaren Porengrößen aufweisen. Daneben sollte sich das Modellsubstrat mit üblichen Hydrophobierungsstoffen behandeln lassen, inert gegenüber Wasser und formstabil sein. Als geeignetes Modellsubstrat wurden Glaskugelschüttungen identifiziert. Die Prüfkörperherstellung der Glaskugelschüttungen im Hinblick auf das Testverfahren stellen einen maßgeblichen Anteil dieser Arbeit dar.

Der Einfluss der Hydrophobierung gemäß dessen Saugprofil auf die relevanten Wassertransportmechanismen sollte bei den verwendeten Materialien kleinschrittig abbildbar sein, indem sukzessiv gesteigerte Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung eingestellt wurden.

Für die systematische Untersuchung der relevanten Wassertransportmechanismen im Hinblick auf die Porenstruktur unter Einfluss des Wirkstoffgehaltes einer Hydrophobierung wurde das in Abbildung 2 dargestellte Testverfahren entwickelt. Hierbei wurden einige Versuche an aus dem in DIN EN 16581:2015 [D13] aufgeführten Laborprüfverfahren für die Ermittlung der Wirksamkeit von wasserabweisenden Produkten übernommen. Dieses sollte an den Stellen, wo es mit dem Modellsubstrat möglich war, simultan zu den realen Baustoffen durchgeführt werden.

Das Testverfahren gliedert sich in die vier Versuchsschwerpunkte der Bestimmung des Wirkstoffgehaltes der Hydrophobierung, der Charakterisierung der Poren, der Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme sowie die Bestimmung der Wasserdampfdiffusion.



**Abbildung 2: Entwickeltes Testverfahren für die systematische Untersuchung der Wassertransportmechanismen in hydrophobierten mineralischen Baustoffen**

Für die Überprüfung der Wirkstoffgehalte sollten unterschiedliche Messverfahren verwendet werden, da eine genaue Bestimmung der Menge des ausreagierten Hydrophobierungsmittels im Baustoff sich bislang als problematisch darstellt. In Vorversuchen sollten zunächst geeignete Verdünnungsmittel zum Einstellen der Wirkstoffgehalte während der Applikation und relevante Applikationsparameter identifiziert werden. Letztere können nicht zwangsläufig unverändert aus der

Baustellenapplikation übernommen werden, da eine homogene Wirkstoffgehaltsverteilung der Hydrophobierung je Prüfkörper gefordert war.

Die Charakterisierung der Poren sollte umfassend an den realen Baustoffen vorgenommen werden. Hierzu sollten die Porenvolumenverteilungen durch Quecksilberintrusion, die Sorptionsisothermen durch Wasserdampfadsorption und die Porenraumstruktur durch Messungen des elektrischen Widerstands betrachtet werden. Daneben sollte die offene Porosität mittels Vakuum-Druck-Tränkung und die kapillarwirksame Porosität durch Eintauchen bei atmosphärischem Druck ermittelt werden. Letztere sollte auch beim Modellsubstrat durchgeführt werden. Auf die anderen genannten Prüfungen der Porencharakteristika sollte bei dem Modellsubstrat verzichtet werden, da aus technischen Gründen eine Messung als nicht sinnvoll gesehen wurde, sondern diese durch theoretische Überlegungen berechnet werden sollten.

Die Untersuchung der kapillaren Wasseraufnahme sollte mittels Bestimmung der flächenbezogenen Wasseraufnahme und des Wasseraufnahmekoeffizienten simultan für reale Baustoffe und für das Modellsubstrat im Saugversuch bestimmt werden. Aufgrund des definierbaren Porenraums sollte für das Modellsubstrat zusätzlich der Porenfüllgrad in Abhängigkeit des Wirkstoffgehaltes bestimmt werden. Auf eine Prüfung der kapillaren Wasseraufnahme mittels Karsten-Röhrchen wurde bewusst verzichtet, als dass diese ebenfalls aus technischen Gründen für das Modellsubstrat nicht durchführbar ist und vorrangig als in-situ-Messung verwendet wird. Daneben wird die Aussagekraft der Prüfung häufig in der Literatur als nicht zielführend angenommen, als dass aufgrund der geringen Prüffläche und kurze Messdauer nur eine qualitative Einschätzung der kapillaren Wasseraufnahme erfolgen kann [129][184]. Darüber hinaus erfolgt das Eindringen des Wassers bei hydrophobierten Oberflächen nicht eindimensional ins Bauteilinnere, sondern ist als oberflächenparallele Strömung anzunehmen [206], wodurch keine exakte Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten möglich ist. Dieser ist jedoch hier für die Charakterisierung der kapillaren Wasseraufnahme essenziell.

Zur Untersuchung der Wasserdampfdiffusion sollte mittels Cup-Versuch die Wasserdampfdiffusionsstromdichte simultan für reale Baustoffe und das Modellsubstrat bestimmt werden. Auf die Durchführung von Trocknungsversuchen zur Ermittlung der Wasserdampfdiffusion wurde verzichtet, da diese ebenfalls aus technischen Gründen bei dem Modellsubstrat als nicht durchführbar angenommen wurden und keinen Vergleich mit den realen Baustoffen hätte hergestellt werden können.

Das in Abbildung 2 dargestellte Testverfahren findet sich im Folgenden deutlich in dem Aufbau dieser Arbeit wieder. Nach einer Darlegung des Kapitels Grundlagen, in welchem der Porenraum, die relevanten Wassertransportvorgänge und deren Modellierung sowie die Hintergründe zu Hydrophobierungen erläutert werden, schließt sich das Kapitel Material und Methoden mit einer differenzierten Erläuterung des Testverfahrens getrennt nach Realversuch und Modellversuch an. Hierbei findet für den Modellversuch eine umfassende theoretische Auseinandersetzung mit der Geometrie des Porenraumes des Modellsubstrates statt. Im Kapitel Ergebnisse und Diskussion werden die Ergebnisse aus den experimentellen Untersuchungen nach dem Testverfahren wiederum getrennt nach Real- und Modellversuch erläutert und diskutiert. Im Kapitel Folgerungen werden die Ergebnisse aus Real- und Modellversuch zusammengeführt und eine phänomenologische Modellbildung des Wassertransportes in hydrophobierten Baustoffen vorgenommen. Abschließend werden im Kapitel Ausblick weitere erforderliche experimentelle Untersuchungen sowie anschließende Forschungsansätze aufgezeigt.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Porenraum

#### 3.1.1 Porenstruktur

Die Porenstruktur ist je nach Art des Baustoffes sehr unterschiedlich, wird jedoch maßgeblich durch die Porosität sowie die Größe und Gestalt der Poren bestimmt [132]. Als größtmögliche Porositätskenngröße wird die Gesamtporosität angesehen. Diese beschreibt die Gesamtheit aller im Baustoff vorhandenen Poren als Verhältnis des Gesamtporenvolumens zum Gesamtvolumen des Baustoffes oder lässt sich als Differenz von 1 und dem Quotienten von Roh- und Reindichte ausdrücken (Gleichung 1).

$$\phi = \frac{V_{\phi}}{V} = 1 - \frac{\rho_0}{\rho_R}$$

Gleichung 1

$\phi$	Porosität [-]
$V_{\phi}$	Gesamtporenvolumen [m <sup>3</sup> ]
$V$	Gesamtvolumen einer Baustoffprobe [m <sup>3</sup> ]
$\rho_0$	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_R$	Reindichte [kg/m <sup>3</sup> ]

Zudem lässt sich die Gesamtporosität in eine offene und eine geschlossene Porosität aufgliedern (Gleichung 2).

$$\phi = \phi_{oP} + \phi_{gP}$$

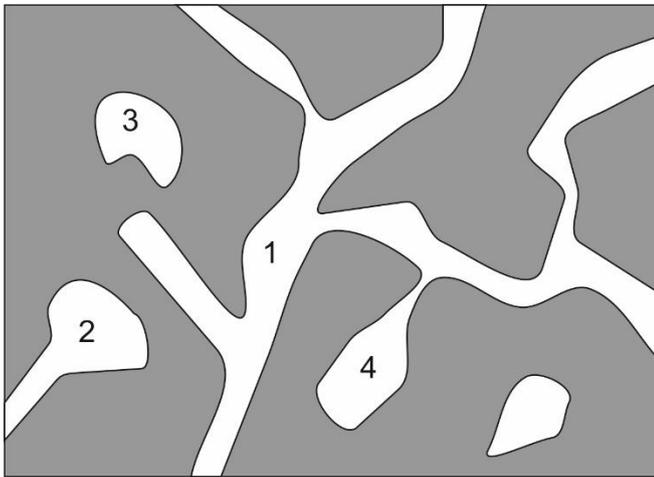
Gleichung 2

$\phi$	Porosität [-]
$\phi_{oP}$	offene Porosität [-]
$\phi_{gP}$	geschlossene Porosität [-]

Hierbei wird durch offene Porosität der Porenraum erfasst, an welchem ausschließlich die von außen zugänglichen Poren beteiligt sind [62]. Die offene Porosität lässt sich weiter durch den Anteil der effektiven Poren differenzieren, der sich „freiwillig“ mit Wasser füllt und als kapillar wirksame Porosität bezeichnet wird. Diese kennzeichnet den maximal möglichen Feuchtigkeitsgehalt  $W_a$  unter

normalen baupraktischen Gegebenheiten und wird als effektive Porosität  $\phi_{eff}$  bezeichnet.

Welche Poren sich auf die offene oder geschlossene Porosität auswirken, hängt von der Porenart (Abbildung 3) ab. Lediglich durchgehende Poren füllen sich über kapillare Aufnahme von Wasser. Flaschenhalsporen und Sackporen füllen sich lediglich unter Druck mit Wasser, da sich hier ein Gegendruck aufgrund der eingeschlossenen Luft aufbaut. In geschlossenen Poren dringt nur Wasserdampf ein. Durch Kondensation des Dampfes kann es zu einer, zumindest teilweisen Befüllung kommen [197].



**Abbildung 3: Porenarten in Baustoffen. 1 offene durchgehende Pore, 2 Sackpore, 3 geschlossene Pore, 4 Flaschenhalspore**

Die Durchlässigkeit eines Porensystems wird maßgeblich durch dessen Konnektivität, welches den Vernetzungsgrad der Poren untereinander beschreibt, beeinflusst. Ein eindeutiges Maß für die Konnektivität existiert bislang nicht, jedoch gibt es in der Literatur unterschiedliche Ansätze und Theorien [21]. Hall und Hoff [74] geben als Maß für die Konnektivität der Porenstruktur den Formationsfaktor an, welcher aus der ersten Gleichung von Archie hervorgeht (Gleichung 3).

$$F = \frac{1}{\phi^{mE}}$$

**Gleichung 3**

$F$	Formationsfaktor [-]
$\phi$	Porosität [-]
$mE$	Porositätsindex [-]

Der Formationsfaktor ist als rein geometrischer Faktor zu verstehen und wird für homogene und isotrop poröse Materialien als konstant angenommen [20]. Da sich die reine Betrachtung der Gesamtporosität nicht eignet, um Rückschlüsse auf die Transportmechanismen zu ziehen [62], kann der Exponent  $m$  als geometrischer Modifikator der Gesamtporosität und der Term  $\phi^m$  als effektive Porosität aufgefasst werden [147]. Für definierte Porenräume kann  $m$  exakt berechnet werden. In den Grenzfällen ist  $m = 0$  bei einer Porosität von 100 % und  $m = 1$  bei vorliegenden zylinderförmigen, parallel verlaufenden Poren [147].

Eine Weiterentwicklung der ersten Gleichung von Archie (Gleichung 4) wird durch die Betrachtung der Tortuosität und der Konstriktivität in Reichling [147] gegeben, welche einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Durchlässigkeit des Porensystems ausüben [74].

$$F = \frac{\tau^2}{\delta \phi^{mE}}$$

Gleichung 4

$F$	Formationsfaktor [-]
$\phi$	Porosität [-]
$mE$	Porositätsexponent [-]
$\tau$	Tortuosität [-]
$\delta$	Konstriktivität [-]

Eine bildliche Darstellung der Kennwerte Tortuosität und Konstriktivität ist in Abbildung 4 gegeben.

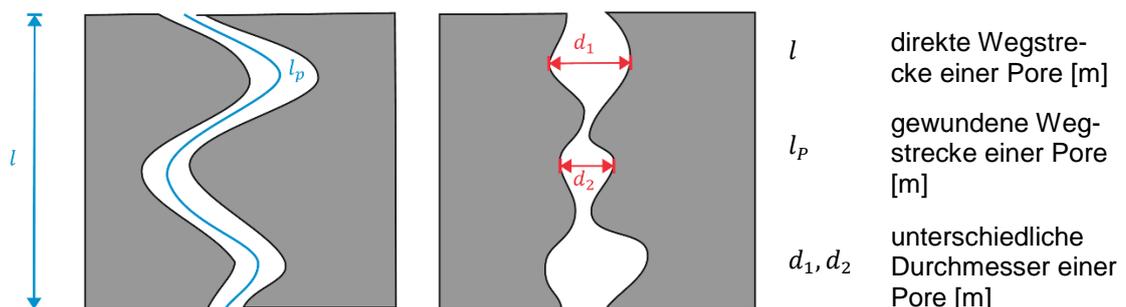


Abbildung 4: Bildliche Darstellung der Kennwerte Tortuosität (links) und Konstriktivität (rechts) nach Reichling [147]

Der Kennwert der Tortuosität beschreibt im Allgemeinen die Gewundenheit des Porenraums, wird in der Literatur jedoch unterschiedlich definiert. Garrouch *et al.* [63] sowie Shen [174] führten vergleichende Studien unter Verwendung unterschiedlicher Modelle zur Tortuosität und Messmethoden über den

elektrischen Widerstand und des molekularen Diffusionsvermögens zur Berechnung der Tortuosität durch.

Im Folgenden werden zwei klassische Definitionen der Tortuosität vorgestellt. Grathwohl [72] definiert diese als Krümmung einer Pore (Gleichung 5).

$$\tau = \left( \frac{l_p}{l} \right)^2 < 1$$

Gleichung 5

$\tau$	Tortuosität [-]
$l_p$	gewundene Wegstrecke einer Pore [m]
$l$	direkte Wegstrecke einer Pore [m]
$\tau$	Tortuosität [-]
$\delta$	Konstriktivität [-]

Van Brakel und Heertjes [188] definieren die Tortuosität als den mittleren vorwiegenden Diffusionspfad („average main diffusion path“). Für homogene isotrope Medien ist demnach die Tortuosität eine Funktion der Porosität  $\tau = f(\phi)$  und nimmt Werte zwischen 1 und  $\sqrt{3}$  an.

Der Kennwert der Konstriktivität beschreibt im Allgemeinen die Veränderung des Porenquerschnitts über die Porenlänge. Van Brakel und Heertjes [188] definieren die Konstriktivität als Verhältnis von maximaler und minimaler Querschnittsfläche von Porenraumsegmenten. Nach dieser Definition erscheint die Konstriktivität unabhängig von der Form einzelner Porenraumsegmente zu sein. Bei Grathwohl [72] hängt die Konstriktivität vom Verhältnis des Teilchendurchmessers des passierenden Stoffes zu dem Durchmesser der Pore ab.

Der Durchmesser einer Pore bzw. die Porengröße übt neben dem oben beschriebenen Volumenanteil offener Poren einen entscheidenden Einfluss auf die feuchtetechnischen Eigenschaften und die Art sowie das Ausmaß des Feuchtetransportes aus [48]. In der Literatur existieren unterschiedliche Angaben zur Porenklassifikation meist zugeordnet nach Baustoffen (Abbildung 5). Im Kontext der Physisorption wurde nach IUPAC [175] eine Einteilung in drei Porengrößenklassen vorgenommen.

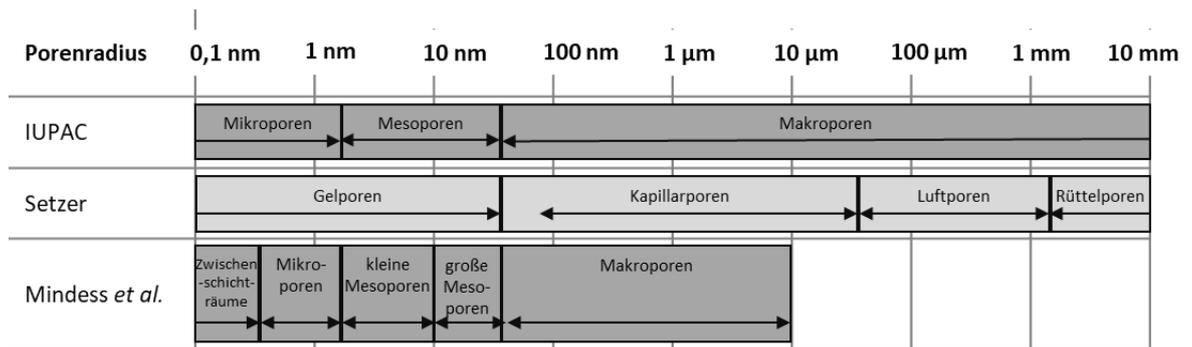


Abbildung 5: Porenklassifikation nach IUPAC [175], Setzer [173] und Mindess *et al.* [128]

Eine weitere, international anerkannte Porengrößenklassifikation für Beton ist der Ansatz nach Mindess *et al.* [128], welcher auf einen exakten Porengrenzradius zwischen Gel- und Kapillarporen verzichtet, da die Übergänge als fließend angenommen werden. Der Gelporenbereich enthielte ebenfalls Poren, welche aufgrund ihrer Größe bereits gewisse kapillare Eigenschaften aufwiesen.

In Deutschland weit verbreitet ist die Porenklassifikation nach Setzer, in welcher Porenarten nach Größe, Entstehungsweise und Art der Feuchteaufnahme in Beton charakterisiert werden. Die Trennung zwischen Gel- und Kapillarporen liegt hier bei einem Porenradius von 50 nm. Bereits im Mesogelporenbereich mit Porenradien von 2 – 50 nm erfolgt die Zuordnung des Übergangsbereiches zwischen Physisorption/Kapillarkondensation und kapillarem Saugen. Zudem ist der Begriff Luftporen umstritten, da sich dieser lediglich auf künstlich eingebrachte Luftporen beschränken sollte und ansonsten, unabhängig des Porenradius, den Verdichtungsporen zugeordnet werden sollte [69].

Bei zementgebundenen Werkstoffen resultieren Kapillarporen aus dem überschüssigen Zugabewasser, welches weder chemisch noch physikalisch im Zementstein gebunden ist. Somit steigt der Anteil an Kapillarporen mit zunehmendem Wasser-Zement-Wert [21][71]. Die für zementgebundene Werkstoffe charakteristischen Gelporen sind Bestandteile der CSH-Phasen und bei vollständiger Hydratation nicht abhängig vom Wasser-Zement-Wert [192], wohl aber vom Zementgehalt [2][204] (Abbildung 6).

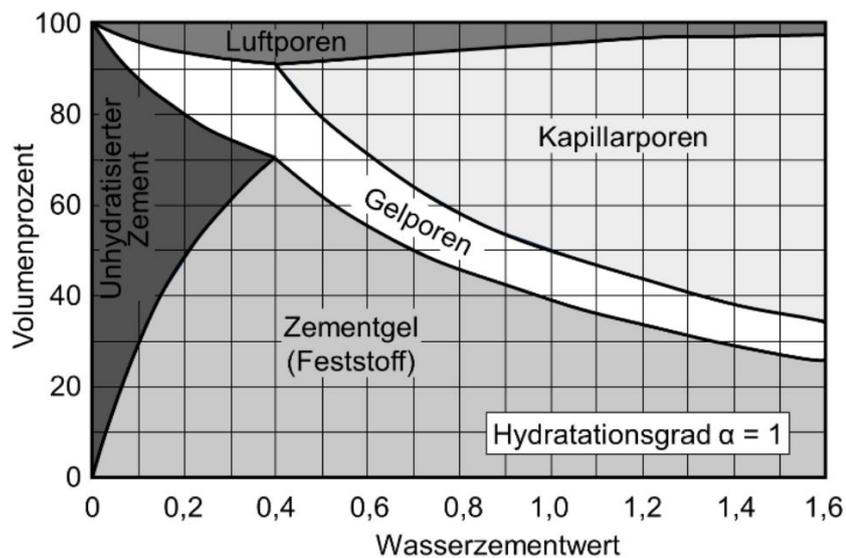


Abbildung 6: Volumenanteile im Zementstein in Abhängigkeit vom w/z-Wert [192]

Hingegen enthalten die meisten grobkeramischen Baustoffe seltener geschlossene Poren. Solche treten im Allgemeinen erst bei verdichteten, klinkerartigen Erzeugnissen und Steinzeug auf, die bei ungenügender Aufbereitung oder Entlüftung kleine Luftbläschen einschließen oder infolge beginnenden Blähens gasgefüllt sein können [79]. Spezifische Porenklassifikationen für Ziegel sind in der Literatur nicht existent, jedoch sind viele Angaben zur Porengrößenverteilung zu finden.

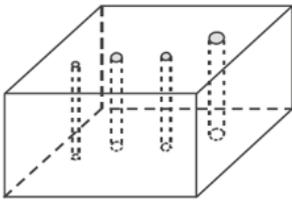
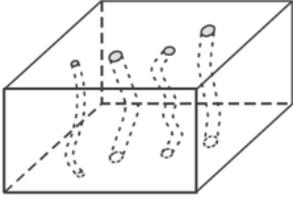
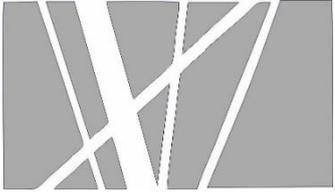
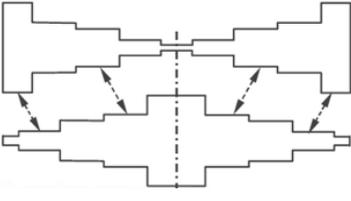
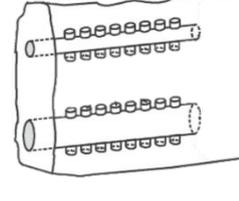
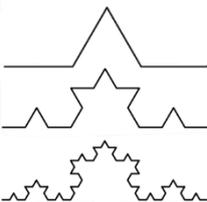
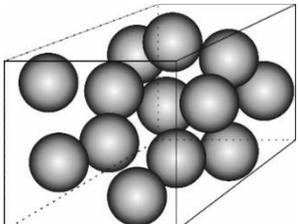
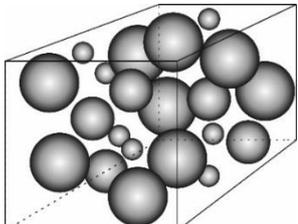
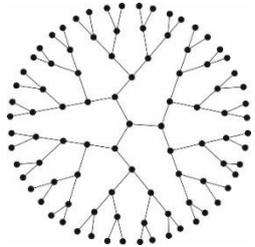
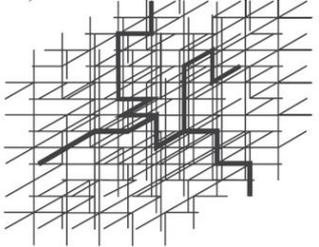
Porencharakteristika wie Porengrößen- bzw. Porenradienverteilungen lassen sich auf unterschiedliche Weisen analytisch bestimmen. Hierzu gehören vor allem die Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie nach DIN ISO 15901-1 [D21], die Mikro-, Meso- und Makroporenanalyse mittels Gasadsorption nach ISO 15901-2:2022 [D23] und BS ISO 15901-3:2007 [D1] und die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption im BET-Verfahren nach DIN ISO 9277:2014 [D21]. Daneben werden für spezifische Fragestellungen in Bezug auf Porencharakteristika bildanalytische Untersuchungen zum Beispiel mittels Rasterelektrodenmikroskopie und Lichtmikroskopie durchgeführt.

### 3.1.2 Porenmodelle

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Arbeiten, welche sich anhand von Strukturparametern wie zum Beispiel der Porosität und der Porengrößenverteilung der Beschreibung und Modellierung von porösen Materialien gewidmet haben. Diese reichen von geometrisch einfach zu beschreibenden Modellen über mathematische Modellierungen bis hin zu hochkomplexen numerischen Simulationen. Eine exemplarische Übersicht ist in Tabelle 2 gegeben. Eine umfassende Beschreibung und Diskussion der exemplarisch dargestellten Porenmodelle sind den Arbeiten von Keil [96][97] und Menzel [127] zu entnehmen.

Die einfachste Modellvorstellung einer Pore ist eine kreiszylindrische Kapillarröhre mit konstantem Radius, welche häufig für die Berechnung von Wassertransportvorgängen und feuchterelevanten Kennwerten herangezogen wird (siehe 3.2). Mehrere parallel verlaufende, kreiszylindrische Kapillarröhren unterschiedlicher Radii, zusammengefasst in einem Bündel, stellen folglich das einfachste Porenmodell des Kapillarbündels dar (Tabelle 2a)). Dieses ist fortlaufend weiterentwickelt worden, in dem die Krümmung der Poren unter Berücksichtigung der Tortuosität (Tabelle 2b)) oder die Vernetzung der Poren durch zufällig verteilte Winkel zwischen sich kreuzenden geraden Kapillaren im Feststoff (Tabelle 2c)) einbezogen wurden. Erweiterte Kapillarmodelle sind in dem Cutting and Joining-Modell zu finden, in welchem Kapillare mit unterschiedlichen Durchmessern statistisch verteilt hintereinandergeschaltet werden. Ähnliche Überlegungen liegen dem Mikro-Makroporen-Modell (Tabelle 2e)) und dem Random-Pore-Modell (Tabelle 2f)) zugrunde. Eine andere Modellierung von Poren erfolgt durch die Beschreibung von Porenoberflächen und Porenstruktur über die fraktale Geometrie (Tabelle 2g)). Im Sinne der Selbstähnlichkeit werden Porenausschnitte nach optischer Vergrößerung als wiederkehrende Strukturen angenommen. Wiederum eine gänzlich andere Modellvorstellung ist die Auffassung von Poren als Hohlräume zwischen Kugeln (Tabelle 2h) und i)). Hierbei wird der Feststoff von Kugeln gleicher oder variierender Größe ausgegangen, wobei die Kugeln auch als überlappend im Sinne einer Sinterung modelliert werden können. Sehr komplexe Modelle unter Berücksichtigung des Porenvernetzungsgrades lassen sich über Kapillar- bzw. Porennetzwerkmodelle darstellen.

**Tabelle 2: Exemplarische Auswahl von Porenmodellen (modifizierte und erweiterte Darstellung in Anlehnung an Keil [97])**

<p>a)</p> 	<p>b)</p> 	<p>c)</p> 
<p>Kapillarbündel nach Wheeler [200]</p>	<p>Kapillarbündel mit gekrümmten Kapillaren nach Carman [34]</p>	<p>Zufällig sich durchkreuzende Poren nach Johnson &amp; Stewart [91]</p>
<p>d)</p> 	<p>e)</p> 	<p>f)</p> 
<p>Cutting and Joining Modell nach Foster &amp; Butt [57]</p>	<p>Mikro-Makroporen-Modell nach Mann &amp; Thomson [120]</p>	<p>Random-Pore-Modell nach Wakao &amp; Smith [196]</p>
<p>g)E</p> 	<p>h)</p> 	<p>i)</p> 
<p>Porenstruktur durch fraktale Geometrie nach Meng [126]</p>	<p>Monodisperses Kugelmodell nach Evans [52]</p>	<p>Polydisperses Kugelmodell nach Evans [52]</p>
<p>j)</p> 	<p>k)</p> 	<p>l)</p> 
<p>Bethe-Gitter nach Beckman &amp; Froment [15]</p>	<p>Voronoi-Gitter nach Boots <i>et al.</i> [23]</p>	<p>Poren-Netzwerk-Modelle nach Rieckmann &amp; Keil [150]</p>

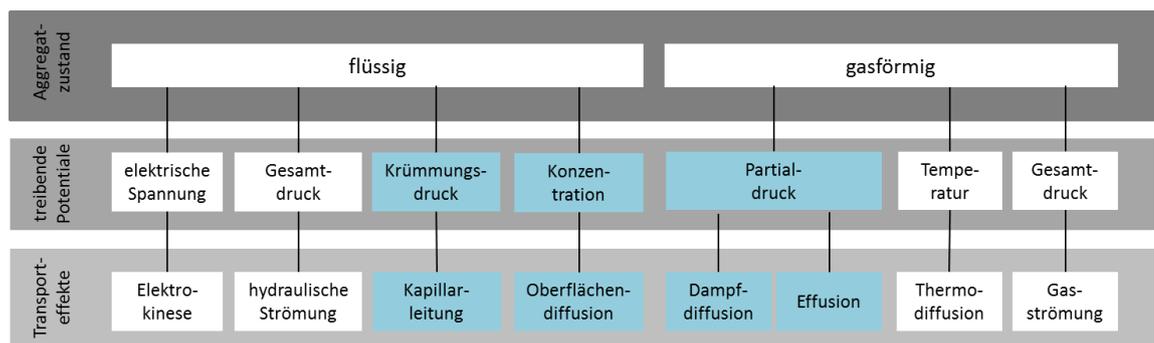
Das Porensystem wird in diesen Modellen durch die Vernetzung von einer Vielzahl an zylindrischen Kapillaren abgebildet. Diese werden nach bestimmten Mustern wie zum Beispiel die der Bethe-Gitter (Tabelle 2j)) oder Voronoi-Gitter (Tabelle 2k)) sowie der kartesischen dreidimensionalen Gitter (Tabelle 2l)) aufgebaut. Danach werden sukzessive zufällig Verbindungen zwischen den Kapillaren getrennt und somit die abzubildende Porosität erreicht [127]. Dieses Verfahren basiert häufig auf der Perkolationstheorie und kann in [17][172][203] nachgelesen werden.

Bei der Betrachtung und Modellierung von Feuchtetransportvorgängen liegt meist das Modell der einzelnen kreiszylindrischen Kapillare bzw. des Kapillarbündels zugrunde. Die Schwierigkeiten bei der experimentellen Bestimmung der für den Feuchtetransport relevanten Parameter nehmen in der Regel mit der Komplexität der Modelle zu, so dass einige Modelle aufgrund ihrer Einfachheit nur eingeschränkte Gültigkeit besitzen, andere hingegen unbestimmbare Parameter enthalten. Ein Optimum scheint in dieser Hinsicht noch nicht gefunden worden zu sein [73]. Die in dieser Arbeit getätigte Auswahl eines geeigneten Porenmodells folgt der Prämisse der messtechnischen Übertragbarkeit. Das Porenmodell sollte unmittelbar als Modells substanz abbildbar sein, sodass sich, wie in 4.2 beschrieben, für ein Kugelmodell entschieden wurde.

## 3.2 Wassertransportvorgänge in porösen Materialien

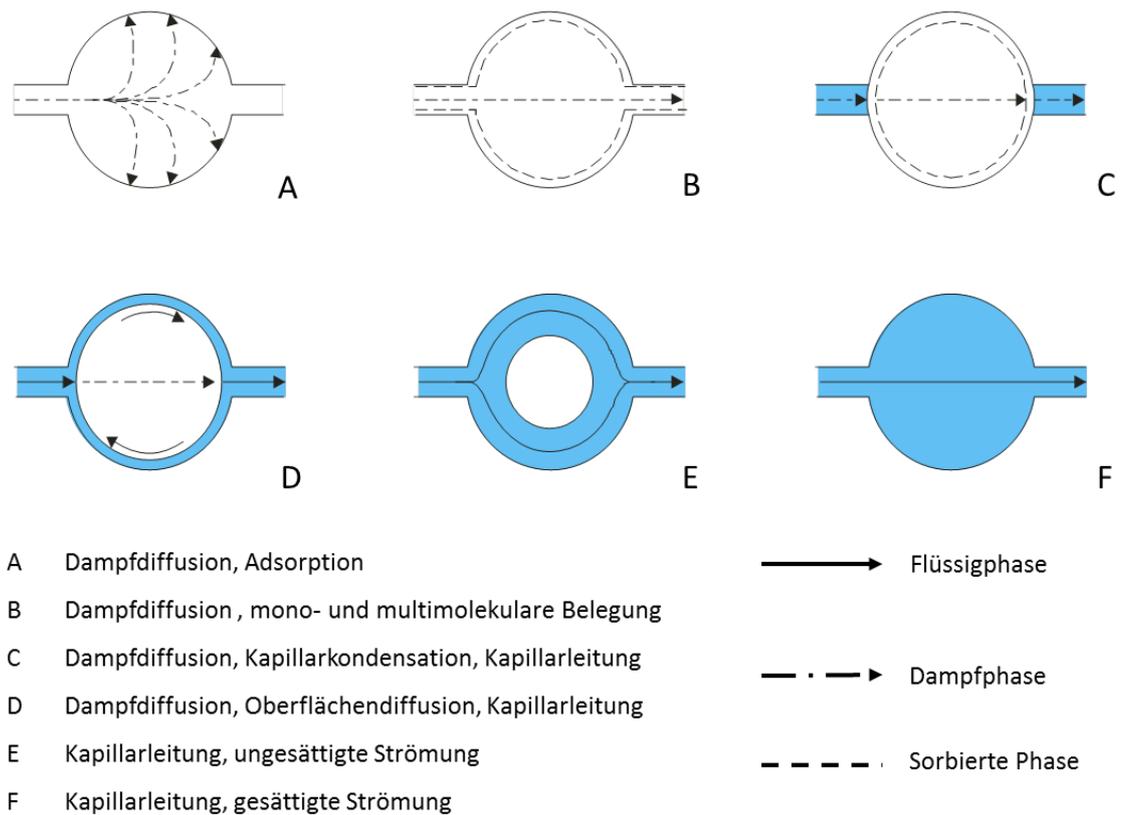
### 3.2.1 Allgemeines

Feuchtetransportvorgänge waren in der Vergangenheit häufig Gegenstand der Forschung und sind hinreichend analysiert. Daher wird im Folgenden lediglich ein grober Umriss der relevanten Feuchtetransportvorgänge gegeben, genauere Angaben werden in Rose [154][155], Hall und Hoff [74], Grunewald [73], Kießl und Gertis [99] sowie in Krus [105] gemacht. Generell lässt sich eine Einteilung ausgehend vom Aggregatzustand des Wassers zu den Transporteffekten in Abhängigkeit von einer Potentialgröße vornehmen. Abbildung 7 zeigt diesen Zusammenhang, wobei die relevanten Effekte und Größen blau hinterlegt sind. Die Übrigen können aufgrund ihres geringen Beitrags zum Feuchtetransport in porösen mineralischen Baustoffen vernachlässigt werden.



**Abbildung 7: Schematische Übersicht der Feuchtetransportphänomene in porösen mineralischen Baustoffen (modifiziert durch Krus [105] nach Kießl [100])**

Wie aus den Untersuchungen von Babbitt [10] hervorgeht, übt die Porengeometrie einen direkten Einfluss auf die Bindung und den Transportmechanismus der Wassermoleküle aus. Da sich die Porenstruktur aufgrund verschiedener Größe, Art und Form der Poren innerhalb eines Baustoffes unterscheidet, sahen Kießl und Gertis [99] den eigentlichen Feuchtetransport in porösen Stoffen als eine Überlagerung einzelner Transportphänomene mit unterschiedlicher Leistungsfähigkeit und unterschiedlichen treibenden Ursachen an (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Schematische Darstellung der Sorptionsstadien und der dabei auftretenden Transporteffekte bei ansteigendem Wassergehalt in porösen Baustoffen nach Rose [154][155].

Aus den einzelnen Transporteffekten sind physikalische und materialspezifische Kenngrößen hervorgegangen, welche, zum Teil genormt, in bauphysikalischen Berechnungsmodellen Anwendung finden. So lassen sich Diffusions-, kapillarer Flüssigkeitsleit-, Transport-, Dampfdurchgangskoeffizient und viele weitere Kenngrößen ermitteln [99].

### 3.2.2 Dampfdiffusion

Im Sinne der Brown'schen Molekularbewegung ist Diffusion ein Stofftransport, der auf der Eigenbeweglichkeit von Teilchen aufgrund deren Energiegehaltes beruht und lediglich durch den Impulsaustausch der Teilchen untereinander gekennzeichnet ist. Dabei bewegen sich die Teilchen mit gleicher statistischer Wahrscheinlichkeit in alle Raumrichtungen [77]. Ausgehend von einem Unterschied in der Teilchenkonzentration findet ein Ausgleichsprozess statt, der makroskopisch als eindimensionaler Massetransport in Erscheinung tritt. Dem

1. Fick'schen Gesetz folgend ist bei stationären Diffusionsvorgängen die Massenstromdichte proportional zum Konzentrationsgradienten entgegen der Diffusionsrichtung (Gleichung 6)

$$g = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad \text{Gleichung 6}$$

$g$	Massenstromdichte [kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$D$	Diffusionskoeffizient [m <sup>2</sup> /s]
$c$	Konzentration der diffundierenden Teilchen [kg/m <sup>3</sup> ]
$x$	Diffusionsweg [m]

Als Proportionalitätskonstante fungiert der Diffusionskoeffizient, welcher als Maß für die Durchlässigkeit eines Mediums gegenüber den darin diffundierenden Teilchen gesehen wird. Aufgrund des proportionalen Zusammenhangs für ideale Gase von Massenanteil der Wasserdampfmoleküle und deren Anteil am Gesamtdruck, wird die Wasserdampfdiffusionsstromdichte in Luft durch den Wasserdampfleitkoeffizienten und dem Wasserdampfpartialdruckgefälle als treibendes Potential beschrieben (Gleichung 7)

$$g_W = -\delta_a \cdot \frac{dp_D}{dx} \quad \text{Gleichung 7}$$

$g_W$	Wasserdampfdiffusionsstromdichte [kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$\delta_a$	Wasserdampfleitkoeffizient in Luft [kg/8m · s · Pa]
$p_D$	Wasserdampfpartialdruck [Pa]
$x$	Diffusionsweg [m]

Die Berechnung des Wasserdampfleitkoeffizienten (Gleichung 8) lässt sich wie in DIN EN ISO 12572:2017 [D16] auf die Gleichung nach Schirmer [163] zurückführen.

$$\delta_a = \frac{0,086 \cdot p_0}{R_D \cdot T \cdot p_D} \left( \frac{T}{273} \right)^{1,81} \quad \text{Gleichung 8}$$

$\delta_a$	Wasserdampfleitkoeffizient in Luft [kg/m · s · Pa]
$p_0$	Partialdruck Luft Normalbedingung [Pa]
$p_D$	Wasserdampfpartialdruck [Pa]
$R_D$	Gaskonstante Wasserdampf [N · m/(kg · K)]
$T$	thermodynamische Temperatur [K]

In sehr kleinen Poren, deren Durchmesser kleiner ist als die freie Weglänge der diffundierenden Moleküle, wird der Widerstand stärker durch Zusammenstöße mit den Porenwänden als durch den Impulsaustausch mit anderen diffundierenden Molekülen bestimmt. Dieser Vorgang wird als Effusion oder Knudsen Transport bezeichnet, für welche bei einer kreiszylindrischen Pore des Durchmessers  $2r$  Gleichung 9 gilt [104]. Als treibendes Potential ist auch hier der Wasserdampfpartialdruckgradient anzusehen.

$$g_E = \frac{8}{3} \cdot r_p \cdot \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot R_D}} \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{dp_D}{dx} \quad \text{Gleichung 9}$$

$g_E$	Effusionsstromdichte [kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$r_p$	Porenradius [m]
$R_D$	Gaskonstante Wasserdampf [N · m/(kg · K)]
$M$	Molmasse [kg/mol]
$T$	thermodynamische Temperatur [K]
$p_D$	Wasserdampfpartialdruck [Pa]
$x$	Diffusionsweg [m]

In den dazwischenliegenden Porengrößenbereichen findet ein Mischtransport zwischen Effusion und Fick'scher Diffusion statt. Die Art des Massetransportes hängt stets vom Verhältnis der freien Weglänge des Moleküls zur Transportraumabmessung ab, welches durch die Knudsen-Zahl (Gleichung 10) für Kapillare definiert ist [75].

$$Kn = \frac{\bar{\lambda}}{2 \cdot r_p} \quad \text{Gleichung 10}$$

$Kn$	Knudsen-Zahl [-]
$\bar{\lambda}$	freie Weglänge [m]
$r_p$	Porenradius [N · m/(kg · K)]

In Abhängigkeit der Knudsen-Zahl lassen sich die Transportmechanismen grundsätzlich unterschiedlichen Bereichen zuordnen [75][99]:

$Kn > 1$     Molekularbereich - Effusion

$Kn \approx 1$     Übergangsbereich - Mischtransport

$Kn < 1$     Kontinuumsbereich – Diffusion und/oder laminare Strömung

Unter Normalbedingungen repräsentieren nach Childs [39] Poren mit Größen kleiner als  $10^{-8}$  m den Molekularbereich, Poren mit Größen über  $10^{-6}$  m den Kontinuumsbereich und dazwischen liegende Porengrößen den Übergangsbereich. Nach Gertis und Werner [67] liegt bei Umgebungsdruck in Poren mit Radien kleiner als  $5 \cdot 10^{-9}$  m reine Effusion und in Poren mit Radien größer als  $10^{-6}$  m die Fick'sche Diffusion vor.

Bei der Betrachtung von Diffusionsvorgängen in Baustoffen lassen sich beide Transportvorgänge aufgrund der unterschiedlichen Porenradienverteilungen nicht eindeutig abgrenzen. Zudem steht sowohl der Effusion als auch der Wasserdampfdiffusion ein Widerstand entgegen, der maßgeblich durch die Porosität und Tortuosität des Porensystems beeinflusst wird, wie Studien von [53][188][202][208] zeigen. Aus diesen Gründen wird der Wasserdampftransport aus bauphysikalischer Sicht unter Berücksichtigung einer materialspezifischen Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl [104] beschrieben (Gleichung 11).

$$g_W = -\frac{\delta_a}{\mu} \cdot \frac{dp_D}{dx}$$

Gleichung 11

$g_W$	Wasserdampfdiffusionsstromdichte [kg/(m <sup>2</sup> · s)]
$\delta_a$	Wasserdampfleitkoeffizient in Luft [kg/m · s · Pa]
$\mu$	Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl [-]
$p_D$	Wasserdampfpartialdruck [Pa]
$x$	Diffusionsweg [m]

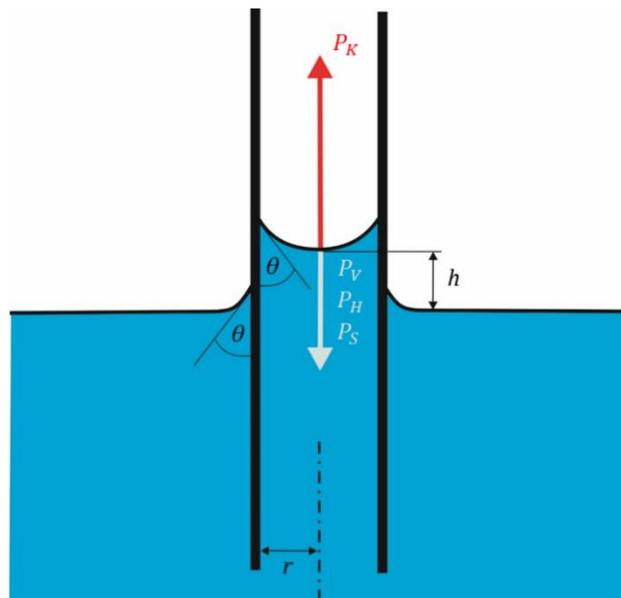
Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl gibt an, um welchen Faktor der Widerstand des Stoffs größer, verglichen mit einer gleich dicken Schicht ruhender Luft derselben Temperatur (DIN EN ISO 12572:2017 [D16]), ist. Wird die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl bzw. der Wasserdampfdiffusionswiderstand (Quotient aus Wasserdampfleitkoeffizient und Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl) nach DIN EN ISO 12572:2017 [D16] bestimmt, so zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit dieser von der relativen Luftfeuchte [60][108].

### 3.2.3 Oberflächendiffusion

Enthält ein Baustoff genügend hygroskopische Feuchte, sodass der Sorbatfilm an den Porenwandungen beweglich wird, was ab ca. 60 % r. LF. der Fall ist, dann findet neben der normalen Dampfdiffusion auch die sogenannte Oberflächendiffusion durch sorbiertes Wasser an den Porenwandungen statt [58]. Unter isothermen Bedingungen ist bei Vorliegen eines Partialdampfdruckgradienten ein Gradient der relativen Luftfeuchte bzw. des Sorptionsgehaltes in gleicher Richtung vorhanden, welcher zu einem Flüssigkeitstransport in der Sorbatschicht in Richtung des Partialdruckgradienten führt [109]. Hierbei sah Krus [105] in der Oberflächendiffusion einen wesentlich leistungsfähigeren Transportmechanismus als den der Dampfdiffusion, der sich in Analogie zum Fick'schen Gesetz aus Gleichung 6 beschreiben lässt.

### 3.2.4 Kapillarleitung

Die kapillare Saugfähigkeit von porösen Baustoffen ist von der Oberflächenspannung der aufzunehmenden Flüssigkeit und von der Benetzbarkeit des Feststoffes abhängig. Diverse Kapillaritätseffekte sind hinreichend erforscht und zum Beispiel in [105][149][167][168] beschrieben und lassen sich vereinfacht durch die Betrachtung einer zylindrischen Kapillare darstellen. In einer teilweise mit Wasser gefüllten Kapillare bildet sich im Falle der Kapillaraszension durch überwiegende Adhäsionskräfte zwischen Wasser und Kapillarwand im Vergleich zu den Kohäsionskräften der Wassermoleküle ein konkaver Meniskus aus. An diesem wirken entgegengesetzte Druckkomponenten auf das Wasser, welche in Abbildung 9 dargestellt sind. Diese sind der Kapillardruck infolge der Kontaktwinkelbildung, der hydrostatische Druck infolge der Schwerkraft, der Strömungsdruck infolge der Viskosität der Flüssigkeit und der Trägheitsdruck infolge der Massenträgheit der Flüssigkeit. An der Dreiphasengrenze (Wasser, Porenwand, Luft) stellt sich ein Kontaktwinkel  $\theta$  ein, dessen Größe abhängig von der Oberflächenenergie der einzelnen Phasen ist. Im Krümmungszentrum des Meniskus wird ein Kapillardruck senkrecht zur Grenzfläche in Richtung luftgefüllter Kapillare ausgeübt [77], sodass Wasser in einer zylindrischen Kapillare an den Porenwandungen aufsteigt.



$P_K$	Kapillardruck [Pa]
$P_V$	Strömungsdruck [Pa]
$P_H$	hydrostatische Druck [Pa]
$P_T$	Trägheitsdruck [Pa]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]
$h$	Steighöhe [m]
$r$	Kapillarradius [m]

**Abbildung 9:** In einer Zylinderkapillare bei Kapillaraszension am konkav ausgebildeten Meniskus einer Flüssigkeit wirkende Druckkomponenten

Nach Young und Laplace ist der Kapillardruck vom Kontaktwinkel, der Oberflächenspannung des Wassers sowie vom Kapillarradius abhängig [33][77][118] (Gleichung 12).

$$P_K = \frac{2 \cdot \sigma_l \cdot \cos\theta}{r}$$

**Gleichung 12**

$P_K$	Kapillardruck [Pa]
$\sigma_l$	Oberflächenspannung Wasser [mN/m]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]
$r$	Kapillarradius [m]

In den Kapillaren herrscht eine laminare Strömung, sodass für die Reibung des Wassers an den Kapillarwänden das Hagen-Poiseuille –Gesetz gilt [93]. Hierbei ist der Strömungswiderstand proportional zur Eindringtiefe und zur Fließgeschwindigkeit, somit ergibt sich für den Strömungsdruck  $P_V$  Gleichung 13.

$$P_V = \frac{8 \cdot \eta}{r^2} x(t) \cdot \frac{dx}{dt}$$

**Gleichung 13**

$P_V$	Strömungsdruck [Pa]
$\eta$	dynamische Viskosität [kg/m · s]
$r$	Kapillarradius [m]
$x(t)$	Eindringtiefe [m]

Bei Vernachlässigung der Beschleunigung und der Schwerkraft, welche lediglich bei Saugbeginn relevant sind [33], existiert ein Kräftegleichgewicht in einer Einzelkapillare, sodass  $P_V = P_K$  gilt. Durch Integration mit Anfangsbedingung  $x = 0$  und  $t = 0$  gilt für die Steighöhe bzw. Eindringtiefe  $x(t)$  die Washburn-Gleichung [109] [168] (Gleichung 14).

$$x(t) = \sqrt{\frac{\sigma_l \cdot r \cdot \cos\theta}{2 \cdot \eta}} \cdot \sqrt{t}$$

Gleichung 14

$x(t)$	Eindringtiefe [m]
$\sigma_l$	Oberflächenspannung Wasser [mN/m]
$r$	Kapillarradius [m]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]
$t$	Zeit [s]
$\eta$	dynamische Viskosität [kg/m · s]

Somit steigt die Eindringtiefe linear zur Wurzel der Saugzeit. Diese Beziehung wird in der Literatur als  $\sqrt{t}$ - Gesetz bezeichnet und gilt analog bei der kapillaren Wasseraufnahme poröser Baustoffe mit unterschiedlicher Porenstruktur [33] [107]. Wird nun die Eindringtiefe durch die flächenbezogene Masse des aufgenommenen Wassers substituiert, so gilt Gleichung 15.

$$\Delta m_t = \rho_W \cdot (\gamma_{kap} - \gamma) \sqrt{\frac{\sigma_l \cdot r \cdot \cos\theta}{2 \cdot \eta}} \cdot \sqrt{t}$$

Gleichung 15

$\Delta m_t$	flächenbezogene aufgenommene Wassermenge [kg/m <sup>2</sup> ]
$\rho_W$	Dichte des Wassers [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma_l$	Oberflächenspannung Wasser [mN/m]
$r$	Kapillarradius [m]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]
$t$	Zeit [s]
$\eta$	dynamische Viskosität [kg/m · s]
$\gamma_{kap}$	kapillarer Wassergehalt [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\gamma$	Wassergehalt [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]

Somit hängt die flächenbezogene Masse des aufgenommenen Wassers vom Kapillarradius, der Oberflächenspannung des Wassers, dem Benetzungswinkel des Baustoffes, der dynamischen Viskosität des Wassers, der Wasserdichte und dem

kapillaren Wassergehalt ab. Aus dem der Wurzel der Zeit vorstehenden Term in Gleichung 15 leitete Schwarz [168] die Materialkonstante des Wasseraufnahmekoeffizienten ab, welcher in die DIN EN ISO 15148:2018 [D17] eingegangen ist (Gleichung 16).

$$\Delta m_t = A_W \cdot \sqrt{t}$$

Gleichung 16

$\Delta m_t$  flächenbezogene aufgenommene Wassermenge [kg/m<sup>2</sup>]

$A_W$  Wasseraufnahmekoeffizient [kg/m<sup>2</sup>·s<sup>0,5</sup>]

$t$  Zeit [s]

Dieser Materialkennwert kennzeichnet den zeitlichen Verlauf der Wasseraufnahme eines Baustoffes ausgehend vom trockenen Zustand bis zur Durchfeuchtung unter der Randbedingung, dass an der Saugfläche ständig ein Wasserüberschuss vorhanden ist. Dieses Modell geht beim Saugvorgang von einer exakt definierten Wasserfront aus, die in das Baustoffinnere dringt [100]. Jedoch bilden sich in realen, vernetzten Porensystemen Wassergehaltsgradienten aufgrund der lokal unterschiedlich hohen Kapillardrücke und Strömungswiderstände aus [105]. Krischer [104] führte formal den Wassergehalt als treibendes Potential ein und definierte den in Gleichung 17 gegebenen Diffusionsansatz für den kapillaren Flüssigkeitstransport.

$$\dot{m} = -D_w \cdot \frac{dw}{dx}$$

Gleichung 17

$\dot{m}$  Flüssigkeitstransportstromdichte [kg/m<sup>2</sup>·s]

$D_w$  Kapillartransportkoeffizient [m<sup>2</sup>·s]

$\gamma$  Wassergehalt [kg/m<sup>3</sup>]

Die theoretische Herleitung für diesen Diffusionsansatz basiert auf einem Kapillarbündel-Modell, welches aus parallel angeordneten und an den Mantelflächen widerstandslos verbundenen Zylinderkapillaren unterschiedlichen Durchmessers besteht. Ausgehend davon, dass in gefüllten Kapillaren gleichen Querschnitts ein Druckausgleich vorherrscht, wird der vorliegende Unterdruck in der Flüssigkeit durch den kapillaren Zug des ausgelasteten Meniskus der größten noch gefüllten Kapillare in diesem Querschnitt bestimmt. Dieser Zusammenhang zwischen dem in einem Querschnitt vorliegenden kapillaren Zug und dem Wassergehalt führt zu

einem stark wassergehaltsabhängigen Kapillarkoeffizienten, welcher zusätzlich temperaturabhängig ist. Zwar folgt der Diffusionsansatz ebenfalls der Wurzelzeitabhängigkeit der Wasseraufnahme durch Saugen [42], gilt jedoch für bestimmte Grenzfälle [100]. Besonders hervorzuheben ist der Grenzfall bei Unterbrechung des Saugvorgangs, da ein Weitertransport des Wassers durch das Füllen kleiner Kapillaren aus den größeren Kapillaren stattfindet. Da dieser Vorgang im Vergleich zum Saugvorgang erheblich längere Zeitspannen beansprucht, kommt es zu erheblichen Unterschieden in der Größe des Kapillartransportkoeffizienten. Daher führte Künzel [109] zwei Transportkoeffizienten ein. Während der Flüssigtransportkoeffizient für das Saugen die kapillare Wasseraufnahme bei vollständiger Benetzung der Baustoffoberfläche beschreibt, stellt der Flüssigkeitkoeffizient die Beschreibung für das Weiterleiten der Flüssigkeit infolge der Feuchteverteilung dar.

## 3.3 Hydrophobierungen

### 3.3.1 Funktionsprinzip

In der Baupraxis basieren Hydrophobierungen meist auf siliciumorganischen Verbindungen und finden in zwei grundsätzlich unterschiedlichen Anwendungsmethoden Verwendung. Zum einen existieren Produkte auf dem Markt, welche direkt als Massenhdrophobierungsmittel beim Mischvorgang von künstlich hergestellten mineralischen Baustoffen, wie Mörtel und Beton, zugegeben werden [125]. Zum anderen werden sie als hydrophobierende Imprägnierung oder als Hydrophobierungscremes nachträglich auf bestehende mineralische Baustoffoberflächen appliziert. In dieser Arbeit stehen lediglich die hydrophobierenden Imprägnierungen im Vordergrund. Nach der Applikation erfolgt der reaktive Transport der Hydrophobierung in die Kapillarporen des Baustoffes, in welchen das Hydrophobierungsmittel mit dem vorhandenen Wasser reagiert. Ein Modell zur Beschreibung des Hydrophobierungsmitteltransportes unter Berücksichtigung der Verlangsamung der Eindringgeschwindigkeit gibt Gerdes in [65]. Hier werden Wirkstoffprofile dargestellt, welche den Wirkstoffgehalt eines Hydrophobierungsmittels als Funktion des Abstandes von der Baustoffoberfläche definieren. Mit steigendem Abstand von der Oberfläche sinkt erwartungsgemäß der Wirkstoffgehalt. Diese Abstufungen des Wirkstoffgehaltes werden in dieser Arbeit explizit aufgegriffen und sind im Hinblick auf die Beeinflussung des Wassertransportes Gegenstand dieser Arbeit.

Bei ausreichendem Wirkstoffgehalt ist das Ergebnis der Applikation und der nachfolgenden Reaktion des Hydrophobierungsmittels eine hydrophobe Auskleidung der Porenwände. Diese hydrophobe Auskleidung wird durch eine monomolekulare Belegung bis hin zu wenigen molekularen Schichten des ausreagierten Siliconharzes erreicht (Abbildung 10).

In der Literatur wird oftmals von einem Siliconharz- bzw. Polymerfilm gesprochen, jedoch ist diese Bezeichnung insofern irreführend, als dass es sich nicht wie in DIN EN ISO 4618:2015 [D14] um eine durchgehende Schicht eines aufgetragenen Beschichtungsstoffes handelt und nicht dem ebendort definierten Filmbildungsprozess obliegt.

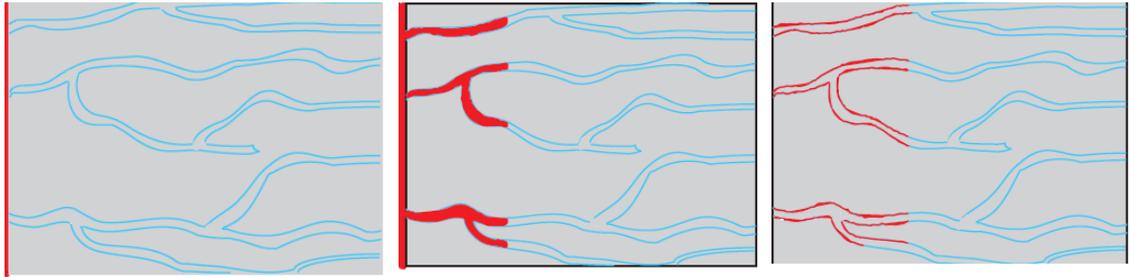


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Hydrophobierungsmaßnahme. Applikation des Hydrophobierungsmittels auf die Baustoffoberfläche (links). Reaktiver Transport des Hydrophobierungsmittels in den Poren (Mitte). Hydrophobe Auskleidung der Porenwände durch Polymer (rechts)

Das Wirkprinzip einer Hydrophobierung besteht darin, die Oberflächenenergie des mineralischen Baustoffes herabzusetzen, damit Wasser mit seiner vergleichsweise hohen Oberflächenenergie davon abgestoßen wird und eine Benetzung verhindert wird.

Die Beschreibung der Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche mit einer Flüssigkeit beruht auf der Adsorptionstheorie, welche in [9][47] ausführlich beschrieben ist. Ein Maß für die Benetzbarkeit einer Feststoffoberfläche ist der Kontaktwinkel eines auf der Oberfläche aufsitzenden Tropfens. Der Kontaktwinkel  $\theta$  ist definiert als der durch die Tangente der Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche mit der Festkörperoberfläche im Treffpunkt aller drei Grenzflächen (Dreiphasenpunkt) eingeschlossene Winkel (Abbildung 11).

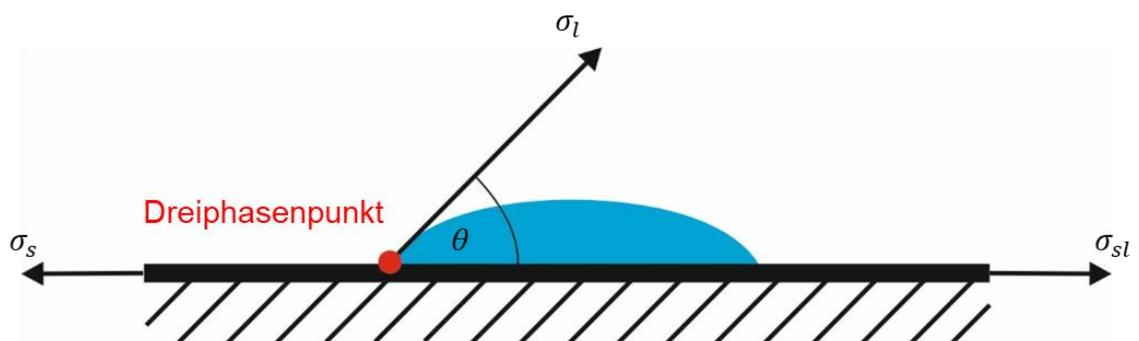


Abbildung 11: Am Dreiphasenpunkt wirksame Kräfte ( $\sigma_s$  freie Oberflächenenergie Feststoff;  $\sigma_l$  Oberflächenspannung Flüssigkeit;  $\sigma_{sl}$  Grenzflächenenergie fest/flüssig) an einem auf einer Feststoffoberfläche befindlichen Flüssigkeitstropfens unter Darstellung des Kontaktwinkels  $\theta$  nach DIN EN ISO 19403-1:2020 [D1].

Bei einem Kontaktwinkel  $\theta = 180^\circ$  liegt eine vollständige Benetzung der Oberfläche vor, bei Kontaktwinkeln  $\theta < 90^\circ$  wird die Oberfläche als hydrophil und bei

Kontaktwinkeln  $\theta > 90^\circ$  als hydrophob bezeichnet. Die am Dreiphasenpunkt wirkenden Kräfte werden im Gleichgewichtszustand durch die Young-Gleichung beschrieben (Gleichung 18).

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \theta \quad \text{Gleichung 18}$$

$\sigma_s$	freie Oberflächenenergie Feststoff [mN/m]
$\sigma_{sl}$	Grenzflächenenergie fest/flüssig [mN/m]
$\sigma_l$	Oberflächenspannung Flüssigkeit [mN/m]
$\theta$	Kontaktwinkel [°]

In der Literatur wurden in verschiedenen Studien Kontaktwinkel hydrophobierter Baustoffe untersucht, welche in Tabelle 3 angegeben sind.

**Tabelle 3: In der Literatur angegebene Kontaktwinkel ausgewählter hydrophobierter Baustoffe**

Baustoff	Hydrophobierungsmittel	Kontaktwinkel [°] (unbehandelte Referenz)	Autor
Portlandzementbeton	silan/siloxanbasiert	93 (30)	Weisheit <i>et al.</i> [198]
Beton	silanbasiert	114-132 (-)	Hirayama <i>et al.</i> [80]
Leichtbeton	siliconharzbasiert	105 (41)	Barnat-Hunek <i>et al.</i> [11]
Portlandzementbeton	silanbasiert	114-116 (53-64)	Barnat-Hunek und Smarzewski [12]
Ziegel	silanbasiert	112 (-)	Houvenaghel und Carmeliet [84]
Ziegel	silan/siloxanbasiert	118-120 (35)	Stefanidou und Karozou [183]
Ziegel	silanbasiert	131 (59)	Barnat-Hunek <i>et al.</i> [13]
Kalksandstein	silanbasiert	118 (-)	Houvenaghel und Carmeliet [84]

Die Benetzbarkeit wird somit durch eine Hydrophobierung herabgesetzt und bei Kontaktwinkeln größer  $90^\circ$  gilt für den nach Gleichung 12 zu berechnende Kapillardruck  $P_K \leq 0$ , wodurch keine flüssige Wasseraufnahme stattfinden kann. Bezogen auf eine zylindrische Kapillare liegt ein konvex ausgebildeter Meniskus der

Wasseroberfläche vor, sodass die Wasseroberfläche sich entsprechend der Kapillardepression in der Kapillare tiefer befindet als außerhalb der Kapillare (Abbildung 12).

Untersuchungen von Palzer *et al.* [140] zeigten jedoch, dass bei bestimmten Randbedingungen ein Eindringen von Wassertropfen in hydrophobierte Kapillaren möglich ist. Hierzu muss das kritische Verhältnis zwischen dem Radius der Kapillaren und dem Tropfenradius größer als der negative Kosinus des Kontaktwinkels sein. Dies würde jedoch eine sehr feine Zerstäubung des Wassers voraussetzen, welches unter normalen baupraktischen Bedingungen nicht vorkommt.

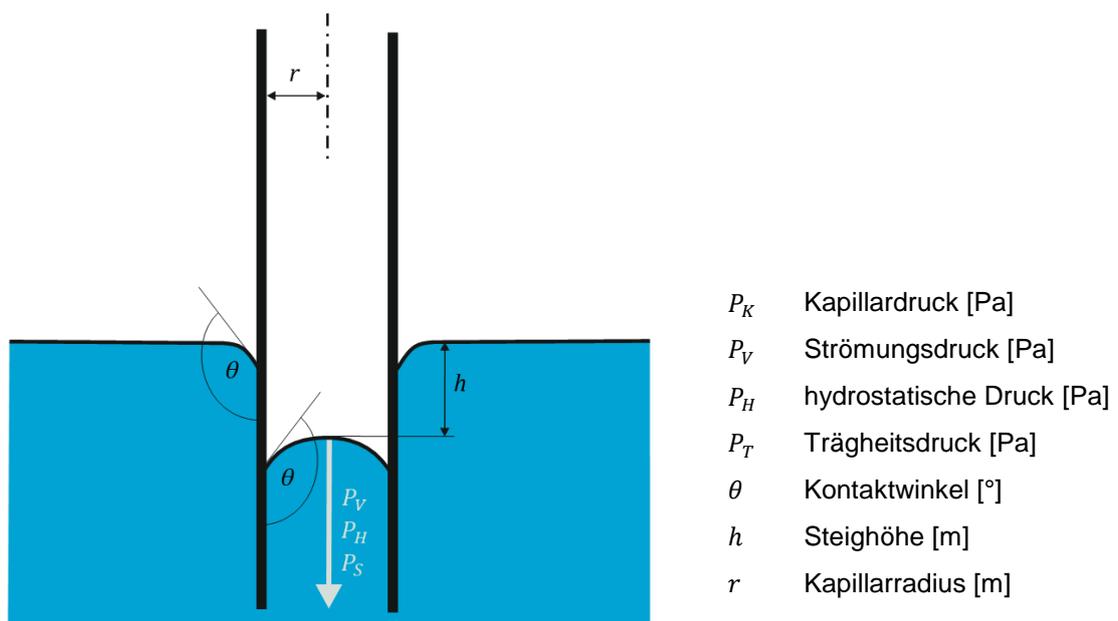


Abbildung 12: In einer Zylinderkapillare bei Kapillardepression am konvex ausgebildeten Meniskus einer Flüssigkeit wirkende Druckkomponenten

Zeitgleich soll ausreichende Dampfdiffusion gewährleistet sein, da theoretisch durch die geringe Belegung des Hydrophobierungsmittels an den Porenwänden keine Verschließung des Porensystems hervorgerufen wird.

### 3.3.2 Trialkoxysilane

In der Praxis werden Hydrophobierungsmittel auf Basis siliciumorganischer Verbindungen lediglich als Silane oder Siloxane bezeichnet. Diese Bezeichnung ist insofern irreführend, da sie im engeren Sinne Silan-Derivate der Alkylalkoxysilane bzw. oligomere Alkylalkoxysiloxane sind.

Grundsätzlich wird nach IUPAC [130] unter Silane eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen verstanden, deren Moleküle aus zentralen Siliciumatomen und daran gebundenen Wasserstoffatomen bestehen. Die allgemeine Summenformel der Silane lautet in Analogie zur homologen Reihe der Alkane  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ . Erst durch Substitution der Wasserstoffatome entstehen Silan-Derivate [7][152][153], welche als Ausgangsstoff für die Synthese der Alkylalkoxysilane dienen. Differenzierte Reaktionsmechanismen zur Herstellung der Alkylalkoxysilane sind in [22][29][41][49][111][185][186] zu finden. Abbildung 13 zeigt die Strukturformeln des Silans und des Silanderivats Alkyltrialkoxysilan.



**Abbildung 13: Strukturformeln von 1) Silan, und 2) Alkyltrialkoxysilan**

Für den Bautenschutz sind vor allem die trifunktionellen Alkyltrialkoxysilane von Bedeutung [16]. Die Moleküle der Alkyltrialkoxysilane bestehen aus einem zentralen Siliciumatom an denen ein Alkylrest direkt sowie drei Alkylreste über Etherbrücken kovalent gebunden sind. Letztere reaktive Alkoxygruppen treten meist als Ethoxygruppen ( $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ) in Erscheinung, sodass Alkyltriethoxysilane am häufigsten in der Praxis als Hydrophobierungsmittel zu finden sind.

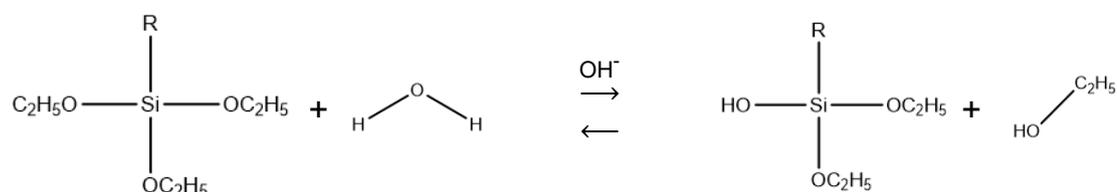
Für eine gelingende Hydrophobierungsmaßnahme muss der Baustoff einen gewissen Feuchtegehalt aufweisen, da Alkyltriethoxysilane erst in Gegenwart von Wasser zu Polysiloxanen reagieren [152]. Hierbei findet die Reaktion in zwei konkurrierenden Teilreaktionen statt. Schematisch erfolgt zunächst eine Hydrolyse und darauffolgend eine Kondensation [6][94][102][114][138][177], in den Poren von Baustoffen finden jedoch beide Reaktionen nicht nacheinander, sondern zeitgleich statt [8]. Die Reaktionsgeschwindigkeit beider Teilreaktionen wird bei steigender Temperatur und steigendem Wassergehalt im Baustoff beschleunigt [85][143]. Daneben wird die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich durch den pH-Wert des Substrats und der Porenlösung im Baustoff beeinflusst [145][161].

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit übt die Länge des Alkylrestes aus, welche bei steigender Länge zu einem

steigenden induktiven Effekt sowie vermehrter sterischer Hinderung führt, sodass erschwert Reaktionen am Siliciumatom stattfinden können [6][157].

Grundsätzlich verläuft die Hydrolyse von Alkyltriethoxysilanen entweder basisch oder sauer katalysiert. Letztere ist in [18][160][213] detailliert beschrieben, jedoch von vernachlässigbarer Bedeutung, da die hier betrachteten Baustoffe ein eher alkalisches Milieu aufweisen. In der basenkatalysierten Hydrolyse wird Ethanol als Abgangsgruppe verdrängt und Alkylsilantriole entstehen durch die fortlaufende Reaktion der funktionellen Gruppen [114][122][138][193]. In Reaktionsgleichung 1 ist die Reaktion vereinfacht für eine Alkoxygruppe dargestellt.

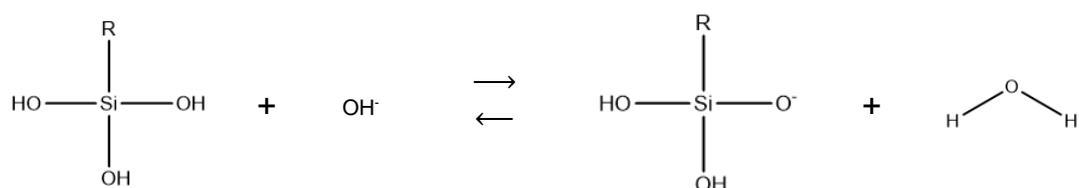
**Reaktionsgleichung 1: Hydrolysereaktion der Alkyltriethoxysilane**



Die entstandenen Alkylsilantriole sind sehr instabile und reaktionsfreudige Verbindungen, welche häufig nur formal als Monomere angesehen werden, da sie aufgrund ihrer Kondensationsneigung direkt weiter reagieren [81][144][152][165].

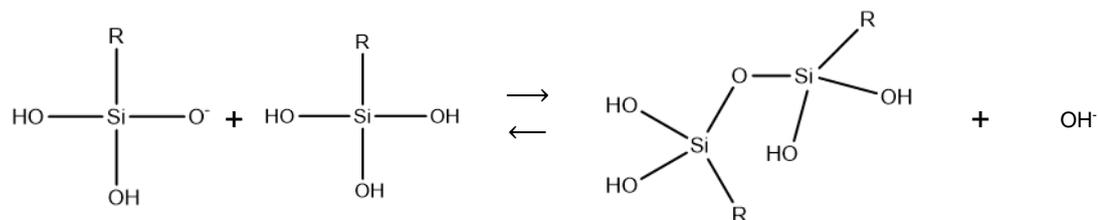
In Analogie zur Hydrolyse verläuft die Kondensation ebenfalls säurekatalysiert [156][157][160], wird jedoch ebenfalls in dieser Arbeit aus den oben genannten Gründen vernachlässigt. Die vorliegende basenkatalysierte Kondensationsreaktion beginnt mit der Deprotonierung der OH-Gruppen der Alkylsilantriole, wodurch infolgedessen Alkylsilanolat-Ionen sowie Wasser entstehen [156]. In Reaktionsgleichung 2 ist die Reaktion vereinfacht für eine OH-Gruppe dargestellt.

**Reaktionsgleichung 2: Deprotonierung der Alkylsilantriole**



Das Alkylsilanolat-Ion reagiert darauf im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit weiterem Alkylalkoxysilan zum Polyalkylsiloxan durch die fortlaufende Reaktion der funktionellen Gruppen [19][30][81][92][95][152][158][182]. In Reaktionsgleichung 3 ist die Reaktion vereinfacht für eine Siloxanbindung dargestellt.

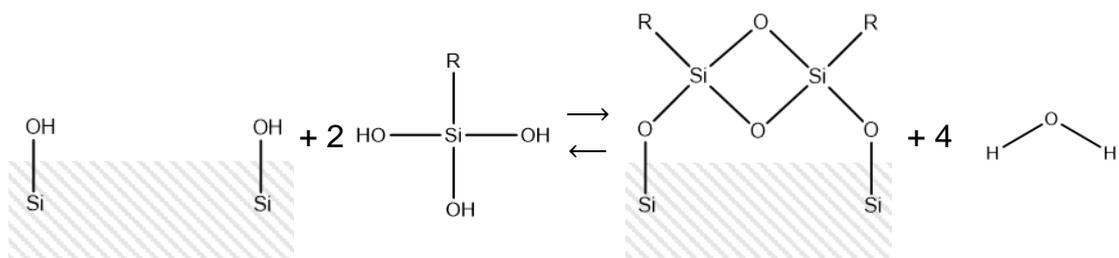
**Reaktionsgleichung 3: Kondensationsreaktion der Alkylsilanolat-Ionen und Alkylsilantrirole**



### 3.3.3 Anbindung der Polyalkylsiloxane an die Porenwände

Neben der Eigenkondensation der Alkylsilantrirole gehen diese ebenso eine Kondensationsreaktion mit dem Baustoff an den Porenwänden ein (Reaktionsgleichung 4). Resultat ist ein an der Porenwand anhaftendes Polyalkylsiloxan, dessen Alkylgruppen ins Poreninnere orientiert sind und somit die Porenwände hydrophob auskleiden.

**Reaktionsgleichung 4: Kondensationsreaktion der Alkylsilantrirole mit einem mineralischen Substrat**



Der Anbindungsprozess wird durch Inhomogenitäten des Reaktionssystems aus Alkylsilantriolen, der Porenlösung und dem mineralischen Substrat beeinflusst, sodass von einer komplexen Systematik unterschiedlicher Reaktionsmöglichkeiten ausgegangen werden muss. Eingehende Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von siliciumorganischen Verbindungen an mineralischen Grenzflächen sind in Glowacky [68] zu finden. Hierbei wurde als wesentlicher Parameter für eine gezielte und dauerhafte Verbindung von Hydrophobierungsmitteln mit einer mineralischen Grenzfläche das Vorhandensein von reaktiven OH-Gruppen auf der Oberfläche ermittelt, welche durch hohe pH-Werte der Substrate ausgebildet

wurden [142]. Vor allem schien der molekulare Aufbau von Alkylalkoxysilanen durch die unterschiedliche Länge der Alkylreste einen erheblichen Einfluss auf die Anbindungen an die Oberfläche zu haben, welches Oehmichen [135] in einem Modell zu den Mechanismen einer Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit Silanen dargestellt (Abbildung 14 und Abbildung 15).

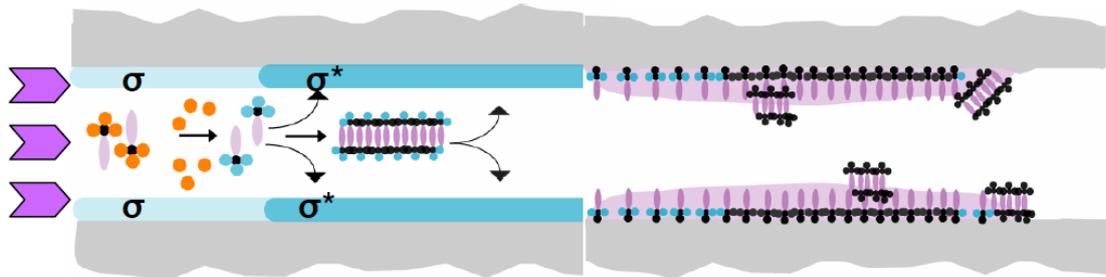


Abbildung 14: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit kurzkettenigen siliziumorganischen Verbindungen nach Oehmichen [135]; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliziumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreninnenfläche wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (laminae) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreninnenflächen; die Moleküle sind in einem dünnen Film fest auf der Oberfläche gebunden.

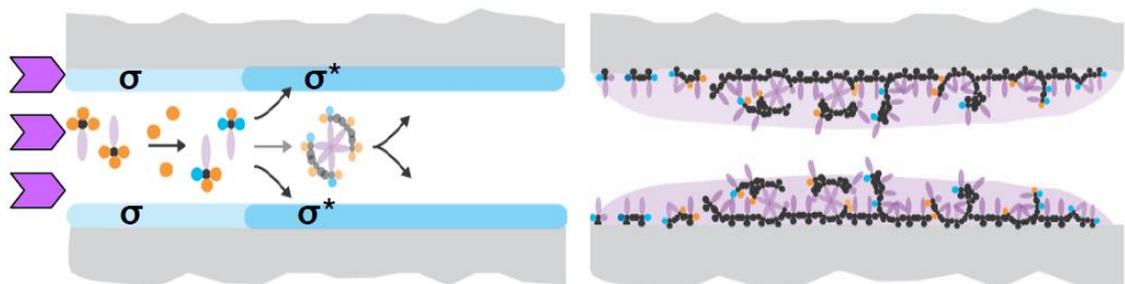


Abbildung 15: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit langkettenigen siliziumorganischen Verbindungen nach Oehmichen [135]; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliziumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreninnenfläche hinein wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma^{**} < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (konvexen) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreninnenflächen; die Moleküle sind in einem dicken Film fest auf der Oberfläche gebunden.

