

**INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG**

Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen

Direktoren:

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. K. Kordina

Prof. Dr.-Ing. F. S. Rostásy

**POLYMERSPEZIFISCHE AUSWIRKUNGEN  
AUF DAS TRAGVERHALTEN MODIFIZIERTER  
ZEMENTGEBUNDENER BETONE (PCC)**

von

Andreas Konietzko

HEFT 8

BRAUNSCHWEIG

1988

**INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ  
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG**

Amtliche Materialprüfanstalt für das Bauwesen

Direktoren:

Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E. h. K. Kordina

Prof. Dr.-Ing. F. S. Rostásy

**POLYMERSPEZIFISCHE AUSWIRKUNGEN  
AUF DAS TRAGVERHALTEN MODIFIZIERTER  
ZEMENTGEBUNDENER BETONE (PCC)**

von

Andreas Konietzko

**HEFT 82**

**BRAUNSCHWEIG**  
ISBN 3-89288-028-X  
ISSN 0178-5796

**1988**

011621 00.1  
601.7  
666.972

K  
BA  
N  
60  
60



Diese Arbeit ist die vom Fachbereich für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen Universität Braunschweig genehmigte Dissertation des Verfassers.

Eingereicht am: 08.12.1987

Mündliche Prüfung am: 18.02.1988

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. K.P. Großkurth

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. H. Schorn

## V o r w o r t

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. K.P. Großkurth für stete Förderung, wertvolle Hinweise und engagierte fachliche Diskussion.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schorn danke ich für sein Interesse an der Arbeit und seine Bereitschaft, die Berichterstattung zu übernehmen.

Ausdrücklich möchte ich den an der Durchführung und Auswertung der Untersuchungen sowie allen am Gelingen der Arbeit Beteiligten danken.

Braunschweig, im März 1988

Andreas Konietzko

## INHALT

	Seite
<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	
<b>1 EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT</b>	<b>1</b>
<b>2 STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>2</b>
2.1 Polymermodifizierte zementgebundene Systeme	3
2.2 Kunststoffdispersionen - Grundlagen zu Aufbau und Filmbildung	13
<b>3 UNTERSUCHTE STOFFE UND IHRE CHARAKTERISTISCHEN EIGENSCHAFTEN</b>	<b>21</b>
3.1 Kunststoffdispersionen	21
3.2 Polymermodifizierter zementgebundener Beton	26
3.3 Diskussion	30
<b>4 MORPHOLOGIE VON PCC</b>	<b>33</b>
4.1 Struktur	33
4.2 Porosität	42
4.2.1 Stickstoffsorption	47
4.2.2 Quecksilberdruckporosimetrie	52
4.3 Hydratationskinetik	60
4.4 Strukturmodell für PCC	65

	Seite
<b>5 KURZZEITTRAGVERHALTEN VON PCC</b>	69
5.1 Grundlagen des Betontragverhaltens	69
5.2 Last-Verformungsverhalten unter Druckbeanspruchung bei Raumtemperaturverhältnissen	77
5.3 Temperaturabhängiges Last-Verformungsverhalten unter Druckbeanspruchung	83
5.4 Temperaturabhängiges Last-Verformungsverhalten unter Zugbeanspruchung	92
5.4.1 Versuchsdurchführung	93
5.4.2 Ergebnisse	99
5.5 Diskussion	107
<b>6 MECHANISCHES LANGZEITVERHALTEN VON PCC</b>	111
6.1 Langzeitfestigkeitsentwicklung	112
6.2 Langzeitverformungsverhalten unter konstanter Dauerlast	115
6.3 Diskussion	121
<b>7 SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	125
<b>8 ZUSAMMENFASSUNG</b>	130
<b>9 LITERATUR</b>	132

## ABKÜRZUNGEN UND FORMELZEICHEN

CC	zementgebundener Beton ( <u>c</u> ement <u>c</u> oncrete)
ECC	exoxidharzmodifizierter zementgebundener Beton ( <u>e</u> poxyde <u>c</u> ement <u>c</u> oncrete)
PC	Reaktionsharzbeton ( <u>p</u> olymer <u>c</u> oncrete)
PCC	polymermodifizierter zementgebundener Beton ( <u>p</u> olymer <u>c</u> ement <u>c</u> oncrete)
PIC	polymerimprägnierter Beton ( <u>p</u> olymer <u>i</u> mpregnated <u>c</u> oncrete)
PAE	Polyacrylsäureester
PVAC	Polyvinylacetat
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
$T_g$	Glastemperatur
K/Z-Wert	Kunststoff/Zement-Wert
W/Z-Wert	Wasser/Zement-Wert
Z,W,G,D	Zugabemenge [kg] für einen $m^3$ Frischbeton der Stoffkomponenten Zement Z, Wasser W, Zuschlag G und Dispersion D
f	Kunststoffestanteil der Dispersion [%]
P	Luftporengehalt
p	Kapillardruck
R	Porenradius
$\alpha$	Kontaktwinkel
$\sigma$	Oberflächenspannung



## 1 EINLEITUNG UND ZIEL DER ARBEIT

Bei zementgebundenen Werkstoffen hat sich inzwischen für organische Hochpolymeradditive ein breites Anwendungsspektrum begleitet von einer entsprechenden Stoffvielfalt eröffnet. Vor allem die im Falle konventionellen ungeschützten Betons verstärkt aufgetretenen Dauerhaftigkeitsprobleme und die aus der geringen Betonzugfestigkeit resultierenden Schwierigkeiten erfordern eine Verbesserung sowohl der mechanischen Eigenschaften als auch der Beständigkeit gegenüber verschiedenen Formen des chemischen und/oder physikalischen Angriffs; insofern ist zu erwarten, daß die Modifizierung von Konstruktionsbeton mit Hilfe von Kunststoffen in Zukunft zunehmend an Bedeutung gewinnen wird.

Wesentliche Vorteile gegenüber anderen, grundsätzlich unterschiedlichen Varianten der Betonmodifizierung bieten auf der Basis thermoplastischer, wäßriger Polymerdispersionen modifizierte Betone (PCC), die in dieser Arbeit näher betrachtet werden sollen. Neben einer Verbesserung verschiedener Beton-eigenschaften liegen sie in den relativ geringen Produktkosten für Dispersionen und in der Beibehaltung herkömmlicher, vom konventionellen Beton bekannter Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse, so daß Verarbeitungsfehler, die in der Regel die Dauerhaftigkeit eines Bauteils gefährden, minimiert werden können. Thermoplastische Kunststoffdispersionen stellen daher eine zukunftssträchtige Modifizierungsform zur gezielten Eigenschaftsverbesserung von Betonen dar.

In der Vergangenheit wurden die Eigenschaften modifizierter Betone lediglich unter dem Gesichtspunkt des veränderten Werkstoffverhaltens nach Einwirkung verschiedenster Einflußgrößen analysiert. Zur Beschreibung des Verhaltens eines heterogenen Werkstoffs empfiehlt es sich jedoch, sowohl von den Eigenschaften der Einzelkomponenten als auch von ihrem Zusammenwirken auszugehen. Deshalb soll in dieser Arbeit der Einfluß polymerspezifischer Eigenschaften auf das mechanische Tragverhalten von PCC unter Berücksichtigung der poly-

mermorphologischen Gegebenheiten im mineralischen Bindemittel und der bewirkten strukturellen Veränderungen des Zementsteins untersucht werden. Zu diesem Zweck sollte die Polymerbasis der zu verwendenden, dem Beton in unterschiedlichen Gehalten zuzusetzenden Kunststoffdispersionen hinsichtlich ihres charakteristischen thermomechanischen Verhaltens systematisch variiert werden.

## 2 STAND DER FORSCHUNG

Für die einzelnen Polymermodifizierungsarten haben sich gegenüber dem konventionellen mineralisch gebundenen Beton CC (cement concrete) hinsichtlich stoffspezifischer Aspekte in der Literatur die Begriffe

- Reaktionsharzbeton PC (polymer concrete),
- polymerimprägnierter Beton PIC (polymer impregnated concrete) und
- polymermodifizierter zementgebundener Beton PCC (polymer cement concrete)

durchgesetzt, wobei SCHORN [1] und CZARNECKI [2, 3] detaillierter auf eine Begriffsbestimmung sowie eine stoffliche Definition eingehen. Die charakteristischen Eigenschaften dieser drei Modifizierungsarten stellen neben anderen KUKACKA [4] und FOWLER [5, 6] gegenüber.

In einem PC ersetzt ein Zweikomponenten-Reaktionsharz die mineralische Bindemittelmatrix des konventionellen Betons. Zu den PIC zählen zementgebundene Betone, bei denen die Imprägnierung durch kraftschlüssiges Verfüllen von harzzugänglichen Betonporen vorrangig eine Verbesserung der mechanischen Betoneigenschaften bewirkt, und sich die Imprägnierungsmaßnahme nicht nur auf eine Hydrophobierung der Bauteiloberfläche beschränkt.

Zur Herstellung von polymermodifizierten zementgebundenen Betonen (PCC) werden dem Frischbeton Polymere verschiedenster Art zugesetzt. Zu diesem Zweck bietet die chemische Industrie einerseits thermoplastische Polymere in Form wäßriger Kunststoffdispersionen oder reemulgierbarer Pulver an, andererseits duroplastische Polymere, die dem Beton als zunächst monomeres Epoxidharz-Härter-System emulgiert zugemischt werden und erst während der Hydratation vernetzen. Betone der letztgenannten Art bezeichnet man zur begrifflichen Abgrenzung gegenüber thermoplastischen Modifizierungsformen auch als ECC (epoxide cement concrete).

## 2.1 POLYMERMODIFIZIERTE ZEMENTGEBUNDENE SYSTEME

In Deutschland begann man etwa ab 1950 zementgebundene Systeme mit Hilfe von Polymeradditiven zu modifizieren. Als problematisch erwies sich angesichts der Betonalkalität zunächst unter anderem die geringe Verseifungsbeständigkeit einiger Polymertypen. Die Hydrolysebeständigkeit konnte vor allem durch die Verwendung von hierauf abgestimmten Copolymeren verbessert werden.

Neben anfänglichen Verträglichkeitsproblemen des Polymers mit dem mineralischen Bindemittel führte der erhöhte mischbedingte Luftporeneintrag in den modifizierten Frischbeton zu Mißerfolgen, da dieses Phänomen bekanntlich eine Verschlechterung der Materialeigenschaften bewirkt [7 bis 9]. Die weitere Entwicklung von Dispersionen als Zusatz für mineralische Systeme beschränkte sich hauptsächlich auf Mörtel und Bauhilfsstoffe, wie z. B. Fliesenkleber, Putze, Sanierungssysteme, Dichtungsschlämmen und Estriche. Hier passen sie die mineralische Komponente in entscheidendem Maße den Erfordernissen des speziellen Anwendungsfalls an.

Zur Modifizierung von Betonen konnten sich Polymeradditive in der Praxis bisher nicht durchsetzen, da DIN 1045 [10] für

Betonzusatzstoffe ultimativ eine allgemeine bauaufsichtliche Zulassung oder ein Prüfzeichen fordert. Obwohl bereits seit längerem eine Prüfrichtlinie des Instituts für Bautechnik (IfBt) in Berlin [11] existiert, wurde sie für den Bereich konstruktiv eingesetzter polymermodifizierter Betonwerkstoffe bisher nicht in nennenswertem Umfang angewendet.

Für die Instandsetzung von Konstruktionsbeton sollen in naher Zukunft vom Bundesminister für Verkehr die vorläufigen Entwürfe [12, 13], die sich zur Zeit noch in der Bearbeitung durch den zuständigen Ausschuß befinden, als Technische Vorschriften und Richtlinien herausgegeben werden. Lediglich in Japan, wo die diesbezügliche Normungsarbeit bereits im Jahre 1974 begann, existiert ein umfassendes Regelwerk zur stoffspezifischen Prüfung polymermodifizierter Systeme [14, 15]. In den USA verhält sich die Normungssituation ähnlich wie in Deutschland [16].

Umfangreiche Forschungsarbeiten, die sich hauptsächlich mit modifizierten Mörteln befassen und deren Ergebnisse sich zunächst tendenziell auf Betone übertragen lassen, weisen auf die besondere Eignung von Kunststoffdispersionen für den Einsatz in speziellen Anwendungsbereichen hin. So steigern beispielsweise Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Polyacrylsäureester (PAE) mit zunehmender Zugabemenge die Biegezug- und Druckfestigkeit von früh-hochfestem Mörtel; demgegenüber reduzieren Polyvinylacetate (PVAC) die Festigkeitseigenschaften [17]. In Faserbetonen verbessern die Polymere das Verbundverhalten zwischen Faser und Zementstein [18]. Industriefußböden auf der Basis von PCC heben sich durch ihre hohe Abriebfestigkeit, die guten Verbundeigenschaften zum Unterbeton und ihr hohes Verformungsvermögen hervor, wobei letzteres die Gefahr der Ribbildung infolge behinderter Schwinddehnung zum älteren Unterbeton mindert [19, 20]. Für nachträgliche Verpreßarbeiten von Spanngliedern steigern thermoplastische Dispersionen auf der Basis von Styrol und Styrol-Acrylat die Fließfähigkeit von Einpreßmörteln [21].

Bei der Unterwasserbetonage mit PCC verhindert der Polymerzusatz die Auswaschung des Bindemittels aus dem Beton, so daß die Gefügeverfestigung ungestört ablaufen kann [22]. Die Beständigkeit von PCC unter verschiedenen Klimaten weisen mehrere Autoren anhand der unverändert gebliebenen mechanischen Eigenschaften nach, z.B. [23, 24]. Weitere Beispiele für die Dauerhaftigkeit modifizierter Betone geben KOLONKO [25] und KUHLMANN [26]. Letzterer wertete amtliche amerikanische Brückenzustandsberichte von 184 aufgeführten Brücken aus, deren Alter bis zu 13 Jahre betrug. Sie zeichneten sich durch ihre mit Hilfe von SBR-modifizierten Betonbeschichtungen geschützten Fahrbahnunterkonstruktionen aus. In einer weiteren Arbeit [27] begründet er die Dauerhaftigkeit der Beschichtungen als Folge gesteigerter Festigkeitskennwerte, des geringen Elastizitätsmoduls und der Anmachwassereinsparung, wodurch aufgrund der höheren Betondichtigkeit die Mediendurchlässigkeit und hier speziell die Chloriddiffusion infolge des Tausalzangriffs behindert werden.

Verbesserte physikalische Mörtel­eigenschaften durch SBR und PAE bestätigen KASAI et al. [28]. Steigende Kunststoffgehalte verringern die Permeabilität, das Wasseraufnahmevermögen, die Karbonatisierung, die vor allem durch SBR wesentlich behindert wird, und erhöhen die Beständigkeit gegenüber Frost-Tauwechsel-Beanspruchung. Die mittels der Quecksilberdruckporosimetrie gewonnenen Porenradienverteilungen ergeben für SBR-Mörtel eine geringere Porosität mit kleinen Porenradien. PAE-modifizierte Mörtel besitzen gegenüber der unmodifizierten Referenzprobe eine höhere Porosität und ein zweites Maximum innerhalb der Häufigkeitsverteilung im Bereich größerer Porenradien.

Modifizierte mineralisch gebundene Systeme haben sich mit Erfolg im Bereich der Instandsetzung von Bauwerken etabliert. Nach SHAW [29] setzten sich vor allem Dispersionen auf der Basis von SBR, PAE und Styrol-Acrylat-Copolymerisaten durch. Chloridhaltige Dispersionen, die durch freie Chloride den Korrosionsschutz der Bewehrung gefährden, sowie

feuchteempfindliche PVAC besitzen naturgemäß einen eingeschränkten Anwendungsbereich [30]. In Reparaturmörteln tragen Polymeradditive wesentlich zur Eigenschaftsformulierung bei, indem sie die Verarbeitbarkeit und die Haftung auf dem Altbeton verbessern. Weiterhin beweisen diese Mörtel im verfestigten Zustand ihre Beständigkeit gegenüber verschiedensten Angriffsformen bei gleichzeitig guten mechanischen Kennwerten [31, 32], wie es ebenfalls Langzeitbeobachtungen zur Frost-Tausalz-Beständigkeit an instandgesetzten Brückenbauten [33] und Betonfahrbahnen [34] belegen.

In der Grundlagenforschung vollzogen sich bemerkenswerte Erfolge hinsichtlich der Feinabstimmung von Dispersionen sowie der Erweiterung des Erkenntnisstandes zum mechanischen Verhalten von PCC durch umfangreiche Parameterstudien. So konnte das anfänglich zentrale Problem des Luftporeneintrags während des Frischbetonmischens durch eine Optimierung der Entschäumungsmittel und Dispergiersysteme eliminiert werden.

MLODECKI [35] untersuchte die Wirkung verschiedener Entschäumungsmittel in Abhängigkeit von ihrer Dosierung. Mit ca. 0,4 Masse-% bezogen auf das Zementgewicht erzielte er eine drastische Reduzierung des Luftporeneintrags in modifizierte Frischbetonmischungen. CHANDRA und ARWIDSON [36] berichten über den Einfluß unterschiedlicher Dispergiersysteme und Polymeradditive auf Luftporengehalt, Wasseraufnahmevermögen und Druckfestigkeit von erhärteten Mörteln. Anionische und auf das Polymerisat abgestimmte Emulgatoren tragen weniger Luftporen in den Mörtel ein als nichtionogene. Günstiger verhalten sich jedoch zugesetzte emulgatorfreie Dispersionen, wie es höhere Druckfestigkeitswerte belegen. Mörtel mit filmbildenden Systemen nehmen gegenüber nichtfilmbildenden weniger Wasser auf.

SCHULTZ [37] analysierte ebenfalls mit unterschiedlichen Polymeradditiven modifizierte Mörtelmischungen. Er dokumentiert am Beispiel des Ausbreitmaßes die verflüssigende

Wirkung der Polymeradditive auf den Frischmörtelansatz. Dieser Effekt nimmt mit steigender Polymerzugabe zu und erlaubt somit eine Eigenschaftsverbesserung allein durch Reduzierung des Anmachwassers. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts bei der Wasserzugabe stellt er mit zunehmendem Kunststoffgehalt einen Anstieg der Festigkeitskennwerte bei fallendem Elastizitätsmodul fest. Von den untersuchten Mischungsansätzen erzielten die mit Styrol-Acrylsäureester modifizierten Mörtel die besten Ergebnisse.

Die Morphologie der Polymere im erhärteten Zementstein charakterisieren unter anderem FRANKE et al. [38] und SCHWARZE [39]. Sie legten die Polymerstruktur durch Oberflächenätzung im Zementstein frei und wiesen anhand rasterelektronenmikroskopischer Gefügebildungen nach, daß sich ab einem Kunststoffgehalt von 6 % des Zementgewichts, also einem K/Z-Wert von 0,06, eine zusammenhängende Matrix zwischen den Hydratationsprodukten ausbildet. Bei K/Z-Werten von mehr als 0,20 werden die Zementsteinphasen im Polymer eingebettet.

Wechselwirkungen zwischen Calciumhydroxid und Styrol-Acrylat-Copolymeren ermittelten CHANDRA et al. [40]. Sie zeigen an verschiedenen eingetrockneten Polymer/Calciumhydroxid-Gemischen, daß das Calciumhydroxid keine chemische Veränderung des Polymers verursacht. Jedoch setzt die Kristallisation von Calciumhydroxid erst ab einem Verhältniswert 4:1 von Calciumhydroxid zu Polymer ein. Dieses Phänomen führen sie auf eine physikalische Bindung der Calciumionen zwischen den polymeren Carboxylgruppen zurück. NÄGELE [41] sieht darin einen Vernetzungseffekt des thermoplastischen Polymers, der sich festigkeitssteigernd auswirken soll.

GIERLOFF [42] berichtet unter anderem über die Wirkung unterschiedlicher Lagerungsbedingungen auf das Langzeitfestigkeitsverhalten von polyacrylsäureestermodifizierten Betonen. Nach Raumklimalagerung stellt er gegenüber dem Vergleichsbeton ( $K/Z = 0$ ) für Betone mit geringem Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,05$ ) herabgesetzte, demgegenüber für Betone

mit höherem Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,10$ ) gestiegene Druck- und Biegezugfestigkeitswerte fest. Ursächlich für diesen Festigkeitsanstieg ist die Reaktion des Calciumhydroxids mit dem Polymer in jungem Betonalter. Durch Hydrolyse der Estergruppe kommt es zur Bildung von Calciumacrylat, das mittels der Infrarotspektroskopie an extrahierten organischen Bestandteilen nachgewiesen wurde. Die Erhöhung des dynamischen E-Moduls mit zunehmendem Kunststoffgehalt führt er sowohl auf ein dichteres Zementsteingefüge als auch auf die bereits erwähnte Bildung von Calciumacrylat zurück. Die polymere Matrix soll im mineralischen Gefüge die Verschieblichkeit durch Ausbilden von Gleitebenen zwischen größeren Hydratationsprodukten begünstigen und somit höhere Kriechverformungen bewirken [43].

Den Einfluß verschiedener Dispersionsarten bei konstantem Wassergehalt ( $W/Z = 0,40$ ), sowie zwischen 0,05 und 0,15 variierten  $K/Z$ -Werten auf das Festigkeitsverhalten von modifizierten Zementmörteln untersuchte FIBIER [44]. Mit steigender Kunststoffzugabemenge reduzierten die hier eingesetzten Dispersionen die Mörteldruckfestigkeit. Gegenüber der Referenzmischung erzielten nur die auf der Basis von Styrol-Acrylat und filmbildendem Reinacrylat modifizierten Mörtel verbesserte Biegezugkennwerte, wobei sich die unterschiedlichen Kunststoffgehalte nicht biegezugfestigkeitssteigernd auswirkten.

Eine umfassende Studie seiner Arbeiten sowohl über die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von PCC als auch zu deren Rezepturabstimmung faßt OHAMA [45, 46] zusammen. Seine Ergebnisse weisen für vergleichbar modifizierte Mischungsansätze, d.h. Mischungen mit gleichem  $W/Z$ -Wert, gegenüber dem konventionellen Referenzansatz höhere Zug- und Biegezugfestigkeiten bei reduzierter Druckfestigkeit nach. Die gestiegene Zugfestigkeit begründet OHAMA mit einer Verbesserung des Verbundes zwischen Zuschlag und Zementstein durch ein polymeres Netzwerk. Tendenziell bestätigende mechanische Kennwerte ermittelten AKIHAMA et al. [47].



MANGAT und EVANS [48] beschreiben das Verformungs- und Rißverhalten von Betonen mit einem W/Z-Wert von 0,30 und unterschiedlichen Polymeradditiven unter Druckbeanspruchung. Zur Erfassung klimatischer Einflüsse auf die Hydratation lagerten die Proben bis zum Prüftermin in Wasser, in Luft bei 23 °C oder gemäß einem Wasser-Luft-Wechselprogramm. Im Alter von 28 Tagen wurden die Probekörper kraftgeregelt geprüft und ihr Rißbeginn mittels Ultraschallmessungen ermittelt. Die bezogene rißerzeugende Druckspannung stieg mit zunehmendem Kunststoffgehalt und erreichte bei K/Z-Werten von 0,25 sowie nach Trockenlagerung 53 Prozentpunkte der Druckfestigkeit. Die weiteren Lagerungsarten verringerten nur unwesentlich die rißerzeugenden Spannungswerte. Bei der zum Vergleich herangezogenen unmodifizierten Referenzprobe traten erste Rißbildungen bereits bei 25 % der Druckfestigkeit ein. Mit zunehmendem Kunststoffgehalt fielen die Druckfestigkeit und der Sekantenmodul, der aus der Steigung einer zwischen Belastungsnullpunkt und einer Spannung von einem Drittel der Druckfestigkeit liegenden Geraden berechnet wurde. Einen signifikanten Anstieg des Verformungsvermögens zeigten 180 Tage alte Probekörper.

Das Verhalten von PCC unter schlagartiger Belastung analysierten BHARGAVA und REHNSTRÖM [49]. Betone leiten diese Belastungsform lediglich bis zu einer bestimmten, von der Werkstoffzusammensetzung abhängigen Höhe ab. Wird die Schlagbelastung weiter gesteigert, führt allein die darüber hinausgehende Differenzenergie zu einer Gefügeschädigung. Die PCC übertrafen sowohl hinsichtlich des charakteristischen Belastungsniveaus als auch der zum Versagen führenden Schlagbeanspruchung die entsprechenden Werte eines konventionellen Betons. Die Risse im PCC zeichnen sich durch ihre geringe Breite und ihr Entstehen erst kurz vor Erreichen der vollen Belastungshöhe aus.

Ergebnisse zum Langzeitverformungsverhalten unter konstanter Dauerlast von 25 Prozentpunkten der 28-Tage-Druckfestigkeit fassen MANGAT et al. [50] zusammen. Kriech- und verzögert-

elastische Rückverformung steigen mit dem Kunststoffgehalt. Beide Verformungsgrößen werden nicht nur durch die Polymerart, sondern auch durch das Dispergiersystem bestimmt, das aufgrund seines Wasseraufnahmevermögens während der Hydratation und seiner anschließenden Wasserabgabe innerhalb der Belastungsphase einen weiteren Verformungsanteil leistet. Der umgekehrte Effekt sorgt als Wasseraufnahme nach Probenentlastung maßgeblich für eine verstärkte Viskoelastizität.

Mit dem Einfluß von Dispergiersystem, Entschäumungsmittel und Kunststoffgehalt auf das Frühschwindverhalten befaßte sich KAWANO [51]. Das untersuchte Polymeradditiv SBR setzt demnach die Schwindverformungen mit steigender Zugabemenge durch die dicht ausgebildete Bindemittelmatrix und das erhöhte Wasserrückhaltevermögen herab. Ähnlich wirken zunehmende Gehalte an Entschäumungsmittel und Dispergiersystem bei konstant gehaltenem K/Z-Wert. Werden letztere allerdings jeder für sich ohne den Polymeranteil zu einem konventionellen Mörtelansatz gemischt, so bleibt das spätere Schwindverhalten unbeeinflußt. Entschäumungsmittel und Dispergiersystem vermindern ebenfalls das Austrocknen des Mörtels und verbessern somit die Hydratationsbedingungen.

Modellvorstellungen zum strukturellen Aufbau polymermodifizierter Betone oder Mörtel wurden von verschiedenen Autoren entwickelt. KOLONKO [52] nimmt in seinem Modell eine Gefügelockerung des Zementsteins durch lokal begrenzte, homogen verteilte Polymerdomänen an (Bild 1). OHAMA [45] hingegen berücksichtigt die Ergebnisse rasterelektronenmikroskopischer Gefügeuntersuchungen als Grundlage seines Stufenmodells zur Gefügeverfestigung von PCC (Bild 2). Ausgehend von einem homogenisierten PCC-Ansatz beginnen die Zementkörner zu hydratisieren, wobei sich an deren Korngrenzflächen die Polymerpartikel anlagern. Im weiteren Abbindeprozeß umhüllen die Polymere sowohl den Zuschlag als auch hydratisierte Zementbereiche. Schließlich verfilmen die Polymere zu einem Netzwerk, das die Bindemittelmatrix durchsetzt und somit das Zuschlaghaufwerk sowie Zementsteinbereiche "monolithisch"

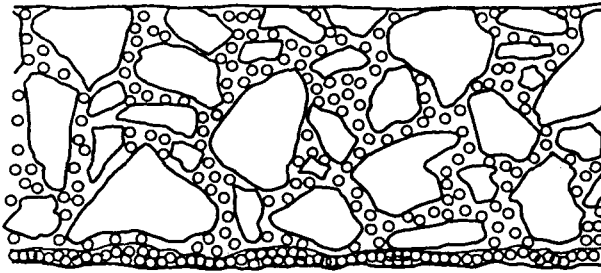
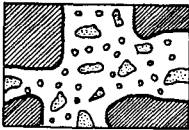




Bild 1: Strukturmodell von PCC nach KOLONKO [52]

(a) direkt nach dem Anmachen



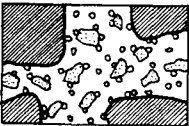
 unhydratisierte Zementkörner

 Polymerpartikel

 Zuschläge

(Wasser verbleibt in den Zwischenräumen)

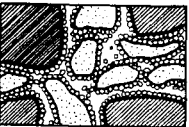
(b) erster Schritt



Gemenge aus unhydratisierten Zementkörnern und Zementgel

(auf denen sich teilweise Polymerpartikel ablagern)


(c) zweiter Schritt



Gemenge aus Zementgel und unhydratisierten Zementkörnern umhüllt mit einer dicht gepackten Schicht aus Polymerpartikeln

(d) dritter Schritt (erhärtete Struktur)



 hydratisierte Zementkörner umhüllt mit polymeren Filmen oder Membranen


 Luftporen

Bild 2: Stufenmodell zur Gefügeverfestigung von PCC nach OHAMA [45]

miteinander verkittet. Diese Form der Strukturausbildung soll ursächlich die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirken, da einerseits Mikrorisse vom Polymerfilm überbrückt werden und andererseits die Adhäsion zwischen Bindemittel und Zuschlag erhöht wird.

Zusammenfassend erbrachte die Literatursichtung folgende Aussagenschwerpunkte:

- Die Eigenschaften von PCC werden nicht nur von der Polymerart sondern auch von den komplexen Systemkomponenten der Dispersion beeinflusst.
- Die verflüssigende Wirkung des Polymeradditivs ermöglicht eine Reduzierung des Anmachwassers und bewirkt von daher die vom konventionellen Beton bekannten Eigenschaftsverbesserungen.
- Das durch die Polymere bewirkte Wasserrückhaltevermögen begünstigt den Erhärtungsverlauf, der wiederum eine dichtere Gefügeausbildung schafft und somit physikalische und teilweise mechanische Eigenschaften verbessert.
- Die gegensätzlichen Darstellungen ermöglichen keine einheitliche Aussage zum mechanischen Verhalten von PCC. Die Ergebnisse lassen jedoch tendenziell erkennen, daß polymere Effekte das Betongefüge stabilisieren.
- In den einbezogenen Arbeiten bleiben in der Regel polymerspezifische und teilweise auch morphologische Aspekte bei der Interpretation von Versuchsergebnissen unberücksichtigt.

## 2.2 KUNSTSTOFFDISPERSIONEN - GRUNDLAGEN ZU AUFBAU UND FILMBILDUNG

Kunststoffdispersionen zählen zur Gruppe kolloiddisperser Sole, deren Polymerisate als Festkörper in einem Dispergiermedium mit Hilfe komplexer Dispergier- und Stabilisierungssysteme dispergiert sind. Die Polymerisate bestimmen nach Entweichen des Dispergiermediums die Eigenschaften des verfestigten Endprodukts, wohingegen Dispergier- und Stabilisierungssystem die Herstellung, Lagerfähigkeit und Verarbeitbarkeit einer Dispersion gewährleisten [53, 54].

Um das Eigenschaftsbild des verfestigten Polymers den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalls anzupassen, werden die Polymerisate nicht aus gleichen monomeren Grundbausteinen zum Homopolymer, sondern aus verschiedenartigen Monomeren zum Copolymer synthetisiert. Dies erfolgt durch geeignete Kombination harter und weicher Monomere. So ergeben z.B. Acrylsäureester bei Raumtemperatur weiche Polymerisate geringer Härte und Festigkeit sowie hoher Deformierbarkeit, wohingegen harte Polymerisate auf der Basis von Styrol höhere Festigkeiten und sprödhartes Bruchverhalten zeigen. Ursächlich hierfür ist die hohe Glas(übergangs)- oder Einfriertemperatur  $T_g$  des Styrols. Werden nun Acrylsäureestermomere mit überwiegendem Anteil von Styrolmonomeren copolymerisiert, so erfährt das ursprünglich harte Styrolpolymer eine innere Weichmachung bei gleichzeitig reduzierter Glas-temperatur.

Neben den mechanischen Eigenschaften beeinflusst die Copolymerisation in signifikanter Weise die chemische Beständigkeit des Kunststoffs. So ließ sich beispielsweise die Verseifungsneigung einiger Polymere in alkalischen Medien durch einpolymerisierte, schwer hydrolysierbare Monomere herabsetzen, da dann der Hydroxylionenangriff auf sterisch geblockte Estergruppen behindert wird.

Einige Polymerisate fallen durch ihre in der Regel unerwünschte Hydrophilie auf. Sie lagern zwischen ihre Molekülketten Wasser ein, das nunmehr wie ein äußerer Weichmacher auf das Polymer einwirkt und folglich seine Glastemperatur senkt. Eine solche Wasserempfindlichkeit vermindern Comonomere mit entsprechend ausgeprägt hydrophobem Charakter.

In ähnlich unerwünschter Weise hinsichtlich des Wasserabsorptionsvermögens kann sich das Dispergiersystem verhalten. Es verbleibt teilweise im verfestigten Polymer und bindet aufgrund seines hydrophilen Charakters in das Gefüge diffundierendes Wasser. Das wasserabsorptive Verhalten des Dispergiersystems behandelt eine Arbeit am Beispiel verschiedener Acrylharzdispersionen [56].

Allgemein besteht eine weitere grundlegende Möglichkeit zur Eigenschaftsveränderung von Kunststoffen in der räumlichen Vernetzung der Makromoleküle. Ihre zwischenmolekularen chemischen Brücken erhöhen Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit sowie Härte und mechanische Festigkeitskennwerte. Ausgehend von dem chemisch ausreagierten Duomer besitzen vernetzte Systeme allerdings eine eingeschränkte Molekülbeweglichkeit, die in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad den angestrebten Übergang vom dispergierten Polymerpartikel zu einem homogen verfestigten Endprodukt unterbinden kann. Daher werden zur teilweisen Nutzung duomerer Eigenschaften lediglich anvernetzte Polymerisate mit einer für die physikalische Gefügeverfestigung ausreichenden Rotationsmöglichkeit der Molekülketten eingesetzt.

In Dispersionen, die zur Modifizierung mineralischer Bindemittel eingesetzt werden, liegen die Teilchendurchmesser der Polymerisate zwischen 0,05 und 0,5  $\mu\text{m}$  [55, 57]. Die raster-elektronenmikroskopische Gefügaufnahme in Bild 3 zeigt beispielhaft die globularen Polymerisate einer eingetrockneten Styrol-Dispersion mit einem mittleren Durchmesser von ca. 0,1  $\mu\text{m}$ . Um die polymeren Teilchen im Dispergiermedium fein verteilt in der Schwebelage zu halten und weitestgehend

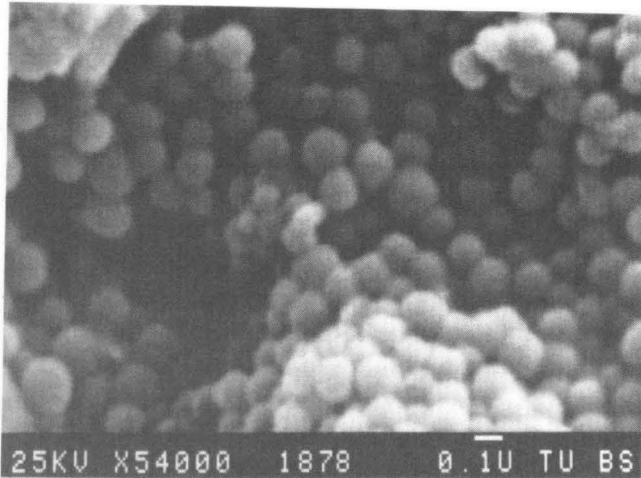


Bild 3: Globulare Polymerisate einer eingetrockneten Styroldispersion

agglomeratfrei aufzuschwämmen, ist ein stabiles Dispergiersystem erforderlich. Hierzu zählen Emulgatoren und/oder Schutzkolloide, die in Form einer Palisadenschicht das Polymerisat umhüllen und es mit ihrer zum Dispergiermedium weisenden hydrophilen Endgruppe polarisieren (Bild 4). Dadurch wird zum einen die Oberflächenspannung herabgesetzt und somit eine gute Benetzbarkeit der polymeren Teilchen im Wasser gewährleistet; zum anderen hält das von der polarisierten Emulgatorschutzhülle erzeugte Abstoßungspotential die Polymerpartikel auf Distanz und unterbindet somit ihr irreversibles Verschmelzen. Andernfalls würden Agglomerate, bei denen die auf sie wirkende Gravitationskraft gegenüber den Abstoßungskräften überwiegt, ausflocken.

Die Höhe des Abstoßungspotentials bestimmt die Stabilität von Dispersionen gegenüber Elektrolyten und einwirkenden Scherkräften, wie sie bei intensiven Mischvorgängen aktiviert werden. Die Kolloide können durch die während des Durchmischens erzeugten Scherkräfte kleinere kritische Abstände annehmen, so daß Anziehungskräfte wirksam werden, die zum Agglomerieren der Kolloide führen.

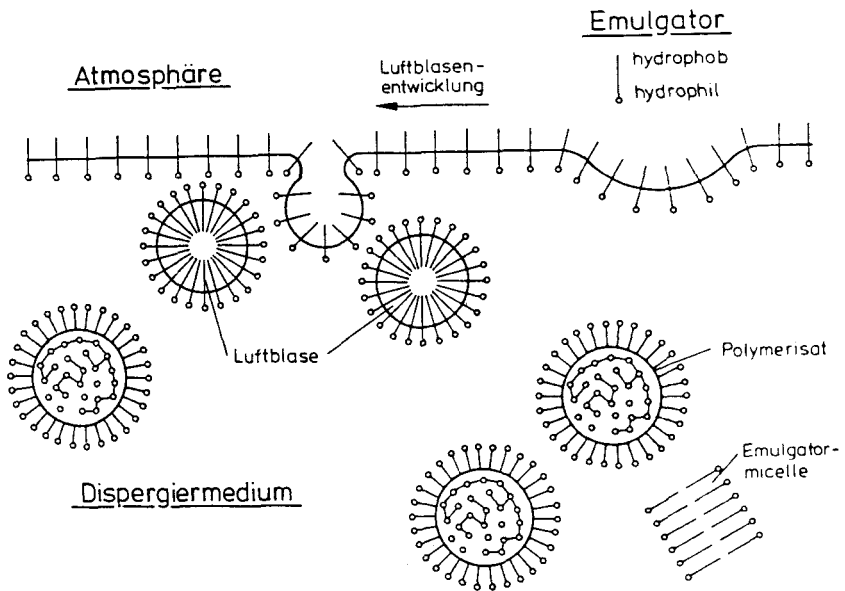


Bild 4: Skizzierter Aufbau einer thermoplastischen Dispersion mit schematischer Darstellung des Eintrags von Luftporen in die Dispersion bei Mischvorgängen

In vergleichbar unerwünschter Form können Dispersionen auf anwesende Elektrolyte reagieren. Da die Stabilität einer Hochpolymerdispersion letztlich aus der Potentialdifferenz zwischen dem Dispergiermedium und der Emulgatorschutzhülle resultiert, kommt es im Falle gleicher Polarität von Emulgator und Elektrolytionen zu einer Potentialreduzierung. Sie kann schließlich nach Erreichen kritischer Grenzwerte das Ausfällen der dispergierten Teilchen initiieren. Eine Zusammenfassung der Wechselwirkungen zwischen den Dispersions-  
teilchen beschreibt NÄGELE [41].

Chemisch zählen Emulgatoren als oberflächenaktive Substanzen zur Gruppe der Tenside. Die kurzkettigen, vorwiegend aus Kohlenstoff aufgebauten Moleküle besitzen an ihren Enden antagonistische Gruppen, deren hydrophober Teil zum Polymerisat und deren hydrophiler zum Dispergiermedium weist



(Bild 4). Die Polarität des hydrophilen Molekülteils charakterisiert anionische, ionische oder nichtionogene Emulgator-typen, wohingegen Kohlenwasserstoffgruppen den hydrophoben Teil bilden.

Im Rahmen der Herstellung von Dispersionen nach dem häufig angewandten Verfahren der Emulsionspolymerisation, bei dem die während der Polymerisation schlagartig und in erheblichen Mengen freigesetzte Reaktionswärme ideal vom Dispergiermedium abgeleitet wird, übernehmen die Emulgatoren ebenfalls eine Schlüsselrolle. Der Emulgator emulgiert zunächst die Monomertröpfchen, in denen hineindiffundierende Initiatoren die Polymerisation lokal einleiten. Anschließend verketteten sich die Monomere zu linearen Makromolekülen, die dann mit Hilfe des Emulgators die globularen Polymerpartikel im Dispergiermedium agglomeratfrei aufschwämmen.

Im Gegensatz zu den Emulgatoren handelt es sich bei den Schutzkolloiden um Hochpolymere, die das Polymerisat mit einer Adsorptionsschicht umhüllen und so ihre Benetzbarkeit durch das Dispergiermedium ermöglichen. Die Schutzkolloide übernehmen dann die Funktion eines Dispergiersystems. Sie werden allerdings auch emulgatorhaltigen Dispersionen als Stabilisierungssystem zugesetzt, da Schutzkolloide aufgrund ihrer voluminös ausgebildeten Adsorptionsschicht, mit der sie das Polymer umgeben, auf einen Elektrolytionen-zutritt unempfindlicher als das Emulgatorsystem reagieren und die Gefahr des Agglomerierens mindern.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, enthalten Dispersionen als weitere Stabilisierungssysteme Konservierungs- und Entschäumungsmittel. Letztere verhindern eine ungewollte Erhöhung des Luftporengehalts während des Homogenisierens der Zementsuspension durch freie, micellar gelöste Emulgatoren. Die oberflächenaktiven Emulgatoren lagern sich bevorzugt an Grenzflächen wie Luft-Wasser an und ziehen bei Mischvorgängen Luftblasen von der Oberfläche in den Bindemittelansatz, wie es Bild 4 schematisch skizziert.

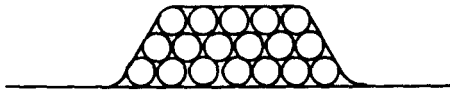
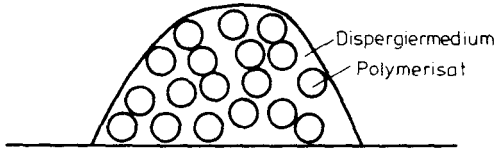
Da Kunststoffdispersionen organische Substanzen enthalten, die einem mikrobiellen Angriff unterliegen können, müssen sie durch verträgliche Konservierungsmittel geschützt werden [58]. Mikroorganismen können beispielsweise über unsaubere Gefäße oder das Dispergiermedium in die Dispersion gelangen. Dort zersetzen sie vor allem die kurzkettigen Emulgatoren, so daß die Dispersion durch Ausflocken der Polymerisateilchen bricht.

Als Dispergiermedium dient in der Regel Wasser, das in Dispersionen mit einem Gehalt zwischen 30 und 60 Masse-% vorliegt. Geringere Wassergehalte gefährden die Stabilität der Dispersion, weil die eingeschränkte Bewegungsmöglichkeit der Kolloide zu einem partiellen Koagulieren führen kann.

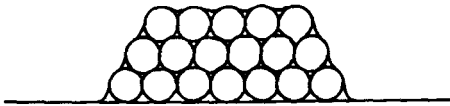
Für die meisten praktischen Anwendungsfälle ist die Gefügeverfestigung, auch Filmbildung genannt, der zunächst dispergierten Polymerisate nach Entweichen des Dispergiermediums von entscheidender Bedeutung. Der Prozeß der Gefügeverfestigung verläuft sowohl temperatur- als auch feuchteabhängig und kann bei nichtpigmentierten, ungefüllten Dispersionen, wie es bei dem hier behandelten Anwendungsgebiet die Regel ist, visuell verfolgt werden.

Beim Entweichen des Dispergiermediums verkürzt sich zunächst die freie Weglänge der Kolloide, wie es Bild 5 an einem eintrocknenden Dispersionstropfen schematisch verdeutlicht [55, 59]. Folglich verkürzt sich die freie Weglänge der Kolloide, und sie nähern sich vom Tropfenrand beginnend an. Das von dem Dispergiersystem erzeugte Abstoßungspotential wird geringer und verliert schließlich seine Wirksamkeit, wenn sich die Polymerpartikel berühren. In den verbliebenen Hohlräumen steigt der Kapillardruck durch Entzug des Restwassers an, so daß die Polymerpartikel aneinandergedreßt werden [60]. Sie flachen an ihren Kontaktstellen ab und verschmelzen zu einem homogenen Film, falls die Umgebungstemperatur oberhalb der Filmbildetemperatur liegt; ansonsten verbleiben sie in ihrer globularen Gestalt (Bild 3).

Phase 1 : Dispergiermedium verdunstet



Phase 2 : Kapillardruck komprimiert  
die Polymerisate



Phase 3 : Verschmelzen der  
Polymerisate

Filmbildetemperatur < Umgebungstemperatur

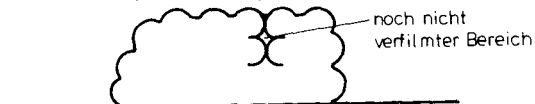


Bild 5 : Dreistufiger Prozeß der Filmbildung [55]

Sollen diese eingetrockneten globularen Polymerpartikel nachträglich verfilmen, so erfordert der im Rahmen einer Wärmebehandlung durchgeführte Sekundärfilmbildeprozeß ein höheres Temperaturniveau als beim direkten Übergang von der dispergierten Phase [55]. Hierfür soll der fehlende Kapillardruck, wie er bei der Primärfilmbildung über das zwischen den aneinandergelagerten Polymerpartikeln verbliebene Restwasser erzeugt wird, verantwortlich sein. Der Kapillardruck begünstigt nämlich durch das Zusammenpressen der Polymerpartikel den Filmbildeprozeß.

Physikalisch steht die Filmbildung in ursächlichem Zusammenhang mit dem innerhalb eines Temperaturintervalls ablaufenden Glasübergang, in dessen Temperaturendbereich die für Dispersionen als Kenngröße oft angegebene Filmbildetemperatur fällt und der signifikant das Eigenschaftsbild amorpher Polymerwerkstoffe charakterisiert. Bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs verhält sich der Kunststoff hart und spröde. Innerhalb des Glasübergangs setzen infolge der thermischen Energiezufuhr Rotationsbewegungen von Kettensegmenten mit erhöhter Molekülbeweglichkeit ein. Auf niedrigerem Temperaturniveau beginnen zunächst die kurzkettigen Makromoleküle und bei weiterer Temperaturerhöhung die langkettigen zu schwingen. Der Kunststoff geht dann in den viskoelastischen Zustand über, und es kommt zu einem Abfall der Festigkeitswerte. Da die Molekülketten bei Belastung nunmehr besser aneinander abgleiten können, resultiert daraus gleichzeitig eine Erhöhung der Deformierbarkeit.

Letztlich ist der Filmbildeprozeß eine Folge der Kettenbeweglichkeit. Am Ende des Glasübergangs, also im Bereich der Filmbildetemperatur gestatten die thermischen Bedingungen die beschriebene Kettenrotation, die während des Verfestigungsprozesses zu einem Verschlaufen der sich berührenden Polymerpartikel führt.

Während dieses Prozesses geht die im allgemeinen milchigweiße Dispersion in einen transparenten Film über, da ein-

fallendes Licht nicht mehr an den Grenzflächen der Polymer-  
teilchen gebrochen wird. Dieser physikalische Vorgang wird  
zur Bestimmung des Weißpunktes und der Mindest-Filmbildetem-  
peratur genutzt, die eine oft angegebene Kenngröße für  
Dispersionen darstellt [61].

Neuere Anwendungstendenzen thermoplastischer Zusatzstoffe  
liegen in der Entwicklung von Redispersionspulvern [62, 63].  
Bei ihnen handelt es sich um sprühgetrocknete, schutzkol-  
loidhaltige Dispersionen, die bei Anmachwasserzugabe vom  
pulverförmigen Zustand redispergieren und somit ihre  
ursprüngliche Beschaffenheit als Dispersion wiedererlangen.  
Mit Hilfe von Redispersionspulvern lassen sich zur besseren  
Handhabung und zur Vermeidung von Mischfehlern Trocken-  
fertigmischungen zusammenstellen. Jedoch wird das aufwendige  
Sprühtrocknungsverfahren zur Zeit hauptsächlich in Verbin-  
dung mit Dispersionen auf der Basis von PVAC-Copolymeren  
großtechnisch angewandt.

### 3    UNTERSUCHTE STOFFE UND IHRE CHARAKTERISTISCHEN       EIGENSCHAFTEN

#### 3.1 KUNSTSTOFFDISPERSIONEN

Für die Untersuchungen wurden drei wäßrige, lösungsmittel-  
und weichmacherfreie thermoplastische Kunststoffdisper-  
sionen auf der Basis von

- Acrylat,
- Styrol-Acrylat und
- Styrol

mit einem polymeren Feststoffgehalt zwischen 40 und 50 Mas-  
se-% eingesetzt. Bei ihnen handelt es sich um großtechnisch  
hergestellte Basissysteme, die in der hier angewandten Form  
als Eigenschaftsverbesserer für mineralische Bindemittel

dienen oder von Herstellern bauchemischer Produkte den Erfordernissen verschiedenster Anwendungsgebiete angepaßt werden.

Die drei Kunststoffdispersionen unterscheiden sich in ihrer Styrol/Acrylsäureesterzusammensetzung und zählen folglich zur Gruppe der Copolymere. Im Vergleich zu den Homopolymeren mit ihren extrem unterschiedlichen Glastemperaturen, die beim Reinacrylat deutlich unterhalb des Gefrierpunktes und im Falle des homopolymeren Styrols bei ca. 95 °C liegen, nehmen die hier eingesetzten Copolymere hinsichtlich der zu erwartenden thermomechanischen Eigenschaften Mittelstellungen ein. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Dispersionskennwerte enthält Tabelle 1, wobei die dort angegebene Glastemperatur mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) ermittelt wurde.

Zur Untersuchung des temperaturabhängigen mechanischen Verhaltens der verfestigten Polymerpartikel wurden Zugprüfungen an Filmen unter verschiedenen stationären Temperaturbedingungen durchgeführt, nämlich bei Raumtemperatur als vergleichendem thermischen Zustand innerhalb der gesamten Versuchsreihe und bei um die Glastemperatur variierten Temperaturen. Die Filmherstellung erfolgte im Falle der unter Raumtemperaturbedingungen verfestigenden Acrylat- und Styrol-Acrylat-systeme mittels Gießtechnik, wobei der Filmbildeprozeß mit dem Verdunsten des Dispersionswassers einsetzte. Aufgrund der hohen Filmbildetemperatur der Styrolpartikel mußten die zunächst eingetrockneten polymeren Dispersionsrückstände durch Warmpressen in einen Polymerfilm überführt werden.

Aus den im Mittel 1,5 mm dicken Filmen gestanzte Zugproben wurden nach Erreichen der Prüftemperatur mit einer Anfangsdehngeschwindigkeit von ca. 400 %·min<sup>-1</sup> bis zum Bruch belastet. Das thermomechanische Verhalten der Polymerfilme charakterisieren die in den Bildern 6 bis 8 dargestellten mechanischen Kennwerte.

		Acrylat	Styrol- Acrylat	Styrol
<u>Dispersion</u>				
Feststoffgehalt	%	50	50	40
Styrol/Acrylsäure- ester Verhältnis*		30/70	50/50	70/30
Emulgatortyp		anionisch	anionisch	anionisch
pH-Wert DIN 53 785		7,5	7,4	11,4
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,03	1,03	1,03
<u>Film</u>				
Rohdichte DIN 53 479	g/cm <sup>3</sup>	1,06	1,06	1,07
Mindest-Filmbilde- temperatur *	°C	0	30	100
DIN 53 787				
Glastemperatur	°C	-17	11	92
Wasseraufnahme nach 24 Stunden DIN 53 495	%	13,7	4,5	0,6

\*) Herstellerangaben

Tabelle 1: Dispersions- und Filmkennwerte

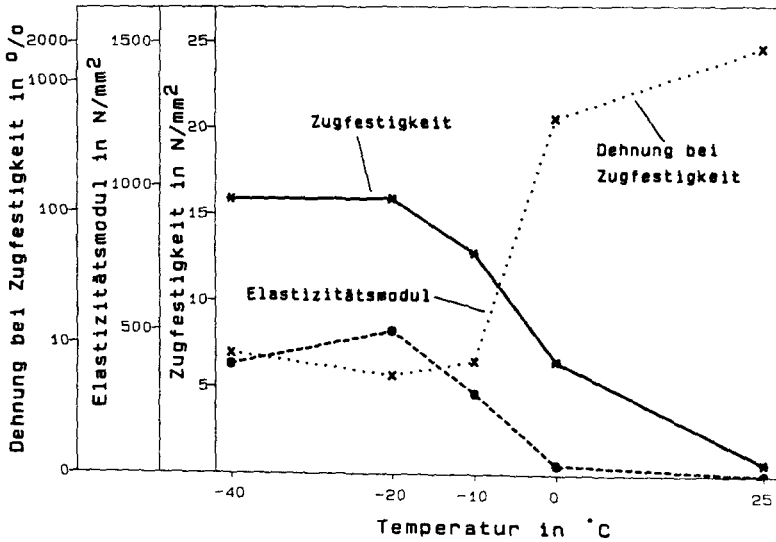


Bild 6: Thermomechanische Kennwerte von Acrylatfilmen

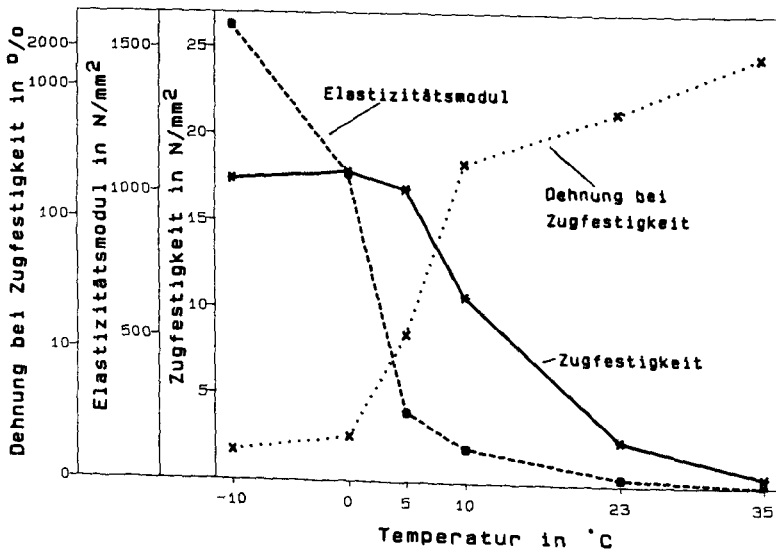


Bild 7: Thermomechanische Kennwerte von Styrol-Acrylatfilmen



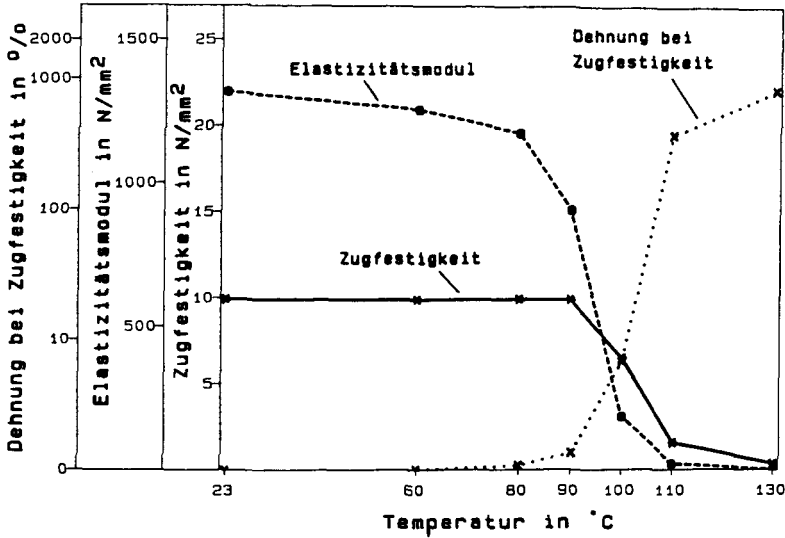


Bild 8: Thermomechanische Kennwerte von Styrolfilmen

Innerhalb des Glasübergangsbereichs kommt es aufgrund der in Polymerdispersionen üblichen amorphen Molekülstruktur zu einem dramatischen Abfall sowohl der Zugfestigkeit als auch des Elastizitätsmoduls bei einem gleichzeitigen, enormen Anstieg der Verformbarkeit. Folglich stehen die Festigkeiten nur dann in voller Höhe zur Verfügung, wenn die thermischen Verhältnisse deutlich unterhalb der Glas temperatur liegen. Oberhalb des Glasübergangs können vergleichsweise geringe Festigkeiten erst durch erhebliche Polymerverformungen von über 1000 % aktiviert werden.

Im eingefrorenen Zustand, also bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs, treten beim Styrolfilm selbst unter maximaler Zugkrafteinwirkung kaum meßbare Dehnungen auf. Allgemein nimmt die Duktilität mit steigendem Acrylsäureesteranteil unter vergleichbaren, unterhalb des Glasübergangs befindlichen Temperaturbedingungen zu. Ein gegenläufiges Verhalten zeigen die Zugfestigkeitswerte, die im Falle des

Styrol-Acrylats höher liegen als beim Acrylat. Ursächlich für die ungewöhnlich niedrig ausfallende Styrolfestigkeit dürften durch das Warmpressen induzierte Zwängungsspannungen sein, was sich auch in einer breiten Streuung der Einzelmeßwerte äußert. Offensichtlich liegen die ermittelten Kenngrößen deutlich unter denen eines ideal homogenen Films. Jedoch dokumentiert der dargestellte Festigkeitsverlauf qualitativ sehr eindrucksvoll das stark temperaturabhängige mechanische Verhalten des Styroladditivs.

### 3.2 POLYMERMODIFIZIERTER ZEMENTGEBUNDENER BETON

Mit der Dispersionszugabe wird der Frischbeton um eine Stoffkomponente, nämlich den Kunststoffestanteil, erweitert. Dieser muß bei der Mischungsrezeptur im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit des Frischbetons und den anzustrebenden Eigenschaftsforderungen in der Stoffraumrechnung ebenso Berücksichtigung finden, wie das Dispersionswasser, das dem Zement für den Hydratationsprozeß zur Verfügung steht und auf die Zugabewassermenge anzurechnen ist. Dabei können in der Dispersion enthaltene Zusätze, wie Stabilisierungs- und Dispergiermittel, aufgrund ihres geringen Gehalts von weniger als einem Masse-% vernachlässigt werden. Die Stoffraumgleichung ergibt sich dann für einen  $m^3$  PCC zu

$$1000 \text{ [dm}^3\text{]} = \frac{Z}{\rho_Z} + \frac{W}{\rho_W} + \frac{G}{\rho_G} + \frac{D}{\rho_D} + P$$

Z, W, G, D = Zugabemenge [kg] der Stoffkomponenten  
Zement Z, Wasser W, Zuschlag G und  
Dispersion D

P = Luftporengehalt

$\rho_{Z,W,G,D}$  = entsprechende Rohdichten [ $\text{kg/m}^3$ ],

wobei neben den bekannten Größen der Quotient bestehend aus der Dispersionszugabemenge  $D$  und der entsprechenden Rohdichte  $\rho_D$  hinzukommt.

Beim Mischungsentwurf gehen üblicherweise der Zementgehalt, der Wasser/Zement-Wert (W/Z-Wert) und der Kunststoff/Zement-Wert (K/Z-Wert) als vorgewählte Parameter ein, so daß die Massegehalte der weiteren Stoffkomponenten für einen  $m^3$  verdichteten Frischbetons wie folgt berechnet werden können:

Dispersionsgehalt  $D$  [kg]

$$D = \frac{100}{f} * \frac{K}{Z} * Z$$

$f$  = Kunststoffestanteil der Dispersion [%]

Wassersugabegehalt  $W$  [kg]

$$W = \frac{W}{Z} * Z - \frac{100-f}{100} * D$$

Zuschlaggehalt  $G$  [kg]

$$G = \rho_G * \left( 1000 - \frac{Z}{\rho_Z} - \frac{W}{\rho_W} - \frac{D}{\rho_D} - P \right).$$

Der Luftporengehalt von PCC in Verbindung mit Dispersionen, deren Entschäumungsmittel dem Emulgatorsystem angepaßt ist, liegt deutlich unter dem eines mit gleichem W/Z-Wert hergestellten Normalbetons. Bei den Mischungsansätzen mit hohem Kunststoffgehalt ( $K/Z > 0,10$ ) übersteigt die Summe aus Dispersionswasser und Eigenfeuchte des Zuschlags den erforderlichen Wassergehalt, so daß im Rahmen dieser Versuchsreihen hinsichtlich reproduzierbarer Ausgangsvoraussetzungen nur getrocknete Zuschlagstoffe verwandt wurden.

Aufgrund der Vielfalt und der Variationsmöglichkeiten der Parameter sowie ihren verschiedenen Kombinationen mußten die einbezogenen Mischungszusammensetzungen im Hinblick auf die Klärung des Untersuchungsschwerpunkts zum Einfluß von Kunststoffart und -gehalt auf die PCC-Eigenschaften auf das unerläßliche Minimum begrenzt werden. Deshalb wurden neben den drei Dispersionen und den zu

- 0,05
- 0,10
- 0,15

gewählten K/Z-Werten durchgängig ein Portlandzement PZ 35 F mit einem Gehalt von 350 kg je m<sup>3</sup> Frischbeton, ein Rundkornkieszuschlag mit einer im günstigen Bereich liegenden Sieblinie und ein W/Z-Wert von 0,45 eingesetzt. Letzterer gewährleistet für alle Mischungsansätze zur mechanischen Prüfung mit Ausnahme der Zugprüfung eine gute Verarbeitbarkeit. Im Rahmen von Zugfestigkeitsuntersuchungen an PCC mußte aufgrund der geringen Querschnittsfläche des Probekörpers das Zuschlaggrößtkorn auf 8 mm verringert und der W/Z-Wert somit unter Beibehaltung des Zementgehalts auf 0,50 erhöht werden.

Eine weitere Reduzierung des W/Z-Wertes bei Mischungen mit höherem Kunststoffgehalt ermöglicht nach eigenen Versuchsergebnissen die vom Normalbeton bekannten, durch die Wassereinsparung bewirkten Eigenschaftsverbesserungen. Folglich fließen durch die zusätzliche Variation des Wassergehalts hinsichtlich des formulierten Untersuchungsschwerpunkts keine wesentlichen neuen Aspekte ein. Das Zuschlaggrößtkorn wurde der Probekörperform sowie dem Prüfverfahren angepaßt und betrug in der Regel 16 mm. Als Referenz diente ein Normalbeton, der aufgrund des niedrigen W/Z-Wertes keine praktische Bedeutung, sondern eher akademischen Charakter besitzt.

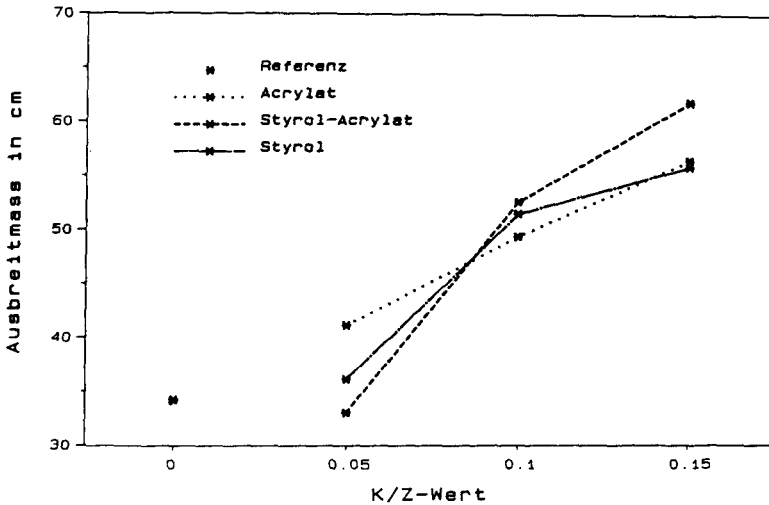


Bild 9: Ausbreitmaß von CC-Referenz und PCC  
(W/Z = 0,45; Z = 350 kg/m<sup>3</sup>)

Die Herstellung von modifiziertem Frischbeton verläuft in vergleichbarer Weise wie die von konventionellen Betonen. Nach intensivem Durchmischen der Trockenkomponenten werden die mit einem Teil des Zugabewassers verdünnte Dispersion sowie das Restwasser zur Mischung gegeben. Die Ergebnisse der anschließend an dem homogenisierten Ansatz nach DIN 1048 [64] durchgeführten Frischbetonprüfungen enthalten Tabelle 2 und Bild 9, das die verflüssigende Wirkung des Polymeradditivs am Beispiel des Ausbreitmaßes veranschaulicht. Die angegebenen Frischbetonkennwerte repräsentieren Mittelwerte, die aus bis zu vier verschiedenen Mischungsansätzen ermittelt wurden.