Für Alkylalkoxysilane mit kürzeren Alkylketten wurde eine schnelle Hydrolyse-reaktion und langsame Kondensationsreaktion/Sorptionsreaktion festgestellt, bei längeren Alkylketten verhielten sich die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen entgegengesetzt. Für erstere resultierte daraus eher eine Monomoleküllage des Polysiloxans auf der Porenwand, für letztere wurden Anlagerungen aus mehre-

ren Molekülschichten verzeichnet. Dabei wurden Alkylsilanole mit langem Alkylrest sofort kovalent an die Substratoberfläche gebunden, während bei kurzem Alkylrest zunächst eine adsorptive Anbindung vorherrschte, welche nach längerer Zeit in kovalente Bindungen umgewandelt wurde [68] [83][135]. Nicht zuletzt erfolgt die Anbindung des Polysiloxans an die Porenwände durch ein statistisch verteiltes Inselwachstum [31][106][187]. Die Konzentration an reaktiven OH-Gruppen an den Porenwänden reguliert die Anbindung des Polysiloxans an die Oberfläche, was zu einer unregelmäßigen Verteilung des Polysiloxans führt. Jedoch können Wassermoleküle zwischen den Inseln nicht an die mineralische Grenzfläche anlagern [61][68][136][209].

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Realversuch Mörtel und Ziegel

#### 4.1.1 Prüfkörperherstellung

Im Rahmen des Realversuches wurden insgesamt 300 in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierte Prüfkörper aus Zementmörtel und Vollziegel verwendet. Hierzu wurden zunächst Mörtelplatten (Dimension: 7 cm x 23 cm x 30 cm) unter Verwendung eines chromatarmer Portlandhüttenzementes CEM II/B-S 42,5 R (HeidelbergCement AG) nach DIN EN 480-13:2015 [D7] hergestellt. Nach DIN EN 13139: 2002 [D10] wurde als Gesteinskörnung Sand der Korngruppe 0/4 verwendet (Tabelle 4), welcher zur Reduktion der Eigenfeuchte zuvor darrgetrocknet und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

**Tabelle 4: Sieblinie der Gesteinskörnung**

Prüfsiebweite [mm]	Siebrückstand [g]	Rückstand [%]	Durchgang [%]
16	0	0,0%	100,0%
8,0	0	0,0%	100,0%
4,0	0,2	0,0%	100,0%
2,0	16,75	3,4%	96,6%
1,0	44,95	9,0%	87,6%
0,5	174,1	34,8%	52,8%
0,25	182,4	36,5%	16,3%
0,125	72,3	14,5%	1,9%
0,063	7,3	1,5%	0,4%
Schale	2	0,4%	0,0%
$\Sigma$	500	100,0%	

Die Menge des Zugabewassers wurde entsprechend des herzustellenden Wasserzementwertes gewählt. Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung der verwendeten Mörtelmischung.

**Tabelle 5: Zusammensetzung Zementmörtel**

w/z-Wert [-]	Zement [g]	Sand [g]	Wasser [g]
0,6	450	1350	270

Mit Hilfe eines Zwangsmischers (Typ D300, Hobart Maschinen GmbH, Offenburg) wurden die Bestandteile zu einer homogenen Mörtelmischung verarbeitet, wobei Reihenfolge sowie Dauer des Mischvorganges nach DIN EN 480-13:2015 [D7] erfolgten.

Anschließend wurden die Mörtelmischungen in mit Melaminharz beschichteten Holzschalungen entsprechend den vorgesehenen Dimensionen gefüllt, mit Hilfe eines Vibrationstisches (Typ: ARFM 08/42, Wacker, München) verdichtet und die verbleibende Oberfläche geglättet. Die mit den Mörtelmischungen gefüllten Schalungskörper wurden zunächst für 48 h bis zum Erreichen der Frühfestigkeit mit PE-Folie abgedeckt und bei Raumtemperatur gelagert. Abschließend wurden die Prüfkörper ausgeschalt und bis zur Erreichung der Normfestigkeit in Anlehnung an über Wasser für 28 Tage in geschlossenen Behältern deponiert.

Für die Überprüfung der Druckfestigkeit des Zementmörtels wurden parallel aus derselben Zementmörtelmischung 10 Prüfkörper nach DIN EN 196-1: 2016 [D5] der Abmessungen 160 mm x 40 mm x 40 mm in Stahlschalungen hergestellt. Gemäß DIN EN 196-1: 2016 [D5] wurde mittels einer Werkstoffprüfmaschine (Typ T1-FR100THW.A80, Zwick/Roell, Ulm) eine Druckfestigkeit von  $42,29 \pm 2,15$  N/mm<sup>2</sup> bestimmt. Die in der Prüfung gezeigten Festigkeitswerte lagen dabei innerhalb der durch die Festigkeitsklasse des Zementes vorgegebenen Grenzen gemäß DIN EN 197-1: 2011 [D6].

Um möglichst homogenes Material ohne Randeffekte zu garantieren, wurden Vorversuche zur Oberflächenbeschaffenheit der Prüfkörper durchgeführt. Auf Grundlage dessen wurden die Prüfkörper in den Dimensionen von 5 cm x 5 cm x 3 cm aus den Mörtelplatten unter Zuhilfenahme einer Tisch-Steinsäge (Norton Clipper CM401 Junior) zugeschnitten.

Aus industriell gefertigten Vormauer-Vollziegeln (Wienerberger Pastonale, gedämpft) nach DIN EN 771-1 [D8], mit einer Rohdichte von 1,8 kg/dm<sup>3</sup> und der Steinfestigkeitsklasse 8 N/mm<sup>2</sup>, wurden Prüfkörper analog zu denen aus Mörtel zugeschnitten. Laut Herstellerangabe handelt es sich um einen extrem stark saugenden Handformziegel im Format NF mit einer Porosität von  $\leq 15$  %.

## 4.1.2 Hydrophobierung

### 4.1.2.1 Charakterisierung des Hydrophobierungsmittels

In diesem Realversuch wurde das Hydrophobierungsmittel Isobutyltriethoxysilan mit Produktnamen Protectosil® BHN von Evonik Industries verwendet. Hierbei handelt es sich um eine lösemittelfreie hydrophobierende Imprägnierung mit einem Wirkstoffgehalt von > 98 %.

Isobutyltriethoxysilan gehört zu der Gruppe der Alkylalkoxysilane und weist als Alkylrest eine verzweigte Butylgruppe auf. Damit lässt es sich zu den mittleren Molekülgrößen der gängigsten Hydrophobierungsmittel auf Alkylalkoxysilanbasis zuordnen. Die Summen- und Strukturformel sowie ausgewählte Eigenschaften von Isobutyltriethoxysilan sind in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6: Charakteristika und Eigenschaften des verwendeten Hydrophobierungsmittel Isobutyltriethoxysilan**

Name	Isobutyltriethoxysilan
Summenformel	$C_{10}H_{24}O_3Si$
Strukturformel	
Molmasse	220,38 g/mol
Dichte	0,883 kg/l
Grenzflächenspannung	23,3 mN/m
Viskosität	0,95 mPa · s
Siedepunkt	186 °C
Dampfdruck bei 20 °C	0,33 hPa

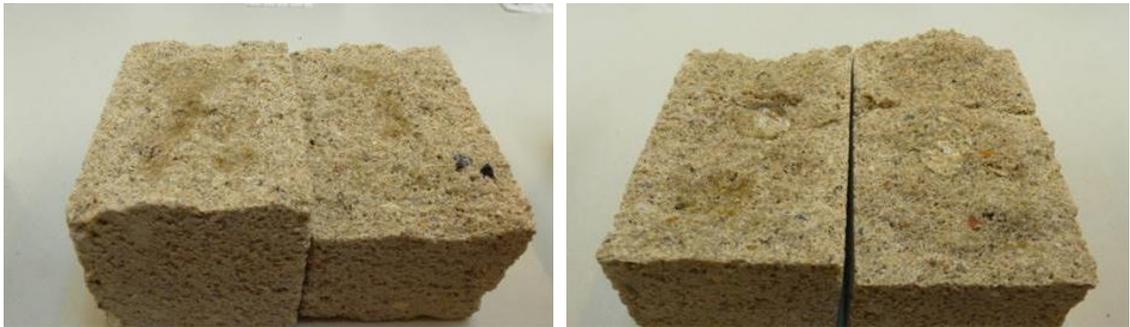
Aufgrund des niedrigen Dampfdruckes ist Isobutyltriethoxysilan nach DIN EN ISO 16000-5:2007 [D18] als flüchtige organische Verbindung zu kategorisieren. Bedeutsam war dies für das folgende Hydrophobierungsverfahren im Rahmen der Prüfkörperherstellung. Das verdunstete Hydrophobierungsmittel führt bei umliegenden Oberflächen, wie die von weiteren Prüfkörpern, zu einer unbeabsichtigten hydrophoben Einstellung dieser. Aus diesem Grund wurde ausschließlich eine Hydrophobierungsmaßnahme je Wirkstoffgehalt pro Tag in aufsteigender Reihenfolge des Wirkstoffgehaltes durchgeführt und die unterschiedlich behandelten Prüfkörper stets räumlich getrennt gelagert.

### 4.1.2.2 Vorversuch zur Ermittlung der Tauchzeit

Zur Untersuchung der Wassertransportmechanismen in hydrophobierten Baustoffen war eine Verteilung der Hydrophobierung über den gesamten Prüfkörperquerschnitt als maßgebliches Ausgangskriterium gefordert. Das Tauchen von Prüfkörpern in dem Hydrophobierungsmittel gewährleistet die bestmögliche Zugänglichkeit der Hydrophobierung in das Prüfkörperinnere. Zudem hängt die Eindringtiefe einer Hydrophobierung maßgeblich von der Kontaktzeit dieser mit dem Baustoff ab.

Aus diesen Gründen wurde ein Vorversuch zur Ermittlung des Verhältnisses von Tauchzeit zur Eindringtiefe des Hydrophobierungsmittels durchgeführt. Dazu wurden  $n = 27$  Prüfkörper beider Materialien in die Hydrophobierung getaucht. Die Entnahme je drei Prüfkörper erfolgte nach 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 und 120 min. Darauf folgend wurden die drei Prüfkörper je Tauchzeit getrennt in Klimaboxen für sieben Tage über einer gesättigten Kaliumchlorid-Lösung (85 % rel. LF) gelagert. Im Anschluss wurden die Prüfkörper gespalten und auf beiden Hälften mittig ein Wassertropfen von 3  $\mu\text{l}$  mittels Pipette aufgetragen. Die Ausprägung sowie Formänderung der Tropfen und das Benetzungsverhalten wurden nach 1 min und 30 min qualitativ visuell ermittelt (Abbildung 16).

Die Ausbildung eines kugelförmigen Tropfens mit keiner Penetration in den Baustoff (Abbildung 16 rechts) wurde als Kriterium für eine erfolgreiche Hydrophobierung des gesamten Prüfkörperquerschnitts festgesetzt und dementsprechend die zugehörige Tauchzeit als ausreichend angenommen.



**Abbildung 16: Qualitative Auswertung der Ausprägung eines Wassertropfens auf Bruchfläche der Prüfkörper zur Tauchzeitenermittlung der Prüfkörper in dem Hydrophobierungsmittel. Penetration des Wassertropfens der Bruchkante eines Mörtelprüfkörpers nach 10 min Tauchzeit (links). Ausbildung eines stehenden Wassertropfens auf Bruchkante eines Mörtelprüfkörpers nach 80 min Tauchzeit (rechts).**

Die Ergebnisse der Tropfenform und der Ausprägung der Penetration nach 1 Minute sowie nach 30 Minuten in Abhängigkeit der Tauchzeit in der Hydrophobierung sind in Tabelle 7 und Tabelle 8 für Mörtel und Ziegel dargestellt.

**Tabelle 7: Tropfenform und Penetration eines Wassertropfens nach 1 Minute und 30 Minuten in Abhängigkeit der Tauchzeit des Mörtels in der Hydrophobierung**

Tauchzeit [min]	Tropfenform nach 1 min	Penetration nach 1 min	Tropfenform nach 30 min	Penetration nach 30 min
0	nicht erkennbar	stark, gesamte Tropfenauflagefläche	nicht erkennbar	stark, gesamte Tropfenauflagefläche
10	nicht erkennbar	stark, gesamte Tropfenauflagefläche	nicht erkennbar	stark, gesamte Tropfenauflagefläche
20	Linse	mittelstark, gesamte Tropfenauflagefläche	Linse	mittelstark, gesamte Tropfenauflagefläche
30	Flache Halbkugel	mittelstark	Linse	leichte bis mittelstark
40	Halbkugel	leicht	flache Halbkugel	leicht
50	Kugel	keine	Halbkugel	minimale bis leicht
60	Kugel	keine	Kugel	minimal
80	Kugel	keine	Kugel	keine
100	Kugel	keine	Kugel	keine
120	Kugel	keine	Kugel	keine

Während für hydrophobierten Ziegel bereits nach 30 min die Tropfenform einer Kugel mit keiner Benetzung des Substrates zu verzeichnen war, wurde dies für hydrophobierten Mörtel erst nach 80 min Tauchzeit erreicht. Um ein einheitliches Vorgehen zur Hydrophobierung zu gewährleisten, wurde infolgedessen die Tauchzeit in der Hydrophobierung für beide Baustoffe auf 80 min festgesetzt.

**Tabelle 8: Tropfenform und Penetration eines Wassertropfens nach 1 Minute und 30 Minuten in Abhängigkeit der Tauchzeit des Ziegels in der Hydrophobierung**

Tauchzeit [min]	Tropfenform nach 1 min	Penetration nach 1 min	Tropfenform nach 30 min	Penetration nach 30 min
0	flache Halbkugel	minimal bis leicht	flache Halbkugel	minimal bis leicht
10	Halbkugel	keine	Halbkugel	minimal bis leicht
20	Kugel	keine	Halbkugel	keine
30	Kugel	keine	Kugel	keine
40	Kugel	keine	Kugel	keine
50	Kugel	keine	Kugel	keine
60	Kugel	keine	Kugel	keine
80	Kugel	keine	Kugel	keine
100	Kugel	keine	Kugel	keine
120	Kugel	keine	Kugel	keine

#### 4.1.2.3 Vorversuch zur Ermittlung geeigneter Verdünnungsmittel

Die Untersuchung des Einflusses einer Hydrophobierung auf die Wassertransportmechanismen in mineralischen Baustoffen bedurfte einer differenzierten Betrachtung dieser bei sukzessiv steigenden Wirkstoffgehalten der Hydrophobierung. Hierzu sollte die Hydrophobierung entsprechend verdünnt werden, um unterschiedliche Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung einzustellen. In diesem Vorversuch wurde ein geeignetes Verdünnungsmittel ermittelt, welches folgende Kriterien erfüllen sollte:

1. Lösungsvermögen gegenüber dem Hydrophobierungsmittel
2. chemisch inertes Reaktionsverhalten gegenüber dem Hydrophobierungsmittel
3. Austritt aus den Baustoffen während/nach Reaktion des Hydrophobierungsmittels
4. kein Eintrag von zusätzlicher Hydrophobie oder Hydrophilie in die Baustoffe

Die ersten drei Kriterien wurden durch eine chemisch begründete Auswahl von üblichen Lösungsmitteln erfüllt (Tabelle 9).

**Tabelle 9: Ausgewählte Lösungsmittel unter Angabe deren Stoffgruppe, dem Lösungsvermögen und der Siedetemperatur**

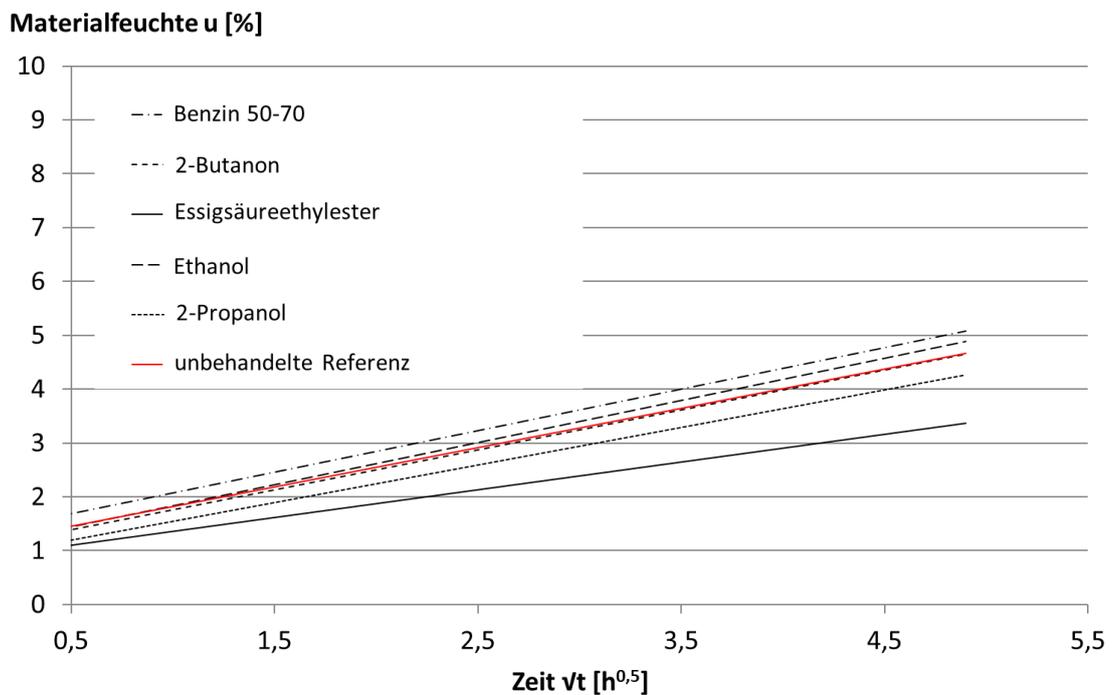
Stoff	Stoffgruppe	Lösevermögen	Siedetemperatur [°C]
Benzin 50-70	Alkane	unpolar	50 – 70
2-Butanon	Ketone	polar und unpolar	80
Essigsäureethylester	Ester	sehr begrenzt polar und unpolar	77
Ethanol	Alkohole	polar und unpolar	78
2-Propanol	Alkohole	polar und unpolar	82

Isobutyltriethoxysilan ist wie die übrigen Alkylalkoxysilane ein nahezu unpolarer, hydrophober Stoff, welcher sich folglich nur in ebensolchen oder in Stoffen, die einen ausgeprägten unpolaren Molekülteil aufweisen, löst. Alle ausgewählten Stoffe verfügten über eine unpolare Löslichkeit. Die Zuordnung des Stoffes zu einer Stoffgruppe ließ sein Reaktionsverhalten vorhersagen. Alkane, Ketone, Alkohole und Ester gehen keine spontanen Reaktionen mit Alkylalkoxysilanen ein und waren somit als Verdünnungsmittel grundsätzlich geeignet. Der Austritt des Verdünnungsmittels während oder nach der Reaktion der Hydrophobierung ist durch eine relativ niedrige Siedetemperatur von  $\leq 100$  °C gewährleistet, welche alle ausgewählten Stoffe aufwiesen.

Die Überprüfung der Erfüllung des vierten Kriteriums erfolgte über einen kapillaren Saugversuch. Hierzu wurden zunächst Prüfkörper (5 cm x 5 cm x 3 cm) aus Mörtel und Ziegel zu je drei Parallelen in die Lösungsmittel nach Tabelle 9 für

80 min getaucht. Daraufhin erfolgte eine siebentägige Lagerung der Prüfkörper getrennt nach verwendetem Lösungsmittel in Klimaboxen über Kaliumchloridlösung (85 % rel. LF). Im Anschluss wurden die Prüfkörper, wiederum getrennt nach verwendetem Lösungsmittel, sowie eine unbehandelte Referenz (3 Parallelen) je Baustoff im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Der darauffolgende kapillare Saugversuch erfolgte nach DIN EN ISO 15148:2018 [D17] (Beschreibung in 4.1.5).

Die Ergebnisse der steigenden Materialfeuchte in Folge der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 in Form von Ausgleichsgeraden dargestellt.

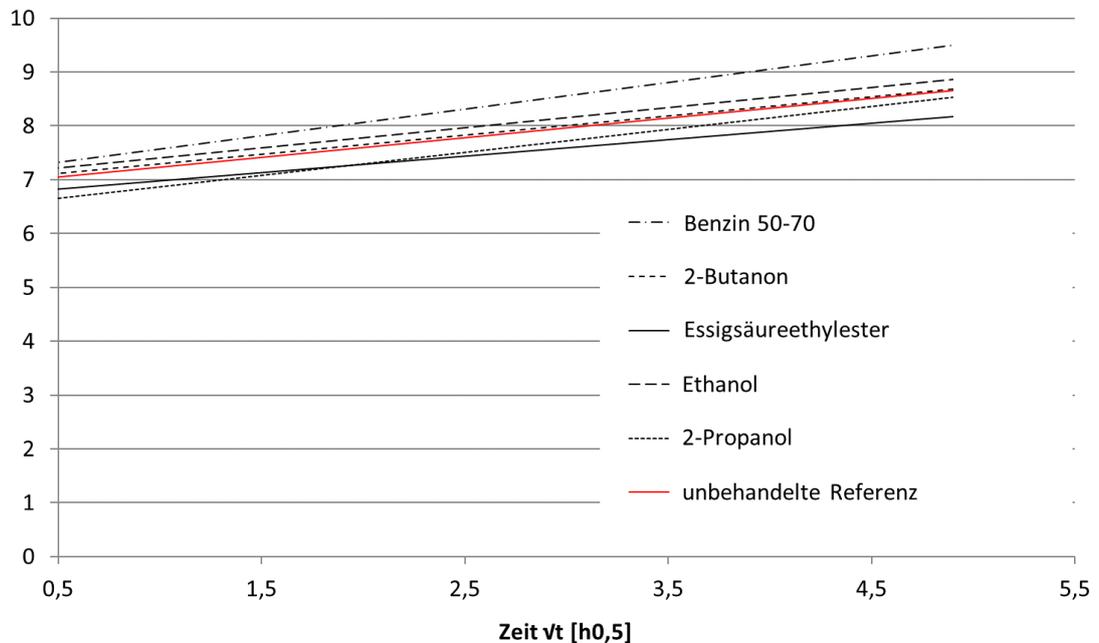


**Abbildung 17: Materialfeuchten in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt im kapillaren Saugversuch für Mörtel getaucht in unterschiedliche Lösungsmittel**

Diese zeigten alle den typisch linear steigenden Verlauf der Materialfeuchte in Abhängigkeit der Wurzel der Zeit. Die Ausgleichsgeraden der zeitabhängigen Materialfeuchte differierten für Mörtel und Ziegel behandelt mit Benzin 50-70 sowie Essigsäureethylester am deutlichsten und wurden daher als Verdünnungsmittel ausgeschlossen. Ethanol, 2-Butanon und 2-Propanol schienen keinen Einfluss auf die zeitabhängige Wasseraufnahme zu nehmen, wie der ähnliche Verlauf und

Position der Ausgleichsgeraden zur unbehandelten Referenz zeigte. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde 2-Butanon als Verdünnungsmittel für die Einstellung des Wirkstoffgehaltes für die Folgeversuche ausgewählt.

**Materialfeuchte u [%]**



**Abbildung 18: Materialfeuchten in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt im kapillaren Saugversuch für Ziegel getaucht in unterschiedliche Lösungsmittel**

#### 4.1.2.4 Hydrophobieren der Prüfkörper

Die zugesägten Prüfkörper aus Ziegel und Zementmörtel wurden zunächst bei 50 % relativer Luftfeuchte und 23 °C bis zum Erreichen der Massenkonstanz gelagert, um genügend Feuchte bei ausreichend freien Poren für die Hydrophobierung sicherzustellen.

Auf Grundlage der Vorversuche wurden die Prüfkörper für 80 min in Hydrophobierungslösungen, dessen geforderte Wirkstoffgehalte mit 2-Butanon eingestellt wurden, getaucht. Gemäß Faktorplan (Tabelle 10) wurden acht unterschiedliche Wirkstoffgehalte verwendet. Als Referenzprüfkörper wurde eine Parallele in reinem 2-Butanon getaucht sowie eine Parallele unbehandelt verwendet. Aufgrund der hohen Verdunstungsrate des Hydrophobierungsmittels wurde ausschließlich eine Hydrophobierungsmaßnahme je Wirkstoffgehalt pro Tag in aufsteigender

Reihenfolge des Wirkstoffgehaltes durchgeführt und die unterschiedlich behandelten Prüfkörper stets räumlich getrennt gelagert.

**Tabelle 10: Faktorplan der Prüfkörper für die Wassertransportversuche an Mörtel und Ziegel**

Parameter	Beschreibung	PK-Bezeichnung	Faktor
Baustoff	Mörtel, Ziegel	M, Z	2
Hydrophobierungsmittel	Isobutyltriethoxysilan	I	1
Wirkstoffgehalt Hydrophobierungsmittel [M.-%]	0; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 (nur Ziegel); 5; 7,5 (nur Mörtel); 10; 100 zusätzlich 2-Butanon	0; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 5; 7,5; 10; 100; B	10
Parallele	10 PK je Messung und 5 PK als Rückstellprobe für ergänzende Versuche	lfd. Nr.	15
<b>gesamt</b>			<b>300</b>

Hierbei wurden die Prüfkörper mit einem eindeutigen Prüfkörperschlüssel versehen, welcher auch im Folgenden in den Darstellungen der Ergebnisse verwendet wird. Dieser setzt sich wie folgt zusammen:

#### Baustoff – Hydrophobierungsmittel – Wirkstoffgehalt

Die jeweiligen Parallelen eines jeden Wirkstoffgehaltes wurden gemeinsam bei atmosphärischem Druck imprägniert, um eine gleichbleibende Qualität der Hydrophobierung für alle Parallelen eines Wirkstoffgehaltes sicherzustellen. Dazu wurden die Prüfkörper in einem Becherglas aufgestapelt. Unter den jeweils ersten und zwischen allen weiteren Prüfkörpern wurden Zahnscheiben ( $\varnothing$ : M 20, Material: Edelstahl) als Abstandshalter gelegt, um einen allseitig vollflächigen Zugang für das Hydrophobierungsmittel zu ermöglichen (Abbildung 19).

Nach 80 Minuten Tauchzeit wurden die Prüfkörper der jeweiligen Hydrophobierungslösung entnommen und unter einem Abzug zunächst für zwei Stunden zur Ablüftung gelagert. Im Anschluss wurden die Prüfkörper getrennt nach Wirkstoffgehalt für 7 Tage bei 85 % relativer Luftfeuchte über einer gesättigten Kaliumchloridlösung in Klimaboxen mit integrierter Luftumwälzung gelagert.



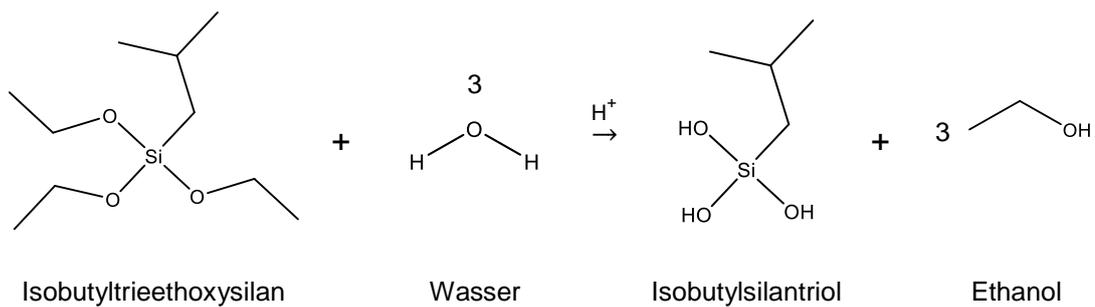
**Abbildung 19: Imprägnieren der Prüfkörper mit Hydrophobierungsmittel. Links: Prüfkörper im Becherglas mit Zahnscheiben als Unterlage. Mitte: gestapelte Prüfkörper mit Zahnscheiben als Zwischenlage. Rechts: gestapelte Prüfkörper mit Hydrophobierungsmittel**

### 4.1.3 Bestimmung des Wirkstoffgehaltes

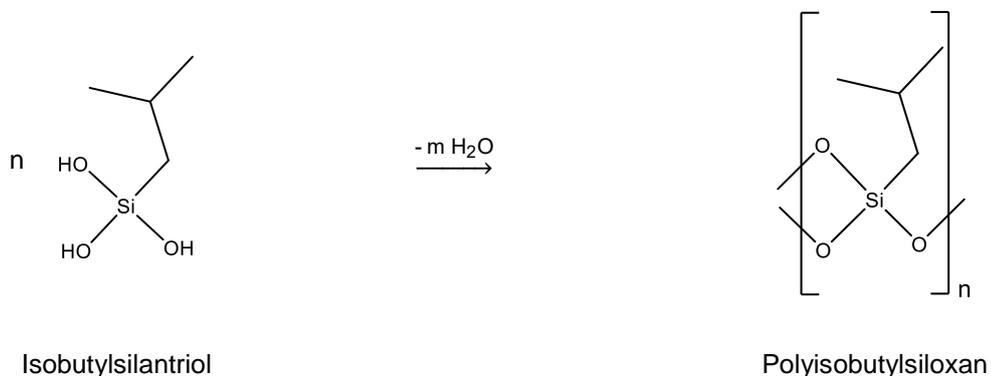
#### 4.1.3.1 Totalhydrolyse

Zur Bestimmung der bestmöglichen Menge des ausreagierten Hydrophobierungsmittels wurde eine Bestimmung des Wirkstoffgehaltes mittels Totalhydrolyse nach Horn *et al.* [82] durchgeführt. Dieser Versuch ist als Modellversuch zu verstehen, da für die Reaktion des Hydrophobierungsmittels (Triethoxybutylsilan, Protectosil® BHN; Evonik Industries) bestmögliche Reaktionsbedingungen geschaffen werden. Zugrunde liegen die stöchiometrischen Verhältnisse des als Edukt funktionierenden Hydrophobierungsmittels Isobutyltriethoxysilan und des nach Hydrolyse und Kondensation entstehenden Produkts Polyisobutylsiloxan (Reaktionsgleichung 5 und Reaktionsgleichung 6).

**Reaktionsgleichung 5: Säurekatalysierte Hydrolysereaktion des Isobutyltriethoxysilans mit Wasser zu Isobutylsilantriol und Ethanol**



**Reaktionsgleichung 6: Kondensationsreaktion des Isobutylsilantriols unter Wasserabspaltung zum Polyisobutylsiloxan**



Das Hydrophobierungsmittel wurde in Analogie zu 4.1.1 in 10 verschiedene Wirkstoffgehalte (1 M.-%; 1,5 M.-%; 2 M.-%; 2,5 M.-%; 3 M.-% 5 M.-%; 7,5 M.-%;

10 M.-%; 100 M.-%) mittels 2-Butanon eingestellt. Zu je drei Parallelen je Wirkstoffgehalt wurden jeweils 4 g der jeweiligen Hydrophobierungslösung in Prüfgläsern mit 10 ml einer Hydrolyselösung (Wasser, 2-Propanol, konz. Salzsäure im Verhältnis 1:3:0,2) versetzt und mit einem Twist-Off-Deckel luftdicht verschlossen. Die Menge des Wassers in der Hydrolyselösung wurde stöchiometrisch für die vollständige Hydrolyse berechnet (Reaktionsgleichung 5) und zugunsten eines Wasserüberschusses auf etwas mehr als 2 g aufgerundet. Im Anschluss wurden die geschlossenen Prüfdosen für zwei Stunden bei 20 °C unter wiederholtem Schwenkens der Lösung in einem 10-Minuten Intervall gelagert. Danach wurden die Deckel der Prüfdosen entfernt und diese weitere drei Stunden in einem Trockenschrank bei 150 °C deponiert. Nach einer Abkühlzeit von einer Stunde wurde die Masse der Prüfdosen erneut gravimetrisch bestimmt. Um Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Hydrophobierungslösungen je Wirkstoffgehalt durch Verdampfung zu vermeiden, wurde die Totalhydrolyse aufsteigend nach Wirkstoffgehalt zeitlich hintereinander durchgeführt.

Auf Basis der gravimetrisch bestimmten Masse des Isobutyltriethoxysilans wurde über die stöchiometrische Menge des Polyisobutylsiloxans der theoretische Hydrolyserückstand berechnet (Gleichung 19).

$$HR_{theor} = n \cdot M$$

Gleichung 19

$HR_{theor}$	theoretischer Hydrolyserückstand Probe [g]
$n$	Stoffmenge Polyisobutylsiloxan [mol]
$M$	Molmasse Polyisobutylsiloxan [g/mol]

Der experimentell bestimmte Hydrolyserückstand wurde mit dem theoretischen Hydrolyserückstand der Probe des Wirkstoffgehalts von 100 M.-% in Relation gesetzt (Gleichung 20), um den relativen Hydrolyserückstand als Maß für den Wirkstoffgehalt des Polyisobutylsiloxans zu berechnen. Letzterer wird als korrigierter Wirkstoffgehalt des in den Versuchen durch 2-Butanon eingestellten Wirkstoffgehaltes des Hydrophobierungsmittels angesehen.

$$HR_{rel} = \frac{HR_{exp} \cdot 100 \text{ M.-%}}{HR_{theor_{100 \text{ M.-% WSG}}}}$$

$HR_{rel}$	relativer Hydrolyserückstand [M.-%]
$HR_{exp}$	experimentell bestimmter Hydrolyserückstand [g]
$HR_{theor_{100 \text{ M.-% WSG}}}$	theoretischer Hydrolyserückstand Probe 100 M.-% Wirkstoffgehalt [g]

#### 4.1.3.2 Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkelmessung wurde nach dem statischen Verfahren nach DIN EN ISO 19403-2:2020 [D20] mithilfe eines Kontaktwinkelmessgerätes mit digitaler Bilderfassung und -analyse durchgeführt (OCA25, dataphysics). Abbildung 20 gibt einen Überblick über den Aufbau des Messgeräts.

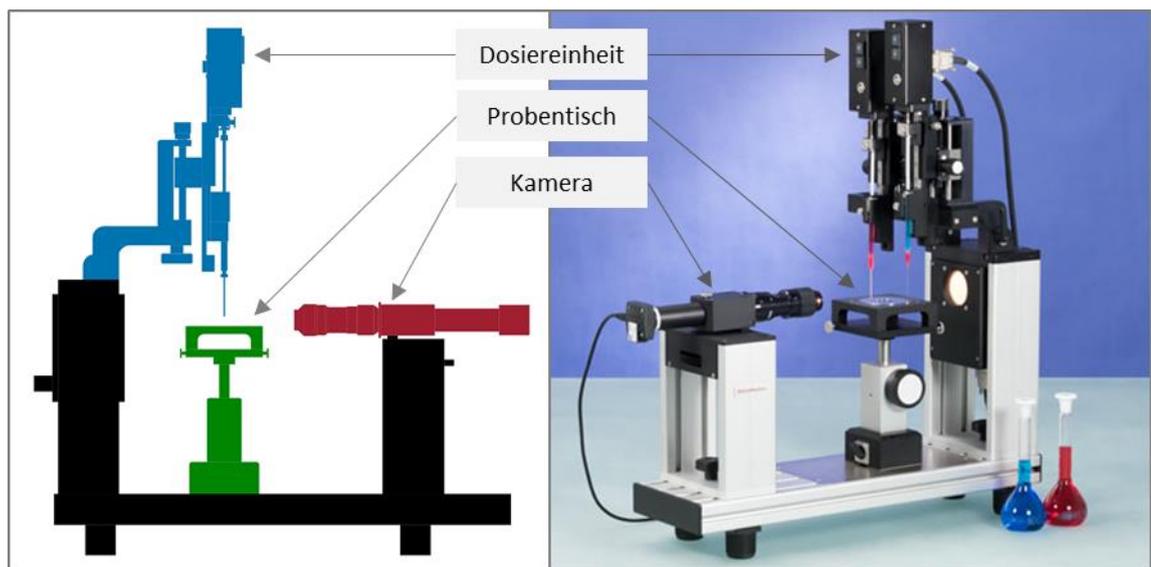


Abbildung 20: Kontaktwinkelmessgerät OCA25 der Firma dataphysics mit automatischer Dosiereinheit, in x,y,z-Richtung bewegbarer Probentisch und Hochleistungskamera mit 6,5-fach Zoomobjektiv. Schematische Darstellung (links) und Foto des Messgeräts (rechts). <https://www.dataphysics-instruments.com/de/produkte/oca/>

Der jeweilige Prüfkörper wurde mittig auf dem Probentisch positioniert. Über die automatische Dosiereinheit wurde ein Wassertropfen mit einem Volumen von 4 µl generiert, welcher sich an der Kanüle formte. Der Prüfkörper wurde durch Bewegung des Probentisches in z-Richtung an den Tropfen herangeführt. Der Tropfen wurde abgeholt, sodass dieser sich ohne Kontakt zur Kanüle auf der

Prüfkörperoberfläche befand. Direkt im Anschluss wurde die Software zur Bildfassung und -analyse des Tropfens gestartet.

Die Kontaktwinkel wurden an je zehn Tropfen pro Prüfkörper über eine Zeitspanne von drei Minuten mit einem Messintervall von 10 s gemessen. Es wurde jeweils ein Prüfkörper je Baustoff und Wirkstoffgehalt im Vorhinein ausgewählt.

### 4.1.3.3 Analytische Methoden

Zur direkten quantitativen Bestimmung der Menge an Polysiloxan, das bei den Silanreaktionen entsteht und an den Porenwandungen haftet, wurden zwei unterschiedliche analytische Methoden durchgeführt. Für beide Methoden war eine identische Prüfkörpervorbereitung vorgesehen. Jeweils ein Mörtel- und ein Ziegelprüfkörper (5 cm x 5 cm x 3 cm) wurde zunächst entsprechend 4.1.2.4 in den Wirkstoffgehalten 0 M.-%; 2,5 M.-% sowie 100 m.-% hydrophobiert und gelagert. Im Anschluss wurden die Prüfkörper einzeln in einer Kugelmühle für zweimal 3 Minuten vermahlen. Zwischen den Mahlvorgängen wurde eine Pause von 30 Minuten eingehalten, um einer Überhitzung der zermahlenden Prüfkörper infolge der Reibung entgegenzuwirken. In die jeweiligen Schlagbecher wurden zu den entsprechenden Prüfkörpern jeweils 3 Stahlkugeln ( $\varnothing$  20 mm) hinzugefügt.

Die Mörtel- und Ziegelpulver wurden in einer ersten Methode mittels FT-IR-Spektroskopie (Nicolet iZ10, Thermo Scientific) nach dem Verfahren von Wittmann & Gerdes [205], Gerdes [64] sowie Oehmichen [135] untersucht. In den vorliegenden Arbeiten wurde gezeigt, dass die FT-IR-Spektroskopie eine wirksame Methode ist, Wirkstoffprofile an hydrophobierten Werkstoffen aufzustellen. Der FT-IR-Spektroskopie liegt zugrunde, dass infrarote Strahlung Schwingungsprozesse in funktionellen Gruppen von Molekülen in einer für sie charakteristischen Wellenlänge anregt. Dabei wird die Intensität der Strahlung beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt und beim FT-IR-Spektrum als Funktion der Wellenlänge aufgetragen [135]. Somit setzt sich dieses Spektrum aus den Banden der einzelnen funktionellen Gruppen zusammen, welche Rückschlüsse auf das zu untersuchende Polysiloxan zulassen. Die genauere quantitative Auswertung der

Spektren erfolgt über die Basis-Linien-Methode. Hierbei wird die Peakfläche einer charakteristischen Bande integriert, da die Fläche unterhalb des Peaks proportional zur Konzentration des Stoffes ist [64].

In der zweiten Methode wurde der TOC-Gehalt mittels Thermogravimetrie (Netzsch STA 409 PC/PG) durch das Institut für Anorganische Chemie an der Leibniz Universität Hannover untersucht. Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gemessen. Ergebnis ist eine thermische Zersetzungskurve, in welcher die Masse oder die Massenprozentage als eine Funktion der Temperatur dargestellt werden. Die Messmethode ist vor allem für die Untersuchung von Polymeren, zu denen das Polysiloxan der Hydrophobierung gehört, geeignet, da Thermogramme Informationen über Zersetzungsmuster der Polymere liefern. Hierbei sind Zersetzungsmuster eindeutig dem jeweiligen Polymer zuordbar [176].

## 4.1.4 Charakterisierung der Poren

### 4.1.4.1 Bestimmung der Porenvolumenverteilung durch Quecksilberintrusion

Zur Bestimmung der Porenvolumenverteilung wurden unbehandelte Proben sowie mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobierte Proben der verwendeten zwei Baustoffe mittels Quecksilberintrusion (Quecksilberporosimeter Pascal 440 EVO, Thermo Scientific) nach DIN ISO 15901-1 [D21] untersucht. Der Kontaktwinkel von Quecksilber und Mörtel bzw. Ziegel wurde mit einem Wert  $140^\circ$  angenommen. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers betrug  $0,485 \text{ N/m}$ . Der Druckbereich bei der Untersuchung begann im Vakuum und endete bei  $400 \text{ MPa}$ . Auf Basis der über den Druck aufgetragenen Mengenänderung des Quecksilbers ermittelte das Gerät die Porenradienverteilung mittels der Washburngleichung (Gleichung 21) und berechnete zusätzlich die spezifische Oberfläche.

$$r_p = -\frac{2 \cdot \sigma_l}{p} \cos \theta$$

Gleichung 21

$r_p$  Porenradius [m]

$\sigma_l$  Oberflächenspannung des Quecksilbers [N/m]

$p$  Druck [N/m<sup>2</sup>]

$\theta$  Kontaktwinkel des Quecksilbers auf der Probe [°]

### 4.1.4.2 Bestimmung der Sorptionsisothermen

Aus dem Verlauf der Sorptionsisothermen kapillarporöser Materialien lassen sich Rückschlüsse auf die Porenstruktur und innere Oberfläche der zu untersuchenden Materialien ziehen. Daher wurden Sorptionsisothermen für unbehandelte sowie für mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobierte Mörtel und Ziegel mittels eines automatischen, gravimetrischen Wasserdampfsorptionsgerätes (GraviSorp 120, Porotec) bestimmt. Parallel wurden jeweils 10 g Proben der unbehandelten und hydrophobierten Mörtel und Ziegel bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in dem Gerät sukzessiv bis 95 % ansteigender und in Analogie abfallender

relativer Luftfeuchten ausgesetzt. Die Masse der Proben wurde in einem Messintervall von 30 min über eine Gesamtmesszeit von 56 Stunden bestimmt.

#### 4.1.4.3 Bestimmung der offenen Porosität durch Vakuum-Druck-Tränkung

Die Prüfung der Wasseraufnahme unter Vakuum-Druck-Tränkung und die darauffolgende Bestimmung der offenen Porosität wurde in Anlehnung an die DIN EN 1936:2007 [D9] durchgeführt. Zunächst wurden die Prüfkörper bei 50 °C bis zur Massekonstanz im Trockenschrank getrocknet und die Darrmasse gravimetrisch bestimmt sowie das Darrvolumen mittels Messschieber ermittelt. Im Anschluss wurden die Prüfkörper auf inerten Auflagern in Bechergläser (1 l) deponiert und bis zur Überdeckung der Prüfkörper von mindestens 30 mm mit demineralisiertem Wasser befüllt. In einer Vakuum- Druck- Kammer wurden die Prüfkörper für 20 Minuten unter Vakuum (4 kPa) und anschließend für 30 Minuten unter Druck (750 kPa) gelagert. Nach Beendigung des Vakuum-Druck-Zyklus wurden die Prüfkörper für weitere 24 Stunden in den Bechergläsern gelagert, danach entnommen und die Masse des vollständig mit Wasser gesättigten Prüfkörpers gravimetrisch bestimmt.

Aus den Werten der Masse der trockenen und gesättigten Prüfkörpern wurde die Wasseraufnahme nach Vakuum-Druck-Tränkung, welche der maximalen Wassersättigung entspricht nach Gleichung 22 berechnet.

$$W_{VD} = \frac{m_s - m_d}{m_d} \cdot 100 \text{ M. -\%} \quad \text{Gleichung 22}$$

$W_{VD}$  Wasseraufnahme nach Vakuum-Druck-Tränkung [M.-%]

$m_d$  Masse des getrockneten Probekörpers [g]

$m_s$  Masse des gesättigten Probekörpers [g]

Über die Berechnung des Volumens des aufgenommenen Wassers wurden das Volumen der offenen Poren nach Gleichung 23 berechnet.

$$V_{op} = \frac{m_s - m_d}{\rho_w} \quad \text{Gleichung 23}$$

$V_{op}$  Volumen der offenen Poren [m<sup>3</sup>]

$m_s$  Masse des mit Wasser gesättigten Prüfkörpers [kg]

$m_d$  Masse des darrtrockenen Prüfkörpers [kg]

$\rho_w$  Dichte des Wassers [kg/m<sup>3</sup>]

Im Anschluss wurde die offene Porosität nach Gleichung 24 ermittelt.

$$\phi_{op} = \frac{V_{op}}{V_0} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 24}$$

$\phi_{op}$  offene Porosität [Vol-%]

$V_{op}$  Volumen der offenen Poren [m<sup>3</sup>]

$V_0$  Volumen des darrtrockenen Prüfkörpers [m<sup>3</sup>]

#### 4.1.4.4 Bestimmung der kapillarwirksamen Porosität durch Eintauchen in Wasser bei atmosphärischem Druck

Die Prüfung der Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck und der darauffolgenden Bestimmung der effektiven, kapillarwirksamen Porosität erfolgte in Anlehnung an DIN EN 13755:2008 [D3].

Hierzu wurden die Prüfkörper zunächst im Trockenschrank bei 50 °C bis zur Massekonstanz darrgetrocknet. Nach Abkühlen der Prüfkörper über Trockenmittel in luftdichten Behältern wurden die Prüfkörper auf inerten Auflagern im Abstand von mind. 15 mm in Behälter mit ebener Grundfläche platziert und demineralisiertes Wasser bis zur halben Höhe der Prüfkörper eingefüllt. Nach 60 min wurde wiederum Wasser bis zu einem Wasserspiegel von drei Vierteln der Höhe der Prüfkörper und nach 120 min nochmals Wasser eingefüllt, bis die Prüfkörper vollständig bis 25 mm Überdeckung eingetaucht waren. Die Prüfkörper wurden nach 48 h aus dem Wasser genommen, zügig mit einem feuchten Tuch abgewischt und anschließend innerhalb von 1 min auf 0,01 g genau gewogen. Dieser Vorgang wurde alle 24 ±2 h wiederholt, bis die Massekonstanz bei den wassergesättigten Prüfkörpern erreicht war. Aus den Werten der Masse der trockenen und gesättigten Prüfkörper wurde die Wasseraufnahme bei atmosphärischem Druck, welche der freien Wassersättigung entspricht, nach Gleichung 25 berechnet.

$$W_a = \frac{m_s - m_d}{m_d} \cdot 100 \text{ M. -\%} \quad \text{Gleichung 25}$$

$W_a$  Wasseraufnahme bei atmosphärischem Druck [M.-%]

$m_d$  Masse des getrockneten Probekörpers [g]

$m_s$  Masse des gesättigten Probekörpers [g]

Über die Berechnung des Volumens des aufgenommenen Wassers wurden das Volumen der frei zugänglichen Poren sowie die effektive, kapillarwirksame Porosität nach Gleichung 26 und Gleichung 27 berechnet.

$$V_{kap} = \frac{m_s - m_d}{\rho_W} \quad \text{Gleichung 26}$$

$V_{kap}$  Volumen der kapillarwirksamen Poren [m<sup>3</sup>]  
 $m_s$  Masse des mit Wasser gesättigten Prüfkörpers [kg]  
 $m_d$  Masse des darrtrockenen Prüfkörpers [kg]  
 $\rho_W$  Dichte des Wassers [kg/m<sup>3</sup>]

$$\phi_{eff} = \frac{V_{eff}}{V_0} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 27}$$

$\phi_{eff}$  effektive Porosität [Vol-%]  
 $V_{kap}$  Volumen der kapillarwirksamen Poren [m<sup>3</sup>]  
 $V_0$  Volumen des darrtrockenen Prüfkörpers [kg/m<sup>3</sup>]

Abschließend wurde der Sättigungsgrad nach Gleichung 28 berechnet. Hierbei wurde die jeweilige Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck entsprechend der Baustoffe, die in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobiert wurden, mit der Wassersättigung nach Vakuum-Druck-Tränkung der unbehandelten Baustoffe ins Verhältnis gesetzt.

$$S_W = \frac{W_a}{W_{VD_0}} \quad \text{Gleichung 28}$$

$S_W$  Sättigungswert [%/ %]  
 $W_a$  Wasseraufnahme bei atmosphärischem Druck [M.- %]  
 $W_{VD_0}$  Wasseraufnahme der unbehandelten Prüfkörper nach Vakuum-Druck-Tränkung [M.- %]

#### 4.1.4.5 Bestimmung der Porenraumstruktur über den elektrischen Widerstand

Bei kapillarporösen Baustoffen wird davon ausgegangen, dass der Elektronenladungstransport nur über die in den Poren befindliche Elektrolytlösung erfolgt und die bestehende Zementmatrix des Mörtels, das gebrannte Ton-Sand-Gefüge des

Ziegels sowie die in beiden Baustoffen eingebetteten Gesteinskörner als Isolatoren fungieren. Somit wird die elektrische Leitfähigkeit von kapillarporösen Baustoffen maßgeblich von der Elektrolytlösung, dem Sättigungsgrad und der Porenraumstruktur beeinflusst [147]. Die zweite Gleichung von Archie [5] stellt diesen Zusammenhang der Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit für den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes dar (Gleichung 29).

$$\varrho = \frac{\varrho_F}{\phi^{mE} \cdot S_w^{nE}}$$

Gleichung 29

$\varrho$	spezifischer Widerstand teilgesättigte Probe [ $\Omega\text{m}$ ]
$\varrho_F$	spezifischer Widerstand der Porenlösung [ $\Omega\text{m}$ ]
$\phi$	Porosität [-]
$mE$	Porositätsexponent
$S_w$	Sättigungsgrad [-]
$nE$	Sättigungsexponent

Die effektive Porosität  $\phi^m$  wird durch den Porositätsexponent bestimmt und hängt von der Porengeometrie und der Vernetzung der Poren ab (3.1.1). Der Sättigungsgrad beschreibt das Verhältnis des Volumens der Porenlösung zum Gesamtvolumen der Probe. Dieser wird durch den Sättigungsexponenten, in Analogie zum Porositätsexponenten, in einen effektiven Sättigungsgrad modifiziert. Der Sättigungsexponent wird vor allem von der Porenoberfläche sowie deren Mikrostruktur und insbesondere von deren Benetzbarkeit beeinflusst [166].

Im folgenden Versuch wurde untersucht, inwieweit sich die Hydrophobierung auf die Porenraumstruktur auswirkt, indem elektrische Widerstände an Mörtel und Ziegel ausgewählter Hydrophobierungswirkstoffgehalte (0 M.-%; 1,5 M.-%; 7,5 M.-%; 100 M.-%) gemessen wurden. Auf eine Berechnung des spezifischen Widerstandes über einen Geometriefaktor aus den gemessenen absoluten Werten des elektrischen Widerstandes wurde verzichtet. Die Werte des elektrischen Widerstandes ließen ebenso einen Vergleich aufgrund gleicher Prüfkörperdimensionen, gleichem Messaufbau und Elektrodenabstand zu. Der elektrische Widerstand der Porenlösungen der jeweiligen baustoffgleichen Prüfkörper wurde als identisch angenommen, da potenzielle Ladungsträger aus den Baustoffen selbst generiert werden oder aus dem Wasser während der Tränkung auf gleiche Weise

zugeführt wurden. Um weitere Ladungsträger durch die Hydrophobierung auszuschließen, wurden Vorversuche durchgeführt. Hierbei wurden die Prüfkörper in einer Kugelmühle zermahlen und das entstehende Pulver in Wasser aufgeschlämmt. Nach Sedimentation der Feststoffe wurden die elektrischen Widerstände der Lösungen bestimmt. Diese erwiesen sich für die jeweiligen Baustoffe unabhängig der jeweiligen Wirkstoffgehalte als konstant.

Aus den Rückstellproben (4.1.1) wurden Prüfkörper in den Dimensionen von  $3 \times 3 \times 5 \text{ cm}^3$  zugesägt und mit Elektroden versehen (Abbildung 21). Zur Einlassung der Elektroden wurden die Prüfkörper mit zwei Bohrlöchern (Durchmesser 4 mm, Tiefe 15 mm, Abstand 30 mm) versehen. Die Elektroden bestanden aus Polyamid-isolierten Edelstahlkabeln (Kerndurchmesser 1,2 mm, Länge 60 mm), an deren Enden jeweils 5 mm der Isolierung entfernt wurde. Die Bohrlöcher wurden zur Hälfte mit einem durch Graphitpulver leitfähig eingestellten 2K-Epoxydharzklebstoff (Toolcraft Epoxydharz L, Conrad Electronic) befüllt und die Elektroden darin eingeklebt. Nach 24 Stunden Aushärtungszeit erfolgte eine Auffüllung der Bohrlöcher mit einem isolierenden 2K-Epoxydharzklebstoff. Hierbei wurden beide Klebstoffvarianten dahingehend eingestellt, dass diese eine ausreichende Haftung zum Substrat sowie den Elektroden aufwiesen und keine Ausbreitung des Klebstoffs in umliegende Poren erfolgte (Abbildung 21).



**Abbildung 21: Schematische Darstellung Prüfkörperaufbau (links). Füllung der Bohrlöcher eines Prüfkörpers aus Mörtel mit leitfähigem und darüber befindlichem, isolierendem Klebstoff; vertikaler Sägeschnitt (rechts).**

Um den Einflussfaktor des Sättigungsgrades auf den Widerstand auszuschließen (Gleichung 29), wurde bei sämtlichen Prüfkörpern derselbe Sättigungsgrad eingestellt. Dazu wurden die Prüfkörper einer Vakuum-Druck-Tränkung (4 kPa für 20 min → 750 kPa für 30 min) unterzogen, verblieben weitere 24 Stunden unter

Wasser und wurden danach sukzessive auf repräsentative mittlere Soll-Materialfeuchten des jeweiligen Baustoffes bei Raumtemperatur (20 °C) getrocknet (Tabelle 11).

**Tabelle 11: Einzustellende Soll-Materialfeuchten der Mörtel und Ziegelprüfkörper für die Messung der elektrischen Widerstände**

Baustoff	Soll-Materialfeuchten
Mörtel	4 M.-%, 6 M.-%
Ziegel	4 M.-%, 8 M.-%

Nachdem die Prüfkörper ihre angestrebte Materialfeuchte erreicht hatten, wurden diese zunächst in Polyethylen-Beutel luftdicht verpackt und bei 5 °C für 7 Tage gelagert, um eine homogene Feuchteverteilung in jedem Prüfkörper zu gewährleisten. Danach wurden die Prüfkörper in den Polyethylen-Beuteln an den eingeklebten Elektroden mit Krokodilklemmen versehen und in Präzisionsinkubatoren gelegt, um Widerstandsmessungen bei 20 °C durchzuführen. Zusätzlich wurde die Materialtemperatur anhand eines Referenzprüfkörpers, welcher mit einem Temperatur-Datenlogger (Thermofox; Scantronic, Zorneding, Germany) versehen war, überprüft. Die Krokodilklemmen wurden an einen Datenlogger Typ Gigamodul (Scantronic, Zorneding) angeschlossen und die Widerstände wurden gemessen. Das Messprinzip des Datenloggers basiert auf der Entladungs-Zeit-Messmethode. Der Datenlogger errechnet den elektrischen Widerstand des Materials über die zum Entladen eines Kondensators benötigte Zeit im Fünf-Sekunden-Takt für einen Messbereich von  $10^4$  bis  $10 \cdot 10^{11} \Omega$ . Direkt im Anschluss an die Widerstandsmessung wurden die Prüfkörper gewogen und die gravimetrische Materialfeuchte errechnet. Aus den Messstipeln des elektrischen Widerstandes, der gravimetrischen Materialfeuchte und der Materialtemperatur wurde unter Zuhilfenahme von Microsoft Excel Solver nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate eine Ausgleichsfunktion für jedes Material errechnet. Die in Gleichung 30 dargestellte logistische Funktion stellte die Grundfunktion für die Berechnung der Materialfeuchte dar [139].

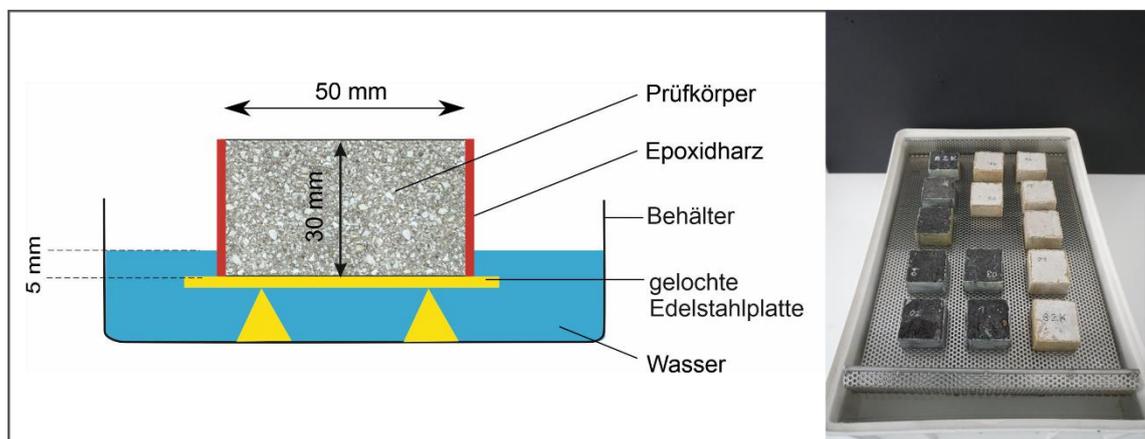
Gleichung 30

$$u(R) = a / (1 + \exp(b \cdot ((c \cdot \vartheta + d) - e \cdot R)) + f$$

$u$	Materialfeuchte [%]
$\vartheta$	Temperatur [°C]
$R$	elektrischer Widerstand [10 log $\Omega$ ]
$a - f$	materialspezifische Parameter

#### 4.1.5 Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme

Die Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen wurde nach DIN EN ISO 15148:2018 [D17] durchgeführt. Vor Beginn der Prüfung wurden die vier umliegenden Seiten der Prüfkörper mit einer wasser- und dampfdichten Abdichtung (lösemittelfreies Epoxidharz, MC DUR 1200 VK mit Stellmittel, Müller Bauchemie) versehen, um eine eindimensionale Wasseraufnahme zu gewährleisten. Anschließend wurden die darrtrockenen Prüfkörper auf einem inertem Auflager in einem Behälter mit ebenem Untergrund platziert. Danach wurde demineralisiertes Wasser in zeitlichen Abständen nach DIN EN ISO 15148:2018 [D17] bis zu einem Wasserstand von  $5 \pm 2$  mm Überdeckung der Prüfkörper eingefüllt.



**Abbildung 22:** Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme von Mörtel und Ziegel im Realversuch

Die gravimetrische Bestimmung der Masse wurde in zeitlichen Abständen von 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h und 24 h durchgeführt. Aus den ermittelten Werten wurde die flächenbezogene Massenzunahme nach Gleichung 31 berechnet. Nach Gleichung 32 wurden die Wasseraufnahmekoeffizienten berechnet.

$$\Delta m_t = \frac{(m_t - m_d)}{A}$$

Gleichung 31

$\Delta m_t$ ...	flächenbezogene Massenzunahme [kg/m <sup>2</sup> ]
$m_t$ ...	Masse des Prüfkörpers nach der Zeit [kg]
$m_d$ ...	Masse des darrtrockenen Prüfkörpers [kg]
$A$ ...	wasseraufnehmende Fläche des Prüfkörpers [m <sup>2</sup> ]

$$A_w = \frac{\Delta m_t - \Delta m_0}{\sqrt{t}}$$

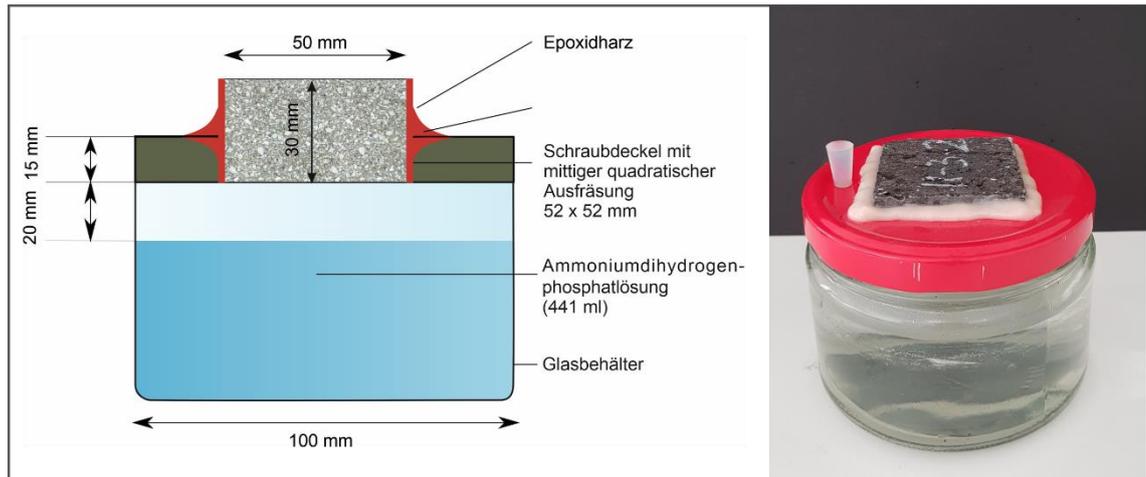
Gleichung 32

$A_w$ ...	Wasseraufnahmekoeffizient [kg/m <sup>2</sup> *h <sup>1/2</sup> ]
$\Delta m_t$ ...	flächenbezogene Massenzunahme [kg/m <sup>2</sup> ]
$\Delta m_0$ ...	Schnittpunkt auf vertikaler Achse auf den Zeitpunkt null extrapoliert [kg/m <sup>2</sup> ]
$t$ ...	Zeit [h]

#### 4.1.6 Bestimmung der Wasserdampfdiffusion

Die Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde mittels Cup-Versuch nach an DIN EN 15803:2010 [D12] durchgeführt. Hierzu wurden die zuvor seitlich abgedichteten Prüfkörper mit lösemittelfreiem Epoxidharz (MC DUR 1200 VK mit Stellmittel, Müller Bauchemie) in Schraubdeckel eingeklebt, in welchem zuvor eine quadratische Öffnung von 52 x 52 mm<sup>2</sup> gefräst wurde. Die in den Deckeln eingeklebten Prüfkörper wurden bis zur Massekonstanz bei 23 °C und 50 % rel. LF in einer Klimakammer gelagert, in welcher alle Folgeschritte des Versuches stattfanden.

Im Anschluss wurden die Schraubdeckel auf Twist-Off-Gläsern (Ø 106 mm, Höhe 80 mm, Volumen 540 ml, Etivera) aufgeschraubt, welche mit 441 ml einer gesättigten Ammoniumdihydrogenphosphatlösung befüllt wurden. Nach DIN EN ISO 12572:2017 [D16] wird hierdurch eine relative Luftfeuchte von 93 % in der darüber befindlichen Luftschicht erreicht. Der Abstand zwischen Prüfkörperunterseite und Wasseroberfläche betrug 20 ±2 mm. Die Prüfkörper wurden mit einem weiteren Bohrloch im Schraubdeckel versehen, um gegebenenfalls gesättigte Ammoniumdihydrogenphosphatlösung im Laufe des Versuches nachzufüllen. Die Bohrlöcher wurden mit Siliconstopfen luftdicht verschlossen.



**Abbildung 23: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte von Mörtel und Ziegel im Realversuch**

Die gravimetrische Bestimmung der Masse des gesamten Prüfkörperaufbaus erfolgte zunächst wöchentlich und wurde nach Ablauf von 6 Wochen täglich bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts ermittelt. Parallel wurde die relative Luftfeuchte über das im Schraubdeckel befindliche Bohrloch mittels Hygrometer bestimmt. Anschließend wurde der Diffusionsstrom sowie die Wasserdampfdiffusionsstromdichte nach Gleichung 33 und Gleichung 34 errechnet.

$$G = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

**Gleichung 33**

- $G$  Wasserdampfdiffusionsstrom durch den Prüfkörper [kg/d]  
 $\Delta m$  Masseverlust des Wassers [g]  
 $\Delta t$  Prüfdauer [d]

$$g_w = \frac{G}{A}$$

**Gleichung 34**

- $g_w$  Wasserdampfdiffusionsstromdichte [kg/s·m<sup>2</sup>]  
 $G$  Wasserdampfdiffusionsstrom durch den Prüfkörper [g/d]  
 $A$  Fläche Prüfkörper [m<sup>2</sup>]

Daneben wurden Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen nach Gleichung 35 berechnet, um eine Vergleichbarkeit der ermittelten Werte des Diffusionsversuches mit den wärmeschutztechnischen Bemessungswerten für Baustoffe aus DIN EN ISO 10456:2010 [D15] zu gewährleisten.

$$\mu = \frac{\Delta p_D \cdot \delta_a}{g_W \cdot d_{PK}}$$

Gleichung 35

- $\mu$  Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl [-]
- $\Delta p_D$  Dampfdruckdifferenz über den Probekörper [Pa]
- $\delta_a$  Wasserdampfdiffusionsleitkoeffizient [kg/(m·s·Pa)]
- $g_W$  Wasserdampfdiffusionsstromdichte [kg/s·m<sup>2</sup>]
- $d_{PK}$  Mittlere Probekörperdicke [m]

### 4.1.7 Ergänzende Versuche mit weiteren Hydrophobierungsmitteln

Um eine breitere Aussage über den Einfluss von Hydrophobierungen auf die Wassertransportmechanismen treffen zu können, wurden drei weitere Hydrophobierungsmittel auf Basis von Alkylalkoxysilanen in ergänzenden Versuchen untersucht. Zum einen wurde Triethoxyoctylsilan (Funcosil Silaan RTD, Remmers; Wirkstoffgehalt von 99 M.-%), und zum anderen Triethoxy-2,2,4-trimethylpentylsilan (Silan-100, Keim; Wirkstoffgehalt 100 M.-%) verwendet. Als drittes Hydrophobierungsmittel wurde Methyltrimethoxysilan (Methyl TM-100, DO Additives) eingesetzt.

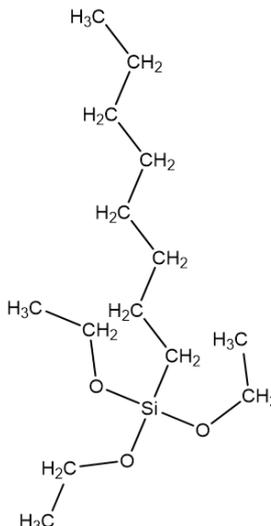
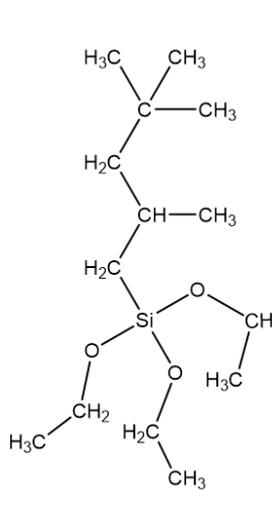
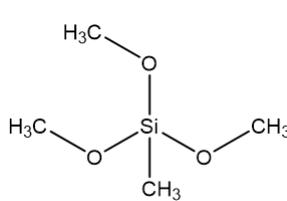
In Analogie zu 4.1.1 wurden Mörtel und Ziegelprüfkörper in den Dimensionen von 5 cm x 5 cm x 3 cm hergestellt und entsprechend 4.1.2.4 hydrophobiert. Hierbei wurde lediglich eine Auswahl unterschiedlicher Wirkstoffgehalte getroffen, welche in den vorangegangenen Versuchen mit Isobutyltriethoxysilan relevante Veränderungen in der Porosität, der kapillaren Wasseraufnahme sowie der Wasserdampfdiffusion aufwiesen. Die entsprechenden Wirkstoffgehalte sowie die Prüfkörperanzahl sind dem Faktorplan aus Tabelle 12 zu entnehmen. Hierbei wurde die in 4.1.2.4 aufgeführte Prüfkörperbezeichnung entsprechend der drei zusätzlich verwendeten Hydrophobierungsmittel weitergeführt und in den Darstellungen der Ergebnisse verwendet.

**Tabelle 12: Faktorplan der Prüfkörper der Ergänzungsversuche für die Wassertransportversuche an Mörtel und Ziegel**

Parameter	Beschreibung	PK-Bezeichnung	Faktor
Baustoff	Mörtel, Ziegel	M, Z	2
Hydrophobierung	Triethoxyoctylsilan Triethoxy-2,2,4-trimethylpentylsilan Methyltrimethoxysilan	II III IV	3
Wirkstoffgehalt Hydrophobierungsmittel in Massenprozent [M.-%]	Mörtel: 0; 2; 7,5; 100 Ziegel: 0; 2; 3; 100	0; 2; 3; 7,5; 100	4
Parallele	5 PK je Messung	lfd. Nr.	5
<b>gesamt</b>			<b>120</b>

In Bezug auf das Hydrophobierungsmittel Isobutyltriethoxysilan aus den vorangegangenen Untersuchungen unterschieden sich die drei weiteren Hydrophobierungsmittel vorrangig um den Alkylrest. Lediglich Methyltrimethoxysilan weist im Vergleich zum Isobutyltriethoxysilan zusätzlich zum veränderten Alkylrest veränderte Alkoxygruppen auf. Eine Übersicht der Charakteristika und Eigenschaften der drei verwendeten Hydrophobierungsmittel ist in Tabelle 13 gegeben.

**Tabelle 13: Charakteristika und Eigenschaften der drei zusätzlich untersuchten Hydrophobierungsmittel Triethoxyoctylsilan (Funcosil Silaan RTD, Remmers; Wirkstoffgehalt von 99 M.-%), Triethoxy-2,2,4-trimethylpentylsilan (Silan-100, Keim; Wirkstoffgehalt 100 M.-%) und Methyltrimethoxysilan (Methyl TM-100, DO Additives)**

Name	Triethoxyoctylsilan	Triethoxy-2,2,4-trimethylpentylsilan	Methyltrimethoxysilan
Summenformel	$C_{14}H_{32}O_3Si$	$C_{14}H_{32}O_3Si$	$C_4H_{12}O_3Si$
Strukturformel			
Molmasse [g/mol]	276,49	276,49	136,22
Dichte [kg/l]	0,88	0,9-1	0,95
Viskosität [mPa · s]	1,48	0,95	0,5
Siedepunkt [°C]	265	237	102
Dampfdruck bei 20 °C [hPa]	0,1	0,1	2,9

Zur weiteren Charakterisierung der Hydrophobierungsmittel und der eingestellten Wirkstoffgehalte wurde der relative Hydrolyserückstand in Analogie zu 4.1.3.1 bestimmt und Kontaktwinkelmessungen nach 4.1.3.2 durchgeführt.

Anschließend wurde die offene und kapillarwirksame Porosität in Analogie zu 4.1.4.3 und 4.1.4.4 ermittelt. Abschließend wurden kapillare Saugversuche sowie Diffusionsversuche entsprechend 4.1.5 und 4.1.6 durchgeführt.

## 4.2 Modellversuch Glaskugelschüttungen

### 4.2.1 Vorbemerkung

Aus dem vorangegangenen Realversuch zeigte sich, dass die Hauptauswirkung der Hydrophobierung eine Veränderung des effektiven Porenraumes und der Porosität ist. Diese Veränderung war letztendlich der ausschlaggebende Faktor in der Beeinflussung der Wassertransportmechanismen. Aus diesem Grund sollten Diffusions- und kapillare Steigversuche wie in 2.3 bereits beschrieben anhand eines reproduzierbaren Porenraums mit definierbaren Porengrößen durchgeführt werden. Nach DIN 66139:2012 [D2] sind Porenformen und -größen nur mit klaren geometrischen Modellen wie Zylindern, Kugeln oder parallelen Platten beschreibbar. Aus Gründen der Ökonomie, der Verfügbarkeit und der einfacheren Handhabung im messtechnischen Umgang wurden hier Glaskugelschüttungen aus Vollglaskugeln gewählt. Das Substrat Glas eignete sich im besonderen Maße, da es sich mit Alkylalkoxysilanen hydrophobieren lässt, inert gegenüber Wasser und formstabil ist. Für eine reproduzierbare Prüfkörperdimension wurden die Glaskugeln in Glaszylinder geschüttet.

### 4.2.2 Vorüberlegungen zur Geometrie des Porenraums

#### 4.2.2.1 Porosität von Kugelschüttungen

In Glaskugelschüttungen werden Poren als Hohlräume zwischen den Kugeln aufgefasst. Die Schüttungsporosität wird als globales, volumengemitteltes Maß für diesen durchströmbaren Anteil angegeben (Gleichung 36).

$$\phi_{KS} = \frac{V_{Fluid}}{V_{KS}} = \frac{V_{KS} - V_K}{V_{KS}}$$

Gleichung 36

$\phi_{KS}$	Schüttungsporosität [-]
$V_{Fluid}$	durchströmbares Volumen [m <sup>3</sup> ]
$V_{KS}$	Schüttungsvolumen [m <sup>3</sup> ]
$V_K$	Volumen aller Kugeln [m <sup>3</sup> ]

Die Schüttdichte, als Angabe für die Raumauffüllung der Kugeln ist hierbei die inverse Größe zur Schüttungsporosität (Gleichung 37).

$$\rho_{KS} = \frac{V_K}{V_{KS}} = 1 - \phi_{KS} \quad \text{Gleichung 37}$$

$\rho_{KS}$	Schüttdichte [-]
$V_{KS}$	Schüttungsvolumen [m <sup>3</sup> ]
$V_K$	Volumen aller Kugeln [m <sup>3</sup> ]
$\phi_{KS}$	Schüttungsporosität [-]

Glaskugelschüttungen weisen je nach Schütt- und Rüttelvorgängen eine mehr oder weniger zufällige geometrische Anordnung auf. Als Extremfälle seien dichteste und geordnete oder lose und ungeordnete Kugelpackungen genannt. In geordneten Kugelpackungen ist die Struktur durch Elementarzellen eindeutig vorgegeben und die Porosität somit analytisch bestimmbar. Die Poren werden als Zwischenräume von angeordneten Kugeln (Gleichung 38) mit definiertem Volumen (Gleichung 39) in dreidimensionalen Bravais-Gittern (Gleichung 40) aufgefasst [113].

$$K^3 = \{x_1, x_2, x_3 \in \mathbb{R}^3\} \quad \text{Gleichung 38}$$

$$V(K^3) = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{Gleichung 39}$$

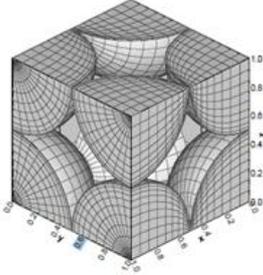
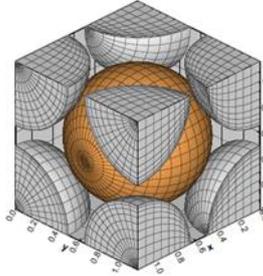
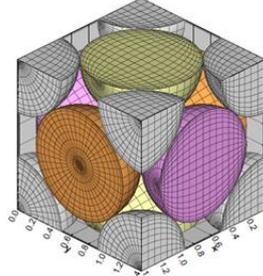
$$G = \{\sum_{i=1}^3 \lambda_i a_i \mid \lambda_i \in \mathbb{Z}\} \text{ mit der Basis } \{a_1, a_2, a_3\} \text{ im } \mathbb{R}^3 \quad \text{Gleichung 40}$$

Analog zur Schüttdichte lässt sich die sogenannte Packungsdichte für ebendiese Kugelgitterpackungen berechnen

$$\delta(K^3, G) = \frac{V(K^3)}{|\det(a_1, a_2, a_3)|} = \frac{\text{Volumen Kugeln}}{\text{Volumen Gitter}} \quad \text{Gleichung 41}$$

In Tabelle 14 sind Packungsdichten von ausgewählten Kugelgitterpackungen angegeben, wobei das flächenzentriert-kubische Gitter (FCC) nach Gauß die maximale Packungsdichte sowie Koordinationszahl aufweist. Die Koordinationszahl ist ein Maß für die Stabilität der Kugelanordnung und gibt an, mit wie vielen anderen Kugeln eine Kugel im direkten Kontakt steht [134][201].

Tabelle 14: Packungsdichten und Koordinationszahlen ausgewählter Typen von Kugelgitterpackungen nach Zeiser [211] modifiziert

Kugelgitterpackung	räumliche Darstellung Elementarzelle	Packungsdichte	Koordinationszahl
kubisch primitiv (SC)		$\frac{\pi}{6} \approx 52,36 \%$	6
kubisch raumzentriert (BCC)		$\frac{\sqrt{3}\pi}{8} \approx 68,02 \%$	8
kubisch flächenzentriert (FCC)		$\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74,05 \%$	12

Im Gegensatz hierzu können für lose und ungeordnete Kugelpackungen nur Simulationen der Kugelpackungsstruktur angefertigt werden. Die Ansätze der Simulationen sind vielfältig und deren detaillierte Beschreibung würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Daher wird auf ausgewählte Arbeiten von Elsner [50], Limberg [115], Menzel [127] und Zeiser [211] verwiesen.

Die Packungsdichten loser und ungeordneter Kugelpackungen können durch statistische Mittelwerte geschätzt werden. Brauer [26] gibt für die typische Zufallsanordnung von Kugeln eine Packungsdichte von  $0,63 \pm 0,08$  an. Eine Übersicht nach Unterscheidung der Packungsarten für lose und ungeordnete Kugelpackungsarten nach Haughey und Beveridge [78] sind in Tabelle 15 gegeben.

**Tabelle 15: Packungsdichten verschiedener Packungsarten für lose und ungeordnete Kugelpackungen nach Haughey und Beveridge [78]**

Packungsart	Beschreibung	Packungsdichte
sehr locker	Erzeugung von Wirbelbetten, bei welcher die Strömungsgeschwindigkeit vom Wirbelpunkt langsam auf null gesenkt wird	0,53 – 0,54
locker	Kugeln werden einzeln in Behälter gegeben	0,59 – 0,60
geschüttet	Kugeln werden auf einmal in den Behälter gegeben	0,609 – 0,625
dicht	sehr lockere, lockere und geschüttete Zufallspackungen werden geschüttelt oder Schwingungen ausgesetzt	0,625 – 0,641

Untersuchungen von Scott [169] zeigten, dass für willkürlich gepackte Stahlkugeln lediglich ein Packungsdichtebereich angegeben werden kann. Durch Messungen der Packungsdichte an mit Stahlkugeln befüllten Zylindern aus Kupfer wurde in Abhängigkeit von Durchmesser und Befüllhöhe der Zylinder ein unterer Grenzwert von 60 % sowie ein oberer Grenzwert von 63 % der Packungsdichte von willkürlich gepackten Stahlkugeln extrapoliert. Hierbei wird von einem Wandeffekt ausgegangen, welcher durch den, die Kugelschüttung begrenzenden, Zylinder hervorgerufen wird. Nach Scott und Kilgow [171] ist die Wahrscheinlichkeit einer dichtesten Kugelpackung am Rand eines Zylinders am höchsten. Untersuchungen von Raschdorf [146] zeigten, dass sich zwischen den äußersten Kugeln und dem Zylinderrand ein Hohlraum befindet, der die Porosität lokal erhöht. Für monodisperse Packungen wirkte der Wandeffekt einige Kugeldurchmesser weit nach innen, da die Kugeln am Rand ausgerichtet werden. Dadurch entstehe eine regelmäßige Struktur, die innerhalb mehrerer Schichten in eine ungeordnete Packung übergehe.

Nach Govindarao *et al.* [70] lässt sich diese Abhängigkeit der Packungsdichte von Durchmesser und Befüllhöhe des Zylinders durch die Bezugsgrößen des Höhen- und des Durchmesserhältnisses (Gleichung 42 und Gleichung 43) charakterisieren. Das Höhenverhältnis  $a_{Hp}$  gibt das Verhältnis zwischen Schüttungshöhe und dem Kugeldurchmesser an.

$$a_{Hp} = \frac{H_s}{d_p} \quad \text{Gleichung 42}$$

$a_{Hp}$	Höhenverhältnis [-]
$H_s$	Höhe Zylinder [m]
$d_p$	Durchmesser Kugel [m]

Bei hinreichend hohen Schüttungen kann der Einfluss des Höhenverhältnisses jedoch vernachlässigt werden [211].

Das Durchmesser Verhältnis  $a_{pt}$  beschreibt, um wie viele Male der Kugeldurchmesser kleiner als der Zylinderdurchmesser ist.

$$a_{pt} = \frac{d_p}{d_t} \quad \text{Gleichung 43}$$

$a_{pt}$	Durchmesser Verhältnis Kugel zu Zylinder [-]
$d_t$	Durchmesser Zylinder [m]
$d_p$	Durchmesser Kugel [m]

In der Literatur werden Kugelschüttungen nach dem Durchmesser Verhältnis in verschiedene Klassen differenziert und in Abhängigkeit zur Gesamtporosität gestellt [46][86][215]. Beispielweise gibt Jeschar [86] folgenden Zusammenhang in Gleichung 42 an:

$$\phi_{a_{pt}} = 0,375 + 0,34 \cdot a_{pt} \quad \text{Gleichung 44}$$

$\phi_{a_{pt}}$	Mittlere Porosität in Abhängigkeit des Durchmesser Verhältnisses [-]
$a_{pt}$	Durchmesser Verhältnis Kugel zu Zylinder

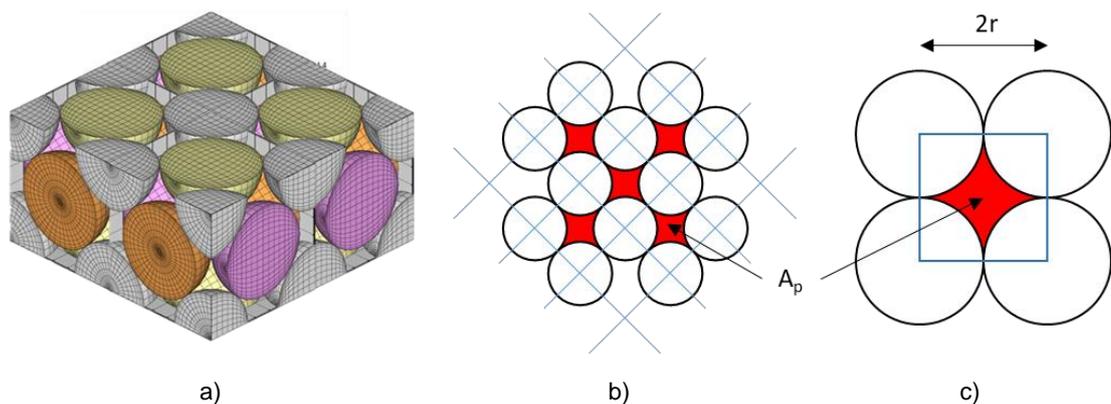
Aus der Gleichung wird deutlich, dass der Einfluss des Durchmesser Verhältnisses marginal wird, wenn dieser gegen null geht. Der Wert der Gesamtporosität nähert sich demnach immer näher an dem der Konstante an, welcher in den meisten Fällen einer dichten Zufallspackung entspricht. Nach Untersuchungen von Mueller [131] und Schnitzlein [164] steigt die Gesamtporosität der Kugel-

schüttung bei steigendem Durchmesser Verhältnis an. Weitere Arbeiten [115][131][170] ermittelten die Annäherung der lokalen Porosität an die Gesamtporosität bei sinkendem Durchmesser Verhältnis in abnehmenden Distanzen zur Zylinderwand. Hierbei scheint bei sehr kleinen Durchmesser Verhältnissen der Einfluss des Wandeffekts vernachlässigbar zu sein. Nach Sonntag [178] hängt das mittlere Porenvolumen ungeordneter Kugelschüttungen lediglich von der Porosität im Kern des Zylinders und vom Durchmesser Verhältnis ab, nicht jedoch vom Kugeldurchmesser.

#### 4.2.2.2 Porengrößen in Kugelschüttungen

Ausgehend von einer dichtesten Kugelpackung lassen sich die Poren in einem FCC-Gitter mathematisch als sphärische Tetraeder oder Oktaeder beschreiben. Global betrachtet ergibt die Zusammensetzung der Tetraeder bzw. Oktaeder ein Poren-Netzwerk, welches in der Literatur häufig als Tetraedermodell bezeichnet wird [98].

Für die Betrachtung einer einzelnen Modellpore ergibt ein Schnitt durch das FCC-Gitters entlang des Parallelotops die maximale Porenfläche  $A_p$  einer Tetraederpore (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Schnitt durch FCC-Gitter entlang Parallelotop ergibt maximale Porenfläche  $A_p$  einer Tetraederpore.

(a) dreidimensionale Darstellung FCC-Gitter, Oberfläche zeigt Schnitt entlang Parallelotop durch Kugelzentren

(b) zweidimensionale Darstellung des Schnitts entlang Parallelotops durch Kugelzentren, rote Fläche zeigt maximale Porenfläche  $A_p$

(c) Ausschnitt einer maximalen Porenquerschnittsfläche  $A_p$  in Relation zum doppelten Kugeldurchmesser  $2r$

Diese lässt sich nach Gleichung 45 berechnen und liefert bezogen auf eine Zylinderpore die Berechnung des entsprechenden Radius nach Gleichung 46.

$$A_{TP} = r_k^2(4 - \pi) \quad \text{Gleichung 45}$$

$A_{TP}$  maximale Porenfläche Tetraederpore [m<sup>2</sup>]  
 $r_k$  Radius Kugel [m]

$$r_{TPZ} = \sqrt{\frac{r_k^2(4 - \pi)}{\pi}} \quad \text{Gleichung 46}$$

$r_{TPZ}$  Radius Tetraederpore bezogen auf Zylinderpore [m]  
 $r_k$  Radius Kugel [m]

Als einfaches Modell für Poren und deren Größen in Kugelpackungen lässt sich ein Ersatzsystem aus einer Reihe parallel geschalteter Kapillaren gleichen Durchmessers auffassen [103]. Hierbei wird vorausgesetzt, dass das Ersatzsystem und die Kugelpackung dieselbe Porosität und spezifische Oberfläche aufweisen. Diese Modellvorstellung führt zu einem mittleren Durchmesser der Kapillaren, welcher wie in Gleichung 47 als hydraulischer Durchmesser definiert wird [26].

$$d_h = \frac{V_{Fluid}}{A_K} \quad \text{Gleichung 47}$$

$d_h$  hydraulischer Durchmesser [m]  
 $V_{Fluid}$  durchströmbares Volumen [m<sup>3</sup>]  
 $A_K$  benetzbare Oberfläche aller Kugeln [m<sup>2</sup>]

Für gleichgroße Kugeln schlägt Zeiser [211] unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche einer Kugel und der Gleichung 36 einen hydraulische Durchmesser vor, welcher lediglich von der Schüttungsporosität und dem Durchmesser der Kugel abhängig ist (Gleichung 48).

$$d_h = \frac{4}{s_V} \frac{\phi_{KS}}{(1 - \phi_{KS})} = \frac{2d_k \phi_{KS}}{3(1 - \phi_{KS})} \quad \text{Gleichung 48}$$

$d_h$	hydraulischer Durchmesser [m]
$s_{VK}$	spezifische Oberfläche Kugel volumenbezogen $s_{VK} = \frac{6}{d}$ [1/m]
$\phi_{KS}$	Schüttungsporosität [m <sup>3</sup> ]
$d_k$	Durchmesser Kugel [m]

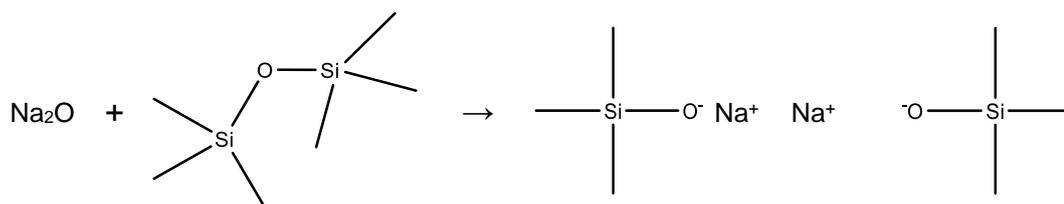
Der hydraulische Durchmesser wird in dieser Arbeit als globales Maß für den mittleren Porendurchmesser der jeweiligen Kugelschüttung verstanden. Es ist jedoch in Betracht zu ziehen, dass der hydraulische Durchmesser zwar eine sinnvolle Größe zur Angabe einer einzigen charakteristischen Länge ist, jedoch sind in realen Porenkörpern viele unterschiedlich geformte freie Querschnitte gegeben, deren Zusammenspiel in komplexer Weise die ablaufenden Transportvorgänge bestimmen. Die Form der gebildeten Poren kann mit üblichen Verfahren nicht bestimmt werden und wäre aufgrund der Komplexität überdies mathematisch kaum parametrisierbar [211]. Für Modellieransätze ist laut Zeiser [211] somit der hydraulische Durchmesser das einzig annehmbare, akzeptabel bestimmbare und physikalisch motivierte Längenmaß.

### 4.2.3 Tastversuche zur Hydrophobierung von Glasoberflächen

#### 4.2.3.1 Vorüberlegungen

Normalglas (Kalk-Natron-Glas) besteht aus Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>), Alkalimetalloxiden (Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O) sowie Erdalkalimetalloxiden (CaO und MgO) [16]. Durch den Einfluss der Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide werden Si-O-Si-Bindungen des Siliciumoxids gespalten. Die Kationen lagern sich als Gegenionen an die Sauerstoffionen der Trennstellen an (Reaktionsgleichung 7).

Reaktionsgleichung 7: Anlagerung von Natriumkationen in Si-O-Si-Bindungen von Siliciumoxid



Dieser  $\text{-Si-O}^-$  Molekülteil bildet den optimalen Reaktionspartner für die Alkylsilantrien des Hydrophobierungsmittels. Diese Kondensationsreaktion erfolgt in Analogie zu 3.3.3 und resultiert in einem auf der Glasoberfläche anhaftenden Polysiloxan (Abbildung 25), welches die Glasoberfläche hydrophob einstellt [185]. Die chemische Bindung von mit Silanen erzeugten Polysiloxanenschichten auf Glasoberfläche ist näher in Lee [112] beschrieben.

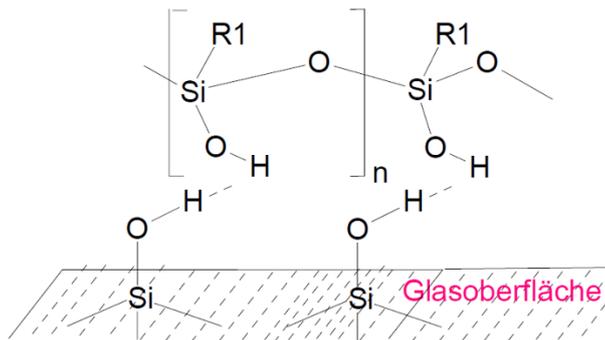


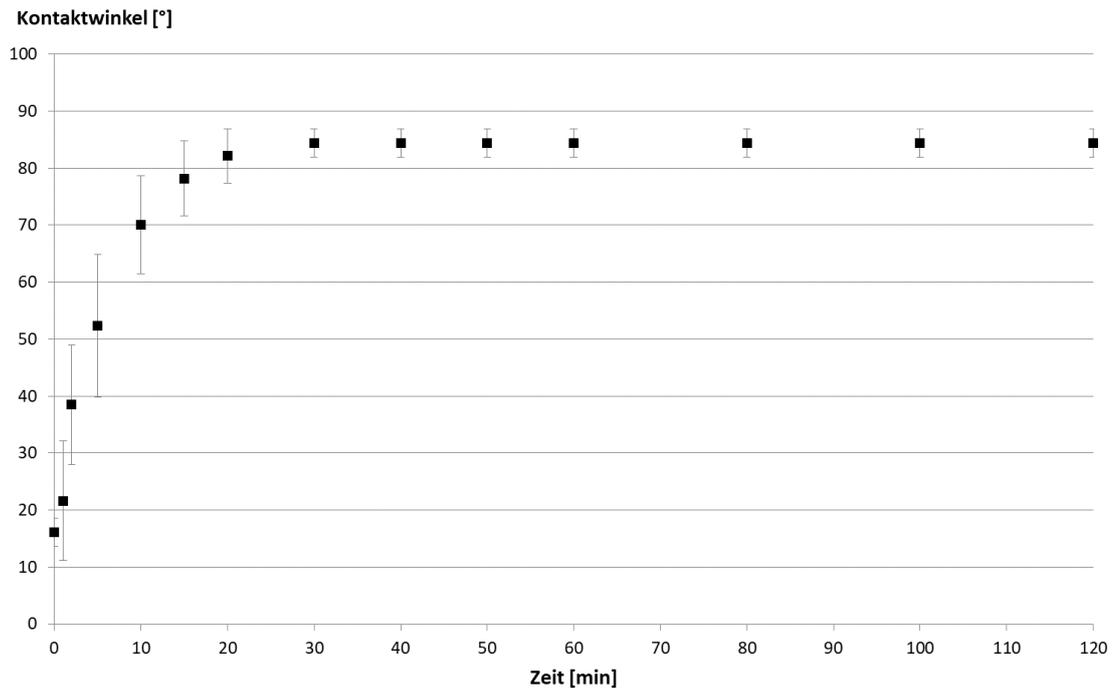
Abbildung 25: Hydrophobierte Glasoberfläche nach Mundry [133]

Hierbei wurde von einer sehr schnellen Reaktion ausgegangen, welche eine kürzere Hydrophobierungszeit erwarten ließ. Daher wurden im Folgenden zunächst Tastversuche zur Ermittlung der Tauchzeit durchgeführt. Daneben wurde, aufgrund der erhöhten Anzahl der Silicate der Glasoberfläche im Vergleich zu den Baustoffoberflächen, von einer erhöhten Güte der Hydrophobizität der Oberfläche bei geringen Wirkstoffgehalten des Hydrophobierungsmittels ausgegangen. Nach Lee [112] kommt es zu einer Bedeckung der Glasoberfläche von ca. 8 Moleküllagen Polysiloxan. Aus diesen Gründen wurden weitere Tastversuche zur Ermittlung von geeigneten Wirkstoffgehalten der Hydrophobierung durchgeführt, um vergleichbare Abstufungen in der Hydrophobizität der Glasoberflächen zu denen der Baustoffoberflächen aus 4.1 zu gewährleisten.

#### 4.2.3.2 Ermittlung der Tauchzeit

Der Tastversuch zur Ermittlung der Tauchzeit in dem Hydrophobierungsmittel (Isobutyltriethoxysilan, Protectosil® BHN, Evonik) mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% wurde in Analogie zu den Tastversuchen aus Kapitel 4.1.2.2 durchgeführt. Hierzu wurden  $n = 30$  Objektträger (76 mm x 26 mm, Kanten geschliffen

90°, mit Mattrand, Carl Roth GmbH Co. KG) als Glassubstrat mit planer Oberfläche verwendet. Die Entnahme von je drei Objektträgern erfolgte nach 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 und 120 min. Darauffolgend wurden die drei Objektträger je nach Tauchzeit getrennt in Klimaboxen für sieben Tage über einer gesättigten Kaliumchlorid-Lösung (85 % rel. LF) gelagert. Im Anschluss wurden Kontaktwinkelmessungen in Analogie zu Kapitel 0 durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen ist Abbildung 26 zu entnehmen. Im Gegensatz zu mineralischen Oberflächen der Baustoffe aus dem Realversuch, kommt es bei unbehandelten Glasoberflächen zu keiner Penetration des Wassers, sondern lediglich zu einer vollständigen Benetzung der Glasoberfläche durch das Wasser. Wie erwartet war eine Veränderung des Benetzungsverhaltens hin zu höheren Kontaktwinkeln mit steigender Tauchzeit zu beobachten, wobei starke Streuungen der Einzelwerte bei den anfänglich geringen Tauchzeiten auftraten. Bereits nach 30 min Tauchzeit wurde eine stabile kugelförmige Tropfenform bei einem Kontaktwinkel von  $84,45^\circ (\pm 2,5)$  mit signifikant geringer Standardabweichung verzeichnet. Somit wurde für die folgenden Vorversuche sowie für den Hauptversuch eine ausreichende Hydrophobierungszeit von 30 min festgesetzt.



**Abbildung 26: Kontaktwinkel der hydrophobierten Glasoberflächen in Abhängigkeit von der Tauchzeit in der Hydrophobierung**

Auffallend war jedoch, dass die Glasoberfläche infolge der Hydrophobierung zu keinem Zeitpunkt einen Kontaktwinkel von über  $90^\circ$  und somit eine hydrophobe Oberfläche aufwies. Im Gegensatz hierzu wiesen Rieder & Steinbach [151] Kontaktwinkel von  $105^\circ$  für hydrophobierte Glasoberflächen nach. Rhee [148] bestimmte die Oberflächenenergie von silanbehandeltem Glas ebenfalls nach der Randwinkelmethode. Hierbei entsprachen die gemessenen Oberflächenenergien von 25 – 40 mN/m der silanbehandelten Gläser den Oberflächenenergien der reinen Silane. Das hier verwendete Isobutyltriethoxysilan näherte sich mit der angegebenen Oberflächenspannung von 23,3 mN/m an die von Rhee [148] gemessene Spanne der Oberflächenenergien an.

Eine Begründung für die in dieser Arbeit gemessenen, verringerten Kontaktwinkel wurde in der zu glatten Oberfläche des Objektträgers vermutet. Daher wurden im Folgenden weitere Tastversuche mit angerauten Oberflächen der Objektträger durchgeführt.

### 4.2.3.3 Hydrophobierung von Glasoberflächen nach unterschiedlicher Vorbehandlung

Das Anrauen der Objektträgeroberflächen wurde durch eine 24 h-Lagerung der Objektträger in unterschiedlichen Lösungen vorgenommen. Hierzu wurden je sechs Objektträger in gesättigter Natronlauge (NaOH) und in 2-Propanol gesättigter Kalilauge (KOH) gelagert. Im Nachgang wurden je drei angeraute sowie drei unbehandelte Objektträger hydrophobiert (Isobutyltriethoxysilan, Protectosil® BHN, Evonik).

Im Anschluss wurden je Objektträger 5 Kontaktwinkelmessungen in Analogie zu Kapitel 0 vorgenommen. Als Referenz dienten drei unbehandelte, native Objektträger. Die Ergebnisse sind Abbildung 27 zu entnehmen.

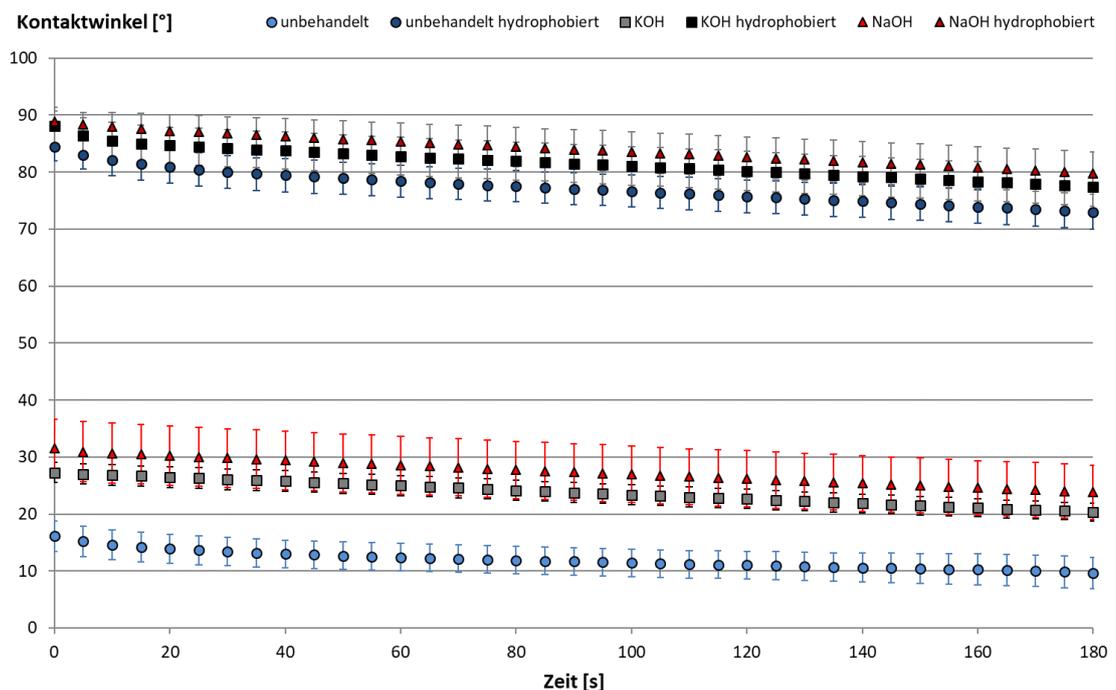


Abbildung 27: Kontaktwinkel (Angabe von arithmetischem Mittel und Standardabweichung) der vorbehandelten Glasoberflächen mit und ohne Hydrophobierung in Abhängigkeit von der Messzeit

Das Diagramm zeigt für die gemessenen Werte der Kontaktwinkel bei allen Oberflächen einen ähnlichen Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit. Nach einer anfänglichen Stabilisierungsphase von 20 s nahmen die Werte der Kontaktwinkel na-

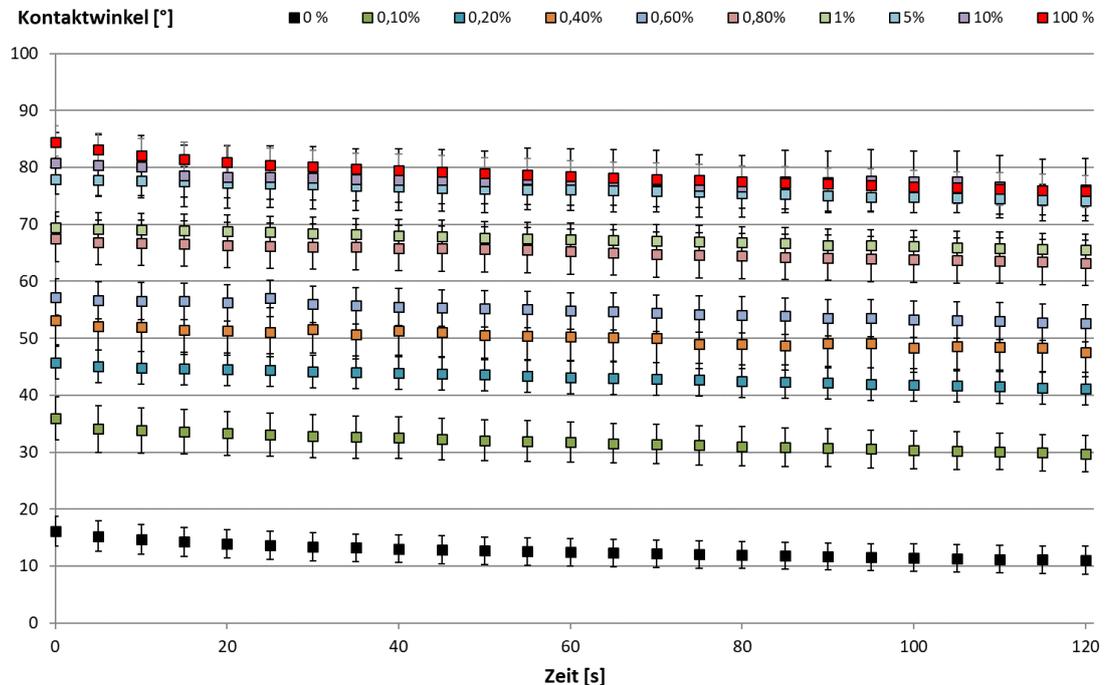
hezu linear ab. Für die native Glasoberfläche wurden die niedrigsten Kontaktwinkelwerte von  $13^\circ$  (bei 20 s) festgestellt. Das Anrauen der Glasoberfläche durch Kali- und Natronlauge führte zu einer Erhöhung des Kontaktwinkels um ca.  $15^\circ$ . Dies steht im Widerspruch zu Aussagen von Cassie [37], dass das Anrauen von glatten Oberflächen mit einem Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  mit einer Erhöhung des Kontaktwinkels einherginge, während es im Falle des Anrauens von Oberflächen mit einem ursprünglichen Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  zum gegenteiligen Effekt käme. Dies würde in eine Erniedrigung des Kontaktwinkels resultieren. Allerdings basieren diese Aussagen auf Versuchen, bei denen Kontaktwinkel auf in Wachs getränkten Drahtgittern als raue Oberfläche und glatte Metallplatten desselben Metalls verwendet wurden. Hier erscheint die Dimension der Erhöhung der Rauigkeit um ein Vielfaches größer als in dem hier verursachten Anrauen der Glasoberfläche durch die verwendeten Laugen.

Zudem wurde kein Unterschied in der Erhöhung des Kontaktwinkels zwischen der Behandlung mit Kali- und Natronlauge aufgrund überlappender Streubereiche festgestellt. Ähnlich verhielt es sich für die ermittelten Werte der Kontaktwinkel aller hydrophobierten Glasoberflächen. Hier wurde eine Überlappung der Streubereiche sowohl der nativen hydrophobierten als auch der mit Kali- und Natronlauge vorbehandelten hydrophobierten Glasoberflächen beobachtet. Somit war kein signifikanter Einfluss einer Vorbehandlung der Glasoberfläche auf die Ausbildung des Kontaktwinkels nachweisbar, sodass in den folgenden Versuchen mit der nativen Glasoberfläche gearbeitet wurde.

#### **4.2.3.4 Einstellung von geeigneten Wirkstoffgehalten der Hydrophobierung für Glasoberflächen**

Zur Einstellung von geeigneten Wirkstoffgehalten (0 M.-%; 0,1 M.-%; 0,2 M.-%; 0,4 M.-%; 0,6 M.-%; 0,8 M.-%; 1 M.-%; 5 M.-%; 10 M.-%; 100 M.-%) der Hydrophobierung für Glasoberflächen wurde 2-Butanon in Analogie zu Kapitel 4.1.2.4 verwendet. Die nativen Objektträger wurden für 30 min in die jeweilige Hydrophobierungslösung getaucht und für sieben Tage über einer gesättigten Kaliumchlorid-

rid-Lösung (85 % rel. LF) gelagert. Im Anschluss wurden Kontaktwinkelmessungen in Analogie zu 4.1.3.2 durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen ist Abbildung 28 zu entnehmen.



**Abbildung 28: Kontaktwinkel (Angabe von arithmetischem Mittel und Standardabweichung) in Abhängigkeit von der Messzeit der Glasoberflächen hydrophobiert in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten**

Wie zu erwarten, wurde bei den hydrophobierten Glasoberflächen eine Erhöhung der Kontaktwinkel bei steigendem Wirkstoffgehalt festgestellt. Jedoch zeigten sich überlappende Streubereiche der Standardabweichungen der Messwerte bei benachbarten Wirkstoffgehalten. Somit konnte keine Trennschärfe der einzelnen Wirkstoffgehalte verzeichnet werden. Daher wurden für den Hauptversuch jeweils ein Wirkstoffgehalt aus diesen Bereichen ausgewählt, sodass abgrenzbare Bereiche der Kontaktwinkel zu erwarten waren, welche repräsentativ in Bezug auf den Realversuch (4.1) waren. Hierbei handelte es sich um die Wirkstoffgehalte von 0 M.-%; 0,1 M.-%; 0,4 M.-%; 0,8 M.-%; 5 M.-% und 100 M.-%. Die Glasoberflächen behandelt mit den letzten beiden Wirkstoffgehalten wiesen zwar nach Abbildung 28 keine trennscharfen Werte auf, wurden jedoch aufgrund der Vollständigkeit und des Abstandes der aufsteigenden Reihe an Wirkstoffgehalten ausgewählt.

#### 4.2.4 Prüfkörperherstellung

Im Rahmen des Modellversuches wurden insgesamt 144 Prüfkörper hergestellt. Wie eingangs erwähnt dienten mit Glaskugeln gefüllte Glaszylinder als Modellsubstrat.

Zunächst wurden Glasrohre aus Borosilicatglas (Länge 1500 mm, Durchmesser außen  $60 \pm 0,9$  mm, Durchmesser innen 53,6 mm, Wandstärke  $3,2 \pm 0,25$  mm; Firma Hilgenberg GmbH) unter Zuhilfenahme einer Tisch-Steinsäge (Norton Clipper CM401 Junior) bestückt mit einem Glasschneidesägeblatt in 150 mm Abschnitte zugesägt. Die Schnittkanten wurden im Nachgang abgeschliffen.

Die Glaskugelschüttungen wurden nach Durchmessergrößen der Kugeln in vier unterschiedlichen Fraktionen verwendet, um differenzierbare Porengrößen zu erhalten. Die Fraktionsgrößen sowie Spezifikationen laut Herstellerangaben (Schicker Mineral GmbH & Co. KG) sind Tabelle 16 zu entnehmen.

**Tabelle 16: Fraktionsgrößen (Durchmesser) und Spezifikation laut Herstellerangaben (Schicker Mineral GmbH & Co. KG) der Glaskugelschüttungen**

Fraktion [ $\mu\text{m}$ ]	Chemische Zusammensetzung	Schüttdichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	Mohs-Härte
0-50	SiO <sub>2</sub> : 70,00 - 75,00 %	1,5	6
40-70	Na <sub>2</sub> O: 12,00 - 14,00 %		
	CaO: 7,00 - 12,00 %		
50-105	MgO: max. 5,00 %		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : max. 2,50 %		
90-150	K <sub>2</sub> O: max. 1,50 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : max. 0,50 %		

Zunächst wurden die Glaszylinder sowie die Glaskugelschüttungen für 24 h Stunden in einer gesättigten Lösung von Kaliumhydroxid in 2-Propanol gelagert, um mögliche Verunreinigungen an den Glasoberflächen zu entfernen. Danach wurden die Glaszylinder sowie die Glaskugelschüttungen in zwei aufeinanderfolgenden Durchgängen mit Wasser abgewaschen und im Trockenschrank bis zur Massekonstanz getrocknet. Im Anschluss wurden diese entsprechend des Faktorsplans aus Tabelle 17 in den sechs ermittelten Wirkstoffgehalten aus dem Vorversuch 4.2.3.4 hydrophobiert (Hydrophobierungsmittel Evonik Protectosil BHN,

Verdünnungsmittel 2-Butanon). Hierzu wurden 26 Glaszylindern je Wirkstoffgehalt jeweils in 400 ml Bechergläsern mit je 350 ml Hydrophobierungslösung für 30 min gelagert. Im Anschluss wurden 2 l einer Glaskugelschüttung je Fraktion in derselben Hydrophobierungslösung verteilt auf die Bechergläser für ebenfalls 30 min gelagert. Zusätzlich wurden je Wirkstoffgehalt 3 Objektträger als Referenz in dieselbe Hydrophobierungslösung getaucht.

**Tabelle 17: Faktorplan der Prüfkörper für die Wassertransportversuche der Modellsubstrate Glaskugelschüttungen**

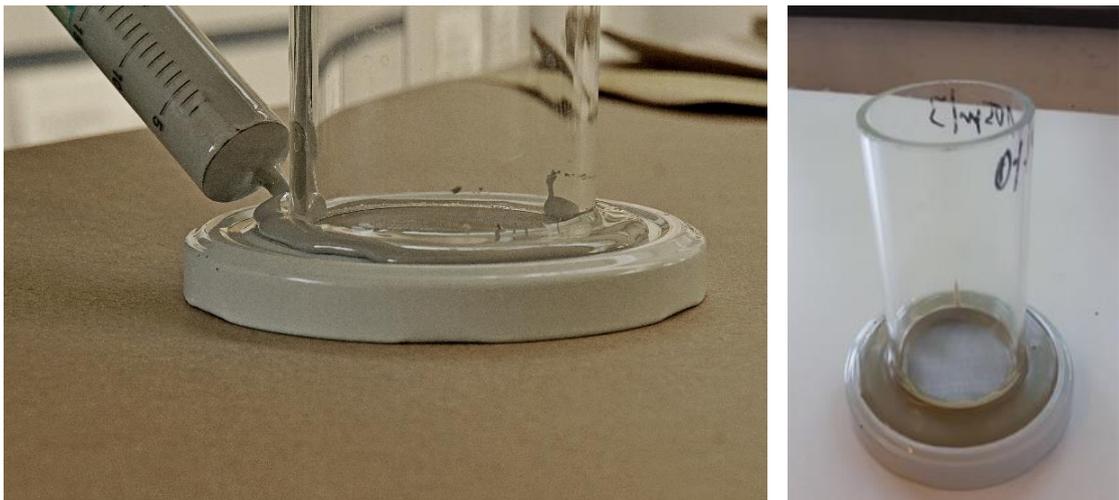
Parameter	Beschreibung	Faktor
Hydrophobierung	6 Wirkstoffgehalte 0 M.-%; 0,1 M.-%; 0,4 M.-%; 0,8 M.-%; 5 M.-%; 100 M.-%	6
Glaskugelschüttung	4 Fraktionen 0-50 µm; 50-105 µm; 90-150 µm; 40-70 µm	4
Parallele	6 Prüfkörper je Glaskugelschüttung und Hydrophobierung	6
<b>gesamt</b>		<b>144</b>

Das Hydrophobieren und die anschließende Trocknung bis zur Massekonstanz der Glaszylinder und Glaskugelschüttungen wurde zeitlich getrennt in aufsteigender Reihenfolge der Wirkstoffgehalte durchgeführt, um die Beeinflussung für umliegende Oberflächen aufgrund der hohen Verdunstungsrate des Hydrophobierungsmittels zu eliminieren.

In einem nächsten Arbeitsschritt wurden die eigentlichen Prüfkörper hergestellt, um die Glaskugelschüttungen in die entsprechenden Glaszylinder schütten zu können. Hierbei wurden stets Materialien ausgewählt und in angrenzenden Versuchen getestet, welche weder Wechselwirkungen mit der Hydrophobierung (zusätzliche Eintragung löslicher wasserabweisender Substanzen) noch mit Wasser (Quell- und Lösbarkeit) aufwiesen.

Zunächst wurde in handelsüblichen Twist-Off Schraubdeckeln (Metalldeckel mit modifizierter Polyesterbeschichtung innen, Durchmesser 100 mm, Etivera Verpackungstechnik GmbH) mittig eine Kreisöffnung von 50 mm Durchmesser gefräst. Die Fräskanten wurden geschliffen und mit Polyurethanharz (MC-

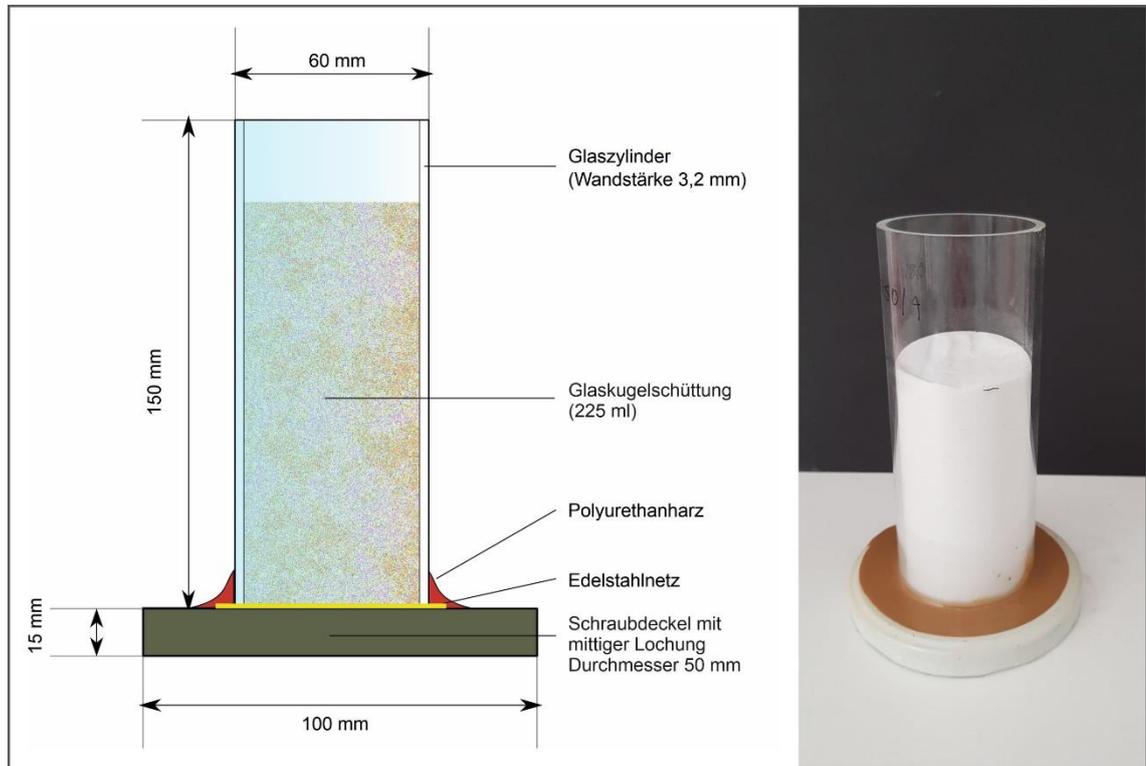
Flex 2099, Müller Bauchemie) beschichtet, um Wechselwirkungen des Metalls mit Wasser im späteren Versuch zu vermeiden, da die gelochten Schraubdeckel als Messdosendeckel fungierten. Die Öffnung des Deckels wurde mit einem kreisrunden Edeltstahlgewebe von einem Durchmesser von 70 mm (Maschenweite 100  $\mu\text{m}$ ; Heidland GmbH & Co. KG) versehen, auf welches der Glaszylinder mittig positioniert wurde. Im Anschluss wurde der Glaszylinder mit dem Edeltstahlgewebe mit einem Polyurethanharz, welches mithilfe einer Spritze appliziert wurde, auf den gelochten Messdosendeckel geklebt (Abbildung 29). Die Aushärungszeit des Polyurethanharzes betrug 24 h. Das Polyurethanharz eignete sich im besonderem Maße, da es durch seine rissüberbrückende Eigenschaft spätere Ausdehnungen des Deckels und des Edeltstahlgewebes infolge starker Erwärmung standhielt. Zudem verfügt es über keinerlei, die Hydrophobizität der Glasoberflächen betreffende Eigenschaften oder in Wasser lösliche Komponenten.



**Abbildung 29:** Applikation des Polyurethanharzes zur Verklebung des Glaszylinders mit dem Edeltstahlgewebe auf den gelochten Messdosendeckel (links). Prüfkörper aus ungefülltem Glaszylinder, verklebtem Edeltstahlnetz und ausgehärtetem Polyurethanharz (rechts)

Auf das Edeltstahlgewebe wurde ein dem Innendurchmesser entsprechend zugeschnittener Glasfaserfilter (Typ GF 8; Whatman) aufgelegt, der ein Durchrieseln der Glaskugeln durch das Edeltstahlgewebe verhindern und eine Penetration des Wassers von unten ermöglichen sollte. Als letztes wurden jeweils 225 ml Glaskugelschüttungen je Fraktion und Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung eingefüllt. Eine Übersicht des Prüfkörperaufbaus ist der schematischen Darstellung in Abbildung 30 zu entnehmen. Die Verdichtung der Kugelschüttungen erfolgte durch manuelles, dreißigmaliges Aufklopfen des Prüfkörpers auf den Untergrund aus

einer Höhe von 20 cm. Die Einfüllhöhe jeder Glaskugelschüttung wurde am Glaszylinder markiert, gemessen und das Schüttvolumen berechnet. Die Prüfkörper wurden getrennt nach Wirkstoffgehalten und Fraktionen bis zur Massekonstanz bei 105 °C im Trockenschrank gelagert.



**Abbildung 30: Schematische Darstellung und Foto (rechts) des Prüfkörperaufbaus für den Modellversuch Glaskugelschüttungen**

Des Weiteren wurden drei Rückstellproben der Glaskugelschüttungen je Fraktion und Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung für die späteren Kontaktwinkelmessungen in Petrischalen gefüllt.

### 4.2.5 Charakterisierung der Kugelschüttung

An den sechs unbehandelten Prüfkörpern (0 M.-% Wirkstoffgehalt) je Fraktion wurde die Porosität durch Wassersättigung bestimmt. Hierzu wurden die Prüfkörper dem Trockenschrank (105 °C) entnommen und über Silikagel bis um Herunterkühlen auf 20 °C in einzelnen Behältern in der Klimakammer gelagert. Im Anschluss wurde die darrtrockene Masse der Prüfkörper gravimetrisch bestimmt.

Die Prüfkörper wurden in einem kapillaren Saugversuch mit der Unterseite in ein Wasserbad positioniert, sodass der Wasserpegel an der Außenseite der Prüfkörper der vollständigen Bedeckung des Messdosendeckels entsprach. Die Prüfkörper wurden mehrfach manuell gekippt, um Lufteinschlüsse innerhalb des Messdosendeckels zu verhindern. Nach Durchschlagen der Wasserfront an der Oberseite der Glaskugelschüttung wurden die Prüfkörper dem Wasserbad entnommen, an der Unterseite abgetrocknet und erneut gewogen. Aus der wasseraufnahmebedingten Massenzunahme wurde das Volumen des aufgenommenen Wassers berechnet. Mit diesem und dem Schüttvolumen wurde die Schüttungsporosität und respektive die Schüttdichte nach Gleichung 49 und Gleichung 50 berechnet.

$$\phi_{KS} = \frac{V_W}{V_{KS}} \cdot \rho_W \quad \text{Gleichung 49}$$

$\phi_{KS}$	Schüttungsporosität Kugelschüttung [g/cm <sup>3</sup> ]
$V_W$	Volumen des aufgenommenen Wassers [cm <sup>3</sup> ]
$V_{KS}$	Schüttvolumen Glaskugelschüttung [cm <sup>3</sup> ]
$\rho_W$	Dichte Wasser bei 20 °C [g/cm <sup>3</sup> ]

$$\rho_{KS} = \frac{V_{KS} - V_W}{V_{KS}} \cdot \rho_W = 1 - \phi_{KS} \quad \text{Gleichung 50}$$

$\rho_{KS}$	Schüttdichte Kugelschüttung [g/cm <sup>3</sup> ]
$V_W$	Volumen des aufgenommenen Wassers [cm <sup>3</sup> ]
$V_{KS}$	Schüttvolumen Glaskugelschüttung [g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_W$	Dichte Wasser bei 20 °C [g/cm <sup>3</sup> ]
$\phi_{KS}$	Schüttungsporosität Kugelschüttung [g/cm <sup>3</sup> ]

Daneben wurde zur Charakterisierung der Kugelschüttung das Durchmesser-Verhältnis nach Gleichung 43 sowie das Höhenverhältnis nach Gleichung 42 berechnet. Hierbei wurden je der kleinste und der größte Kugeldurchmesser einer jeden Fraktion zur Berechnung herangezogen und Bereiche der Gesamtporosität nach der von Jeschar [86] vorgeschlagenen Gleichung 44 in Abhängigkeit des Durchmesser-Verhältnisses ermittelt.

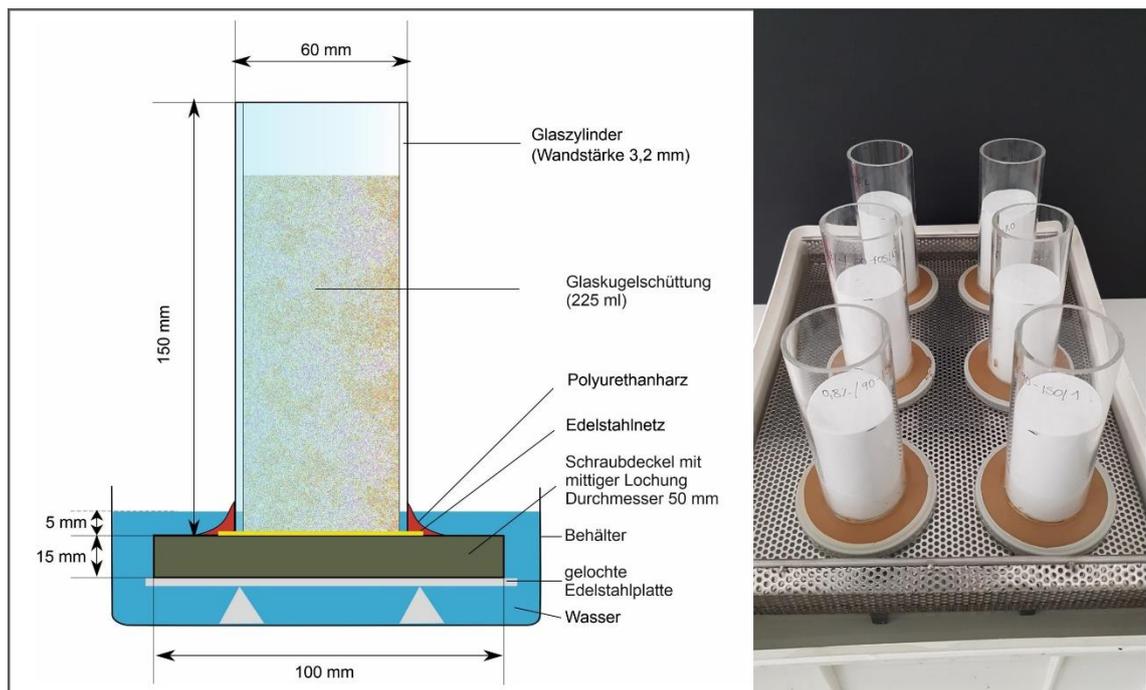
Zudem wurden der Porendurchmesser für ein FCC-Gitter nach Gleichung 46 sowie der hydraulische Durchmesser nach Gleichung 48 berechnet. Auch hier wurden je der kleinste und der größte Kugeldurchmesser einer jeden Fraktion zur Berechnung verwendet, sodass Bereiche für die Durchmesser ermittelt wurden.

### **4.2.6 Überprüfung des Wirkstoffgehaltes**

An den Rückstellproben der Glaskugelschüttungen aus 4.2.4 wurden in Analogie zu 4.1.3.2 Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Bei diesen wurde die Needle-In-Methode verwendet, da sich der Tropfen nicht auf die Glaskugelschüttung setzen ließ. Bei der Needle-In-Methode werden die Kontaktwinkel am Tropfen ebenso in Abhängigkeit der Zeit gemessen, wobei die Kanüle im Tropfen verbleibt. Auf eine Bestimmung des Hydrolyserückstandes wurde verzichtet, da sich wie in 5.1.1 näher erläutert, kein Unterschied in der Abstufung des Kontaktwinkels der eingangs eingestellten Wirkstoffgehalte und der im Hydrolyseversuch ermittelten Wirkstoffgehalte festgestellt wurden.

### 4.2.7 Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme

Die Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme erfolgte in zwei Versuchsreihen nach DIN EN ISO 15148:2018 [D17], da die hydrophobierten Glaskugelschüttungen im Gegensatz zu denen der unbehandelten eine wesentlich höhere Zeitdauer des kapillaren Saugens aufwiesen, wie Vorversuche zeigten. Aus Gründen der Reliabilität wurde eine Wiederholungsprüfung je Versuchsreihe durchgeführt. Eine Darstellung des Versuchsaufbaus gibt Abbildung 31.



**Abbildung 31: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme der Glaskugelschüttungen im Modellversuch**

Zunächst wurden in der ersten Versuchsreihe die Saughöhen der unbehandelten Glaskugelschüttungen jeder Fraktion im kapillaren Saugversuch in Abhängigkeit der Zeit ermittelt. Vor Beginn der Prüfung wurden die Prüfkörper bis zur Massekonstanz mindestens 4 Wochen im Trockenschrank gelagert. Die jeweilige Steighöhe der Wasserfront wurde an drei Stellen auf dem Glaszylinder nach 10 s, 20 s, 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 7 min, 10 min, 12 min, 15 min, 18 min, 20 min, 25 min und 30 min gekennzeichnet. Durch lineare Regression wurden die Steigungen der Ausgleichsgerade durch die Messpaare berechnet, welche eine lineare Abhängigkeit der Saughöhe der Wasserfront zur Wurzel der Zeit aufwiesen. Aus dem Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der konstanten Funktion der mittleren Kugelschüttungshöhe wurde der mittlere Zeitpunkt des

Durchschlagens der Wasserfront an der Oberseite der Kugelschüttung extrapoliert. Unter Verwendung der in 4.2.5 ermittelten wasseraufnahmebedingten Massenzunahmen aus dem kapillaren Saugversuch wurden die Wasseraufnahmekoeffizienten nach Gleichung 32 berechnet.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme der hydrophobierten Glaskugelschüttungen in Analogie zu 4.1.5 und somit in Anlehnung an die DIN EN ISO 15148:2018 [D17] durchgeführt. Auch hier wurden die Prüfkörper vor Beginn der Prüfung bis zur Massekonstanz mindestens 4 Wochen getrennt nach Wirkstoffgehalt und Fraktion im Trockenschrank gelagert. Die gravimetrische Bestimmung der Masse wurde in zeitlichen Abständen von 5 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h und 24 h durchgeführt. Aus den ermittelten Werten wurde die flächenbezogene Massenzunahme nach Gleichung 31 berechnet.

### 4.2.8 Bestimmung der Wasserdampfdiffusion

Die Prüfung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurde mittels Cup-Versuch in Anlehnung an DIN EN 15803:2010 [D12] und in Analogie zu 4.1.6 durchgeführt. Aus Gründen der Reliabilität wurde eine Wiederholungsprüfung durchgeführt.

Einzige Abweichungen zum Realversuch in 4.1.6 im Versuchsaufbau bestanden in der Einfüllmenge der gesättigten Salzlösung sowie in den Zeitabständen der gravimetrischen Bestimmungen der Masse bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichtes. Hier wurden die Twist-Off-Gläsern ( $\varnothing$  106 mm, Höhe 80 mm, Volumen 540 ml, Etivera) mit 688 ml der gesättigten Ammoniumdihydrogenphosphatlösung befüllt, um denselben Abstand wie im Realversuch zwischen Prüfkörperunterseite und Wasseroberfläche von  $20 \pm 2$  mm einhalten zu können. Der Versuchsaufbau ist Abbildung 32 zu entnehmen.

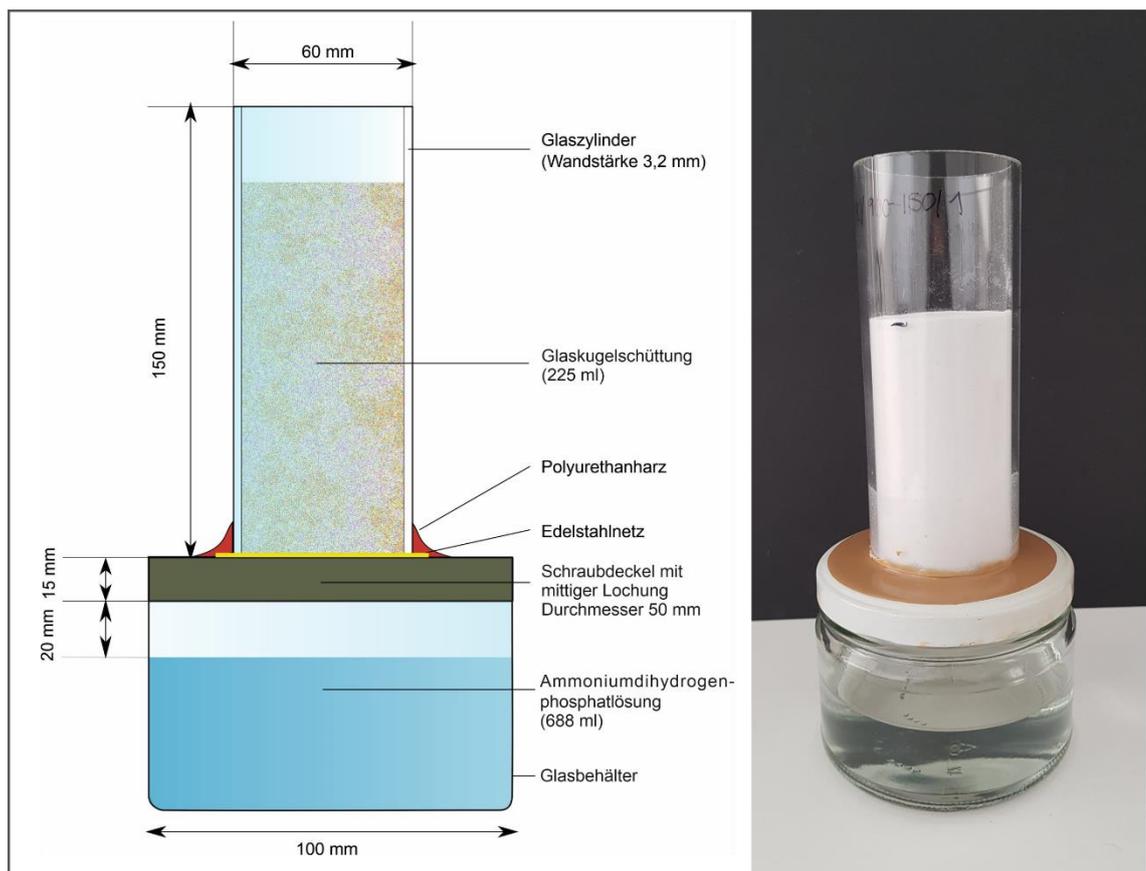


Abbildung 32: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte der Glaskugelschüttungen im Modellversuch

Daneben wurde die Masse des Prüfkörpers zunächst wöchentlich und nach vier Wochen täglich gravimetrisch bis zum Erreichen des dynamischen Gleichgewichts bestimmt.

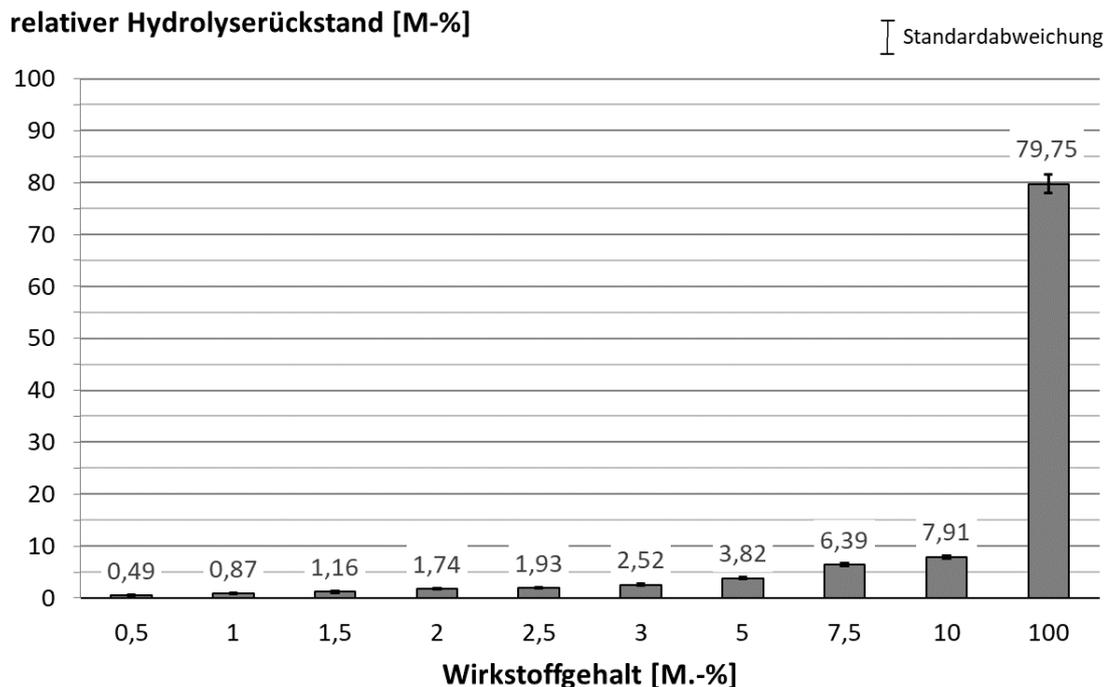
Anschließend wurden der Diffusionsstrom sowie die Wasserdampfdiffusionsstromdichte nach Gleichung 33 und Gleichung 34 berechnet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Realversuch Mörtel und Ziegel

#### 5.1.1 Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung

Aus dem Versuch der Totalhydrolyse resultierten statistisch verlässliche Werte mit geringer Standardabweichung des relativen Hydrolyserückstands (Abbildung 33). Dieser wurde als Maß für den Wirkstoffgehalt des Polyisobutylsiloxans bei bestmöglichen Reaktionsbedingungen festgesetzt.



**Abbildung 33:** Arithmetische Mittel und Standardabweichung des relativen Hydrolyserückstands als Maß für den Wirkstoffgehalt von Polyisobutylsiloxan ermittelt durch Totalhydrolyse für unterschiedliche Wirkstoffgehalte von Isobutyltrialkoxysilan

Die Werte des relativen Hydrolyserückstands liegen in allen Fällen unter denen des eingangs eingestellten Wirkstoffgehaltes des Isobutyltriethoxysilans. Die Differenz der Werte vergrößerte sich mit steigendem Wirkstoffgehalt. Die prozentuale Differenz bezogen auf den eingangs eingestellten Wirkstoffgehalt war jedoch bei allen Wirkstoffgehalten ähnlich und betrug im Mittel  $17 \pm 4$  M.-%. Gründe für die Differenz wurden in der Verdunstung des Hydrophobierungsmittels während der Versuchsdurchführung gesehen.

Die gemessenen Kontaktwinkel der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Prüfkörper gaben die Benetzbarkeit der Oberfläche und somit deren Hydrophobizität wieder. Die unterschiedliche Ausprägung der Hydrophobizität wurde hier als Maß für den Wirkstoffgehalt des Polyisobutylsiloxans festgesetzt.

Abbildung 34 und Abbildung 35 zeigen die gemessenen Kontaktwinkel sowie die Tropfenausprägung auf der Prüfkörperoberfläche für Mörtel und Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte direkt nach Absetzen der Tropfen auf der Prüfkörperoberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  s der Messung. Die Messergebnisse wiesen eine starke Streuung auf, wie an den Minima und Maxima sowie der Standardabweichung zu sehen ist. Gründe hierfür lagen in der Rauigkeit der Oberfläche sowie in lokalen Unterschieden in der Effektivität der Hydrophobierung, welches Studien von Houvenaghel und Carmeliet [84], Wenzel [199] und Zielke [214] belegen. Cassie [37] stellte fest, dass bei glatten Oberflächen mit einem Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  eine Erhöhung der Rauigkeit mit einer Erhöhung des Kontaktwinkels einherginge, während im Falle eines Kontaktwinkels  $< 90^\circ$  eine Erhöhung der Rauigkeit zu einer Verringerung des Kontaktwinkels führe. Durch die Anzahl der Messungen in der vorliegenden Arbeit ließen sich jedoch akzeptable Konfidenzintervalle abbilden, welche in den meisten Fällen klare Abgrenzungen der Wirkstoffgehalte zuließen. Bei beiden Baustoffen wurde ein ähnliches Verhalten der Kontaktwinkel mit steigendem Wirkstoffgehalt beobachtet. Erwartungsgemäß stieg der Kontaktwinkel mit steigendem Wirkstoffgehalt.

Bei Mörtel führte bereits ein Wirkstoffgehalt von 1 M.-% zu einer signifikanten Erhöhung des Kontaktwinkels, der bis zu einem Wirkstoffgehalt von 2,5 M.-% zwar gleichmäßig, jedoch langsam anstieg. Beim Wirkstoffgehalt von 5 M.-% wurde ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels festgestellt, der erstmals einen Wert von über  $90^\circ$  annahm.

Ab diesem Wirkstoffgehalt wurde eine definitionsgemäß hydrophobe Oberfläche erreicht. Nach einem erneuten Anstieg des Kontaktwinkels bei einem Wirkstoffgehalt von 7,5 M.-% pendelte sich der Kontaktwinkel bis zum Wirkstoffgehalt von 100 M.-% auf  $133,1^\circ$  ein.

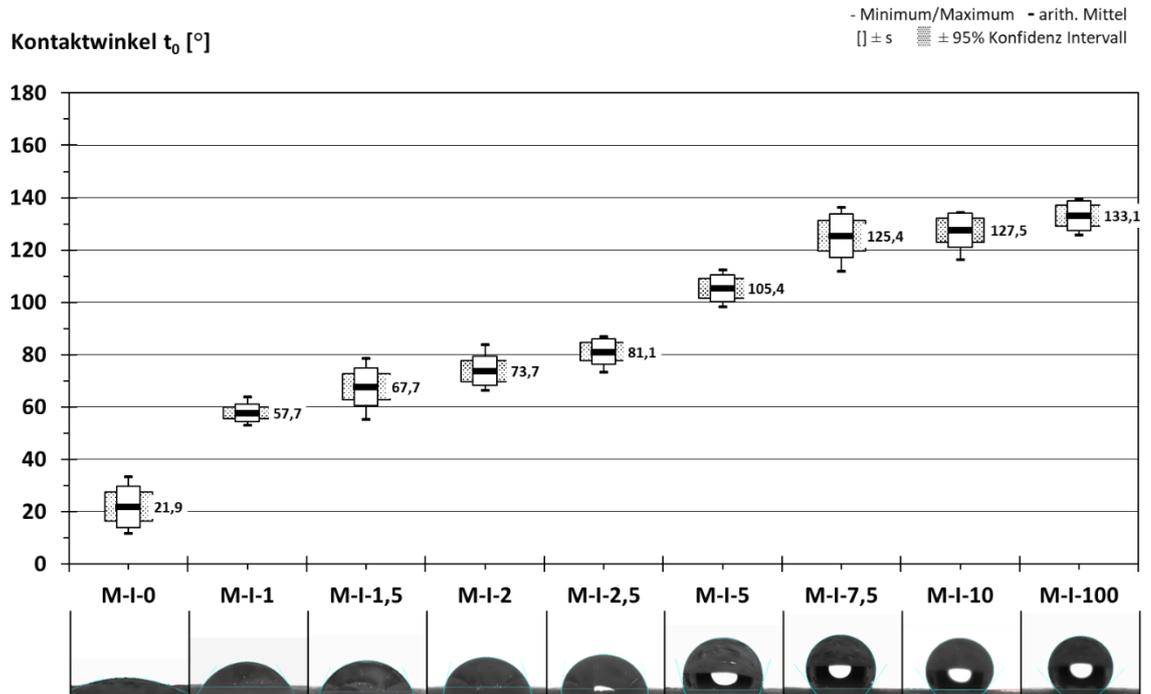


Abbildung 34: Gemessene Kontaktwinkel und Tropfenausprägung auf der Oberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Mörtelprüfkörper.

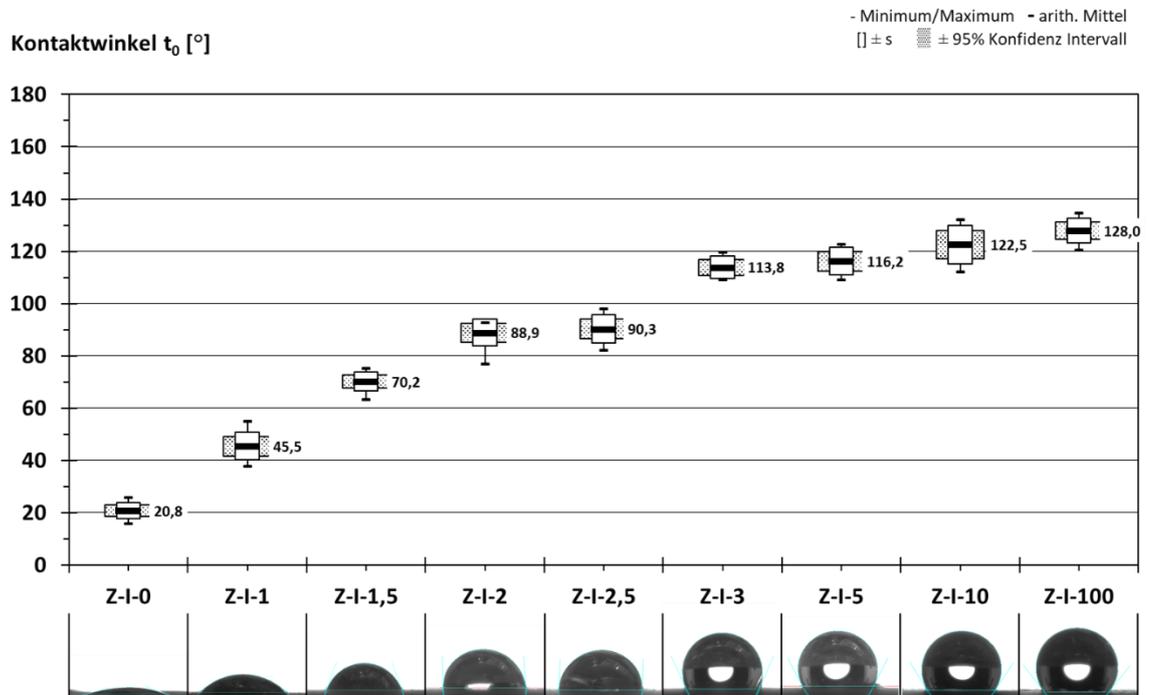


Abbildung 35: Gemessene Kontaktwinkel und Tropfenausprägung auf der Oberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Ziegelprüfkörper.

Die Ausprägung des Tropfens auf der Oberfläche generierte eine adäquate Visualisierung der Erhöhung des Kontaktwinkels bei steigendem Wirkstoffgehalt. Das Erreichen einer hydrophoben Fläche durch eine kugelförmige Tropfenform war ab einem Wirkstoffgehalt von 5 M.-% eindeutig beobachtbar.

Für Ziegel wurde ein sukzessiver Anstieg des Kontaktwinkels bis zu einem Wirkstoffgehalt von 2 M.-% verzeichnet. Bereits ab einem Kontaktwinkel von 2,5 M.-% war eine hydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel über 90° erreicht. Auf den nächst höheren Wirkstoffgehalt von 3 M.-% erfolgte eine signifikante Erhöhung des Kontaktwinkels auf 113,8°, welcher darauffolgend sukzessive auf 128° bis zum Wirkstoffgehalt von 100 M.-% anstieg. In Analogie zum Mörtel war der Anstieg des Kontaktwinkels durch die Visualisierung der Ausprägung der Tropfenform auf der Prüfkörperoberfläche ebenso gegeben.

Neben der Momentaufnahme der Kontaktwinkel zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurden zusätzlich die Kontaktwinkel der unterschiedlich hydrophobierten Mörtel und Ziegel in Abhängigkeit der Zeit ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden lediglich die arithmetischen Mittel der gemessenen Kontaktwinkel angegeben. Die Streuung aller gemessenen Kontaktwinkel über die Zeitspanne von 180 s zeigte sich sehr ähnlich zu denen in Abbildung 34 und Abbildung 35 zum Zeitpunkt  $t = 0$  der Messung. Im Anhang (A1- 1 bis A1- 18) sind die einzelnen Messreihen je Baustoff und Wirkstoffgehalt aufgeführt. Für beide Baustoffe niedriger Wirkstoffgehalte war eine deutliche Erniedrigung des Kontaktwinkels über die Zeit zu verzeichnen, wobei dieses Phänomen bei Ziegel ausgeprägter war als bei Mörtel. In Analogie zur Auswertung der Kontaktwinkel zum Zeitpunkt  $t = 0$  s wurde für Mörtel ab einem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung von 5 M.-% eine hydrophobe Oberfläche über den gesamten Messzeitraum von 180 s festgestellt.

Der Verlauf der Kontaktwinkel über die Zeit war hier nahezu konstant. Auch für Ziegel wurde ab einem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung von 5 M.-% eine hydrophobe Oberfläche mit nahezu konstant verlaufenden Kontaktwinkeln über die Zeit ermittelt. Zeigte Ziegel mit einem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung von 3 M.-% zum Zeitpunkt  $t = 0$  s noch einen Kontaktwinkel von über 90°, so verringerten sich die gemessenen Kontaktwinkel über die Zeit deutlich.

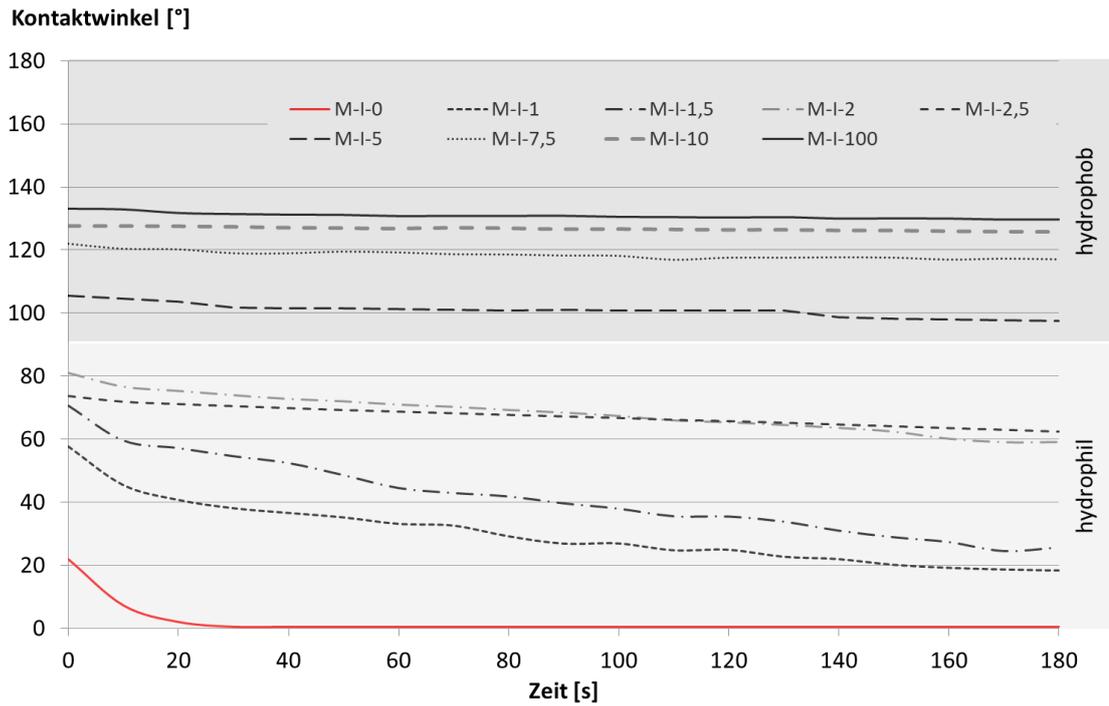


Abbildung 36: Arithmetische Mittel der Kontaktwinkel über einen Zeitraum von 180 s für Mörtel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte unter Angabe der des hydrophilen und hydrophoben Bereichs.

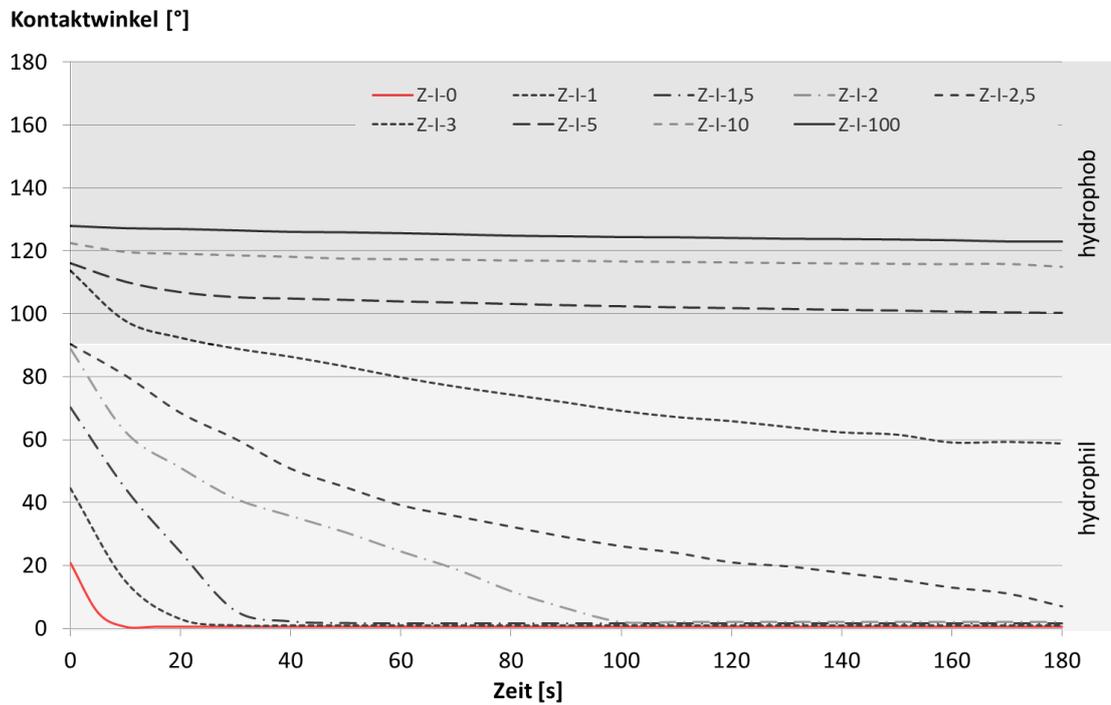
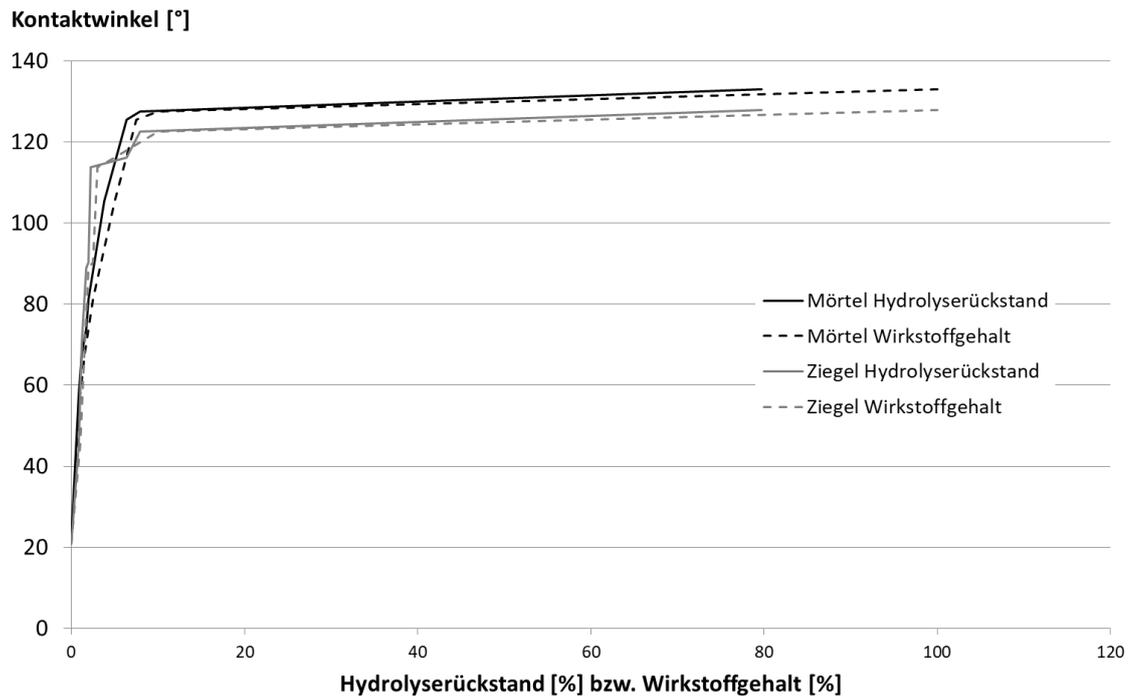


Abbildung 37: Arithmetische Mittel der Kontaktwinkel über einen Zeitraum von 180 s für Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte unter Angabe der des hydrophilen und hydrophoben Bereichs.