Bei konstantem Wassergehalt kommt es sowohl zu einem Abfall des Verdichtungsmaßes, das bei hohem Kunststoffgehalt kaum mehr meßbar wird, als auch des Luftporengehalts, der, wie auch das Verdichtungsmaß, deutlich unter dem der modifizier-

ten Referenzmischung liegt. Besonders das Verhalten des Luftporengehalts belegt die optimale Abstimmung der eingesetzten Dispersionen anhand des nicht feststellbaren Eintrags zusätzlicher Luftporen. Erwartungsgemäß steigt das Ausbreitmaß mit der Kunststoffzugabemenge an und weist bei niedrigen Werten für modifizierte Frischbetone ein thixotropes, zusammenhängendes Gefüge auf, wohingegen das Ausbreitmaß des auseinandergefallenen Referenzansatzes nicht sinnvoll bestimmbar ist.

Ursächlich für die Verbesserung des Betonfließverhaltens dürften einerseits die oberflächenaktiven Emulgatoren des Dispergiersystems, andererseits die globulare Gestalt der Polymerpartikel sein. Letztere vermögen aufgrund ihrer mikroskopisch feinkugelligen Struktur mit Durchmessern von ca. 0,1  $\mu\text{m}$  rollenartige Gleitebenen zwischen den Zement- und Zuschlagkörnern auszubilden. Freie, micellar gelöste Emulgatoren können durch die herabgesetzte Oberflächenspannung des Wassers zu einer günstigeren Benetzung und folglich besseren Umhüllung der Feststoffpartikel mit Wasser führen.

### 3.3 DISKUSSION

Im Hinblick auf eine beabsichtigte Aktivierung polymerer Festigkeiten zur Verbesserung der mechanischen Betoneigenschaften bilden die temperaturabhängigen Kennwertermittlungen an Polymerfilmen, die aus wäßrigen Dispersionen gewonnen wurden, eine erste, wichtige Grundlage. Die ausgewerteten Versuchsergebnisse unterstreichen nachhaltig die Bedeutung der mit der Glasumwandlung verbundenen Zustandsänderung. Sie führt vor allem bei den hier einbezogenen thermoplastischen Kunststoffen zu einem erheblichen Festigkeitsabfall, so daß die angestrebte polymere Beteiligung bei der Lastabtragung im Beton nur bei Temperaturverhältnissen unterhalb des Glasumwandlungsbereichs effektiv genutzt werden kann.

Dispersionsart	K/Z-Wert [-]	Verdich- tungsmaß [-]	Luftporen- gehalt [%]	Rohdichte Styrol [kg/m <sup>3</sup> ]
Acrylat	0,05	1,08	2,53	2,38
	0,10	1,03	1,78	2,39
	0,15	1,01	1,63	2,36
Styrol-Acrylat	0,05	1,14	2,58	2,37
	0,10	1,02	1,35	2,40
	0,15	1,01	1,28	2,37
Styrol	0,05	1,08	2,13	2,40
	0,10	1,03	1,80	2,39
	0,15	1,01	1,55	2,37
Referenz	0,00	1,34	2,83	2,39

Tabelle 2: Frischbetonkennwerte  
(W/Z = 0,45; Z = 350 kg/m<sup>3</sup>)

Dieser naturgegebene polymerspezifische Aspekt blieb in der Vergangenheit bei der Interpretation mechanischer PCC-Eigenschaften weitgehend unberücksichtigt. Folglich liegt hierin eine Ursache für die in der Literaturstudie teilweise widersprüchlich erscheinenden Forschungsergebnisse, da charakteristische Dispersionskennwerte oftmals nicht erwähnt oder nicht zur Interpretation herangezogen wurden.

Neben der Einhaltung thermischer Randbedingungen erfordert eine optimale Kraftübertragung innerhalb des Kunststoffes einen abgeschlossenen Filmbildeprozeß. Dieser läuft unter den vorausgesetzten Raumtemperaturverhältnissen unproblematisch für Dispersionen auf der Basis von Acrylat und Styrol-Acrylat ab. Jedoch verfilmt die Styroldispersion aufgrund ihrer hohen Glasatemperatur nur nach einer Wärmebehandlung, die dann das Verschmelzen der Polymerpartikel bewirkt.

Die mit zunehmendem Kunststoffgehalt einsetzende Frischbetonverflüssigung läßt sich zu einer weiteren Optimierung der Mischungsansätze und somit zur Verbesserung der Betoneigenschaften aufgrund der möglichen Anmachwassereinsparungen nutzen. Bekanntlich stellt der W/Z-Wert einen wesentlichen qualitätsbestimmenden betontechnologischen Parameter dar, der über die mineralische Bindemittelstruktur und -porosität die Festigkeit und Gebrauchstauglichkeit des erhärteten Betons steuert; ungebundenes Überschußwasser in den Hohlräumen innerhalb des Bindemittels führt über die daraus resultierende Gefügebrauflockerung zu einer Verschlechterung der Festbetoneigenschaften. Obwohl diesem Aspekt angesichts der verflüssigenden Wirkung der Polymeradditive mithin beträchtliche Bedeutung zukommt, soll im Rahmen dieser Arbeit lediglich der Einfluß von Dispersionsart und Kunststoffgehalt auf das mechanische Tragverhalten von PCC betrachtet werden.



#### 4 MORPHOLOGIE VON PCC

Die durch den Kunststoff ausgelösten Änderungen im mechanischen Tragverhalten von PCC stellen neben den Auswirkungen der polymerspezifischen Eigenschaften eine Folge der polymeren Gefügeausbildung im Beton sowie der durch sie hervorgerufenen Beeinflussung der Bindemittelstruktur und des chemisch-mineralogischen Abbindeprozesses dar. Somit lag es nahe, zunächst Untersuchungen zur Morphologie des Mehrphasen-Bindemittelsystems und zur mineralischen Gefügeverfestigung vorzunehmen. Dazu wurden

- rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen zur qualitativen Beschreibung der polymeren Strukturelemente,
- porenanalytische Messungen zur Detektion hervorgerufener Veränderungen der Festkörperporosität sowie
- Untersuchungen der Reaktionskinetik und der Langzeitfestigkeitsentwicklung zur Beurteilung des Hydratationsfortschritts

durchgeführt. Die hierbei erarbeiteten Ergebnisse sollen als Grundlage zur Formulierung eines Strukturmodells für PCC und zum Verständnis seines mechanischen Verhaltens dienen.

##### 4.1 STRUKTUR

Hinsichtlich der Lastabtragung im polymermodifizierten Beton kommt der polymeren Gefügestruktur besondere Bedeutung zu. Zu deren Sichtbarmachung bieten sich vornehmlich Untersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) an, die im Vergleich zu anderen hochauflösenden Abbildungsver-

fahren wie Lichtmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie präparative und abbildungstechnische Vorteile besitzt. Sie liegen einerseits in der hohen Tiefenschärfe, andererseits in der Möglichkeit, Oberflächenstrukturen kompakter Proben direkt zu betrachten, ohne auf den für die Transmissionselektronenmikroskopie notwendigen, artefaktgefährdenden Umweg über die Oberflächenabdruckmethode - auch Replikamethode genannt - angewiesen zu sein.

Die Signalauswertung der Sekundärelektronen, die durch den Elektronenstrahl vom oberflächennahen Probenmaterial emittiert werden, ermöglicht beim REM die gute topografische Auflösung. Somit können räumlich kompliziert aufgebaute Strukturen direkt an der Probe zerstörungsfrei betrachtet werden, falls das Objekt vakuumbeständig ist und eine elektrisch leitende Oberfläche besitzt. Daneben bieten die ebenfalls an der Bildentstehung beteiligten Rückstreuielektronen einen Materialkontrast, wodurch eine erwünschte Phasendifferenzierung gewährleistet wird.

Im Rahmen der REM-Gefügeuntersuchungen wurden sowohl modifizierte Zementsteinproben als auch entsprechende Mörtel untersucht, um Auskunft hinsichtlich der Polymerstruktur im mineralischen Bindemittel wie auch im Kontaktbereich zum Zuschlag zu erhalten. Die mit den verschiedenen Polymertypen modifizierten Zementsteinproben wurden mit einem Portlandzement PZ 35 F, den bereits bekannten Polymergehalten und, zur Vermeidung von Entmischungerscheinungen, mit einem W/Z-Wert von 0,35 angemischt. Bis zur Probennahme hydratisierten die Ansätze ausgleichsfeucht in Kunststoffolie verpackt.

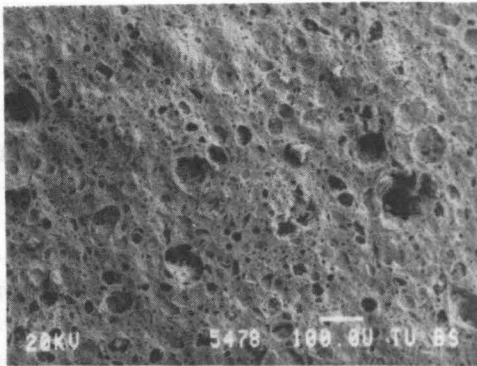
Zur Herstellung der Mörtelproben mußte der W/Z-Wert unter Verwendung eines silikatischen Zuschlags mit einem 2 mm Größtkorn auf 0,45 erhöht werden. Die anschließende Weiterbehandlung erfolgte gemäß DIN 18 555 [65]. Gegenüber dem Beton unterscheidet sich die gewählte Mörtelzusammensetzung lediglich durch das Größtkorn. Allerdings bietet sie den entscheidenden Vorteil, daß unter Berücksichtigung der

apparativ bedingt kleinen Probengröße ein repräsentativer Anteil von Bindemittel und Kontaktzone zum Zuschlag analysiert werden kann.

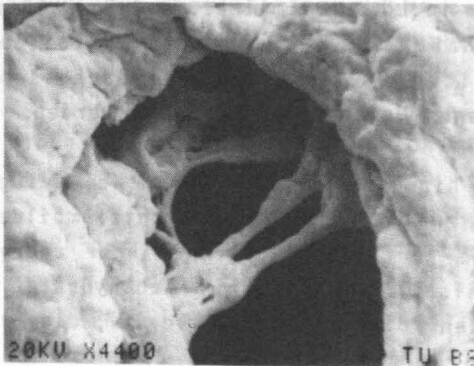
Für die morphologische Betrachtung der Polymerstruktur mußte naturgemäß die Kunststoffphase freigelegt werden. Hierzu wurden aus den erhärteten Ansätzen zunächst Bohrkerne mit einem Durchmesser von 8 mm gezogen und ihre Deckflächen plan geschliffen. Da es sich bei den verwendeten Polymer-typen um säure- und alkalibeständige Substanzen handelt, erfolgte die Separierung der Polymerphase durch selektives Herausätzen des Zementsteins mittels verdünnter Salpetersäure. Während des Säureangriffs gehen die Hydratphasen des Zementsteins als Nitrate in Lösung. Im letzten Präparations-schritt mußte die von Natur aus elektrisch nichtleitende Oberfläche zwecks Ableitung der im REM aufgeschossenen Elektronen mit einer dünnen Goldschicht bedampft werden.

Erhebliche Unterschiede hinsichtlich der polymeren Gefügeausbildung zeichnen sich zwischen film- und nichtfilmbildenden Systemen ab. Erstere verfließen aufgrund ihrer energetischen Bindungsverhältnisse während der Zementhydratation zu einem zusammenhängenden Polymergerüst (Bild 10), das, wie es höhere Vergrößerungen verdeutlichen, den Zementstein in Form von stegartigen Brücken (Bild 11) oder porösen Polymermembranen (Bild 12) durchsetzt. Mit steigendem Kunststoffgehalt bildet sich ein filigraneres Gerüst mit engeren Durchdringungskanälen entsprechend den Gefügebildungen der Bilder 13 und 14 aus. Sie zeigen bei konstanter Vergrößerung die freigelegte Polymermatrix am Beispiel des Acrylats für die beiden Grenzgehalte  $K/Z = 0,05$  und  $K/Z = 0,15$ .

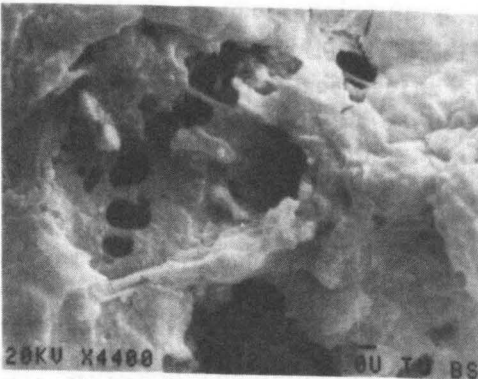
Offensichtlich bauen die filmbildenden Polymerpartikel im Zementstein ein Comatrixsystem auf, so daß sich das polymermineralische Bindemittel aus zwei ineinander verschlungenen Systemen zusammensetzt, die gemeinsam das Eigenschaftsbild dieses Mehrphasenwerkstoffs bestimmen. Mithin ist die verfilmte Polymermatrix aufgrund ihrer zusammenhängenden



**Bild 10:** Polymergerüst, Übersicht  
(Acrylat, K/Z = 0,15)



**Bild 11:** Polymerstege  
(Acrylat, K/Z = 0,05)



**Bild 12:**  
Polymermembran  
(Acrylat, K/Z = 0,10)

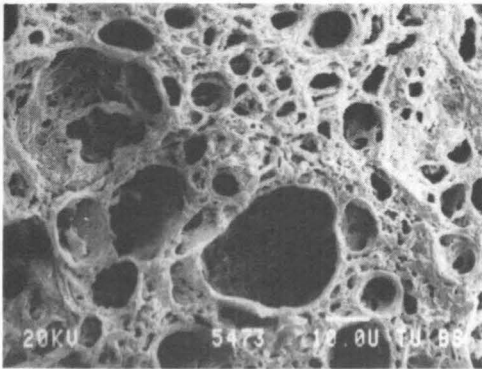


Bild 13: Polymermatrix  
im acrylatmodifizier-  
ten Zementstein nach  
 $\text{HNO}_3$ -Ätzung  
(K/Z = 0,05)

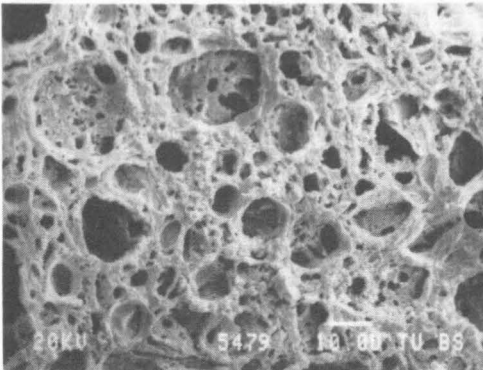


Bild 14: Polymermatrix  
im acrylatmodifizier-  
ten Zementstein nach  
 $\text{HNO}_3$ -Ätzung  
(K/Z = 0,15)

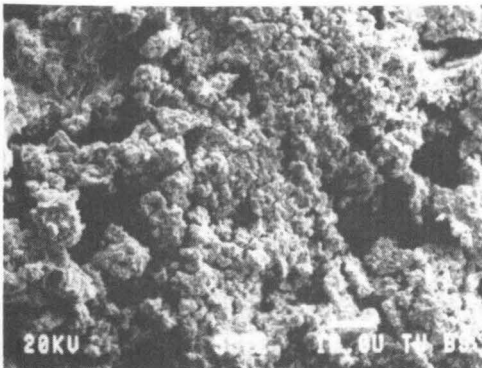


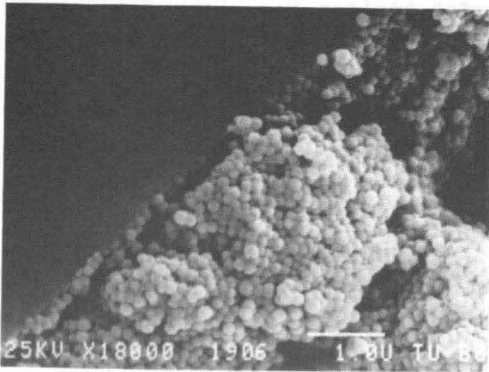
Bild 15: Unverfilmtes  
polymeres Haufwerk im  
styrolmodifizierten  
Zementstein nach  $\text{HNO}_3$ -  
Ätzung (K/Z = 0,10)

Gerüststruktur in der Lage, sich bei der Lastabtragung innerhalb des Bindemittels zu beteiligen.

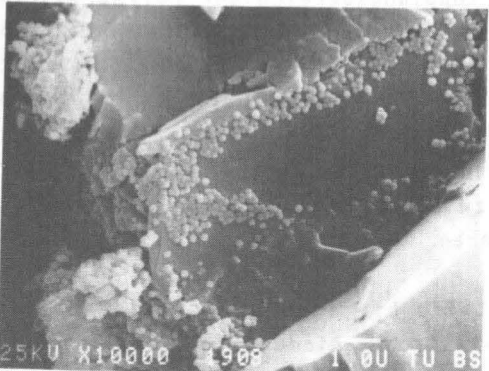
Demgegenüber verharren die Polymerpartikel der Styroldispersion infolge ihrer hohen Bindungsenergie, die sich letztlich in einer Glasktemperatur von 92 °C äußert, im Zementstein in ihrer globularen Gestalt, wie es bereits Bild 3 darstellte. Mithin reichte die während der Hydratation umgesetzte Wärme nicht aus, die eingefrorenen Molekülketten zu erweichen, um so den Filmbildeprozeß einzuleiten. In konventionell erhärteten, styrolmodifizierten Zementsteinproben verbleibt vielmehr nach der Salpetersäureätzung ein loses polymeres Haufwerk, das nicht die charakteristische Matrixstruktur der filmbildenden Systeme besitzt (Bild 15). Die globularen Polymerteilchen sind an ihren Kontaktstellen lediglich durch Anziehungskräfte, nicht aber durch Molekülverschlaufungen miteinander gekoppelt.

Abhilfe schafft hier eine nachträgliche Wärmebehandlung, die in ihrer Temperaturhöhe deutlich oberhalb des Glasübergangsbereichs liegen muß. Tastversuche ergaben, daß erst eine 150 °C-Trockenlagerung gegenüber der für die Primärfilmung notwendigen Temperatur von 100 °C den Sekundärfilmbildeprozeß auslöst. Verantwortlich für diesen bereits zuvor erwähnten Effekt soll der fehlende Kapillardruck sein, welcher ansonsten durch zwischen den Polymerpartikeln verbliebenes Restwasser erzeugt wird [55].

Aussagen zur Lastabtragung innerhalb des polymermineralischen Bindemittels gestatten im Falle unverfilmter Kunststoffdispersionen Bruchflächenuntersuchungen an modifizierten Zementsteinproben. Fraktografische Aufnahmen zeigen sowohl Ablösungserscheinungen vom Zementstein als auch jegliches Fehlen von bruchbegleitenden plastischen Verformungsstrukturen der unverändert globular aufgebauten Styrolteilchen. Bild 16 belegt auf anschauliche Weise, daß zwischen den Kunststoffpartikeln keine nennenswerte Kraftübertragung während des Bruchvorgangs stattfinden konnte. Folglich über-



**Bild 16:** Bruchstruktur eines mit Styrol modifizierten Zementsteins (K/Z = 0,15)



**Bild 17:** Vereinzelt, im Zementstein eingeschlossene Styrolpartikel (K/Z = 0,15)

nimmt das Styroladditiv nur die Funktion eines passiven, organischen Füllstoffs, der lediglich im Sinne seiner konsistenzverbessernden Eigenschaften auf den Frischbeton zur Wassereinsparung nutzbar ist.

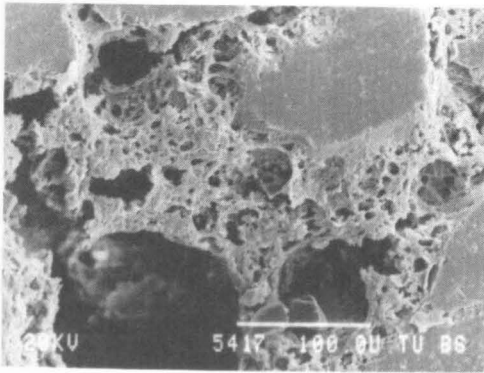
Weitere Bruchflächenstudien lassen vom Zementstein eingeschlossene Styrolkugeln deutlich erkennen (Bild 17). Offensichtlich wurden diese Polymerteilchen während des Hydrationsprozesses ins Zementsteingefüge eingebaut; folglich füllen die Polymere die mineralische Matrix entweder in Form des soeben dargestellten polymeren Haufwerks oder – im Falle der filmbildenden Systeme – durch den Aufbau eines Polymergerüsts.

Für die Lastabtragung von PCC besitzt vor allem die Gefügeausbildung zwischen den Zuschlägen und insbesondere die Kopplung der Polymerstruktur an das Korn erhebliche Bedeutung. Die polymere Matrix filmbildender Polymeradditive überbrückt die in dem Zuschlaghaufwerk verbliebenen Hohlräume mit den im Rahmen der Zementsteinuntersuchung detektierten Strukturelementen. Ein geringerer Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,05$ ) führt jedoch zu einem grobmaschigen, teilweise unterbrochenen Gerüstaufbau (Bild 18), wohingegen sich mit zunehmendem Kunststoffgehalt eine geschlossenzellige, dichte Matrix präsentiert (Bild 19).

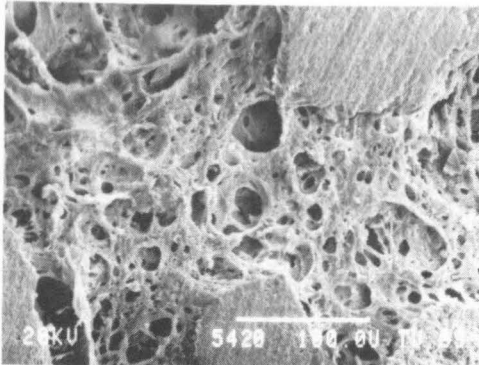
Detailvergrößerungen zum Kopplungsbereich der Polymermatrix mit dem Zuschlagkorn dokumentieren den adhäsiven Anschluß polymerer Stege an die Kornoberfläche (Bild 20). Somit stellt dieses Kopplungsglied in Verbindung mit der polymeren Matrix einen kraftschlüssigen Verbund zu den einzelnen Zuschlagkörnern her, so daß vor allem Zugkräfte aufgrund der konstruktiven Ausbildung zwischen Polymermatrix und Zuschlag weitergeleitet werden können.

Nichtfilmbildende Kunststoffe hingegen werden während des Ätzprozesses mit dem mineralischen Bindemittel herausgelöst, so daß lediglich das Kornhaufwerk zurückbleibt. Dieses Verhalten ist ein weiteres Indiz für die im Hinblick auf eine mechanisch wirksame Stabilisierung des heterogenen PCC-Gefüges unbedeutende Funktion der Polymerpartikel. Eine Gefügestabilisierung wird erst mit der bereits erwähnten Sekundärfilmbildung durch eine abgeschlossene Wärmebehandlung erzielt (Bild 21). Nach einer 48-stündigen Trockenlagerung bei 150 °C und anschließender Ätzung verbleibt zwischen den Zuschlagkörnern eine schroffe Polymermatrix, die, wie es höhere Vergrößerungsstufen verdeutlichen, aus den zusammengefloßenen Styrolpartikeln resultiert.

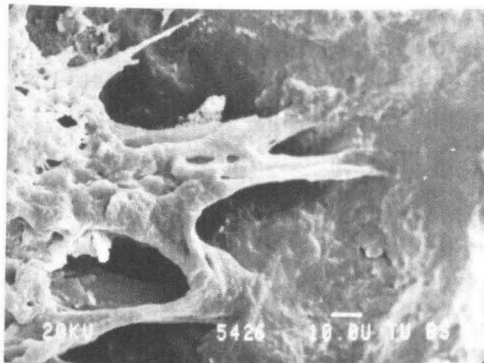




**Bild 18:** Unterbrochene Polymermatrix im acrylatmodifizierten Mörtel nach  $\text{HNO}_3$ -Ätzung ( $K/Z = 0,05$ )



**Bild 19:** Geschlossenzellige Polymermatrix im acrylat-modifizierten Mörtel nach  $\text{HNO}_3$ -Ätzung ( $K/Z = 0,10$ )



**Bild 20:** Kopplung der Polymermatrix an die Zuschlagoberfläche im acrylatmodifizierten Mörtel nach  $\text{HNO}_3$ -Ätzung ( $K/Z = 0,15$ )

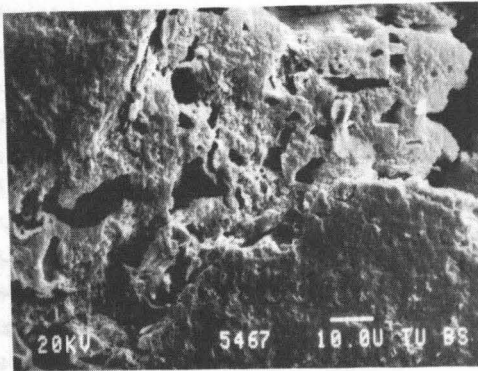


Bild 21: Sekundärverfilmte Styrolmatrix im modifizierten Mörtel nach  $\text{HNO}_3$ -Ätzung ( $K/Z = 0,15$ )

#### 4.2 POROSITÄT

Weiterhin maßgebend für die mechanischen Eigenschaften von Betonwerkstoffen sind einerseits das Gefüge des Zementsteins, der gemeinsam mit der Polymermatrix die Hohlräume des Zuschlaghaufwerks monolithisch ausfüllt, andererseits die Verklebung der Zuschlagkörner mit dem polymermineralischen Bindemittel. Diese beiden, das Betontragverhalten ebenfalls bestimmenden Größen resultieren unter anderem aus der chemisch-mineralogischen Reaktion des Zements mit dem Anmachwasser. Als Folge des als Hydratation bezeichneten Reaktionsprozesses verfestigt sich der zunächst flüssige Zementleim zum sogenannten Zementstein. Durch die Zugabe einer weiteren Stoffkomponente, in diesem Fall der komplex aufgebauten Kunststoffdispersion, ist es denkbar, daß sich gegenüber dem konventionellen Zweiphasen-Verbundwerkstoff Veränderungen im Reaktionsprozeß und/oder im Gefügebau des modifizierten Betons einstellen.

Beim mineralischen Bindemittel kommt es nach dem Anmachen des Zementleims zu Reaktionen der Inhaltsstoffe des Zementkorns mit dem zugesetzten Wasser. Während der Hydratation bilden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und submikroskopischen Gestalt verschiedenartige faserige oder plätt-

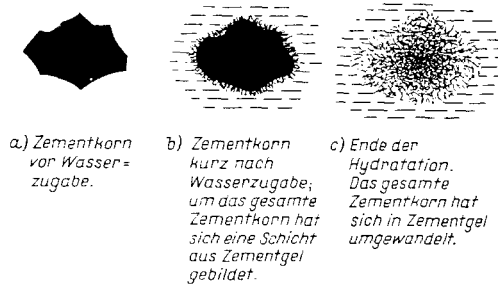


Bild 22: Schematische Darstellung der Hydratation eines Zementkorns [70]

chenförmige Reaktionsprodukte, die ausgehend vom Zementkorn in die wassergefüllten Zwischenräume hydratisieren (Bild 22, [66 bis 70]). Innerhalb dieser aus einer Vielzahl von Zementkörnern bestehenden Suspension wachsen die Hydrationsprodukte aufeinander zu und verfilzen schließlich. Die Hydratation ist im Idealfall abgeschlossen, wenn sich das Zementkorn vollständig zum Zementgel umgesetzt hat.

Im Zementstein verbleiben im Laufe der Hydratation Hohlräume. Sie beinhalten entsprechend der Porengröße und ihrer phänomenologischen Zuordnung nach einem allgemein anerkannten Modell von POWERS und BROWNYARD [71]:

- Gelporen mit Porenradien im Nanometerbereich,
- Kapillarporen mit Radien zwischen 0,01 und 10  $\mu\text{m}$ ,
- Luftporen mit Durchmessern zwischen 0,1 und 2 mm.

Für die Radienbereiche dieser charakteristischen Porensysteme werden allerdings im Schrifttum unterschiedliche Größenangaben aufgeführt.

Im Zementgel bilden sich zwischen den Hydratationsprodukten die Gelporen zu einem Porensystem, das von physikalisch gebundenem Wasser mit einem Masseanteil von ca. 15 % des Zementgewichts ausgefüllt wird. Da die Hydratationsprodukte nur einen Wasseranteil von ca. 25 % des Zementgewichts chemisch binden, verbleiben bei herkömmlichen Betonen, die einen größeren W/Z-Wert als 0,40 besitzen, Kapillarporen zwischen den Gelpartikeln, die verdampfbares Überschußwasser speichern können. In die Kapillarporen wachsen die Hydratationsprodukte, solange das Wasserangebot aufrechterhalten wird. Nach dem Austrocknen bestimmt das zusammenhängende Kapillarporensystem nachhaltig innerhalb des Betons ablaufende Diffusionsvorgänge. Wird jedoch der Wassergehalt unter einen W/Z-Wert von 0,40 gesenkt, enthält der Zementstein zunehmend Teilbereiche von unhydratisiertem Zementklinker.

Prinzipiell beinhalten poröse Körper geschlossene und innerhalb eines Porensystems von außen zugängliche offene Porentypen (Bild 23, [72]). Da Zementstein eine nahezu 100 %-ige und für die angewandten Untersuchungsmethoden nachweisbare Offenporosität besitzt [73], bleiben die geschlossenzelligen, nicht detektierbaren Sackporen unbedeutend. Eine spezielle Porenvariante stellen die "Ink-Bottle"-Poren dar, die sich durch einen geringeren Durchmesser am Poreneingang als im anschließenden Porenverlauf auszeichnen.

Für die Interpretation porenanalytischer Ergebnisse stellt vor allem der "Ink-Bottle"-Porentyp erhebliche Probleme dar. Die bekannten indirekten Meßverfahren nutzen zur Bestimmung der Porenradienverteilungen physikalische Gesetze, durch die ein Zusammenhang zwischen Porenradius und Druck angegeben wird. Letzterer wird einem in dem Porensystem befindlichen Prüfmedium aufgebracht. Im Falle der Porosimetrie wird mit steigendem Druck über die intrudierte Menge des Prüfmediums die Häufigkeit vorhandener kleinerer Poren ermittelt. Weitet sich nun hinter einer engen Pore das System auf, bildhaft vergleichbar mit dem Übergang vom Hals einer Flasche zu deren Bauch, täuscht das in die nun zugänglichen größeren

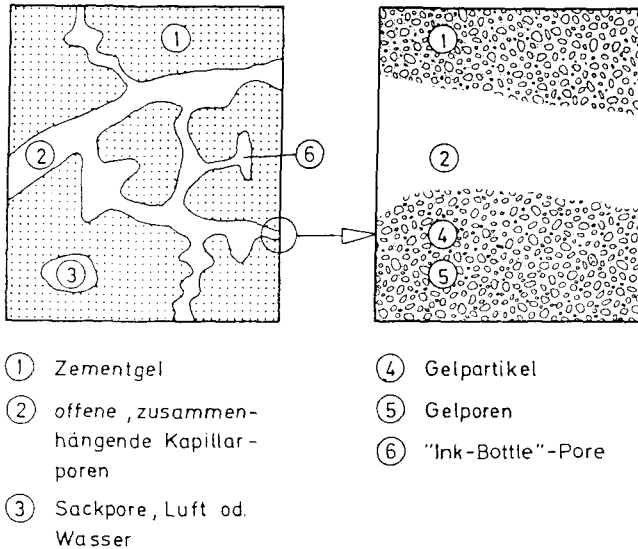
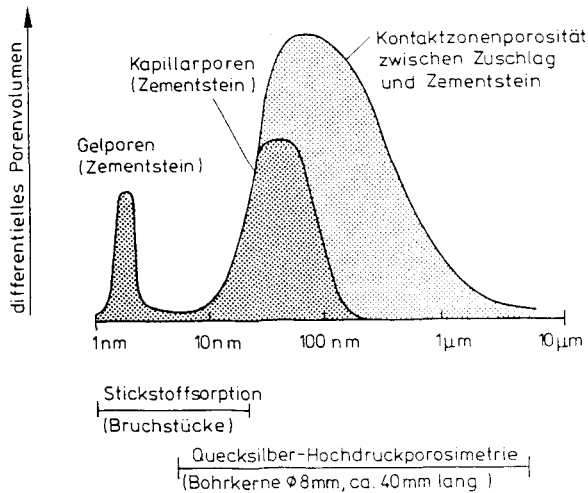


Bild 23: Charakteristische Porensysteme des unmodifizierten Zementsteins [72]

Poren nachgeführte Prüfmedium eine scheinbare Häufigkeit kleinerer Poren vor. Trotz dieses unerwünschten Effekts liefern die quantitativen porosimetrischen Meßverfahren aussagekräftige und mit andersartigen Untersuchungsmethoden korrelierende Ergebnisse über den Aufbau poröser Festkörper.

Zur tatsächlichen geometrischen Form der Porensysteme existieren bislang lediglich modellhafte Vorstellungen. Auch mit Hilfe der diese mikrostrukturellen Bereiche auflösenden Elektronenmikroskopie konnten hierzu keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, so daß die Charakterisierung der Porenformen auf hypothetischen Überlegungen beruht, die jedoch für die Auswertung der Ergebnisse von indirekten porenanalytischen Meßverfahren unerläßlich sind. Daher wird in der Regel eine zylindrische Porengeometrie angenommen.



**Bild 24:** Typische Porenradienverteilung von Mörtel/Beton mit den entsprechenden Untersuchungsverfahren

Die bisherigen strukturellen Betrachtungen bezogen sich ausschließlich auf das Gefüge des reinen Zementsteins. Wird nun ein konventionelles mineralisches Bindemittel mit einem Zuschlag gefüllt, tritt ein weiteres Porensystem auf, das offensichtlich die Kontaktzonenporosität zwischen Bindemittel und Zuschlag beschreibt. Die Poren dieses für Mörtel und Betone charakteristischen Porensystems besitzen in der Regel größere Durchmesser als die des Bindemittels. Die verschiedenen Porensysteme und die zu deren Untersuchung geeigneten porosimetrischen Meßverfahren mit den entsprechenden Probestückabmessungen faßt Bild 24 zusammen.

Zur Beurteilung des Einflusses der Polymerzugabe umfaßte die Untersuchung der einzelnen Porensysteme mit Hilfe unterschiedlicher Meßverfahren sowohl modifizierte als auch konventionelle Mischungsansätze. Einerseits wurden Sorptionsmessungen an Zementsteinen zur Analyse des Gelporensystems, andererseits quecksilberdruckporosimetrische Untersuchungen zur Selektion unterschiedlicher Porensysteme an reinen

Bindemittelkomponenten wie auch an Mörteln durchgeführt. Mörtel besitzen hinsichtlich der apparativ bedingt kleinen Probekörpergröße sowohl eine gegenüber Betonen höhere spezifische Zuschlagoberfläche und steigern somit die Meßgenauigkeit, als auch ein auf den kleinen Probekörper bezogenes repräsentatives Zementstein/Zuschlagverhältnis. Durch die Untersuchung der verschiedenen Stoffkomponenten soll angestrebt werden, superponierte Kapillar- und Kontaktporensysteme zu identifizieren. In einem modifizierten Mörtel können diese Porensysteme innerhalb der einzelnen Bindemittelkomponenten und/oder in deren Kontaktzone sowie in ihrem Verbundbereich zum Zuschlag liegen.

#### 4.2.1 STICKSTOFFSORPTION

Zur Charakterisierung des vom Zementgel erzeugten Hohlraumsystems, dessen Poren mit einem Durchmesser von weniger als 5 nm unterhalb der Nachweisgrenzen des eingesetzten Quecksilberdruckporosimeters liegen, eignet sich als indirektes Meßverfahren die Stickstoffsorption. Sie deckt einen abgesicherten Porenradienbereich zwischen 2 und 30 nm ab und beruht auf dem Prinzip der physikalischen Adsorption [74].

Hierbei binden Festkörperatome durch freie Valenzen und/oder van der Waals-Kräfte flüssige oder gasförmige Moleküle an ihrer Oberfläche. Die sich als Gleichgewicht einstellende adsorbierte Gasmenge ist neben den energetischen Einflüssen durch die Oberflächenkrümmung in einer Pore eine Funktion von Temperatur und Druck sowie der physikalischen Eigenschaften des Adsorbens und Adsorptivs. Somit kann aus den aufgenommenen Gasadsorptions- bzw. -desorptionsisothermen und mit Hilfe geeigneter Theorien auf die charakteristischen Größen des Porensystems geschlossen werden.

Während des Adsorptionsvorganges belegen Stickstoffmoleküle die Porenoberfläche. Nach stufenweise zugeführten Gasmengen, also steigendem Relativdruck, kommt es erst oberhalb eines

Relativdrucks von etwa 0,4 zunächst in den Poren mit kleinem Durchmesser zum Phänomen der Kapillarkondensation, bei der flüssiger Stickstoff einzelne Poren schlagartig ausfüllt. Über den sich dann einstellenden Relativdruck läßt sich, unter Annahme einer zylindrischen Porenform, mit Hilfe der Kelvingleichung der dazugehörige Porenradius bestimmen. Nach Erreichen des Sättigungsdampfdrucks liegt der Stickstoff schließlich vollständig verflüssigt im Porensystem vor.

Die Auswertung der Sorptionsisothermen für die Berechnung von integralen Porenvolumenkurven basiert im Vergleich zur Porosimetrie auf aufwendigeren Theorien, die daher im einzelnen nicht hergeleitet werden sollen. Hier sei stattdessen auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen, z.B. [74]. Die Theorien korrigieren unter anderem den Porenradius, da an den Flanken aller größeren gegenüber den aktuell betrachteten Poren bereits vermehrt gasförmiger Stickstoff adsorbiert wird.

Im Rahmen der anschließenden Desorption, also während der Druckerniedrigung tritt in der Regel gegenüber der Adsorption ein Hystereseeffekt auf, der sich in bereichsweise verschobenen Kurvenverläufen äußert. Ab einem Relativdruck von etwa 0,4 verlaufen Sorptions- und Desorptionszweig zu kleineren Drücken wieder deckungsgleich. Da sich der verfahrensbedingte Angleich beider Kurven in einem Bereich einstellt, in den im allgemeinen das Gelporensystem des Zementsteins fällt, wird die Stickstoffsorption von Kritikern als Nachweisverfahren für die Gelporosität angezweifelt. Jedoch kann mit grundsätzlich anderen Methoden die Existenz eines Hohlraumsystems in diesem Radienbereich bestätigt werden [75], so daß die Sorption zumindest für vergleichende Untersuchungen zur Aufdeckung struktureller Unterschiede ein durchaus aufschlußreiches Verfahren darstellt, obwohl es möglicherweise die Gelstruktur nur unvollkommen beschreibt.



Bei modifiziertem Zementstein handelt es sich um ein heterogenes Zweiphasensystem. Theoretisch können neben der Einflußnahme auf das Gesamtporenvolumen einzelne Hohlraumssysteme innerhalb der Einzelkomponenten oder in deren Kontaktbereich auftreten oder aber durch eine der Komponenten zugesetzt werden. Daher lassen sich die detektierbaren Porensysteme nicht unbedingt in der für unmodifizierten Zementstein geltenden und einleitend beschriebenen Form phänomenologisch voneinander trennen. Jedoch kann aufgrund der Polymerpartikelgröße mit einem Durchmesser von ca. 100 nm bei Poren unterhalb dieses Durchmessers ein polymeres Belegen der Porenflanken oder ein Verstopfungseffekt des mineralischen Gelporensystems ausgeschlossen werden. Werden demnach in den modifizierten Proben weitere als die vom konventionellen Zementstein bekannten Porensysteme detektiert, so liegen diese innerhalb der organischen und/oder der mineralischen Bindemittelkomponente oder in deren Kontaktbereich vor.

Die aus den Desorptionsästen der Sorptionsisothermen gewonnenen Porenradienverteilungen der unterschiedlich modifizierten Zementsteinansätze enthalten dunkel hinterlegt die Bilder 25 bis 26. Diese dokumentieren für den darin vorangestellten Referenzansatz im Bereich von 1 bis 2 nm einen deutlichen Gelpeak, der entsprechend den Modellvorstellungen ein Maß für die Höhe des Gelumsatzes wiedergibt.

Ausweislich der Porenradienverteilungen von Bild 25 führt die Acrylatmodifizierung mit zunehmendem Kunststoffgehalt zu einer Reduzierung des Gelporenraums und - daraus abgeleitet - zu einer Hydratationsbehinderung, die sich ebenfalls in einer Vergrößerung der häufigsten Gelporenradien auf ca. 5 nm äußert. Offensichtlich schlägt sich die verzögerte Zementhydratation in einem geringeren Gelumsatz und einer grobporigeren Gelstruktur nieder.

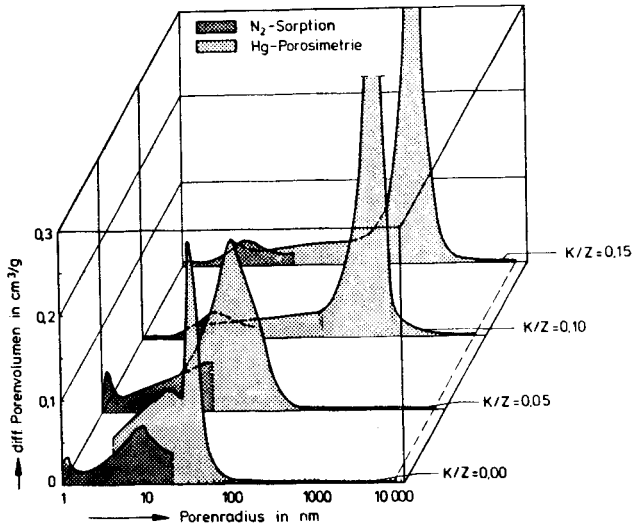


Bild 25: Porenradienverteilungen von acrylat-modifizierten Zementsteinen

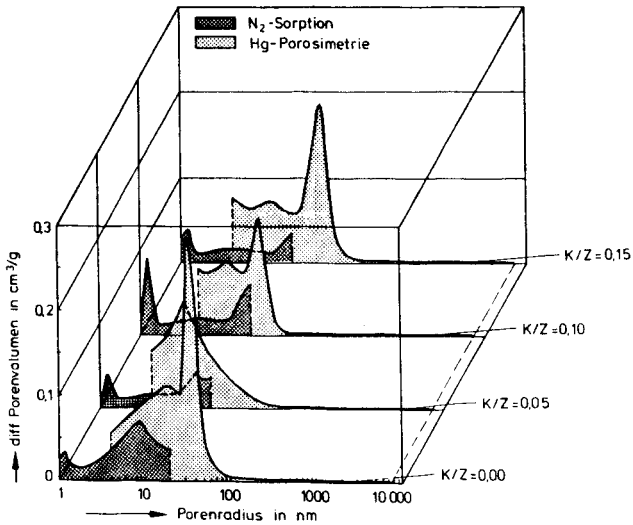
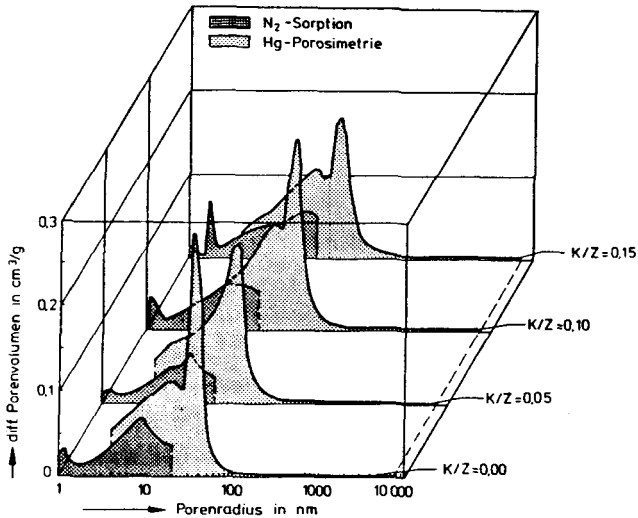


Bild 26: Porenradienverteilungen von styrol-acrylatmodifizierten Zementsteinen



**Bild 27:** Porenradienverteilungen von styrol-modifizierten Zementsteinen

Einen geringen Einfluß auf den Gelumsatz bewirkt die Zugabe von Styrol-Acrylat (Bild 26). Über die Kunststoffzugabemenge lassen sich keine klaren Abhängigkeiten zur Gelporosität nachweisen. Der mittlere Kunststoffgehalt mit  $K/Z = 0,10$  begünstigt offensichtlich die Gelbildung.

In einer weiteren Variation stellt sich die Einflußnahme des nichtfilmbildenden Styrolpolymeradditivs dar (Bild 27). Mit der Kunststoffzugabemenge verbessern sich die Hydratationsbedingungen, so daß die Gelpartikel innerhalb ihres submikroskopischen Filzwerks ein größeres Porensystem erzeugen. Dieses verhält sich jedoch hinsichtlich seines Volumens nicht proportional zum Kunststoffgehalt. Neben dem Hohlraumvolumen beeinflusst das Polymeradditiv auch die Porengrößen, die sich mit der polymeren Zugabemenge zu etwas größeren Porenradien verschieben.

Da alle detektierten Hohlraumssysteme in den gleichen Radienbereich wie das Gelporensystem des unmodifizierten Referenzansatzes fallen und zum Kunststoffgehalt keine einheitliche Korrelation innerhalb der Porensystemausbildung festgestellt werden kann, bestätigt sich die Richtigkeit der Annahme einer mittels der Stickstoffsorption unabhängig vom polymeren Gefüge separat ermittelten mineralischen Gelporosität.

#### 4.2.2 QUECKSILBERDRUCKPOROSIMETRIE

In die vom Quecksilberdruckporosimeter meßtechnisch erfaßbaren Porenradienbereiche fallen das Kapillarporensystem des Zementsteins sowie das Porensystem der Kontaktzone zwischen Bindemittel und Zuschlag. Der Porenradienbestimmung liegt unter Annahme einer kreiszylindrischen Porenform das bekannte Kapillargesetz zugrunde:

$$p = \frac{l}{R} * 2 \sigma \cos \alpha$$

$p$  = Kapillardruck

$R$  = Porenradius

$\alpha$  = Kontaktwinkel zwischen Prüfmedium und Festkörper

$\sigma$  = Oberflächenspannung des Prüfmediums.

Mit Quecksilber als Prüfmedium vereinfacht sich das Kapillargesetz unter Berücksichtigung der materialspezifischen Quecksilberkennwerte mit einer Oberflächenspannung  $\sigma_{HG}$  von 0,48 N/m sowie eines in Verbindung mit mineralischen Werkstoffen und über den untersuchten Druckbereich als konstant angenommenen Kontaktwinkels  $\alpha$  von 141,4°. Daraus ergibt sich folgende, nach dem zu ermittelnden Porenradius und somit in Abhängigkeit vom aufgebrauchten Prüfdruck aufgelöste dimen-

sionsbehaftete Beziehung [76]:

$$R \text{ [m]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-6}}{p \text{ [bar]}}$$

Aus dem apparativ bedingten Arbeitsdruckbereich des eingesetzten Hochdruckporosimeters resultiert ein meßtechnisch erfaßbares Porenradienintervall zwischen 4 nm und 7,5 µm. Zur Messung werden die vakuumgetrockneten Probekörper in den Prüfraum eingebaut, der anschließend evakuiert und mit Quecksilber befüllt wird. Mit steigendem Prüfdruck dringt Quecksilber in immer kleinere Poren ein (Bild 28); das intrudierte Volumen wird mit einer Meßkapillare über den Druck erfaßt. Aus den Meßergebnissen wird mit Hilfe der genannten Beziehung eine integrale Porenradius-Porenvolumenkurve ermittelt, um diese nach dem logarithmischen Porenradius numerisch zu differenzieren. Die so gewonnene Porenradien-Häufigkeitsverteilung gestattet bei einer ebenfalls logarithmischen Abszisseneinteilung des Porenradius eine aussagekräftige und verzerrungsfreie Darstellung der Meßergebnisse, da Flächen unterhalb eines Kurvenabschnitts direkt dem Porenvolumen des betrachteten Porenradienintervalls entsprechen.

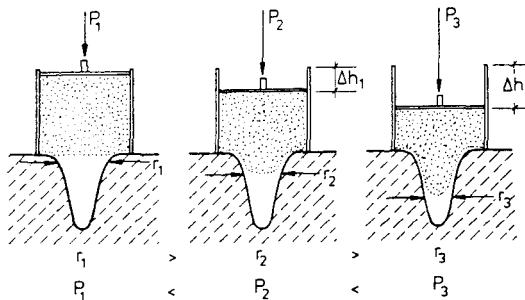


Bild 28: Prinzip der Quecksilberdruckporosimetrie [74]

Da es sich bei den angewandten Meßverfahren um indirekte Methoden handelt, die zwar einzelne Porensysteme beschreiben, jedoch keine Auskunft zu deren Lage in den hier untersuchten Mehrphasenwerkstoffen geben, birgt eine dahingehend tiefergreifende Interpretation der Meßergebnisse naturgemäß gewisse Unsicherheiten.

Für die Zementsteinuntersuchungen wurden Zementleim- und Mörtelproben gemäß den in Abschnitt 4.1 beschriebenen Zusammensetzungen angemischt und gelagert. Nach 56 Tagen wurden aus den erhärteten Ansätzen Bohrkerne mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von ca. 40 mm gezogen und für die porosimetrische Messung im Vakuum getrocknet.

Die quecksilberdruckporosimetrischen Porenradienverteilungen beinhalten ebenfalls die Bilder 25 bis 27. Diese, bei höheren Porenradien liegenden Kurvenabschnitte wurden zur Abgrenzung gegenüber den mittels der Sorptionsmethode gewonnenen Verteilungen hell abgesetzt. Bei Betrachtung der Überschneidungsbereiche beider Meßverfahren fällt auf, daß mit Hilfe der Sorption kleinere Porenvolumina ermittelt werden und sich die druckporosimetrischen Verteilungen im Falle des styrol-acrylatmodifizierten Ansatzes gegenüber den Sorptionsverteilungen zu kleineren Radienbereichen verschieben. Begründungen hierfür sind unter anderem in den Verfahren selbst oder in werkstoffbedingten Veränderungen des im Rahmen der porosimetrischen Auswertung einheitlich angenommenen Kontaktwinkels zu suchen.

Da die Porenradien der untersuchten Hohlraumssysteme mit Ausnahme der mit höheren Acrylatgehalten modifizierten Zementsteine unterhalb des Polymerpartikeldurchmessers liegen, ist auch hier aufgrund der Größenverhältnisse davon auszugehen, daß die Polymerpartikel weder das mineralische Porensystem verfüllen, noch die Kapillarporenflanken belegen. Demnach befinden sich die detektierten Porensysteme

lediglich als Hohlräume im Zementstein, in der polymeren Matrix und/oder im Kontaktbereich beider Systeme. Genauere Auskünfte zur Porenraumlage lassen sich aus den Verteilungen nicht direkt ablesen.

Auffällig stellt sich das beim Zementstein detektierte zweite, bei höheren Radien ausgebildete Porensystem dar, da ein homogener, wasserhaltiger Einkomponentenwerkstoff aus physikalischen Prinzipien lediglich ein Maximum in seiner Porenradienverteilung beinhaltet. Die Häufigkeit der vorkommenden Porenradien ist dann statistisch normalverteilt, was als Hinweis darauf zu werten ist, daß dieses zusätzliche Porensystem, das während der porosimetrischen Messung als erstes erfaßt wird, als Folge von "Ink-Bottle"-Effekten auftritt. Sie resultieren aus Durchdringungsproblemen des anfänglich nur an der Probenmantelfläche angreifenden Quecksilberdrucks. Wird die Probenmantelfläche schließlich durch weitere Drucksteigerung von dem Quecksilber intrudiert, werden unter anderem größere, zuvor für das Prüfmedium nicht zugängliche Poren befüllt.

Wie es bereits die Sorptionskurven andeuten, beeinträchtigt die Acrylatzugabe die chemisch-mineralogische Reaktion der Zementpartikel. Das Acrylat vergrößert insbesondere beim Übergang des K/Z-Wertes von 0,05 auf 0,10 das Porenvolumen und gleichzeitig den häufigsten Porenradius (Bild 25). Da die Verteilungskurven lediglich ein Maximum aufweisen, beschreiben diese offensichtlich alleinig das Porensystem der mineralischen Komponente. So verbleiben zwischen den Reaktionsprodukten, die während der Hydratation vom Zementkorn ausgehend aufeinander zuwachsen, größere Hohlräume. Ursächlich hierfür dürften die schon bei einem Temperaturniveau unterhalb von 0 °C einsetzenden und somit bei höheren Temperaturen schneller ablaufenden Filmbildeprozesse sein, die dann als partielle Polymerbeläge die Zementpartikel frühzeitig vor einem für die Hydratation unerläßlichen Wasserzutritt abschirmen.

Minimale Porenvolumen/Porenradienverhältnisse verschafft ein mit Styrol-Acrylat modifizierter Zementstein (Bild 26). Das dichteste Gefüge bildet sich bei einem K/Z-Wert von 0,10 aus. Demgegenüber führen K/Z-Werte von 0,05 zu einer geringfügigen und von 0,15 zu einer stärkeren Erhöhung der Porosität, die jedoch deutlich geringer als die des Referenzansatzes ausfällt. Folglich stimmen diese porosimetrischen Meßergebnisse hinsichtlich ihrer qualitativen Aussage mit denen der Stickstoffsorption überein. Neben dem Porenvolumen beeinflußt das Styrol-Acrylat den Hohlraum Aufbau: Ab einem K/Z-Wert von 0,10 kommt ein weiteres Porensystem hinzu, das phänomenologisch nicht sicher zuzuordnen ist.

Hinsichtlich der Porositätsveränderungen nimmt das Styrol eine Mittelstellung ein. Lediglich die beiden höheren Kunststoffgehalte bewirken auch in diesem Fall den Aufbau eines zweiten Porensystems bei gegenüber dem Zementstein minimal vergrößertem Porenvolumen (Bild 27). Hypothetischer Natur bliebe auch hier ein struktureller Zuordnungsversuch, da dieses Porensystem bei kleinem Kunststoffgehalt nicht auftritt. Möglicherweise charakterisieren die zweiten Verteilungsmaxima Hohlräume zwischen den eingefrorenen Polymerpartikeln, wie sie bereits durch rasterelektronenmikroskopische Gefügeaufnahmen dokumentiert wurden.

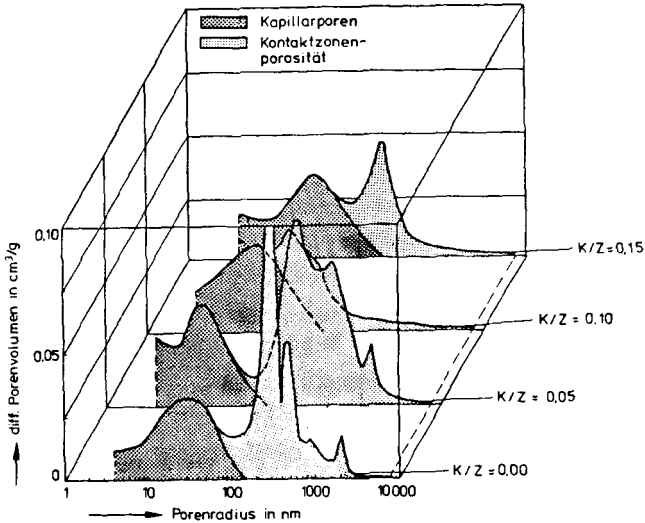
Ebenfalls mit Hilfe des Quecksilberdruckporosimeters erfolgte die Untersuchung der von unmodifizierten Mörteln oder Betonen bekannten Kontaktzonenporosität zwischen Bindemittel und Zuschlag. Die ermittelten Porenradienverteilungen enthalten die Bilder 29 bis 31, in denen sich hell hinterlegt das Porensystem der Kontaktzone von dem des Bindemittels abgrenzt. Für diese grafische Darstellungsform wurden die Porenradienverläufe der Zementsteinuntersuchung in Ordinateurichtung entsprechend dem Bindemittelgehalt der einzelnen Mörtelansätze reduziert und in die Verteilungsfunktionen der Mörtel qualitativ übertragen, da aufgrund des höheren W/Z-Wertes der Mörtel und Inhomogenitäten innerhalb der Mörtelprobe Gründe für Abweichungen bestehen.



Weiterhin ist davon auszugehen, daß aufgrund des nun betrachteten, um die Zuschlagkomponente erweiterten Dreiphasenwerkstoffs gegenüber dem separat analysierten Bindemittel unterschiedliche Porensysteme und somit hinsichtlich ihres qualitativen Verlaufs unterschiedliche Bindemittel-Porenradienverteilungen auftreten. Hier bietet das indirekte porosimetrische Meßverfahren keinen eindeutigen Hinweis für die phänomenologische Zuordnung zu einem Porensystem. Ausweislich der porosimetrischen Untersuchungen an Zementsteinen liegen deren Porenradienverteilungen bis auf diejenigen von acrylatmodifizierten Zementsteinen mit K/Z-Werten von 0,10 und 0,15 unterhalb von 100 nm. Folglich beschreiben die in Mörteln unterhalb von 100 nm oder des maximalen Grenzzadius der entsprechenden Zementsteinverteilung erfaßte Verteilungsmaxima ebenfalls die Bindemittelporosität.

In der Radienverteilung des Referenzansatzes deutet dessen erhöhte Kontaktzonenporosität auf eine unzureichende Verdichtbarkeit, die sich als Folge des niedrigen Wassergehalts einstellt. Verantwortlich hierfür ist die Diskrepanz zwischen einem innerhalb der Versuchsreihe konsequent konstant gehaltenem W/Z-Wert und den bei höheren Kunststoffgehalten einsetzenden Entmischungsproblemen.

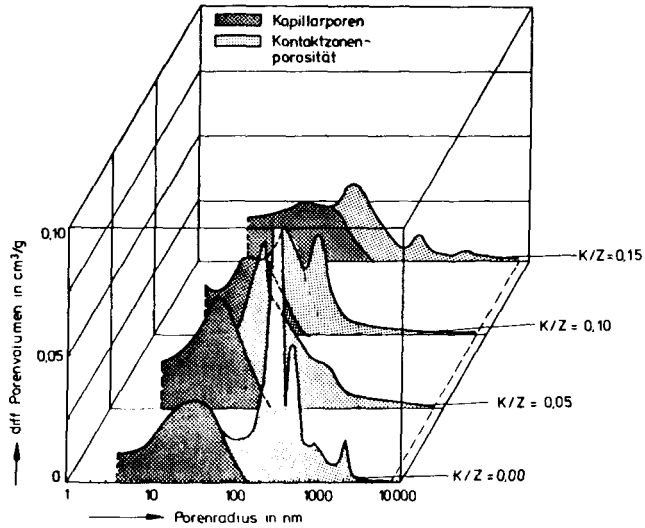
Gegenüber den zuvor behandelten acrylatmodifizierten Zementsteinproben stellen sich durch den Zuschlag erhebliche Veränderungen in der Porenverteilung des Bindemittels ein, da im Mörtel mit steigender Kunststoffzugabemenge das Verteilungsmaximum des Bindemittels nicht in dem Maße zu höheren Porenradien verschoben wird (Bild 29). Zunehmende Kunststoffgehalte mindern sogar das Gesamtporenvolumen des Mörtels, wobei die Porosität der Kontaktzone stärker abfällt als das Porenvolumen des Bindemittels zunimmt. Die auch gegenüber dem Referenzansatz gestiegene Gefügedichtigkeit im Bereich der Kontaktzone könnte unter anderem in einer Verbesserung der Benetzbarkeit des Zuschlags und der Verarbeitbarkeit liegen.



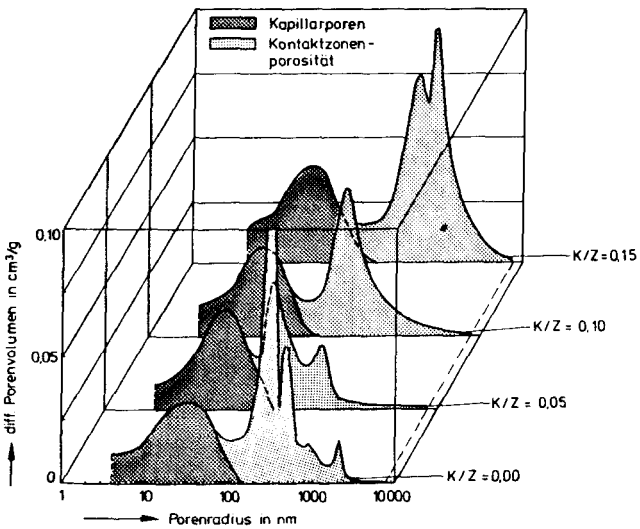
**Bild 29:** Porenradienverteilungen von acrylat-modifizierten Mörteln

Eine ungleich stärkere Herabsetzung des Porenvolumens mit steigendem Polymergehalt zeigen die styrol-acrylatmodifizierten Mörtel (Bild 30). Auch bei dieser Werkstoffzusammensetzung kompensiert die abnehmende Porosität der Kontaktzone Volumenzunahmen im Porenraum des Bindemittels, wie es sich deutlich bei einem K/Z-Wert von 0,15 einstellt. Somit führt die Modifizierung mit Styrol-Acrylat unter Verwendung der beiden höheren Kunststoffgehalte zur dichtesten Gefügestruktur.

Ein dem Referenzansatz vergleichbares Hohlräumssystem beinhalten styrolmodifizierte Mörtel. Einem bei ca. 30 nm angesiedelten und offensichtlich der mineralischen Bindemittelkomponente zuzuweisenden Porensystem schließt sich ein weiteres oberhalb von 100 nm an (Bild 31). Das im Rahmen der Zementsteinuntersuchung erfaßte zweite Porensystem tritt in den styrolmodifizierten Mörteln nicht auf. Im Gegensatz zu den filmbildenden Dispersionen vergrößert das Styrol mit seiner Zugabemenge das Porenvolumen, obwohl die Verarbeit-



**Bild 30:** Porenradienverteilungen von styrol-acrylatmodifizierten Mörteln



**Bild 31:** Porenradienverteilungen von styrol-modifizierten Mörteln

barkeit durch den verflüssigten Frischmörtelansatz verbessert wurde. Demzufolge verbleiben zusätzlich zur Kontaktzonenporosität Hohlräume zwischen den aufgelockerten Packungsstrukturen der unverfilmten Polymerpartikel, wie es auch die rasterelektronenmikroskopischen Gefügaufnahmen belegen.

#### 4.3 HYDRATATIONSKINETIK

Für mechanische PCC-Untersuchungen stellt der Verfestigungsfortschritt des modifizierten Betongefüges eine zentrale Frage dar. Zwangsläufig geben die zu einem bestimmten Probenalter ermittelten Kennwerte den jeweiligen Verfestigungszustand wieder, der in seiner Entwicklung durch die Polymerzugabe beeinflussbar ist. Beispielsweise können die sich im mineralischen Bindemittel ausbildenden polymeren Strukturelemente während der chemisch-mineralischen Reaktion ablaufende Diffusionsprozesse behindern. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden einerseits die anfängliche Zementhydratation, andererseits die Langzeitfestigkeitsentwicklung zeitlich verfolgt.