Zum Messzeitpunkt von ca.  $t = 25$  s wurde der hydrophobe Bereich verlassen und es wurden sukzessiv fallende Kontaktwinkel im hydrophilen Bereich festgestellt. Für Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung unter 2,5 M.-% war eine rapide Erniedrigung der Kontaktwinkel über die Zeit zu verzeichnen, welche sich dem Wirkstoffgehalt folgend sukzessiv an einen Kontaktwinkel von  $0^\circ$  annäherte und somit zu einer vollständigen Benetzung der Oberfläche führte.

Ähnliche Ergebnisse zum zeitabhängigen Kontaktwinkel für Ziegel wurden in Barnat-Hunek *et al.* [12][13] gefunden. Hier wurden Kontaktwinkel von  $113,5^\circ$ - $116,3^\circ$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  min sowie  $80,6^\circ$ - $100,2^\circ$  zum Zeitpunkt  $t = 35$  min für hydrophobierte Betone ermittelt. Als Hydrophobierungsmittel wurde ein oligomeres Alkylalkoxysilan verwendet. Für gleichermaßen behandelten Ziegel wurde ein Kontaktwinkel von  $131,2^\circ$  gemessen, welcher sich nach 40 min auf  $105,4^\circ$  verringerte. Im Gegensatz hierzu ermittelten Houvenaghel und Carmeliet [84] für Ziegel und Kalksandstein, hydrophobiert mit einem monomeren Alkylalkoxysilan, eine vollständige Penetration des Wassers in den Baustoff nach spätestens 850 s. Die anfänglichen Kontaktwinkel betragen für Ziegel  $112^\circ$  und für Kalksandstein  $117,6^\circ$ .

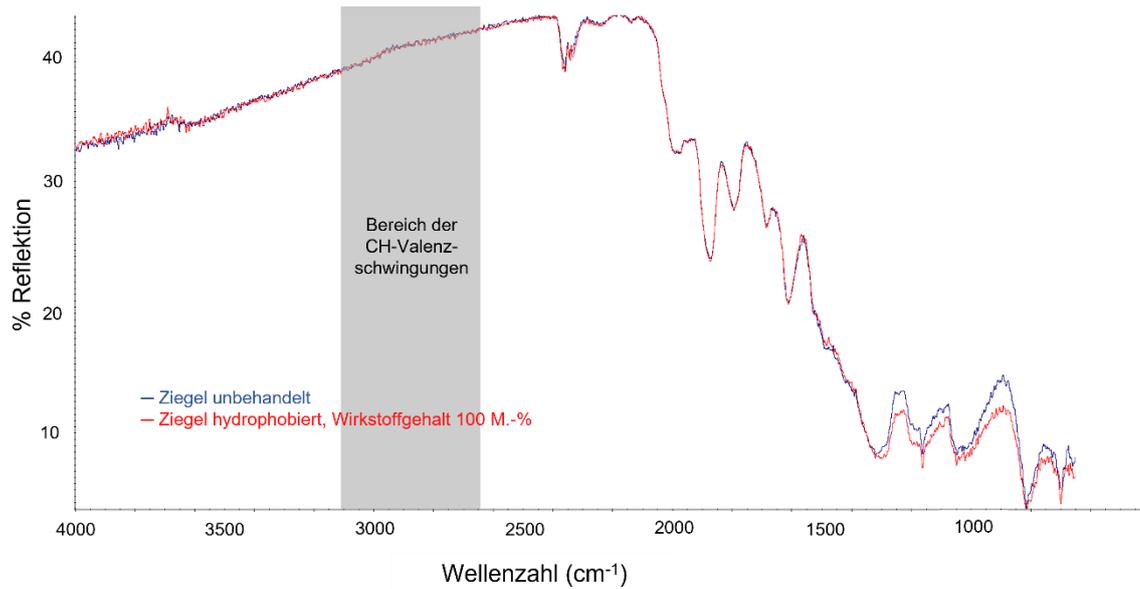
Zudem spielte es keine Rolle, ob die eingangs eingestellten Wirkstoffgehalte des Isobutyltriethoxysilans oder die Ergebnisse aus dem relativen Wirkstoffgehalt des Polyisobutylsiloxans gemäß Hydrolyseversuch für einen Vergleich mit den Kontaktwinkeln herangezogen wurden (Abbildung 38). Beide Werte lagen in dem jeweiligen Streubereich der gemessenen Kontaktwinkel für Mörtel und Ziegel. In den folgenden Versuchen wurden aufgrund übersichtlicher Werte stets die eingangs eingestellten Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung angegeben.



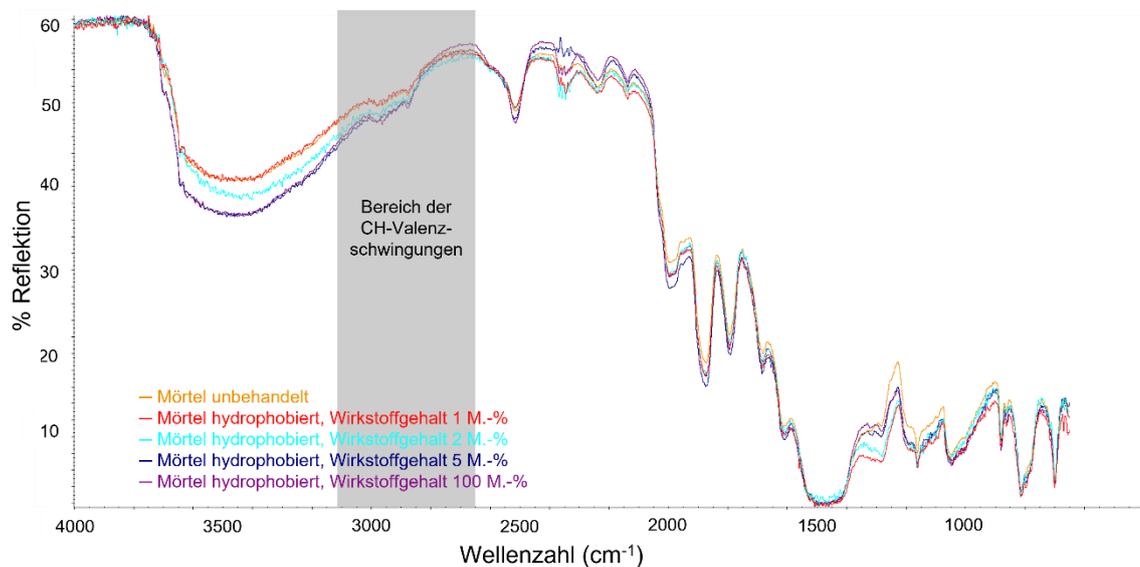
**Abbildung 38:** Zusammenhang zwischen eingangs eingestelltem Wirkstoffgehalt des Isobutyltriethoxysilans sowie des relativen Hydrolyserückstandes des Polyisobutylsiloxans mit den gemessenen Kontaktwinkeln auf der Prüfkörperoberfläche von Mörtel und Ziegel

Die analytischen Methoden lieferten keine verwertbaren Ergebnisse zur quantitativen Bestimmung des Wirkstoffgehaltes.

Die aus den FT-IR-Spektroskopie ermittelten Spektren zeigten für unbehandelten und mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobierten Ziegel keinen Unterschied (Abbildung 39). In dem Bereich der CH-Valenzschwingungen waren keine Peaks zu verzeichnen, die auf die relevanten organischen Verbindungen des Polyisobutylsiloxans hingewiesen hätten. Für hydrophobierte Mörtel (Wirkstoffgehalte 1 M.-%; 2 M.-%; 5 M.-% und 100 M.-%) zeigten sich in den Spektren zwar geringe Peaks in dem Bereich der CH-Valenzschwingungen, diese waren jedoch nicht eindeutig für die einzelnen Wirkstoffgehalte voneinander differenzierbar (Abbildung 40). Zudem zeigten die Spektren wegen achtfacher Verstärkung ein starkes Grundrauschen.



**Abbildung 39: FT-IR-Spektrum von unbehandeltem und hydrophobiertem Ziegel (Wirkstoffgehalt von 100 M.-%)**



**Abbildung 40: FT-IR-Spektrum von unbehandeltem und hydrophobiertem Mörtel (Wirkstoffgehalt 100 M.-%)**

Auch durch die thermogravimetrische Messung konnte kein Polyisobutylsiloxan detektiert werden, wie die nahezu identischen Thermogramme von unbehandeltem sowie mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobiertem Mörtel und Ziegel zeigen (Abbildung 41 bis Abbildung 44).

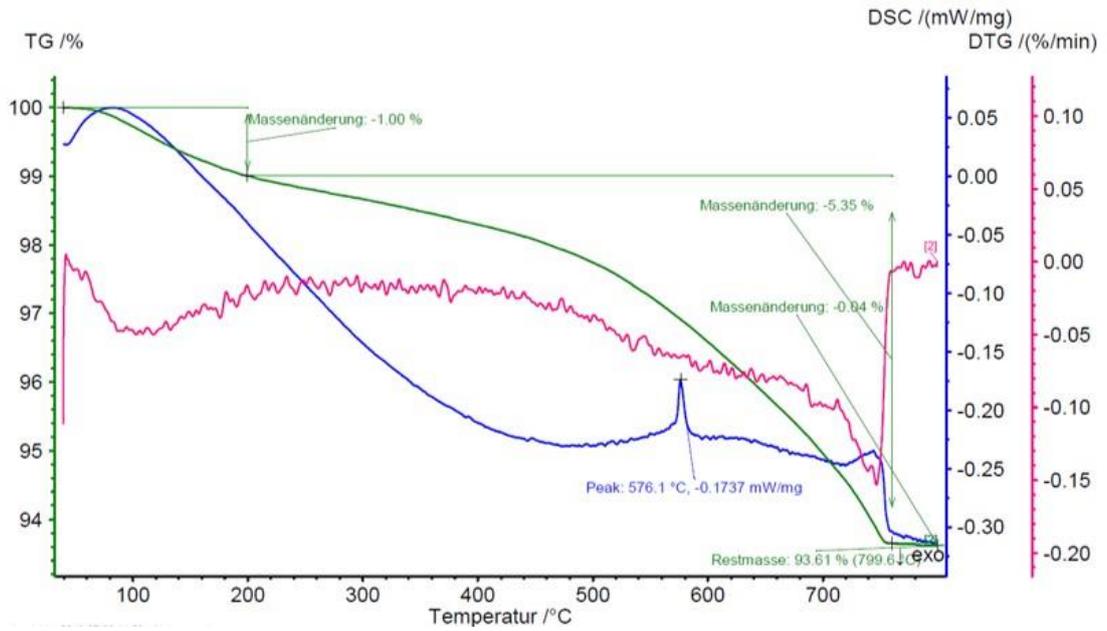


Abbildung 41: Thermogramm für unbehandelten Mörtel unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve)

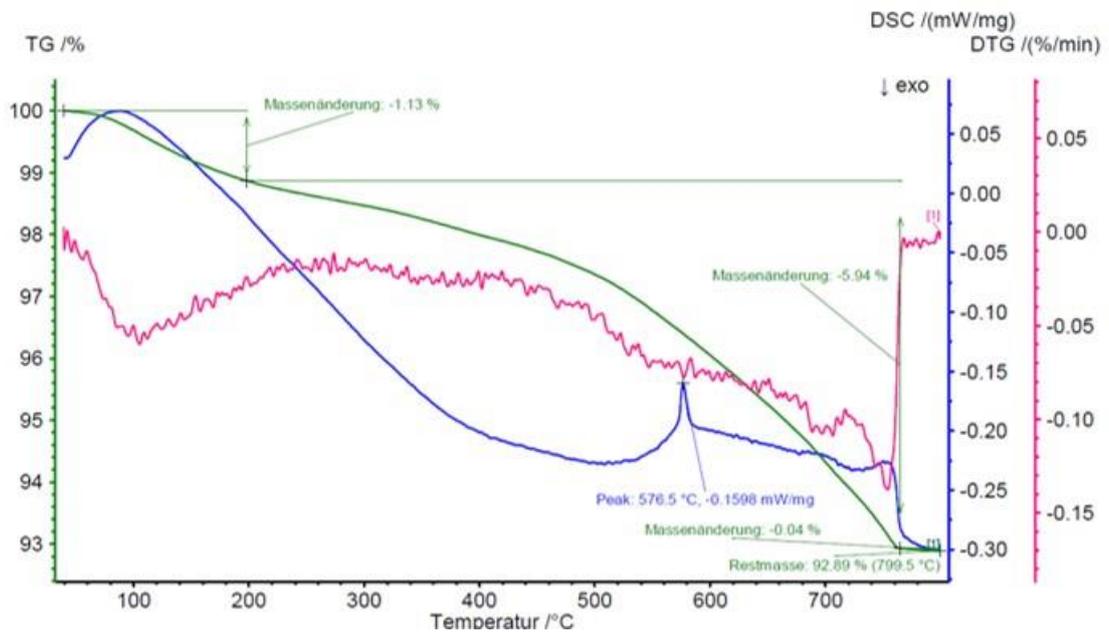


Abbildung 42: Thermogramm für Mörtel hydrophobiert mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve)

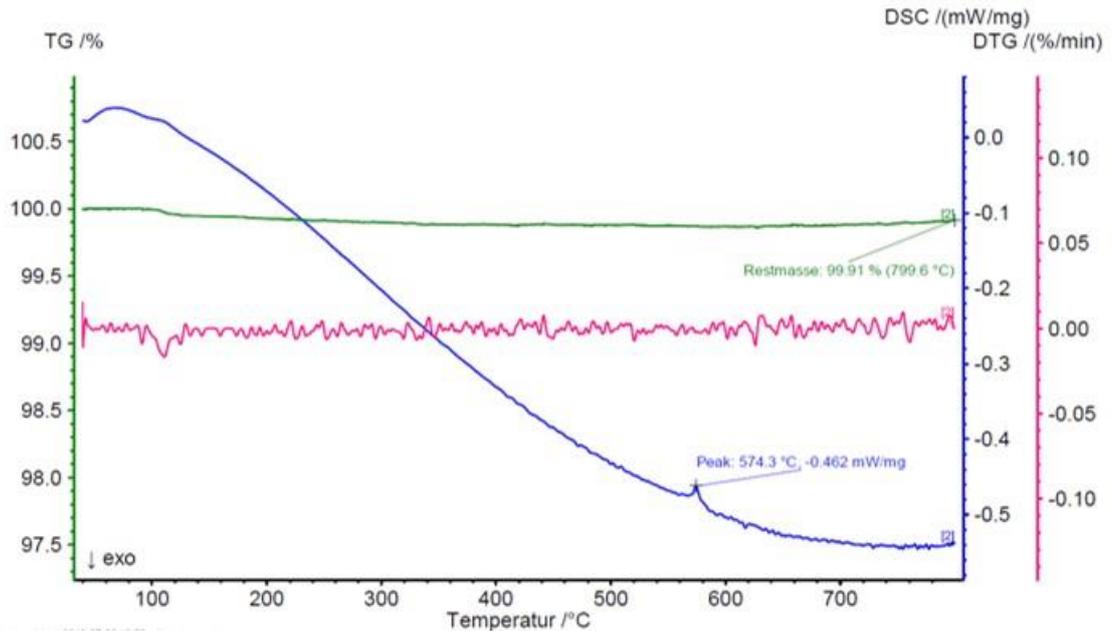


Abbildung 43: Thermogramm für unbehandelten Ziegel unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve)

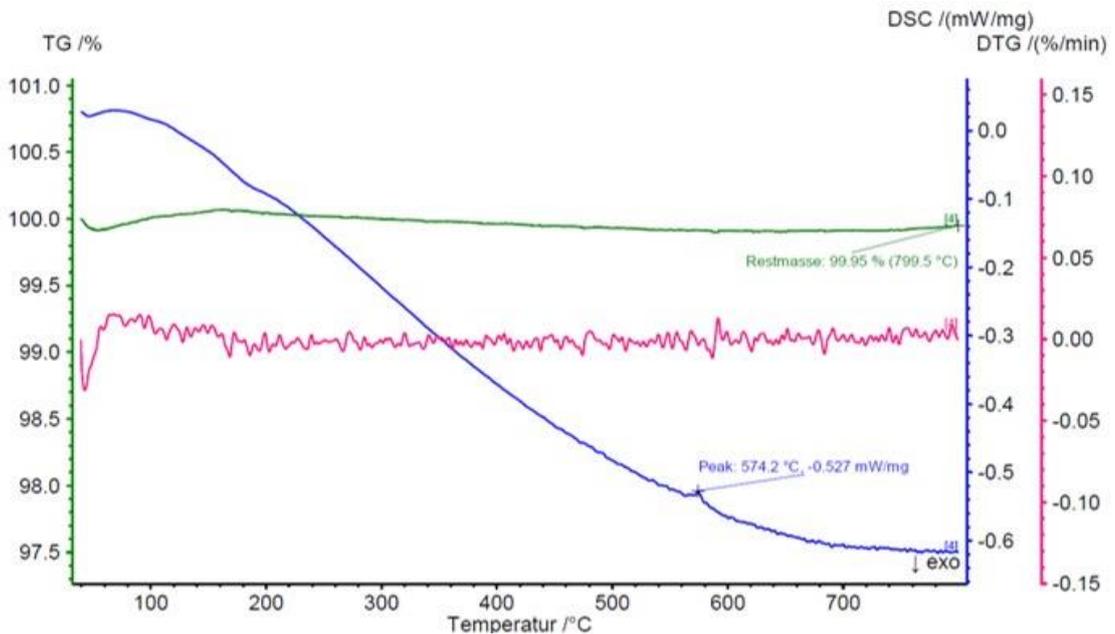


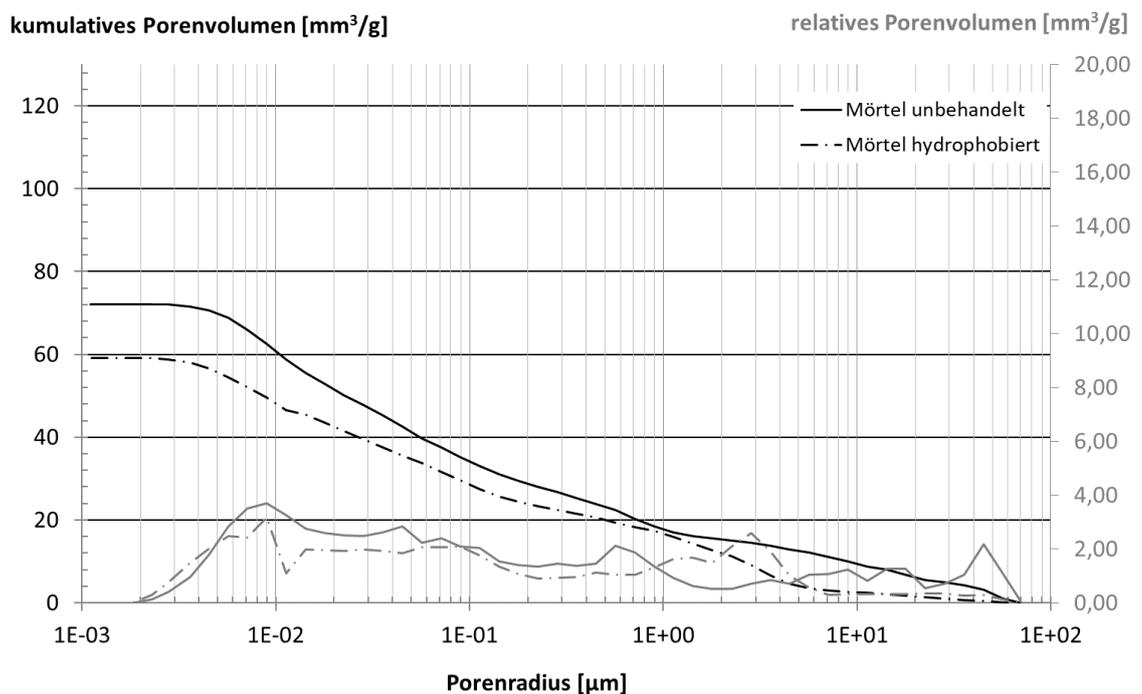
Abbildung 44: Thermogramm für Mörtel hydrophobiert mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve)

In den Thermogrammen sind jeweils die thermogravimetrische Kurve (TG-Kurve), die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve) sowie die dynamische differenzkalorimetrische Kurve (DSC-Kurve) dargestellt. Die TG-Kurve beschreibt die temperaturabhängige Massenabnahme, die DTG-Kurve die Geschwindigkeit der Masseänderung und die DSC-Kurve den temperaturabhängigen Wärmestrom, der im Vergleich einer inerten Referenzprobe auftritt. Die Fläche unter einem Peak entspricht der Enthalpie einer Phasenumwandlung (fest, flüssig, gasförmig).

Somit konnte der Wirkstoffgehalt durch die hier verwendeten analytischen Methoden nicht direkt am Baustoff quantifiziert werden. Demgegenüber bildeten die Werte des relativen Hydrolyserückstandes eine adäquate Abstufung der Wirkstoffgehalte ab, die für die folgenden Versuche zu den Wassertransportmechanismen essenziell waren. Die Kontaktwinkelmessung ist in der Literatur als alleinige Methode zur Überprüfung der Wirksamkeit und vor allem zur Bestimmung der Dauerhaftigkeit eine umstrittene Messmethode. Jedoch eignete sich die Methode in dieser Arbeit für die Darstellung eines abgestuften Systems an Wirkstoffgehalten.

### 5.1.2 Charakterisierung der Poren

Die Ergebnisse der Quecksilberintrusion zeigten erwartungsgemäß unterschiedliche Porenradienverteilungen für Mörtel und Ziegel (Abbildung 45 und Abbildung 46). Während für Mörtel ein breites Spektrum von Porenvolumina im feinen sowie groben Kapillarporenbereich (0,01 bis 100  $\mu\text{m}$ ) festgestellt wurde, war für die Porenradienverteilung des Ziegels ein relativ schmalbandiges Maximum im Porenbereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  kennzeichnend. Vergleichende Porenradienverteilungen sind in [1][35][74][51][74][119] zu finden.



**Abbildung 45: Kumulatives und relatives Porenvolumen für unbehandelten und hydrophobierten Mörtel**

Die Hydrophobierung des Mörtels führte zu einem vermeintlich geringeren Gesamtporenvolumen, wie die kumulativen Porenradienverteilungen zeigen. Im Gegensatz zum unbehandelten Mörtel stieg das kumulative Porenvolumen des hydrophobierten Mörtels erst bei einem Porendurchmesser von 6  $\mu\text{m}$  an, welches sich als Verschiebung des Nebenmaximums in der differentiellen Porenradienverteilung von 45  $\mu\text{m}$  des unbehandelten auf 3  $\mu\text{m}$  des hydrophobierten Mörtels niederschlug. Der Bereich um das jeweilige Maximum der differentiellen Porenradienverteilung bei einem Porendurchmesser von 0,009  $\mu\text{m}$  zeigte bei hydrophobiertem Mörtel niedrigere Werte des relativen Porenvolumens.

Hingegen war bei Ziegel keine bedeutsame Veränderung der Porenvolumina infolge der Hydrophobierung zu verzeichnen. Die kumulative Porenradienverteilung zeigte sich für unbehandelten und hydrophobierten Ziegel nahezu kongruent, lediglich zeigte sich in der differentiellen Porenradienverteilung eine schwache Erniedrigung des Maximums für den hydrophobierten Ziegel.

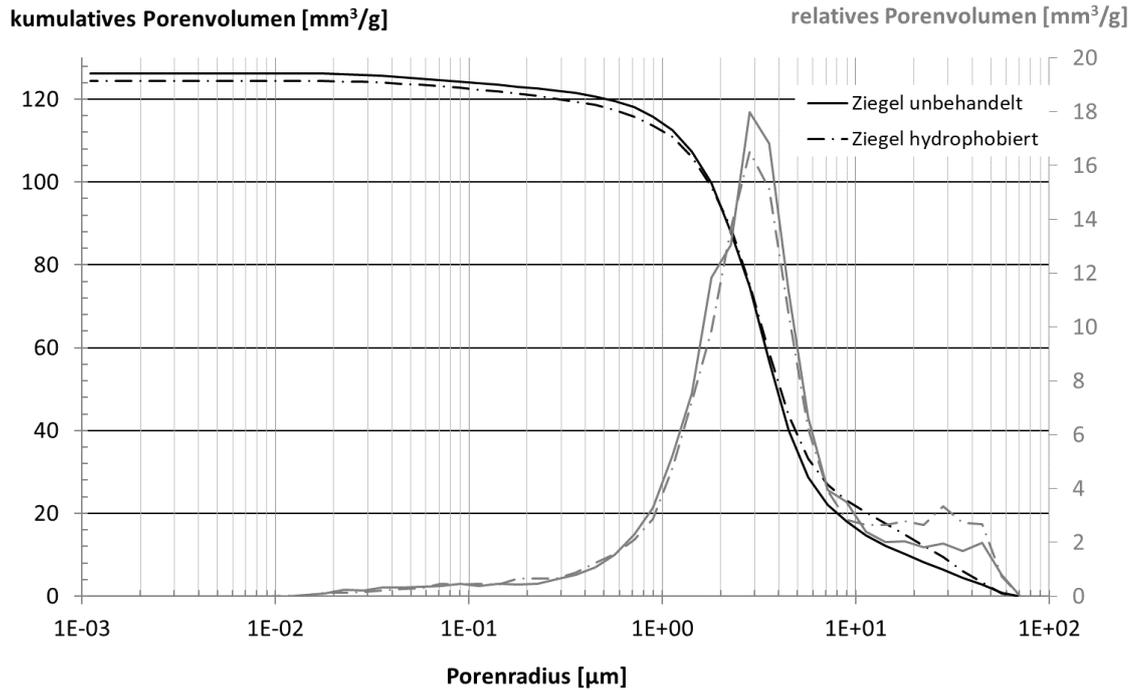


Abbildung 46: Kumulatives und relatives Porenvolumen für unbehandelten und hydrophobierten Ziegel

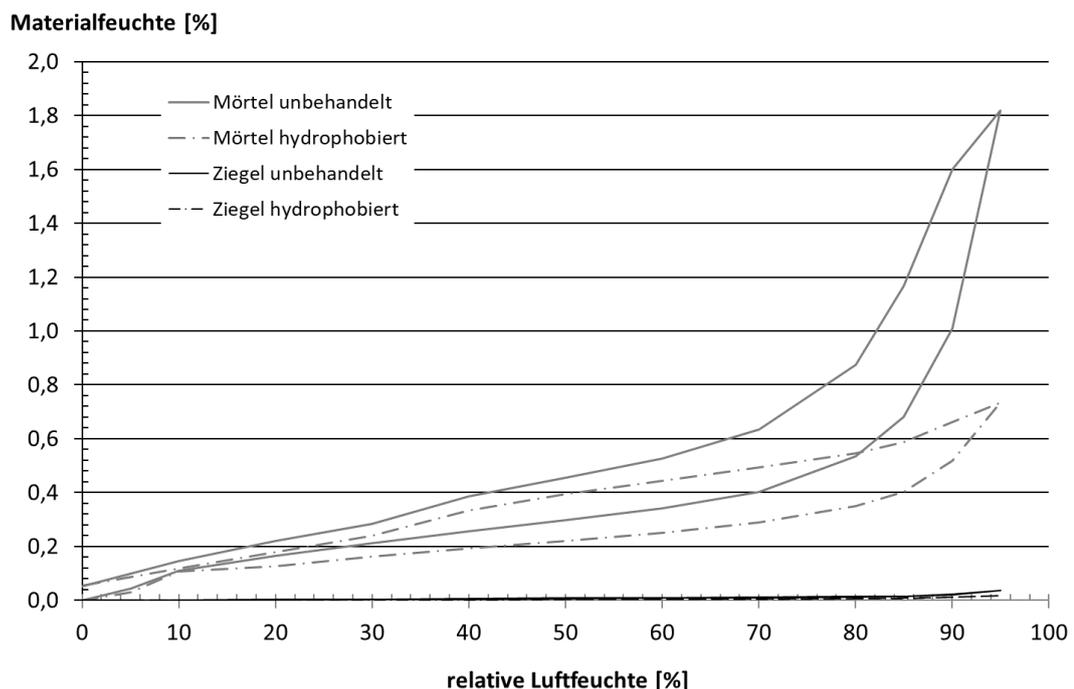
Die aus den Quecksilberporosimetriedaten errechnete spezifische Oberfläche der unbehandelten und hydrophobierten Mörtel und Ziegel spiegelten erwartungsgemäß die oben beschriebenen Ergebnisse wider (Tabelle 18).

Tabelle 18: Spezifische Oberfläche errechnet aus den Quecksilberporosimetriedaten für unbehandelten und hydrophobierten Mörtel und Ziegel

Baustoff		spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	
		Mörtel	Ziegel
Wirkstoffgehalt [M.-%]	0	6,83	0,25
	100	6,33	0,24

Während die Hydrophobierung bei Mörtel zu einer signifikanten Verringerung der spezifischen Oberfläche führte, war für Ziegel keine nennenswerte Veränderung zu verzeichnen.

Der Einfluss der Hydrophobierung auf die spezifische Oberfläche beider Baustoffe wurde zudem durch die Wasserdampfsorptionsisotherme in Abbildung 47 bestätigt.



**Abbildung 47: Wasserdampfsorptionsisotherme der unbehandelten und hydrophobierten Mörtel und Ziegel**

Bei Mörtel zeigte sich der Einfluss der Hydrophobierung in einer wesentlich flacheren Sorptionsisotherme im Vergleich zum unbehandelten Mörtel, während bei unbehandeltem und hydrophobiertem Ziegel kongruente Sorptionsisothermen nahe der Abszisse ermittelt wurden. Die sehr geringe Wasseraufnahme der Ziegel war auf dessen schmales Porenspektrum im Grobporenbereich zurückzuführen. In Poren mit einem Porenradius über  $0,1 \mu\text{m}$  findet keine Kapillarkondensation mehr statt, da hier die Krümmung des Flüssigkeitsmeniskus aufgrund der großen Porenweiten so gering ist, dass sich keine Dampfdruckerniedrigung über dem Flüssigkeitsspiegel einstellt [51]. Für unbehandelten Mörtel zeigte sich eine charakteristische Sorptionsisotherme, wie sie auch in der Literatur zu finden ist [66][77]. Im Intervall von 0 bis 70 % relativer Luftfeuchte stieg die Materialfeuchte

mit zunehmender Umgebungsfeuchte an. Der Anstieg ist auf die Zunahme der Adsorptionsschichtdicken auf den Porenoberflächen zurückzuführen. Erst ab Ausgleichfeuchten von über 70 % relativer Luftfeuchte kam es zu einem stärkeren Anstieg der Materialfeuchte mit zunehmender Umgebungsfeuchte aufgrund der einsetzenden Kapillarkondensation [51]. Die Kapillarkondensation schien beim hydrophobierten Mörtel nahezu nicht stattzufinden, da der hydrophobierte Mörtel bei 95 % relativer Luftfeuchte weniger als die Hälfte des Wassers im Vergleich zu dem unbehandelten Mörtel aufnahm. Zudem erschwerte die Hydrophobierung die Belegung der Porenwände mit Wassermolekülen, wie die sehr flache, nahezu lineare Sorptionsisotherme zeigte.

Ein differenzierteres Bild zum Einfluss der Hydrophobierung auf die Porosität wurde durch Ergebnisse aus der Wassersättigung durch Vakuum-Druckträngung (Abbildung 48 und Abbildung 49) und unter atmosphärischem Druck (Abbildung 50 und Abbildung 51) für Mörtel und Ziegel in Abhängigkeit von aufsteigenden Wirkstoffgehalten der Hydrophobierung ermittelt. Die Werte der Wasseraufnahme waren statistisch aussagekräftig aufgrund von adäquaten Streubereichen und Konfidenzintervallen.

Wasseraufnahme  $W_{VD}$  [%]

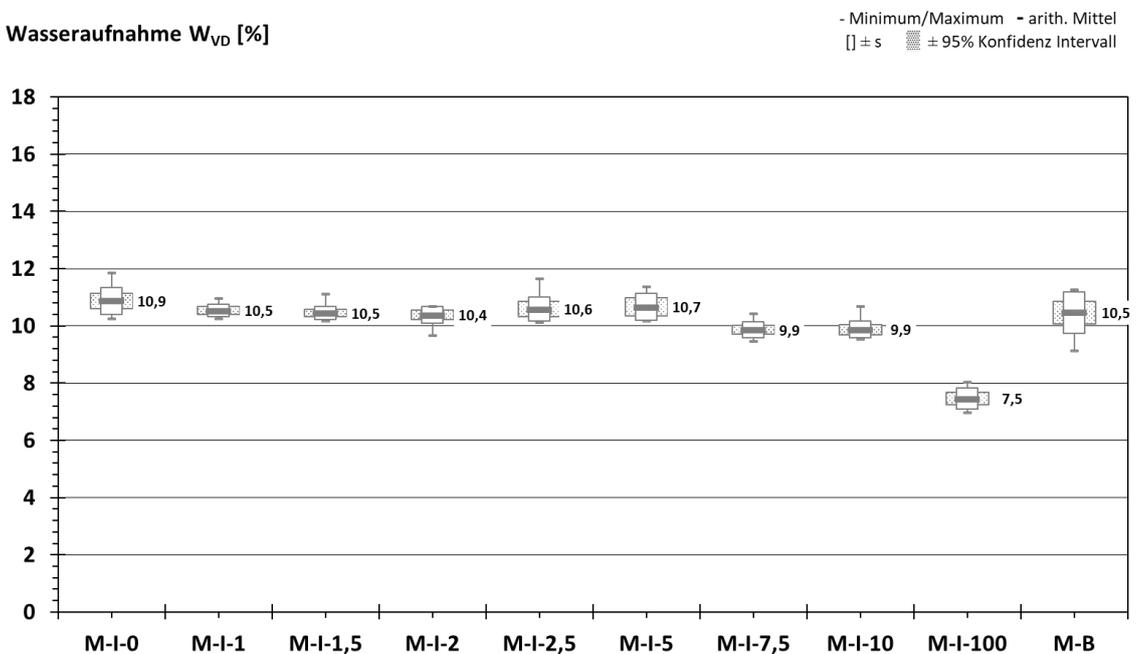
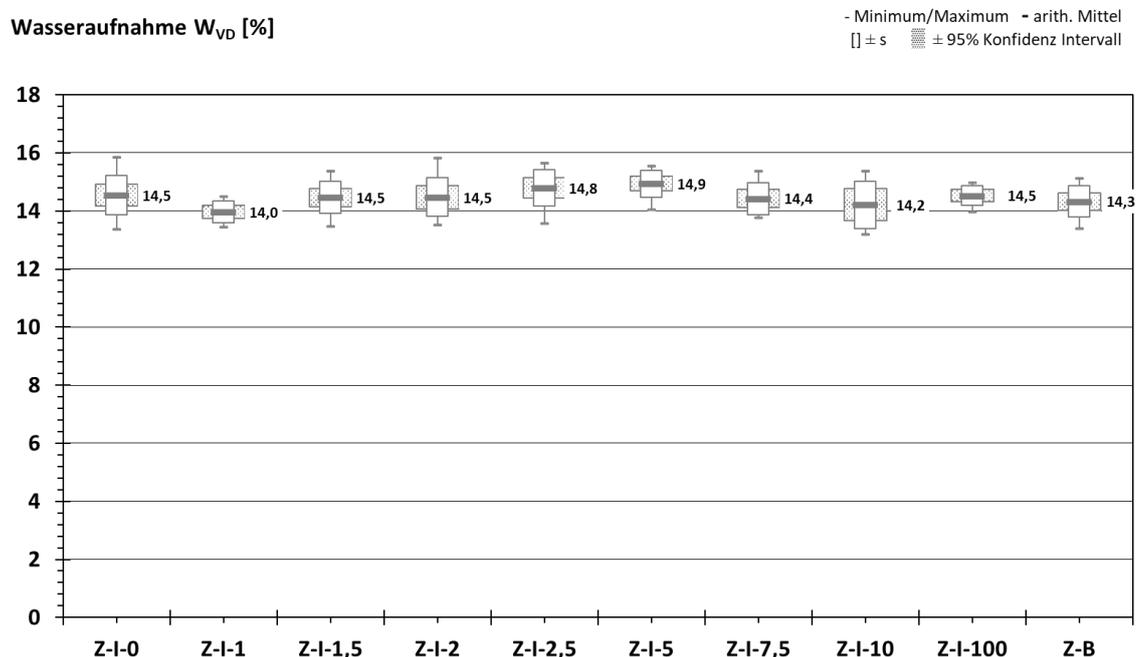


Abbildung 48: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Mörtel nach Vakuum-Druck-Trängung

Wie in Abbildung 48 dargestellt, wurde ein maximaler Wert von  $10,9 \text{ M.-%} \pm 0,5 \text{ M.-%}$  der Wasseraufnahme nach Vakuum-Druck-Tränkung für unbehandelten Mörtel ermittelt, welcher sich ab einem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung von  $7,5 \text{ M.-%}$  auf  $9,9 \text{ M.-%} \pm 0,3 \text{ M.-%}$  verringerte und schließlich im Minimum bei einem Wirkstoffgehalt von  $100 \text{ M.-%}$  bei  $7,5 \text{ M.-%} \pm 0,4 \text{ M.-%}$  Wasseraufnahme resultierte. Die Ziegel wiesen unabhängig vom Wirkstoffgehalt eine mittlere Wassersättigung von  $14,5 \text{ M.-%} \pm 0,3 \text{ M.-%}$  nach Vakuum-Druck-Tränkung auf, wie Abbildung 49 zeigt.



**Abbildung 49: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Ziegel nach Vakuum-Druck-Tränkung**

Erwartungsgemäß wurden geringere Werte für die Wassersättigung unter atmosphärischem Druck ermittelt, wobei sich für beide Baustoffe eine deutliche Abhängigkeit der Höhe der Wassersättigung vom Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung nachweisen ließ. Wie in Abbildung 50 dargestellt, wurde für Mörtel eine sukzessive Reduzierung der Wassersättigung bei gleichzeitiger Erhöhung des Wirkstoffgehaltes der Hydrophobierung festgestellt. Während un behandelter Mörtel eine Wassersättigung von  $6,3 \text{ M.-%} \pm 0,4 \text{ M.-%}$  aufwies, wurde bei einem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung von  $100 \text{ M.-%}$  eine reduzierte Wassersättigung von  $2,3 \text{ M.-%} \pm 0,4 \text{ M.-%}$  ermittelt.

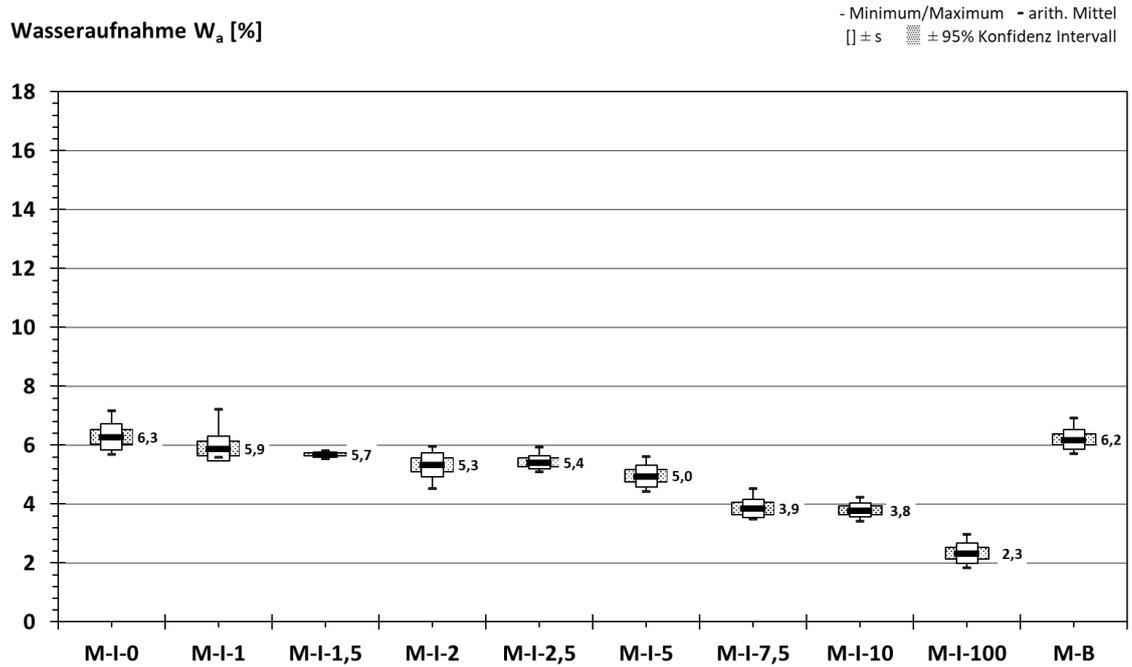


Abbildung 50: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Mörtel nach Lagerung für 24 h unter atmosphärischem Druck

Für Ziegel hingegen führte die Erhöhung des Wirkstoffgehaltenes der Hydrophobierung nicht zu einer sukzessiven Reduzierung der Wassersättigung unter atmosphärischem Druck (Abbildung 51).

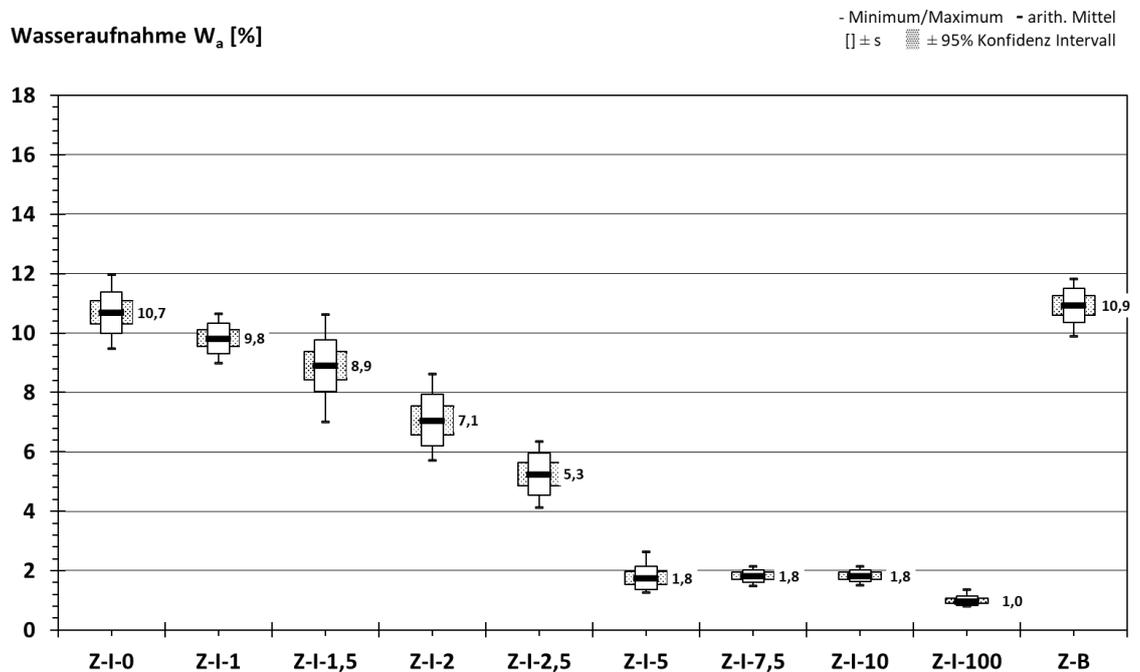


Abbildung 51: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Ziegel nach Lagerung für 24 h unter atmosphärischem Druck

Ausgehend von einer Wassersättigung von  $10,7 \text{ M.-%} \pm 0,3 \text{ M.-%}$  von unbehandeltem Ziegel erfolgte zunächst eine stetig zunehmende Reduzierung der Wasseraufnahme infolge der Erhöhung des Wirkstoffgehaltes der Hydrophobierung bis zu einem Wirkstoffgehalt von  $2,5 \text{ M.-%}$ . Die weitere Erhöhung des Wirkstoffgehaltes von  $0,5 \text{ M.-%}$  auf  $3 \text{ M.-%}$  führte zu einer auffällig dreifachen Erniedrigung der Wassersättigung auf lediglich  $1,8 \text{ M.-%} \pm 0,1 \text{ M.-%}$ . Dieser Wert blieb nahezu konstant für den darauffolgenden Wassersättigungswert bei steigendem Wirkstoffgehalt bis  $100 \text{ M.-%}$ .

Der Sättigungsgrad lieferte eine anschauliche Übersicht des Porenfüllgrades der offenen Poren (Abbildung 52 und Abbildung 53). Für unbehandelten Mörtel wurde unter atmosphärischem Druck eine Füllung des Porenvolumens von  $60 \%$  errechnet, niedrige Wirkstoffgehalte von  $1 \text{ M.-%}$  bis  $2,5 \text{ M.-%}$  führten zu ähnlichem wassergefüllten Porenvolumen in einem Bereich von  $56 \%$  bis  $52 \%$ . Erst ab einem Wirkstoffgehalt von  $5 \text{ M.-%}$  war eine deutliche Reduzierung des Sättigungsgrades zu verzeichnen, die für einen Wirkstoffgehalt von  $100 \text{ M.-%}$  in einem Sättigungsgrad von  $0,22 \text{ \%/} \pm 0,03 \text{ \%/}$  mündete. In Analogie zur Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck schlug sich der Einfluss des Wirkstoffgehaltes auf den Sättigungsgrad des hydrophobierten Ziegels nieder. Während unbehandelter Ziegel noch ein wassergefülltes Porenvolumen von  $73 \text{ \%} \pm 0,1 \text{ \%}$  aufwies, welches bis zu einem Wirkstoffgehalt von  $2,5 \text{ M.-%}$  sukzessiv auf die Hälfte reduziert wurde, erfolgte eine sprunghafte Herabsenkung des Porenfüllgrades auf  $16 \text{ \%} \pm 0,1 \text{ \%}$  bei einem Wirkstoffgehalt von  $3 \text{ M.-%}$ . Die weitere Erhöhung des Wirkstoffgehaltes führte zu einem Sättigungsgrad nahe  $0 \text{ \%/}$ .

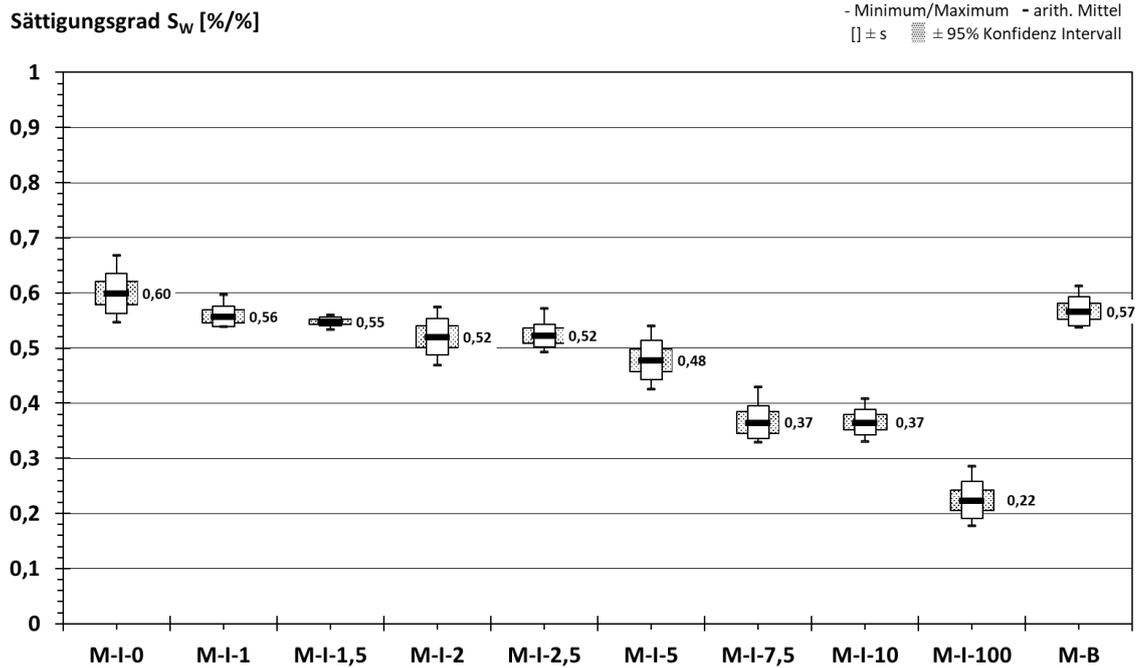


Abbildung 52: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf den Sättigungsgrad von Mörtel; berechnet aus dem Verhältnis der jeweiligen Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Baustoffe und der zugehörigen Wassersättigung nach Vakuum-Druck-Tränkung des unbehandelten Mörtels

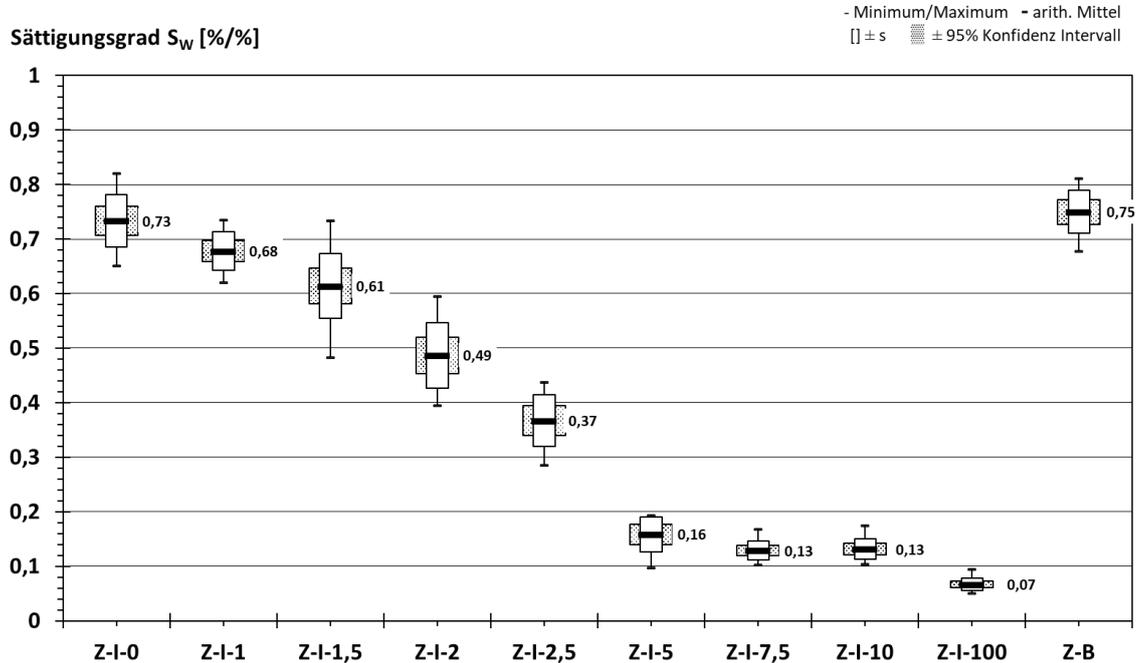


Abbildung 53: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf den Sättigungsgrad von Ziegel; berechnet aus dem Verhältnis der jeweiligen Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Baustoffe und der zugehörigen Wassersättigung nach Vakuum-Druck-Tränkung des unbehandelten Ziegels

Zusammenfassend wurden aus den vorangegangenen Versuchsergebnissen vergleichende Porositätswerte für die in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Mörtel und Ziegel ermittelt, welche in Tabelle 19 und Tabelle 20 dargestellt sind.

**Tabelle 19: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Quecksilberintrusion ( $\Phi_{Hg}$ ), Vakuum-Druck-Tränkung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Mörtel, hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten**

Wirkstoffgehalt [M.-%]		0	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10	100
Porosität [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Phi_{Hg}$	15,8	-	-	-	-	-	-	-	13,1
	$\Phi_{oP}$	25,2 (0,7)	21,8 (0,5)	21,5 (0,5)	21,5 (0,8)	21,6 (0,6)	22,1 (0,9)	20,4 (0,5)	20,4 (0,7)	15,2 (0,6)
	$\Phi_{eff}$	12,7 (0,7)	11,8 (0,2)	11,7 (0,3)	11,1 (0,8)	11,1 (0,4)	10,0 (0,6)	7,1 (0,6)	7,8 (0,5)	4,6 (0,6)

**Tabelle 20: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Quecksilberintrusion ( $\Phi_{Hg}$ ), Vakuum-Druck-Tränkung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Ziegel, hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten**

Wirkstoffgehalt [M.-%]		0	1	1,5	2	2,5	3	5	10	100
Porosität [g/cm <sup>3</sup> ]	$\Phi_{Hg}$	25,4	-	-	-	-	-	-	-	24,8
	$\Phi_{oP}$	26,8 (1,0)	25,9 (0,5)	26,7 (1,3)	26,2 (1,3)	26,8 (0,9)	27,2 (0,8)	26,5 (0,7)	26,2 (1,6)	26,6 (0,9)
	$\Phi_{eff}$	19,7 (1,1)	12,3 (0,9)	16,3 (1,4)	12,8 (1,4)	9,5 (1,3)	3,4 (0,5)	4,2 (0,5)	1,8 (0,3)	1,4 (0,5)

Beiden Tabellen ist zu entnehmen, dass die durch Wassersättigung unter Vakuum-Druck-Tränkung ermittelten Porositätswerte bei allen Proben über den Messwerten aus der Quecksilberporosimetrie liegen. Gründe hierfür wurden bei Ehrenberg *et al.* [51] gefunden. Zum einen ließe sich mit der Methode der Wassersättigung im Vergleich zur Quecksilberporosimetrie grundsätzlich ein größeres Porenspektrum erfassen. Zum anderen führten die je Methode unterschiedlichen, angewendeten Trocknungsarten aufgrund der Sorptionshysterese zu verschiedenen Ergebnissen. Während die Trocknung der Proben nach der Wassersättigungsmethode durch Vakuum-Druck-Tränkung im Trockenschrank bei 50 °C

erfolgte, wurden die Proben bei der Quecksilberporosimetrie im Vakuum vorge-  
trocknet. Im Gegensatz zu hydrophobiertem Ziegel wurde bei hydrophobiertem  
Mörtel eine deutliche Erniedrigung der Porosität  $\Phi_{\text{Hg}}$  sowie der Porosität  $\Phi_{\text{OP}}$  er-  
mittelt.

Da beide Messverfahren die jeweilige Flüssigkeit unter Druck in das Porensys-  
tem pressen, deuteten die verringerten Porositätswerte auf einen Verschluss von  
Poren hin. Wie die differentielle Porenradienverteilung verdeutlicht, betrifft dies  
maßgeblich Poren, die kleiner als 1  $\mu\text{m}$  sind. Diese Annahme wird durch Studien  
von Carmeliet [35] gestützt, in welcher ebenfalls von einer Verschließung des  
Porensystems in Abhängigkeit von der Polymerkettenlänge unterschiedlich lan-  
ger Siloxane ausgegangen wird. Hierzu wurden drei Porenbereiche modellhaft  
betrachtet. Im ersten Porenbereich von 0,0001 bis 0,01  $\mu\text{m}$  Porenradius seien  
die Poren zu klein, als dass ein Polymerwachstum der Hydrophobierung in die-  
sen stattfinden könne. Für den zweiten Bereich von 0,01 bis 1  $\mu\text{m}$  werden die  
Größen der Polymerkettenlängen als gleichwertig zu den Porenradien angenom-  
men, sodass diese hier zu einer ausgeprägten Verringerung der Porenquer-  
schnitte bis hin zum gänzlichen Verschluss der Poren führen würden. Der dritte  
Porenbereich von 1 bis 100  $\mu\text{m}$  beinhalte lediglich Grobporen, in welchem die  
Ausbildung der Polymerketten ungehindert stattfinde, wobei die Verringerung des  
Porenquerschnitts bei steigendem Porenradius zu vernachlässigen sei. Dieser  
Fall scheint ebenso eine Erklärung für die nahezu gleichbleibende Porosität  $\Phi_{\text{Hg}}$   
der unbehandelten und hydrophobierten Ziegel zu liefern, da diese entsprechend  
der differentiellen Porenradienverteilung in Abbildung 46 lediglich Grobporen in  
diesem Bereich aufweisen. Studien von Stefandiou und Karozou [183] belegen  
jedoch eine geringe Erniedrigung der Porosität für Ziegel, welche mit einem  
Silan/Siloxan-Gemisch sowie ausschließlich mit Alkoxysiloxan behandelt wur-  
den. Hier scheint eine Porenverschließung stattgefunden zu haben, welches mit  
den wesentlich größeren Molekülverbänden der Siloxane im Vergleich zu mono-  
meren Alkylalkoxysilanen einhergeht.

Weitere theoretische Betrachtungen zur Möglichkeit des Verschließens von Po-  
ren lassen sich aus den Untersuchungen von Brand *et al.* [25] und Oehmichen

[135] ableiten. In diesen wird von einer Mizellbildung der bei der Hydrolyse entstehenden Silanole ausgegangen. Gelangen diese Silanol-Mizellen in Poren der gleichen Größe der Mizellen würde dies zu einer Verschließung der Poren führen. Untersuchungen von Das *et.al* [43] konnten Mizellen, welche von n-Octyltriethoxysilanolen gebildet wurden, mit einem Durchmesser von ca. 0,1  $\mu\text{m}$  nachweisen. Reagieren Mizellen dieser Größe nach dem Modell von Oehmichen [135] unter Anbindung an die Porenwände in der darauffolgend stattfindenden Kondensationsreaktion, so entstehen Polymere des Vielfachen der ursprünglichen Mizellengröße, sodass hier von einer Verschließung von Poren der Größe im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  ausgegangen wird.

Neben dem Verschluss der Poren ist aus baupraktischer Sicht vor allem die Zugänglichkeit der Poren für die kapillare Wasseraufnahme maßgeblich entscheidend. Die ermittelten Werte der effektiven Porosität  $\Phi_{\text{eff}}$  zeigen deutlich den Einfluss der Hydrophobierung auf das „freiwillige“ Füllvermögen der Poren mit Wasser. Durch das von der Hydrophobierung verursachte Herabsetzen der Benetzbarkeit der Porenwände und des gegen Null fallenden Kapillardruckes, waren immer weniger Poren bei steigendem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung für das Wasser zugänglich. Folglich verringerte sich die effektive Porosität  $\Phi_{\text{eff}}$  bei einem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung von 100 M.-% von Mörtel um das dreifache und von Ziegel sogar um das 14-fache im Vergleich zu den unbehandelten Baustoffen. Gründe für die sehr unterschiedliche Ausprägung der Verringerung der effektiven Porosität von Mörtel und Ziegel wurden maßgeblich in den stark differierenden spezifischen Oberflächen beider Baustoffe gesehen. Die Anzahl der Poren ist bei Ziegel im Vergleich zu Mörtel wesentlich geringer, zudem liegen die Poren in einem Größenbereich, der maßgeblich zum effektiven kapillaren Transport beiträgt. Bei Ziegel wurde daher von einer vollständigen Benetzung nahezu aller Poren ausgegangen, da das Hydrophobierungsmittel schnell und ungehindert in die hauptsächlich im Ziegel vorkommenden Kapillarporen eindrang und reagierte. Hingegen war bei Mörtel keine vollständige hydrophobe Auskleidung aller Poren, aufgrund der Vielzahl und vor allem dem Vorhandensein unterschiedlicher Porengrößen, wahrscheinlich. Nach Oehmichen [135] greifen Festphasen in den Verlauf der Kondensationsreaktion ein, indem Si-OH-Gruppen

auf den Porenoberflächen der Festphasen die chemische Reaktion verlangsamen, was auf sterische Effekte zurückgeführt wird. Je kleiner der Porenraum, desto weniger Polysiloxan werde an der Porenoberfläche gebunden; Poren im Nanometer-Bereich seien schon nach kurzer Zeit so hydrophob eingestellt, dass keine neuen Silanol-Moleküle in die entsprechenden Poren eindringen und sich auf der ersten hydrophoben Lage anlagern können. So werde in Porenräumen mit kleinen Durchmessern eine Hydrophobierung schneller ausgebildet als in solchen mit großen Durchmessern. Somit wurde die Konnektivität des Porensystems des Mörtels eingeschränkt und die Zugänglichkeit weiterer Poren für das Hydrophobierungsmittel erschwert.

Über die Messung des elektrischen Widerstands ließ sich in dieser Arbeit solch ein Verschluss der Poren infolge der Hydrophobierung differenzierter bestätigen. Gemäß Gleichung 30 wurden für Mörtel und Ziegel Widerstandskennlinien berechnet, welche in Abbildung 54 und Abbildung 55 dargestellt sind.

Materialfeuchte gravimetrisch [%]

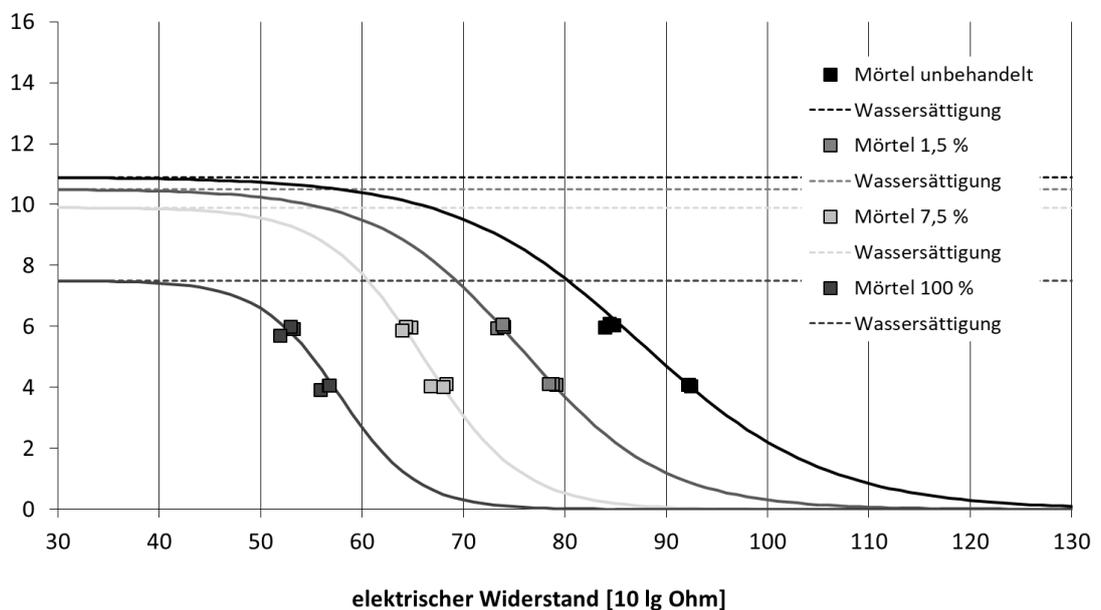
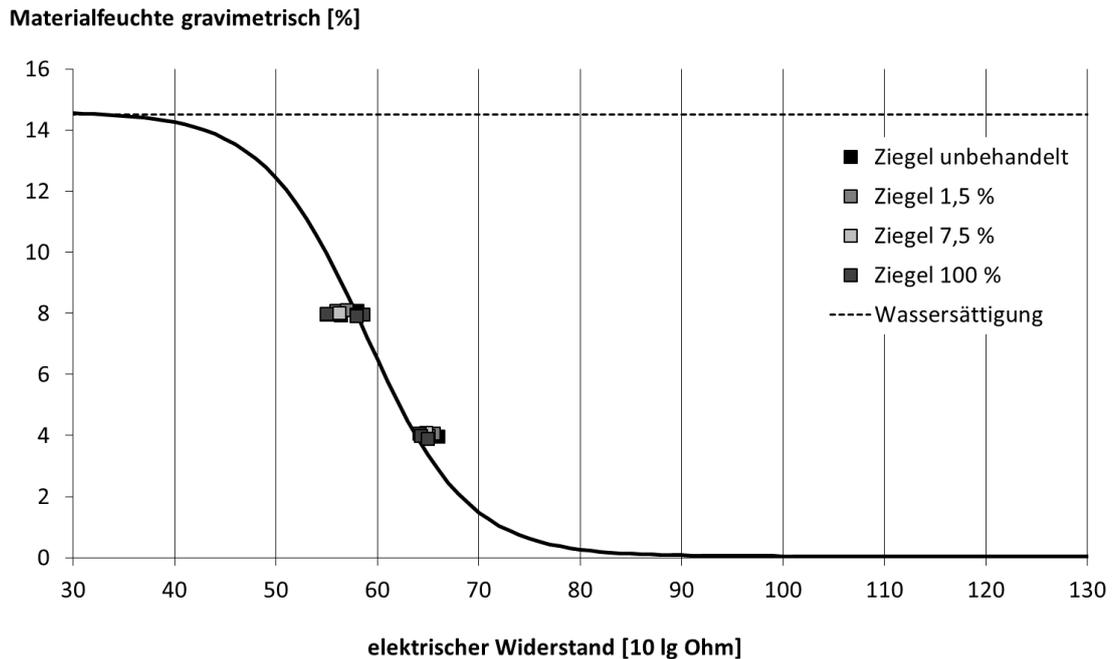


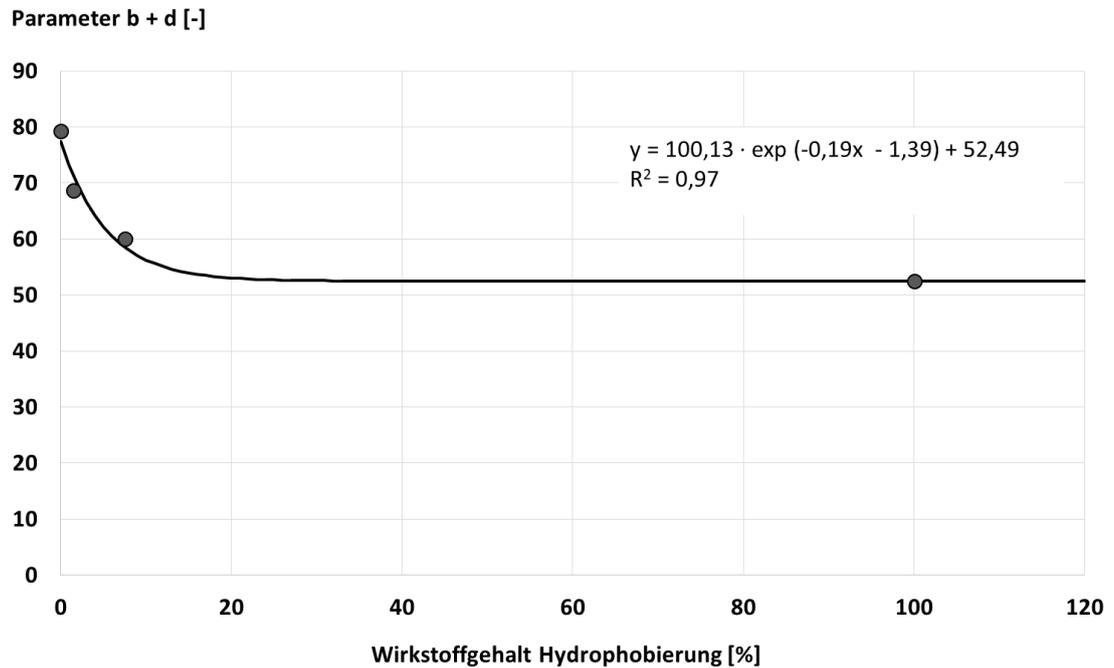
Abbildung 54: Widerstandskennlinien für 20 °C der unbehandelten sowie in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Mörtel unter Angabe der Messpaare aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Materialfeuchte und des elektrischen Widerstandes



**Abbildung 55: Widerstandskennlinien für 20 °C der unbehandelten sowie in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Ziegel unter Angabe der Messpaare aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Materialfeuchte und des elektrischen Widerstandes**

Widerstandskennlinien stellen durch die Angabe einer Ausgleichsfunktion grafisch den Zusammenhang zwischen logarithmierten Widerstands-Messwerten und der gravimetrisch ermittelten Materialfeuchte dar. Erwartungsgemäß zeigte sich, dass je höher der Feuchtegehalt des Materials war, desto niedrigere Werte wies der elektrische Widerstand auf [162]. Der Verlauf der Widerstandskennlinien entsprach dem einer Sigmoide, wobei der obere Grenzwert mit dem Wert der Wassersättigung übereinstimmte.

Der Einfluss der Hydrophobierung auf die Leitfähigkeit des Mörtels zeigte sich in niedriger werdenden Widerstandswerten in Abhängigkeit von steigendem Wirkstoffgehalt bei gleicher Materialfeuchte. Dies führte zu einer graduellen Stauchung der Sigmoide der hydrophobierten Mörtel im Vergleich zu der des unbehandelten Mörtels. Die Quantifizierung der Stauchung erfolgte durch eine aussagekräftige Korrelation zwischen dem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung und der Summe der Parameter  $b$  und  $d$  der Funktion nach Gleichung 30 .

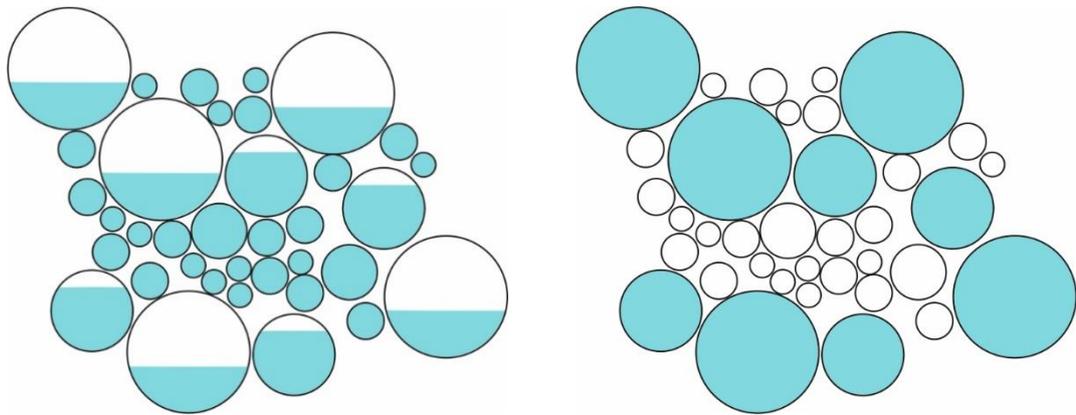


**Abbildung 56: Korrelation des Wirkstoffgehaltes mit der Summe der Parameter b und d der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 30 zur Quantifizierung der Stauchung der Sigmoide der Widerstandskennlinien**

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen der Ziegel zeigten keinen Einfluss der Hydrophobierung auf die Leitfähigkeit, sodass sich eine gemeinsame Widerstandskennlinie für alle hydrophobierten sowie für den unbehandelten Ziegel erstellen ließ. Zurückzuführen ist dies auf die konstanten Werte der offenen Porosität für Ziegel aller Wirkstoffgehalte (Tabelle 20), wodurch unabhängig des Wirkstoffgehaltes der Hydrophobierung stets das gesamte Porensystem für den Ladungstransport zur Verfügung stand.

Mit den Überlegungen zur Veränderung der Porenraumstruktur infolge der Hydrophobierung wurde für Mörtel davon ausgegangen, dass, ausgehend von einem gleichen Sättigungsgrad bei allen Proben, eine Verschiebung des Wassers in größere Poren in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung stattgefunden hat (Abbildung 57). Bei unbehandelten Baustoffen geht Krus [105] bei einer Unterbrechung des kapillaren Saugens, wie es hier durch die sukzessive Einstellung der Sättigungsgrade erfolgt ist, von Nachsaugeffekten aus, bei denen kleinere noch nicht gefüllte Poren aufgrund ihrer höheren Saugkraft die größeren Poren entleeren. Dieser Vorgang wurde jedoch durch die Hydrophobierung un-

terbunden, indem kleinere Poren durch die Hydrophobierung verschlossen wurden oder für Wasser nicht mehr zugänglich waren, womit diese folglich nicht mehr zum Ladungstransport beitrugen. Das Wasser befand sich somit hauptsächlich in den größeren Poren, wodurch nach Reichling [147] mit der Erhöhung des für den Ladungstransport zur Verfügung stehenden effektiven Querschnitts in den großen Poren, der Widerstand abnimmt.



**Abbildung 57: Schematische Darstellung der Porenfüllgrade bei gleichem Wassersättigungsgrad von unbehandeltem Mörtel (links) und hydrophobiertem Mörtel (rechts), bei welchem die kleinen Poren durch die Hydrophobierung verschlossen bzw. nicht mehr zugänglich sind**

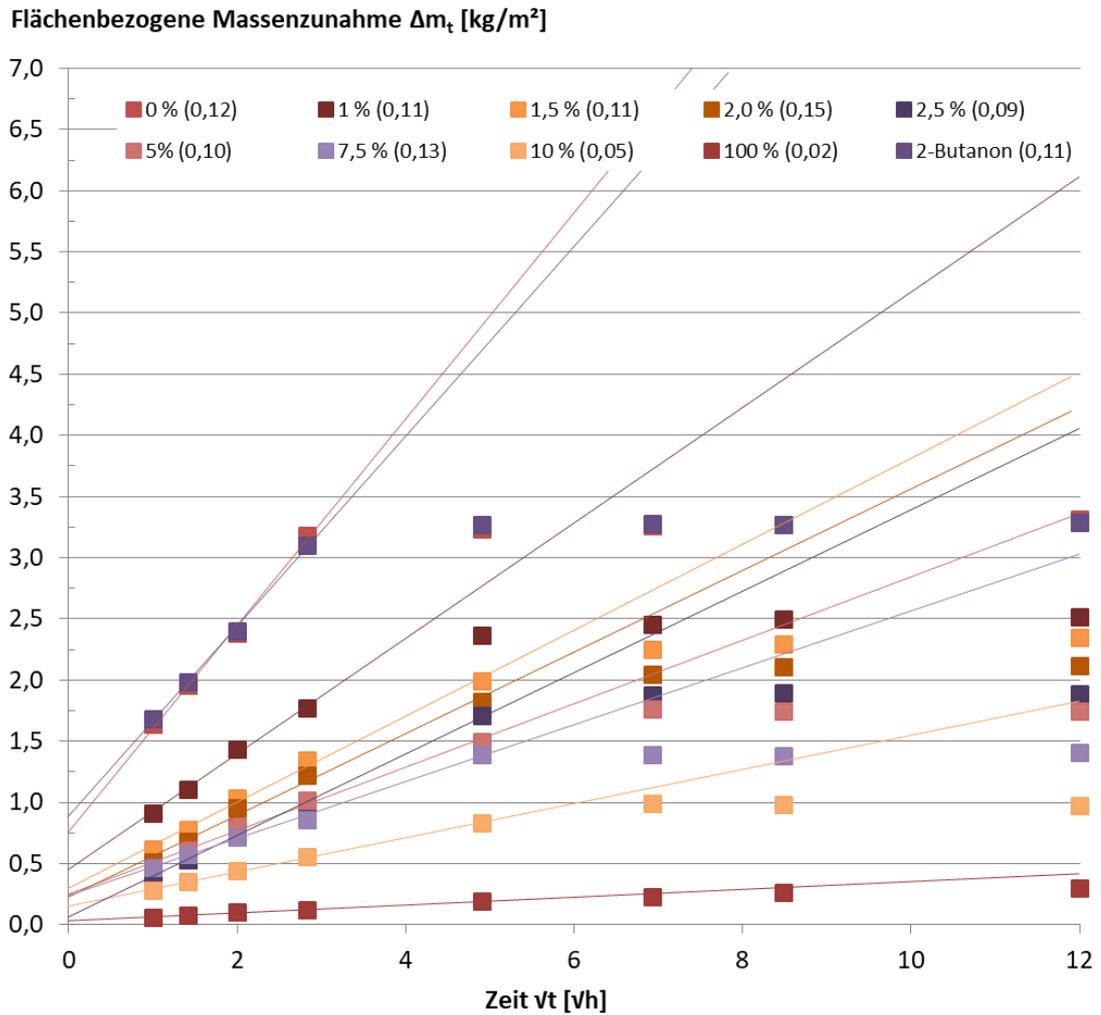
Bezogen auf Gleichung 29 ist unter der Annahme eines gleichen Widerstandes der Porenlösung  $\varrho_F$  für alle Proben von einer effektiveren Porosität  $\phi^m$  und einem effektiveren Sättigungsgrad  $S_w^n$  bei Erhöhung des Wirkstoffgehaltes der Hydrophobierung auszugehen. Hunkeler [85] führte dies darauf zurück, dass das Porenwasser in größeren Poren wesentlich mobiler ist als das Wasser in kleinen Poren. In Bürchler [32] wird für die dort untersuchten Betone ein Porengrößen-Grenzwert eingeführt, der den Volumenanteil aller Poren mit einem Radius von bis zu 15 Nanometer einschließt. Hierbei tragen nur die Poren oberhalb dieser Schwelle zum Ladungstransport bei. Nicht vernetzte Poren, wie z. B. geschlossene Poren oder Sackporen liefern kaum einen Beitrag zur Leitfähigkeit, da über diese Poren kein Ladungstransport erfolgen kann. Daneben deuten die Ergebnisse darauf hin, dass es zu einer Einschränkung der Konnektivität der Poren gekommen ist. Dies verursacht eine Verkürzung des Porenweges zwischen den eingeklebten Elektroden durch verbliebene, nahezu vollständig mit Wasser gefüllte Poren. Dadurch wird eine kürzere Entladungszeit des Kondensators des

Datenloggers hervorgerufen, welche in den hier vorliegenden niedrigeren Widerstandswerten resultiert. Somit wurde in dieser Arbeit die Vermutung von Carmeliet *et al.* [36], dass eine Hydrophobierung zu einer eingeschränkten Konnektivität der Poren führen kann, messtechnisch bestätigt.

### 5.1.3 Kapillare Wasseraufnahme

Die aus dem kapillaren Steigversuch ermittelten flächenbezogenen Massenzunahmen  $\Delta m_t$  der hydrophobierten und unbehandelten Mörtel- und Ziegelprüfkörper wurden in einem Diagramm als Funktion der Quadratwurzel der Zeit aufgetragen (Abbildung 58 und Abbildung 59). Für die unbehandelten und mit 2-Butanon getränkten Baustoffe zeigte sich ein typischer Verlauf der flächenbezogenen Massenzunahme in Abhängigkeit der Quadratwurzel der Zeit vom Typ A nach DIN EN ISO 15148:2018 [D17]. Hierbei ist zunächst ein linearer Verlauf des Anstiegs der flächenbezogenen Massenzunahme mit plötzlich folgendem Abfall zu sehen. Der Zeitpunkt des Abfalls deutet laut Norm darauf hin, dass das aufgenommene Wasser an der Oberseite des Prüfkörpers erscheint. Dies war deutlich durch eine Dunkelfärbung der Prüfkörperoberfläche beider Baustoffe zu sehen. Für die hydrophobierten Prüfkörper hingegen war eine vollständige Durchfeuchtung der Prüfkörper nur vereinzelt bei sehr niedrigen Wirkstoffgehalten (1 M.-% - 1,5 M.-%) zu verzeichnen. Dies schlug sich in einem immer flacher werdenden Verlauf der zeitabhängigen flächenbezogenen Massenzunahme nieder, bei welchem kein plötzlicher Abfall des Verlaufes zu erkennen war. In DIN EN 15801:2010 [D11] sind ebenfalls Beispielkurven mit gleichem Verlauf der zeitabhängigen flächenbezogenen Massenzunahme für behandelte Prüfkörper gegeben. Während für unbehandelten Mörtel eine flächenbezogene Massenzunahme nach 144 h von  $3,31 \pm 0,08 \text{ kg/m}^2$  ermittelt wurde, verringerte sich dieser Wert um das Zehnfache für Mörtel, hydrophobiert mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-%. In Analogie wurde der Wert bei Ziegel um das 33-fache reduziert.

Für den anfänglichen linearen Abschnitt der Wertepaare aus flächenbezogener Massenzunahme und Quadratwurzel der Zeit wurden durch lineare Regression Ausgleichsgeraden je Wirkstoffgehalt pro Baustoff berechnet, welche ebenfalls in Abbildung 58 und Abbildung 59 dargestellt sind. Die Parameterschätzung der Steigung  $m$  und des Ordinatenabschnitts  $b$  sind unter Angabe des Bestimmtheitsmaßes in Tabelle 21 und Tabelle 22 dargestellt. Die Werte der Steigung  $m$  bildeten gleichzeitig den Wasseraufnahmekoeffizienten  $A_w$  in  $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}^{1/2}$  für die unbehandelten und in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Baustoffe.



**Abbildung 58:** Flächenbezogene Massenzunahme in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für Mörtel unter Angabe der Ausgleichsgeraden ermittelt durch lineare Regression für die anfänglichen Messwerte

**Tabelle 21:** Parameterschätzung der Steigung  $m$  und des Ordinatenabschnitts  $b$  der linearen Regression sowie Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die Ausgleichsgeraden der flächenbezogenen Massenzunahme in Abhängigkeit der Wurzel der Zeit für Mörtel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung

Wirkstoffgehalt	Steigung $m$ / Wasseraufnahmekoeffizient $A_w$ [kg/m <sup>2</sup> *h <sup>1/2</sup> ]	Ordinatenabschnitt $b$	$R^2$
0	0,8428	0,7618	0,99
1	0,4723	0,4525	0,99
1,5	0,3514	0,3027	0,99
2	0,3331	0,2302	0,99
2,5	0,3327	0,0638	0,99
5	0,2593	0,2499	0,99
7,5	0,2325	0,2383	0,99
10	0,1397	0,1537	0,99
100	0,0318	0,0345	0,99
2-Butanon	0,7761	0,8877	0,99

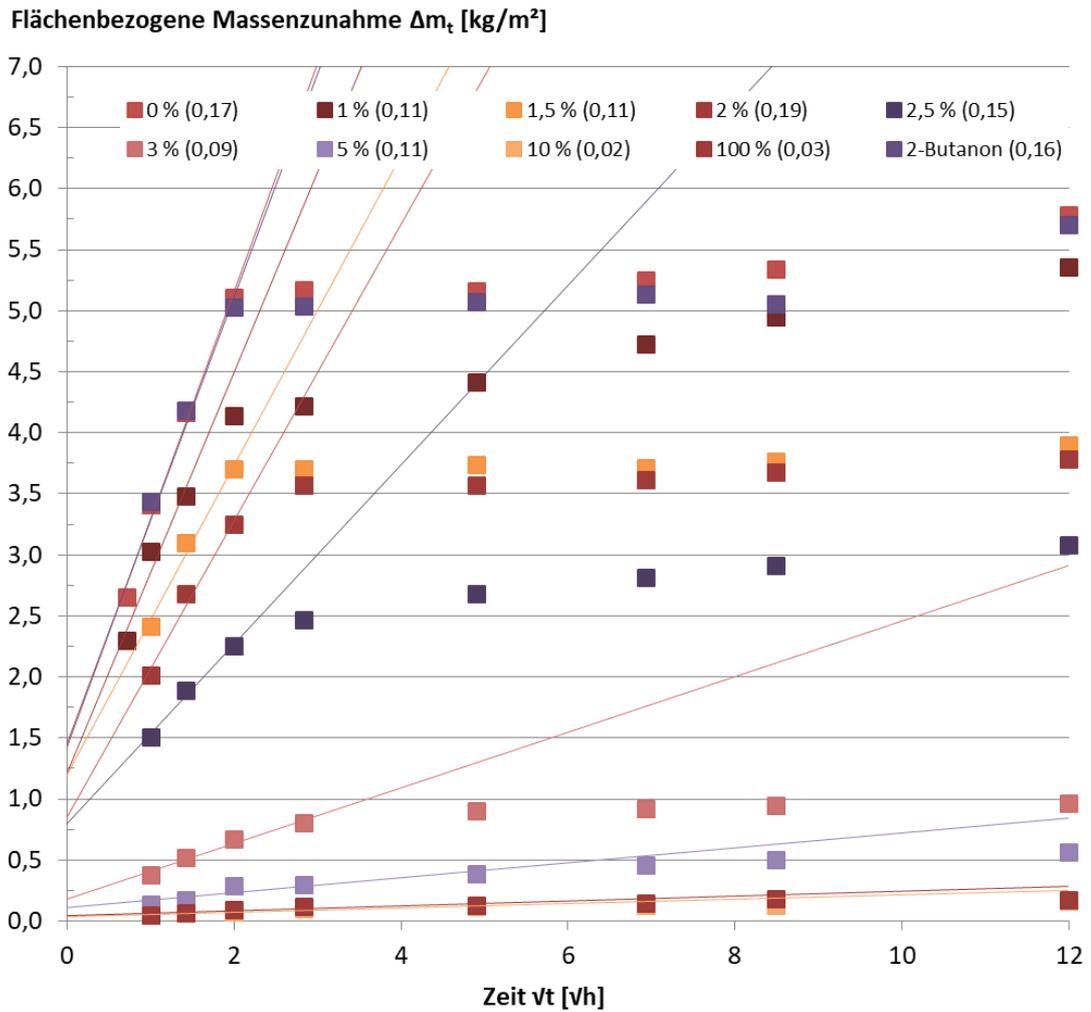


Abbildung 59: Flächenbezogene Massenzunahme in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für Ziegel unter Angabe der Ausgleichsgeraden ermittelt durch lineare Regression für die anfänglichen Messwerte

Tabelle 22: Parameterschätzung der Steigung  $m$  und des Ordinatenabschnitts  $b$  der linearen Regression sowie Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die Ausgleichsgeraden der flächenbezogenen Massenzunahme in Abhängigkeit der Wurzel der Zeit für Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung

Wirkstoffgehalt	Steigung $m$ / Wasseraufnahmekoeffizient $A_w$ [kg/m <sup>2</sup> *h <sup>1/2</sup> ]	Ordinatenabschnitt $b$	$R^2$
0	1,8655	1,447	0,99
1	1,6388	1,2314	0,95
1,5	1,2671	1,2064	0,98
2	1,2138	0,8650	0,98
2,5	0,7345	0,8004	0,99
3	0,2281	0,1796	0,97
5	0,0608	0,1100	0,86
10	0,0177	0,0375	0,92
100	0,0197	0,0441	0,83
2-Butanon	1,827	0,9778	0,98

Hierbei entsprachen die ermittelten Wasseraufnahmekoeffizienten von  $\sim 0,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$  für Mörtel und von  $\sim 1,9 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$  für Ziegel typischen Werten aus der Literatur [77][216].

Die ermittelten Ausgleichgeraden je Baustoff zeigten nahezu die Gestalt eines typischen Geradenbüschels. Hierbei handelte es sich um eine Geradenschar in einer Ebene, bei der alle beteiligten Geraden durch einen Trägerpunkt gehen [195]. Die Geradenschar ließ sich durch einen Scharparameter  $r$  beschreiben, wie Gleichung 51 zu entnehmen ist.

$$\Delta m(r, t) = rt + 0,9r$$

Gleichung 51

$\Delta m(r, t)$	flächenbezogene Massenzunahme zum Zeitpunkt $t$ in Abhängigkeit des Scharparameters $r$ [ $\text{kg/m}^2$ ]
$r$	Scharparameter
$t$	Zeit [ $\text{h}^{1/2}$ ]

Mithilfe linearer Regression wurde der Scharparameter  $r$  für Mörtel und Ziegel der verwendeten Wirkstoffgehalte berechnet (Tabelle 23 und Tabelle 24). Erwartungsgemäß wurde für den Scharparameter  $r$  eine abfallende Wertereihe beginnend beim unbehandelten Baustoff hin zum Wirkstoffgehalt von 100 M.-% des hydrophobierten Baustoffes ermittelt.

Das Geradenbüschel für Mörtel verlief durch den Trägerpunkt  $(-0,9035 \mid 0)$ , für Ziegel wurde als Trägerpunkt  $(-0,7744 \mid 0)$  berechnet.

**Tabelle 23:** Durch lineare Regression bestimmte Scharparameter  $r$  des Geradenbüschels für unterschiedliche Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung von Mörtel unter Angabe des Bestimmtheitsmaßes

Wirkstoffgehalt	Scharparameter $r$	$R^2$
0	0,8440	0,99
1	0,4910	1
1,5	0,3532	1
2	0,3251	1
2,5	0,2986	0,99
5	0,2599	1
7,5	0,2149	0,99
10	0,1459	1
100	0,0319	0,96

Tabelle 24: Durch lineare Regression bestimmte Scharparameter  $r$  des Geradenbüschels für unterschiedliche Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung von Ziegel unter Angabe des Bestimmtheitsmaßes

Wirkstoffgehalt	Scharparameter $r$	$R^2$
0	1,8665	0,99
1	1,6388	0,95
1,5	1,3493	0,98
2	1,1632	0,99
2,5	0,7345	0,99
3	0,2280	0,97
5	0,0645	0,86
10	0,0197	0,91
100	0,0177	0,83

Es wurde eine sehr gute Annäherung der modellierten Ausgleichsgerade zur Ausgleichsgerade aus dem kapillaren Saugversuch gefunden, wie in Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt ist. Die jeweiligen zwei Ausgleichsgeraden je Wirkstoffgehalt sind für Mörtel und Ziegel nahezu kongruent, welches ebenfalls die Bestimmtheitsmaße aus Tabelle 23 und Tabelle 24 belegen.

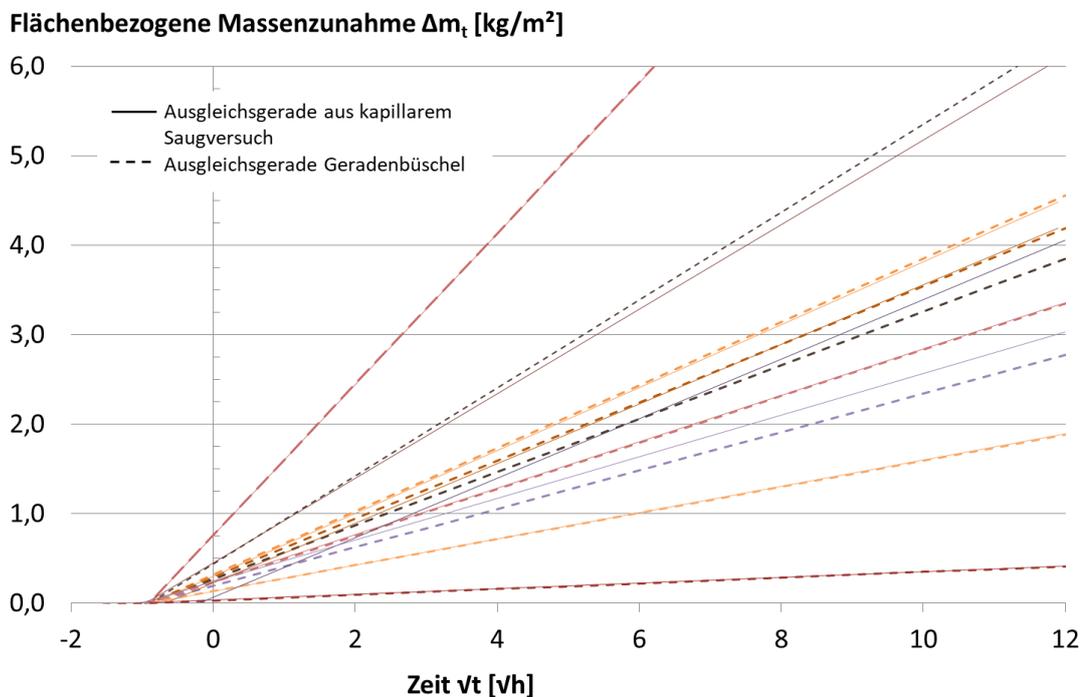
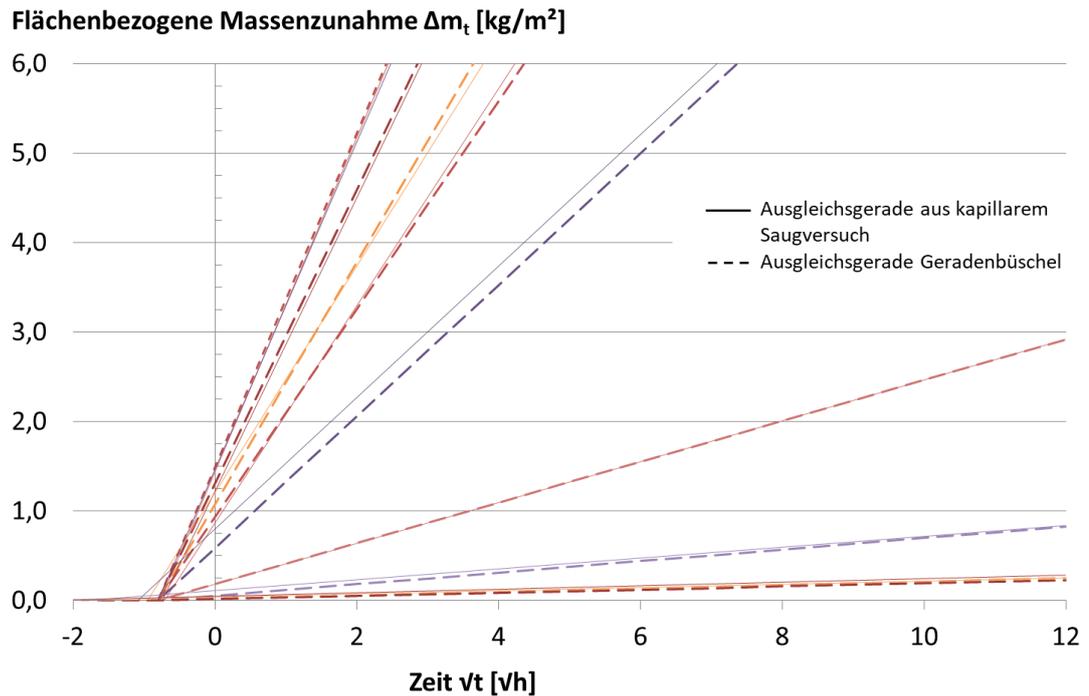


Abbildung 60: Vergleich Ausgleichsgerade aus kapillarem Saugversuch und modellierter Ausgleichsgerade durch lineare Regression des Scharparameter  $r$  des Geradenbüschels für Mörtel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte



**Abbildung 61: Vergleich Ausgleichsgerade aus kapillarem Saugversuch und modellierter Ausgleichsgerade durch lineare Regression des Scharparameter  $r$  des Geradenbüschels für Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte**

In einem nächsten Schritt wurde die Abhängigkeit des Scharparameters  $r$  vom Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung untersucht, welche sich in einem exponentiellen Zusammenhang manifestierte. Die Korrelationen zwischen dem Scharparameter  $r$  und dem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung sind in Abbildung 62 für Mörtel und in Abbildung 63 für Ziegel dargestellt. Auch hier weisen die durch lineare Regression bestimmten Ausgleichsfunktionen eine hohe Anpassungsgüte an die Messpaare auf, wie die ausgewiesenen Bestimmtheitsmaße zeigen.

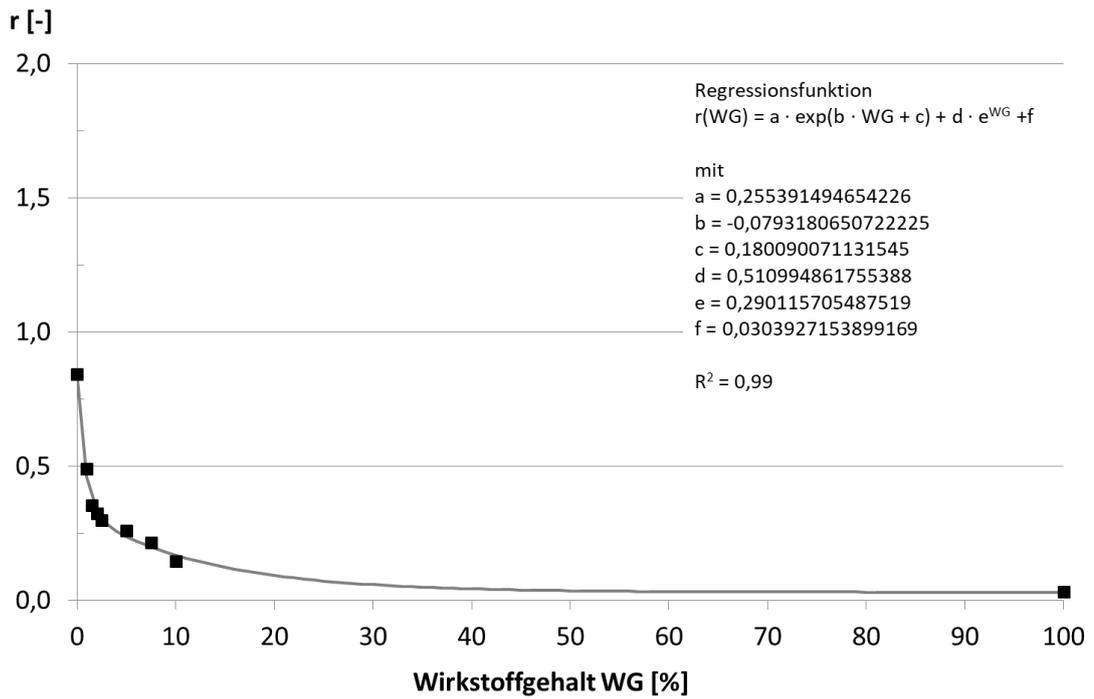


Abbildung 62: Korrelation zwischen Scharparameter r und dem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung für Mörtel

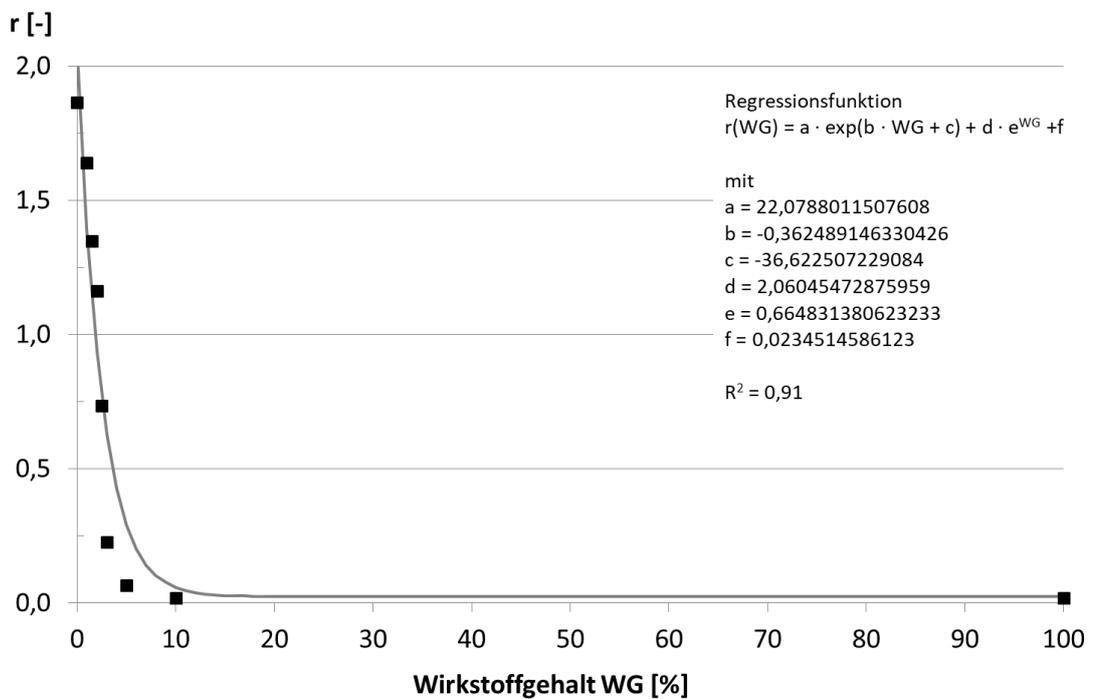


Abbildung 63: Korrelation zwischen Scharparameter r und dem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung für Ziegel

### 5.1.4 Wasserdampfdiffusion

Das dynamische Gleichgewicht wurde nach 42 Tagen erreicht und die Wasserdampfdiffusionsstromdichten wurden aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Massen der nachfolgenden 10 Tage nach Gleichung 35 berechnet. Die ermittelten Wasserdampfdiffusionsstromdichten unterschieden sich für die hydrophobierten und unbehandelten Mörtel- und Ziegelprüfkörper in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt (Abbildung 64 und Abbildung 65). Während für Mörtel eine deutliche Verringerung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte durch die Hydrophobierung festgestellt wurde, war für Ziegel kein eindeutiger Einfluss der Hydrophobierung auf die Wasserstromdichte zu verzeichnen. Für beide Baustoffe wurden die berechneten Mittelwerte der Wasserdampfdiffusionsstromdichten durch akzeptable Streubereiche als aussagekräftig angenommen.

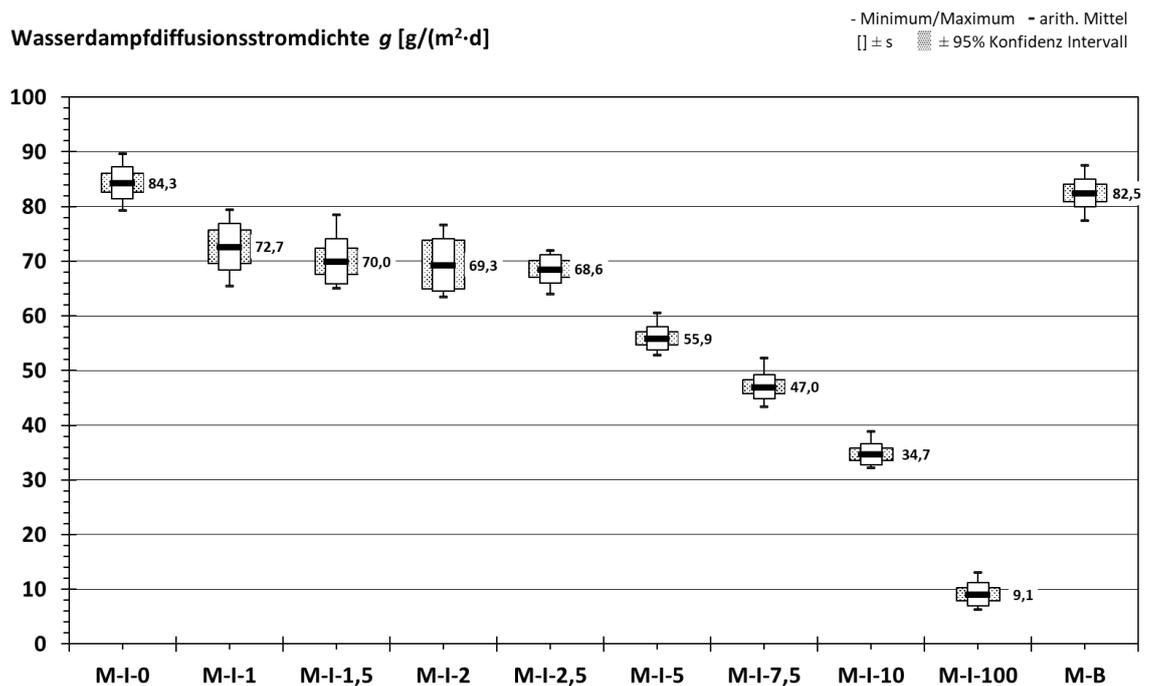


Abbildung 64: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten sowie mit Butanon (B) getränktem Mörtel, welche in einem Cup-Ver-such bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden

Die Wasserdampfdiffusionsstromdichte für unbehandelten Mörtel lag deutlich über denen der hydrophobierten Mörtel. Der berechnete Wert der Wasserdampfdiffusionsstromdichte von 84,3  $g/(m^2 \cdot d)$  wurde als repräsentativ angenommen,

da die aus der Wasserdampfdiffusionsstromdichte berechnete Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl mit dem in DIN EN ISO 10456:2010 [D15] vorgeschlagenen Wert für Mörtel aus Zement und Sand vergleichbar war (Tabelle 25).

**Tabelle 25: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen  $\mu$  für Mörtel hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten unter Angabe von Vergleichswerten  $\mu$  feucht von Mörtel (Zement und Sand) aus DIN EN ISO 10456:2010 [D15]**

Wirkstoff- gehalt [M.-%]	0	1	1,5	2	2,5	5	7,5	10	100	B	DIN EN ISO 10456:2010 [D15]
$\mu$ [-]	8	10	10	10	10	12	15	20	77	8	10/6

Für hydrophobierten Mörtel mit einem Wirkstoffgehalt von 1 M.-% bis 2,5 M.-% wurden nicht trennscharfe, moderat verringerte Werte der Wasserdampfdiffusionsstromdichte verzeichnet. Ab einem Wirkstoffgehalt von 5 M.-% kam es zu einer sukzessiven Verringerung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte, welche sich schließlich bei 100 M.-% Wirkstoffgehalt um nahezu eine Zehnerpotenz verringerte im Vergleich zum unbehandelten Mörtel. Dies spiegelte sich ebenso in einem Anstieg der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl bei steigendem Wirkstoffgehalt wider (Tabelle 25).

Hingegen war bei den Ziegelprüfkörpern kein deutlicher Einfluss der Hydrophobierung auf die Wasserdampfdiffusionsstromdichte feststellbar (Abbildung 65). Es war lediglich ein geringfügiger Abstieg der Wasserdampfdiffusionsstromdichte bei steigendem Wirkstoffgehalt zu beobachten, jedoch wiesen die Werte der Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und hydrophobierten Ziegelprüfkörper keine trennscharfen Streubereiche auf, sodass wirkstoffgehaltübergreifend von einer mittleren Wasserdampfdiffusionsstromdichte von  $\approx 39,1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  ausgegangen wurde. Diese Zusammenhänge spiegelten sich wie zu erwarten in den berechneten Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen für die unbehandelten und hydrophobierten Ziegelprüfkörper wieder. Auch hier wurden keine signifikanten Unterschiede in den Werten der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl ermittelt, wie Tabelle 26 zeigt.

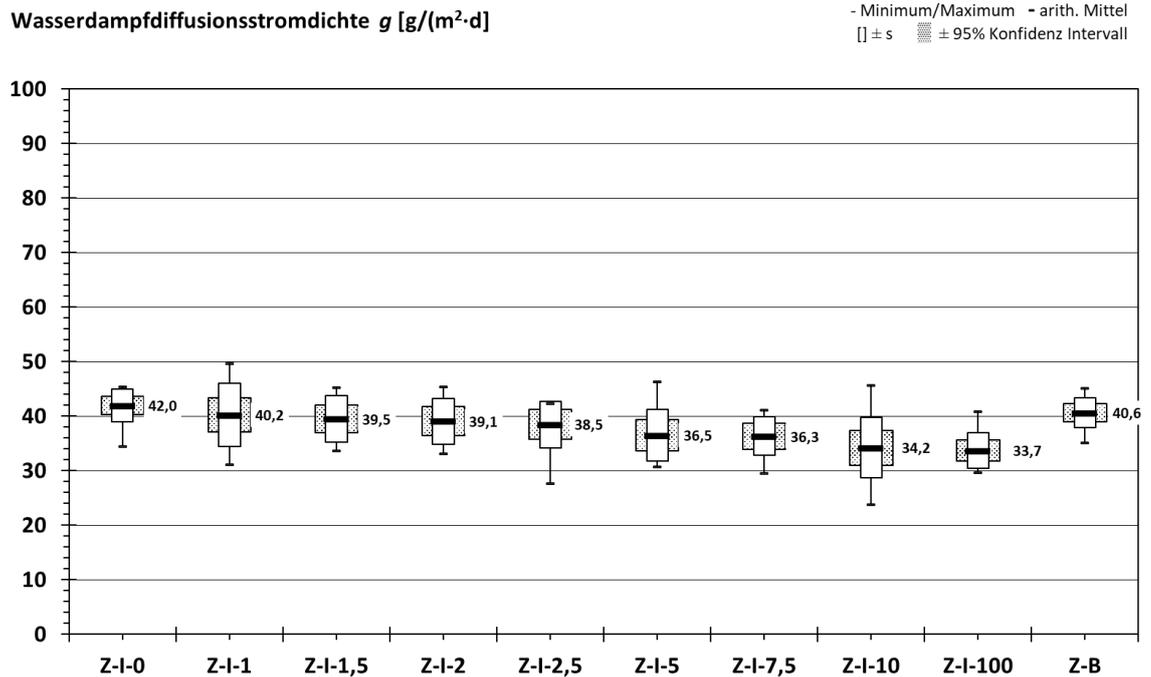


Abbildung 65: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobiertem sowie mit Butanon (B) getränktem Ziegel, welche in einem Cup-Ver-such bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden

Tabelle 26: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen  $\mu$  für Mörtel hydrophobiert mit unterschiedli-chen Wirkstoffgehalten unter Angabe von Vergleichswerten  $\mu$  feucht von Vollziegel (Gebrannter Ton) aus DIN EN ISO 10456:2010 [D15]

Wirkstoff- gehalt [M.- %]	0	1	1,5	2	2,5	3	5	10	100	B	DIN EN ISO 10456:2010 [D15]
$\mu$ [-]	17	17	18	17	17	18	20	21	20	18	16/10

Der minimale Anstieg in der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl bei steigen-dem Wirkstoffgehalt wurde auch hier als nicht valide angenommen. Zusätzlich war zu vermerken, dass die ermittelten Wasserdampfdiffusionswiderstandszah-len über den in DIN EN ISO 10456:2010 [D15] angegebenen Bemessungswerten lagen.

Wie in den Versuchen zuvor wurde ein Einfluss des Lösemittels Butanon auf die Wasserdampfdiffusionsstromdichte ausgeschlossen, da für unbehandelten und mit Butanon getränkten Mörtel und Ziegel jeweils vergleichbare Werte der Was-serdampfdiffusionsstromdichte ermittelt wurden.

Im Vergleich zeigten die unbehandelten Mörtelprüfkörper wie zu erwarten wesentlich höhere Absolutwerte der Wasserdampfdiffusionsstromdichte als die der Ziegelprüfkörper. Dies war maßgeblich auf die in 5.1.2 erläuterten unterschiedlichen Porenstrukturen zurückzuführen. Das feine Porensystem des Mörtels ermöglicht aufgrund der immanenten größeren inneren Oberfläche einen erhöhten Massenstrom durch Oberflächendiffusion [105]. Diese wurde sukzessive mit steigendem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung bei den Mörtelprüfkörpern verhindert, da sich, wie in 5.1.2 anhand der flacheren Sorptionsisotherme gezeigt, kein ausreichender Sorbatfilm mehr bilden konnte, in welchen der Flüssigkeitstransport der Oberflächendiffusion stattfand. Überraschend ist an der Stelle, dass dieser Aspekt in der gegenwärtigen Literatur bislang nicht thematisiert worden ist. Letztlich wird dieses Phänomen ab einem Wirkstoffgehalt von 7,5 M.-%, wie in 5.1.2 durch die Ergebnisse der Vakuum-Druck-Tränkung dargestellt, durch den Porenverschluss der kleineren Poren und die Einschränkung der Porenkonnektivität infolge der Hydrophobierung überlagert.

Somit unterstützten diese Ergebnisse weitestgehend die in 2.2 beschriebenen Studien der Autoren, in welchen für Ziegel keine Veränderung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte bzw. Wasserdampfdurchlässigkeit beobachtet wurde. Einen Vergleich der hier ermittelten Ergebnisse mit in der einschlägigen Fachliteratur beschriebenen Studien gibt Tabelle 27. Für Zementmörtel sind wenige vergleichbare Studien in der Fachliteratur zum Wasserdampftransport existent, so dass lediglich ein konkreter Bezug zu Studien von Johanson *et al.* [88] und Borsoi *et al.* [24] getätigt werden konnte (Tabelle 27). Die Angabe der Studien in Tabelle 27, welche sich auf den Baustoff Kalkmörtel beziehen, dienen lediglich als Orientierung für die Einordnung der hier ermittelten Ergebnisse für hydrophobierten Zementmörtel, da das Baustoffgefüge nur bedingt vergleichbar ist. Auf eine weitreichende Diskussion basierend auf der Tabelle 27 wird aus diesen Gründen hier verzichtet, die Inhalte der Studien wurden differenzierter in 2.2 beschrieben und es ergaben sich keine weiteren Erkenntnisse zu den hier dargestellten Ergebnissen.

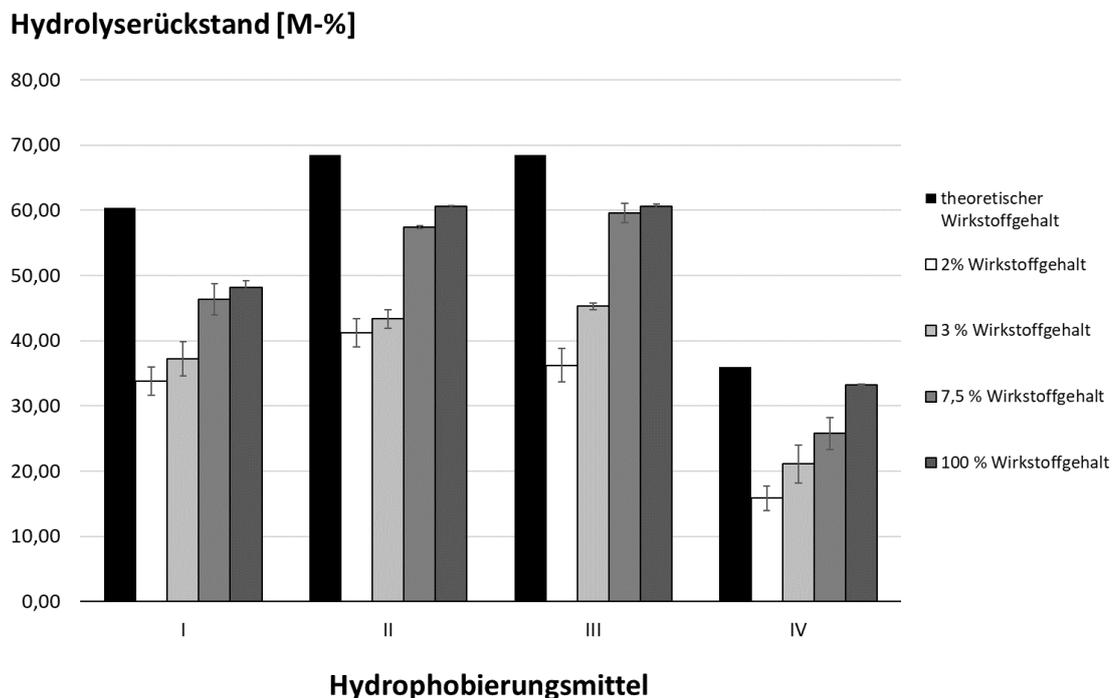
**Tabelle 27: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss der Hydrophobierung auf die Wasserdampftransportstromdichte mit Ergebnissen von Studien ausgewählter Autoren**

Autor	Baustoff	Hydrophobierungsmittel	Verringerung der Diffusion	Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit
Borsoi <i>et al.</i> [24]	Zementmörtel	silan-/siloxanbasiert	-	✗
Carmeliet <i>et al.</i> [35]	Ziegel	Octylmethoxysilan	✓	✗
Fukui <i>et al.</i> [59]	Ziegel	silanbasiert	-	✓
Hansen <i>et al.</i> [76]	Kalkmörtel	silan-/siloxanbasiert	-	✗
Hansen <i>et al.</i> [76]	Ziegel	silan-/siloxanbasiert	-	✓
Johanson <i>et al.</i> [88]	Beton	Triethoxyisooctylsilan	✓	✓
Soulios <i>et al.</i> [179][180]	Kalkmörtel	silan/siloxanbasiert	-	✗
Soulios <i>et al.</i> [179][180]	Ziegel	silan/siloxanbasiert	-	✓
Zhao <i>et al.</i> [210]	Ziegel	siliconbasiert	-	✓

### 5.1.5 Ergebnisse aus Ergänzungsversuchen mit weiteren Hydrophobierungsmitteln

Im Folgenden sind aus Gründen der Vergleichbarkeit in den Ergebnissen der Ergänzungsversuche für Mörtel und Ziegel, welche mit den drei weiteren Hydrophobierungsmitteln behandelt wurden, erneut die entsprechenden Ergebnisse für Mörtel und Ziegel, welche mit Isobutyltriethoxysilan behandelt wurden, aufgeführt.

Aus dem Versuch der Totalhydrolyse resultierten für alle Hydrophobierungsmittel statistisch verlässliche Werte mit geringer Standardabweichung des relativen Hydrolyserückstands (Abbildung 66).



**Abbildung 66:** Arithmetische Mittel und Standardabweichung des relativen Hydrolyserückstands als Maß für den Wirkstoffgehalt von Polyisobutylsiloxan (I), Polyoctylsiloxan (II), Polytrimethylpentylsiloxan (III) und Polymethylsiloxan ermittelt durch Totalhydrolyse für unterschiedliche Wirkstoffgehalte von Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV.

In Analogie zu den umfassenden Ergebnissen der Totalhydrolyse aus dem Realversuch (5.2.2) liegen auch hier die Werte des relativen Hydrolyserückstands in allen Fällen unter denen des eingangs eingestellten Wirkstoffgehaltes der entsprechenden Alkylalkoxysilane. Die Differenz der Werte vergrößerte sich mit steigendem Wirkstoffgehalt. Für Polymethylsiloxan, welches aus der Polykondensation des Hydrophobierungsmittels IV (Methyltrimethoxysilans) hervorgegangen

ist, wurde aufgrund der hohen Freisetzung von Ethanol im Verhältnis zur kleinen Molekülgröße des Methyltrimethoxysilans im Vergleich zu den anderen Hydrophobierungsmitteln der niedrigste theoretische Wirkstoffgehalt ermittelt. Insgesamt ließen sich in Analogie zum Hydrophobierungsmittel I aus dem Realversuch durch die ermittelten Werte des relativen Hydrolyserückstandes eine adäquate Abstufung der Wirkstoffgehalte für alle Hydrophobierungsmittel abbilden.

Diese Abbildung der Wirkstoffgehalte ließ sich in Teilen durch die Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen verifizieren. Abbildung 67 und Abbildung 68 zeigen die gemessenen Kontaktwinkel auf der Prüfkörperoberfläche für Mörtel und Ziegel aller verwendeten Hydrophobierungsmittel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte direkt nach Absetzen der Tropfen auf der Prüfkörperoberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  s der Messung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die zeitabhängigen Kontaktwinkel je Baustoff und Wirkstoffgehalt im Anhang aufgeführt (A2- 1 bis A2- 6).

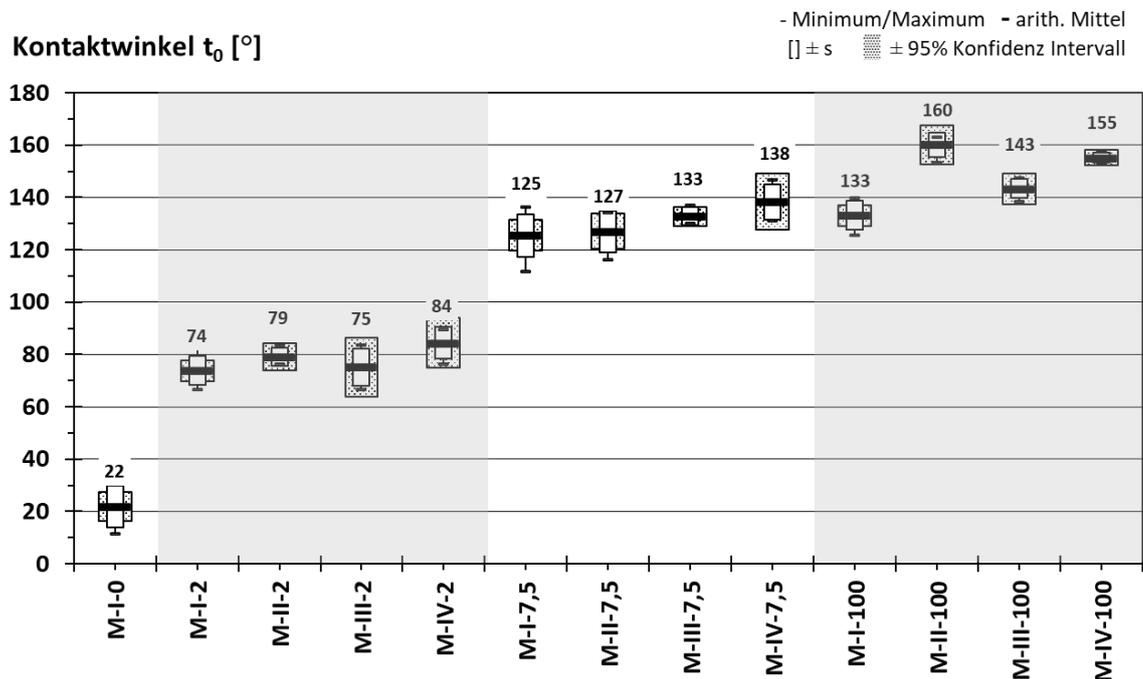


Abbildung 67: Gemessene Kontaktwinkel auf der Oberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten der Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV behandelten Mörtelprüfkörper.

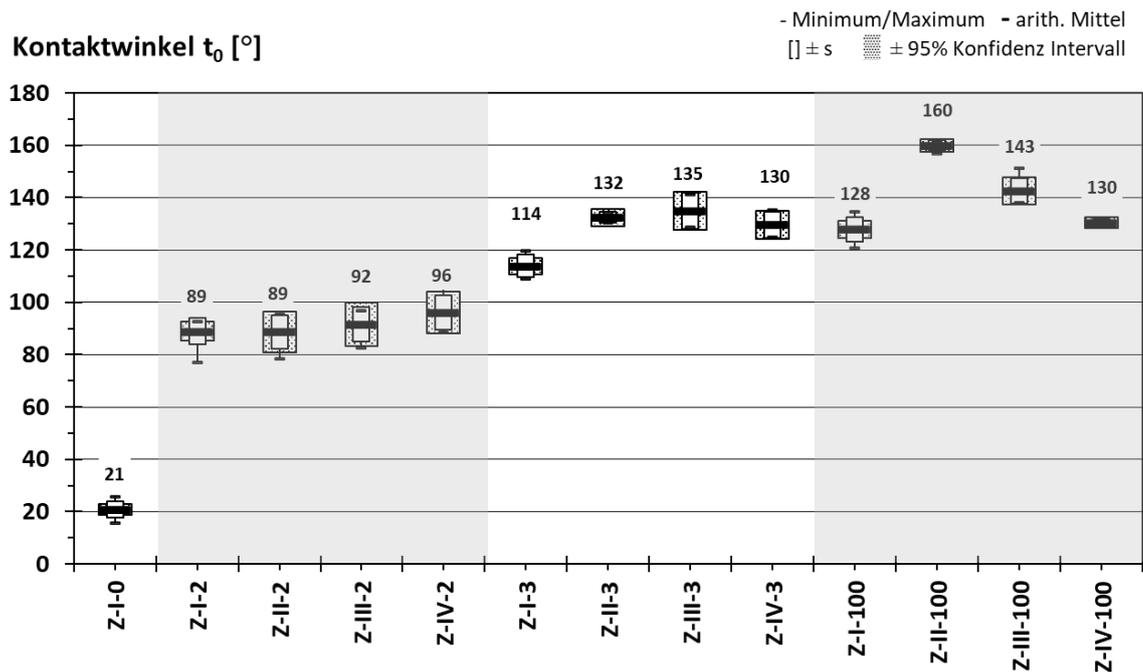


Abbildung 68: Gemessene Kontaktwinkel auf der Oberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten der Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV behandelten Ziegelprüfkörper.

Wie schon im Realversuch mit dem Hydrophobierungsmittel I ermittelt, weisen auch hier die Messergebnisse der ergänzend untersuchten Hydrophobierungsmittel eine starke Streuung auf, wie an den Minima und Maxima sowie der Standardabweichung zu sehen ist. Die gemessenen Kontaktwinkel zeigen für Mörtel und Ziegel, welche mit einem Wirkstoffgehalt von 2 M.-% der entsprechenden Hydrophobierungsmittel behandelt wurden, einen deutlich abgegrenzten Bereich, der keinerlei Überschneidungen zu den Streubereichen der gemessenen Kontaktwinkeln höherer Wirkstoffgehalte aufweist. In Analogie zu den Ergebnissen der Kontaktwinkelmessung aus dem Realversuch (5.1.1) wurden für Mörtel, hydrophobiert in Wirkstoffgehalten 7,5 M.-% und 100 M.-% sowie Ziegel, hydrophobiert in den Wirkstoffgehalten 3 M.-% und 100 M.-%, keine abgrenzbaren Streubereiche der gemessenen Kontaktwinkel festgestellt. Hierbei lagen die gemessenen Kontaktwinkel für Mörtel und Ziegel, welche mit den ergänzend untersuchten Hydrophobierungsmitteln in einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% behandelt wurden, über denen, welche mit dem Hydrophobierungsmittels I behandelt wurden. Dieses Phänomen trat bei Ziegel schon ab einem Wirkstoffgehalt von 3 M.-% der Hydrophobierungsmittel in Erscheinung. Innerhalb der einzelnen, hier

ergänzend verwendeten Hydrophobierungsmittel konnte durch die gemessenen Kontaktwinkel eine Abstufung in den eingestellten Wirkstoffgehalten abgebildet werden, die ähnlich zu denen mit dem in dem Realversuch verwendeten Hydrophobierungsmittel I war.

Auch die vergleichende Ermittlung der offenen und kapillarwirksamen Porosität für Mörtel und Ziegel, welche in den entsprechenden Wirkstoffgehalten der ergänzend verwendeten Hydrophobierungsmitteln II-IV behandelt wurden, zeigte ein ähnliches Bild zu denen mit dem Hydrophobierungsmittel I aus dem Realversuch (5.1.2). Die Ergebnisse der offenen und kapillarwirksamen Porosität sind in Tabelle 28 und Tabelle 29 dargestellt und wurden aus der Wasseraufnahme nach Vakuum-Druck-Tränkung sowie nach Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck berechnet.

**Tabelle 28: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Vakuum-Druck-Tränkung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Mörtel, hydrophobiert mit den Hydrophobierungsmitteln I, II, III und IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten**

Wirkstoff- gehalt [M.-%]	0	2				7,5				100			
PK-Be- zeichnung	M	M-I	M-II	M-III	M-IV	M-I	M-II	M-III	M-IV	M-I	M-II	M-III	M-IV
Porosität [g/cm <sup>3</sup> ] $\Phi_{oP}$	25,2 (0,7)	21,5 (0,8)	19,8 (0,7)	19,5 (0,6)	20,2 (0,5)	20,4 (0,5)	18,9 (1,2)	19,1 (0,5)	20,6 (0,3)	15,2 (0,6)	16,9 (1,1)	18,0 (0,5)	15,8 (0,4)
$\Phi_{eff}$	12,7 (0,7)	11,1 (0,8)	11,3 (1,5)	11,6 (1,4)	9,2 (0,2)	7,1 (0,6)	5,9 (1,3)	7,2 (0,2)	6,7 (0,3)	4,6 (0,6)	2,5 (0,2)	3,2 (0,2)	3,2 (0,1)

**Tabelle 29: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Vakuum-Druck-Tränkung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Ziegel, hydrophobiert mit den Hydrophobierungsmitteln I, II, III und IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten**

Wirkstoff- gehalt [M.-%]	0	2				3				100			
PK-Be- zeichnung	Z	Z-I	Z-II	Z-III	Z-IV	Z-I	Z-II	Z-III	Z-IV	Z-I	Z-II	Z-III	Z-IV
Porosität [g/cm <sup>3</sup> ] $\Phi_{oP}$	26,8 (1,0)	26,2 (1,3)	25,6 (0,6)	25,7 (0,7)	26,3 (0,7)	27,2 (0,8)	25,1 (0,7)	26,0 (0,4)	26,1 (0,4)	26,6 (0,9)	25,2 (0,3)	24,9 (0,6)	26,1 (0,6)
$\Phi_{eff}$	19,7 (1,1)	12,8 (1,5)	11,5 (0,2)	11,1 (0,2)	10,1 (1,5)	3,4 (0,5)	3,3 (0,1)	2,7 (0,1)	3,8 (0,3)	3,4 (0,5)	3,4 (0,1)	2,3 (0,3)	3,2 (0,1)

Die dort ermittelten Werte zeigten akzeptable Streubereiche und sind aus Gründen der Übersichtlichkeit im Anhang dargestellt (A2- 7 bis A2- 10).

Innerhalb der einzelnen Wirkstoffgehalte zeigten sich sowohl für Mörtel als auch für Ziegel vergleichbare Porositäten mit ähnlichen Streubereichen für die ergänzend verwendeten Hydrophobierungsmittel II, III und IV im Bezug auf das verwendete Hydrophobierungsmittel I des Realversuchs. Für Mörtel wurde in Analogie zum Hydrophobierungsmittel I eine Verringerung der offenen sowie der kapillarwirksamen Porosität mit steigendem Wirkstoffgehalt bei allen verwendeten Hydrophobierungsmitteln festgestellt. Somit wird auch bei den ergänzend verwendeten Hydrophobierungsmitteln II, III und IV davon ausgegangen, dass diese, wie in 5.1.2 näher erläutert, zu einem Porenverschluss bei kleineren Poren führen. Für Ziegel wurde, wie aus dem Realversuch erwartet, unabhängig vom verwendeten Hydrophobierungsmittel kein Einfluss auf die offene Porosität festgestellt. Die kapillarwirksame Porosität wurde in Analogie zum Hydrophobierungsmittel I wie in den Erläuterungen der Ergebnisse des Realversuchs dargestellt (5.1.2), auch durch die zusätzlich untersuchten Hydrophobierungsmittel II, III und IV mit steigendem Wirkstoffgehalt deutlich verringert.

Die aus dem kapillaren Steigversuch nach Gleichung 32 ermittelten Werte des Wasseraufnahmekoeffizienten für die in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten der ergänzend verwendeten Hydrophobierungsmittel II, III und IV ließen sich mit denen des verwendeten Hydrophobierungsmittels I aus dem Realversuch vergleichen. Die Ergebnisse sind Abbildung 69 und Abbildung 70 zu entnehmen. Es wurden deutlich abgegrenzte Wertebereiche mit akzeptablen Streuungen der Wasseraufnahmekoeffizienten für die jeweilig eingestellten Wirkstoffgehalte unabhängig vom verwendeten Hydrophobierungsmittel, für beide Baustoffe ermittelt. Hierbei ist eine deutliche Abstufung der Wasseraufnahmekoeffizienten bei steigendem Wirkstoffgehalt zu verzeichnen. Innerhalb der einzelnen Wirkstoffgehaltsgruppen war die Ausprägung der einzelnen Werte der Wasseraufnahmekoeffizienten beider Baustoffe, welche mit Hydrophobierungsmittel II, III und IV behandelt wurden, kongruent zu den Wasseraufnahmekoeffizienten derer, welche mit Hydrophobierungsmittel I im Realversuch behandelt wurden.

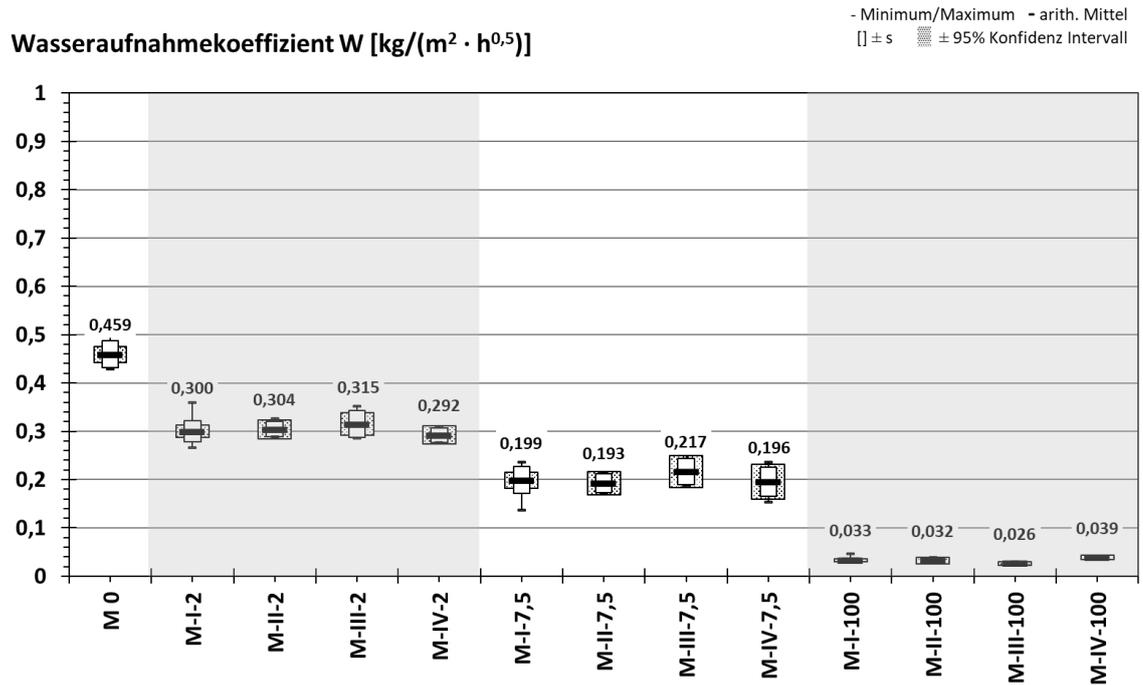


Abbildung 69: Wasseraufnahmekoeffizienten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Mörtel, welche in kapillaren Saugversuchen ermittelt wurden.

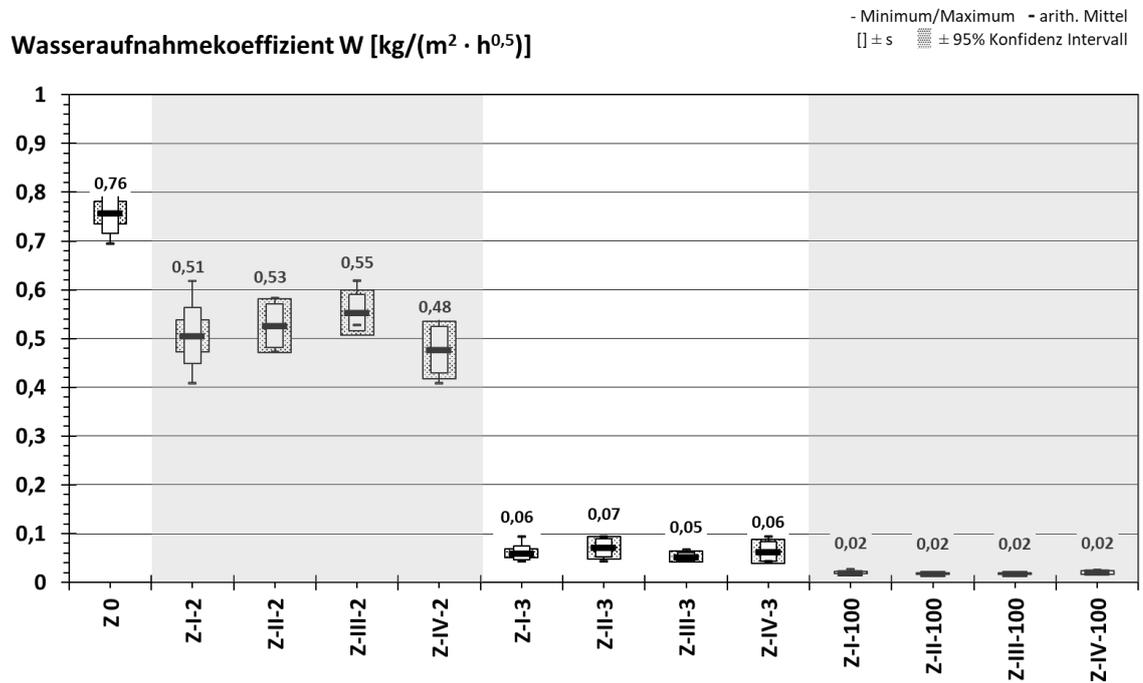


Abbildung 70: Wasseraufnahmekoeffizienten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Ziegel, welche in kapillaren Saugversuchen ermittelt wurden.

Alle Hydrophobierungsmittel verhinderten bei einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% nahezu vollständig die kapillare Wasseraufnahme.

Auch die Ergebnisse der Bestimmung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte war für die mit Hydrophobierungsmittel II, III und IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Baustoffen mit denen aus dem Realversuch (5.1.4), bei welchen Hydrophobierungsmittel I verwendet wurde, vergleichbar. Ebenso wurde in diesem Diffusionsversuch das dynamische Gleichgewicht nach 42 Tagen erreicht und die wurden Wasserdampfdiffusionsstromdichten aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Massen der nachfolgenden 10 Tage nach Gleichung 35 berechnet. Die ermittelten Wasserdampfdiffusionsstromdichten zeigten akzeptable Streubereiche und unterschieden sich bei den hydrophobierten und unbehandelten Mörtel- und Ziegelprüfkörper in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt (Abbildung 71 und Abbildung 72).

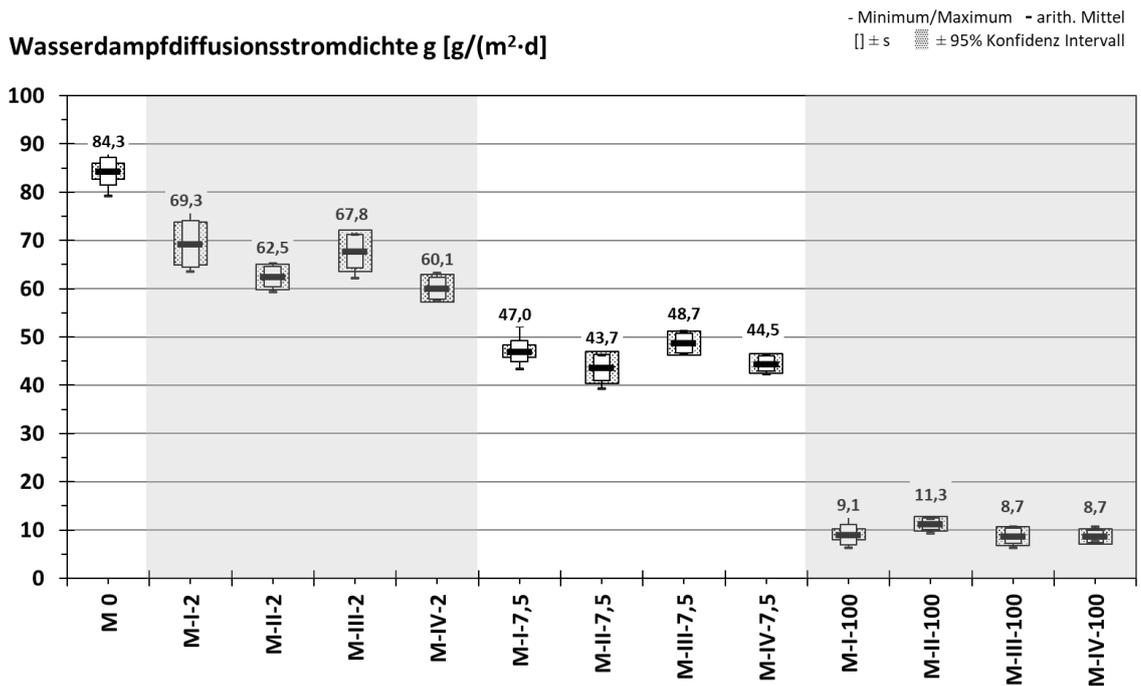
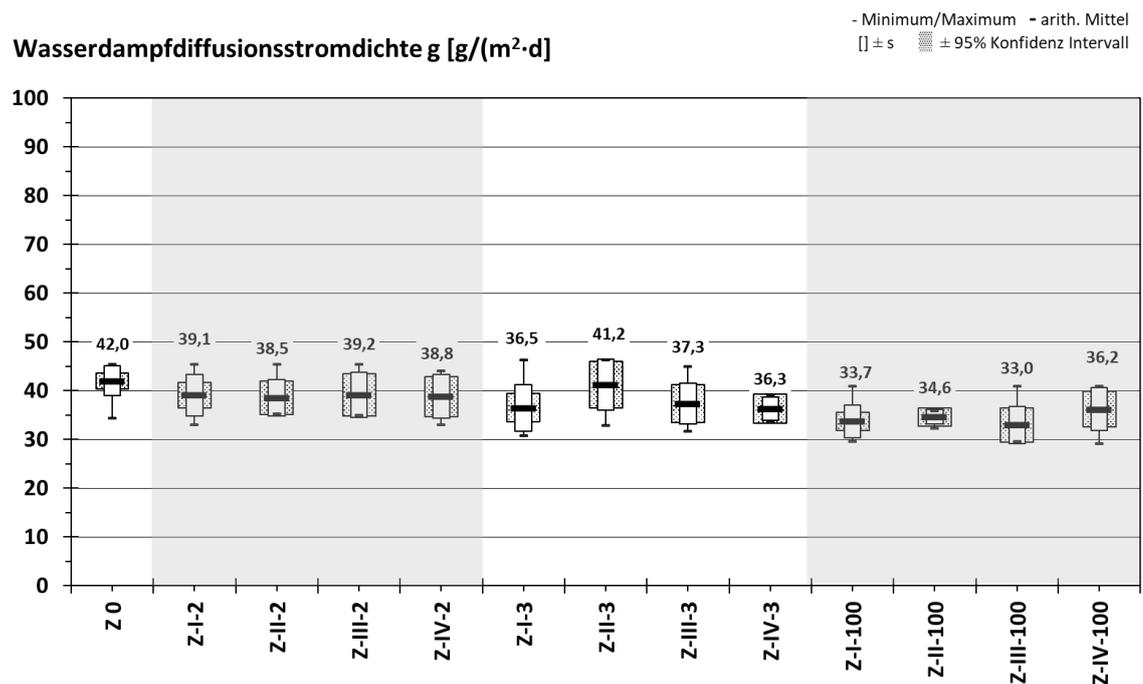


Abbildung 71: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Mörtel, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden.



**Abbildung 72:** Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Ziegel, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden.

Für Mörtel wurde eine deutliche Verringerung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte durch die unterschiedlichen Hydrophobierungen festgestellt. Hierbei lagen die Werte der Wasserdampfdiffusionsstromdichten der Mörtel, welche mit Hydrophobierungsmittel II, III und IV behandelt wurden, innerhalb einer jeden Wirkstoffgehaltsgruppe stets in dem Bereich des Mörtels, welcher mit Hydrophobierungsmittel I behandelt wurde. Im Gegensatz hierzu wurde für Ziegel kein eindeutiger Einfluss der verwendeten Hydrophobierungen auf die Wasser0stromdichte verzeichnet, da sich alle Werte der Wasserdampfdiffusionsstromdichte in überlappenden Streubereichen befanden.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Ergebnisse der Ergänzungsversuche die vorangegangenen Ergebnisse des Realversuchs verifizieren. Die durchgeführten Versuche zeigten, dass sich die ergänzend verwendeten Hydrophobierungsmittel II, III und IV in den Ergebnissen nicht erheblich von denen mit Hydrophobierungsmittel I unterschieden. Daher wird im folgenden Modellversuch das Hydrophobierungsmittel I (Isobutyltriethoxysilan) als repräsentativ für die hier ergänzend untersuchten silanbasierten Hydrophobierungsmittel II, III und IV angenommen.

## 5.2 Modellversuch Glaskugelschüttungen

### 5.2.1 Charakterisierung der Kugelschüttung

Aus dem Wassersättigungsversuch wurden für die einzelnen Fraktionen der Kugelschüttungen die Schüttungsporosität sowie die Schüttdichte aus Tabelle 30 ermittelt.

**Tabelle 30: Arithmetische Mittel der Schüttungsporosität sowie der Schüttdichte unter Angabe der Standardabweichung (in Klammern) der einzelnen Fraktionen**

Fraktionen [ $\mu\text{m}$ ]	Schüttungsporosität	Schüttdichte
<b>0-50</b>	0,3396 ( $\pm 0,0067$ )	0,6614 ( $\pm 0,0067$ )
<b>40-70</b>	0,3762 ( $\pm 0,0174$ )	0,6238 ( $\pm 0,0174$ )
<b>50-105</b>	0,3825 ( $\pm 0,0240$ )	0,6175 ( $\pm 0,0240$ )
<b>90-150</b>	0,3918 ( $\pm 0,0312$ )	0,6082 ( $\pm 0,0312$ )

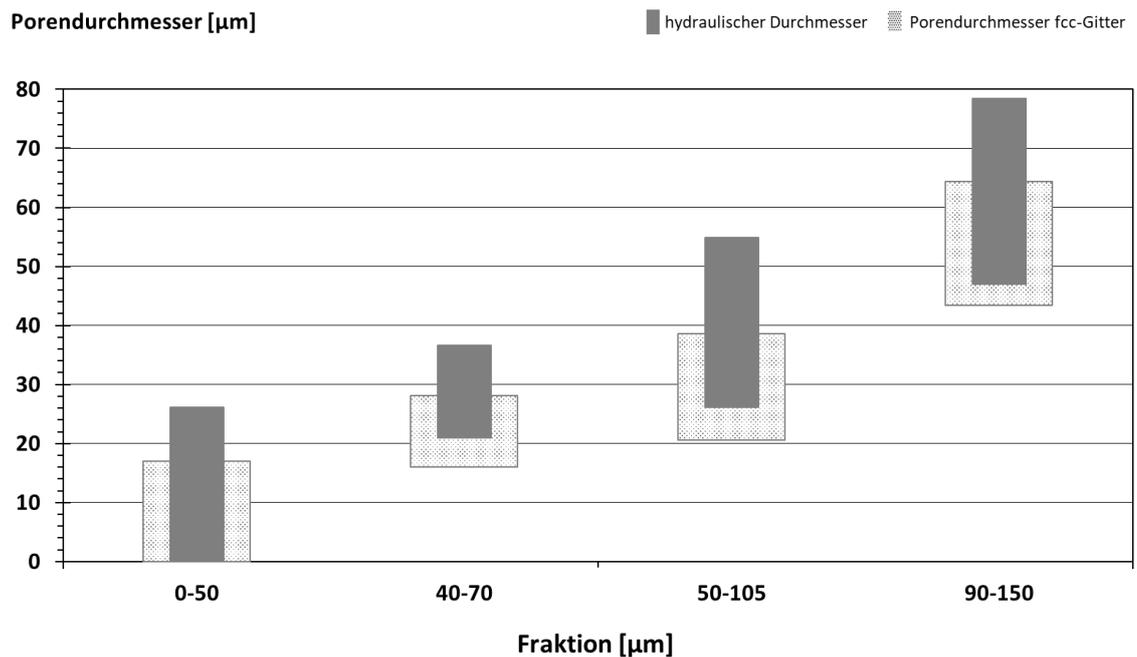
Signifikante Unterschiede zwischen den Fraktionen in der Schüttungsporosität und Schüttdichte wurden nicht festgestellt mit Ausnahme der Werte der Schüttungsporosität und Schüttdichte der Fraktion von 0-50  $\mu\text{m}$ . Diese zeigten für erstere niedrigere Werte und für letztere höhere Werte und grenzten sich trennscharf von den übrigen Fraktionen ab. Wie zu erwarten, lagen alle Werte der Schüttdichte deutlich unter dem theoretischen Wert der Packungsdichte von 0,74 für eine geordnete Kugelpackung in einem FCC-Gitter. Es war lediglich eine Tendenz des Anstiegs der Schüttungsporosität und respektive des Abstiegs der Schüttdichte bei steigendem Kugeldurchmesser der Fraktionen erkennbar. Trennscharfe Bereiche pro Fraktion für Schüttungsporosität und –dichte wurden nicht ermittelt, wie die Mittelwerte und Standardabweichungen zeigen. Die Werte ließen sich nach der Klassifizierung der Packungsarten nach Haughey und Beveridge [78] aus Tabelle 15 als ungeordnete, dichte Kugelpackung zuordnen. Ebenso befanden sich die Werte für die Schüttdichte in dem von Scott [169] angegebenen Packungsdichtebereich von 60-63 % für willkürlich gepackte Kugeln, welcher sich mit der von Brauer [26] angegebenen typischen Packungsdichte von  $0,63 \pm 0,08$  deckte. Somit wurde von einer nahezu gleichen Schüttungsporosität und Schüttdichte aller Fraktionen ausgegangen, welches als normierte Ausgangsgröße im Hinblick auf die Porengröße fungierte.

Ähnliche Ergebnisse lieferte die Berechnung der mittleren Porosität nach Jeschar [86] in Abhängigkeit vom Durchmesser Verhältnis (Tabelle 31). Die ermittelten Werte der mittleren Porosität waren mit denen der Schüttungs Porosität aus Tabelle 30 kongruent und führten somit ebenso zur Einordnung einer geordneten, dichten Kugelpackung nach Haughey und Beveridge [78]. Ebenso waren hier nahezu keine Unterschiede in der mittleren Porosität für die jeweiligen Fraktionen feststellbar. Dies lag in den sehr kleinen Durchmesser Verhältnissen (Tabelle 31) begründet, sodass nach Gleichung 44, wie in 4.2.2.1 beschrieben, eine Annäherung an den Wert einer dichtesten Zufallspackung hervorgerufen wurde. Zudem wurde durch die sehr kleinen Werte der Durchmesser Verhältnisse der Einfluss des Wandeffektes in Anlehnung an die Literatur [115][131][170] als vernachlässigbar charakterisiert. Auch der Einfluss der Höhe des Zylinders konnte aufgrund der sehr hohen Werte der Höhen Verhältnisse (Tabelle 31), wie von Zeiser [211] beschrieben, als vernachlässigbar eingeordnet werden.

**Tabelle 31: Ermittelte Höhen- und Durchmesser Verhältnisse und mittlere Porosität nach Jeschar [86]**

Fraktionen [ $\mu\text{m}$ ]	Höhenverhältnis [-]	Durchmesser Verhältnis [-]	Mittlere Porosität nach Jeschar [-]
<b>0-50</b>	n.n. - 1,79E+03	0	0,3750 - 0,3753
<b>40-70</b>	2,24E+03 - 1,28E+03	7,46E-04 - 1,31E-03	0,3753 - 0,3754
<b>50-105</b>	1,77E+03 - 8,44E+02	9,33E-04 - 1,96E-03	0,3753 - 0,3757
<b>90-150</b>	9,79E+02 - 5,87E+02	1,68E-03 - 2,80E-03	0,3756 - 0,3760

Im Gegensatz zu den vergleichbaren Porositäten der Kugelschüttungen wurden Unterschiede in den Porendurchmessern der einzelnen Kugelschüttungsfraktionen festgestellt. Die Ergebnisse des theoretischen Porendurchmessers einer geordneten Kugelschüttungen im FCC-Gitter sowie die des hydraulischen Porendurchmessers sind in Abbildung 73 dargestellt.

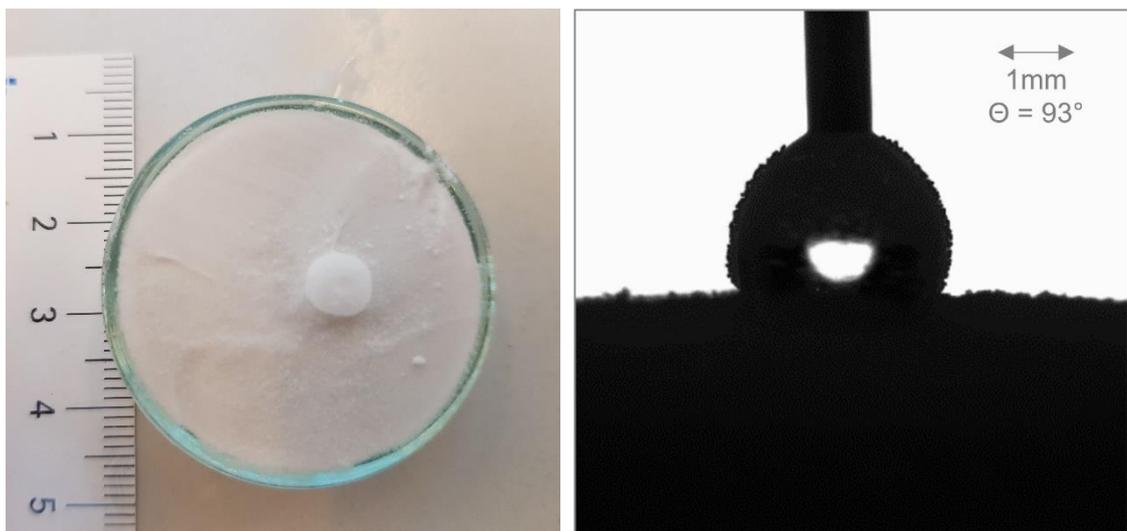


**Abbildung 73: Bereiche des theoretischen Porendurchmessers im FCC-Gitter sowie des hydraulischen Durchmessers für die vier verwendeten Kugelschüttungsfraktionen**

Wie zu erwarten wurden für die theoretischen Porendurchmesserbereiche im FCC-Gitter im Vergleich zu denen des hydraulischen Durchmessers wesentlich geringere Werte innerhalb der Fraktionen festgestellt. Die angegebenen Bereiche der Porendurchmesser berechnet für das FCC-Gitter sowie die des hydraulischen Durchmessers überschneiden sich innerhalb der einzelnen Fraktionen. Trennscharfe Bereiche ließen sich auch hier nicht für die Porendurchmesser ermitteln, welches vor allem in den sich überlagernden Kugelgrößen der einzelnen Fraktionen begründet liegt.

### 5.2.2 Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung

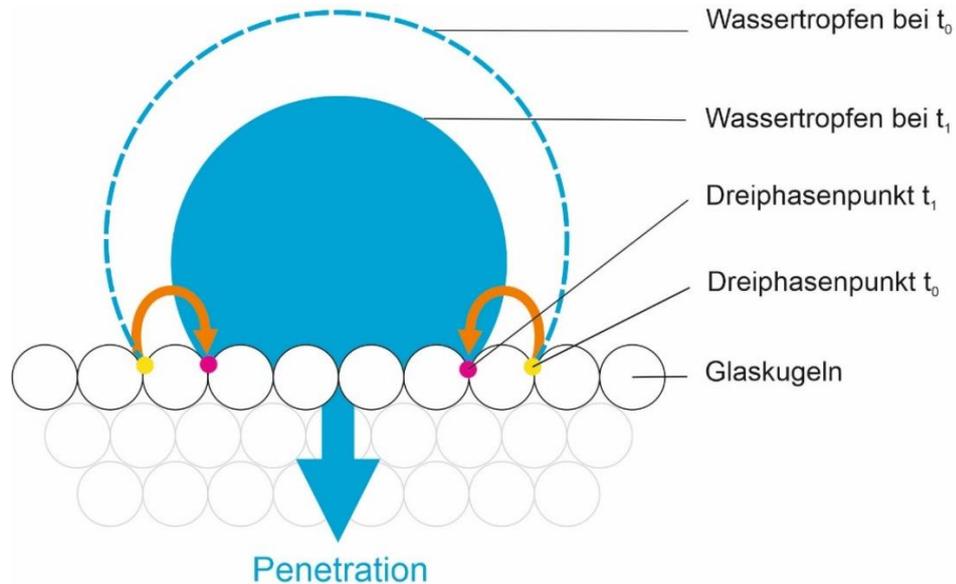
Die Messung der Kontaktwinkel an den Rückstellproben stellte sich trotz Needle-In-Methode für unbehandelte und mit niedrigen Wirkstoffgehalten hydrophobierte Glaskugelschüttungen aller Fraktionen als nicht verlässlich durchführbar heraus. Sobald der Wassertropfen auf die Oberfläche der Glaskugelschüttung gesetzt wurde, umhüllte sich der Tropfen zusehends durch eine Schicht aus einzelnen Glaskugeln (Abbildung 74 links). Dieser Effekt führte zum Zeitpunkt  $t=0$  der Messung zu einer nahezu kugelförmigen Tropfengestalt der unbehandelten und mit niedrigen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen (Abbildung 74 rechts). Dies steht im Gegensatz zu den gemessenen Kontaktwinkeln aus den Vorversuchen (4.2.3.3 und 4.2.3.4) auf der ebenen Fläche der Objektträger, bei welchen eine Spreitung des Tropfens verzeichnet wurde.