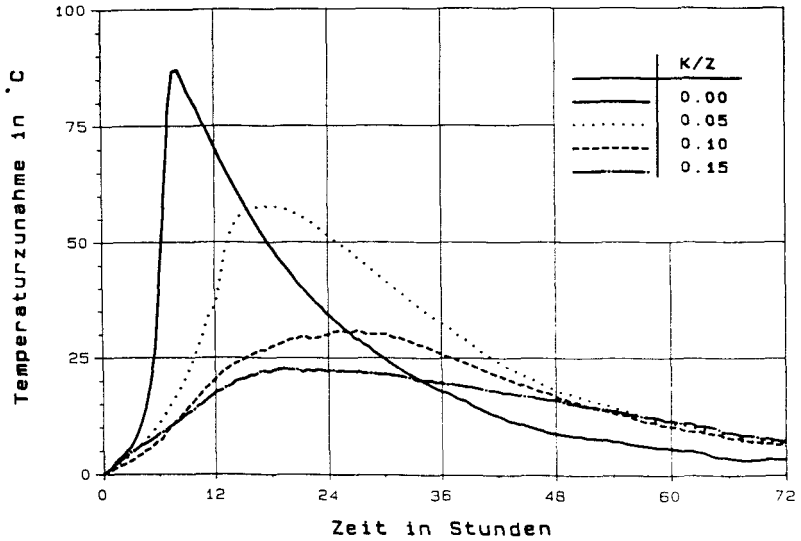
Ein Maß für die einsetzende Gefügeverfestigung repräsentiert die exotherme Klinkerphasenreaktion mit dem Anmachwasser, die mittels zeitabhängiger Temperaturmessung erfaßt werden kann. Im Rahmen der Versuchsdurchführung wurde die Temperaturentwicklung von modifizierten Zementleimansätzen, die in ihrer Zusammensetzung denen der Porositätsuntersuchung entsprachen, im Vergleich zur unmodifizierten Referenz über eine rechnergestützte Vielstellenmeßanlage mit angeschlossenen Thermoelementen aufgenommen. Zur Minderung von Reaktionswärmeabgabe und äußeren Temperatureinflüssen erhärteten die untersuchten Zementleimansätze in Hartschaumboxen. Dieser einfache Meßaufbau genügt gegenüber apparativ aufwendigeren adiabatischen Versuchsbedingungen für vergleichende Aussagen.

Die an den unterschiedlich modifizierten Ansätzen gemessenen Temperaturverläufe geben die Bilder 32 bis 34 wieder. Danach setzen alle Dispersionen grundsätzlich die maximale Hydratationstemperatur herab und verzögern von Beginn an die Klinkerreaktivität, wobei sich diese Effekte mit steigendem Kunststoffgehalt und vor allem bei Acrylatzugabe verstärken. Betrachtet man den Wärmeumsatz, der die exothermen Reaktionsprozesse quantitativ charakterisiert und von dem Flächeninhalt unterhalb der Temperaturkurven beschrieben wird, wirken sich geringe Kunststoffgehalte von  $K/Z = 0,05$  und die Styrolmodifizierung während des betrachteten Zeitraums nicht reaktionshemmend aus.

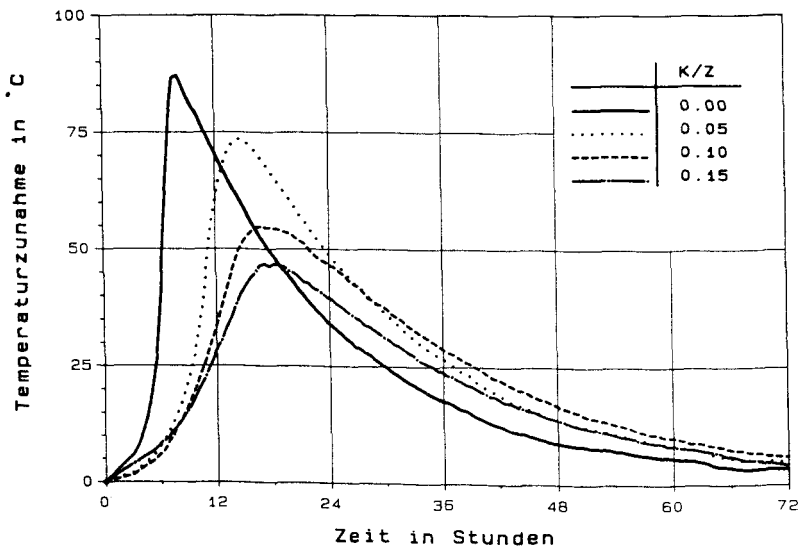
Wie es bereits die Porositätsuntersuchungen ergaben, stört das Acrylatadditiv bei höheren Gehalten die anfängliche Hydratation erheblich, wohingegen styrolmodifizierte Ansätze ein dem unmodifizierten Zementleim ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen. Diese Erscheinung ist ein weiteres Indiz für die Annahme, daß frühzeitig einsetzende Filmbildungen in Form von Sperrschichten Hydratationsprozesse dämpfen.

Sollen verschiedene PCC-Mischungsansätze nach 28tägiger Erhärtung hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeitseigenschaften vergleichend beurteilt werden, stellen Kenntnisse zu deren Festigkeitsentwicklung eine wesentliche Grundlage dar, da polymere Effekte offensichtlich auch den mineralischen Reaktionsprozeß beeinflussen. Daher sollen Teilergebnisse aus Abschnitt 6.1 zur Festigkeitsentwicklung von polymermodifizierten Betonen am Beispiel der Zylinderdruckfestigkeit andiskutiert werden (Bilder 35 bis 37). Diese Festigkeitskennwerte basieren auf Ergebnissen von Druckprüfungen an normgelagerten Zylinderproben, deren Abmessungen 80 mm im Durchmesser und 160 mm in der Höhe betragen.

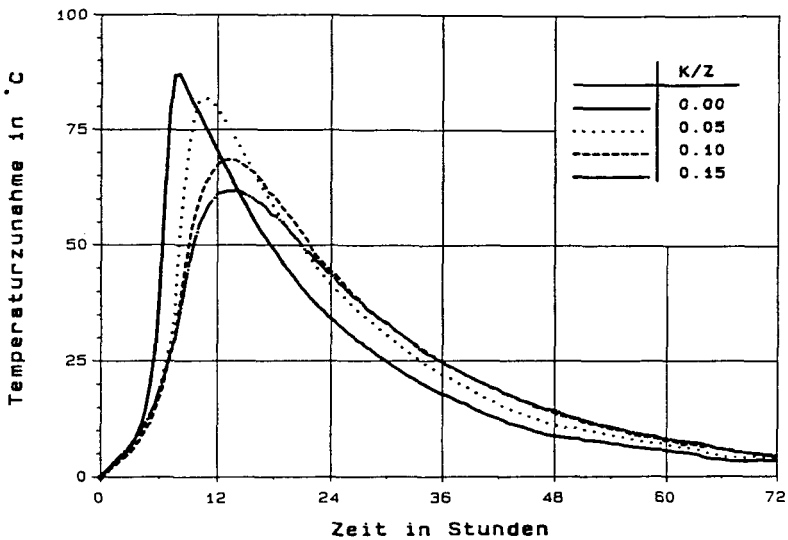
Die Festigkeitsentwicklung der unterschiedlich modifizierten Betone bestätigt tendenziell die Ergebnisse aus den Hydratationstemperaturmessungen, indem mit steigendem Kunststoff-



**Bild 32:** Entwicklung der Hydratationstemperatur von acrylatmodifizierten Zementsuspensionen



**Bild 33:** Entwicklung der Hydratationstemperatur von styrol-acrylatmodifizierten Zementsuspensionen



**Bild 34:** Entwicklung der Hydratationstemperatur von styrolmodifizierten Zementsuspensionen

gehalt infolge der verzögerten Gefügeausbildung die Frühfestigkeit und teilweise die Endfestigkeit herabgesetzt werden. Während des Beobachtungszeitraums trat in den mit filmbildenden Systemen modifizierten Betonproben eine gegenüber der Referenz deutliche Nachverfestigung ein. Wird demnach das 28-Tage-Festigkeitsverhalten von acrylatmodifiziertem Beton mit einem K/Z-Wert von 0,15 untersucht, so besitzt dieser zu diesem Zeitpunkt lediglich 46 % seiner 2-Jahres-Druckfestigkeit. Andererseits zeigen styrolmodifizierte Betone wiederum anhand der Kurvenverläufe ein normalbetonähnliches Verfestigungsverhalten, da ihr Festigkeitszuwachs nach einem Jahr abgeschlossen ist und sich die 28-Tage-Festigkeit auf ca. 89% der Endfestigkeit beläuft.

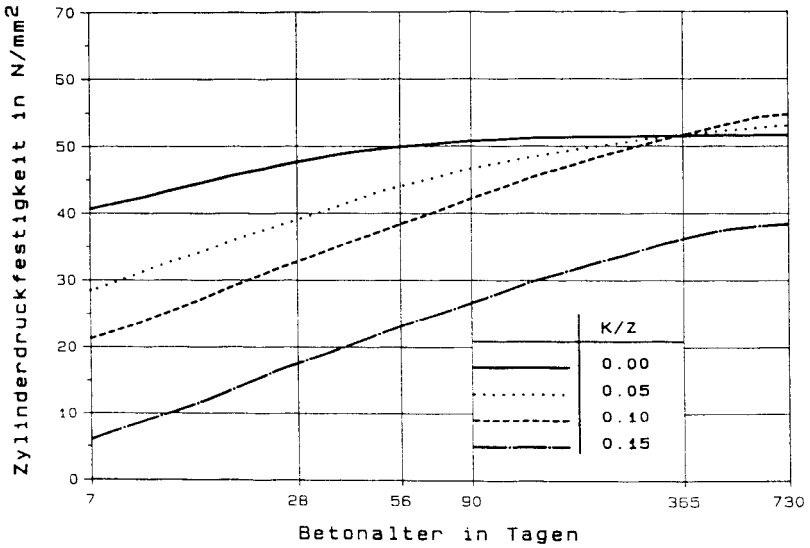


Bild 35: Druckfestigkeitsentwicklung von acrylat-modifiziertem Beton

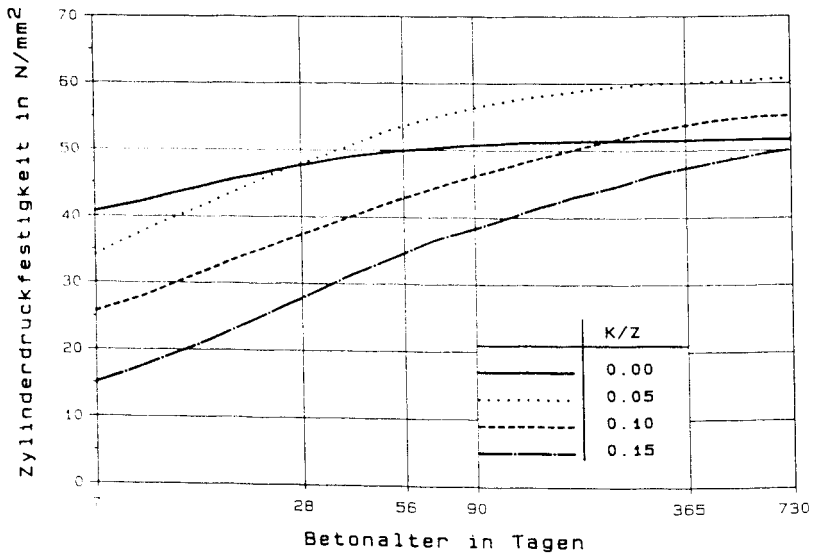
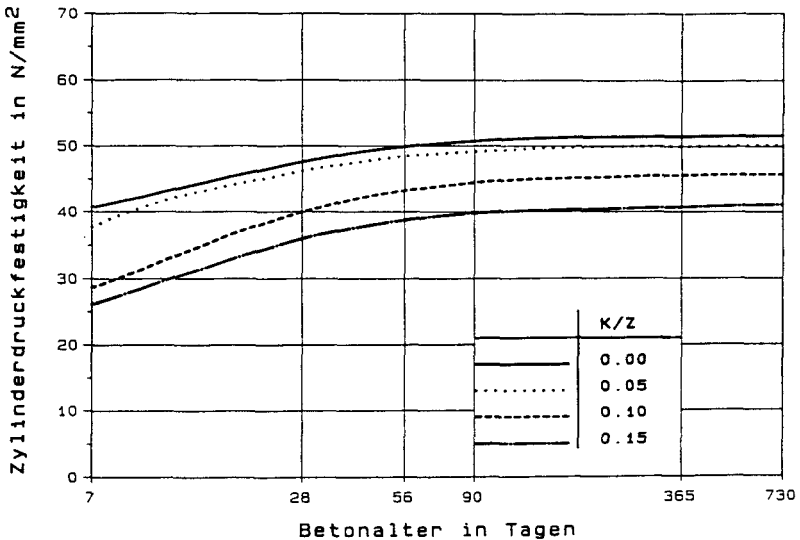


Bild 36: Druckfestigkeitsentwicklung von styrol-acrylatmodifiziertem Beton





**Bild 37:** Druckfestigkeitsentwicklung von styrol-modifiziertem Beton

#### 4.4 STRUKTURMODELL FÜR PCC

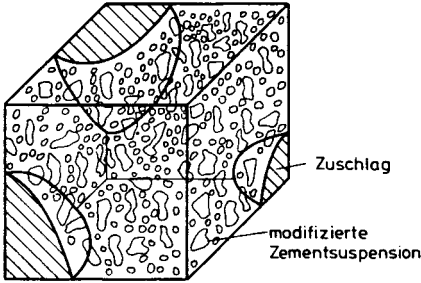
Nach den erarbeiteten Erkenntnissen zur Morphologie von PCC bedürfen die in der Literatur angegebenen Modelle einer Präzisierung. Grundsätzlich muß hierbei unter Berücksichtigung der thermischen Kunststoffkennwerte streng in film- und nichtfilmbildende Systeme unterschieden werden. Lediglich letztere erfaßt das von KOLONKO nicht näher verifizierte Strukturmodell (Bild 1), in dem die Polymerpartikel in ihrer eingefrorenen, globularen Gestalt im Zementstein verharren. Sie dienen folglich nur als passiver Füllstoff, der sich aufgrund seines fehlenden mechanischen Verbundes zu den angrenzenden Partikeln nicht stabilisierend an dem komplexen Kräftefluß innerhalb des heterogenen Werkstoffs beteiligen kann.

Angesichts ihrer verflüssigenden Wirkung kann die Zugabe der nichtfilmbildenden Styroldispersion hauptsächlich zur Anmachwassereinsparung genutzt werden, was dann zu den vom konventionellen Beton bekannten Eigenschaftsverbesserungen führt. Einschränkend muß allerdings angemerkt werden, daß ein zunehmender Dispersionsgehalt zwar einen erwünschten Verflüssigungseffekt und eine Verbesserung der mineralischen Hydratationsbedingungen, gleichzeitig jedoch je nach Betonrezepturabstimmung eine Festigkeitsminderung unter anderem infolge einer anwachsenden Kontaktzonenporosität bewirkt. Letzteres gilt vor allem, wenn keine Zugabewasserreduzierung vorgenommen wird.

Entsprechend den Ergebnissen der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen scheinen sich ausschließlich filmbildende Systeme hinsichtlich ihres zusammenhängenden Gerüstaufbaus und der kraftschlüssigen Kopplung an den Zuschlag für eine wirksame mechanische Stabilisierung des Betongefüges zu eignen, so daß auf diese Modifizierungsvariante im folgenden näher eingegangen wird, um das von OHAMA (Bild 2) angegebene Stufenmodell entsprechend dem erarbeiteten morphologischen Erkenntnisstand durch ein eigenes Strukturmodell für PCC weiterzuentwickeln (Bild 38).

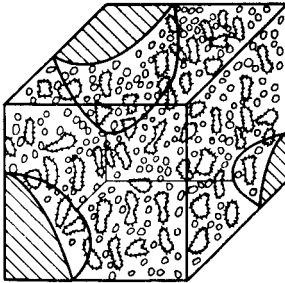
Im homogenisierten Frischbetonansatz liegen die Zuschlagkörner in der aus Zement, Kunststoffdispersion und Zugabewasser bestehenden Bindemittelsuspension vor (Phase 1). Hinsichtlich der Größenverhältnisse der gelösten Feststoffkörper fallen die Polymerpartikel mit einem Teilchendurchmesser von  $0,1 \mu\text{m}$  deutlich kleiner aus als die im Mikrometerbereich angesiedelten Zementklinker.

Während ihrer Hydratation wachsen die Reaktionsprodukte ausgehend von den Zementkörnern in die wassergefüllten Hohlräume, so daß die Polymerteilchen durch die sich in ihrem Volumen vergrößernden Hydratationsprodukte verdrängt werden (Phase 2). Als Folge des mineralischen Verfestigungsprozesses wird ein Teil des verfügbaren Wassers von den Zementin-



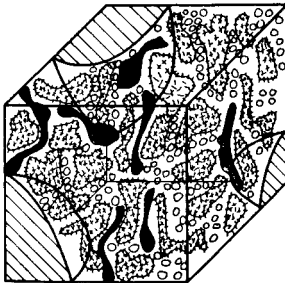
Phase 1: Homogenisierter PCC

- Polymerpartikel
- Zementkorn



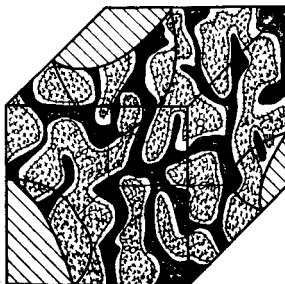
Phase 2: Einsetzende Zementhydratation, partielle polymere Agglomeratbildung

- hydratisierendes Zementkorn



Phase 3: Fortschreitende Gefügeverfestigung mit bereits verfilmten Polymerpartikeln

- verfilmtes Polymer



Phase 4: Erhärtete polymer-mineralische Bindemittelmatrix

- polymere Matrix
- mineralische Matrix

Bild 38: PCC-Strukturmodell

haltsstoffen chemisch gebunden und gleichzeitig der Dispersion entzogen. Schließlich verkürzt sich die freie Weglänge der Polymerteilchen und erste instabil dispergierte Partikel beginnen zu agglomerieren, indem das Dispergiermedium seine Wirksamkeit verliert. Diese, vor allem bei niedrigen Filmbildetemperaturen frühzeitig erzeugten Sperrschichten verzögern offensichtlich die chemisch-mineralogische Reaktion.

Mit fortschreitender Zementhydratation setzt dann die Verschlaufung der agglomerierten Partikel zu polymeren Struktursegmenten ein, da dies die thermischen Bedingungen zur Filmbildung der betrachteten Kunststoffdispersion offensichtlich gestatten (Phase 3). Im verfestigten PCC setzt sich das gefügebrauchstaugliche Bindemittel aus zwei superponierten, mäanderförmig ineinander verschlungenen Matrixsystemen zusammen, die beide kraftschlüssig an die Zuschlagkörner ankoppeln und somit wichtige Strukturelemente zur Übertragung von Zugkraftanteilen innerhalb des Gefüges ausbilden. Einige der Polymerpartikel werden im Laufe der Hydratation in der Zementsteinmatrix eingeschlossen, so daß diese Teilchen lediglich Füllstoffcharakter besitzen.

Gegenüber dem von OHAMA formulierten Stufenmodell weist das hier postulierte wesentliche Unterschiede auf, da OHAMA von polymerumhüllten Zementsteinbereichen ausgeht. Nach seinen Vorstellungen durchzieht ein aus Membranen aufgespanntes Netzwerk mit eingelagerten, voneinander separierten Zementsteininseln das Bindemittel, wohingegen das eigene Modell zwei überlagerte, mechanisch selbsttragende und hinsichtlich ihrer Form stabwerkartige Gerüststrukturen zugrunde legt.

Durch die Kunststoffzugabe stellen sich erhebliche Veränderungen in den Porensystemen des polymer-mineralischen Bindemittels ein. Das sich als Folge der Klinkerphasenreaktion bildende Zementgel wird hinsichtlich seiner umgesetzten Menge mit zunehmendem Kunststoffgehalt durch Acrylatadditive deutlich gemindert, durch die Styrol-Acrylatdispersion hingegen nicht. Vergleichbare Ergebnisse zeigen Untersuchungen

des Kapillarporensystems, indem die polymere Zugabemenge im Falle des Acrylats das Porensystem aufweitet, wohingegen der Einsatz von Styrol-Acrylat unter Verwendung eines K/Z-Wertes von 0,10 sogar zum dichtesten Bindemittelgefüge führt. Die Porosität der Verbundzone zwischen der modifizierten Bindemittelmatrix und dem Zuschlag wird unabhängig von der filmbildenden Dispersionsart mit steigendem Polymergehalt reduziert.

## 5 KURZZEITTRAGVERHALTEN VON PCC

Mit Hilfe der erarbeiteten Erkenntnisse zu den mechanischen Eigenschaften der Polymeradditive und zur Morphologie von PCC werden im folgenden die polymerbewirkten mechanischen Eigenschaftsveränderungen von PCC unter Kurzzeitbeanspruchung sowohl unter üblicherweise gewähltem Normalklima als auch bei unterschiedlich abgestuften Temperaturen um den Glasumwandlungsbereich des zugesetzten Kunststoffes dargestellt [77]. Durch diese Prüftemperaturabstimmung soll der Einfluß des temperaturabhängigen polymeren Last-Verformungsverhaltens auf die Lastabtragung im PCC-Gefüge nachgewiesen werden. Zur Interpretation der ermittelten Versuchsergebnisse faßt zuvor der anschließende Abschnitt die wichtigsten bekannten Grundlagen zum Tragverhalten von Beton zusammen, um die Einflußnahme der gegenüber konventionellen Betonen zusätzlichen Polymerphase deutlicher aufzeigen zu können.

### 5.1 GRUNDLAGEN DES BETONTRAGVERHALTENS

Der Baustoff Beton zählt aufgrund seines zweiphasigen Systemaufbaus, bestehend aus Zuschlag und dem Zementstein als Bindemittel des Kornhaufwerks, zu den heterogenen Werkstoffen. Bei Berücksichtigung unterschiedlicher mechanischer

Eigenschaften der Einzelkomponenten und herstellungsbedingter Imperfektionen, wie Luftporen und Verdichtungseinflüsse stellt sich unter homogener Lastbeanspruchung ein gleichermaßen heterogener wie komplexer Kräftefluß im Gefüge ein.

Werden die mechanischen Eigenschaften der Einzelkomponenten zugrunde gelegt, so besitzen Zementstein und üblicherweise eingesetzter Zuschlag für sich jeweils höhere Festigkeiten als der aus beiden Werkstoffkomponenten zusammengesetzte Beton. Somit läßt sich das Betontragverhalten nur unvollständig über die Eigenschaften der Komponenten beschreiben, da offenbar der Kopplung beider Phasen entscheidende Bedeutung zukommt.

Umfangreiche Forschungsarbeiten beweisen, daß die Kontaktzone gegenüber dem übrigen Zementstein Unterschiede hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus und ihrer mechanischen Eigenschaften besitzt [78 bis 80]. Beides wird sowohl vom Wassergehalt als auch von der Art des Zements und des Zuschlags beeinflußt. Die Kontaktzone umschließt das Zuschlagkorn mit einer Dicke von ca. 50 µm und kann wiederum aufgrund der ihr eigenen Schichtung zusätzlich untergliedert werden. Im Bereich der Kontaktschicht bestimmt der Verbund beider Phasen die Höhe der übertragbaren Spannungen.

Als den Verbund kennzeichnende Größe liegt die Haftzugfestigkeit beider Phasen je nach Gesteinsart des verwendeten Zuschlags und seiner Oberflächenbeschaffenheit deutlich unterhalb der Zugfestigkeit des Zementsteins [81]. Diesen Effekt führt ZIMBELMANN [82] auf die charakteristische Kontaktzonenschichtung zurück, deren Ursache letztlich mit dem Hydratationsprozeß zusammenhängt. Nach dem Anmachen umzieht ein Wasserfilm den Zuschlag, durch den im Laufe der chemisch-mineralogischen Reaktion langfaserige, weniger dicht angeordnete Hydratationsprodukte wachsen. Durch die Zugabe von Tensiden, die ebenfalls in Kunststoffdispersionen enthalten sind, konnte die Verbundfestigkeit zwischen Bindemittel und Zuschlag gesteigert werden, was der Autor mit

einer verbesserten Benetzbarkeit der Zuschlagkörner und einer daraus resultierenden Herabsetzung der Wasserfilmschichtdicke begründet.

Neben den werkstofflich bedingten Inhomogenitäten bewirken vor allem die unterschiedlichen Elastizitätsmoduli von Zementstein und Zuschlag einen gestörten Kraftfluß innerhalb des Betons. Spannungsoptische Modellmeßmethoden verdeutlichen sehr eindrucksvoll, daß der steifere Zuschlag die induzierten Hauptspannungen förmlich anzieht [83]. Demnach werden Spannungen nicht wie in homogenen Stoffen parallel zur äußeren Kraftrichtung abgetragen, sondern vergleichbar mit der Tragwirkung eines Fachwerkes konzentriert zwischen den Zuschlagkörnern weitergeleitet (Bild 39).

Diese Form der Lastabtragung verursacht einerseits für die Kraftumlenkung erforderliche, mehrachsige Spannungszustände mit für den Werkstoff kritischer Zugbeanspruchung, andererseits treten neben gering ausgelasteten Teilbereichen Zonen mit Spannungskonzentrationen auf. In diesen hochbeanspruchten Zonen kommt es nach örtlichem Überschreiten der Festigkeit zu begrenzter Ribbildung, die im Laufe des Belastungsvorgangs zu einer ständigen Änderung des Tragsystems führt.

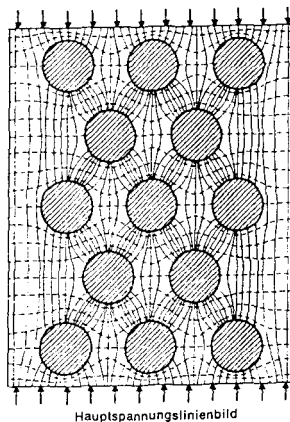


Bild 39: Spannungsverteilung im Normalbetonmodell [81]

Hierbei formieren sich im Bindemittel um einzelne Strukturelemente, wie Zuschlagkorn und Luftpore, komplexe Spannungszustände. Vom Zuschlagkorn als vergleichbarem Fachwerkknoten gehen sowohl Druck- als auch Zugstreben aus, so daß vor allem die zugbeanspruchte Verbundzone zwischen Bindemittel und Zuschlag aufgrund ihrer geringen Haftzugfestigkeit eine Schwachstelle im Tragsystem darstellt.

Auch im Bereich von Luftporen führen derartige Unstetigkeitsstellen innerhalb des Kraftflusses zu erheblichen Spannungskonzentrationen, die basierend auf theoretischen Berechnungsmodellen Zugspannungsanteile in Höhe der äußeren Druckbeanspruchung annehmen können. Unter Berücksichtigung der geringen Zugfestigkeiten innerhalb der Verbundzone und der Zementsteinmatrix treten neben hydrationsbedingten

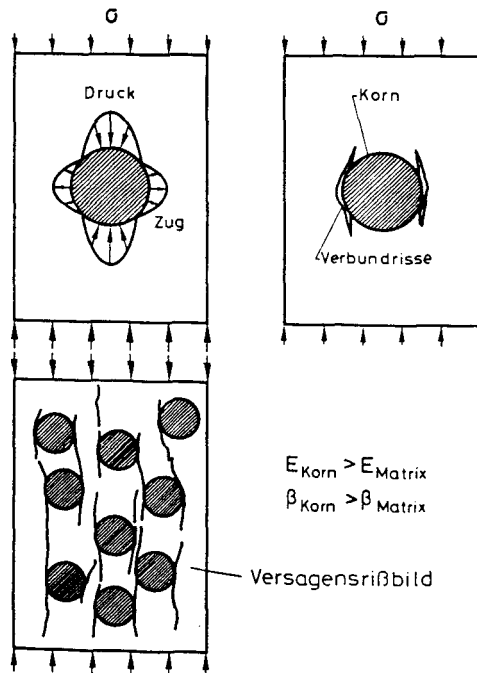


Bild 40: Mikrorißbildung unter Druckbeanspruchung [72]



Vorschädigungen erste lastinduzierte Mikrorisse bei Druckbeanspruchung deutlich unterhalb der Bruchlast ein [84, 48].

Während des Belastungsvorganges kommt es unter Druckbeanspruchung zunächst zur Mikrorißbildung senkrecht zu den wirkenden Zugspannungen im Äquatorbereich des Korns und den Polen der Luftporen (Bild 40). Bei zunehmender Beanspruchung führt die Rißfortpflanzung zu Geometrieänderungen innerhalb des Werkstoffs, die durch Querverschiebungen der Zuschlagkörner zusätzliche Zugspannungen und schließlich weitere Rißbildungen in der äußeren Kraftachse erzeugen. Nach weiterem Rißfortschritt durchziehen letztendlich Stabbündel den Probekörper, die durch Ausknicken oder Abscheren zum Versagen führen. Folglich ist der Bruch unter Druckbeanspruchung ein aus der Heterogenität des Betonwerkstoffs resultierender Zugbruch.

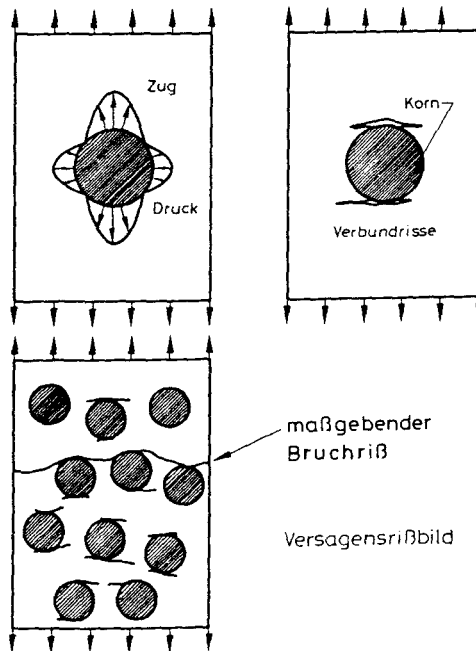


Bild 41: Mikrorißbildung unter Zugbeanspruchung [72]

Unter äußerer Zugbeanspruchung kehren sich die Spannungen und Rißbilder um. Die Mikrorisse liegen nun an den Polen der Zuschlagkörner (Bild 41). Jedoch wird die Rißfortpflanzung beschleunigt, da sich die eingeleitete Zugspannung direkt an der Rißaufweitung beteiligt. Durch die normal zur äußeren Kraftrichtung orientierten Mikrorisse wird der lastübertragende Probenquerschnitt eingeschnürt, so daß meist ein Bruchriß ausgehend von einer Gefügeschwachstelle zum raschen Zugversagen führt.

Verbesserungen des Betontragverhaltens können einerseits durch eine Erhöhung der Verbund- und Zugfestigkeit der Zementsteinmatrix, andererseits durch eine Anpassung des Bindemittel-Elastizitätsmoduls an den des Zuschlags erzielt werden. Letzteres läßt sich technisch nur bedingt erfüllen, da hochfeste Zemente den Elastizitätsmodul des Zementsteins lediglich auf ca. 50 % desjenigen üblichen Naturgesteins steigern. Neben dem Abbau von Spannungskonzentrationen durch Verwendung gedrungener Zuschläge mit stetiger Sieblinie können beispielsweise hochfeste Zemente, rauhe Kornoberflächen, geringer W/Z-Wert und gute Verdichtung das Zugtragverhalten von Betonen verbessern. Bei PCC wäre demnach zu klären, ob die Polymermatrix aufgrund ihrer Gefügebildung rißüberbrückend wirken und/oder die Verbundfestigkeit zwischen Matrix und Zuschlag steigern kann.

Üblicherweise wird das Tragverhalten von Werkstoffen an geeigneten Prüfkörpern in einer mechanischen Belastungseinheit untersucht und anhand ausgewerteter Kenndaten beurteilt. Diese Kenndaten bilden unter anderem für Bemessungsaufgaben realer Bauteile und sicherheitstheoretische Betrachtungen eine unverzichtbare Grundlage. Im letzteren Fall stehen Fragen zum Bruchverhalten – zäh oder spröde – im Vordergrund.

Sprödes Bruchverhalten kennzeichnet Werkstoffe, die mit Erreichen ihrer Festigkeit schlagartig versagen. Gegenätzlich hinsichtlich ihrer Bruchcharakteristik verhalten sich zähe Werkstoffe, da sie nach Überschreiten der Festigkeit ihre Tragfähigkeit unter weiterer Verformungszunahme - allerdings ohne nennenswerte Spannungsänderung - beibehalten.