**Abbildung 74:** Effekt der Umhüllung der Wassertropfen mit Glaskugeln bei dessen Aufsetzung auf die Glaskugelschüttung. Fotoaufnahme eines umhüllten Tropfens auf Rückstellprobe der unbehandelten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50  $\mu\text{m}$  (links). Bildaufnahme während der Kontaktwinkelmessung eines umhüllten Wassertropfens, welcher auf der unbehandelten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50  $\mu\text{m}$  gesetzt wurde (rechts).

Visuell wurde eine Penetration des Wassertropfens in die Glaskugelschüttung in Verbindung mit einer Verringerung des Tropfenvolumens festgestellt. Dieses erfolgte jedoch nicht in Verbindung mit einer Spreitung des Tropfens, wie dies im Bezug zu dem Realversuch von porösen Baustoffoberflächen zu erwarten gewesen wäre. Vielmehr wurde eine Annäherung der beiden Dreiphasenpunkte am Tropfen sprungweise von Glaskugel zu Glaskugel an der Oberfläche der Schüt-

tung, infolge der durch die Penetration verursachten Verringerung des Tropfenvolumens beobachtet. Abbildung 75 gibt eine schematische Darstellung dieses Vorgangs.



**Abbildung 75: Schematische Darstellung der zeitabhängigen Verringerung des Tropfenvolumens infolge der Penetration des Wassertropfens in die Glaskugelschüttung und dem damit korrespondierenden Sprung des Dreiphasenpunktes.**

Durch diese Sprünge der Dreiphasenpunkte von Glaskugel zu Glaskugel kam es zu einer willkürlichen Ausbildung von Kontaktwinkeln bei fortschreitender Zeit, wie in Abbildung 76 exemplarisch für die unbehandelte Glaskugelschüttungsfraktion von 0-50  $\mu\text{m}$  dargestellt ist.

Schließlich wurde ein kritisches Tropfenvolumen erreicht, bei welchem ein Ablösen des Tropfens von der Kanüle verursacht wurde. Hierbei kam es häufig zu einer Ausbildung eines asymmetrischen Tropfens (Abbildung 77 links), bei welchem die automatische Kontaktwinkelmessung widersprüchliche Ergebnisse lieferte. Bei den Glaskugelschüttungen, welche mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobiert wurden, schlug sich der Effekt der umhüllenden Glaskugeln am aufgesetzten Tropfen nicht nieder. Die Fotoaufnahme des Tropfens während der Kontaktwinkelmessung zeigte eine nahezu kugelförmige Gestalt mit deutlich identifizierbarer, glatter Oberfläche (Abbildung 77 rechts).

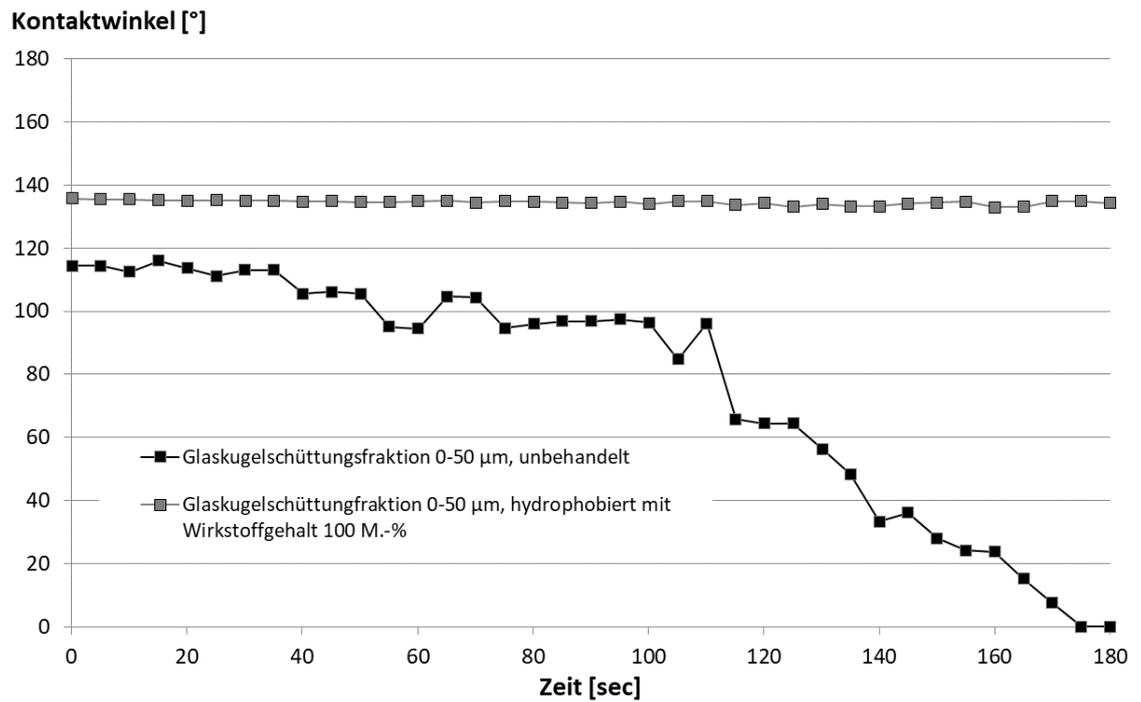


Abbildung 76: Gemessene Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Zeit der unbehandelten und mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobierten Glaskugelfraktion 0-50  $\mu\text{m}$ .

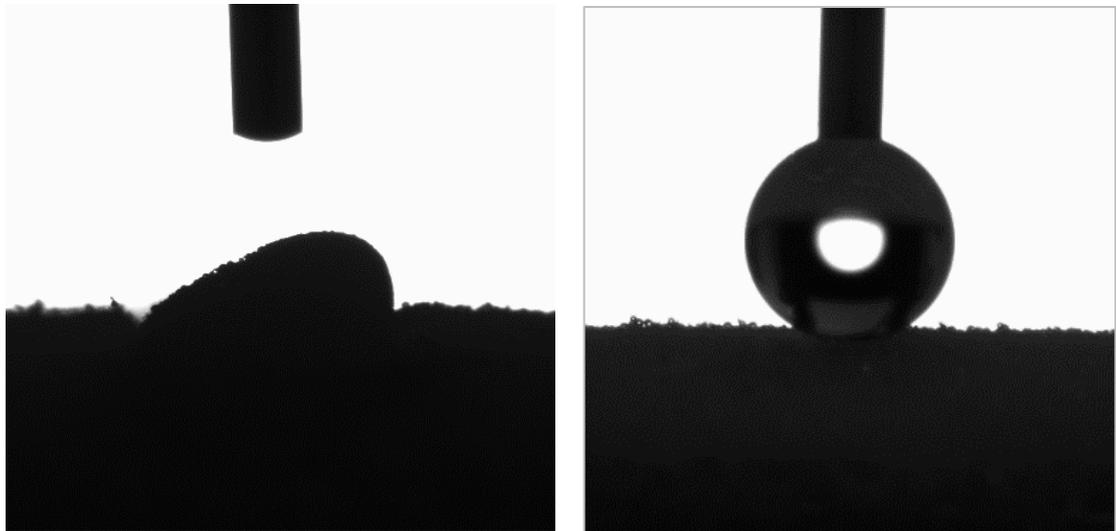


Abbildung 77: Bildaufnahme während der Kontaktwinkelmessung zum Zeitpunkt  $t = 120$  s eines asymmetrischen Tropfens, welcher auf der unbehandelten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50  $\mu\text{m}$  gesetzt wurde (links). Bildaufnahme während der Kontaktwinkelmessung zum Zeitpunkt  $t = 0$  eines nicht umhüllten Tropfens, welcher auf eine mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobierten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50  $\mu\text{m}$  gesetzt wurde (rechts).

Hierbei wurde ein Kontaktwinkel von  $136^\circ$  gemessen, der sich über die Messzeit von 180 s nicht veränderte. Dies bestätigend wurde eine Penetration des Tropfens in die Glaskugelschüttung nicht festgestellt.

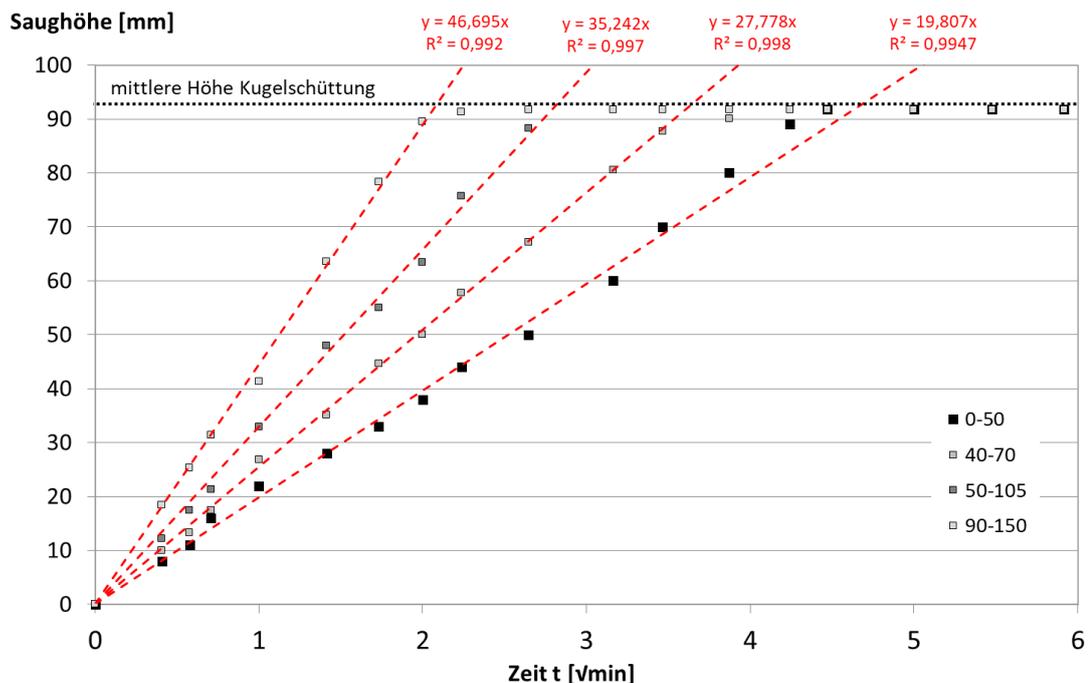
Die ausgeführten Erläuterungen der Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich eine Verifizierung der systematischen Abstufung der eingestellten Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung bei den Glaskugelschüttungen durch Kontaktwinkelmessungen nicht vornehmen ließ. Kontaktwinkel konnten für unbehandelte und in niedrigen Wirkstoffgehalten hydrophobierte Glaskugelschüttungen aller Fraktionen nicht eindeutig bestimmt werden. Lediglich bei einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% der Hydrophobierung ließen sich aussagekräftige Kontaktwinkel bestimmen. Daher wurde auf die Ergebnisse aus den Tastversuchen zur Einstellung von geeigneten Wirkstoffgehalten in 4.2.3.4 zurückgegriffen und die dort bestimmte Abstufung der Kontaktwinkel in Bezug zum Wirkstoffgehalt im Folgenden als Ausgangsbasis verwendet.

## 5.2.3 Kapillare Wasseraufnahme

### 5.2.3.1 Unbehandelte Glaskugelschüttung

Die berechneten Saughöhen der unbehandelten und hydrophobierten Glaskugelschüttungen zeigten trennscharfe Mittelwerte mit geringen Streubereichen. Zudem wurden keine signifikanten Abweichungen ( $< 0,8\%$ ) in den Ergebnissen im Vergleich zur Wiederholungsprüfung festgestellt. Daher wurden der Versuchsaufbau und die Ergebnisse als reliabel angenommen.

Die in der ersten Versuchsreihe ermittelten Saughöhen der unbehandelten Glaskugelschüttungen zeigten einen eindeutig proportionalen Zusammenhang zur Wurzel der Zeit (Abbildung 78).



**Abbildung 78:** Kapillare Saughöhen der Wasserfront für die unbehandelten Glaskugelschüttungen aller Fraktionen

Die aufsteigende Wasserfront erreichte bei allen Fraktionen die Oberseite der Glaskugelschüttungen, wie zuvor beim Wassersättigungsversuch aus 4.2.5. Dadurch konnte der Einfluss der Schwerkraft vernachlässigt und auch Nachsaugeneffekte, welche den Einfluss der Porengeometrie überdecken würden, ausgeschlossen werden [149]. Das Durchschlagen der Wasserfront an der Oberseite der Glaskugelschüttung ist in Abbildung 78 an dem Abknicken des linearen

Verlaufs der Messerwerte erkennbar. Die Messwerte zeigten somit ein Grenzwertverhalten äquivalent zur mittleren Höhe der Kugelschüttung, welche ebenfalls als konstante Funktion in Abbildung 78 eingezeichnet wurde. Zudem stieg die Wasserfront ebenmäßig am Zylinderrand empor, sodass lediglich ein Unterschied in der Saughöhe zwischen den drei Messstellen am Zylinderrand von  $\pm 1$  mm verzeichnet wurde.

Erwartungsgemäß war der Anstieg der Flüssigkeitsfront bei den großporigen Fraktionen von 50-105  $\mu\text{m}$  und 90-150  $\mu\text{m}$  schneller als bei den feinkörnigen Substraten [44]. Dies zeigten die Steigungen der durch lineare Regression bestimmten Ausgleichsgeraden je Fraktion, welche mit einem  $R^2$  von 0,99 sehr gute Anpassungsgüten aufwiesen. Die Werte der Saughöhen in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit waren hierbei mit denen aus Riecken [149] für äquivalente Kornfraktionen ausgewählter Glaskugelschüttungen vergleichbar. Auch Studien von Delker *et al.* [44] kamen zu ähnlichen Ergebnissen, in welchem die Washburngleichung (Gleichung 14) für die anfängliche kapillare Saugphase galt. In der weiteren Versuchszeit beobachteten die Autoren abweichende Dynamiken des kapillaren Saugens, welche sie auf zufällige Kapillarkräfte an den Luft-Wasser-Grenzflächen zurückführten. Die Ergebnisse sind jedoch nur bedingt mit denen aus diesem Versuch und Riecken [149] vergleichbar, als dass Kugelschüttungen mit wesentlich größeren Radien und ein anderer Versuchsaufbau gewählt wurden. In ihren Studien zur kapillaren Wasseraufnahme in Modellsubstraten nahmen van Brakel und Heertjes [189][190][191] basierend auf ihren Ergebnissen eine Einteilung des kapillaren Saugvermögens in vier Klassen, kategorisiert durch die Parameter des Sättigungsgradienten und der Zeit zum Erreichen des Kapillardruckgleichgewichtes, vor. Hierbei ordneten die Autoren die kapillare Aufnahme von Wasser in Glaskugelschüttungen maßgeblich in die Klasse des langsamen kapillaren Aufstiegs der Wasserfront und Sättigungsgradienten ein. Diese Klassifizierung traf jedoch insofern nicht auf die hier generierten Ergebnisse zu, da eine schnelle Wasseraufnahme mit keinem Sättigungsgradienten zu verzeichnen war. Durch das Durchschlagen der Wasserfront an der Oberseite des Prüfkörpers war die Einstellung eines Sättigungsgradienten ausgeschlossen. Die Autoren räumten jedoch ein, dass sich die Einstufung der Wasseraufnahme in Glaskugelschüttungen nicht eindeutig zuordnen ließ und diese auch dem Verhalten

der kapillaren Wasseraufnahme aus anderen Klassen entsprach. Darüber hinaus beobachteten die Autoren, dass das Verhalten der kapillaren Wasseraufnahme innerhalb der vier formulierten Klassen nicht in Abhängigkeit der Homogenität einer Kugelpackung oder der Porenraumeigenschaften stünde, gleichwohl übte der Kontaktwinkel einen maßgeblichen Einfluss auf das Vorhandensein einer gleichmäßig aufsteigenden Wasserfront aus.

Die vorangegangene Diskussion der Ergebnisse zeigt deutlich, dass die kapillare Wasseraufnahme von Glaskugelschüttungen trotz des vereinfachten Porensystems nicht trivial ist und zu unterschiedlichen Abhängigkeiten von Saughöhe und Zeit führte. Die hier dargestellten Ergebnisse zeigten jedoch in den einzelnen Glaskugelfraktionen sowie verglichen untereinander konsistente Zusammenhänge, sodass der Prüfkörper- und Versuchsaufbau als geeignet angenommen und weitere Auswertungen auf Grundlage dessen vorgenommen wurden.

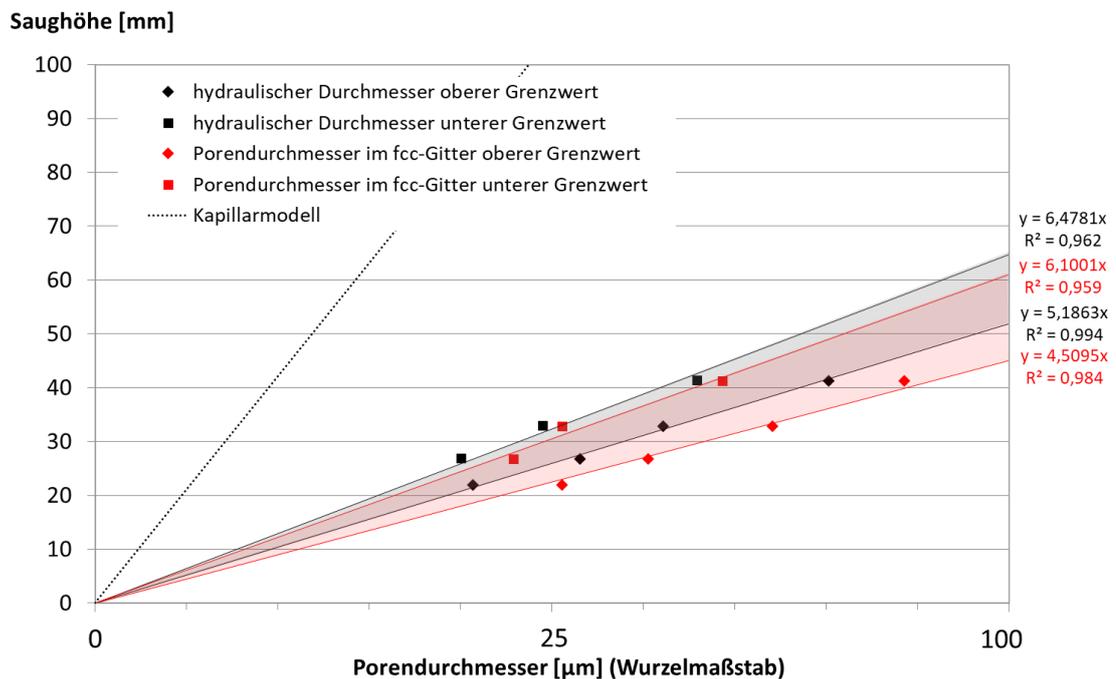
Hierzu wurden bezugnehmend auf die Abbildung 78 die Schnittpunkte der Ausgleichsgeraden mit der konstanten Funktion der mittleren Höhe der Kugelschüttung berechnet. In einem zweiten Schritt ließen sich mit den x-Werten der Schnittpunkte für die Wurzel der Zeit und der wasseraufnahmebedingten Massenzunahmen aus dem kapillaren Saugversuch in 4.2.5 nach Gleichung 32 die folgenden Wasseraufnahmekoeffizienten in Tabelle 32 ermitteln. Diese lagen zwar oberhalb üblicher Baustoffe [77], waren jedoch auch hier mit denen von Riecken [149] vergleichbar.

**Tabelle 32: Wasseraufnahmekoeffizienten der unbehandelten Glaskugelschüttungen aller Fraktionen**

Fraktionen [ $\mu\text{m}$ ]	0-50	40-70	90-105	90-150
$A_w$ [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{0,5}$ ]	91,49	84,90	70,01	51,12

Des Weiteren ließ sich für die unbehandelten Kugelschüttungen eine Abhängigkeit der Saughöhe von der Porengröße proportional zur Wurzel des Porendurchmessers als kreisflächenäquivalente Porenöffnung feststellen, wie die Bestimmtheitsmaße in Abbildung 79 von  $\geq 0,9$  der zugehörigen Ausgleichsgeraden zeigten. In Abbildung 79 sind die Saughöhen bei einer Saugzeit von 1 min in Ab-

hängigkeit der oberen und unteren Grenzwerte gemäß der Kugelschüttungsfraktionen der hydraulischen Durchmesser und der theoretischen Porendurchmesser einer geordneten Kugelschüttung im FCC-Gitter dargestellt. Somit ergaben sich Saughöhenbereiche (in Abbildung 79 grauschraffiert für den hydraulischen Durchmesser sowie rotschraffiert für den Porendurchmesser im FCC-Gitter) in Abhängigkeit vom Porendurchmesser, welche sich in Analogie zu den Porendurchmesserbereichen aus 5.2.1 überlagerten.

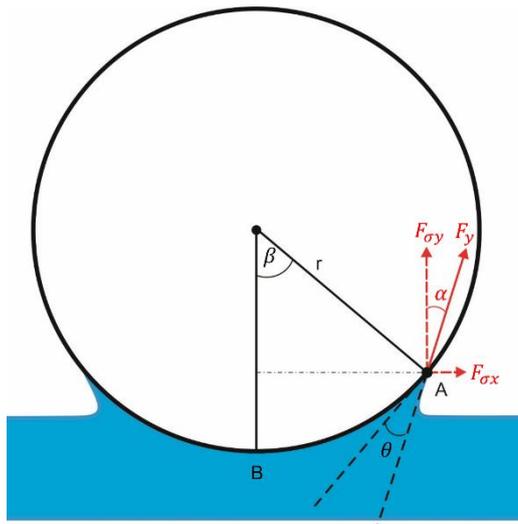


**Abbildung 79:** Gemessene kapillare Saughöhen nach einer Tränkdauer von 1 min in Glaskugelschüttungen unterschiedlicher Fraktionen in Abhängigkeit vom hydraulischen Porendurchmesser sowie vom Porendurchmesser im FCC-Gitter. Angabe des unteren sowie des oberen Grenzwerts der Durchmesser auf Basis der unteren und oberen Kugeldurchmesser der einzelnen Fraktionen und der theoretischen Steighöhe in einer Glaskapillare.

Zur besseren Einordnung wurden zusätzlich die theoretischen Steighöhen nach Gleichung 14 in einer Glaskapillare mit Durchmesser  $d_{(\text{Kapillare})}$  dargestellt. Diese Gerade weist eine erheblich größere Steigung als die der Ausgleichsgeraden für die Glaskugelschüttung auf, was Riecken [149] zum einen auf die geometrische Wegverlängerung zurückführt, welche sich aus der Porengeometrie der Glaskugeln für eine aufsteigende Flüssigkeit im Vergleich zum Kapillarmodell ergebe. Zum anderen sei eine veränderte Strömungskinetik die Ursache.

Lu *et al.* [116] stellten einen anderen Mechanismus des kapillaren Saugens in Glaskugelschüttungen im Vergleich zu dem in Kapillarröhrchen fest. Sie beobachteten, dass die Wasserfront sequenziell von Glaskugel zu Glaskugel „sprang“ bis die maximale Saughöhe im hydraulischen Gleichgewicht erreicht wurde. Dabei formte sich in einer Sequenz im Anfangsstadium des „Sprunges“ zunächst ein dünner Wasserfilm um die Glaskugel, welcher nach kurzer Zeit größere Schichtstärken bis hin zur kompletten Füllung der Pore annahm, bis sich schließlich ein Meniskus zwischen den benachbarten Glaskugeln ausbildete. Grundsätzlich gingen die Autoren davon aus, dass die maximale theoretische Steighöhe in einer anfänglich trockenen Glaskugelschüttung mit gegebenem Kugelradius um den Faktor 1,65 bis 3,0 höher sei als bei einer vergleichbaren Kapillare desselben Radius. Bewertungen dieser Aussage konnten mit den Ergebnissen des kapillaren Saugvermögens nicht getroffen werden, da die maximale Steighöhe durch den Prüfkörperaufbau nicht gemessen werden konnte.

In weiteren theoretischen Überlegungen schlagen Lu *et al.* [117] ein schematisches Modell für die Zugkräfte an einer einzelnen Glaskugel vor (Abbildung 80). Anhand Abbildung 80 wird deutlich, dass die Zugkräfte an einer Kugel anderen Gesetzmäßigkeiten als denen in einer Kapillare folgen. An dem Dreiphasenpunkt A wirkt die resultierende Zugkraft  $F_\sigma$  auf die verlängerte Geraden der Wasseroberfläche, welche sich an die Glaskugel anschmiegt (Gleichung 52). Aus Gleichung 52 wird deutlich, dass die Zugkraft maßgeblich von dem Radius  $r$  der Kugel abhängt, da die Zugkraft durch größer werdende Radien ansteigt. Dieser Zusammenhang findet sich in Abbildung 79 wieder, da größere Radien der Glaskugeln mit größeren Porendurchmessern einhergingen, bei welchem wiederum größere Steighöhen aufgrund von größer werdenden Zugkräften zugeschrieben werden konnten.



- $r$  Radius Glaskugel
- $A$  Dreiphasenpunkt
- $B$  senkrechter Schnittpunkt
- $\theta$  Kontaktwinkel
- $\beta$  Positionswinkel der Wasseroberfläche
- $F_y$  Zugkraft
- $F_{\sigma x}$  horizontale Komponente Zugkraft
- $F_{\sigma y}$  vertikale Komponente Zugkraft
- $\alpha$  Winkel zwischen resultierender Zugkraft und vertikaler Komponente Zugkraft

Abbildung 80: Kapillarkräfte an einer einzelnen Glaskugel für Kontaktwinkel  $\theta < \pi/2$  nach Lu *et al.* [117]

$$F_{\sigma} = 2\pi r \sigma \sin \gamma$$

Gleichung 52

- $F_{\sigma}$  Zugkraft
- $r_k$  Radius Glaskugel
- $\sigma$  Oberflächenspannung des Wassers
- $\beta$  Positionswinkel der Wasseroberfläche [°]

Daneben definierten Lu *et al.* [117] mit Gleichung 53 einen Zusammenhang für die in Abbildung 80 aufgezeigten Winkel.

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - (\theta + \gamma)$$

Gleichung 53

- $\alpha$ ... Winkel zwischen resultierender Zugkraft und vertikaler Komponente Zugkraft
- $\theta$ ... Kontaktwinkel ( $\theta < \pi/2$ )
- $\beta$  Positionswinkel der Wasseroberfläche

Dies bedeutet, dass mit größer werdenden Kontaktwinkeln  $\theta$  eine Änderung des Kräfteverhältnisses der horizontalen und vertikalen Komponenten  $F_{\sigma x}$ ,  $F_{\sigma y}$  der resultierenden Zugkraft  $F_{\sigma}$  einhergeht, welche sich in einer Verringerung des Positionswinkels  $\gamma$  ausdrückt, wodurch der Dreiphasenpunkt A auf dem Außenkreis

in Richtung Punkt B wandert. Dieser Fall soll näher im nächsten Kapitel für die kapillare Wasseraufnahme der hydrophobierten Glaskugelschüttungen betrachtet werden.

### 5.2.3.2 Hydrophobierte Glaskugelschüttungen

Je Fraktion wurde zunächst die flächenbezogene Massenzunahme für die unbehandelten Glaskugelschüttungen aus der Wasseraufnahme entsprechend dem kapillaren Saugversuch in 4.2.5 und der Saugzeit bis zum Erreichen der Oberfläche aus dem kapillaren Saugversuch in 4.2.6 errechnet. Die berechneten Werte zeigten trennscharfe Mittelwerte mit geringen Streubereichen. Zudem wurden keine signifikanten Abweichungen ( $< 0,8\%$ ) in den Ergebnissen im Vergleich zur Wiederholungsprüfung festgestellt. Daher wurden der Versuchsaufbau und die Ergebnisse als reliabel angenommen.

Die entsprechenden Saugkurven sind in Abbildung 81 bis Abbildung 84 in Rot dargestellt und geben die maximale flächenbezogene Massenzunahme der einzelnen Fraktionen wieder.

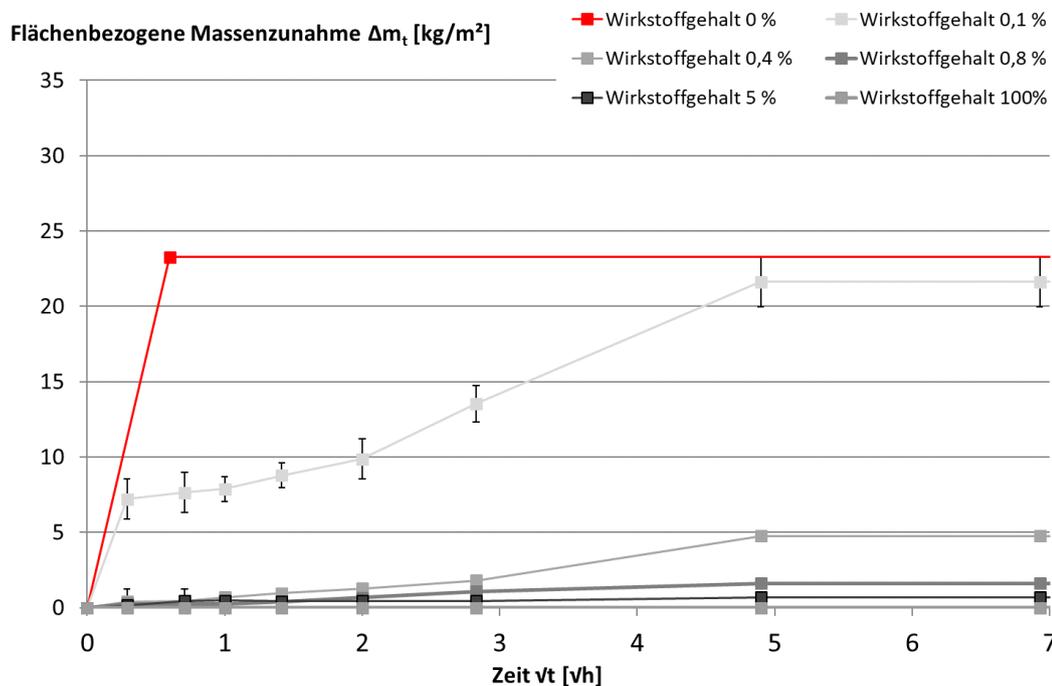


Abbildung 81: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 0-50  $\mu\text{m}$  unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot)

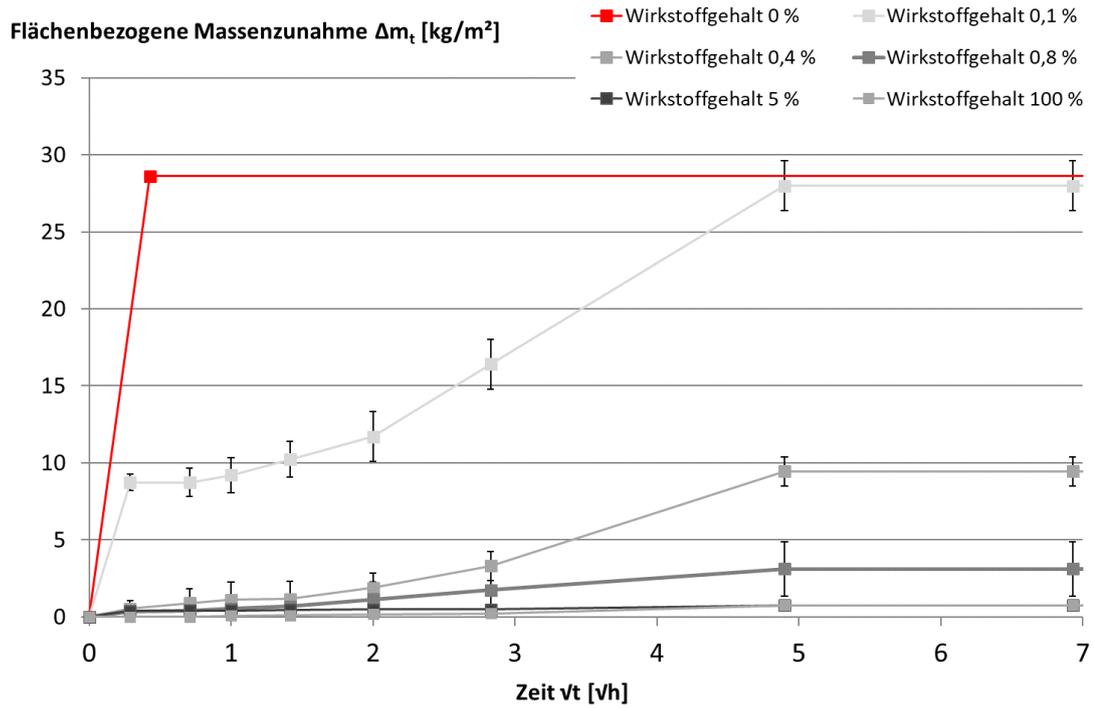


Abbildung 82: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 40-70 µm unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot)

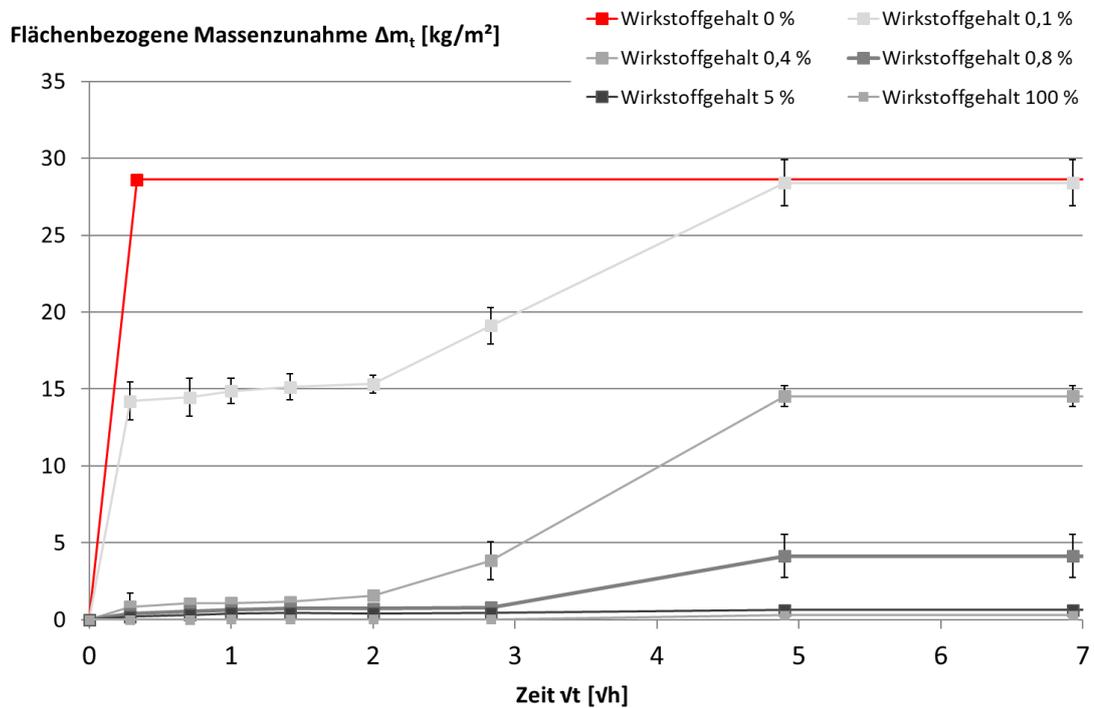
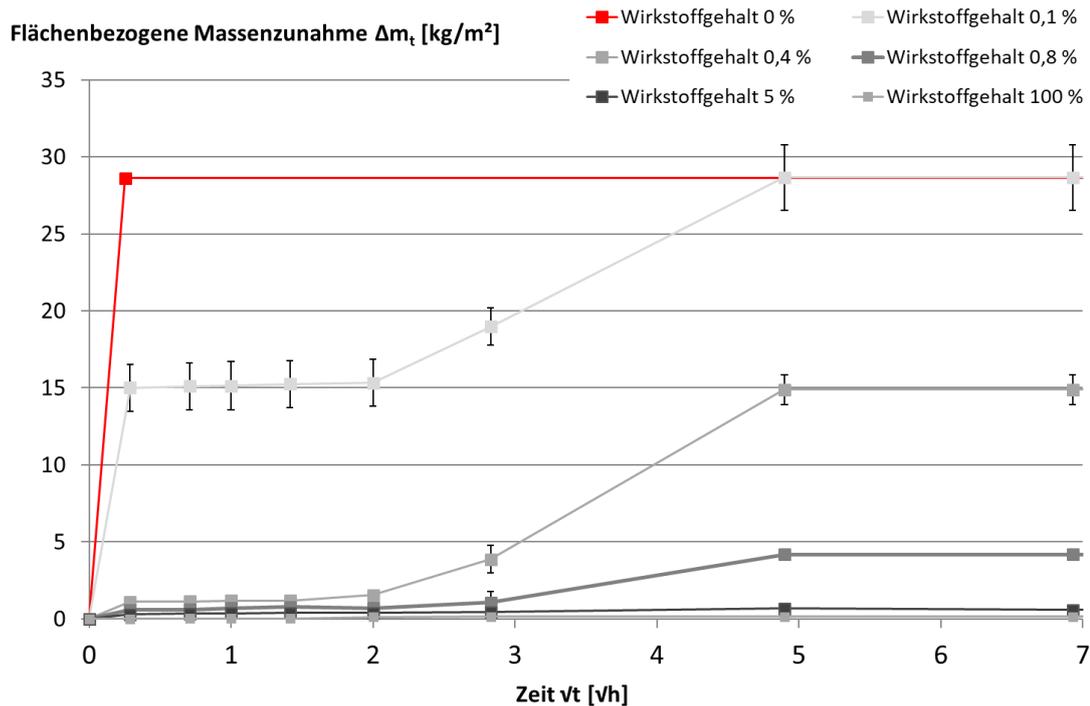


Abbildung 83: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 50-105 µm unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot)



**Abbildung 84:** Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 90-150  $\mu\text{m}$  unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot).

Äquivalent zu den Werten der Schüttungsporosität wurde für die unbehandelte Fraktion von 0-50  $\mu\text{m}$  ein niedrigerer Wert der flächenbezogenen Massenzunahme ermittelt im Vergleich zu den eng beieinanderliegenden Werten für die übrigen unbehandelten Fraktionen.

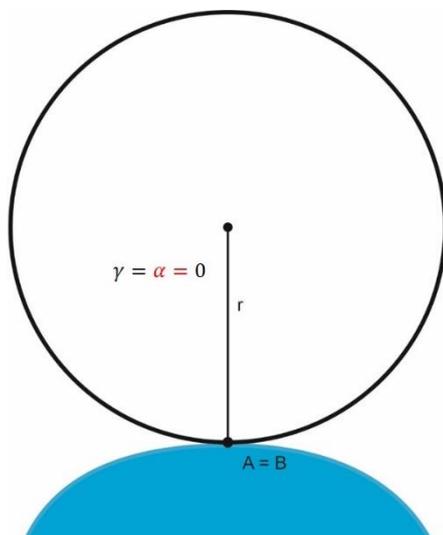
Im Gegensatz zu den Saugkurven der unbehandelten Glaskugelschüttungen, wurde fraktionsübergreifend kein proportionaler Zusammenhang zwischen der flächenbezogenen Massezunahme und der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen festgestellt. Zwar waren die Verläufe der Saugkurven innerhalb eines eingestellten Wirkstoffgehaltes beim Vergleich der vier Fraktionen ähnlich, unterschieden sich jedoch innerhalb der Fraktionen nach eingestelltem Wirkstoffgehalt. Für Glaskugelschüttungen, hydrophobiert mit einem Wirkstoffgehalt von 0,1 M.-%, war bei allen Fraktionen zunächst ein rapider Anstieg der flächenbezogenen Massenzunahme, ähnlich dem der unbehandelten Glaskugelschüttungen, zu verzeichnen. Ab einem Wert von 7,2  $\text{kg/m}^2$  flächenbezogener Massenzunahme der kleinsten Fraktion bis zu einem Wert 15,1  $\text{kg/m}^2$  der größten Fraktion wiesen die Saugkurven einen nahezu exponentiellen Verlauf

auf. Nach 24 h ( $4,9 \sqrt{h}$ ) erfolgte eine Annäherung der Saugkurven aller Fraktionen an die maximale flächenbezogene Massenaufnahme. Dieses stimmte mit der Beobachtung überein, dass in den meisten Fällen das Durchschlagen des Wassers an der Oberseite der Glaskugelschüttung erkennbar war. Bei Wirkstoffgehalten von 0,4 M.-% und 0,8 M.-% war fraktionsübergreifend ab Zeitpunkt 0 ein exponentieller Anstieg der Saugkurve zu verzeichnen. Jedoch war auch hier ab dem Zeitpunkt von 24 h kein Anstieg der flächenbezogenen Massenzunahme mehr zu verzeichnen und der kapillare Saugvorgang wurde als abgeschlossen angenommen. In Bezug auf die Absolutwerte der flächenbezogenen Massenzunahme bei 24 h war ein deutlicher Anstieg dieser bei größer werdender Fraktion festzustellen. Für Wirkstoffgehalte von 5 M.-% und 100 M.-% war nahezu keine flächenbezogene Massenzunahme bestimmbar.

Die exponentiellen Verläufe der Saugkurven stimmten mit der von Häupl *et al.* [77] für hydrophobierte Baustoffe vorgeschlagenen Saugkurve überein und deuteten auf ein Nachsaugverhalten hin. Durch die niedrigeren Wirkstoffgehalte von 0,1 M.-% bis 0,8 M.-% der Hydrophobierung kam es wie zu erwarten zu keiner vollständigen hydrophoben Ummantelung der Glaskugeln. Hierdurch waren einige Poren und auch Porenabschnitte für das Wasser zugänglich. Nach einer anfänglichen „Wegfindung“ dieser zugänglichen Bereiche wurde eine Weiterverteilung des Wassers in kleinere Poren ähnlich wie bei Riecken [149] und in schwierig zugängliche Poren angenommen. Die Beobachtungen des Versuches sprachen ebenfalls dafür, da keine eindeutig aufsteigende Wasserfront zu erkennen war.

Im Hinblick auf die vergleichbaren Porositäten der Fraktionen kam es bei den mittleren Wirkstoffgehalten (0,4 M.-% und 0,8 M.-%) zur Überlagerung von zwei Phänomenen, welche die flächenbezogene Massenzunahme beeinflussten. Zum einen deutete der steilere Anstieg der Saugkurve der großporigeren Glaskugelschüttungen in Äquivalenz zu den unbehandelten Glassubstraten auf die Abhängigkeit der aufgenommenen Wassermenge vom Porendurchmesser hin. Zum anderen schien der Effekt der Hydrophobierung bei gleichem Wirkstoffgehalt bei ebendiesen grobporigen Kugelschüttungen im Vergleich zu den feinporigen Ku-

gelschüttungen geringer zu sein, wie die erhöhten Absolutwerte des aufgenommenen Wassers darstellten. Der Knickpunkt aller Saugkurven der flächenbezogenen Massenzunahme der Glaskugelschüttungen mit mittleren Wirkstoffgehalten der Hydrophobierung zum Zeitpunkt  $t = 24 \text{ h}$  ( $4,9 \sqrt{\text{h}}$ ) wies eindeutig auf das Ende des kapillaren Saugvorganges hin. Aufgrund der erreichten Saughöhe und der erhöhten Randwinkel [65], welche auf die Hydrophobierung zurückzuführen waren, galt an dieser Stelle mit Bezug auf Gleichung 14 für den Kapillardruck  $P_k \leq 0$ . Dies galt für die höheren Wirkstoffgehalte von 5 und 100 M.-% bereits ab dem Zeitpunkt  $t = 0$ , da für alle Kugelschüttungsfraktionen mit ebendiesen keine kapillare Wasseraufnahme festgestellt wurde. Bezogen auf die Überlegungen von Lu *et al.* [117] entspricht der Dreiphasenpunkt  $A$  dem senkrechten Schnittpunkt  $B$ , sodass für den Positionswinkel der Wasseroberfläche und dem Winkel zwischen der resultierenden Zugkraft und der vertikalen Komponente der Zugkraft  $\gamma = \beta = 0$  gilt (Abbildung 85). Damit wirkt am Dreiphasenpunkt keine Zugkraft und es gilt  $F_\sigma = F_{\sigma x} = F_{\sigma y} = 0$ .

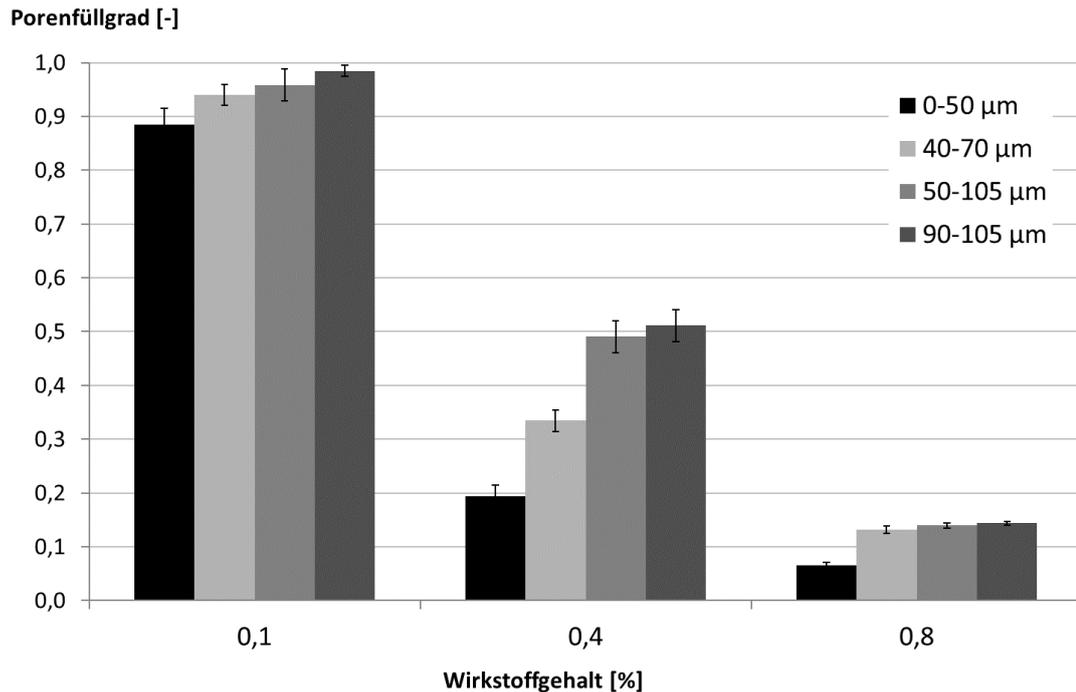


- $r$  Radius Glaskugel
- $A$  Dreiphasenpunkt
- $B$  Senkrechter Schnittpunkt
- $\gamma$  Positionswinkel der Wasseroberfläche
- $\alpha$  Winkel zwischen resultierender Zugkraft und vertikaler Komponente Zugkraft

Abbildung 85: Kapillarkräfte an einer einzelnen Glaskugel für Kontaktwinkel  $\theta = \pi/2$

Eine differenzierte Betrachtung der Ausprägung des oben genannten Effekts der Hydrophobierung in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt für die einzelnen Fraktionen der Glaskugelschüttungen ließ sich durch die Berechnung des Porenfüllgrades vornehmen. Das Verhältnis vom Volumen des aufgenommenen Wassers ei-

nes jeden Wirkstoffgehaltes je Fraktion zum Volumen des aufgenommenen Wassers der unbehandelten Fraktion gab den Porenfüllgrad in Abhängigkeit von Wirkstoffgehalt und Fraktion wieder (Abbildung 86). Damit fungiert der Porenfüllgrad hier als normierter Wasseraufnahmegrad, der eine direkte Vergleichbarkeit des Porenfüllvermögens der Kugelschüttungsfraktionen bei ähnlich angenommener Porosität ermöglicht.



**Abbildung 86: Porenfüllgrade der vier Glaskugelschüttungsfraktionen in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt, errechnet aus dem Volumen des aufgenommenen Wassers je Wirkstoffgehalt und Fraktion nach 24 h im Verhältnis zum Volumen des aufgenommenen Wassers der entsprechenden unbehandelten Glaskugelschüttungsfraktion**

Daneben muss der Porenfüllgrad als global gemittelter Wert über die gesamte Kugelschüttung verstanden werden, da dieser die ungefüllten Porenbereiche oberhalb der Wasserfront miteinschließt. Aus den Ergebnissen des Porenfüllgrades je Wirkstoffgehalt ist klar ersichtlich, dass der Effekt der Hydrophobierung auf das kapillare Wasseraufnahmevermögen für die feinporigen Glaskugelschüttungen am stärksten ist, da die Werte der Porenfüllgrade für die Fraktion 0-50 µm signifikant unter denen der anderen Fraktionen liegen. Dies ist nicht allein auf die Verringerung des Kapillardruckes zurückzuführen, da die Glaskugelschüttungen deutliche Verklebungserscheinungen der Glaskugeln aufwiesen, aus denen ein

vollständiger Porenverschluss resultiert. In Abbildung 87 ist eine verklebte Glaskugelschüttung fotodokumentatorisch dargestellt. Hierzu wurden nach Abschluss aller Wassertransportversuche der Glaszylinder der Prüfkörper zerstört und die verklebten Glaskugelschüttungen freigelegt. Diese besaßen keine ausgeprägte Festigkeit, sodass die verklebten Glaskugeln mit bloßen Fingern zerdrückt bzw. verrieben werden konnten.



**Abbildung 87: Fotoaufnahme der verklebten Glaskugelschüttungen infolge der Hydrophobierung des Wirkstoffgehaltes 100 % nach den Wasserransportversuchen**

### 5.2.4 Wasserdampfdiffusion

Das dynamische Gleichgewicht wurde nach 35 Tagen erreicht und die Wasserdampfdiffusionsstromdichten aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Massen der nachfolgenden 10 Tage nach Gleichung 35 berechnet.

Die berechneten Werte der Wasserdampfdiffusionsstromdichte der unbehandelten und hydrophobierten Glaskugelschüttungen zeigten trennscharfe Bereiche mit geringen Streubreiten. Zudem wurden keine signifikanten Abweichungen ( $< 1\%$ ) in den Ergebnissen im Vergleich zur Wiederholungsprüfung festgestellt. Daher werden der Versuchsaufbau und die Ergebnisse als reliabel angenommen.

In Abbildung 88 bis Abbildung 91 sind die berechneten Wassertransportstromdichten in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt getrennt nach den vier Fraktionen dargestellt.

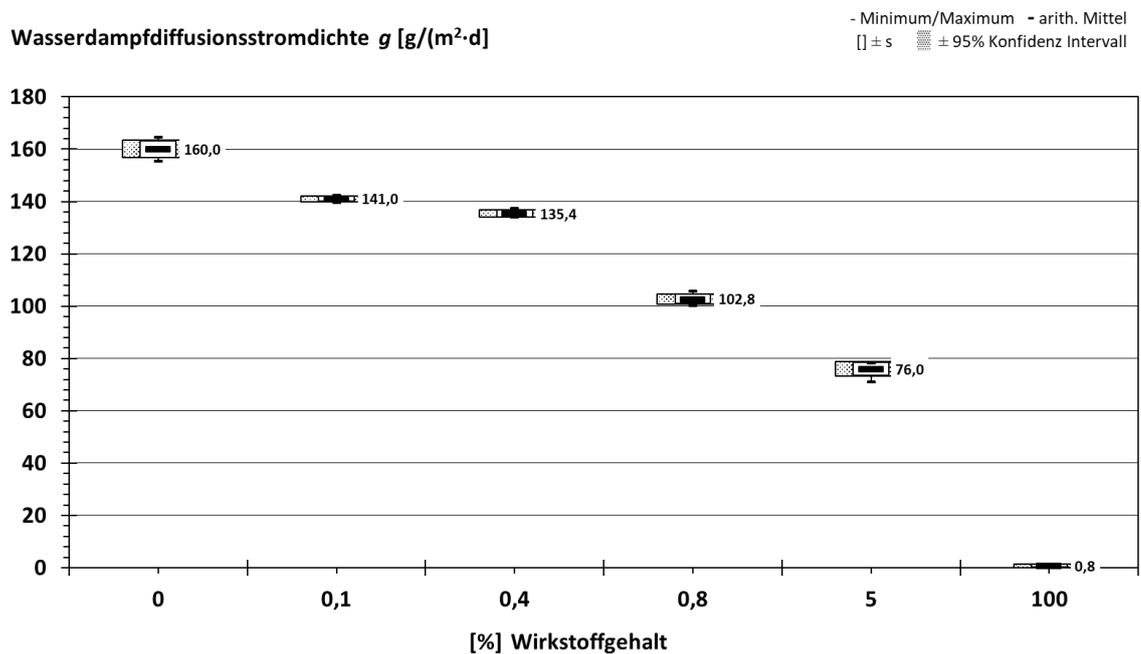


Abbildung 88: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 0-50  $\mu m$ , welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden.

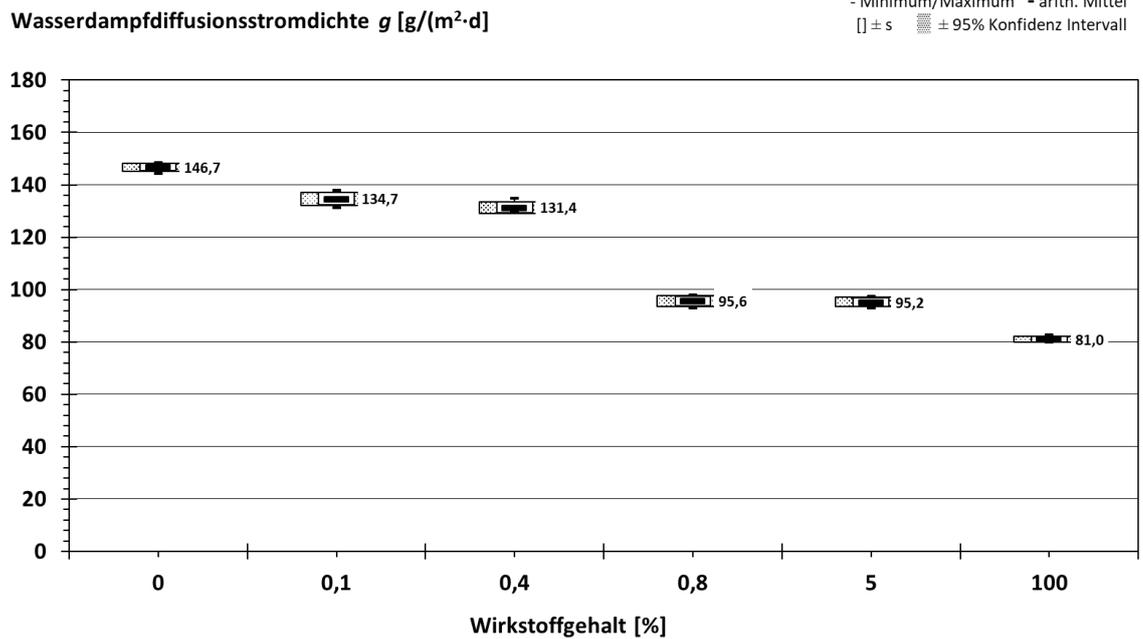


Abbildung 89: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 40-70  $\mu m$ , welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden.

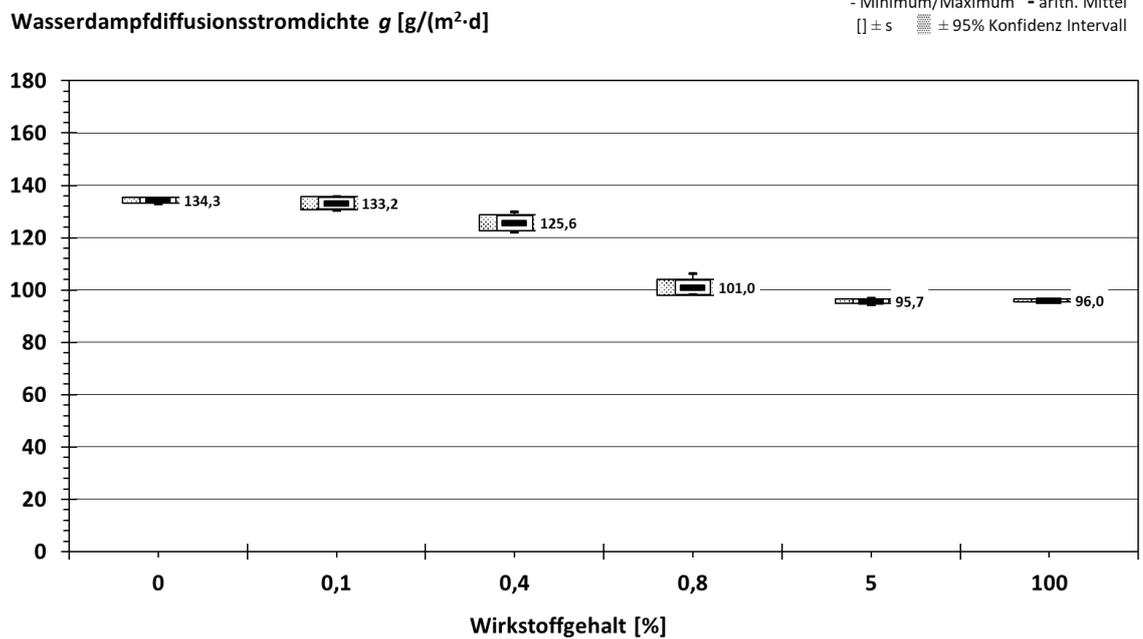
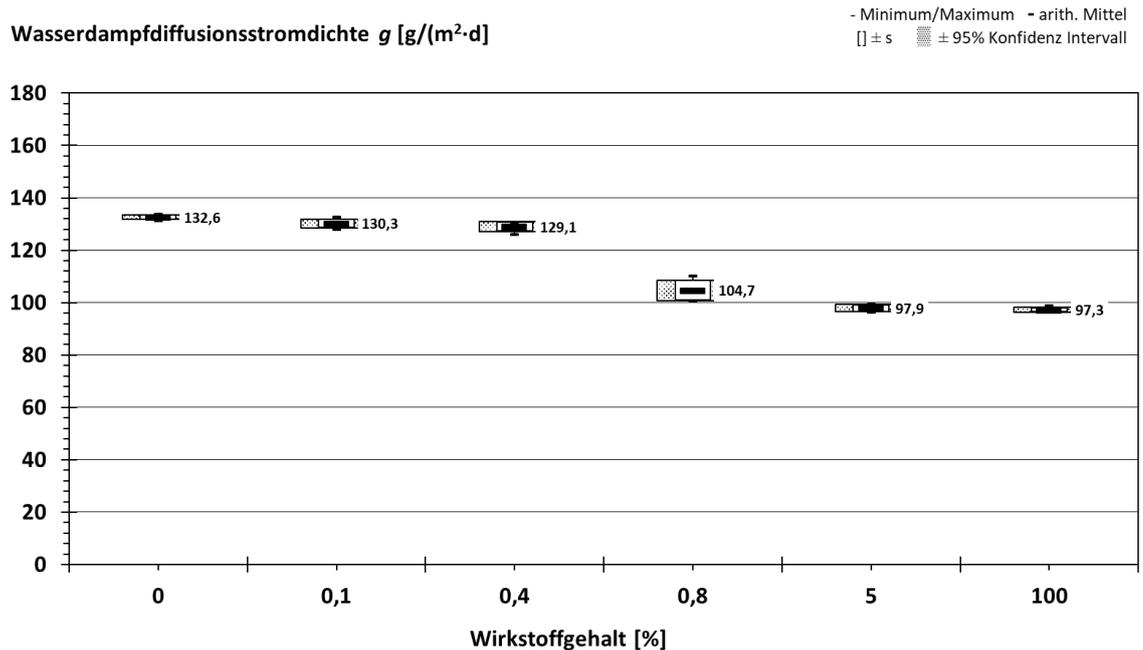


Abbildung 90: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 50-105  $\mu m$ , welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden.



**Abbildung 91:** Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 90-150  $\mu m$ , welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden.

Hierbei wiesen die unbehandelten Glaskugelschüttungen aller Fraktionen höhere Werte der Wasserdampfdiffusionsstromdichte als die zugehörigen hydrophobierten Glaskugelschüttungen auf. Der signifikant höchste Wert von 160,0  $g/(m^2 \cdot d)$  der Wasserdampfdiffusionsstromdichte wurde bei der kleinsten Fraktion von 0-50  $\mu m$  festgestellt. Aufgrund der größeren inneren Oberfläche der Glaskugelschüttung wurde hier von einem effektiveren Wassertransportmechanismus der Oberflächendiffusion ausgegangen, welcher mit steigender Fraktionsgröße von reiner Diffusion abgelöst wurde.

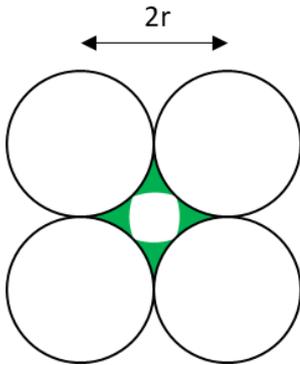
Ein Einfluss der Hydrophobierung zeigte sich bei allen Fraktionen in einer Verringerung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte mit steigendem Wirkstoffgehalt, welche sich jedoch im Grad der Ausprägung unterschieden.

Der signifikanteste Einfluss der Hydrophobierung auf die Wasserstromdiffusionsstromdichte wurde bei der Fraktion 0-50  $\mu m$  festgestellt. Schon bei niedrigen Wirkstoffgehalten von 0,1 M.-% und 0,2 M.-% war eine deutliche Verringerung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte zu verzeichnen. Hier schien der Mechanismus der Oberflächendiffusion nicht mehr ungehindert statt zu finden, was auf

die erschwerte Bildung von Sorbatfilmen zurückgeführt wurde. Ab einem Wirkstoffgehalt von 0,8 M.-% wurde von einer erheblichen Verringerung der Porenquerschnitte ausgegangen, da die berechneten Wasserdampfdiffusionsstromdichten um ein Drittel, bei einem Wirkstoffgehalt von 5 M.-% sogar um die Hälfte, verringerte Werte aufwiesen. An dieser Stelle schien der Transportmechanismus der Diffusion in den weniger effektiven Transportmechanismus der Effusion überzugehen [35][36]. Schließlich war bei einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% nahezu kein Wasserdampftransport mehr messbar, welches zwangsläufig mit einem vollständigen Porenverschluss begründet wurde. Die in 5.2.3.2 beschriebenen Beobachtungen der Verklebung der Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50  $\mu\text{m}$  bei 100 M.-% Wirkstoffgehalt bestätigten den Verschluss der Poren. Daneben wies die Kugelschüttung jene Porenbereiche von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 1  $\mu\text{m}$  auf, bei welchen Das *et al.* [43] und Oehmichen [135] durch die Mizellengröße der Silanole und des anschließenden Polymerwachstums von einem eindeutigen Verschluss der Poren ausgingen.

Ein vollständiger Porenverschluss war bei den übrigen Fraktionen nicht zu verzeichnen, da bei 100 M.-% Wirkstoffgehalt ein deutlicher Diffusionsstrom gemessen wurde. Dieser nahm bei der Fraktion 40-70  $\mu\text{m}$  mit einer Diffusionsstromdichte von 81  $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  im Vergleich zu den beiden größeren Fraktionen einen deutlich geringeren Wert an. Zurückgeführt wurde dies auf eine Verengung der Porenquerschnitte infolge der Hydrophobierung. Es wurde angenommen, dass es zu einer Agglomeration des Polysiloxans maßgeblich in den Zwickeln der Tetraederporen kam, welches den für den Wassertransport zur Verfügung stehenden Porenquerschnitt erheblich verkleinerte. Eine schematische Zeichnung der Porenquerschnittsverringerng für eine einzelne Tetraederpore ist in Abbildung 92 dargestellt. Dieser Effekt war bei den kleineren Fraktionen aufgrund der größeren Anzahl an Kugeln in der Kugelschüttung naturgemäß am stärksten. Zudem vergrößerte sich der Effekt mit steigendem Wirkstoffgehalt. Bei allen Fraktionen war augenscheinlich eine kritische Konzentration des Hydrophobierungsmittels bezüglich der Porenquerschnittsverengung erreicht, sodass ein deutlicher „Sprung“ der Wasserdampfdiffusionsstromdichte vom Wirkstoffgehalt 0,4 M.-%

auf 0,8 M.-% verzeichnet wurde. Danach verringerte sich die Wasserdampfdiffusionsstromdichte lediglich moderat bei steigendem Wirkstoffgehalt der Fraktionen 40-70  $\mu\text{m}$ , 50-105  $\mu\text{m}$  und 90-150  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 92: Porenquerschnittsverringeringung infolge der Agglomeration des Polysiloxans in den Zwickeln einer Tetraederpore**

Der Effekt der Porenverringeringung zeigte im Vergleich der Fraktionen von 50-105  $\mu\text{m}$  und 90-150  $\mu\text{m}$  der jeweiligen Wasserdampfdiffusionsstromdichten je Wirkstoffgehalt keine Auswirkungen. Somit schien der Effekt ab Porendurchmessern der Fraktion 50-105  $\mu\text{m}$ , welche nach 5.2.1 einem hydraulischen Durchmesser von 20,65-38,65  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser im FCC-Gitter von 26,14-54,89  $\mu\text{m}$  entsprachen, keinen Einfluss mehr auszuüben. Gleichwohl schlug sich innerhalb der Fraktionen der Effekt bei steigendem Wirkstoffgehalt in der Verringerung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte nieder.

Auf eine umfassende Diskussion der Ergebnisse wurde aufgrund nicht vorhandener, vergleichbarer Studien in der Fachliteratur verzichtet.

## 6 Folgerung

Bislang sind in der einschlägigen Fachliteratur lediglich baustoffspezifische sowie auf einzelne Wassertransportmechanismen beschränkte Studien zu finden, in denen der Einfluss einer Hydrophobierung auf die relevanten Wassertransportmechanismen untersucht wurde. Dieser fehlenden Einheitlich-, Eindeutig- und Ganzheitlichkeit in der Untersuchung von Wassertransportmechanismen in hydrophobierten Baustoffen wurde in der vorliegenden Arbeit mit dem hier entwickelten Testverfahren begegnet (Abbildung 2). Das Testverfahren erlaubte eine systematische Untersuchung der relevanten Wassertransportmechanismen im Hinblick auf die Porenstruktur unter Berücksichtigung des Einflusses des Wirkstoffgehaltes einer Hydrophobierung. Durch die im Testverfahren vorgesehene Durchführung des Real- und Modellversuchs wurden zunächst baustoffbezogene Ergebnisse generiert, die durch die Verwendung einer baustoffunabhängigen Porenstruktur verifiziert und differenziert werden konnten. Mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modellsustrat der hydrophobierten Glaskugelschüttungen war erstmalig eine baustoffunabhängige und explizit auf den Parameter der Porenstruktur und -größe zugeschnittene Betrachtung der Wassertransportmechanismen möglich.

Sowohl im Realversuch als auch im Modellversuch zeigte sich, dass silanbasierte Hydrophobierungen in Abhängigkeit des Wirkstoffgehaltes differenzierbare Veränderungen in der Benetzbarkeit und Größe der Poren hervorrufen. Dabei wirken sich diese Veränderungen unterschiedlich auf die untersuchten Wassertransportmechanismen aus. Dieses Bedingungsgefüge aus Porengröße, Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung und den daraus beeinflussten Wassertransportmechanismen wird im Folgenden durch die zwei zentralen Ergebnisse dieser Arbeit unter Einbeziehung des Stands der Forschung dargestellt.

1. Unter der Voraussetzung, dass sich Porenwände optimal durch eine silanbasierte, hydrophobierende Imprägnierung belegen lassen, ist die Porengröße der entscheidende Faktor, inwieweit eine silanbasierte Hydrophobierung den Wassertransportmechanismus der Wasserdampfdiffusion beeinflusst.

Die im Stand der Forschung aufgeführten und in der Literatur zu findenden Vermutungen bzw. Erklärungen über einen Verschluss von kleineren Poren infolge einer Hydrophobierung (Carmeliet *et al.* [35][36], Oehmichen [135]) wurden messtechnisch durch elektrische Widerstandsmessungen im Realversuch bestätigt. Daneben ließen auch die vergleichenden Messungen der Porenradienverteilung sowie die der offenen und kapillarwirksamen Porosität von Mörtel und Ziegel hinreichende Bestätigungen dieser Vermutung zu.

Eine annähernde Quantifizierung der relevanten Größe einer, welche infolge der Hydrophobierung verschlossen wird, wurde durch den Modellversuch erreicht. Hierbei wurden Porenverschlüsse eindeutig in den Diffusionsversuchen im Modellversuch bei der kleinsten Glaskugelschüttungsfraktion von 0-50 µm Kugeldurchmesser festgestellt. Im Hinblick auf die korrespondierenden hydraulischen und theoretischen Porendurchmesser im FCC-Gitter wurde unter Bezugnahme der Porenradienverteilung der realen Baustoffe mit entsprechenden Ergebnissen der Wasserdampfdiffusionsstromdichte von einem relevanten Porendurchmesser von ca.  $\leq 1$  µm ausgegangen, bei welchem ein Porenverschluss infolge der Hydrophobierung auftritt.

Neben dem vollständigen Porenverschluss wurden Porenquerschnittsänderungen infolge der silanbasierten Hydrophobierung nachgewiesen, die die Vermutungen aus der Fachliteratur (Carmeliet *et al.* [35][36] und Oehmichen [135]) messtechnisch bestätigen. Bei größeren Poren ist der Einfluss der Querschnittsveränderungen vernachlässigbar, wie die Diffusionsversuche an hydrophobierten Ziegeln gezeigt haben. In kleineren Poren, die unmittelbar oberhalb der Verschlussgrenze liegen, führt eine Hydrophobierung in höheren Wirkstoffgehalten zur Querschnittsänderung der Poren, die einen erheblichen Einfluss auf das Diffusionsverhalten ausübt. Dies wurde wiederum durch deutlich verringerte Wasserdampfdiffusionsstromdichten der in höheren Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen in Diffusionsversuchen ermittelt.

Für einen Vergleich der Ergebnisse aus den Diffusionsversuchen mit den im Stand der Forschung dargestellten, zum Teil widersprüchlich erscheinenden Ergebnissen aus der Fachliteratur sind hierbei zwei Aspekte entscheidend.

Erstens sind die Ergebnisse in dem Sinne baustoffspezifisch, als dass die dort untersuchten Materialien (Zementmörtel, Kalkmörtel, Beton, Ziegel) erhebliche Unterschiede in der Porosität und der Porenradienverteilung aufweisen. Bei feinporigen, kapillarporösen Baustoffen mit einem breiten Spektrum an vor allem kleineren Porengrößen und der damit einhergehenden großen inneren Oberfläche, was zum Beispiel auf Zementmörtel und Beton zutrifft, führt eine Hydrophobierung infolge der Querschnittsänderung und des teilweisen Porenverschlusses zu einer erheblichen Reduzierung der Wasserdampfdiffusion. Bei grobporigen, kapillarporösen Baustoffen wie Ziegel, die zudem ein kleineres Spektrum an Porenradien aufweisen, ist die Querschnittsänderung hingegen vernachlässigbar und keine signifikante Verringerung der Wasserdampfdiffusion feststellbar. Dieser erste Aspekt wird durch die Ergebnisse zur Wasserdampfdiffusion im Modellversuch unterstrichen.

Zweitens müssen die Ergebnisse stets in Verbindung mit dem im Cup-Versuch verwendeten Luftfeuchteregeime betrachtet werden. Die Wasserdampfdiffusionsstromdichte und respektive die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl sind abhängig von der relativen Luftfeuchte [77]. Bei Luftfeuchteunterschieden zwischen niedrigen relativen Luftfeuchten, wie zum Beispiel im dry-cup-Verfahren, werden nur geringe Wasserdampfdiffusionsströme ausgebildet. Bei diesen ist der messtechnische Nachweis des Einflusses einer Hydrophobierung wenig ausgeprägt. Bei Luftfeuchteunterschieden im Bereich hoher Luftfeuchten ist die Überlagerung durch den effektiveren Mechanismus der Oberflächendiffusion gegenüber dem der Wasserdampfdiffusion in Betracht zu ziehen.

2. Der Wirkstoffgehalt einer silanbasierten Hydrophobierung und die damit verbundene quantitative Ausprägung der Belegung der Porenwände beeinflusst maßgeblich die kapillare Wasseraufnahme und Oberflächendiffusion.

Mit steigendem Wirkstoffgehalt einer silanbasierten Hydrophobierung werden immer größere Anteile der Porenwandungen mit Polysiloxanen belegt, die eine Benetzbarkeit mit Wasser verhindern.

Im Falle der kapillaren Wasseraufnahme muss sich das Wasser um die hydrophoben Stellen herumwinden. Dies geht bei steigendem Wirkstoffgehalt mit

einer Erniedrigung des Kapillardruckes einher, welcher schließlich bei vollständiger Belegung der Porenwände durch Polysiloxane den Wert Null annimmt, wodurch keine kapillare Wasseraufnahme mehr erfolgen kann.

Im Falle der Oberflächendiffusion können an den mit Polysiloxanen belegten Stellen keine Sorbatfilme mehr ausgebildet werden, wodurch der Massestrom unterbunden wird und in den weniger effektiven Wassertransportmechanismus der Wasserdampfdiffusion übergeht. In dieser Arbeit erfolgte erstmalig eine Auseinandersetzung mit dem Mechanismus der Oberflächendiffusion in hydrophobierten Baustoffen, der bislang in der Fachliteratur nicht diskutiert worden ist.

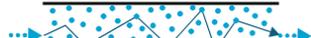
Zusammenfassend sind die oben aufgeführten zentralen Ergebnisse als phänomenologisches Modell in Tabelle 33 zusammengeführt. In dieser wird der Einfluss einer silanbasierten Hydrophobierung auf die in den Poren stattfindenden Wassertransportmechanismen systematisch und differenziert nach Porengröße und Ausprägung der Belegung der Porenwände durch das Polysiloxan dargestellt.

Die phänomenologischen Einzelbetrachtungen der Wassertransportmechanismen in Tabelle 33 lassen sich für baupraktische Szenarien zusammenfügen. Im Falle einer Wasserbeaufschlagung eines hydrophobierten Baustoffes, wie zum Beispiel bei Schlagregenbelastung einer Fassade, unter Bezugnahme des im Stand der Forschung (2.2) dargestellten und von Gerdes [65] vorgeschlagenen Saugprofils, ließe sich die Betrachtung der Wassertransportmechanismen, wie in Abbildung 93 dargestellt, abbilden. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die silanbasierte Imprägnierung einseitig auf den Baustoff aufgetragen wurde und damit eine sinkende Wirkstoffverteilung in Richtung des Bauteilinneren erfolgte. Das beaufschlagte Wasser dringt in großen Poren zunächst aufgrund der vollständigen Belegung der Porenwände mit Polysiloxan durch Wasserdampfdiffusion in den Baustoff ein.