Gegenüber dieser Stoffklassifizierung differieren Betone im wegeregelten Druckversuch angesichts ihrer dabei aufgenommenen qualitativen Arbeitslinienverläufe. In Abhängigkeit von den wesentlichen Einflußgrößen wie Belastungsgeschwindigkeit und Festigkeitsklasse zeigen sie unter konstanter Verformungsgeschwindigkeit bis zur Druckfestigkeit einen steilen Anstieg der Arbeitslinie. Nach Überschreiten des Maximums schließt sich ein weniger stark geneigter und bei höherer Stauchung flacher auslaufender Entlastungsast an [85]. Anhand dieser Arbeitslinie läßt sich zeigen, daß Beton aufgrund des abfallenden Astes weder einem zäh noch einem spröde versagenden Stoff eindeutig entspricht, da er nicht schlagartig nach Erreichen der Druckfestigkeit versagt und seine Tragfähigkeit unter plastischer Verformungszunahme nur teilweise aufrechterhält.

Im zentrischen, ebenfalls verformungsabhängig geregelten Zugversuch verlaufen die Arbeitslinien von gekerbten Betonproben nach Versuchen von ELIGEHAUSEN und SAWADE [86] qualitativ wie jene unter Druckbeanspruchung. Jedoch führt die verminderte Zugtragfähigkeit zu wesentlich geringeren, vom Beton übertragbaren Spannungs-Dehnungswerten. Bei diesen Versuchen stellte sich in der Regel ein durchgehender Riß ein, der mit Hilfe der Fluoreszenz-Eindringmethode bei ca. 70 % der Höchstlast im abfallenden Teil der Arbeitslinie sichtbar wurde. Somit dürfte die Lastübertragung im Rißzustand über partiell intakte Haftverbundflächen oder Verzahnungen zwischen Matrix und Zuschlag stattfinden. WEIGLER und BIELAK [87] konnten in ihren Untersuchungen zum Zugtragverhalten keinen Entlastungsast ermitteln.

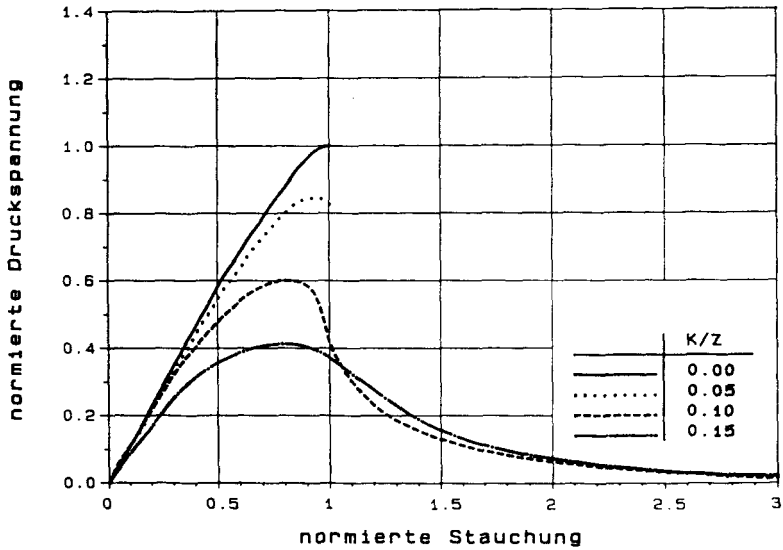
Die tendenzielle Zuordnung des Betontragverhaltens zu einem spröden oder zähen Werkstoff wird in der Literatur unterschiedlich vorgenommen, wobei die Interpretationen des bei Druckbeanspruchung festzustellenden abfallenden Astes innerhalb der Arbeitslinie und die bruchauslösenden Mechanismen im Hinblick auf die Bruchart differieren. Einerseits wird der Beton wegen seines Vermögens, Spannungsspitzen durch Ribbildung umzulagern, den zähen Werkstoffen zugewiesen. Andererseits attestiert bei mikrostruktureller Betrachtung gerade die Mikroribbildung durch Einwirkung von Spannungsspitzen sprödes Werkstoffverhalten, so daß die integral aufgenommene Betonverformung letztlich die Summation von Rissen wiedergibt [88].

Ebenfalls kritisch muß die Anwendung der Kontinuumsmechanik zur Beschreibung der Lastabtragung in heterogenen Werkstoffen beurteilt werden. Infolge der Betonstruktur liegt im Beton unter konstanter äußerer Beanspruchung keine lineare Spannungsverteilung vor, so daß aufgeführte Spannungen lediglich den Mittelwert einer inhomogenen Verteilung angeben. Aus den einachsigen Versuchen ermittelte Spannungs-Dehnungsbeziehungen repräsentieren bei strenger Betrachtung keinen innerhalb des Probekörpers ortsunabhängigen Zusammenhang zwischen Last und Verformung, welches eine Grundlage für ein Stoffgesetz darstellt. Vielmehr werden Spannungsspitzen und scheinbare Dehnungsanteile des Materials, die aus Mikroribbildungen resultieren, linearisiert. Daher müßten Stoffgesetze für heterogene Werkstoffe strukturellen Unregelmäßigkeiten, während des Belastungsvorgangs sich ausbildenden Ribformationen und innerhalb des Gefüges schwankenden Materialfestigkeiten Rechnung tragen [89].

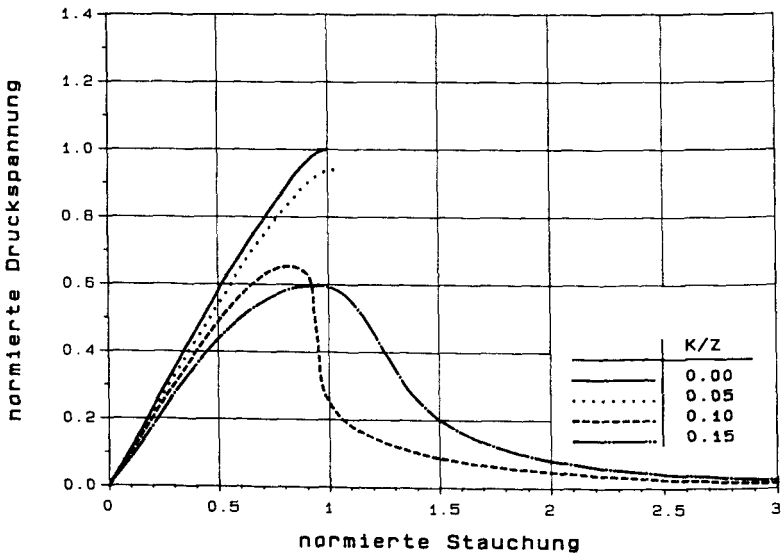
## 5.2 LAST-VERFORMUNGSVERHALTEN UNTER DRUCKBEANSPRUCHUNG BEI RAUMTEMPERATUR

Zur Erfassung des Einflusses polymerer Strukturausbildungen auf das Tragverhalten von PCC wurden deren Arbeitslinien im Druckversuch unter Raumtemperaturverhältnissen aufgenommen. Diese Versuchsreihe schloß als polymere Strukturformen sowohl das unverfilmte Polymerhaufwerk als auch konventionell oder nachträglich verfilmte Polymermatrixsysteme ein. Hierzu wurden zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser von 80 mm und einer Höhe von 240 mm entsprechend den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt. Bis zum 28-Tage-Prüftermin lagerten die Proben zunächst 7 Tage in Wasser und anschließend im Normalklima. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Ermittlung des statischen Elastizitätsmoduls nach DIN 1048 [64]. Wesentliche, für die vergleichende Untersuchung jedoch unbedeutende Abweichungen vom genormten Versuchsablauf betrafen einerseits die Probenform, andererseits das Wegmeßprinzip und die Versuchsregelung.

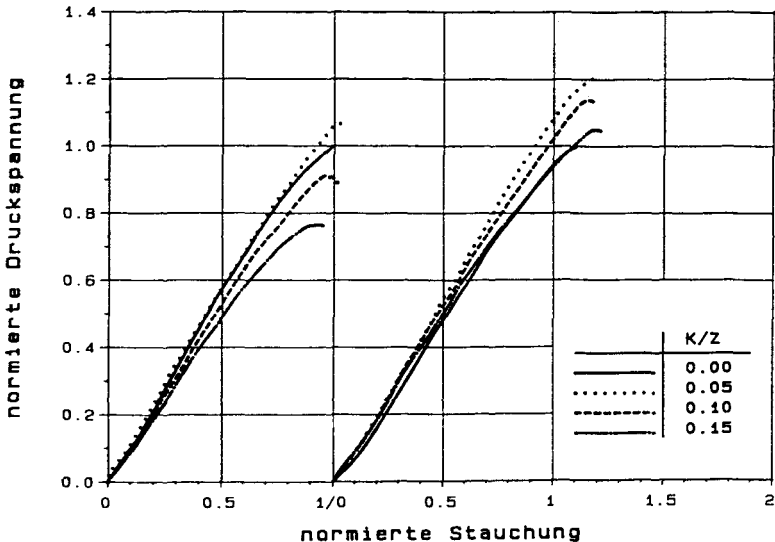
Zur Verformungsmessung wurde auf ein spezielles, in der Norm gefordertes Längenmeßgerät verzichtet. Da dieses unter dem vergleichenden Untersuchungsaspekt nicht von entscheidender Bedeutung ist, erfolgte die Bestimmung der Probenstauchung über die Abstandsänderung der Druckplatten sowie der Probenhöhe als Bezugslänge. Im Gegensatz zu dem vorgeschriebenen kraftgeregelten Versuchsablauf, bei dem die Probe mit einer konstanten Belastungsrate beaufschlagt wird und daher die Lastaufnahme lediglich bis zum Erreichen der Maximalkraft verfolgt werden kann, erlaubt eine prüfmaschinenkonstante Maschinenregelung Aussagen zum Werkstoffverhalten auch nach Überschreiten der Druckfestigkeit. Gerade dieser Nachtraglastbereich erlaubt die in dieser Versuchsreihe beabsichtigte Beurteilung des Bruchverhaltens von PCC.



**Bild 42:** Auf die Bruchkenngrößen des Referenzbetons normiertes Spannungs-Dehnungsverhalten von acrylatmodifiziertem Beton unter Raumtemperatur und nach zyklischer Vorstauchung. Betonalter: 28 Tage.



**Bild 43:** wie Bild 42, jedoch normiertes Spannungs-Dehnungsverhalten von styrol-acrylatmodifiziertem Beton



**Bild 44:** wie Bild 42, jedoch normiertes Spannungs-Dehnungsverhalten von styrolmodifiziertem Beton mit unverfilmten Polymerpartikeln: linke Kurvenschar, sekundärverfilmter Matrix: rechte Kurvenschar.

Um anfängliche Krieeffekte des Betons auszuschalten, wurden die Probekörper zunächst zehnmals bis zu einem Drittel der zu erwartenden, aus Vorversuchen abgeschätzten Stauchung bei Druckfestigkeit zyklisch belastet und anschließend bis zum Versagen gedrückt. Die Arbeitslinien der mit einer konstanten Prüfgeschwindigkeit von 2,5 mm/min gestauchten Probekörper enthalten die Bilder 42 bis 44.

Gegenüber den an normgerechten, mit Dehnmessstreifen applizierten Probekörpern stellen sich bei der hier gewählten Wegmessung über die Probekörperhöhe ungleichmäßige Verformungsverhältnisse ein. Dies betrifft vor allem inhomogene Deformationszustände im Bereich der Lasteinleitung und der Probenmitte. Da sich diese Verformungsverhältnisse in erster Näherung für alle geprüften Probekörper gleichermaßen auswirken und exakte Angaben der Stauchungswerte zur vergleichenden Beurteilung ohne Bedeutung sind, werden die Arbeitslinien einheitlich auf die Bruchgrößen des als Referenz

dienenden Normalbetons normiert. Im Falle der Spannungsnormierung beträgt die Bruchspannung  $52,2 \text{ N/mm}^2$ .

Eine Gegenüberstellung der ermittelten Arbeitslinien belegt sehr deutlich den Unterschied zwischen primär- und nicht- bzw. potentiell sekundärfilmbildenden Polymeradditiven. Unter Raumtemperaturverhältnissen zeigen durch primärfilmbildende Dispersionen modifizierte Betone im Vergleich zur Referenz mit zunehmendem Kunststoffgehalt sowohl einen Anstieg des Verformungsvermögens als auch einen Abfall der Druckfestigkeit und des Elastizitätsmoduls. Neben den noch zu diskutierenden Einflußgrößen resultiert die Festigkeitsreduzierung unter anderem aus der mit zunehmendem Kunststoffgehalt verstärkt einsetzenden Hydratationsbehinderung, so daß die PCC bei dem hier festgelegten Probenalter unterschiedliche mineralische Erhärungsgrade besitzen.

Während konventioneller Beton wie auch PCC mit geringem Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,05$ ) direkt nach Erreichen der Festigkeit, also spröde, versagen, kennzeichnet der abfallende Kurvenast bei höheren  $K/Z$ -Werten ( $K/Z \geq 0,10$ ) zähes Werkstoffverhalten. Mithin erweicht die polymere Matrix das Bindemittel und bewirkt die erhöhte Duktilität von PCC. Dieses Phänomen korrespondiert letztlich mit dem physikalischen Zustand der Polymermatrix während der mechanischen Prüfung, da die gewählte Prüftemperatur oberhalb der polymeren Glastemperatur liegt und der Kunststoff unter diesen thermischen Bedingungen nur geringe Spannungen bei gleichzeitig hohen Dehnungen aufnimmt.

Folglich kann sich die polymere Matrix lediglich dann stabilisierend hinsichtlich einer Rißüberbrückung sowie Verbundverbesserung zwischen Bindemittel und Zuschlag auswirken, wenn es die thermischen Randbedingungen mit unterhalb des Glasübergangsbereichs liegenden Gebrauchstemperaturen gestatten. Diese zwingende Forderung lassen zumindest tendenziell die styrol-acrylatmodifizierten Betone erkennen. Da die Prüftemperatur innerhalb des Glasübergangsbereichs



liegt, besitzen sie gegenüber den acrylatmodifizierten Betonen eine höhere Druckfestigkeit und ein geringeres Verformungsvermögen.

Neben den sich signifikant auswirkenden, thermisch bedingt ungünstigen mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix lassen sich keine festigkeitssteigernden Einflüsse durch die Erhöhung der Gefügedichtigkeit des PCC-Bindemittels indirekt feststellen. Vor allem die mit zunehmendem Kunststoffgehalt herabgesetzte Porosität der Kontaktzone, die üblicherweise in Betonen ein kritisches Tragglied darstellt, bleibt gegenüber den durchgreifenden polymerspezifischen Matrixeinflüssen ohne Bedeutung. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß im Hinblick auf das Untersuchungsziel, nämlich den Einfluß von Kunststoffart und -gehalt zu erforschen, die betonverflüssigende Wirkung der Dispersionen und somit die Möglichkeit zur Verbesserung der Betoneigenschaften durch Anmachwassereinsparung von untergeordneter Bedeutung ist.

Ein eher normalbetonähnliches und nicht in dem Maße vom Kunststoffgehalt beeinflusstes Werkstoffverhalten zeigen die in Bild 44 als linke Kurvenschar dargestellten styrolmodifizierten Betone. Sie beinhalten unverfilmte Kunststoffteilchen und weisen gegenüber der Referenz annähernd den gleichen E-Modul, ein sprödes Bruchversagen sowie für einen K/Z-Wert von 0,05, abweichend von den noch darzustellenden Ergebnissen zur Langzeitfestigkeitsentwicklung, etwas höhere Festigkeitswerte auf, die jedoch mit größerer Kunststoffzugabemenge abfallen. Letztgenannter Effekt korreliert sowohl mit den Ergebnissen der Porositätsmessungen, als auch mit denen der rasterelektronenmikroskopischen Gefügeuntersuchungen. Der zunehmende Polymergehalt vergrößert einerseits das festigkeitsmindernde Hohlräumssystem, dessen spezifisches Porenvolumen bei einem K/Z-Wert von 0,15 über dem der Referenz liegt; andererseits wirken die eingefrorenen globularen Polymerpartikel innerhalb des Bindemittels als passiver Füllstoff, der sich aufgrund seiner strukturellen Ausbildung nicht nennenswert an der Lastabtragung beteiligen kann.

Um den Einfluß der Sekundärfilmbildung zu erfassen, wurden erhärtete, styrolmodifizierte Betonproben nach der bereits beschriebenen Lagerungsform im Alter von 28 Tagen zur polymeren Matrixbildung einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese erfolgte in einem Wärmetrockenschrank bis zur Probengewichtskonstanz bei einer Temperatur von 150 °C. Die gewichtsabhängige Temperierzeit sollte unerwünschte, die Festigkeit reduzierende Hydrothermaleffekte, die im wesentlichen auf Entwässerungsvorgängen basieren, ausschließen [90]. Der hierbei durch verdampfendes, physikalisch gebundenes Wasser erzeugte und innerhalb des Porensystems wirkende Gasdruck würde mit einer überlagerten äußeren Beanspruchung die Betonfestigkeit in einer zunächst ohne nähere Untersuchungen nicht verifizierbaren Höhe herabsetzen, so daß polymerspezifische Effekte nicht eindeutig nachweisbar wären.

Zur Berücksichtigung weiterer Mechanismen, die infolge der Temperatureinwirkung den mineralischen Gefügeanteil schädigen, wurden gleichermaßen Begleitprobekörper aus unmodifiziertem Beton wärmebehandelt. Nach einer Abkühlphase der Probekörper und ihrem Temperaturangleich auf stationäre Raumtemperaturverhältnisse schloß sich die Prüfung ihres Last-Verformungsverhaltens an. Die ermittelten und auf die Bruchkenngrößen des nicht wärmebehandelten Referenzbetons normierten Ergebnisse zeigt die rechte Kurvenschar von Bild 44, das außerdem das mechanische Verhalten von Betonen mit nichtverfilmten Polymerpartikeln gegenüberstellt.

Der konventionelle Referenzbeton zeigt die offenbar schädigenden Folgen der Wärmebehandlung, die bekanntlich sowohl eine Herabsetzung der Festigkeit und des Elastizitätsmoduls, als auch eine Erhöhung der Duktilität bewirkt [91]. Vor allem Kapillarentwässerungs- und damit einhergehende Schwindvorgänge führen zu einer Porositätserhöhung in den unterschiedlich strukturierten Zwischenschichten der Kontaktzone, also im Übergang vom Bindemittel zum Zuschlag [92]. Mithin repräsentiert die erhöhte Porosität vorrangig durch Zwängung hervorgerufene Ribstrukturen.

Demgegenüber erzielt der Sekundärfilmbildeprozeß sowohl einen leichten Anstieg des Elastizitätsmoduls als auch einen erheblichen Festigkeitszuwachs, da sich nachweislich eine Stabilisierung des Betongefüges einstellt. Mit zunehmendem Kunststoffgehalt fällt die relative Festigkeitszunahme höher aus als bei niedrigem K/Z-Wert. Sie beträgt, bezogen auf den nicht wärmebehandelten PCC, für die beiden Kunststoffgrenzgehalte 28 bzw. 14 Prozentpunkte und beweist die wirksame Aussteifung des Betongefüges durch die harte Styrolmatrix. Demgegenüber bleibt das spröde Betonversagen aufgrund des eingefrorenen Zustands der Polymermatrix unberührt.

Jedoch geben Arbeitslinienvergleiche des styrolmodifizierten Betons keinen Anhalt über mögliche Zementsteinschädigungen, die durch die Wärmebehandlung induziert wurden. Es bleibt somit offen, inwieweit die Polymermatrix mineralische Schädigungen aufgrund der mehrphasigen Bindemittelstruktur vollständig oder teilweise unterbindet und/oder im Hinblick auf das mechanische Tragverhalten rißüberbrückend kompensiert.

### 5.3 TEMPERATURABHÄNGIGES LAST-VERFORMUNGSVERHALTEN UNTER DRUCKBEANSPRUCHUNG

Im vorangegangenen Abschnitt konnten anhand von weggeregelten Druckversuchen sowohl der Einfluß der polymeren Morphologie auf das Tragverhalten von PCC als auch gefügestabilisierende Effekte durch die sekundärverfilmte Styrolmatrix unter Raumtemperaturbedingungen nachgewiesen werden. Naturgemäß zeigen Polymerwerkstoffe ein temperaturabhängiges mechanisches Verhalten, das, wie bereits mittels thermomechanischer Kennwertermittlungen nachgewiesen, durch physikalische Zustandsänderungen im Glasumwandlungsbereich bestimmt wird. Somit lag es nahe, angesichts der statisch-konstruktiv günstigen Polymerstruktur die Wirkung der mechanischen Festigkeitseigenschaften auf das Tragverhalten von PCC unter sinnvollerweise um die Glastemperatur des betrachteten Kunststoffs variierten Prüftemperaturen zu analysieren. Die

weiterhin einbezogenen Raumtemperaturverhältnisse gestatten Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Modifizierungsvarianten.

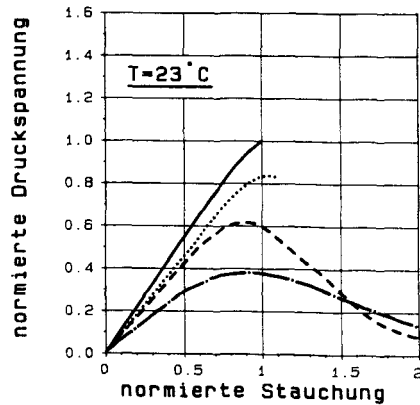
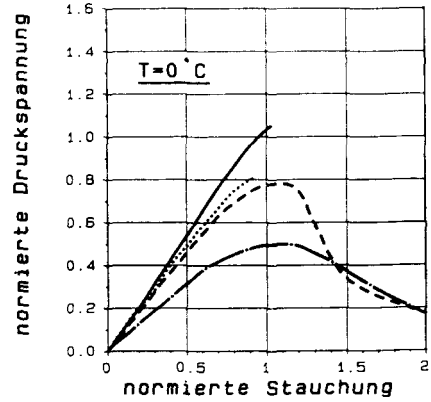
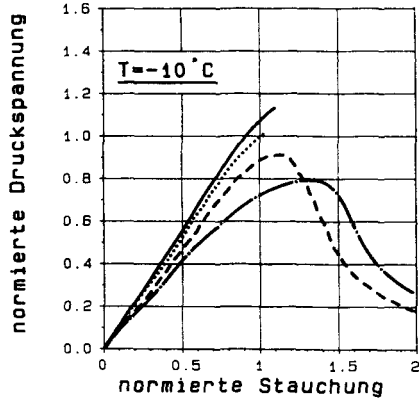
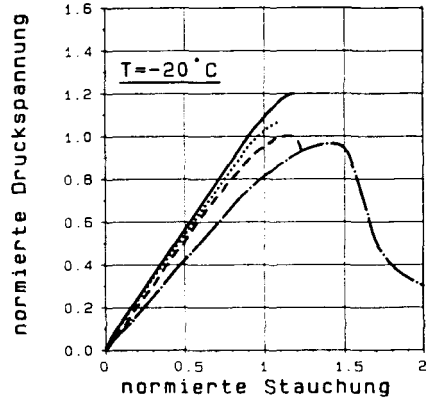
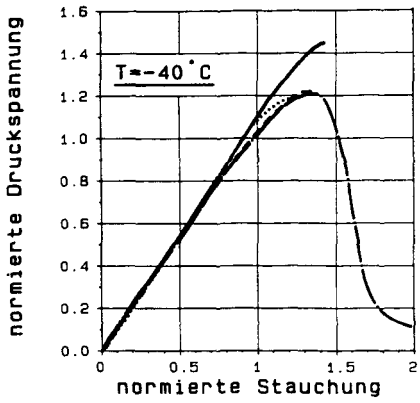
Hierzu wurden Probekörper, die innerhalb dieser Untersuchungsreihe im Hinblick auf Vergleichszwecke die am Institut gebräuchliche Probenform mit einer Höhe von 160 mm und einem Durchmesser von 80 mm besaßen, entsprechend Abschnitt 5.2 hergestellt und gelagert. In einem Probenalter von 28 Tagen schloß sich die prüfgeschwindigkeitskonstante mechanische Prüfung bei einem Kolbenvorschub von 2,5 mm/min unter systematisch abgestuften stationären Temperaturbedingungen ohne vorausgehende Vorversuche und zyklische Vorstauchungen zur zügigen Durchführung des umfangreichen Prüfprogramms an. Die Probekörpertemperaturerfolgung erfolgte mit einer Heiz- bzw. Abkühlrate von 1 K/min auf das vorgegebene Temperaturniveau. Eine Zusammenfassung der gewonnenen und aus den im Abschnitt zuvor genannten Gründen normierten Spannungs-Dehnungsbeziehungen geben die Bilder 45 bis 48 für die unterschiedlich modifizierten Betone wieder. Zur Normierung dienten die bei Raumtemperatur ermittelten Referenzbeton-Bruchkenngrößen, die im Falle der Bruchspannung  $50,7 \text{ N/mm}^2$  betragen.

Da das verwendete Acrylat eine Glastemperatur von  $-17 \text{ }^\circ\text{C}$  besitzt, lagen die gewählten Temperaturstufen um diesen Temperaturkennwert. Bei einer Prüftemperatur von  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigt der konventionelle Referenzbeton durch seine hohe Kraftaufnahme den festigkeitssteigernden Einfluß des gefrorenen Porenwassers [93], welches sich gleichermaßen im modifizierten Beton auswirken dürfte. Bei diesen unterhalb des Glasübergangsbereichs liegenden Temperaturverhältnissen besitzen die untersuchten Mischungsansätze den gleichen Elastizitätsmodul und im Falle der modifizierten Betone ebenfalls gleiche Festigkeitswerte. Während die Probekörper mit geringen K/Z-Werten ( $K/Z \leq 0,10$ ) kurz nach Erreichen des Spannungsmaximums versagen, tragen Betone mit höherem Kunststoffgehalt weiterhin Lasten über die offensichtlich aussteifende Polymermatrix ab.

Zu Beginn des Glasübergangs bei ca.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht sich durch die einsetzende Molekülbeweglichkeit einerseits mit der Kunststoffzugabemenge die polymere Verformbarkeit, die sich in einem abfallenden Elastizitätsmodul äußert, andererseits nehmen Stabilisierungseffekte durch gefrorenes Porenwasser ab. Mit dem Polymergehalt reduziert sich die Druckfestigkeit gegenüber der tieferen Temperaturstufe nur geringfügig bei unveränderten Versagensformen. Weiterhin belegt der stärker geneigte Kurvenast des mit einem K/Z-Wert von 0,15 modifizierten Betons die gestiegene polymere Duktilität.

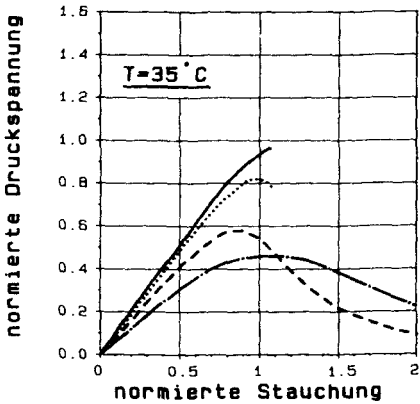
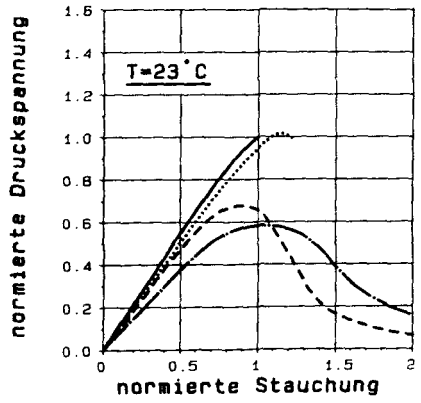
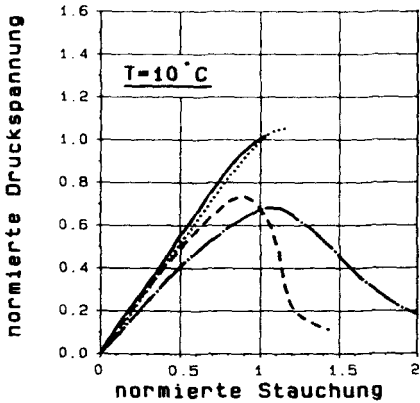
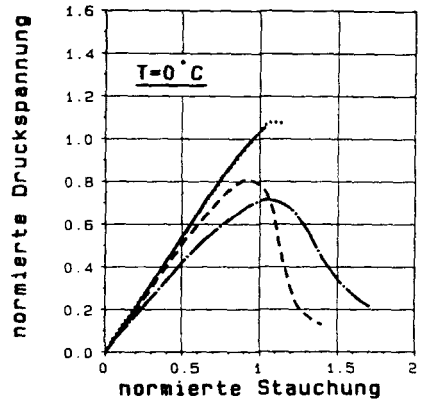
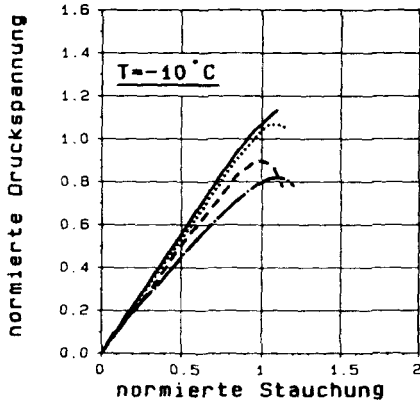
Während oberhalb der Glasktemperatur die mechanischen Eigenschaften des konventionellen Betons neben leicht abfallenden Festigkeitswerten ansonsten unwesentlich beeinflußt werden, stellen sich beim acrylatmodifizierten Beton erhebliche Veränderungen ein. Infolge weiterer Temperaturerhöhung treten die polymerspezifischen Matrixeigenschaften mit zunehmendem Kunststoffgehalt hervor. Sie äußern sich in einer Reduzierung sowohl der Betonfestigkeit als auch des Elastizitätsmoduls bei gleichzeitig erhöhter Deformierbarkeit anhand des jetzt auch bei einem K/Z-Wert von 0,10 flacher auslaufenden Kurvenastes. Jedoch zeigen Betone mit einem K/Z-Wert von 0,05 weiterhin sprödes Bruchversagen.

Gegenüber den zuvor untersuchten acrylatmodifizierten Betonen weisen Betone, modifiziert mit Styrol-Acrylat, dessen Glasktemperatur bei  $11\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt, ein vergleichbares Tragverhalten auf. Diese PCC besitzen bereits unterhalb der Glasktemperatur ( $T \leq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ein vom Kunststoffgehalt deutlich abhängiges mechanisches Verhalten, weil Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul mit der polymeren Zugabemenge abfallen. Unter diesen thermischen Bedingungen versagen Betone aufgrund ihrer eingefrorenen Polymermatrix spröde. Mit zunehmender Temperatur ( $T \geq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) verhält sich der PCC ab einem K/Z-Wert von 0,10 temperaturabhängiger, wie es der flacher auslaufende Kurvenast sowie die immer stärker reduzierenden Werte für Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul verdeutlichen. Folglich wird die Bindemittelmatrix durch



	K/Z
—	0.00
·····	0.05
- - -	0.10
- · - ·	0.15

Bild 45: Temperaturabhängiges, normiertes Drucktragverhalten acrylatmodifizierter Betone. Betonalter: 28 Tage.



	K/Z
—	0.00
····	0.05
- - - -	0.10
- · - ·	0.15

Bild 46: Temperaturabhängiges, normiertes Drucktragverhalten styrol-acrylatmodifizierter Betone. Betonalter: 28 Tage.

geringe Kunststoffgehalte ( $K/Z = 0,05$ ) weniger erweicht, so daß die Festigkeit dieser Mischungsansätze bis zu Raumtemperaturverhältnissen nur unwesentlich von der Referenzprobe abweicht und gefügeeweichende Polymermatrixeffekte erst bei weiterer Temperatursteigerung wirksam werden.

Auch bei dieser Dispersionsart tritt die Temperaturabhängigkeit erst bei höheren Kunststoffgehalten und ab Temperaturen, die am Anfang des Glasübergangsbereichs liegen, stärker ausgeprägt auf. Mithin beweisen die dargelegten Versuchsergebnisse die Mitwirkung der verfilmten Polymermatrix bei der Lastabtragung. Jedoch können Stabilisierungseffekte durch Aufnahme von Querzugspannungen, adhäsive Zugankopplung des Zuschlags an das Bindemittel oder Überbrückung von Mikrorissen nur dann optimal aktiviert werden, wenn die Gebrauchstemperaturen unterhalb des Glasumwandlungsbereichs liegen.

PCC, deren polymeres System in der Bindemittelmatrix temperaturbedingt nicht verfilmen konnte, repräsentieren wärmeunbehandelte, styrolmodifizierte Betone. Da die Glasstemperatur des Styrols bei  $92\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt und die gewählten Temperaturstufen folglich um diesen Kennwert variieren, wurden die Probekörper aufgrund im Beton ablaufender Hydrothermaleffekte innerhalb dieser Versuchsreihe für 48 Stunden auf dem späteren Prüftemperaturniveau ausgeheizt, um unerwünschte festigkeitsmindernde Effekte aus Entwässerungsvorgängen auszuschließen. Zur Berücksichtigung weiterer temperaturbewirkter Schädigungsmechanismen, die vor allem den mineralischen Gefügeanteil betreffen, wurden auch im Rahmen dieser Versuchsreihe unmodifizierte Begleitprobekörper einbezogen.

Innerhalb einer ersten Betrachtung der ermittelten Arbeitslinien fällt eher das temperaturabhängige mechanische Verhalten des Referenzbetons auf, während die styrolmodifizierten Betone praktisch unveränderte Kurvenverläufe beibehalten. Ihre mechanischen Kennwerte und ihr sprödes Bruchversagen bleiben abgesehen von den sich naturgemäß einstellenden Versuchsstreuungen über den untersuchten Temperaturbereich

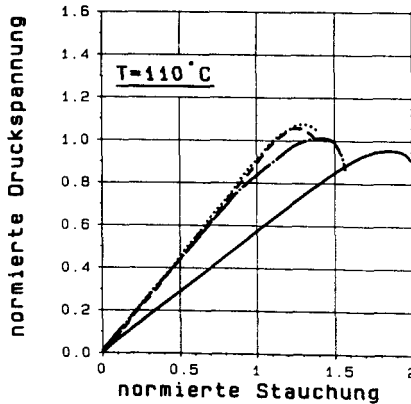
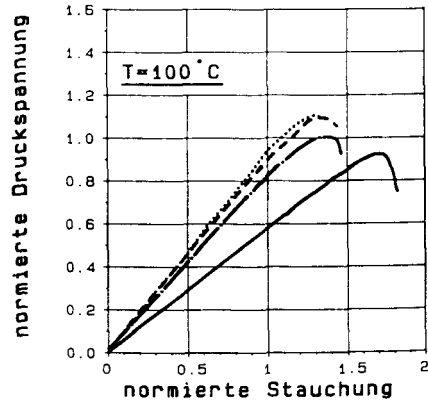
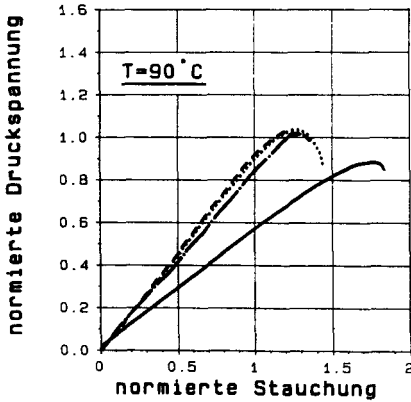
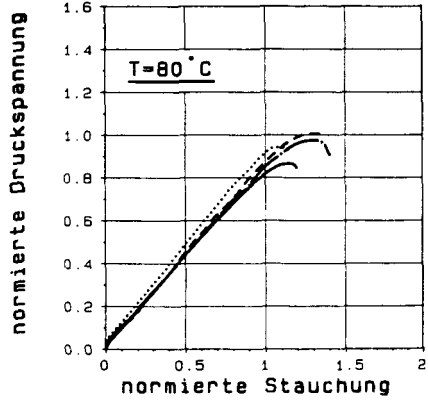
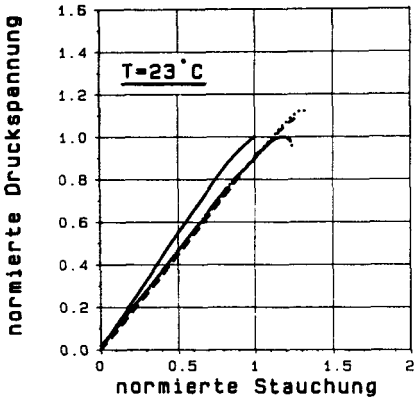


unbeeinflusst. Offensichtlich werden in einem polymergefüllten Bindemittel Gefügewängungen, wie sie aus dem unterschiedlichen Temperaturdehnverhalten von Zementstein und Zuschlag resultieren, durch eine Reduzierung der mineralischen Matrixsteifigkeit abgebaut.

Gegenüber dem zuvor beschriebenen Tragverhalten von PCC mit verfilmter Polymermatrix belegen die hier aufgezeigten Arbeitslinien, daß die globular eingefrorenen Polymerteilchen lediglich Füllstoffcharakter besitzen und keine effektive Gefügestabilisierung leisten können, weil durch die unterbliebene polymere Partikelverschmelzung keine nennenswerten Kräfte über die Kontaktzone der Teilchen weitergeleitet werden.

Um die Bedeutung der polymeren Matrix innerhalb der temperaturabhängigen Kennwertermittlung zu analysieren, wurden wiederum zusätzlich sekundärverfilmte Betonproben bei den gleichen Temperaturstufen untersucht. Da innerhalb dieser Versuchsreihe im Vergleich zum unverfilmten polymeren Haufwerk die Einflußnahme der Polymermatrix auf das PCC-Lastverformungsverhalten im Vordergrund stand, wurde auf die Untersuchung von Referenzansätzen verzichtet. Nach der bereits erwähnten 28tägigen Trockenlagerung folgte auch in diesem Fall eine 48stündige Temperierphase bei 150 °C, um die Sekundärfilmbildung einzuleiten. Zur anschließenden Prüfung wurden die Probekörper auf die entsprechenden Temperaturstufen abgekühlt und nach Temperaturangleich gemäß den genannten Prüfbedingungen belastet.

Im Gegensatz zu den nichtverfilmten PCC besitzen diese Betone einerseits unterhalb der Glasstemperatur deutlich höhere Druckfestigkeitswerte und unverändert sprödes Bruchversagen, andererseits einen geringfügig höheren, über den betrachteten Temperaturbereich annähernd gleichbleibenden Elastizitätsmodul. Zu Beginn des Glasübergangsbereichs setzt eine erkennbare Bindemittelerweichung nur in Betonen mit einem K/Z-Wert von 0,15 ein. Ihre Druckfestigkeit fällt



	K/Z
—	0.00
— · — · — · —	0.05
- - - - -	0.10
— — — — —	0.15

Bild 47: Temperaturabhängiges, normiertes Drucktragverhalten styrolmodifizierter Betone mit unverfilmten Polymerpartikeln.  
Betonalter: 28 Tage.

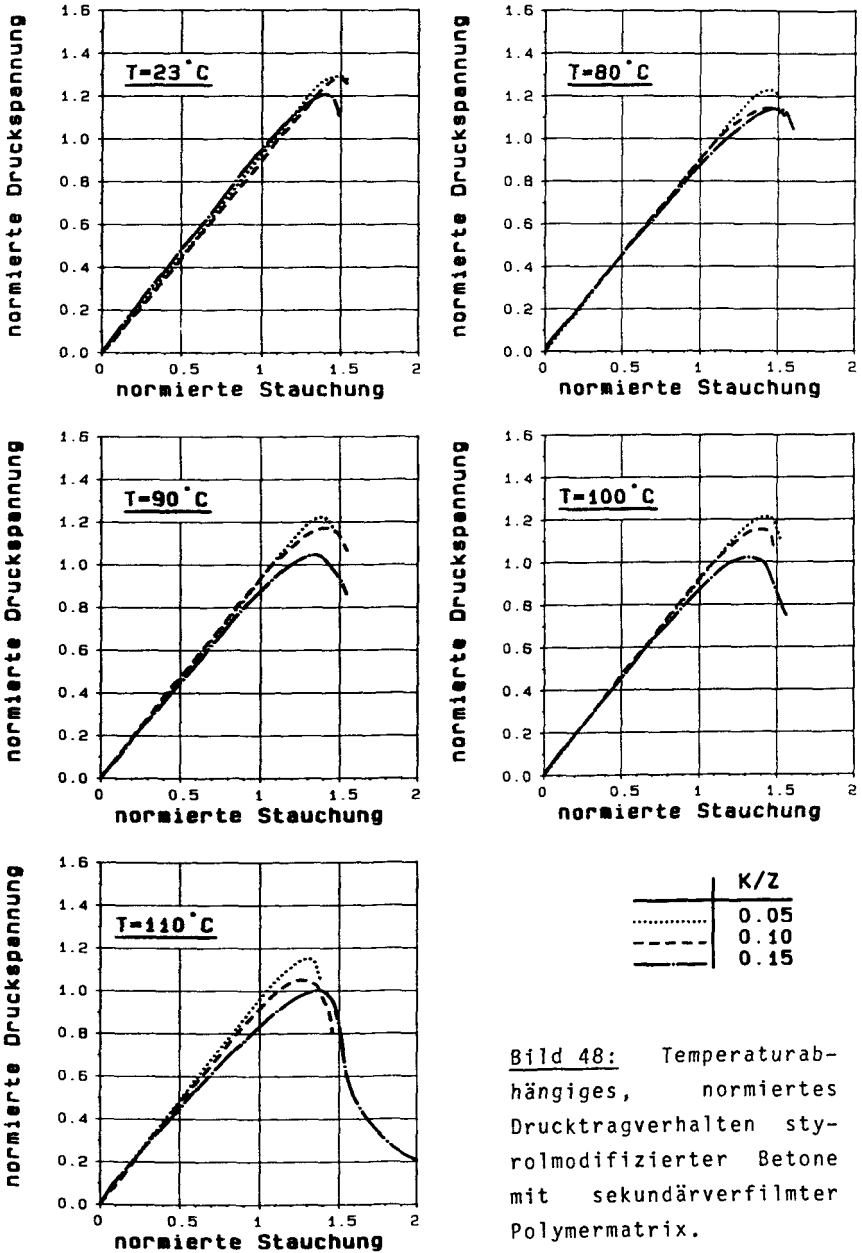


Bild 48: Temperaturabhängiges, normiertes Drucktragverhalten styrolmodifizierter Betone mit sekundärverfilmter Polymermatrix.  
Betonalter: 28 Tage.

dann ab, und die gestiegene Verformbarkeit führt schließlich zum Ende des Glasübergangs zu einem ausgeprägt zähen Werkstoffverhalten, so daß auch unter höheren Verformungen Lasten vom Beton aufgenommen werden. Demgegenüber äußert sich der viskoelastische Polymerzustand bei den beiden geringen Kunststoffgehalten erst oberhalb des Glasübergangsbereichs durch eine Festigkeitserniedrigung und im Falle eines  $K/Z$ -Wertes von 0,10 in einer geringfügig gestiegenen Verformbarkeit.

#### 5.4 TEMPERATURABHÄNGIGES LAST-VERFORMUNGSVERHALTEN UNTER ZUGBEANSPRUCHUNG

Nachdem anhand weggeregelter Druckversuche die gefügestabilisierende Wirkung der Polymermatrix unter Einhaltung spezieller Grundvoraussetzungen nachgewiesen werden konnte, wird im folgenden das mechanische Tragverhalten von PCC unter zentrischer Zugbelastung analysiert. Während unter Druckbelastung die Aufnahme von Querspannungen der Polymermatrix zukommt, wird das PCC-Gefüge innerhalb dieser Versuchsreihe direkt mit einer äußeren Zugbeanspruchung beaufschlagt, um die Wirksamkeit des räumlich verzweigten Polymergerüsts unter dieser für konventionelle Betone kritischen Beanspruchungsform zu quantifizieren.

Zentrische Zugversuche bieten gegenüber anderen, weniger aufwendigen Versuchstechniken, wie die üblicherweise durchgeführten Biegezug- und Spaltzugversuche, hinsichtlich der mechanischen Kennwertbestimmung wesentliche Vorteile. Im zentrischen Zugversuch wird in erster Näherung eine über den Bruchquerschnitt konstante Spannungsverteilung angenommen, die eine tolerierbare Vereinfachung der realen Verhältnisse zur Spannungsberechnung aus den bekannten Kraft- und Ausgangsquerschnittswerten gestattet. Da sich bei den anderen Versuchstechniken Spannungsgradienten über den Probenquerschnitt einstellen, werden dort der tatsächliche Beanspru-

chungszustand und somit die Spannungsverteilung durch die idealisierten Annahmen der Elastizitätstheorie nur unvollkommen erfaßt.

Noch nicht genormte zentrische Zugversuche an Betonen sind in der Regel mit prüftechnischen Schwierigkeiten verbunden, so daß anschließend näher auf die gewählte Versuchsdurchführung eingegangen wird, zumal sie bekanntermaßen die im Experiment gewonnenen Ergebnisse mitbestimmt.

#### 5.4.1 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Das entwickelte Versuchskonzept betraf einerseits den Entwurf eines geeigneten Probekörpers, andererseits die Abstimmung eines verformungsabhängigen Prüfverfahrens. Die Anforderungen an den Probekörper umfaßten

- einfache Handhabung der Betonkörper zum zügigen Probenwechsel unter temperierten Prüfbedingungen,
- die Betonheterogenität berücksichtigende Probekörperabmessungen,
- Probekörpergeometrie mit einem außerhalb von Lasteinleitungseffekten liegenden, ungestörten Bereichs zur Ausbildung definierter Spannungsverhältnisse.

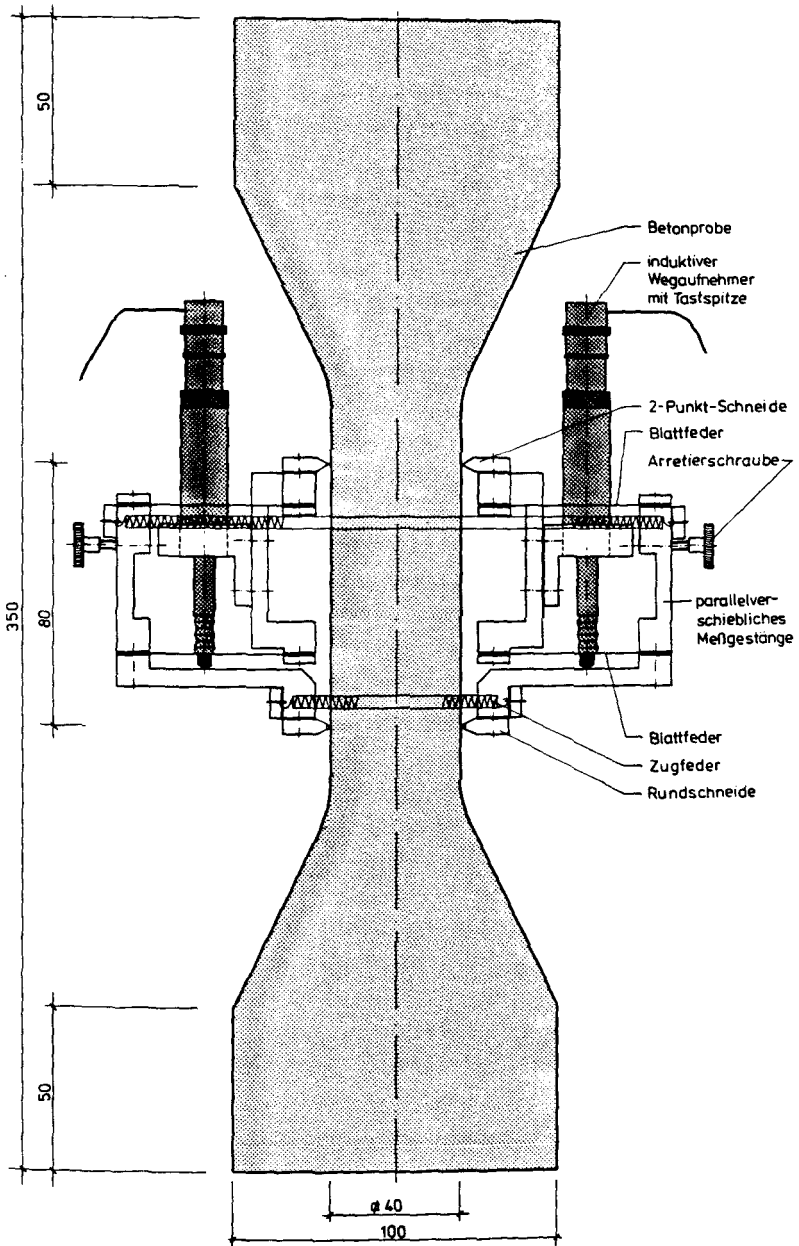
Bisher wurden die verschiedensten Probekörperformen und Spannvorrichtungen eingesetzt, die IVANY [88] im Rahmen einer Studie gegenüberstellt. Der überwiegende Teil dieser schlanken, taillierten Probekörper besaß zur Entlastung der Lasteinleitungsbereiche Endaufweitungen. Als Spannzeuge wurden Greifbacken, Scherengestänge, einbetonierte Verbund-

elemente oder aufgeklebte, metallische Stirnplatten gewählt. Vor allem letztere erfordern einen hohen präparativen Aufwand hinsichtlich einer günstigen Bewehrungsführung bzw. des Entfernens der wiederverwendbaren Stirnplatten von den geprüften Probekörpern. Somit bot sich für die eigenen Versuche eine ausreichend taillierte Schulterprobe mit einer dazu passenden Greifbackenkonstruktion an.

Die gewählte, im Querschnitt rechteckige Schulterprobenform skizziert Bild 49. Sie besitzt in ihrem verjüngten Bereich quadratische Abmessungen mit einer Kantenlänge von 40 mm, so daß sich diese Probenform für Betone mit einem Größtkorn bis 8 mm eignet. An den verjüngten Bereich, in dem sich ungestört von ungewollten Lasteinleitungseffekten in erster Näherung konstante Spannungszustände einstellen, schließen sich über Ausrundungen Querschnittsaufweitungen an, um die an den Schrägen vom Spannzeug angreifenden Prüfkräfte aufzunehmen und umzulenken.

Bei dem Spannzeug handelt es sich um feststehende Greifbacken, die die Probenenden umfassen und sich mit einer entsprechenden Abschrägung, wie in Bild 50 ersichtlich, an die Probe legen. Zum Probeneinbau werden die Probekörper von vorne in die gelenkig am Belastungsrahmen adaptierten Greifbacken geschoben. Anschließend wird die untere Backe kraftschlüssig an die Probe gefahren, um den Belastungsvorgang starten zu können.

Im Rahmen der mechanischen Prüfungen stellte sich die Eignung dieser Konstellation aus Probekörperform und Spannzeug heraus, da nach der Probenherstellung keine weiteren präparativen Maßnahmen erforderlich waren, die einfache Handhabung einen schnellen Probenwechsel gestattete und die Probenbrüche in der Regel im verjüngten Querschnittsbereich eintraten. Bei zugfesten Mischungsansätzen lagen die Brüche ausnahmslos in diesem Bereich, während weniger feste Ansätze auch im Übergang zur Querschnittsaufweitung versagten.

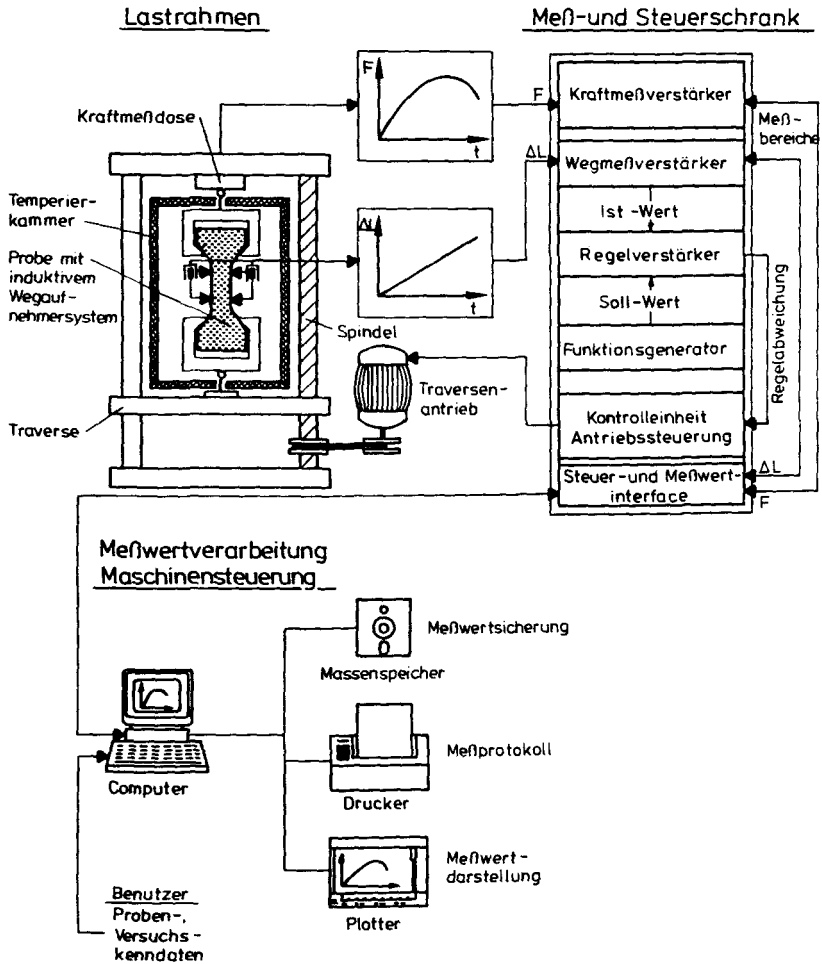


**Bild 49:** Zugprobekörper mit adaptiertem Wegmeßsystem

Da die Zugversuche aus den bekannten Gründen verformungsabhängig erfolgen sollten, wurde in Verbindung mit der zur Verfügung stehenden Universalprüfmaschine ein Wegmeßsystem konzipiert, das die Verformungsmessung direkt im interessierenden, verjüngten Probenquerschnittsbereich gestattet und das Wegsignal für die Versuchsregelung bereitstellt. Eine skizzierte Darstellung des Meßsystems zeigt Bild 49. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um zwei, an den gegenüberliegenden Seiten des Probekörpers befestigte und mittels Spiralfedern gegeneinander verspannte, parallelverschiebliche Meßgestänge. Während des Belastungsvorgangs erfassen sie über eine 3-Punkt-Schneidlagerung und die adaptierten induktiven Wegaufnehmer die Verlängerung der anfänglichen Meßbasis, die durch den vorgegebenen Schneidenabstand 80 mm beträgt und als Bezugslänge zur Umrechnung in normierte Dehnungsgrößen dient. Über die parallel geschalteten induktiven Wegaufnehmer erfolgt eine elektrische Mittelung des Meßsignals, so daß hierdurch unterschiedliche Verlängerungen der Seitenflächen, beispielsweise aus einer Probenverkrümmung, eliminiert und geometrisch näherungsweise die Verformung in der Probenachse bestimmt wird.

Aufgrund der angestrebten verformungsabhängigen Prüfmethodik wird die mit Hilfe des Wegmeßsystems aufgenommene Probenverlängerung gleichzeitig zur Regelung des Belastungsvorgangs hinzugezogen. Diese Regelungsart bietet gegenüber dem prüfgeschwindigkeitskonstanten Versuchsablauf, wie er bei den Druckprüfungen eingesetzt wurde und zu den erhöhten Stauchungswerten führte, wesentliche Vorteile, da Verformungen des Spannzeugs oder der Belastungseinheit, wie auch über die Gesamtprobenhöhe ungleichmäßige Dehnungsverhältnisse ohne Bedeutung bleiben. Vielmehr werden in dem von Nebenspannungen unbeeinträchtigten, verjüngten Probenbereich durch die zeitlich lineare Verformungszunahme definierte Beanspruchungsverhältnisse geschaffen.





**Bild 50:** Funktionelle Darstellung der Prüfmaschinenregelung mit Belastungseinheit und elektronischer Meßwertverarbeitung für verformungsgeregelte und temperaturabhängige Zugversuche an PCC

Eine schematische Darstellung sowie die funktionelle Verknüpfung der hierzu erforderlichen Module gibt Bild 50 wieder. Während das Kraftsignal unabhängig von der Versuchsteuerung verstärkt und digitalisiert dem Meßwertverarbeitungssystem übergeben wird, geht das von den induktiven Wegaufnehmern aufgenommene und verstärkte Längenänderungssignal als Ist-Wert in die Regelkette ein. Im Regelverstärker wird das Meßsignal mit dem Soll-Wert, den der Funktionsgenerator über eine in diesem Falle lineare Spannungsfunktion vorgibt, verglichen. Die Differenz beider Größen, als Regelabweichung bezeichnet, veranlaßt den Drehzahlregler der Antriebssteuerung über einen elektromotorischen Spindeltrieb die Traversenstellung und somit die Verformung im Bereich der Meßlänge zu korrigieren.

In der hier eingesetzten Prüfmaschinenkonfiguration bestimmt der Computer aus den Vorgaben des Benutzers die Verstärkermeßbereiche, wohingegen die Versuchsregelung von der Universalprüfmaschinenelektronik übernommen wird. Von dieser erhält der Computer in Datengegenrichtung über ein Meßwertinterface einander zugeordnete Kraft-Weg-Wertepaare, die auf einem Massenspeicher gesichert, in Form der gewünschten Kenngrößen ausgewertet und protokolliert sowie aufbereitet auf einem Plotter dargestellt werden können.

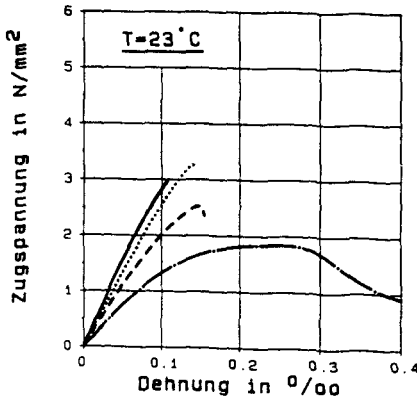
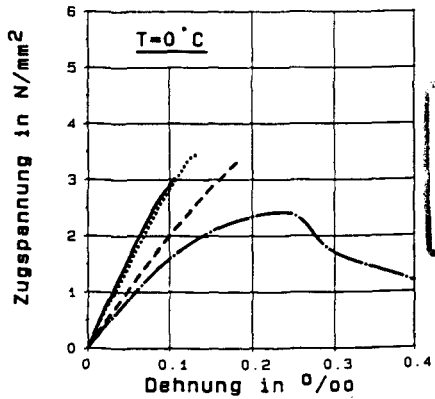
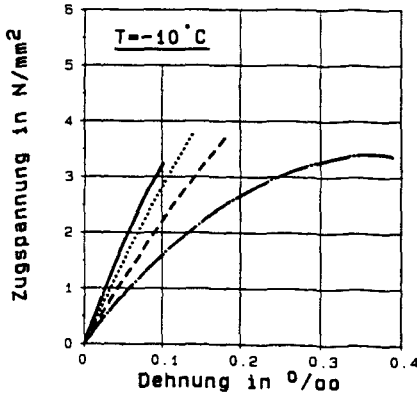
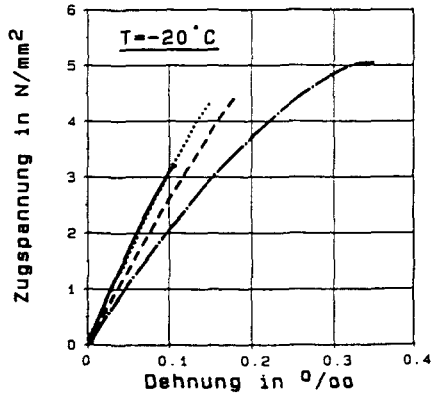
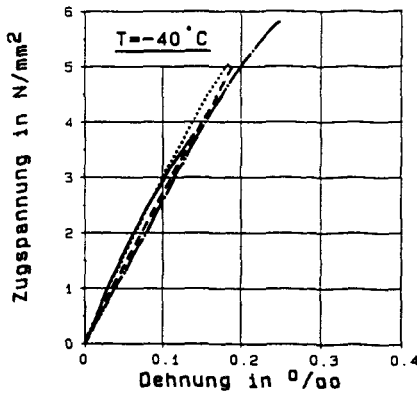
Aufgrund der geringen Abmessungen des Probenquerschnitts mußte das Größtkorn auf 8 mm reduziert und der W/Z-Wert aus Verarbeitungsründen auf 0,50 bei ansonsten unveränderten Mischungszusammensetzungen angehoben werden. Die Probekörperbetonage erfolgte in eigens zu diesem Zweck hergestellten Silikonschalungen. Nach dem bekannten 28tägigen Lagerungsrhythmus schlossen sich die Probertemperierung in der im Abschnitt zuvor beschriebenen Form und die Zugprüfung mit einer Anfangsdehngeschwindigkeit von  $4 \cdot 10^{-3} \% \cdot \text{min}^{-1}$  an.

#### 5.4.2 ERGEBNISSE

Zur statistischen Absicherung der im Vergleich zur Druckfestigkeit naturgemäß stärker streuenden Betonzugfestigkeit wurde die Probenanzahl gegenüber den üblicherweise drei Einzelmeßwerten je Parameterkombination zur Ermittlung repräsentativer Kennwerte erhöht. So geben die in den Bildern 51 bis 54 dargestellten Kurvenverläufe das Zugtragverhalten von größtenteils fünf Probekörpern wieder. In wenigen Ausnahmefällen mußte aufgrund unberücksichtigter Ausreißer auf die Meßkurven von vier Proben zurückgegriffen werden.

Bei den primärfilmbildenden Polymeradditiven bestätigen sich unter zentrischer Zugbeanspruchung die im temperierten Druckversuch gewonnenen Erkenntnisse. PCC zeigen wiederum mit zunehmendem Kunststoffgehalt einen geringeren Elastizitätsmodul, der - wie auch die Zugfestigkeit - im Glasübergangsbereich mit ansteigender Prüftemperatur abfällt. Jedoch erzielen Betone mit verfilmter Polymermatrix und hohem Kunststoffgehalt unterhalb der Glastemperatur ihre höchsten Festigkeiten, welches die wirksame polymere Gefügestabilisierung bei Einhaltung thermischer Randbedingungen unter Beweis stellt. Bei sekundär- und unverfilmten styrolhaltigen PCC wirkt sich die hohe Glastemperatur des Polystyrols im gewählten Temperaturbereich nicht in gleicher Weise wie bei einer primäverfilmten Matrix auf das Zugtragverhalten aus.

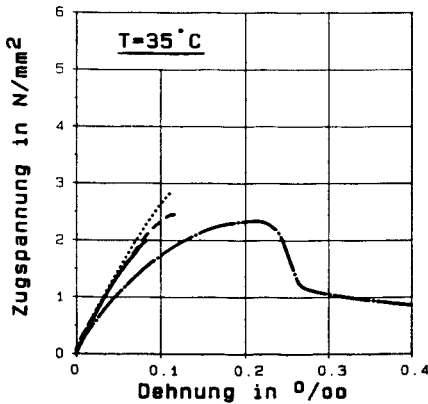
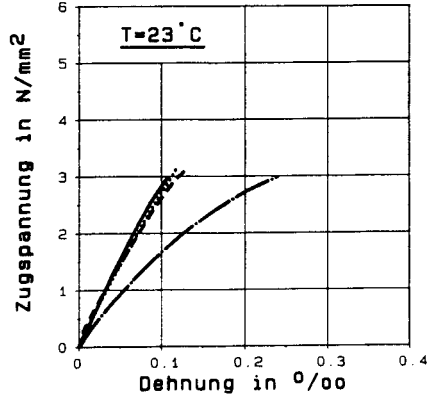
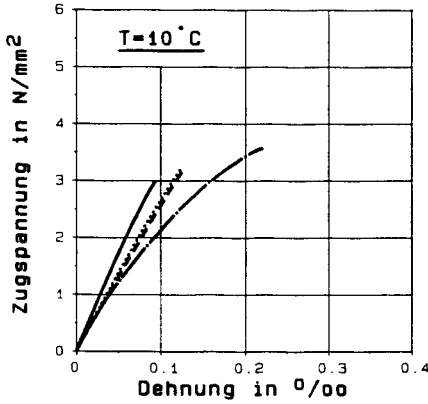
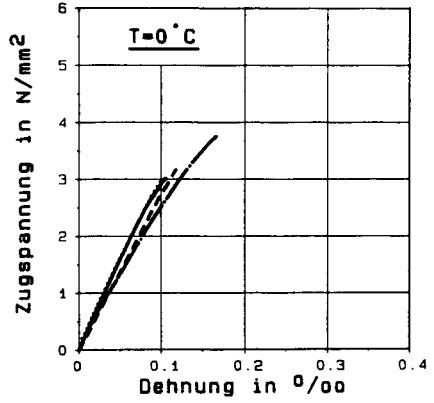
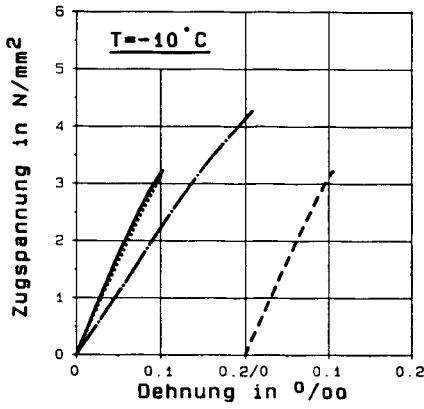
Im Rahmen einer detaillierteren Betrachtung heben sich acrylatmodifizierte Betone mit einem  $K/Z$ -Wert von 0,15 bei Temperaturen von  $-20$  und  $-40$  °C aufgrund ihrer hohen Zugfestigkeit hervor (Bild 51). Ihre versprödete Polymermatrix trägt zu einer erheblichen Festigkeitssteigerung bei, die unter anderem von gefrorenem Porenwasser unterstützt wird, wie es die zwischen  $-40$  und  $0$  °C abfallende Normalbetonfestigkeit belegt.