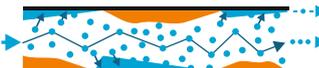
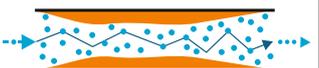
Tabelle 33: Phänomenologische Darstellung des Einflusses einer silanbasierten Hydrophobierung in unterschiedlichen Porengrößen auf die darin stattfindenden Wassertransportmechanismen

		Poren		
		unbehandelt $\theta < 90^\circ$	teilweise hydrophobiert $40^\circ < \theta < 90^\circ$	vollständig hydrophobiert $\theta \geq 90^\circ; P_K$
Wassertransportmechanismus Kapillarleitung	Porendurchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$			
	<p>Flüssiges Wasser wird infolge des Kapillardrucks (<math>P_K &gt; 0</math>) durch die Pore im Sinne der gesättigten Strömung geleitet. Es gilt <math>\Delta m_t \sim \sqrt{t}</math>, wobei eine geringe kapillare Wasseraufnahme und -leitung aufgrund kleiner Porenquerschnitte stattfinden kann.</p>	<p>Teile der Porenwänden sind mit Polysiloxanen belegt. An unbehandelten Stellen der Porenwänden ist eine Adsorption und Kapillarleitung des Wassers im Sinne der ungesättigten Strömung möglich. Es kann eine erniedrigte Wasseraufnahme und -leitung aufgrund kleinerer Porenquerschnitte stattfinden.</p>	<p>Die Poren werden durch das Polysiloxan verstopft. Eine kapillare Wasseraufnahme und -leitung findet nicht statt.</p>	
	Porendurchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$			
	<p>Flüssiges Wasser wird infolge des Kapillardrucks (<math>P_K &gt; 0</math>) durch die Pore im Sinne der gesättigten Strömung geleitet. Es gilt <math>\Delta m_t \sim \sqrt{t}</math>, wobei eine hohe kapillare Wasseraufnahme und -leitung aufgrund großer Porenquerschnitte stattfinden kann.</p>	<p>Teile der Porenwänden sind mit Polysiloxanen belegt. An unbehandelten Stellen der Porenwänden ist eine Adsorption und Kapillarleitung des Wassers im Sinne der ungesättigten Strömung möglich. Es kann eine mäßige kapillare Wasseraufnahme und -leitung aufgrund größerer Porenquerschnitte stattfinden.</p>	<p>Die Porenwänden sind durch wenige Moleküllagen des Polysiloxans vollständig belegt. Die Aufnahme von flüssigem Wasser wird aufgrund der Erniedrigung des Kapillardruckes (<math>P_K \leq 0</math>) verhindert.</p>	

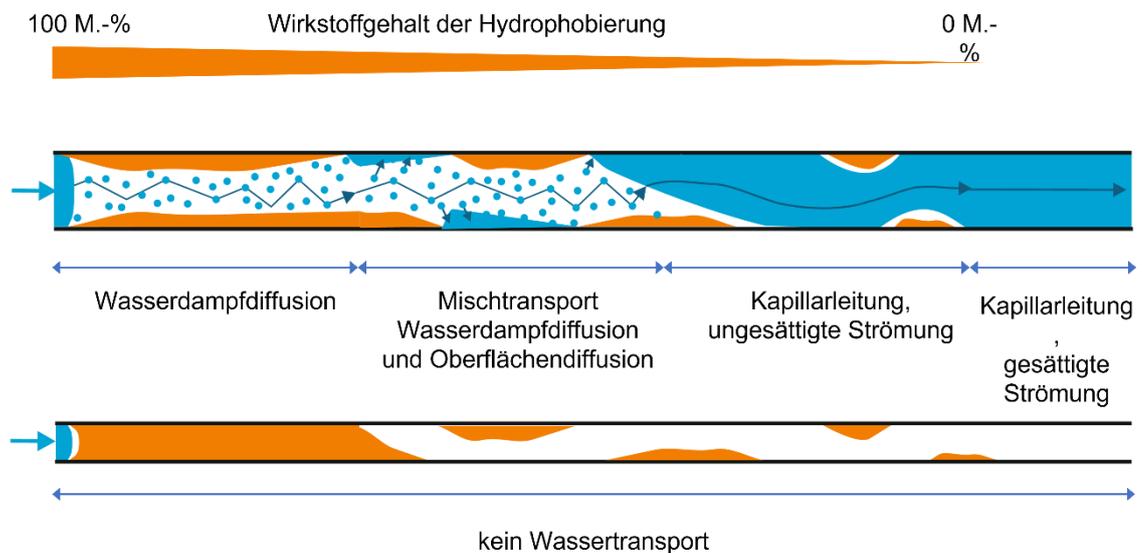
Fortsetzung Tabelle 33: Phänomenologische Darstellung des Einflusses einer silanbasierten Hydrophobierung in unterschiedlichen Porengrößen auf die darin stattfindenden Wassertransportmechanismen

		Poren		
		unbehandelt $\theta < 90^\circ$	teilweise hydrophobiert $40^\circ < \theta < 90^\circ$	vollständig hydrophobiert $\theta \geq 90^\circ; P_K$
Wassertransportmechanismus Diffusion	Porendurchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$			
	<p>Wassermoleküle diffundieren infolge des Konzentrationsgefälles durch die Pore. In sehr kleinen Poren (<math>0,01 - 1 \mu\text{m}</math>) findet ein Mischtransport aus Effusion und Wasserdampfdiffusion statt. Es kann eine geringe Menge an Wassermolekülen aufgrund kleiner Porenquerschnitte transportiert werden.</p>	<p>Teile der Porenwänden sind mit Polysiloxanen belegt. Hierdurch wird der Porenquerschnitt stellenweise erheblich verringert, wodurch vermehrt Effusion auftritt. Die Wassermoleküle bewegen sich infolge des Konzentrationsgefälles mit vermehrten Zusammenstößen an den mit Polysiloxan belegten Porenwänden durch die Pore.</p>	<p>Die Poren werden durch das Polysiloxan verstopft. Eine Wasserdampfdiffusion findet nicht statt.</p>	
	Porendurchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$			
	<p>Wassermoleküle diffundieren infolge des Konzentrationsgefälles durch die Pore. Es kann eine höhere Menge an Wassermolekülen aufgrund größerer Porenquerschnitte transportiert werden.</p>	<p>Teile der Porenwänden sind mit Polysiloxanen belegt, welche aufgrund der größeren Porenquerschnitte die Wasserdampfdiffusion kaum behindern. Es kann eine höhere Menge an Wassermolekülen aufgrund größerer Porenquerschnitte transportiert werden.</p>	<p>Die Porenwänden sind durch wenige Moleküllagen des Polysiloxans vollständig belegt, welche in Poren von 1 bis <math>10 \mu\text{m}</math> zu einer erheblichen Verringerung des Porenquerschnitts führt, sodass die Wasserdampfdiffusion gehindert wird. Bei Poren oberhalb <math>10 \mu\text{m}</math> diffundieren die Wassermoleküle ungehindert, vergleichbar zu den der unbehandelten Poren.</p>	

Fortsetzung Tabelle 33: Phänomenologische Darstellung des Einflusses einer silanbasierten Hydrophobierung in unterschiedlichen Porengrößen auf die darin stattfindenden Wassertransportmechanismen

		Poren		
		unbehandelt $\theta < 90^\circ$	teilweise hydrophobiert $40^\circ < \theta < 90^\circ$	vollständig hydrophobiert $\theta \geq 90^\circ; P_K$
Wassertransportmechanismus Oberflächendiffusion	Porendurchmesser $\leq 1 \mu\text{m}$	 <p>An den Porenwänden bildet sich eine Sorbatschicht. In dieser findet in Richtung des Partialdruckgradienten ein Flüssigkeits-transport statt.</p>	 <p>Teile der Porenwänden sind mit Polysiloxanen belegt. An unbehandelten Stellen der Porenwänden bildet sich eine Sorbatschicht. Der Flüssigkeitstransport in Richtung des Partialdruckgradienten wird jedoch durch die mit Polysiloxan belegten Stellen unterbrochen, sodass Wassermoleküle aus der Sorbatschicht in die nächstgelegene Sorbatschicht entlang des Partialdruckgradienten diffundieren.</p>	 <p>Die Poren werden durch das Polysiloxan verstopft. Es findet keine Oberflächendiffusion statt.</p>
	Porendurchmesser $\geq 1 \mu\text{m}$	 <p>An den Porenwänden bildet sich eine Sorbatschicht. In dieser findet in Richtung des Partialdruckgradienten ein Flüssigkeits-transport statt. Aufgrund der Porengröße findet zusätzlich zur Oberflächendiffusion Wasserdampfdiffusion statt.</p>	 <p>Teile der Porenwänden sind mit Polysiloxanen belegt. Der Flüssigkeitstransport in Richtung des Partialdruckgradienten wird jedoch durch die mit Polysiloxan belegten Stellen unterbrochen, sodass Wassermoleküle aus der Sorbatschicht in die nächstliegende Sorbatschicht entlang des Partialdruckgradienten diffundieren. Aufgrund der Größe der Pore findet zusätzlich Wasserdampfdiffusion statt.</p>	 <p>Die Porenwänden sind durch wenige Moleküllagen des Polysiloxans vollständig belegt. Dadurch kann kein Sorbatfilm mehr ausgebildet werden und Oberflächendiffusion findet nicht statt.</p>

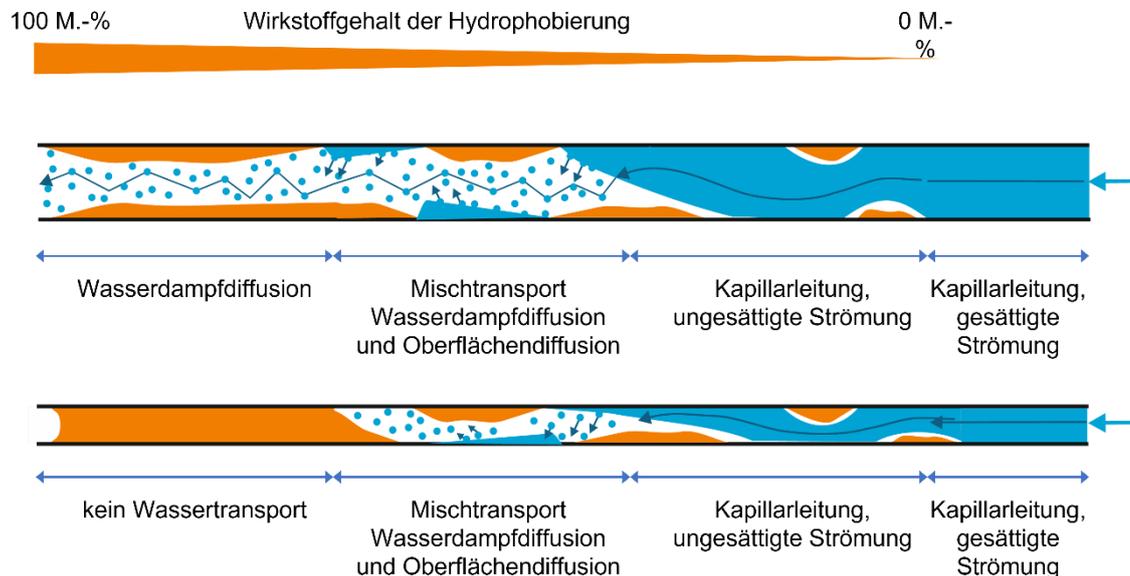
Es folgt eine Weiterleitung der Feuchte durch Oberflächendiffusion und ungesättigte Kapillarleitung in den Bereichen der teilweisen Belegung der Porenwände durch Polysiloxan. Schließlich wird flüssiges Wasser in den unbehandelten Bereichen des Baustoffes durch gesättigte Kapillarleitung ins Bauteilinnere transportiert. Kleine Poren sind vollständig durch Polysiloxan verschlossen, wodurch kein Wassertransport erfolgt.



**Abbildung 93: Wassertransport in einer großen Pore (oben) und einer kleinen Pore (unten) eines hydrophobierten Baustoffes bei einseitiger Wasserbeaufschlagung. Der Wirkstoffgehalt der silanbasierten Hydrophobierung verringert sich von links nach rechts.**

Ein weiteres, baupraktisches Szenario wäre die Trocknung eines hydrophobierten Betonwerkstoffes (z. B. einer Betonsichtfassade). Unter der Annahme, dass dieser in relativ jungem Alter, wenn die Oberflächen in den ersten Millimetern bereits trocken sind, das Werkstoffinnere jedoch noch feucht aufgrund von überschüssigem Zugabewasser o. Ä. ist, einseitig mit einer silanbasierten Imprägnierung behandelt wurde, ließe sich folgende Betrachtung der Wassertransportmechanismen darstellen (Abbildung 94). Gleiches Szenario würde ebenso auf ein rückseitiges durchfeuchtetes Bauteil, welches von Innen mit einer hydrophobierenden Imprägnierung behandelt wurde, zutreffen. Im unbehandelten Bauteilinnern befindet sich flüssiges Wasser in den Poren, welches aufgrund des Kapillardrucks in Richtung Oberfläche transportiert wird. In den Bereichen der teilwei-

sen Belegung der Porenwände durch Polysiloxan erfolgt zunächst eine ungesättigte Kapillarleitung, der sich ein Mischtransport aus Oberflächen- und Wasserdampfdiffusion anschließt.



**Abbildung 94: Wassertransport in einer großen Pore (oben) und einer kleinen Pore (unten) eines zementgebundenen Baustoffes im Trocknungsvorgang, bei welchem eine silanbasierte Imprägnierung in relativ jungem Alter aufgetragen wurde. Der Wirkstoffgehalt der silanbasierten Hydrophobierung verringert sich von links nach rechts.**

In großen Poren verlassen Wassermoleküle durch Dampfdiffusion im Bereich der vollständigen Belegung der Porenwände durch das Polysiloxan den Baustoff. Die Trocknung des Werkstoffes wird durch die Hydrophobierung verlangsamt. In kleineren Poren kann das Wasser den Werkstoff aufgrund des Porenverschlusses durch das Polysiloxan nicht verlassen. Hierbei entsteht die Gefahr, dass das unmittelbar hinter der Oberfläche befindliche Wasser bei gefrierenden Temperaturen zu Abplatzungen der Oberfläche infolge der Volumenexpansion des Wassers führen kann.

Wie die Fallbespiele zeigen, ermöglicht das phänomenologische Modell ein tieferes Verständnis des Einflusses des, gemäß des Saugprofils, tiefenabhängigen Wirkstoffgehalts einer Hydrophobierung auf die Wassertransportmechanismen in mineralischen Baustoffen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Porenstruktur.

## 7 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können als Basis für weitere Untersuchungen zum Wassertransport in hydrophobierten Baustoffen dienen. Das hier vorgestellte Testverfahren ließe sich auf weitere Hydrophobierungsmittel, wie die der Siloxane, sowie andere Baustoffe anwenden und validieren. Auch eine optimierende Modifizierung und Ergänzungen des Testverfahrens wäre von wissenschaftlichem Interesse und von Bedeutung für das Verständnis der Wassertransportmechanismen in hydrophobierten Baustoffen. Hierbei ist eine differenzierte Betrachtung des durch eine Hydrophobierung verursachten Porenverschlusses und der Porenquerschnittsänderung mithilfe von weiteren Tränkversuche unter Verwendung unpolarer Tränkflüssigkeiten (Benzol, Toluol) denkbar. Auch eine Ausweitung der Diffusionsversuche im Dry-Cup-Verfahren am Modellsubstrat erscheint sinnvoll, um ausschließlich den Wasserdampftransport zu ermitteln und eine differenzierte Zuordnung der Porenquerschnitte zu ermöglichen. Daneben ließe sich die wirkstoffgehaltsabhängige kapillare Wasseraufnahme in hydrophobierten Baustoffen durch spektroskopische Untersuchungen, wie zum Beispiel mittels NMR-Spektroskopie, näher im Hinblick auf praxisrelevante Saugprofile untersuchen.

Darüber hinaus ist eine Übertragung des Modells aus Tabelle 33 auf weitere baupraktische Szenarien denkbar, welche durch ergänzende messtechnische Überprüfungen validiert werden müssten.

Neben den weiteren experimentellen Ansätzen und der Weiterentwicklung des Testverfahrens können die Ergebnisse dieser Arbeit in Computermodelle einfließen. So ließen sich Transportprozesse und -mechanismen differenzierter modellieren und durch weitere systematische Laborversuche verifizieren. Somit könnte das Bedingungsgefüge von Porengröße und Wirkstoffgehalt in Bezug auf die relevanten Wassertransportmechanismen schneller auf baupraktische Gegebenheiten und Anforderungen angepasst werden und Vorhersagen für Gelingensbedingungen einer hydrophobierenden Maßnahme getroffen werden.

Nicht zuletzt stellt das Verständnis über die stattfindenden Wassertransportmechanismen in hydrophobierten Baustoffen unter besonderer Berücksichtigung

der Porenstruktur und des Wirkstoffgehaltes einer Hydrophobierung lediglich einen Teilaspekt zur erfolgreichen Planung und Ausführung einer Hydrophobierungsmaßnahme dar. Ein korrektes Applikationsverfahren, die Auswahl geeigneter Hydrophobierungsmittel bezogen auf das Bindungsverhalten an mineralischen Grenzflächen und die Eindringtiefe sind zusätzlich entscheidend. Die Untersuchung dieser Einflussfaktoren ist bis heute Gegenstand der Forschung und diese können auch zukünftig zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von hydrophobierten Baustoffen herangezogen werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] Ackerbauer, H. (2019). Vorhersage feuchteinduzierter Bewuchsentwicklung auf Außenwandoberflächen. Dissertation. Leibniz Universität Hannover.
- [2] Aligizaki, K. K. (2005). Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements. Taylor and Francis, London.
- [3] Al-Kheetan, M. J., Rahman, M. M., & Chamberlain, D. A. (2019). Fundamental interaction of hydrophobic materials in concrete with different moisture contents in saline environment. *Construction and Building Materials*, 207, 122-135.
- [4] Antons, U. (2017). Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit hydrophober Schichten im Beton mittels NMR. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen.
- [5] Archie G.E. (1942) Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir characteristics." *Transactions of the AIME* 146.01 (1942), 54-62.
- [6] Arkles, B., Steinmetz, J. R., Zazyczny, J., & Mehta, P. (1992). Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(1), 193-206.
- [7] Arkles, B. (2000). Silicon compounds, silanes. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th Edition, Vol. 22, J. Wiley & Sons, New York, 38-69.
- [8] Assink, R. A., & Kay, B. D. (1984). NMR Studies of the Sol-Gel Transition. *Materials Research Society Online Proceedings*, 32, Cambridge University Press.
- [9] Atkins, P., de Paula, J. (2006). *Physikalische Chemie.*, 8. überarb. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.

- [10] Babbitt, J. D. (1940). The permeability of building papers to water vapour. *Canadian Journal of Research*, 18(5), 90-97.
- [11] Barnat-Hunek, D., Smarzewski, P., Łagód, G., & Suchorab, Z. (2015). Evaluation of the contact angle of hydrophobised lightweight-aggregate concrete with sewage sludge. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 22(4), 625-635.
- [12] Barnat-Hunek, D., & Smarzewski, P. (2016a). Influence of hydrophobisation on surface free energy of hybrid fiber reinforced ultra-high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 102, 367-377.
- [13] Barnat-Hunek, D., Smarzewski, P., & Suchorab, Z. (2016b). Effect of hydrophobisation on durability related properties of ceramic brick. *Construction and Building Materials*, 111, 275-285.
- [14] Basheer, L., & Cleland, D. J. (2011). Durability and water absorption properties of surface treated concretes. *Materials and structures*, 44(5), 957-967.
- [15] Beeckman, J. W., & Froment, G. F. (1980). Catalyst deactivation by site coverage and pore blockage: Finite rate of growth of the carbonaceous deposit. *Chemical Engineering Science*, 35(4), 805-815.
- [16] Benedix, R. (2015). Einführung in die Bauchemie für Bauingenieure und Architekten. 6. überarb. Aufl, Wiesbaden.
- [17] Bentz, D. P., & Garboczi, E. J. (1991). Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and concrete research*, 21(2-3), 325-344.
- [18] Bilda, S., Lange, D., Popowski, E., & Kelling, H. (1987). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. IV. Die sauer katalysierte Kondensation von Organodimethylsilanolen in Dioxan/Wasser. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 550(7), 186-194.

- [19] Bilda, S., Röhr, G., Lange, D., Popowski, E., & Kelling, H. (1988). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. V. Die basenkatalysierte Kondensation von Organodimethylsilanolen in Dioxan/Wasser. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 564(1), 155-160.
- [20] Bitterlich, W., & Wöbking, H. (2013). *Geoelektronik: Angewandte Elektronik in der Geophysik, Geologie, Prospektion, Montanistik und Ingenieurgeologie*. Springer-Verlag.
- [21] Blunt, M. J., Jackson, M. D., Piri, M., & Valvatne, P. H. (2002). Detailed physics, predictive capabilities and macroscopic consequences for pore-network models of multiphase flow. *Advances in Water Resources*, 25(8-12), 1069-1089.
- [22] Bohner, H. (1951). *Über die Herstellung einiger Alkylchlor- und Alkylalkoxysilane*, Dissertations, ETH Zürich.
- [23] Boots, B., Sugihara, K., Chiu, S. N., & Okabe, A. (2009). *Spatial tessellations: concepts and applications of Voronoi diagrams*. John Wiley & Sons.
- [24] Borsoi, G., Esteves, C., Flores-Colen, I., & Veiga, R. (2020). Effect of hydrothermal aging on hydrophobic treatments applied to building exterior claddings. *Coatings*, 10(4), 363.
- [25] Brand, M., Frings, A., Jenkner, P., Lehnert, R., Mettemich, H. J., Monkiewicz, J., & Schram, J. (1999). NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse von funktionellen Trialkoxysilanen/NMR-Spectroscopic Investigations on the Hydrolysis of Functional Trialkoxysilanes. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 54(2), 155-164.
- [26] Brauer, H. (1971). *Grundlagen der Einphasen-und Mehrphasenströmungen*. 2. Auflage. Verlag Sauerländer, Aarau.
- [27] Braun, F., Orlowsky, J., & Brüggerhoff, S. (2020a). Analyzing Near-Surface Regions of Hydrophobic and Long-Term Weathered Natural Stones at Microscopic Scale. *Journal of Cultural Heritage*, 3(2), 457-473.

- [28] Braun, F., & Orlowsky, J. (2020b). Non-destructive detection of the efficiency of long-term weathered hydrophobic natural stones using single-sided NMR. *Journal of Cultural Heritage*, 41, 51-60.
- [29] Breitmaier, E., & Jung, G. (2005). *Organische Chemie: Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstrukturen; 129 Tabellen*. Georg Thieme Verlag.
- [30] Brinker, C. J. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3), 31-50.
- [31] Britt, D. W., & Hlady, V. (1996). An AFM study of the effects of silanization temperature, hydration, and annealing on the nucleation and aggregation of condensed OTS domains on mica. *Journal of colloid and interface science*, 178(2), 775-784.
- [32] Bürchler, D. (1996). *Der elektrische Widerstand von zementösen Werkstoffen: Modell, Einflussgrößen und Bedeutung für die Dauerhaftigkeit von Stahlbeton*. Dissertation. ETH Zurich.
- [33] Cammerer, F. (1963). Die kapillare Flüssigkeitsbewegung in porösen Körpern. *VDI Forschung*. Heft, 500, 1-27.
- [34] Carman, P. C. (1937). Fluid flow through granular beds. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 15, 150-166.
- [35] Carmeliet, J., Houvenaghel, G., Van Schijndel, J., & Roels, S. (2002). Moisture phenomena in hydrophobic porous building material Part 1: Measurements and physical interpretations. *Restoration of Buildings and Monuments*, 8(2-3), 165-184.
- [36] Carmeliet, J., Van Besien, T., & Roels, S. (2002). Moisture phenomena in hydrophobic porous building material Part 2: Measurements and Modelling/Wechselwirkung hydrophobierter poröser Werkstoffe des Bauwesens mit Feuchtigkeit, Teil 2: Messungen und Modellbildung. *Restoration of Buildings and Monuments*, 8(2-3), 185-204.

- [37] Cassie, A. B. D. (1948). Contact angle hysteresis of heterogeneous surfaces. *Discussions of the Faraday Society*, 3, 11-16.
- [38] Charola, A. E. (1995). Water-repellent treatments for building stones: A practical overview. *APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology*, 26(2/3), 10-17.
- [39] Childs, E.C. (1965) The effect of soil compression on the equilibrium of pore water. *Rilem-Bull.* 27, 14-26
- [40] Cnudde, V., Dierick, M., Vlassenbroeck, J., Masschaele, B., Lehmann, E., Jacobs, P., & Van Hoorebeke, L. (2007). Determination of the impregnation depth of siloxanes and ethylsilicates in porous material by neutron radiography. *Journal of Cultural Heritage*, 8(4), 331-338.
- [41] Colvin, E. W. (1985). *Silicon in Organic chemistry*. R. E. Krieger Publishing Company, Florida
- [42] Crank, J. (2002). *The mathematics of diffusion*. Oxford university press.
- [43] Das, S., Jain, T. K., & Maitra, A. (2002). Inorganic-organic hybrid nanoparticles from n-octyl triethoxy silane. *Journal of colloid and interface science*, 252(1), 82-88.
- [44] Delker, T., Pengra, D. B., & Wong, P. Z. (1996). Interface pinning and the dynamics of capillary rise in porous media. *Physical review letters*, 76(16), 2902.
- [45] De Vries, J., & Polder, R. B. (1997). Hydrophobic treatment of concrete. *Construction and Building Materials*, 11(4), 259-265.
- [46] Dixon, A. G. (1988). Correlations for wall and particle shape effects on fixed bed bulk voidage. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(5), 705-708.
- [47] Dörfler, H. D. (2002). *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer-Verlag.
- [48] Dullien, F. A. (2012). *Porous media: fluid transport and pore structure*. Academic press.

- [49] Elschenbroich, C. (2009). Organometallchemie. Springer-Verlag.
- [50] Elsner, A. (2009). Computergestützte Simulation und Analyse. Dissertation. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Mathematik und Informatik.
- [51] Ehrenberg, F., Diedrichs U., Rostásy F. S. (1996). Untersuchungen zur Geometrie der für den Transport aggressiver Lösungen und Schadgase relevanten Porensysteme in Beton. Forschungsbericht DFG, Technische Universität Braunschweig
- [52] Evans, J. W., Abbasi, M. H., & Sarin, A. (1980). A Monte Carlo simulation of the diffusion of gases in porous solids. *The Journal of Chemical Physics*, 72(5), 2967-2973.
- [53] Faris, S. R., Gournay, L. S., Lipson, L. B., & Webb, T. S. (1954). Verification of tortuosity equations. *AAPG Bulletin*, 38(10), 2226-2232.
- [54] Feng, C., & Janssen, H. (2021). Impact of water repellent agent concentration on the effect of hydrophobization on building materials. *Journal of Building Engineering*, 39, 102284.
- [55] Fliedner, C. (1994). Silane als Hydrophobierungsmittel für Beton. Teil 1. *Bautenschutz+ Bausanierung*, 17(3), 40-42.
- [56] Fliedner, C. (1994). Silane als Hydrophobierungsmittel für Beton. Teil 2. *Bautenschutz+ Bausanierung*, 17(4), 52-54.
- [57] Foster, R. N., & Butt, J. B. (1966). A computational model for the structure of porous materials employed in catalysis. *AIChE Journal*, 12(1), 180-185.
- [58] Fouad, N. A. (Ed.). (2015). *Bauphysik Kalender 2015: Schwerpunkt: Simulations-und Berechnungsverfahren*. John Wiley & Sons.
- [59] Fukui, K., Iba, C., & Hokoi, S. (2017). Moisture behavior inside building materials treated with silane water repellent. *Energy Procedia*, 132, 735-740.

- [60] Galbraith, G. H., & McLean, R. C. (1986). Realistic vapour permeability values: The concept of differential permeability. *Building research and practice*, 14(2), 98-103.
- [61] Gao, L., & McCarthy, T. J. (2006). A perfectly hydrophobic surface ( $\theta_A/\theta_R = 180/180$ ). *Journal of the American Chemical Society*, 128(28), 9052-9053.
- [62] Garboczi, E. J. (1990). Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: a critical review. *Cement and concrete research*, 20(4), 591-601.
- [63] Garrouch, A. A., Ali, L., & Qasem, F. (2001). Using diffusion and electrical measurements to assess tortuosity of porous media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(20), 4363-4369.
- [64] Gerdes, A. (1995). Assessment of water repellent treatments by the application of FT-IR spectroscopy. In *First International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agent*. Delft 1995, 121-128
- [65] Gerdes, A. H. (2002). Transport und chemische Reaktion siliciumorganischer Verbindungen in der Betonrandzone. *Buliding Materials Reports No. 15*. ETH Zürich. Aedificatio Verlag, Freiburg.
- [66] Gerhardt, U., Großkurth, K. P., Engelfried, R., Raupach, M., Weller, B., & Zander, U. (2011). *Wendehorst Baustoffkunde: Grundlagen-Baustoffe-Oberflächenschutz*. Springer-Verlag.
- [67] Gertis, K., & Werner, W. (1976). *Hygrische Transportphänomene in Baustoffen*, Heft 258 DAfStb, Verlag von Wilh. Ernst & Sohn Berlin.
- [68] Glowacky, J. (2014). *Zur Bindung siliciumorganischer Verbindungen an mineralischen Grenzflächen*. Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften.
- [69] Goedeke, H. K. (2018). *Lösender Angriff auf zementgebundene Baustoffe-Veränderungen der Porenstruktur und Folgen für Transport- und*

- Korrosionsprozesse. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- [70] Govindarao, Venneti MH, Kandiraju VS Ramrao, and Ammavajjala VS Rao. "Structural characteristics of packed beds of low aspect ratio." *Chemical engineering science* 47, no. 8 (1992): 2105-2109.
- [71] Gräf, H., & Bonzel, J. (1990). Über den Einfluß der Porosität des erhärteten Betons auf seine Gebrauchseigenschaften. *Beton*, 40(2), 3.
- [72] Grathwohl, P. (2012). *Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics (Vol. 1)*. Springer Science & Business Media.
- [73] Grunewald, J. *Diffusiver und konvektiver Stoff- und Energietransport in kapillarporösen Baustoffen*. Dissertation. Fakultät Bauingenieurwesen der Technischen Universität Dresden, Dresden.
- [74] Hall, C., & Hoff, W. D. (2011). *Water transport in brick, stone and concrete*. CRC Press.
- [75] Hänel, D. (2006). *Molekulare Gasdynamik: Einführung in die kinetische Theorie der Gase und Lattice-Boltzmann-Methoden*. Springer-Verlag.
- [76] Hansen, T. K., Bjarløv, S. P., Peuhkuri, R. H., & Hansen, K. K. (2018). Performance of hydrophobized historic solid masonry—Experimental approach. *Construction and Building Materials*, 188, 695-708
- [77] Häupl, P., Homann, M., Kölzow, C., Riese, O., Maas, A., Höfker, G., & Christian, N. (2017). *Lehrbuch der Bauphysik: Schall-Wärme-Feuchte-Licht-Brand-Klima (Hrsg.: Willems, W.M.)*. Springer-Verlag, Berlin
- [78] Haughey, D. P., & Beveridge, G. S. G. (1969). Structural properties of packed beds - a review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 47(2), 130-140.

- [79] Hecht, H., & Weise, F. (1941). Die Prüfung der gebrannten Steine (Mauerziegel, Klinker, Dachziegel, Platten, Kacheln, Rohre, Steinzeug und feuerfeste Steine.). In: Die Prüfung nichtmetallischer Baustoffe (S. 224-330). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [80] Hirayama M., Soares M.C., Caseri W.R., Suter U.W., Gerdes A., Wittmann F.H. (1998) Strongly Adhering Layers on Inorganic Surfaces obtained by Activation of Silicon-Hydrogen-Bonds; Water Repellent Treatment of Building Materials, Proceedings of Int. Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Hydrophobe II, ETH Zürich, F.H. Wittmann (ed.), Aedificatio Publishers, Freiburg, 49-54.
- [81] Holleman, A. F., & Wiberg, E. (2001). Inorganic Chemistry, Academic Press. Berlin/New York.
- [82] Horn, V., Littmann, K., Schwamborn, B. (1996). Bestimmung des Wirkstoffgehaltes von Hydrophobierungen. Comchem 4(3), 88-92.
- [83] Houssiau, L., & Bertrand, P. (2001). ToF - SIMS study of organosilane self-assembly on aluminum surfaces. Applied surface science, 175, 351-356.
- [84] Houvenaghel, G., & Carmeliet, J. (2001). Dynamic contact angles, wettability and capillary suction of hydrophobic porous materials. In Proceedings of the Hydrophobe III - 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents, Aedificatio Publishers, Freiburg, 25-26
- [85] Hunkeler, Fritz. "The resistivity of pore water solution - a decisive parameter of rebar corrosion and repair methods." Construction and Building Materials 10, no. 5 (1996): 381-389.
- [86] Jeschar, R. (1964). Druckverlust in Mehrkornschüttungen aus Kugeln. Archiv für das Eisenhüttenwesen, 35(2), 91-108.
- [87] Jiang, H., Zheng, Z., Li, Z., & Wang, X. (2006). Effects of temperature and solvent on the hydrolysis of alkoxysilane under alkaline conditions. Industrial & engineering chemistry research, 45(25), 8617-8622.

- [88] Johansson, A., Janz, M., Silfwerbrand, J., & Trägårdh, J. (2006). Moisture transport in impregnated concrete: Moisture Diffusion Coefficient, Modelling, Measurements and Verification. *Journal on Restoration of Buildings and Monuments*, 12(1), 13-24.
- [89] Johansson, A., Janz, M., Silfwerbrand, J., & Trägårdh, J. (2008). Sorption isotherms of water repellent treated concrete. In De Clerq H., Charola A.E. (Eds.): *Hydrophobe V, International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials*, Aedificatio Publishers, 261-271.
- [90] Johansson, A., Janz, M., Silfwerbrand, J., & Trägårdh, J. (2008). Long Term Performance of Water Repellent Treatment: Water Absorption Tests of Field Objects in Stockholm. *International Journal on Restoration of Buildings and Monuments*, 14(1), 39-47.
- [91] Johnson, M. F., & Stewart, W. E. (1965). Pore structure and gaseous diffusion in solid catalysts. *Journal of Catalysis*, 4(2), 248-252.
- [92] Johnson, S. E., Deiters, J. A., Day, R. O., & Holmes, R. R. (1989). Pentacoordinated molecules. 76. Novel hydrolysis pathways of dimethyl difluorosilane via an anionic five-coordinated silicate and a hydrogen-bonded bisilicate. Model intermediates in the sol-gel process. *Journal of the American Chemical Society*, 111(9), 3250-3258
- [93] Junge, G. (2015). *Einführung in die technische Strömungslehre*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [94] Kaźmierski, K., Chojnowski, J., & McVie, J. (1994). The acid-catalyzed condensation of methyl substituted model oligosiloxanes bearing silanol and ethoxysilane functions. *European Polymer Journal*, 30(4), 515-527.
- [95] Keefer, K. D., & Schaefer, D. W. (1986). Growth of fractally rough colloids. *Physical review letters*, 56(22), 2376.
- [96] Keil, F. J. (1999). Diffusion and reaction in porous networks. *Catalysis Today*, 53(2), 245-258.

- [97] Keil, F. J. (2010). Modellierung von Adsorption, Diffusion und katalysierten Reaktionen in porösen Medien. *Chemie Ingenieur Technik*, 82(6), 881-890.
- [98] Kessler, H. G. (1994). Kugelmodell für Ausfallkörnungen dichter Betone. *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 60(11), 63-76.
- [99] Kießl, K., & Gertis, K. (1980). Feuchtetransport in Baustoffen. Eine Literaturauswertung zur rechnerischen Erfassung hygri-scher Transportphänomene. *Forschungsberichte aus dem Fachbereich Bauwesen*, 13.
- [100] Kießl, K. (1983). Kapillarer und dampfförmiger Feuchtetransport in mehrschichtigen Bauteilen: Rechnerische Erfassung und bauphysikalische Anwendung. Dissertation. Universität-Gesamthochschule Essen, Fachbereich Bauwesen, Essen.
- [101] Knaack, U., & Koenders, E. (Eds.). (2018). *Bauphysik der Fassade: Prinzipien der Konstruktion*. Birkhäuser.
- [102] Kohlheim, I., Lange, D., & Kelling, H. (1996) Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoholen. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, 338(1), 660-662.
- [103] Kraume, M. (2004). *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*. Springer Berlin Heidelberg.
- [104] Krischer, O., Kast, W. (1978). *Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik*. 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin
- [105] Krus, M. (1995). Feuchtetransport-und Speicherkoeffizienten poröser mineralischer Baustoffe: theoretische Grundlagen und neue Meßtechniken. Dissertation. Universität Stuttgart, Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen, Stuttgart.
- [106] Kulinich, S. A., & Farzaneh, M. (2004). Hydrophobic properties of surfaces coated with fluoroalkylsiloxane and alkylsiloxane monolayers. *Surface Science*, 573(3), 379-390.

- [107] Künzel, H., & Schwarz, B. (1968). Die Feuchtigkeitsaufnahme von Baustoffen bei Beregnung. *Berichte aus der Bauforschung*, 51, 99-113.
- [108] Künzel, H., Bernhardt, P. (1973). Wasserdampfdurchlässigkeit von Baustoffen bei verschiedenen Feuchtezuständen. *Berichte aus der Bauforschung*, 15-19.
- [109] Künzel, H. M. (1994). Verfahren zur ein- und zweidimensionalen Berechnung des gekoppelten Wärme- und Feuchtetransports in Bauteilen mit einfachen Kennwerten. Dissertation. Universität Stuttgart, Fakultät Bauingenieur- und Vermessungswesen, Stuttgart.
- [110] Künzel, H. M., & Kiesl, K. (1995). Performance of Silane Impregnation for Exposed Brick Masonry. Proceedings of the First International Symposium on Surface Treatment of Building Materials with Water Repellent Agents, Delft University of Technology, Faculty of Architecture, Delft.
- [111] Latscha, H. P., Kazmaier, U., & Klein, H. A. (2008). Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II. Springer-Verlag.
- [112] Lee, L. H. (1968). Wettability and conformation of reactive polysiloxanes. *Journal of colloid and interface science*, 27(4), 751-760.
- [113] Leppmeier, M. J. (2013). Kugelpackungen von Kepler bis heute: eine Einführung für Schüler, Studenten und Lehrer. Springer-Verlag.
- [114] Leyden, D. E., & Atwater, J. B. (1991). Hydrolysis and condensation of alkoxy silanes investigated by internal reflection FTIR spectroscopy. *Journal of adhesion science and technology*, 5(10), 815-829.
- [115] Limberg, C. (2002). Computergenerierte Kugelschüttungen in zylindrischen Rohren als Basis für eine differenzierte Modellierung von Festbettreaktoren. Dissertation. Technische Universität Cottbus, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik, Cottbus.
- [116] Lu, T. X., Biggar, J. W., & Nielsen, D. R. (1994). Water movement in glass bead porous media: 1. Experiments of capillary rise and hysteresis. *Water Resources Research*, 30(12), 3275-3281.

- [117] Lu, T. X., Nielsen, D. R., & Biggar, J. W. (1995). Water Movement in Glass Bead Porous Media: 3. Theoretical Analyses of Capillary Rise into Initially Dry Media. *Water Resources Research*, 31(1), 11-18.
- [118] Lutz, P. (2013). *Lehrbuch der Bauphysik: Schall Wärme Feuchte Licht Brand Klima*. Springer-Verlag.
- [119] Mallidi, S. R. (1996). Application of mercury intrusion porosimetry on clay bricks to assess freeze-thaw durability—a bibliography with abstracts. *Construction and building materials*, 10(6), 461-465.
- [120] Mann, R., & Thomson, G. (1987). Deactivation of a supported zeolite catalyst: simulation of diffusion, reaction and coke deposition in a parallel bundle. *Chemical engineering science*, 42(3), 555-563
- [121] Matziaris, K., Stefanidou, M., & Karagiannis, G. (2011). Impregnation and superhydrophobicity of coated porous low-fired clay building materials. *Progress in Organic Coatings*, 72(1-2), 181-192.
- [122] McNeil, K. J., DiCaprio, J. A., Walsh, D. A., & Pratt, R. F. (1980). Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester, tris (2-methoxyethoxy) phenylsilane. *Journal of the American Chemical Society*, 102(6), 1859-1865.
- [123] Medeiros, M., & Helene, P. (2008). Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete. *Materials and Structures*, 41(1), 59-71.
- [124] Meier, S. (2002). *Grundlagen und Möglichkeiten einer Hydrophobierung von Betonbauteilen*. Dissertation. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- [125] Meier, S. J., & Wittmann, F. H. (2011). Recommendations for water repellent surface impregnation of concrete. *Restoration of Buildings and Monuments*, 17(6), 347-358.

- [126] Meng, B. (1993). Charakterisierung der Porenstruktur im Hinblick auf die Interpretation von Feuchtetransportvorgängen: Analyse der Zusammenhänge zwischen Porenstruktur und Feuchtehaushalt am Beispiel von Sandstein. Aachener Beiträge zur Bauforschung. Verlag der Augustinus Buchhandlung.
- [127] Menzel, O. (2001). Charakterisierung makroporöser Materialien mit den Methoden der digitalen Bildverarbeitung und Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten durch Computersimulationen. Dissertation. Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, Naturwissenschaftliche Fakultät, Hannover.
- [128] Mindess, S., Young, F. J., & Darwin, D. (2003). Concrete 2nd Edition. Technical Documents.
- [129] Möller, I. U., & Stelzmann, M. (2013). Neue Messmethode zur Bewertung der kapillaren Wasseraufnahme von Fassaden. wksb–Zeitschrift für Wärme, Kälte, Schall, Brand, 69.
- [130] Moss, G. P., Smith, P. A. S., & Tavernier, D. (1995). Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). Pure and applied chemistry, 67(8-9), 1307-1375.
- [131] Mueller, G. E. (2005). Numerically packing spheres in cylinders. Powder technology, 159(2), 105-110.
- [132] Müller, H. F., Gerhardt, U., Großkurth, K. P., Engelfried, R., & Simon, G. (2013). Wendehorst Baustoffkunde. Springer-Verlag.
- [133] Mundry, T. (1999). Einbrennsilikonisierung bei pharmazeutischen Glaspackmitteln - Analytische Studien eines Produktionsprozesses. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin
- [134] Nebe, G. (2011). Dichte Kugelpackungen. In: Facettenreiche Mathematik. Vieweg+ Teubner. 307-325

- [135] Oehmichen, D. S. (2008). Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen. Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften.
- [136] Öner, D., & McCarthy, T. J. (2000). Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability. *Langmuir*, 16(20), 7777-7782.
- [137] Orłowsky, J., Braun, F., & Groh, M. (2020). The Influence of 30 Years Outdoor Weathering on the Durability of Hydrophobic Agents Applied on Obernkirchener Sandstones. *Buildings*, 10(1), 18.
- [138] Osterholtz, F. D., & Pohl, E. R. (1992). Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(1), 127-149.
- [139] Otten, K. A., Brischke, C., & Meyer, C. (2017). Material moisture content of wood and cement mortars—Electrical resistance-based measurements in the high ohmic range. *Construction and Building Materials*, 153, 640-646.
- [140] Palzer, S., Hiebl, C. & Sommer, K. (2002). Durchfeuchten von porösen Systemen mit nicht benetzenden Flüssigkeiten. *Chemie Ingenieur Technik*, 74(7), 989-994.
- [141] Pan, X., Shi, Z., Shi, C., Ling, T. C., & Li, N. (2017). A review on surface treatment for concrete—Part 2: Performance. *Construction and Building Materials*, 133, 81-90.
- [142] Peng, L., Qisui, W., Xi, L., & Chaocan, Z. (2009). Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 334(1-3), 112-115.
- [143] Piana, K., & Schubert, U. (1995). Spectroscopic and Chromatographic Investigation of the Hydrolysis and Condensation of [(N, N-Diethylamino) propyl] trimethoxysilane. *Chemistry of materials*, 7(10), 1932-1937

- [144] Pietschnig, R., & Spirk, S. (2016). The chemistry of organo silanetriols. *Coordination chemistry reviews*, 323, 87-106.
- [145] Rankin, S. E., Šefčík, J., & McCormick, A. V. (1999). Trimethyl-ethoxysilane liquid-phase hydrolysis equilibrium and dimerization kinetics: catalyst, nonideal mixing, and the condensation route. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(21), 4233-4241.
- [146] Raschdorf, S. (2010). Bestimmung der Raumausfüllung von Partikelmischungen: Modelle und Datenstrukturen für die Simulation durch Kugelpackungen. Papierflieger-Verlag.
- [147] Reichling K. G. (2014) Bestimmung und Bewertung des elektrischen Widerstands von Beton mit geophysikalischen Verfahren. Dissertation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Fakultät für Bauingenieurwesen, Aachen
- [148] Rhee, S. K. (1975). Surface energy of silane-treated glass. *Materials Science and Engineering*, 19(1), 151-152.
- [149] Riecken, B. (1997). Kapillares Saugen im Oberflächenbereich poröser Festkörper: Eine Parameterstudie. Aachener Beiträge zur Bauforschung. Verlag der Augustinus Buchhandlung.
- [150] Rieckmann, C., & Keil, F. J. (1997). Multicomponent diffusion and reaction in three-dimensional networks: General kinetics. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(8), 3275-3281.
- [151] Rieder, M. & Steinbach, H.H. (1978). Silikonisierte Glasoberflächen - Ihre Eigenschaften unter besonderer Berücksichtigung des Hydrophobeffektes. *Glastechnische Berichte*; 51(3). 55-61.
- [152] Römpp, H., Falber, J., Regitz M. (2019) Römpp Lexikon Online. Online-Ressource: <https://roempp.thieme.de/home/keywordoftheweek>. (Abruf am 02.05.2019)
- [153] Rochow, E. G. (1952). Einführung in die Chemie der Silikone. Verlag Chemie.

- [154] Rose, D. A. (1963). Water movement in porous materials: Part 1- Isothermal vapour transfer. *British Journal of Applied Physics*, 14(5), 256.
- [155] Rose, D. A. (1963). Water movement in porous materials: Part 2- The separation of the components of water movement. *British Journal of Applied Physics*, 14(8), 491.
- [156] Rutz, W., Lange, D., & Kelling, H. (1985). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. I. Kondensation von Trimethylsilanol. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 528(9), 98-106.
- [157] Rutz, W., Lange, D., Popowski, E., & Kelling, H. (1986). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. II Sauer katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluol/Wasser. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 536(5), 197-208.
- [158] Rutz, W., Lange, D., Popowski, E., & Kelling, H. (1986). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. III. Basisch katalysierte Kondensation von Dimethylsilandiol und Siloxandiolen in Toluol/Wasser. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 542(11), 217-222.
- [159] Saetta, A. V., Schrefler, B. A., & Vitaliani, R. V. (1993). The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research*, 23(4), 761-772.
- [160] Sarich, W., Surkus, A., Lange, D., Popowski, E., & Kelling, H. (1990). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. VI. Konkurrenz von Silanolkondensation und Siloxanspaltung bei der sauer katalysierten Reaktion von Siloxanolen. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 581(1), 199-208.
- [161] Schaefer, D. W. (1989). Polymers, fractals, and ceramic materials. *Science*, 243(4894), 1023-1027.
- [162] Schäper, M.; Kreye, J. (2011). Feuchtemessung an Beton mit elektronischen Messgeräten. *Bauingenieur* (86), 501-509.

- [163] Schirmer, R. (1938) Diffusionszahl von Wasserdampf-Luft-Gemischen und die Verdampfungsgeschwindigkeit. 2. VDI Beil. Verfahrenstechnik, 6, 17,-177
- [164] Schnitzlein, K. (2001). Modelling radial dispersion in terms of the local structure of packed beds. Chemical engineering science, 56(2), 579-585.
- [165] Schott, G., & Berge, H. (1958). Silanole. I. Stabilität und Kondensationsverhalten von Organosilandiolen. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 297(1-2), 32-43.
- [166] Schön, J.H. (2011) Physical properties of rocks : a workbook. Volume 8, Handbook of petroleum exploration and production. Elsevier, Amsterdam
- [167] Schubert, H. (1982). *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen* (Vol. 4, No. 3.3). Berlin: Springer.
- [168] Schwarz, B. (1972). Die kapillare Wasseraufnahme von Baustoffen. *Gesundheitsingenieur*, 93, 206-211.
- [169] Scott, G. D. (1960). Packing of spheres: packing of equal spheres. Nature, 188(4754), 908-909.
- [170] Scott, G. D. (1962). Radial distribution of the random close packing of equal spheres. Nature, 194(4832), 956-957.
- [171] Scott, G. D., & Kilgour, D. M. (1969). The density of random close packing of spheres. Journal of Physics D: Applied Physics, 2(6), 863
- [172] Semar, O. (2010). Anwendung der Perkolationstheorie zur Analyse des suffosiven Partikeltransportes. Dissertation. Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar, Weimar
- [173] Setzer, M. J. (1975). Zum Mikrogefüge des Zementsteins und dessen Einfluss auf das mechanische Verhalten des Betons. Zement und Beton, (85/86).

- [174] Shen, L., & Chen, Z. (2007). Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. *Chemical Engineering Science*, 62(14), 3748-3755.
- [175] Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 57(4), 603-619.
- [176] Skoog, D. A., & Leary, J. J. (2013). *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. Springer-Verlag.
- [177] Söger, N., & Binnewies, M. (2003). Hydrolyse und Kondensation von Si (OEt) 4: Trennung und massenspektrometrische Charakterisierung der Zwischenprodukte. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 629(2), 232-238.
- [178] Sonntag, G. (1960). Einfluß des Lückenvolumens auf den Druckverlust in gasdurchströmten Füllkörpersäulen. *Chemie Ingenieur Technik*, 32(5), 317-329.
- [179] Soulios, V., de Place Hansen, E. J., & Janssen, H. (2019). Hygric properties of hydrophobized building materials. In 4th Central European Symposium on Building Physics (CESBP 2019): Prague, Czech Republic, September 2-5, 2019 (pp. 1-6). EDP Sciences.
- [180] Soulios, V., de Place Hansen, E. J., Feng, C., & Janssen, H. (2020). Hygric behavior of hydrophobized brick and mortar samples. *Building and Environment*, 176, 106843.
- [181] Soulios, V., de Place Hansen, E. J., Peuhkuri, R., Møller, E., & Ghanbari-Siahkali, A. (2021). Durability of the hydrophobic treatment on brick and mortar. *Building and Environment*, 107994.
- [182] Spitzner, H., Wandschneider, S., Lange, D., & Kelling, H. (1996). Zum Kondensationsverhalten von Silanolen VII. Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoxysilanen. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, 338(1), 376-379.

- [183] Stefanidou, M., & Karozou, A. (2016). Testing the effectiveness of protective coatings on traditional bricks. *Construction and Building Materials*, 111, 482-487.
- [184] Stelzmann, M., Möller, U., & Plagge, R. (2013). Messverfahren zur zerstörungsfreien Bewertung der kapillaren Wasseraufnahme von Fassaden. *Tagungsunterlagen Bauphysikstage Kaiserslautern*, 27, 89-91.
- [185] Serman, S., & Marsden, J. G. (1966). Silane coupling agents. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(3), 33-37.
- [186] Su, S. R., & Onorato, P. I. K. (1986). Process for production of high purity silica gel. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 73, 237-246.
- [187] Vallant, T., Brunner, H., Mayer, U., Hoffmann, H., Leitner, T., Resch, R., & Friedbacher, G. (1998). Formation of self-assembled octadecylsiloxane monolayers on mica and silicon surfaces studied by atomic force microscopy and infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(37), 7190-7197.
- [188] Van Brakel, J., & Heertjes, P. M. (1974). Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17(9), 1093-1103.
- [189] Van Brakel, J., & Heertjes, P. M. (1977a). Capillary rise in porous media. Part I. a problem. *Powder Technology*, 16(1), 75-81
- [190] Van Brakel, J., & Heertjes, P. M. (1977b). Capillary rise in porous media. Part II: secondary phenomena. *Powder Technology*, 16(1), 83-90.
- [191] Van Brakel, J., & Heertjes, P. M. (1977c). Capillary rise in porous media. Part III: Role of the contact angle. *Powder Technology*, 16(1), 91-96.
- [192] Verein Deutscher Zementwerke. (2008). *Zement-Taschenbuch 2008*.

- [193] Vollhardt, K. P. C., & Schore, N. E. (2011). Organische Chemie. John Wiley & Sons.
- [194] von Werder, J., Kogan, D., & Venzmer, H. (2010). Hygrische Beanspruchungen von Putzfassaden durch Tau- und Niederschlagswasser. Altbausanierung 5: Oberflächentechnologien und Bautenschutz 21. Hanseatische Sanierungstage vom 11. bis 13. November 2010 in Rostock-Warnemünde, 5, 225-236.
- [195] Vygotskij, M. J. (2013). Höhere Mathematik griffbereit: Definitionen Theoreme Beispiele. Springer-Verlag.
- [196] Wakao, N., & Smith, J. M. (1962). Diffusion in catalyst pellets. Chemical Engineering Science, 17(11), 825-834.
- [197] Weber, J., & Hafkesbrink, V. (2008). Bauwerksabdichtung in der Altbausanierung. Springer Fachmedien.
- [198] Weisheit, S., Unterberger, S. H., Bader, T., & Lackner, R. (2016). Assessment of test methods for characterizing the hydrophobic nature of surface-treated High Performance Concrete. Construction and Building Materials, 110, 145-153.
- [199] Wenzel, R. N. (1949). Surface roughness and contact angle. The Journal of Physical Chemistry, 53(9), 1466-1467.
- [200] Wheeler, A. (1951). Reaction rates and selectivity in catalyst pores. In Advances in Catalysis (Vol. 3, pp. 249-327). Academic Press.
- [201] Wills, J. M. (1995). Kugelpackungen - Altes und Neues. Mitteilungen der Deutschen Mathematiker-Vereinigung, 3(4), 21-25.
- [202] Winsauer, W. O., Shearin Jr, H. M., Masson, P. H., & Williams, M. (1952). Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry. AAPG bulletin, 36(2), 253-277.
- [203] Winslow, D. N., Cohen, M. D., Bentz, D. P., Snyder, K. A., & Garboczi, E. J. (1994). Percolation and pore structure in mortars and concrete. Cement and concrete research, 24(1), 25-37.

- [204] Wittmann, F. H. (1977). Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons. Deutscher Ausschuss für Stahlbeton 290, 42-101.
- [205] Wittmann, F. H., & Gerdes, A. (1993). Anwendung der FT-IR-Spektroskopie zur Charakterisierung einer hydrophobierenden Maßnahme. Conchem, 93, 183-209.
- [206] Wittmann, F. H. (1999). Entwicklung einer Zweikammer-Messzelle zur Bestimmung der kapillaren Flüssigkeitsaufnahme/Development of a double chamber apparatus to determine capillary suction. Restoration of Buildings and Monuments, 5(2), 177-186.
- [207] Wittmann, F. H., Xian, Y., Zhao, T., & Giessler-Blank, S. (2008). Moisture diffusion and siloxane distribution in integral water repellent concrete. Restoration of Buildings and Monuments, 14(1), 15.
- [208] Wyllie, M. R. J., & Spangler, M. B. (1952). Application of electrical resistivity measurements to problem of fluid flow in porous media. AAPG Bulletin, 36(2), 359-403.
- [209] Youngblood, J. P., & McCarthy, T. J. (1999). Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly (tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma. Macromolecules, 32(20), 6800-6806.
- [210] Zhao, J., & Meissener, F. (2017). Experimental investigation of moisture properties of historic building material with hydrophobization treatment. Energy Procedia, 132, 261-266
- [211] Zeiser, T. (2008). Simulation und Analyse von durchströmten Kugelschüttungen in engen Rohren unter Verwendung von Hochleistungsrechnern.
- [212] Zhang, P., Wittmann, F. H., Villmann, B., Zhao, T. J., & Slowik, V. (2008). Moisture diffusion in and capillary suction of integral water repell-

lent cement based materials. In De Clerq H., Charola A.E. (Eds.): Hydrophobe V, International Conference on Water Repellent Treatment of Building Materials, Aedificatio Publishers, Freiburg

- [213] Zhai, Q., Zhou, C., Zhao, S., Peng, C., & Han, Y. (2014). Kinetic study of alkoxy silane hydrolysis under acidic conditions by Fourier transform near infrared spectroscopy combined with partial least-squares model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(35), 13598-13609.
- [214] Zielke, P. C. (2008). Experimentelle Untersuchung der Bewegung von Tropfen auf Festkörperoberflächen mit einem Gradienten der Benetzbarkeit. Dissertation. Technische Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen
- [215] Zou, R. P., & Yu, A. B. (1995). The packing of spheres in a cylindrical container: the thickness effect. *Chemical engineering science*, 50(9), 1504-1507.
- [216] Zürcher, C., & Frank, T. (2018). *Bauphysik: Bau & Energie*. vdf Hochschulverlag AG.

## 9 Verzeichnis der zitierten Normen

- [D1] BS ISO 15901-3:2007. Porengrößenverteilung und Porosimetrie von Stoffen. Bewertung mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption. Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption. Englische Fassung. Beuth Verlag, Berlin.
- [D2] DIN 66139:2012. Porengrößenanalyse - Darstellung von Porengrößenverteilungen. Beuth Verlag, Berlin.
- [D3] DIN EN 13755:2008. Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck; Deutsche Fassung EN 13755:2008. Beuth Verlag, Berlin.
- [D4] DIN EN 1504-2:2004. Produkte und Systeme für den Schutz und die Instandsetzung von Betontragwerken - Definitionen, Anforderungen, Qualitätsüberwachung und Beurteilung der Konformität - Teil 2: Oberflächenschutzsysteme für Beton; Deutsche Fassung EN 1504-2:2004. Beuth Verlag, Berlin.
- [D5] DIN EN 196-1:2016. Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-1:2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [D6] DIN EN 197-1:2011. Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011. Beuth Verlag, Berlin.
- [D7] DIN EN 480-13:2015. Zusatzmittel für Beton, Mörtel und Einpressmörtel - Prüfverfahren - Teil 13: Referenz-Baumörtel für die Prüfung von Zusatzmitteln für Mauerwerksmörtel; Deutsche Fassung EN 480-13:2015. Beuth Verlag, Berlin.
- [D8] DIN EN 771-1. Festlegungen für Mauersteine - Teil 1: Mauerziegel; Deutsche Fassung EN 771-1:2011+A1:2015. Beuth Verlag, Berlin.
- [D9] DIN EN 1936:2007. Prüfverfahren für Naturstein - Bestimmung der Reindichte, der Rohdichte, der offenen Porosität und der Gesamtporosität; Deutsche Fassung EN 1936:2006. Beuth Verlag, Berlin.

- [D10] DIN EN 13139:2002. Gesteinskörnungen für Mörtel; Deutsche Fassung EN 13139:2002. Beuth Verlag, Berlin.
- [D11] DIN EN 15801:2010. Erhaltung des kulturellen Erbes - Prüfverfahren - Bestimmung der Wasserabsorption durch Kapillarität; Deutsche Fassung EN 15801:2009. Beuth Verlag, Berlin.
- [D12] DIN EN 15803:2010. Erhaltung des kulturellen Erbes - Prüfverfahren - Bestimmung des Wasserdampfleitkoeffizienten ( $\delta_p$ ); Deutsche Fassung EN 15803:2009. Beuth Verlag, Berlin.
- [D13] DIN EN 16581:2015. Erhaltung des kulturellen Erbes - Oberflächenschutz für poröse anorganische Materialien - Laborprüfverfahren für die Ermittlung der Wirksamkeit von wasserabweisenden Produkten; Deutsche Fassung EN 16581:2014. Beuth Verlag, Berlin.
- [D14] DIN EN ISO 4618:2015. Beschichtungsstoffe –Begriffe (ISO 4618:2014); Dreisprachige Fassung EN ISO 4618:2014. Beuth Verlag, Berlin.
- [D15] DIN EN ISO 10456:2010. Baustoffe und Bauprodukte - Wärme- und feuchtetechnische Eigenschaften - Tabellierte Bemessungswerte und Verfahren zur Bestimmung der wärmeschutztechnischen Nenn- und Bemessungswerte (ISO 10456:2007 + Cor. 1:2009); Deutsche Fassung EN ISO 10456:2007 + AC:2009. Beuth Verlag, Berlin.
- [D16] DIN EN ISO 12572:2017. Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit - Verfahren mit einem Prüfgefäß (ISO 12572:2016); Deutsche Fassung EN ISO 12572:2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [D17] DIN EN ISO 15148:2018. Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten - Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten bei teilweisem Eintauchen (ISO 15148:2002 + Amd 1:2016); Deutsche Fassung EN ISO 15148:2002 + A1:2016. Beuth Verlag, Berlin.
- [D18] DIN EN ISO 16000-5:2007. Innenraumluftverunreinigungen - Teil 5: Probenahmestrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC) (ISO 16000-5:2007); Deutsche Fassung. Beuth Verlag, Berlin.

- [D19] EN ISO 16000-5:2007/DIN EN ISO 19403-1:2020. Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen (ISO 19403-1:2017); Deutsche Fassung EN ISO 19403-1:2020. Beuth Verlag, Berlin.
- [D20] DIN EN ISO 19403-2:2020. Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels (ISO 19403-2:2017); Deutsche Fassung EN ISO 19403-2:2020. Beuth Verlag, Berlin.
- [D21] DIN ISO 9277. Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren (ISO 9277:2010). Beuth Verlag, Berlin
- [D22] DIN ISO 15901-1:2019. Bewertung der Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption – Teil 1: Quecksilberporosimetrie (ISO 15901-1:2016). Beuth Verlag, Berlin.
- [D23] ISO 15901-2:2022. Porengrößenverteilung und Porosität von Feststoffen mittels Quecksilberporosimetrie und Gasadsorption - Teil 2: Analyse von Nanoporen mittels Gasadsorption. Beuth Verlag, Berlin.

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wassertransport in einem idealisierten Saugprofil für einen hydrophobierten Beton nach Gerdes [65] .....	6
Abbildung 2: Entwickeltes Testverfahren für die systematische Untersuchung der Wassertransportmechanismen in hydrophobierten mineralischen Baustoffen....	9
Abbildung 3: Porenarten in Baustoffen. 1 offene durchgehende Pore, 2 Sackpore, 3 geschlossene Pore, 4 Flaschenhalspore .....	13
Abbildung 4: Bildliche Darstellung der Kennwerte Tortuosität (links) und Konstriktivität (rechts) nach eichling [147].....	14
Abbildung 5: Porenklassifikation nach IUPAC [175], Setzer [173] und Mindess <i>et al.</i> [128].....	16
Abbildung 6: Volumenanteile im Zementstein in Abhängigkeit vom w/z-Wert [192] .....	17
Abbildung 7: Schematische Übersicht der Feuchtetransportphänomene in porösen mineralischen Baustoffen (modifiziert durch Krus [105] nach Kießl [100]) .....	21
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Sorptionsstadien und der dabei auftretenden Transporteffekte bei ansteigendem Wassergehalt in porösen Baustoffen nach Rose [154][155].....	22
Abbildung 9: In einer Zylinderkapillare bei Kapillaraszension am konkav ausgebildeten Meniskus einer Flüssigkeit wirkende Druckkomponenten .....	27
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Hydrophobierungsmaßnahme. Applikation des Hydrophobierungsmittels auf die Baustoffoberfläche (links). Reaktiver Transport des Hydrophobierungsmittels in den Poren (Mitte). Hydrophobe Auskleidung der Porenwände durch Polymer (rechts).....	32
Abbildung 11: Am Dreiphasenpunkt wirksame Kräfte ( $\sigma_s$ freie Oberflächenenergie Feststoff; $\sigma_l$ Oberflächenspannung Flüssigkeit; $\sigma_{sl}$ Grenzflächenenergie fest/flüssig) an einem auf einer Feststoffoberfläche befindlichen Flüssigkeitstropfens unter Darstellung des Kontaktwinkels $\theta$ nach DIN EN ISO 19403-1:2020 [D1].....	32
Abbildung 12: In einer Zylinderkapillare bei Kapillardepression am konvex ausgebildeten Meniskus einer Flüssigkeit wirkende Druckkomponenten .....	34

Abbildung 13: Strukturformeln von 1) Silan, und 2) Alkyltrialkoxysilan.....35

Abbildung 14: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit kurz-kettigen siliziumorganischen Verbindungen nach Oehmichen [135]; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliciumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreinnenfläche wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma$ ); die Silanole können sich zu (laminaren) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreinnenflächen; die Moleküle sind in einem dünnen Film fest auf der Oberfläche gebunden. ....38

Abbildung 15: Modell zur Hydrophobierung von zementgebundenen Werkstoffen mit lang-kettigen siliziumorganischen Verbindungen nach Oehmichen [135]; Schematische Darstellung der chemischen Reaktionen in einer Kapillarpore; links: Applizierung der siliciumorganischen Verbindung und Transport in die Pore hinein; durch die Hydrolyse bildet sich Silanol und Ethanol, die in die Wasserschicht auf der Poreinnenfläche hinein wandern und dort die Grenzflächenspannung verringern ( $\sigma^* < \sigma^{**} < \sigma$ ); ); die Silanole können sich zu (konvexen) Mizellen zusammenlagern; rechts: Polysiloxanfilm auf den Poreinnenflächen; die Moleküle sind in einem dicken Film fest auf der Oberfläche gebunden. ....38

Abbildung 16: Qualitative Auswertung der Ausprägung eines Wassertropfens auf Bruchfläche der Prüfkörper zur Tauchzeitenermittlung der Prüfkörper in dem Hydrophobierungsmittel. Penetration des Wassertropfens der Bruchkante eines Mörtelprüfkörpers nach 10 min Tauchzeit (links). Ausbildung eines stehenden Wassertropfens auf Bruchkante eines Mörtelprüfkörpers nach 80 min Tauchzeit (rechts).....44

Abbildung 17: Materialfeuchten in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt im kapillaren Saugversuch für Mörtel getaucht in unterschiedliche Lösungsmittel 47

Abbildung 18: Materialfeuchten in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt im kapillaren Saugversuch für Ziegel getaucht in unterschiedliche Lösungsmittel 48

Abbildung 19: Imprägnieren der Prüfkörper mit Hydrophobierungsmittel. Links: Prüfkörper im Becherglas mit Zahnscheiben als Unterlage. Mitte: gestapelte

Prüfkörper mit Zahnscheiben als Zwischenlage. Rechts: gestapelte Prüfkörper mit Hydrophobierungsmittel .....	50
Abbildung 20: Kontaktwinkelmessgerät OCA25 der Firma dataphysics mit automatischer Dosiereinheit, in x,y,z-Richtung bewegbarer Proben Tisch und Hochleistungskamera mit 6,5-fach Zoomobjektiv. Schematische Darstellung (links) und Foto des Messgeräts (rechts). <a href="https://www.dataphysics-instruments.com/de/produkte/oca/">https://www.dataphysics-instruments.com/de/produkte/oca/</a> .....	53
Abbildung 21: Schematische Darstellung Prüfkörperaufbau (links). Füllung der Bohrlöcher eines Prüfkörpers aus Mörtel mit leitfähigem und darüber befindlichem, isolierendem Klebstoff; vertikaler Sägeschnitt (rechts). .....	61
Abbildung 22: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme von Mörtel und Ziegel im Realversuch .....	63
Abbildung 23: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte von Mörtel und Ziegel im Realversuch .....	65
Abbildung 24: Schnitt durch FCC-Gitter entlang Parallelotop ergibt maximale Porenfläche $A_p$ einer Tetraederpore .....	75
Abbildung 25: Hydrophobierte Glasoberfläche nach Mundry [133] .....	78
Abbildung 26: Kontaktwinkel der hydrophobierten Glasoberflächen in Abhängigkeit von der Tauchzeit in der Hydrophobierung .....	80
Abbildung 27: Kontaktwinkel (Angabe von arithmetischem Mittel und Standardabweichung) der vorbehandelten Glasoberflächen mit und ohne Hydrophobierung in Abhängigkeit von der Messzeit .....	81
Abbildung 28: Kontaktwinkel (Angabe von arithmetischem Mittel und Standardabweichung) in Abhängigkeit von der Messzeit der Glasoberflächen hydrophobiert in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten .....	83
Abbildung 29: Applikation des Polyurethanharzes zur Verklebung des Glaszylinders mit dem Edelmetallgewebe auf den gelochten Messdosendeckel (links). Prüfkörper aus ungefülltem Glaszylinder, verklebtem Edelmetallnetz und ausgehärtetem Polyurethanharz (rechts) .....	86
Abbildung 30: Schematische Darstellung und Foto (rechts) des Prüfkörperaufbaus für den Modellversuch Glaskugelschüttungen .....	87

Abbildung 31: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der kapillaren Wasseraufnahme der Glaskugelschüttungen im Modellversuch.....	90
Abbildung 32: Skizze (links) und Foto (rechts) des Versuchsaufbaus zur Bestimmung der Wasserdampfdiffusionsstromdichte der Glaskugelschüttungen im Modellversuch .....	92
Abbildung 33: Arithmetische Mittel und Standardabweichung des relativen Hydrolyserückstands als Maß für den Wirkstoffgehalt von Polyisobutylsiloxan ermittelt durch Totalhydrolyse für unterschiedliche Wirkstoffgehalte von Isobutyltrialkoxysilan .....	94
Abbildung 34: Gemessene Kontaktwinkel und Tropfenausprägung auf der Oberfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Mörtelprüfkörper.....	96
Abbildung 35: Gemessene Kontaktwinkel und Tropfenausprägung auf der Oberfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Ziegelprüfkörper.....	96
Abbildung 36: Arithmetische Mittel der Kontaktwinkel über einen Zeitraum von 180 s für Mörtel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte unter Angabe der des hydrophilen und hydrophoben Bereichs.....	98
Abbildung 37: Arithmetische Mittel der Kontaktwinkel über einen Zeitraum von 180 s für Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte unter Angabe der des hydrophilen und hydrophoben Bereichs.....	98
Abbildung 38: Zusammenhang zwischen eingangs eingestelltem Wirkstoffgehalt des Isobutyltriethoxysilans sowie des relativen Hydrolyserückstandes des Polyisobutylsiloxans mit den gemessenen Kontaktwinkeln auf der Prüfkörperoberfläche von Mörtel und Ziegel .....	100
Abbildung 39: FT-IR-Spektrum von unbehandeltem und hydrophobiertem Ziegel (Wirkstoffgehalt von 100 M.-%).....	101
Abbildung 40: FT-IR-Spektrum von unbehandeltem und hydrophobiertem Mörtel (Wirkstoffgehalt 100 M.-%).....	101
Abbildung 41: Thermogramm für unbehandelten Mörtel unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten	

thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve) .....	102
Abbildung 42: Thermogramm für Mörtel hydrophobiert mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve) .....	102
Abbildung 43: Thermogramm für unbehandelten Ziegel unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve) .....	103
Abbildung 44: Thermogramm für Mörtel hydrophobiert mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% unter Angabe der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve), der differenzierten thermogravimetrischen Kurve (DTG-Kurve) sowie der dynamischen differenzkalorimetrischen Kurve (DSC-Kurve) .....	103
Abbildung 45: Kumulatives und relatives Porenvolumen für unbehandelten und hydrophobierten Mörtel .....	105
Abbildung 46: Kumulatives und relatives Porenvolumen für unbehandelten und hydrophobierten Ziegel .....	106
Abbildung 47: Wasserdampfsorptionsisotherme der unbehandelten und hydrophobierten Mörtel und Ziegel .....	107
Abbildung 48: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Mörtel nach Vakuum-Druck-Tränkung.....	108
Abbildung 49: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Ziegel nach Vakuum-Druck-Tränkung.....	109
Abbildung 50: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Mörtel nach Lagerung für 24 h unter atmosphärischem Druck .....	110
Abbildung 51: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Ziegel nach Lagerung für 24 h unter atmosphärischem Druck .....	110

Abbildung 52: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf den Sättigungsgrad von Mörtel; berechnet aus dem Verhältnis der jeweiligen Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Baustoffe und der zugehörigen Wassersättigung nach Vakuum-Druck-Tränkung des unbehandelten Mörtels .....	112
Abbildung 53: Einfluss der Hydrophobierung mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf den Sättigungsgrad von Ziegel; berechnet aus dem Verhältnis der jeweiligen Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Baustoffe und der zugehörigen Wassersättigung nach Vakuum-Druck-Tränkung des unbehandelten Ziegels.....	112
Abbildung 54: Widerstandskennlinien für 20 °C der unbehandelten sowie in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Mörtel unter Angabe der Messpaare aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Materialfeuchte und des elektrischen Widerstandes .....	116
Abbildung 55: Widerstandskennlinien für 20 °C der unbehandelten sowie in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Ziegel unter Angabe der Messpaare aus den Mittelwerten der gravimetrisch bestimmten Materialfeuchte und des elektrischen Widerstandes .....	117
Abbildung 56: Korrelation des Wirkstoffgehaltes mit der Summe der Parameter b und d der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 30 zur Quantifizierung der Stauchung der Sigmoide der Widerstandskennlinien.....	118
Abbildung 57: Schematische Darstellung der Porenfüllgrade bei gleichem Wassersättigungsgrad von unbehandeltem Mörtel (links) und hydrophobiertem Mörtel (rechts), bei welchem die kleinen Poren durch die Hydrophobierung verschlossen bzw. nicht mehr zugänglich sind .....	119
Abbildung 58: Flächenbezogene Massenzunahme in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für Mörtel unter Angabe der Ausgleichsgeraden ermittelt durch lineare Regression für die anfänglichen Messwerte.....	122
Abbildung 59: Flächenbezogene Massenzunahme in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für Ziegel unter Angabe der Ausgleichsgeraden ermittelt durch lineare Regression für die anfänglichen Messwerte.....	123

Abbildung 60: Vergleich Ausgleichsgerade aus kapillarem Saugversuch und modellierter Ausgleichsgerade durch lineare Regression des Scharparameter $r$ des Geradenbüschels für Mörtel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte .....	125
Abbildung 61: Vergleich Ausgleichsgerade aus kapillarem Saugversuch und modellierter Ausgleichsgerade durch lineare Regression des Scharparameter $r$ des Geradenbüschels für Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte.....	126
Abbildung 62: Korrelation zwischen Scharparameter $r$ und dem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung für Mörtel .....	127
Abbildung 63: Korrelation zwischen Scharparameter $r$ und dem Wirkstoffgehalt der Hydrophobierung für Ziegel .....	127
Abbildung 64: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten sowie mit Butanon (B) getränktem Mörtel, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden .....	128
Abbildung 65: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobiertem sowie mit Butanon (B) getränktem Ziegel, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden .....	130
Abbildung 66: Arithmetische Mittel und Standardabweichung des relativen Hydrolyserückstands als Maß für den Wirkstoffgehalt von Polyisobutylsiloxan (I), Polyoctylsiloxan (II), Polytrimethylpentylsiloxan (III) und Polymethylsiloxan ermittelt durch Totalhydrolyse für unterschiedliche Wirkstoffgehalte von Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV.....	133
Abbildung 67: Gemessene Kontaktwinkel auf der Oberfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten der Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV behandelten Mörtelprüfkörper.....	134
Abbildung 68: Gemessene Kontaktwinkel auf der Oberfläche zum Zeitpunkt $t = 0$ s der mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten der Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV behandelten Ziegelprüfkörper.....	135
Abbildung 69: Wasseraufnahmekoeffizienten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Mörtel, welche in kapillaren Saugversuchen ermittelt wurden.....	138

Abbildung 70: Wasseraufnahmekoeffizienten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Ziegel, welche in kapillaren Saugversuchen ermittelt wurden. .... 138

Abbildung 71: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Mörtel, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden. .... 139

Abbildung 72: Wasserdampfdiffusionsstromdichten von unbehandeltem und in verschiedenen Wirkstoffgehalten mit Hydrophobierungsmittel I, II, III und IV getränktem Ziegel, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 rel. LF ermittelt wurden. .... 140

Abbildung 73: Bereiche des theoretischen Porendurchmessers im FCC-Gitter sowie des hydraulischen Durchmessers für die vier verwendeten Kugelschüttungsfraktionen..... 143

Abbildung 74: Effekt der Umhüllung der Wassertropfen mit Glaskugeln bei dessen Aufsetzung auf die Glaskugelschüttung. Fotoaufnahme eines umhüllten Tropfens auf Rückstellprobe der unbehandelten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50 µm (links). Bildaufnahme während der Kontaktwinkelmessung eines umhüllten Wassertropfens, welcher auf der unbehandelten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50 µm gesetzt wurde (rechts). .... 144

Abbildung 75: Schematische Darstellung der zeitabhängigen Verringerung des Tropfenvolumens infolge der Penetration des Wassertropfens in die Glaskugelschüttung und dem damit korrespondierenden Sprung des Dreiphasenpunktes. .... 145

Abbildung 76: Gemessene Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Zeit der unbehandelten und mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% hydrophobierten Glaskugelfraktion 0-50 µm. .... 146

Abbildung 77: Bildaufnahme während der Kontaktwinkelmessung zum Zeitpunkt  $t = 120$  s eines asymmetrischen Tropfens, welcher auf der unbehandelten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50 µm gesetzt wurde (links). Bildaufnahme während der Kontaktwinkelmessung zum Zeitpunkt  $t = 0$  eines nicht umhüllten Tropfens, welcher auf eine mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-%

hydrophobierten Glaskugelschüttung der Fraktion 0-50 µm gesetzt wurde (rechts).....	146
Abbildung 78: Kapillare Saughöhen der Wasserfront für die unbehandelten Glaskugelschüttungen aller Fraktionen.....	148
Abbildung 79: Gemessene kapillare Saughöhen nach einer Tränkdauer von 1 min in Glaskugelschüttungen unterschiedlicher Fraktionen in Abhängigkeit vom hydraulischen Porendurchmesser sowie vom Porendurchmesser im FCC-Gitter. Angabe des unteren sowie des oberen Grenzwerts der Durchmesser auf Basis der unteren und oberen Kugeldurchmesser der einzelnen Fraktionen und der theoretischen Steighöhe in einer Glaskapillare.....	151
Abbildung 80: Kapillarkräfte an einer einzelnen Glaskugel für Kontaktwinkel $\theta < \pi/2$ nach Lu <i>et al.</i> [117].....	153
Abbildung 81: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 0-50 µm unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot).....	154
Abbildung 82: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 40-70 µm unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot).....	155
Abbildung 83: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 50-105 µm unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot).....	155
Abbildung 84: Flächenbezogene Massenzunahme (MW und SD) in Abhängigkeit von der Wurzel der Zeit für die hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 90-150 µm unter Angabe der rechnerisch ermittelten Saugkurve der unbehandelten Glaskugelfraktion (rot).....	156
Abbildung 85: Kapillarkräfte an einer einzelnen Glaskugel für Kontaktwinkel $\theta = \pi/2$ .....	158
Abbildung 86: Porenfüllgrade der vier Glaskugelschüttungsfraktionen in Abhängigkeit vom Wirkstoffgehalt, errechnet aus dem Volumen des aufgenommenen Wassers je Wirkstoffgehalt und Fraktion nach 24 h im	

Verhältnis zum Volumen des aufgenommenen Wassers der entsprechenden unbehandelten Glaskugelschüttungsfraktion ..... 159

Abbildung 87: Fotoaufnahme der verklebten Glaskugelschüttungen infolge der Hydrophobierung des Wirkstoffgehaltes 100 % nach den Wasserransportversuchen ..... 160

Abbildung 88: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 0-50 µm, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden. .... 161

Abbildung 89: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 40-70 µm, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden. .... 162

Abbildung 90: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 50-105 µm, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden. .... 162

Abbildung 91: Wasserdampfdiffusionsstromdichten der unbehandelten und in verschiedenen Wirkstoffgehalten hydrophobierten Glaskugelschüttungen der Fraktion 90-150 µm, welche in einem Cup-Versuch bei 23°C und 50/93 % rel. LF ermittelt wurden. .... 163

Abbildung 92: Porenquerschnittsverringering infolge der Agglomeration des Polysiloxans in den Zwickeln einer Tetraederpore ..... 165

Abbildung 93: Wassertransport in einer großen Pore (oben) und einer kleinen Pore (unten) eines hydrophobierten Baustoffes bei einseitiger Wasserbeaufschlagung. Der Wirkstoffgehalt der silanbasierten Hydrophobierung verringert sich von links nach rechts. .... 173

Abbildung 94: Wassertransport in einer großen Pore (oben) und einer kleinen Pore (unten) eines zementgebundenen Baustoffes im Trocknungsvorgang, bei welchem eine silanbasierte Imprägnierung in relativ jungem Alter aufgetragen wurde. Der Wirkstoffgehalt der silanbasierten Hydrophobierung verringert sich von links nach rechts. .... 174

## 11 Tabellenverzeichnis

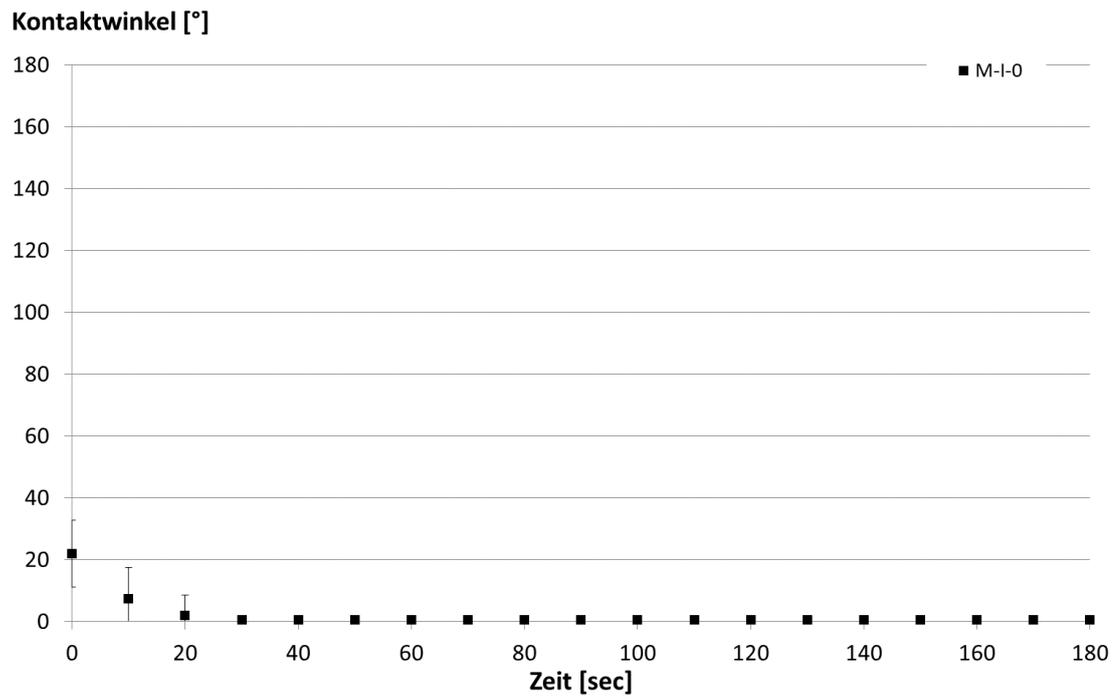
Tabelle 1: Relative Wasseraufnahme von hydrophobierten Baustoffen im Vergleich zu unbehandelten Baustoffen, ermittelt in kapillaren Saugversuchen .4	
Tabelle 2: Exemplarische Auswahl von Porenmodellen (modifizierte und erweiterte Darstellung in Anlehnung an Keil [97]) .....	19
Tabelle 3: In der Literatur angegebene Kontaktwinkel ausgewählter hydrophobierter Baustoffe.....	33
Tabelle 4: Sieblinie der Gesteinskörnung .....	40
Tabelle 5: Zusammensetzung Zementmörtel.....	40
Tabelle 6: Charakteristika und Eigenschaften des verwendeten Hydrophobierungsmittel Isobutyltriethoxysilan .....	42
Tabelle 7: Tropfenform und Penetration eines Wassertropfens nach 1 Minute und 30 Minuten in Abhängigkeit der Tauchzeit des Mörtels in der Hydrophobierung .....	44
Tabelle 8: Tropfenform und Penetration eines Wassertropfens nach 1 Minute und 30 Minuten in Abhängigkeit der Tauchzeit des Ziegels in der Hydrophobierung .....	45
Tabelle 9: Ausgewählte Lösungsmittel unter Angabe deren Stoffgruppe, dem Lösungsvermögen und der Siedetemperatur .....	46
Tabelle 10: Faktorplan der Prüfkörper für die Wassertransportversuche an Mörtel und Ziegel .....	49
Tabelle 11: Einzustellende Soll-Materialfeuchten der Mörtel und Ziegelprüfkörper für die Messung der elektrischen Widerstände .....	62
Tabelle 12: Faktorplan der Prüfkörper der Ergänzungsversuche für die Wassertransportversuche an Mörtel und Ziegel.....	67
Tabelle 13: Charakteristika und Eigenschaften der drei zusätzlich untersuchten Hydrophobierungsmittel Triethoxyoctylsilan (Funcosil Silaan RTD, Remmers; Wirkstoffgehalt von 99 M.-%), Triethoxy-2,2,4-trimethylpentylsilan (Silan-100, Keim; Wirkstoffgehalt 100 M.-%) und Methyltrimethoxysilan (Methyl TM-100, DO Additives .....	68
Tabelle 14: Packungsdichten und Koordinationszahlen ausgewählter Typen von Kugeligitter-packungen nach Zeiser [211] modifiziert .....	72

Tabelle 15: Packungsdichten verschiedener Packungsarten für lose und ungeordnete Kugelpackungen nach Haughey und Beveridge [78] .....	73
Tabelle 16: Fraktionsgrößen (Durchmesser) und Spezifikation laut Herstellerangaben (Schicker Mineral GmbH & Co. KG) der Glaskugelschüttungen .....	84
Tabelle 17: Faktorplan der Prüfkörper für die Wassertransportversuche der Modellsubstrate Glaskugelschüttungen .....	85
Tabelle 18: Spezifische Oberfläche errechnet aus den Quecksilberporosimetriedaten für unbehandelten und hydrophobierten Mörtel und Ziegel .....	106
Tabelle 19: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Quecksilberintrusion ( $\Phi_{Hg}$ ), Vakuum-Druck-Trängung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Mörtel, hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten .....	113
Tabelle 20: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Quecksilberintrusion ( $\Phi_{Hg}$ ), Vakuum-Druck-Trängung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Ziegel, hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten .....	113
Tabelle 21: Parameterschätzung der Steigung $m$ und des Ordinatenabschnitts $b$ der linearen Regression sowie Bestimmtheitsmaß $R^2$ für die Ausgleichsgeraden der flächenbezogenen Massenzunahme in Abhängigkeit der Wurzel der Zeit für Mörtel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung .....	122
Tabelle 22: Parameterschätzung der Steigung $m$ und des Ordinatenabschnitts $b$ der linearen Regression sowie Bestimmtheitsmaß $R^2$ für die Ausgleichsgeraden der flächenbezogenen Massenzunahme in Abhängigkeit der Wurzel der Zeit für Ziegel unterschiedlicher Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung .....	123
Tabelle 23: Durch lineare Regression bestimmte Scharparameter $r$ des Geradenbüschels für unterschiedliche Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung von Mörtel unter Angabe des Bestimmtheitsmaßes .....	124
Tabelle 24: Durch lineare Regression bestimmte Scharparameter $r$ des Geradenbüschels für unterschiedliche Wirkstoffgehalte der Hydrophobierung von Ziegel unter Angabe des Bestimmtheitsmaßes .....	125

Tabelle 25: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen $\mu$ für Mörtel hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten unter Angabe von Vergleichswerten $\mu$ feucht von Mörtel (Zement und Sand) aus DIN EN ISO 10456:2010 [D15] ....	129
Tabelle 26: Wasserdampfdiffusionswiderstandszahlen $\mu$ für Mörtel hydrophobiert mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten unter Angabe von Vergleichswerten $\mu$ feucht von Vollziegel (Gebrannter Ton) aus DIN EN ISO 10456:2010 [D15] ..	130
Tabelle 27: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse im Hinblick auf den Einfluss der Hydrophobierung auf die Wasserdampftransportstromdichte mit Ergebnissen von Studien ausgewählter Autoren .....	132
Tabelle 28: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Vakuum-Druck-Tränkung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Mörtel, hydrophobiert mit den Hydrophobierungsmitteln I, II, III und IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten .....	136
Tabelle 29: Porositätswerte (arithmetisches Mittel und Standardabweichung in Klammern) ermittelt durch Vakuum-Druck-Tränkung ( $\Phi_{oP}$ ) und Lagerung unter Wasser bei atmosphärischem Druck ( $\Phi_{eff}$ ) für Ziegel, hydrophobiert mit den Hydrophobierungsmitteln I, II, III und IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten .....	136
Tabelle 30: Arithmetische Mittel der Schüttungsporosität sowie der Schüttdichte unter Angabe der Standardabweichung (in Klammern) der einzelnen Fraktionen .....	141
Tabelle 31: Ermittelte Höhen- und Durchmesserhältnisse und mittlere Porosität nach Jeschar [86] .....	142
Tabelle 32: Wasseraufnahmekoeffizienten der unbehandelten Glaskugelschüttungen aller Fraktionen .....	150
Tabelle 33: Phänomenologische Darstellung des Einflusses einer silanbasierten Hydrophobierung in unterschiedlichen Porengrößen auf die darin stattfindenden Wassertransportmechanismen .....	170

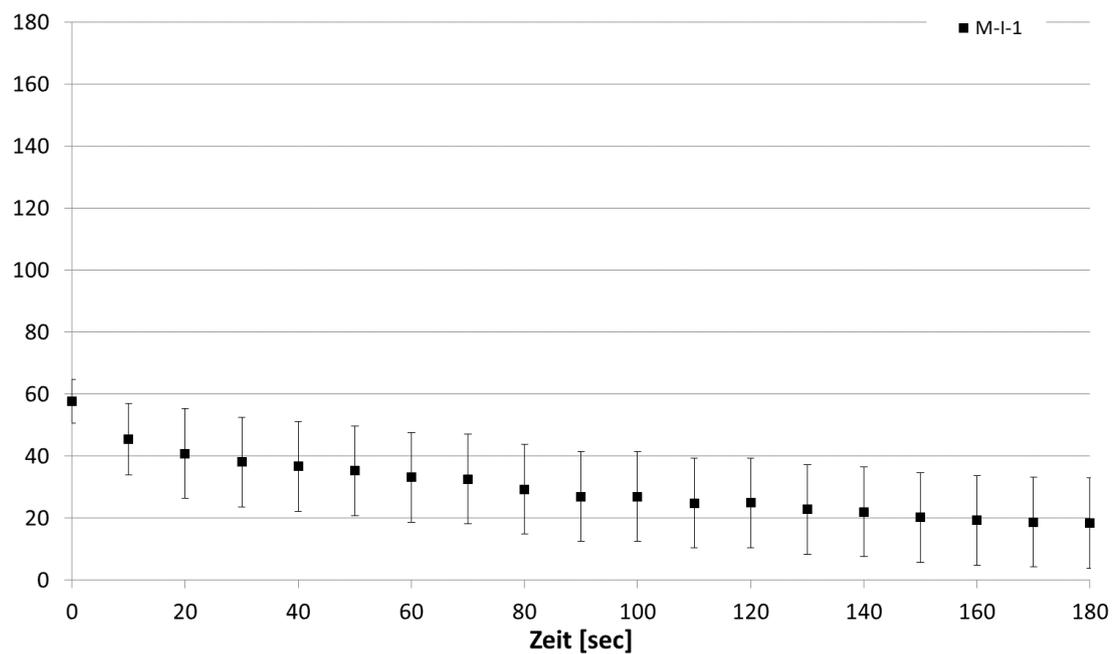
# Anhang

## A1 Zeitabhängige Kontaktwinkel aus dem Realversuch

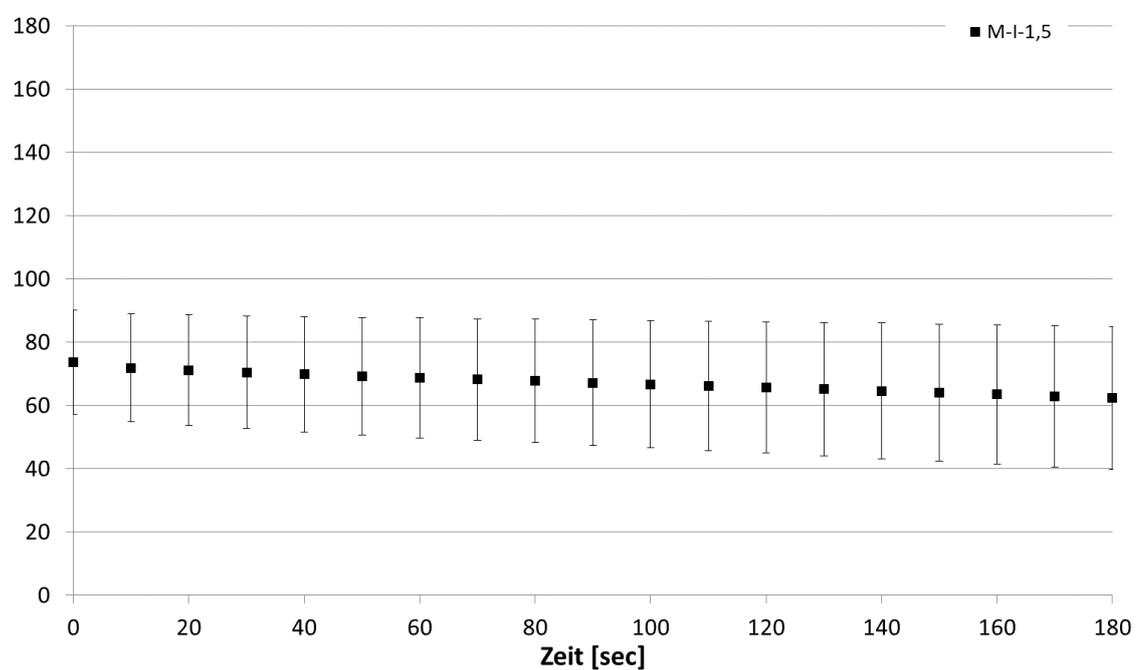


A1- 1: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von unbehandeltem Mörtel.

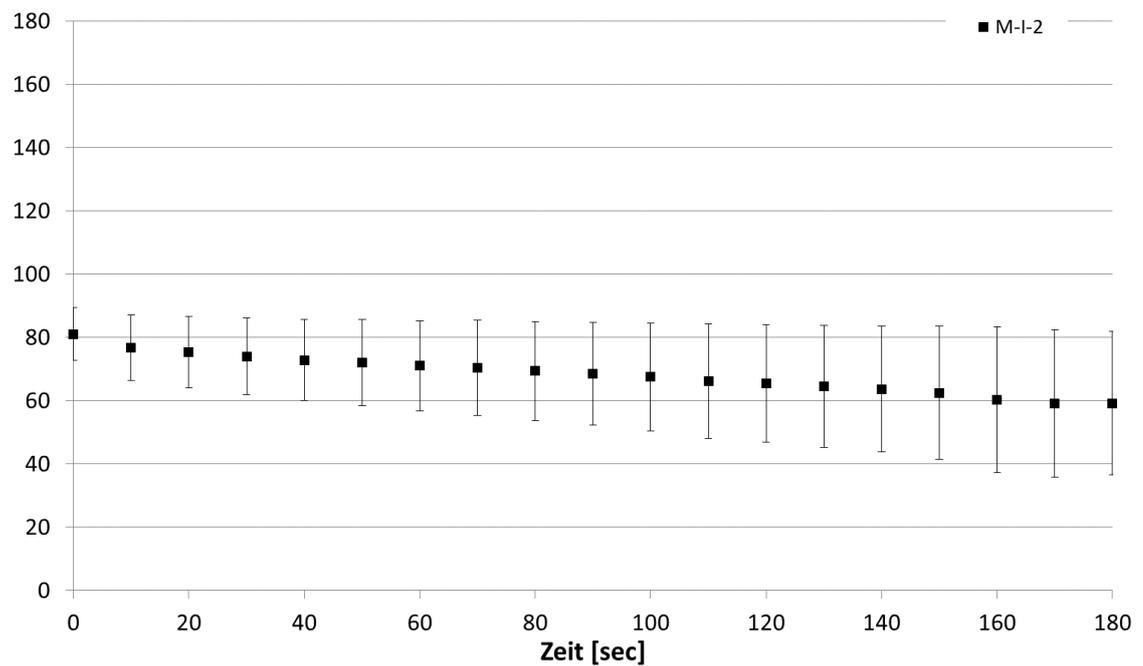
Kontaktwinkel [°]

**A1- 2: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 1 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.**

Kontaktwinkel [°]

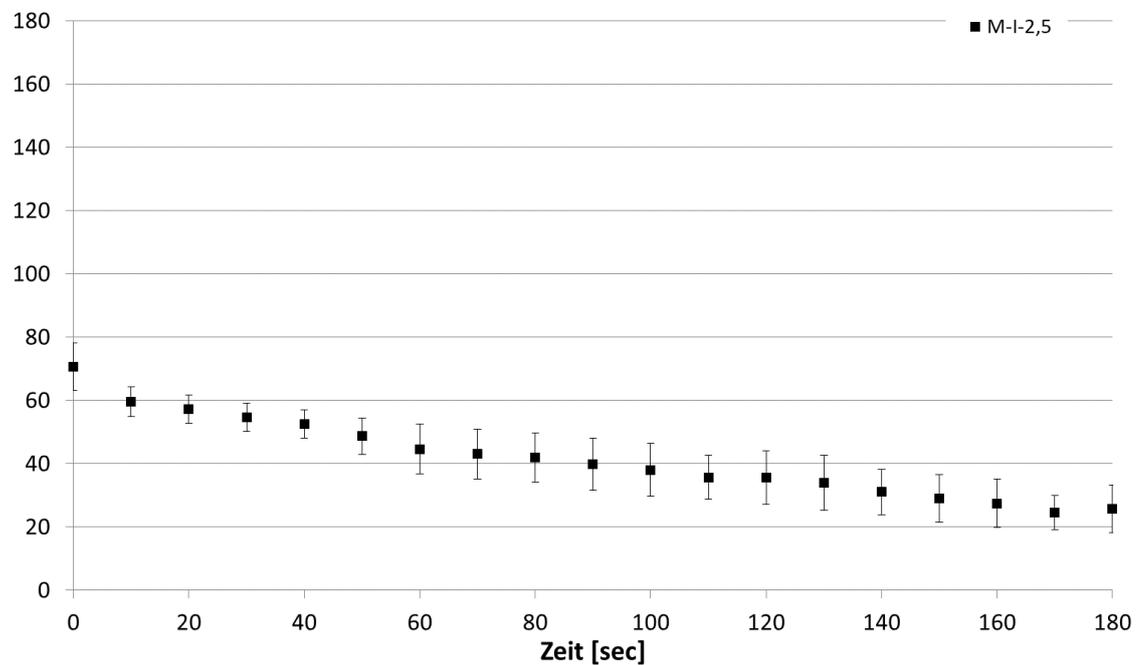
**A1- 3: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 1,5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.**

## Kontaktwinkel [°]



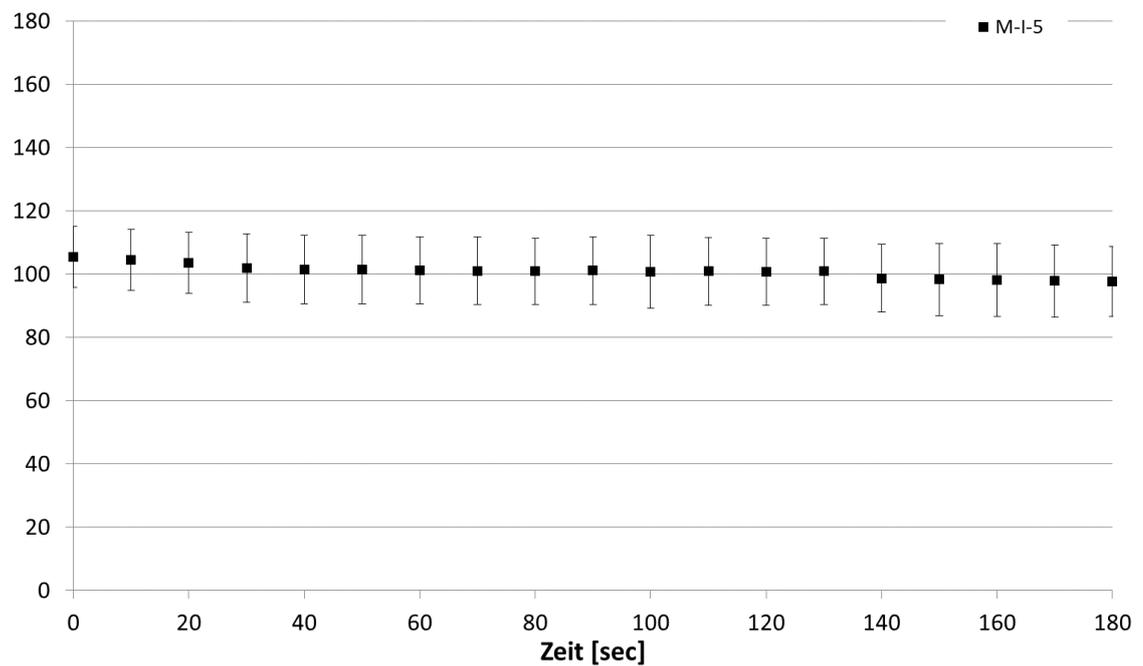
A1- 4: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 2 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]



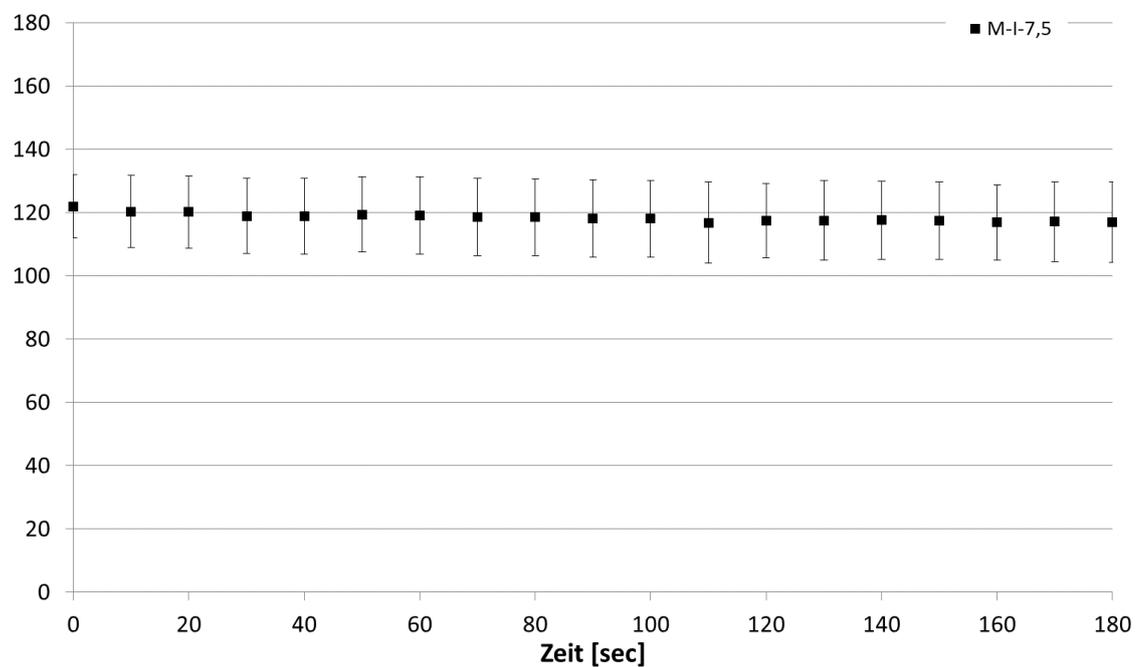
A1- 5: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 2,5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]

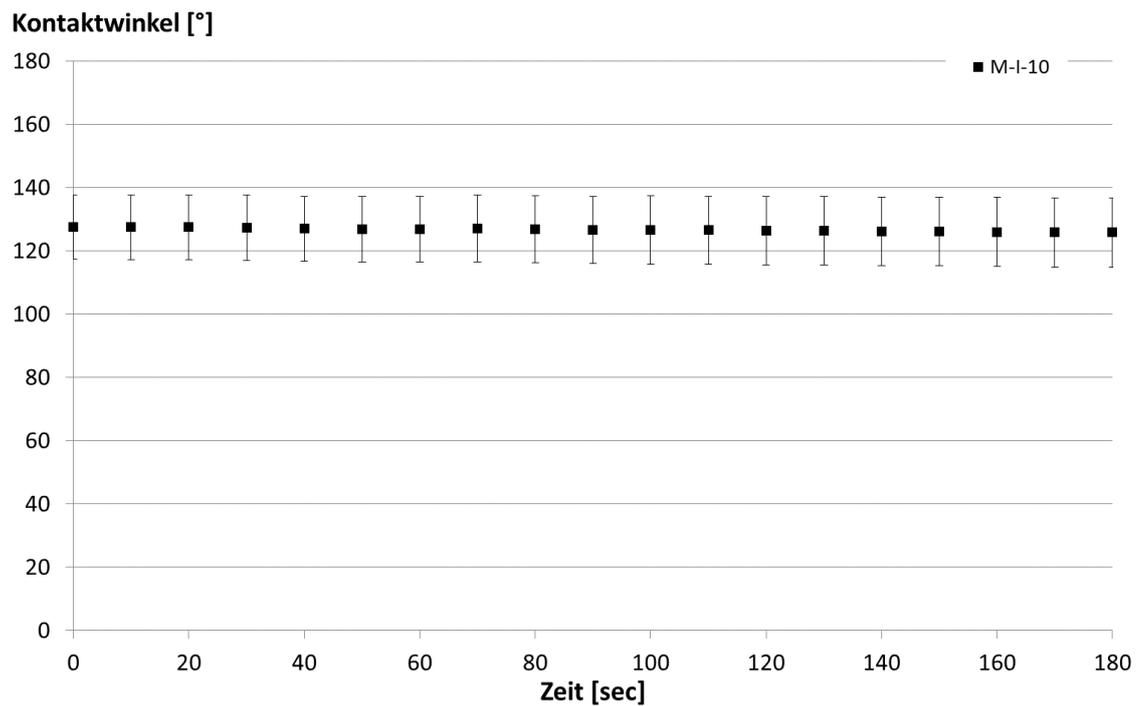


A1- 6: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

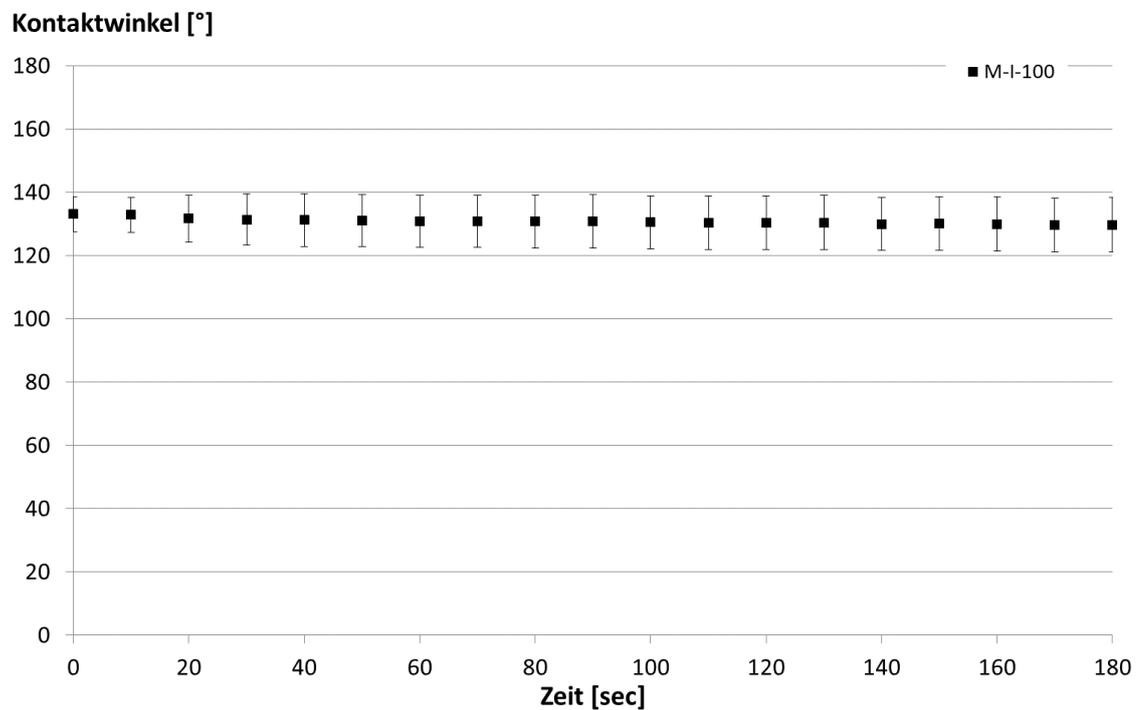
## Kontaktwinkel [°]



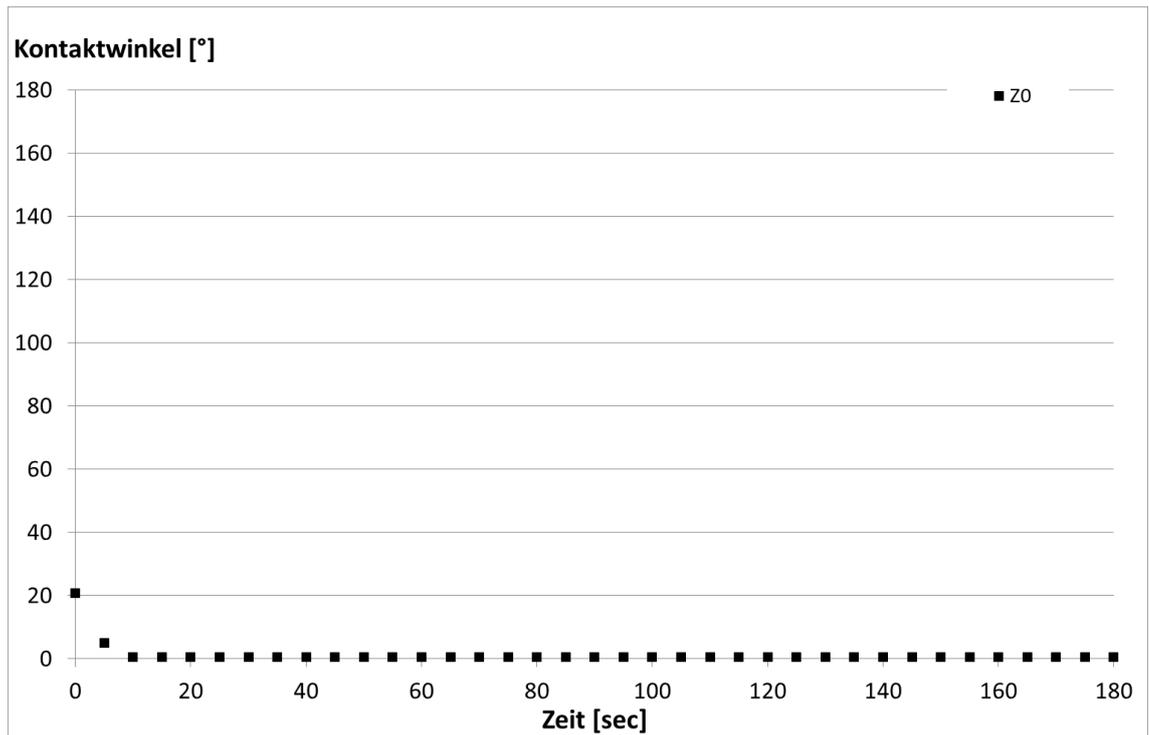
A1- 7: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I



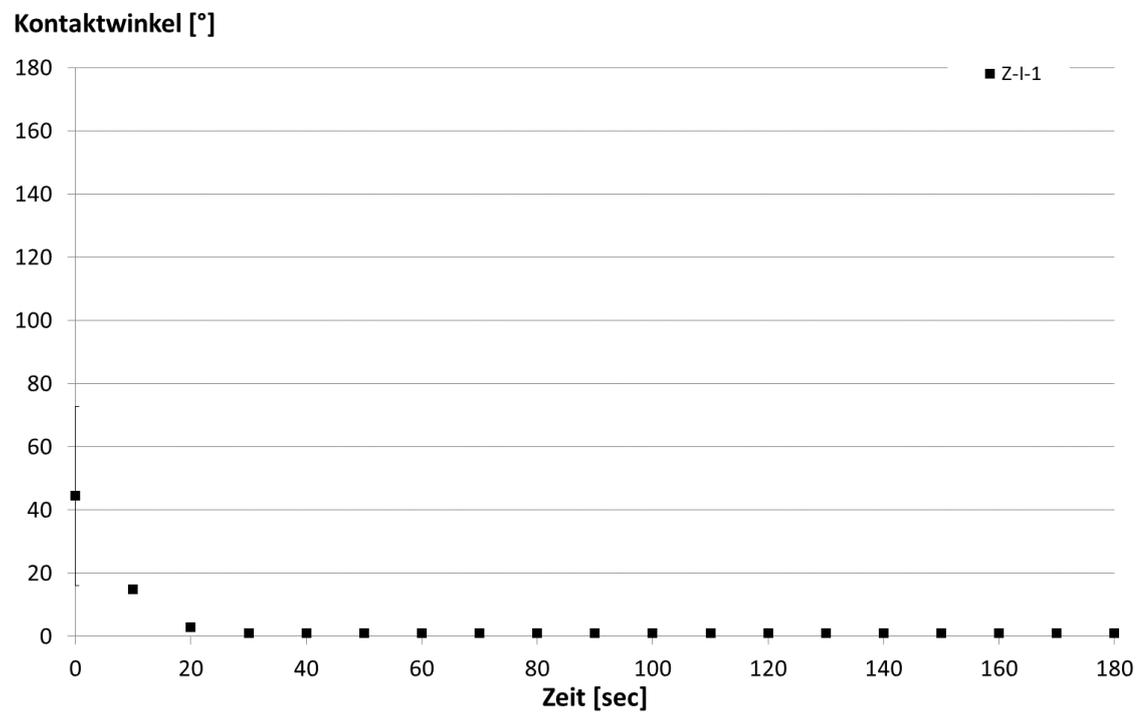
**A1- 8: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 10 M.-% des Hydrophobierungsmittels I**



**A1- 9: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Mörtel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% des Hydrophobierungsmittels I**

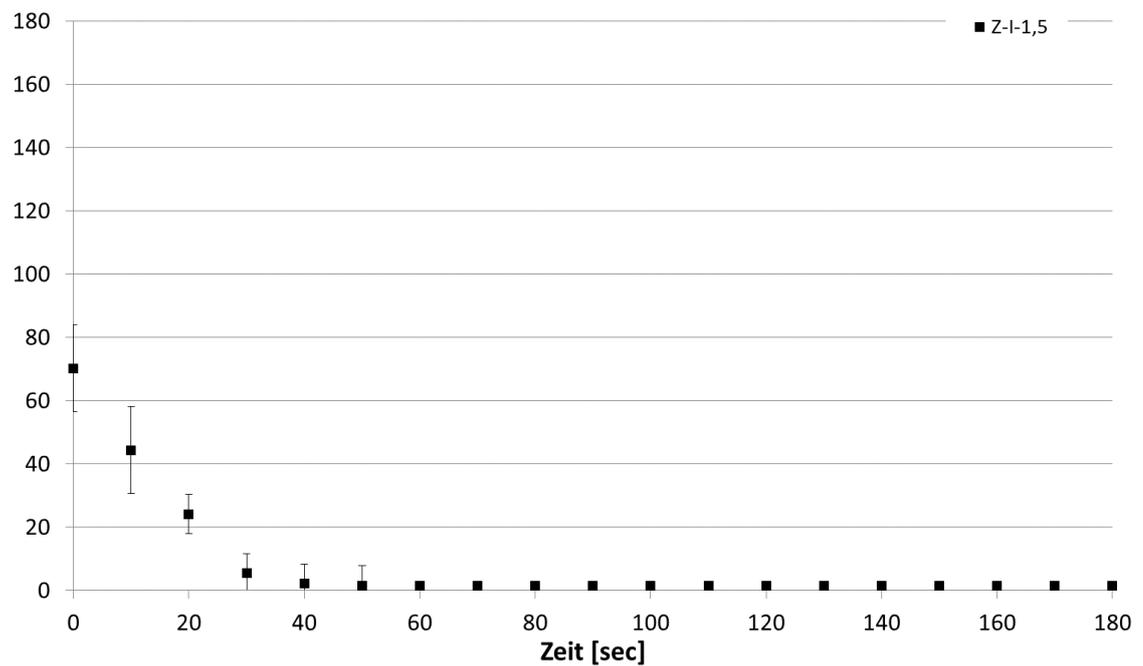


A1- 10: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von unbehandeltem Ziegel.



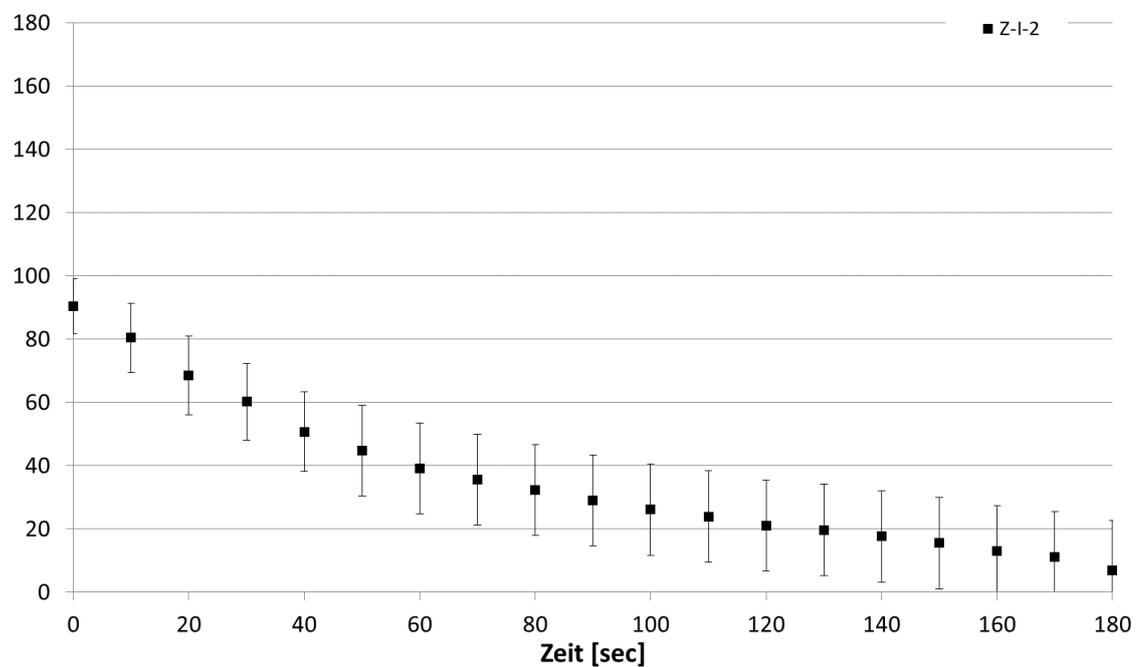
A1- 11: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 1 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]



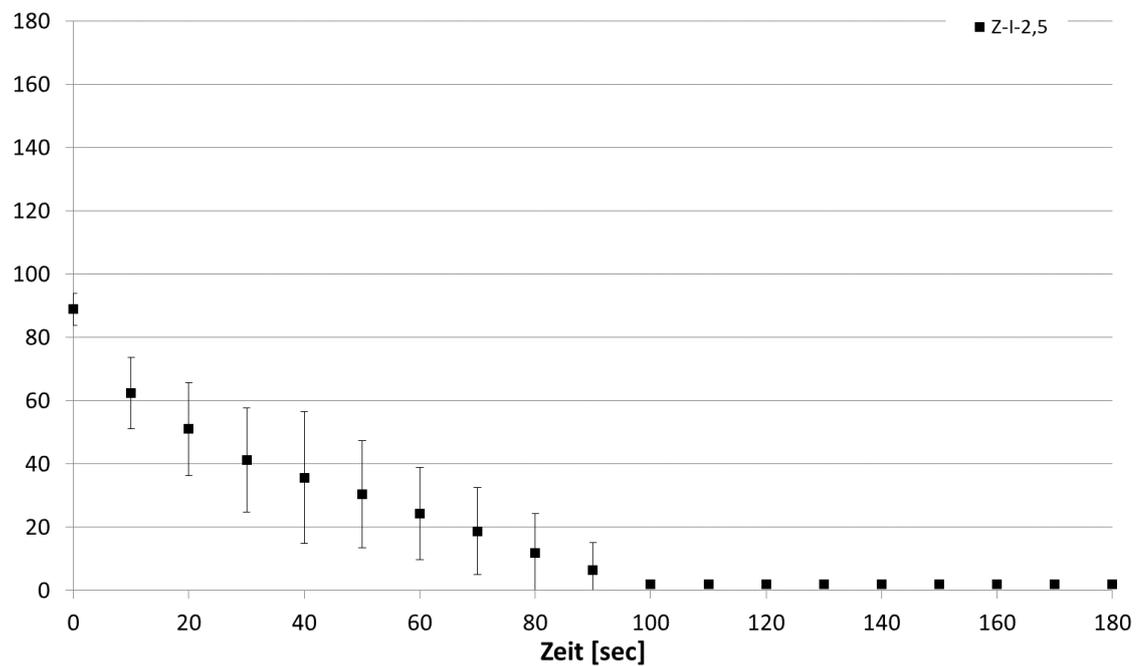
A1- 12: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 1,5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]



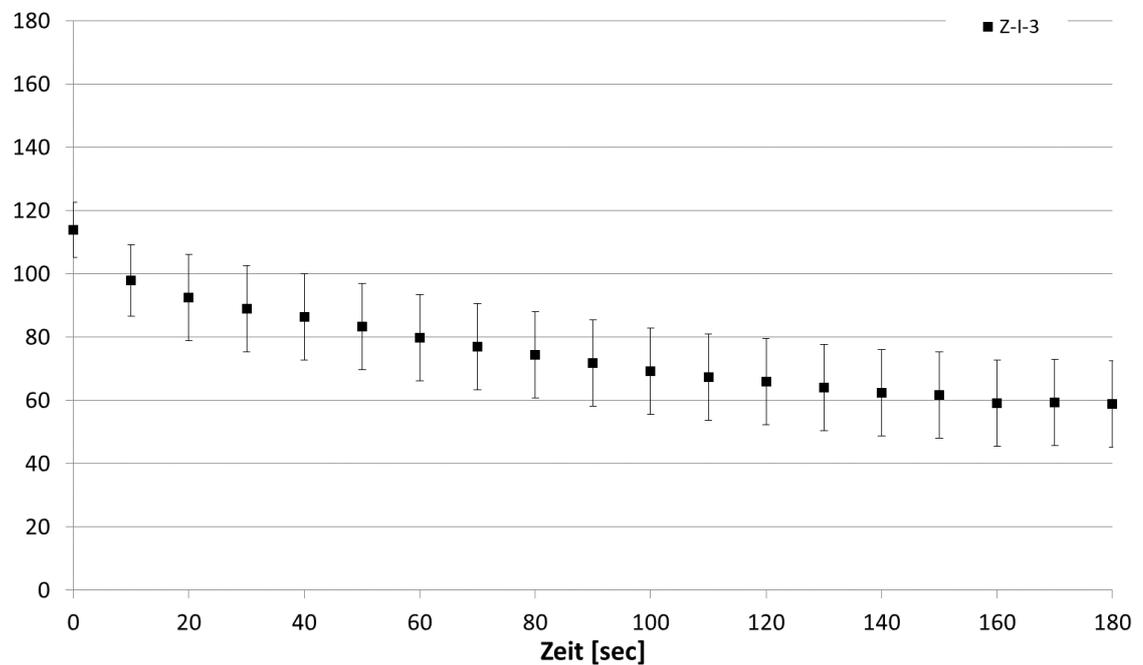
A1- 13: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 2 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]



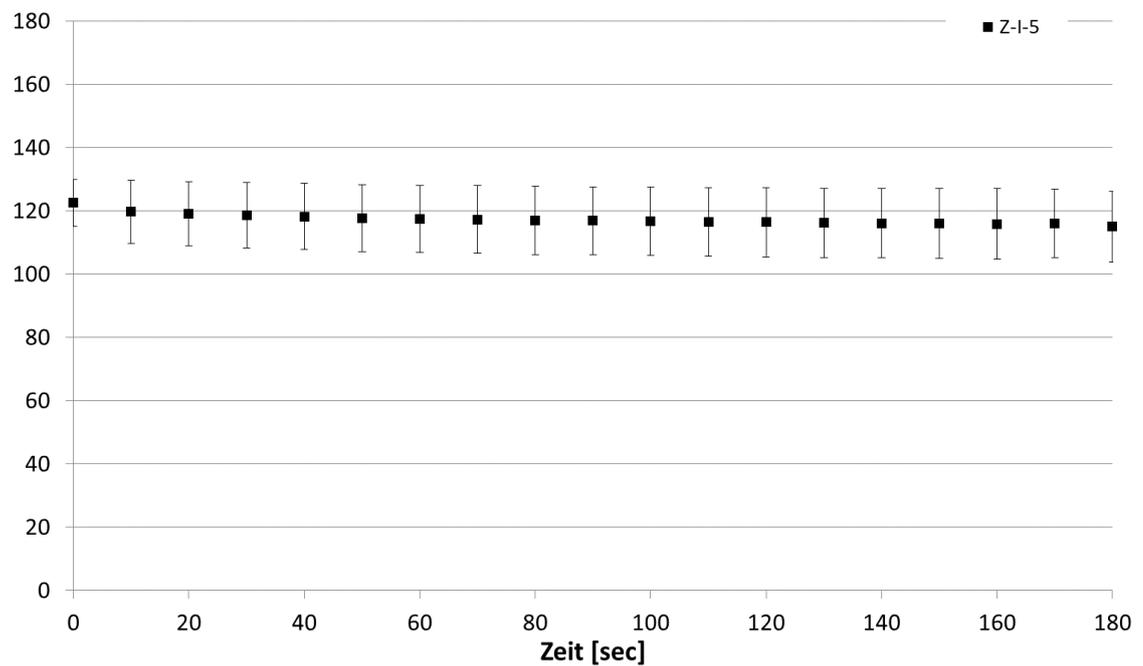
A1- 14: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 2,5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]



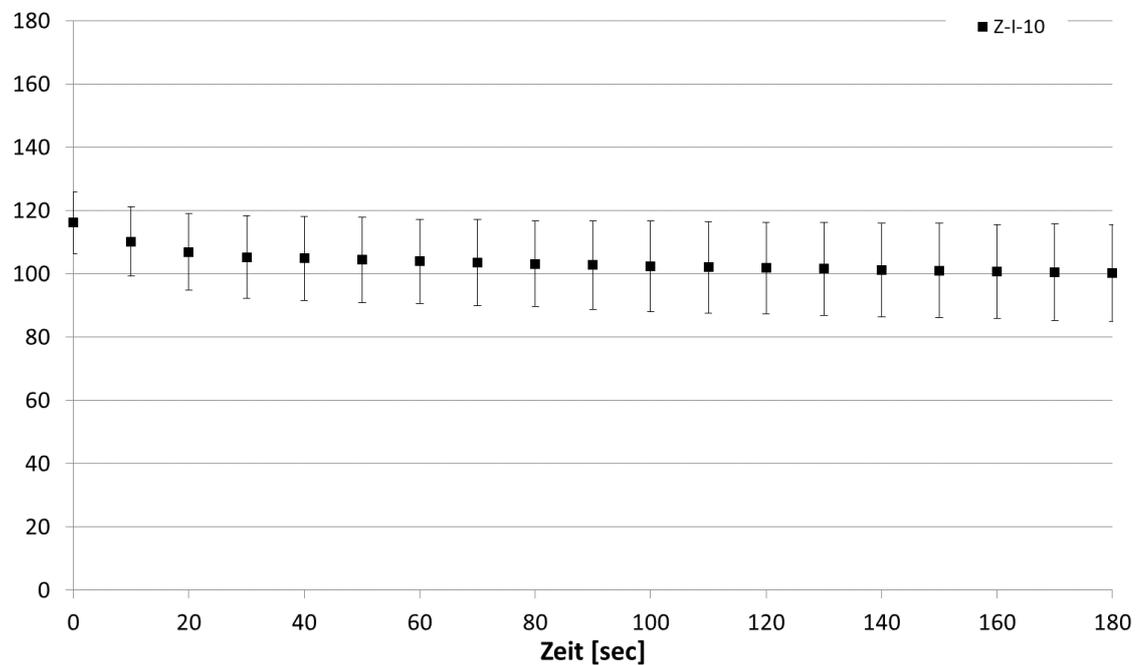
A1- 15: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 3 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]

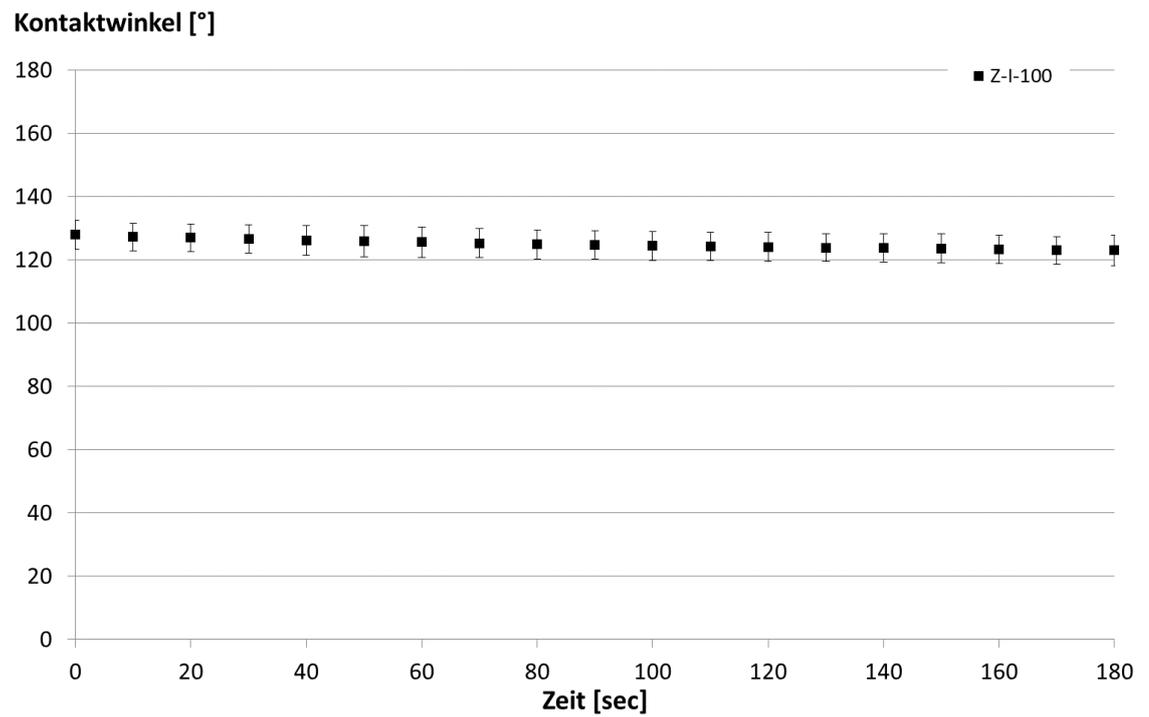


A1- 16: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 5 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

## Kontaktwinkel [°]

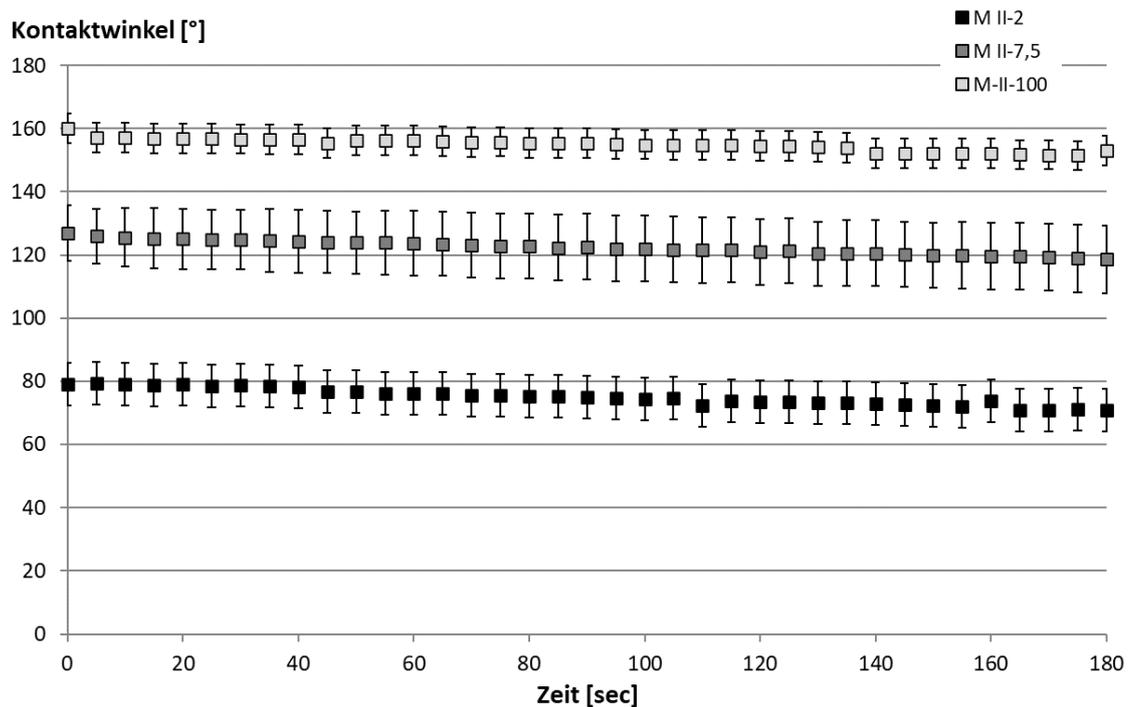


A1- 17: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 10 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.

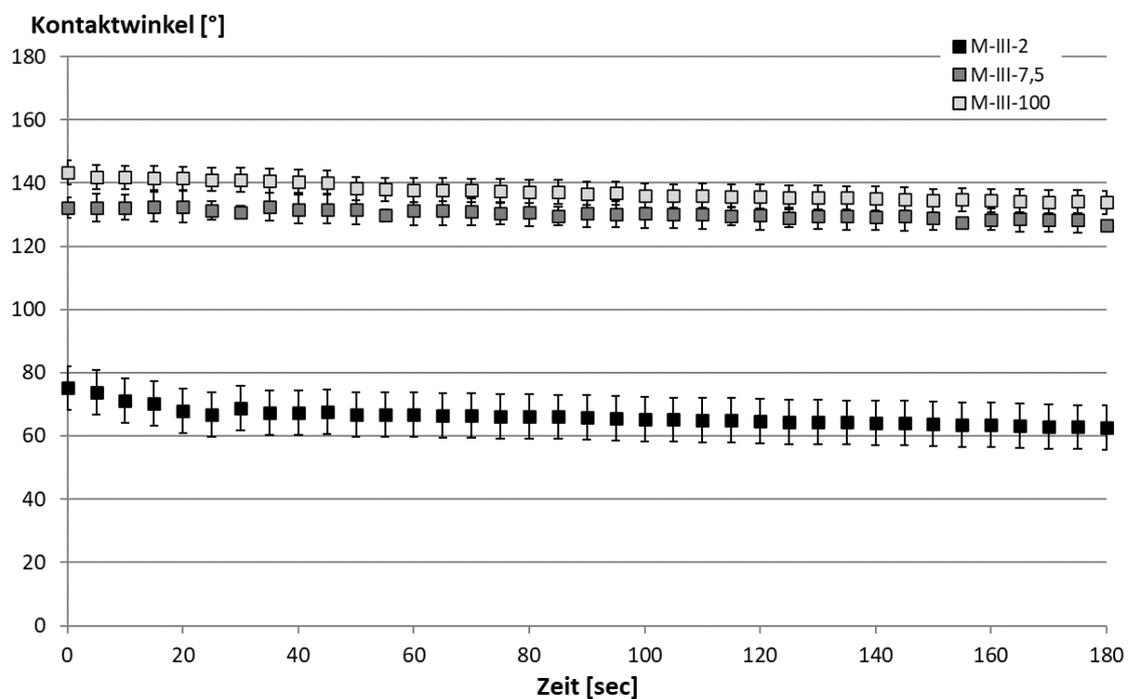


**A1- 18: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel von Ziegel, behandelt mit einem Wirkstoffgehalt von 100 M.-% des Hydrophobierungsmittels I.**

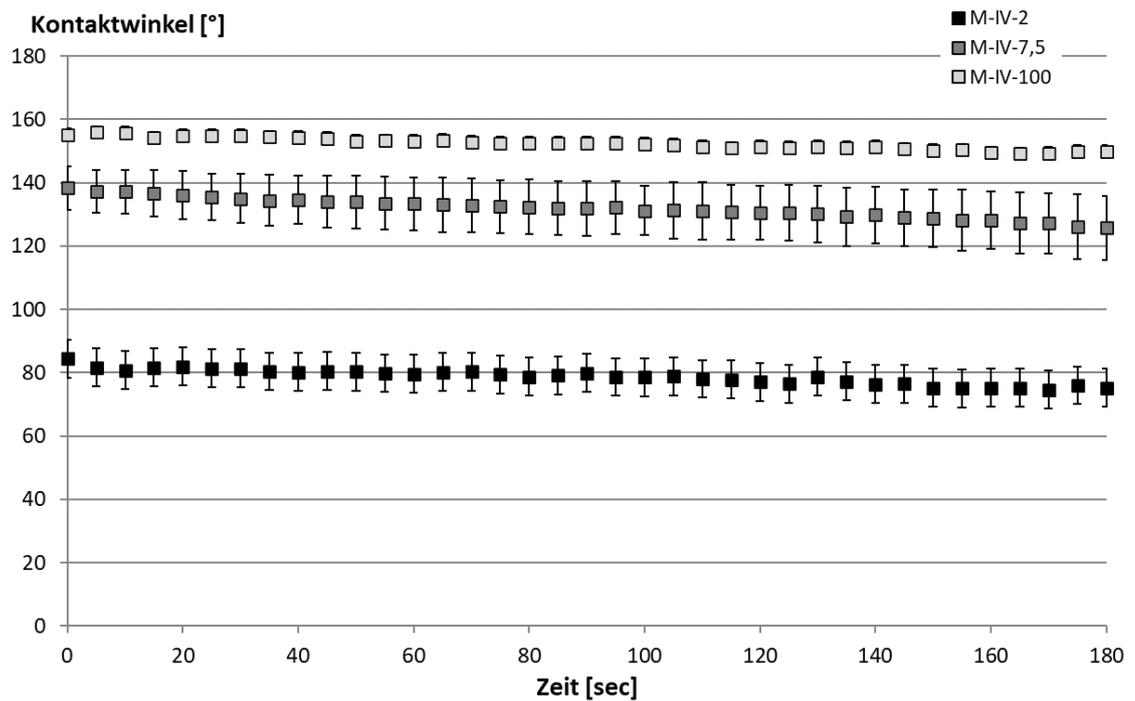
## A2 Daten aus den Ergänzungsversuchen



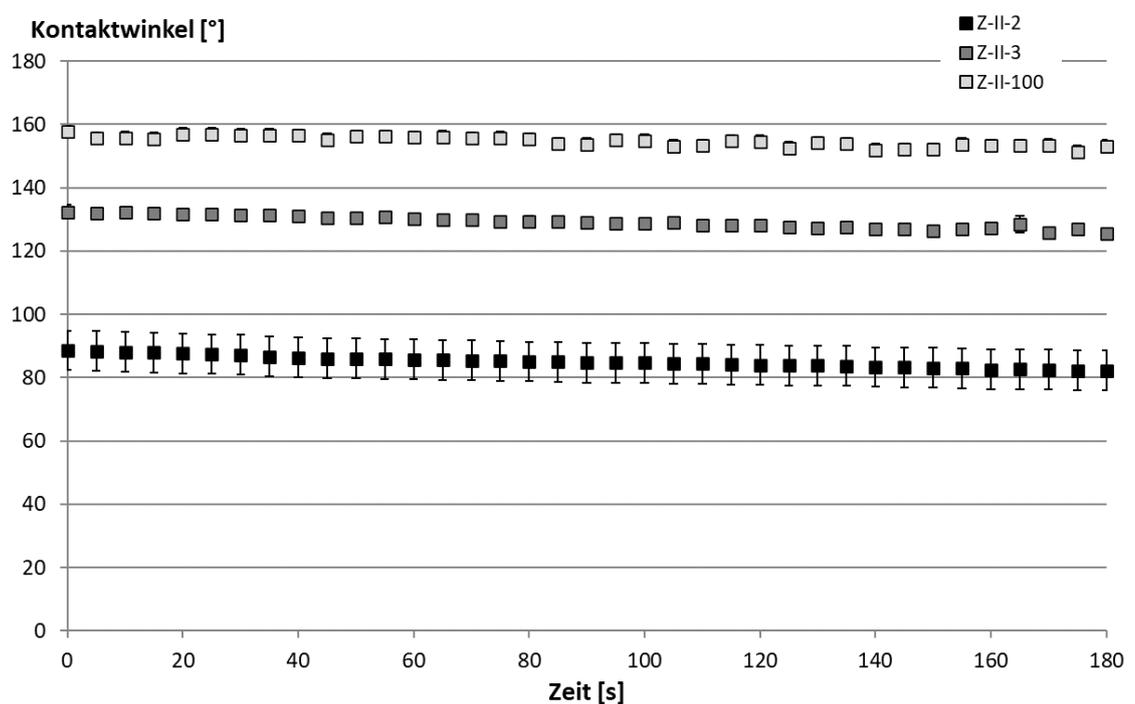
**A2- 1: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel der mit Hydrophobierungsmittel II in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Mörtel**



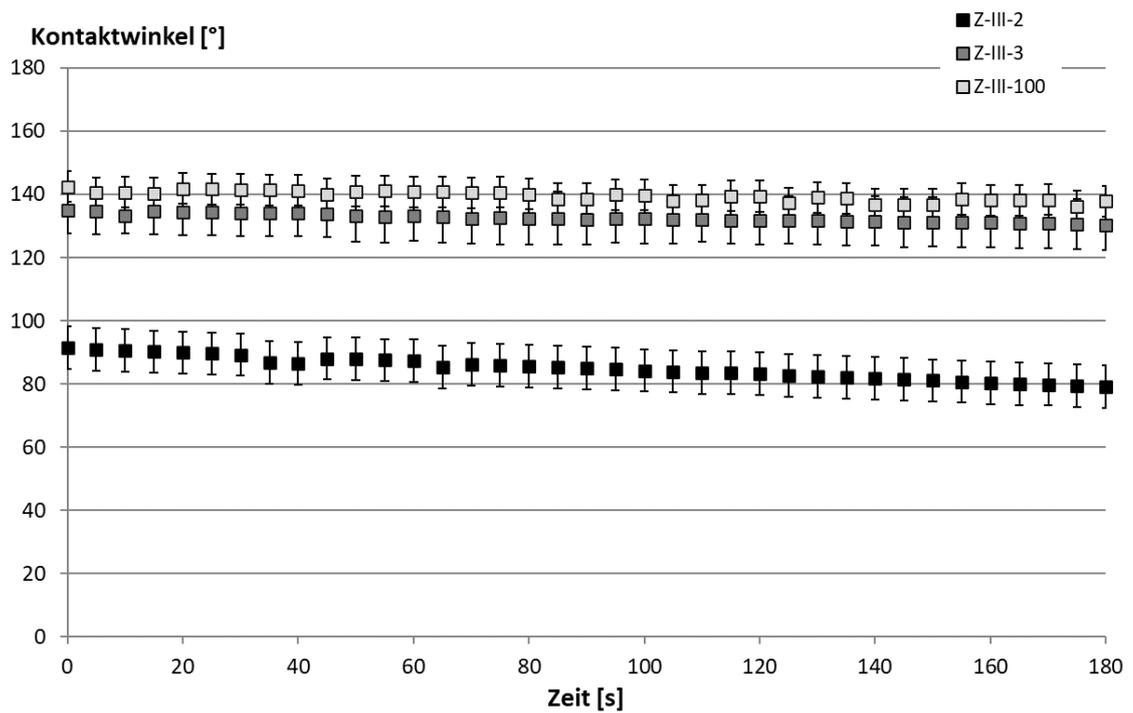
**A2- 2: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel der mit Hydrophobierungsmittel III in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Mörtel**



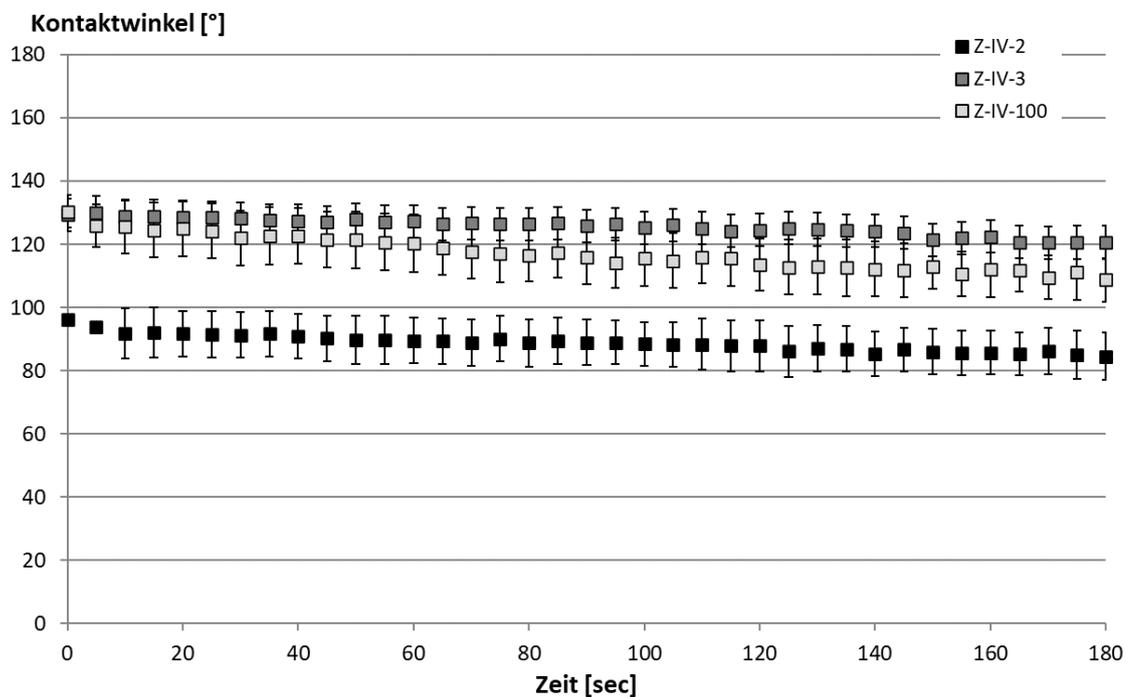
A2- 3: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel der mit Hydrophobierungsmittel IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Mörtel



A2- 4: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel der mit Hydrophobierungsmittel II in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Ziegel



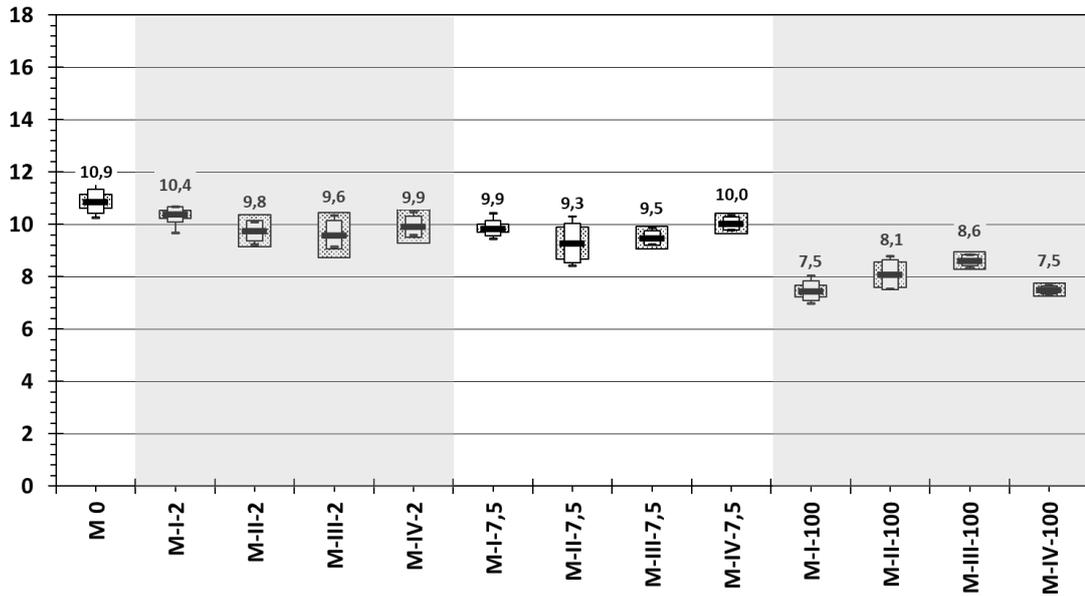
**A2- 5: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel der mit Hydrophobierungsmittel III in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Ziegel**



**A2- 6: Gemessene zeitabhängige Kontaktwinkel der mit Hydrophobierungsmittel IV in unterschiedlichen Wirkstoffgehalten behandelten Ziegel**

Wasseraufnahme [%]

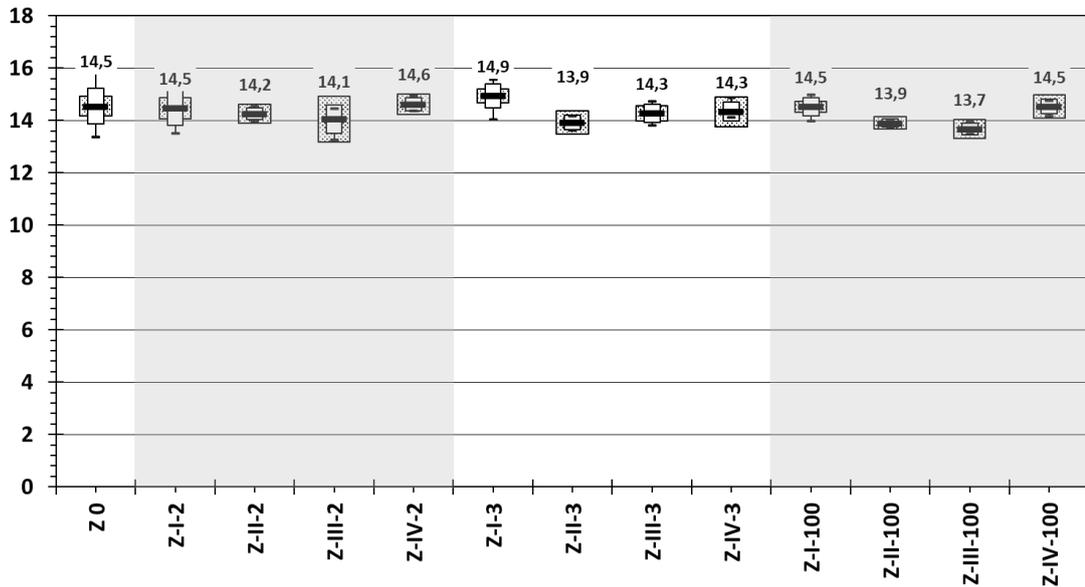
- Minimum/Maximum - arith. Mittel  
 [] ± s    ± 95% Konfidenz Intervall



A2- 7: Einfluss der Hydrophobierung I, II, III und IV mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Mörtel nach Vakuum-Druck-Tränkung

Wasseraufnahme [%]

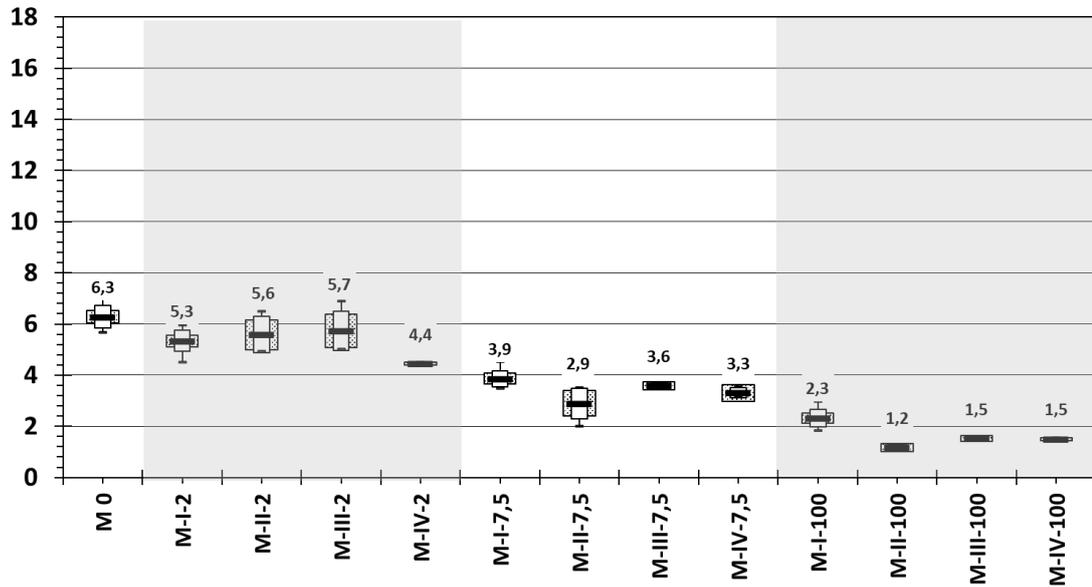
- Minimum/Maximum - arith. Mittel  
 [] ± s    ± 95% Konfidenz Intervall



A2- 8: Einfluss der Hydrophobierung I, II, III und IV mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Ziegel nach Vakuum-Druck-Tränkung

Wasseraufnahme [%]

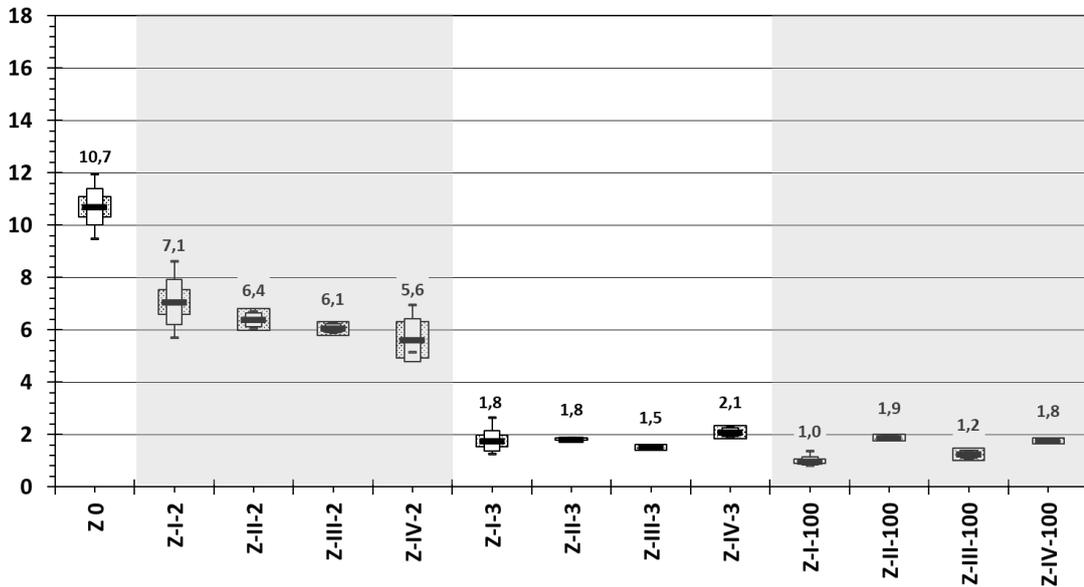
- Minimum/Maximum - arith. Mittel  
 [] ± s    ▨ ± 95% Konfidenz Intervall



A2- 9: Einfluss der Hydrophobierung I, II, III und IV mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Mörtel nach Lagerung unter atmosphärischem Druck

Wasseraufnahme [%]

- Minimum/Maximum - arith. Mittel  
 [] ± s    ▨ ± 95% Konfidenz Intervall



A2- 10: Einfluss der Hydrophobierung I, II, III und IV mit unterschiedlichen Wirkstoffgehalten auf die Wasseraufnahme von Ziegel nach Lagerung unter atmosphärischem Druck