	K/Z
—	0.00
⋯	0.05
- - -	0.10
- · - ·	0.15

Bild 51: Temperaturabhängiges Zugtragverhalten von acrylatmodifiziertem Beton.  
 Betonalter: 28 Tage.

Bibl.d.TU.  
 Braunschweig



	K/Z
—	0.00
·····	0.05
- - - -	0.10
- · - ·	0.15

Bild 52: Temperaturabhängiges Zugtragverhalten von styrol-acrylat-modifiziertem Beton. Betonalter: 28 Tage.

Der vollständig eingefrorene Polymerzustand ( $T = -40\text{ °C}$ ) verhilft auch PCC mit den beiden niedrigeren K/Z-Werten im Vergleich zur Referenz zu deutlich höherer Zugfestigkeit bei für alle Mischungsansätze annähernd gleichem Elastizitätsmodul. Mit einsetzender Erweichung der Polymeradditive ( $T = -20\text{ °C}$ ) verringern sich sowohl die Festigkeit als auch der E-Modul, welcher vom zunehmenden Kunststoffgehalt sichtlich geprägt wird. Von  $-10\text{ °C}$  an aufwärts setzt der Verfall beider Kennwerte besonders für den K/Z-Wert von 0,15 unter gleichzeitiger Zunahme der Deformierbarkeit verstärkt ein. Bei Raumtemperatur übertrifft schließlich nur noch ein acrylatmodifizierter Beton mit geringer Kunststoffzugabe die Normalbetonfestigkeit.

Von den styrol-acrylatmodifizierten Betonen unterstreichen auch bei dieser Dispersionsart Ansätze mit  $K/Z = 0,15$  das temperaturabhängige PCC-Zugtragverhalten, während darunterliegende K/Z-Werte zu einer mit dem Normalbeton vergleichbaren Last-Verformungscharakteristik neigen (Bild 52). Die bei niedrigen K/Z-Werten und beim Normalbeton ermittelten Zugspannungs-Dehnungskurven verlaufen über das betrachtete Temperaturintervall annähernd deckungsgleich; deshalb mußte die bei  $-10\text{ °C}$  für einen K/Z-Wert von 0,10 gewonnene Kurve aus Darstellungsgründen seitlich versetzt aufgetragen werden. Bis zu Raumtemperaturverhältnissen behalten Ansätze mit K/Z-Werten von 0,05 und 0,10 zunächst ihr unverändertes Tragverhalten bei; erst gegen Ende des Glasübergangsbereichs ( $T = 35\text{ °C}$ ) verlieren sie insbesondere bei  $K/Z = 0,10$  an Zugfestigkeit. Da innerhalb dieses Temperatursprungs gleichzeitig die Festigkeit des Normalbetons in erheblich höherem Maße abfällt, bleibt ohne weiterführende thermoanalytische Untersuchungen zunächst ungeklärt, inwieweit mineralisch- und polymerbedingte thermische Effekte miteinander korrelieren.

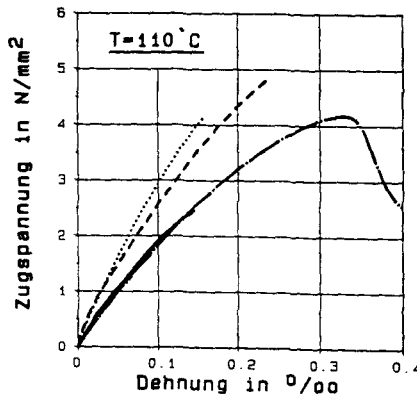
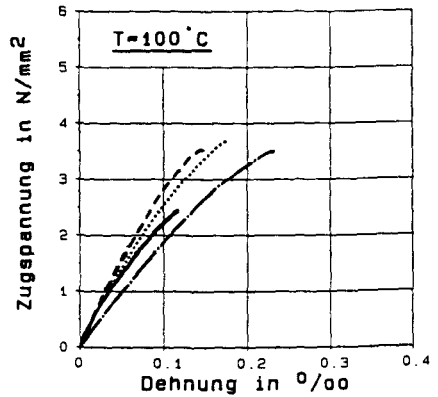
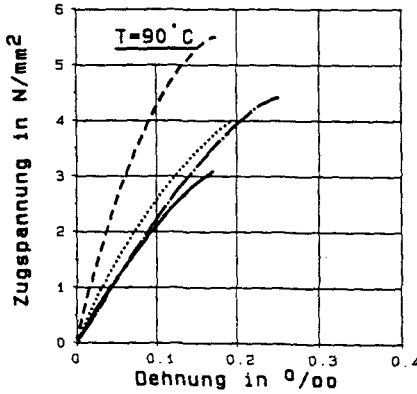
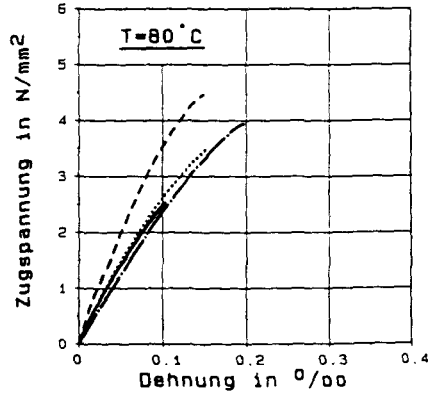
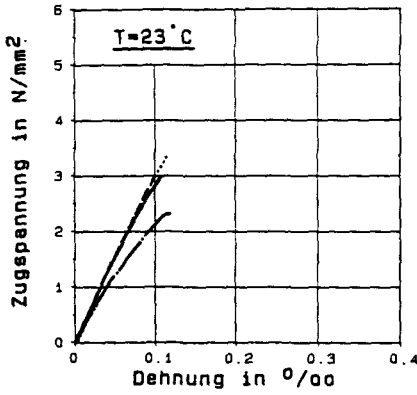
Styrol-Acrylat-PCC mit einem K/Z-Wert von 0,15 lassen den bereits unter Druckbeanspruchung festgestellten Einfluß polymerer Bindemittelerweichung im Glasübergangsbereich

deutlicher in Erscheinung treten. Unterhalb von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  erzielt dieser hochfeste Beton maximale Zugfestigkeits- und E-Modulwerte, die beide mit steigender Temperatur unter zunehmender Deformierbarkeit absinken. Oberhalb des Glasübergangs ( $T \geq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) geht das zunächst spröde in ein zähes Bruchversagen über, wie es der nun feststellbare Entlastungsast im Spannungs-Dehnungsdiagramm belegt.

In dem für Styrol-PCC betrachteten Temperaturintervall setzen offensichtlich thermisch bedingte, die rein mineralische Bindemittelkomponente des Normalbetons betreffende Gefügephänomene ein. Wie bereits angedeutet, liegt bei  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Festigkeitsminimum, dem sich mit steigenden Temperaturen bis  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Anwachsen der Festigkeit anschließt, um dann bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abzufallen (Bild 53). Vor diesem Hintergrund muß die Interpretation des Zugtragverhaltens von PCC mit unverfilmtem Polymerhaufwerk erfolgen, da einerseits das Polymergefüge keine Beteiligung bei der Weiterleitung von Zugkräften erwarten läßt, andererseits die erweichten organischen Füllstoffe entsprechend den Ergebnissen der vergleichbaren Untersuchung unter Druckbeanspruchung zum Abbau mineralischer Gefügezwängungen beitragen.

Unter Raumtemperaturverhältnissen verhalten sich sowohl der Normalbeton als auch styrolmodifizierte Betone mit K/Z-Werten von 0,05 und 0,10 ähnlich (Bild 53). Lediglich bei höherer Polymerzugabe ( $K/Z = 0,15$ ) kommt es zu geringeren Zugfestigkeits- und E-Modulwerten. Bezüglich der bei höheren Temperaturen gewonnenen Ergebnisse lassen sich die für die beiden anderen Polymeradditive nachgewiesenen, streng mit der Glastemperatur korrelierenden thermomechanischen Auswirkungen nicht erkennen.

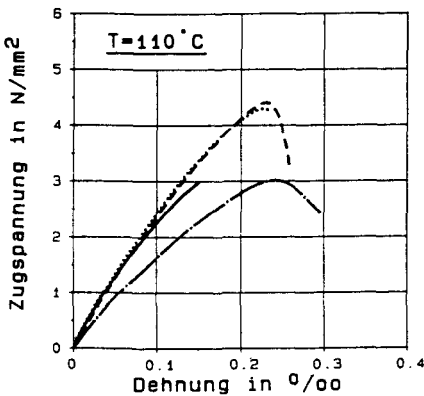
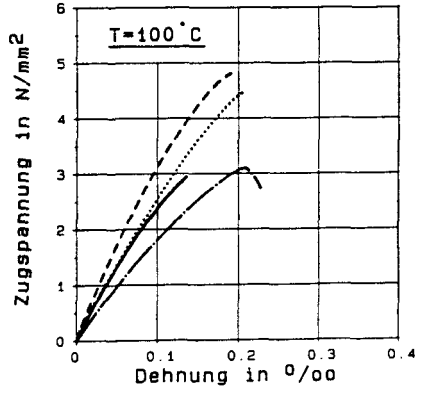
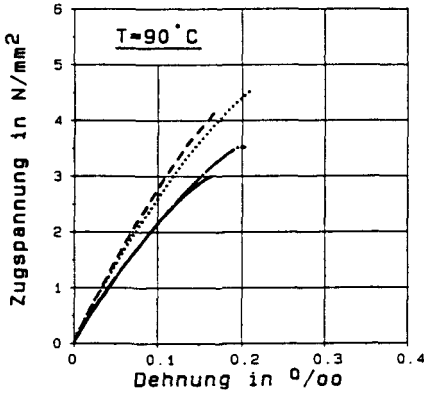
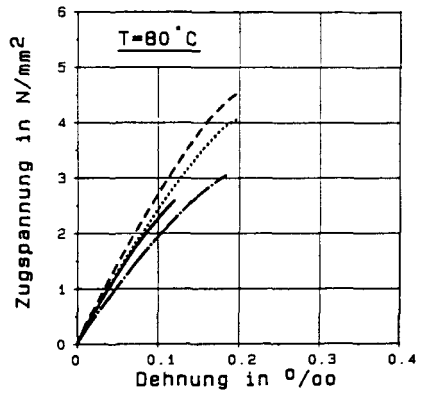
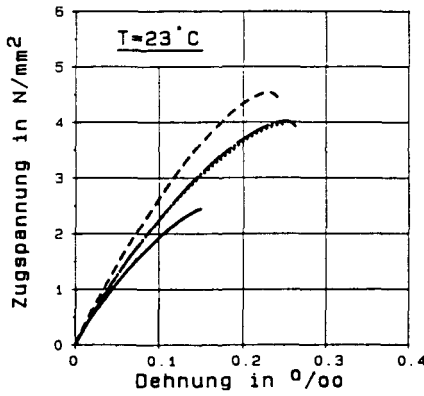
Geht man zu einer genaueren Betrachtung der Kurvenverläufe über, so erreichen unverfilmte styrolmodifizierte Betone entsprechend der Referenz unabhängig von der zugesetzten Kunststoffmenge ebenfalls bei  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Festigkeitsmaximum,



	K/Z
—	0.00
⋯	0.05
- - -	0.10
—	0.15

Bild 53: Temperaturabhängiges Zugtragverhalten styrolmodifizierter Betone mit unverfilzten Polymerpartikeln.  
 Betonalter: 28 Tage.





	K/Z
—	0.00
⋯	0.05
- - -	0.10
- · - ·	0.15

Bild 54: Temperaturabhängiges Zugtragverhalten styrolmodifizierter Betone mit sekundärverfilmter Polymermatrix. Betonalter: 28 Tage.

dem jedoch ein zweites bei 110 °C folgt. Generell fallen die PCC-Festigkeiten bei erhöhten Temperaturen gegenüber dem Normalbeton deutlich günstiger aus.

Geringfügige Veränderungen erfolgen bei niedrigem Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,05$ ), indem lediglich die Zugfestigkeit variiert und der E-Modul erst bei 110 °C zunimmt. Demgegenüber erreichen Betone mit einem  $K/Z$ -Wert von 0,10 bis zu 90 °C einen erheblichen Anstieg sowohl hinsichtlich ihrer Zugfestigkeit als auch ihres Elastizitätsmoduls. Letzterer fällt unter weiterer Temperaturerhöhung ab, während die Festigkeit bei 110 °C erneut einem Maximalwert zustrebt. Der hohe Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,15$ ) führt zu einem qualitativ vergleichbaren Festigkeitsverhalten mit weniger stark ausgeprägten Absolutwertschwankungen bei gleichzeitig mit der Temperaturerhöhung abfallendem Elastizitätsmodul.

Um den Einfluß der Sekundärfilmbildung bei Styrol-PCC auf das Zugtragverhalten zu ermitteln, wurden styrolmodifizierte Proben wiederum einer 48stündigen Wärmebehandlung bei 150 °C unterzogen. Zwar erfährt die mineralisch gebundene Matrix bei derartigen Lagerungsbedingungen hinsichtlich ihrer Druckfestigkeit keine nennenswerten Änderungen; unter Zugbeanspruchung reagiert der Zementstein dagegen auf Temperaturerhöhungen sensibler, so daß der zu Vergleichszwecken herangezogene nichtmodifizierte Normalbeton in gleicher Weise zu konditionieren war.

Wie ein Vergleich der Bilder 53 und 54 verdeutlicht, bewirkt die Wärmebehandlung von Normalbeton nur im Falle der bei Raumtemperatur geprüften Probekörper gegenüber den nicht ausgeheizten geringere Festigkeits- und E-Modulwerte. Ab 80 °C bleibt der E-Modul des wärmebehandelten Normalbetons zu höheren Temperaturen unverändert, während die Zugfestigkeit ab einer Temperatur von 90 °C einen konstanten Wert von ca.  $3,0 \text{ N/mm}^2$  annimmt. Folglich zeichnen sich wärmebehandelte Normalbetone im Vergleich zu den unbehandelten durch ein ausgeglicheneres Eigenschaftsbild aus.

Unter Raumtemperatur stabilisiert die sekundärverfilmte Styrolmatrix angesichts der gestiegenen Festigkeitswerte das Gefüge wirksamer als der herkömmlich erhärtete Ansatz. Verglichen mit den Normalbetonkennwerten liegt die Zugfestigkeit vor allem für einen K/Z-Wert von 0,10 infolge der Matrixbildung bei gleichzeitig gesteigerner Deformierbarkeit deutlich höher (Bild 54). Die von den anderen Modifizierungsvarianten bekannten und innerhalb des Glasübergangs einsetzenden duktilitätssteigernden Polymermatrixeffekte weisen Styrol-PCC bei einem K/Z-Wert von 0,15 oberhalb von 90 °C und bei K/Z-Werten von 0,05 und 0,10 oberhalb 100 °C auf.

Bis zur Temperatur von 90 °C steigen für sekundärverfilmte PCC mit K/Z = 0,05 Festigkeit und E-Modul an. Hingegen sinkt die Festigkeit für einen K/Z-Wert von 0,10 bei 90 °C und für einen K/Z-Wert von 0,15 bei 80 °C ab. Inwieweit durch die nachweisliche Aussteifung des polymeren Bindemittels gegenüber dem Normalbeton überlagerte Gefügewrangungen zum Tragen kommen, können nur weitere, den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengende Untersuchungen klären. Auch die Literatur gibt aufgrund der prüftechnologischen Schwierigkeiten von Betonzugversuchen keine weiteren Hinweise [94].

## 5.5 DISKUSSION

Anhand mechanisch technologischer Untersuchungen an PCC werden die Einflüsse einerseits der Polymermorphologie, andererseits der thermisch bedingten physikalischen Zustandsänderungen der Polymermatrix auf das PCC-Tragverhalten nachgewiesen. Eine morphologische Grundvoraussetzung für eine effektive Mitwirkung bei der komplexen Abtragung von Lasten im Beton stellt unzweifelhaft die polymere Filmbildung in Form einer verästelten Kunststoffmatrix dar.

Da unverfilmte Polymerpartikel nur unbedeutende Kräfte über ihre Kontaktzonen weiterleiten können, übernehmen sie im Beton neben dem silikatischen Zuschlag die Funktion einer weiteren Füllstoffkomponente. Abhilfe schafft hier die nachträgliche Initiierung des Filmbildeprozesses in dem hinsichtlich seines Abbindeverhaltens fortgeschrittenen oder bereits erhärteten mineralischen Bindemittel.

In speziellen Anwendungsfällen, bei denen die Temperaturverhältnisse um 100 °C liegen, wird durch den organischen Füllstoff ein vor allem unter Zugbeanspruchung günstigeres Betontragverhalten erzielt. Bei Verwendung von Bindemitteln, die mit globularen und im Glasübergangsbereich erweichten, aber ansonsten passiven Polymerpartikeln dotiert sind, können vorhandene Eigenspannungen offenbar durch Temperaturerhöhung gemindert werden.

Liegt im Beton eine Polymermatrix vor, prägen polymerspezifische Eigenschaften vornehmlich das mechanische Tragverhalten von PCC. Weiterhin beeinflussen die Polymeradditive sowohl die Betonporosität als auch den mineralogischen Hydratationsfortschritt. Neben diesen beiden Phänomenen wirken sich vor allem physikalische Zustandsänderungen des Kunststoffes innerhalb seines Glasumwandlungsbereichs auf das PCC-Lastverformungsverhalten aus.

Bei Temperaturen unterhalb des Glasumwandlungsbereichs versagen Kunststoff und PCC spröde; beide besitzen dort ihre maximalen Festigkeitswerte. Mit zunehmender Temperatur setzt ausgelöst vom polymeren Erweichungsprozeß ein duktileres Verformungsverhalten von PCC ein, das sich zu hohen Kunststoffgehalten in einer Erhöhung der Zähigkeit sowie einer Erniedrigung des Elastizitätsmoduls äußert. Das durch einen Entlastungsast üblicherweise charakterisierte zähe Werkstoffverhalten zeigen im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Normalbetonen nur PCC mit hohem K/Z-Wert und erweichter Kunststoffmatrix.

Unter Zugbeanspruchung fallen mit primärfilmbildenden Dispersionen und einem K/Z-Wert von 0,15 modifizierte Betone durch ihren Festigkeitszuwachs gegenüber den anderen Kunststoffgehalten auf. Eine hierfür naheliegende Begründung ergibt sich aus dem für kleinen Kunststoffgehalt mit  $K/Z = 0,05$  festgestellten unterbrochenen polymeren Gerüstaufbau (Bild 18). Betone mit höherem Kunststoffgehalt besitzen eine unter statischen Gesichtspunkten günstig wirkende durchgängige und engermaschige Gerüstkonstruktion. Zusätzlich wird der naturgemäß nur eine geringe Zugfestigkeit besitzende Beton durch die wesentlich zugfestere Polymermatrix wirksam ausgesteift, so daß mit zunehmendem Kunststoffgehalt größere Zugkraftanteile von der dann dichter ausgebildeten Polymermatrix aufgenommen und abgeleitet werden.

Diese Vorstellung zur Lastabtragung äußerer Zugbeanspruchungen in PCC wird deutlicher, wenn man sich die Volumenanteile der einzelnen Werkstoffkomponenten zum Aufbau von modifizierten Bindemitteln vergegenwärtigt. Bekanntlich gibt der K/Z-Wert lediglich das gravimetrische Verhältnis zwischen Kunststoff und Zement an. Jedoch nehmen die Polymere, die nur ein Drittel der Dichte üblicher Zemente besitzen, bei hohem Kunststoffgehalt ( $K/Z = 0,15$ ) und unter Berücksichtigung eines W/Z-Wertes von 0,50 einen beachtlichen Rauminhalt von näherungsweise 15 % des Bindemittelvolumens ein.

Die aufgezeigten Volumenverhältnisse erklären ebenso das gegenüber Zugbeanspruchung in Abhängigkeit vom Kunststoffgehalt unter Druckbelastung gegenläufige Festigkeitsverhalten. Während Betone mit hohem Kunststoffgehalt und eingefrorener Polymermatrix die größten Zugfestigkeiten besitzen, kehren sich die Festigkeitsverhältnisse unter Druckbeanspruchung um, da höhere Kunststoffgehalte die Betondrucktragfähigkeit unter ansonsten gleichen thermischen Bedingungen mindern. Der für diese Belastungsform mit einer wesentlich höheren Festigkeit als der Kunststoff ausgestattete Beton wird auch bei eingefrorenem Polymerzustand von der eine erheblich geringere Druckfestigkeit aufweisenden Kunststoff-

komponente durchzogen, da ihre Druckfestigkeit in erster Näherung der Zugfestigkeit entspricht. Zwar kann die Polymermatrix Querkzugspannungen innerhalb des im Beton komplex verlaufenden Kraftflusses effektiv aufnehmen, jedoch werden die im Bruchzustand ausknickenden und vornehmlich druckbeanspruchten Betonstabbündel in ihrer Festigkeit durch den Kunststoff herabgesetzt.

Behinderungen der Zementhydratation, die eine für Festigkeitsbetrachtungen signifikante Größe darstellt, konnten mittels Sorptionsmessungen, Untersuchungen der Reaktionskinetik und anhand der zeitlichen Festigkeitszunahme nachgewiesen werden. Folglich wurden in den Kurzzeitversuchen Betone unterschiedlichen mineralischen Erhärtungsgrads miteinander verglichen. Eine zur alleinigen Beurteilung des polymeren Traganteils wünschenswerte Normierung auf einheitliche Hydratationsgrade ist aufgrund des nicht separierbaren mineralischen Festigkeitsanteils bei der Lastabtragung von PCC nicht sinnvoll durchführbar. Mithin kann dieser Aspekt im Rahmen einer mechanischen Kennwertanalyse nur global einfließen.

Innerhalb der mechanisch technologischen Untersuchungen richtete sich das Hauptaugenmerk auf das thermomechanische Verhalten der polymeren Bindemittelkomponente. Jedoch werden die dort gewonnenen Ergebnisse nicht nur durch Zustandsänderungen des Kunststoffs im Glasübergangsbereich beeinflusst, sondern auch vom Adhäsionsvermögen der Polymermatrix am Zuschlag und sich abzeichnender struktureller Verbesserungen in der Kontaktzone zwischen Bindemittel und Zuschlag.

Strukturelle Grundelemente für eine adhäsive Bindemittel/Zuschlagkopplung deckten die rasterelektronenmikroskopischen Gefügebildungen auf. Die Höhe übertragbarer Zugkraftanteile werden von der Klebwirkung des Polymers auf der Zuschlagoberfläche begrenzt. Obwohl das Acrylat im Vergleich zum Styrol-Acrylat neben geringeren Filmfestigkeiten auch ungünstigere Porositäts- und Hydratationsverhältnisse schafft,

tragen Acrylat-PCC unter Berücksichtigung festigkeitserhöhender Einflüsse von gefrorenem Porenwasser zu einer erheblichen Steigerung der Betonzugfestigkeit bei. Ursächlich hierfür dürfte das hohe Adhäsionsvermögen des Acrylats sein, das den Bindemittel/Zuschlaganschluß, der bekanntlich in mechanisch beanspruchtem Beton eine Schwachstelle darstellt, entscheidend verbessert.

Zu einer verbesserten strukturellen Ausbildung des kritischen Bindemittel/Zuschlaganschlusses führt die mit zunehmendem Acrylat- oder Styrol-Acrylatgehalt sinkende Kontaktzonenporosität. Mithin koppelt das Bindemittel über größere Kornoberflächenbereiche kraftschlüssig an den Zuschlag. Ursächlich für eine Verringerung der Kontaktzonenporosität wirken sich unter anderem die oberflächenaktiven Dispersionsinhaltsstoffe aus, da sie nach ZIMBELMANN [82] aufgrund einer günstigeren Benetzbarkeit der Zuschläge optimale geometrische Hydratationsbedingungen schaffen.

## 6 MECHANISCHES LANGZEITVERHALTEN VON PCC

Für Bemessungsaufgaben sind detaillierte Kenntnisse über die Festigkeitsentwicklung und das Langzeitverformungsverhalten eines Betonwerkstoffs von Bedeutung. Unter Einbeziehung der im jungen Probenalter ermittelten Grundlagen polymerer Einflußnahme auf das Tragverhalten von PCC werden im folgenden die beiden genannten kennzeichnenden Stoffeigenschaften betrachtet.

## 6.1 LANGZEITFESTIGKEITSENTWICKLUNG

Gegenüber der Festigkeit vieler anderer Baustoffe ist die von Betonen eine zeitabhängige Größe, welche in entscheidendem Maße von der Zusammensetzung des Bindemittels und seinen Erhärtungsbedingungen abhängt. Teilergebnisse hinsichtlich der in diesem Abschnitt behandelten Thematik wurden bereits andiskutiert, um zur Interpretation des PCC-Tragverhaltens auf Kenntnisse über den Hydratationsgrad nach 28tägiger Erhärtung zurückgreifen zu können.

Zwecks Beurteilung der Festigkeitsentwicklung erfolgte die Bestimmung der Druck- und Spaltzugfestigkeit an ausgleichsfeuchtem PCC in Anlehnung an DIN 1048 [70] über einen Zeitraum von zwei Jahren. Hierfür wurden sowohl polymermodifizierte als auch konventionell angemischte Betonprobekörper in den bereits bekannten und in Abschnitt 3.2 beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt.

Die zylindrischen Probekörper (Durchmesser 80 mm, Höhe 300 mm) lagerten zunächst für 7 Tage in Wasser und anschließend an Luft bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte. Lediglich bei Proben, an denen die 7-Tage-Kennwerte zu bestimmen waren, verkürzte sich die Wasserlagerungszeit auf 3 Tage. Die Prüfungszeitpunkte lagen in einem Betonalter von 7, 28, 56, 90, 365 und 730 Tagen. Zu diesen Terminen wurden aus den Proben Prüfkörper gesägt, deren Einzelhöhen für die Ermittlung der Spaltzugfestigkeit 80 mm und der Druckfestigkeit 160 mm betragen. Einen Überblick über die Entwicklung der Festigkeitskennwerte geben die stetig zwischen den naturgemäß streuenden Meßwerten interpolierten Kurvenverläufe der Bilder 35 bis 37 (s. Seite 64f) und 55 bis 57 wieder.

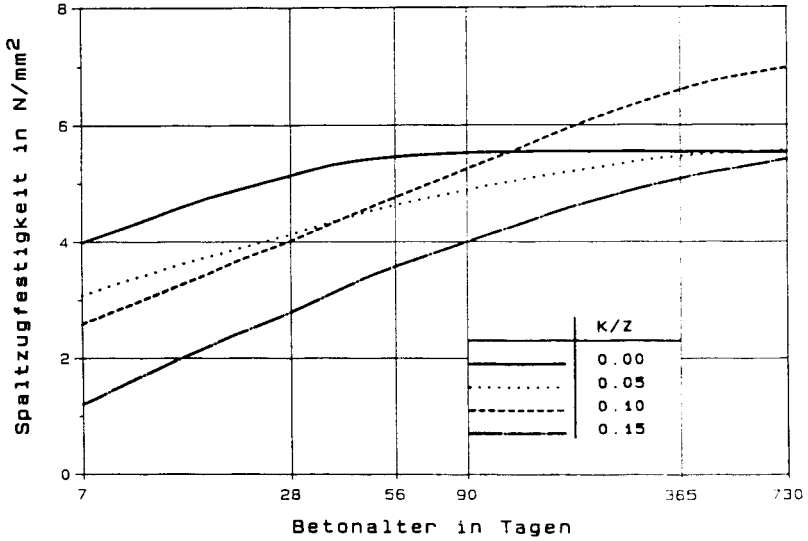
Als generelles Ergebnis dokumentieren die Kurvenverläufe den signifikanten Unterschied zwischen film- und nichtfilmbildenden Polymeradditiven. Letztere zeigen eine zum Referenz-



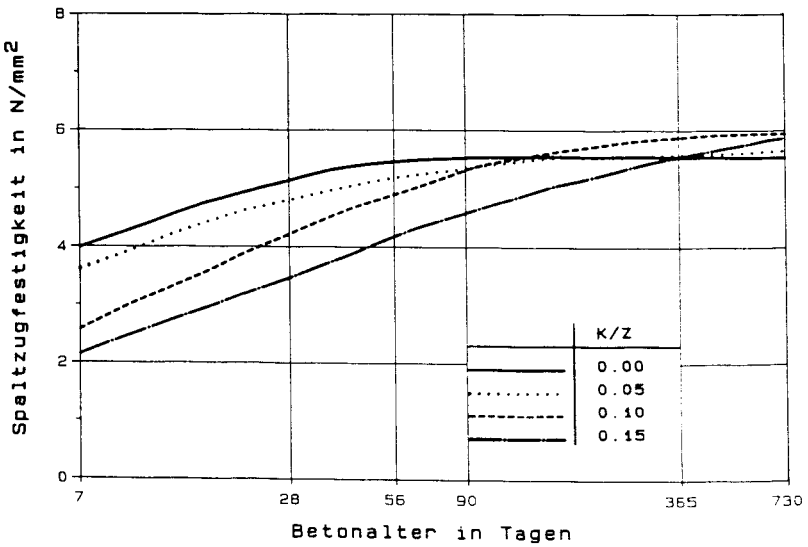
beton affine Festigkeitsentwicklung, wohingegen eine verfilmte Polymermatrix den Verfestigungsprozeß verzögert. Dieser matrixspezifische Effekt zeigt sich einerseits in herabgesetzten Anfangsfestigkeitswerten, andererseits in geringerer Festigkeitszunahme, wie sie aus der Kurvensteigung ableitbar ist.

Geht man zur genaueren Betrachtung der Festigkeitsentwicklung der eingesetzten Dispersionsarten über, fallen besonders acrylatmodifizierte Betone mit zunehmendem Kunststoffgehalt durch ihre geringe 7-Tage-Festigkeit und ihre verlangsamte Hydratation auf. Während Referenzbetone von allen untersuchten Mischungsansätzen nach einer Woche die höchsten Kennwerte und bereits im Alter von 90 Tagen ihre Endfestigkeit aufweisen, kann bei acrylatmodifizierten Betonen ein Hydratationsende innerhalb des 2-jährigen Beobachtungszeitraums noch nicht abgesehen werden. Jedoch erreichen oder übersteigen die Kennwerte von acrylatmodifiziertem Beton mit Ausnahme der Druckfestigkeit für einen K/Z-Wert von 0,15 bis dahin die Normalbetonfestigkeit. Von den Acrylat-PCC hebt sich der mit einem K/Z-Wert von 0,10 modifizierte Ansatz hervor, da sowohl seine Druck- als auch seine Spaltzugfestigkeit deutlich zunehmen, schließlich die Normalbetonkennwerte übertreffen und somit der gewählte Kunststoffgehalt optimale Versuchsergebnisse erzielt.

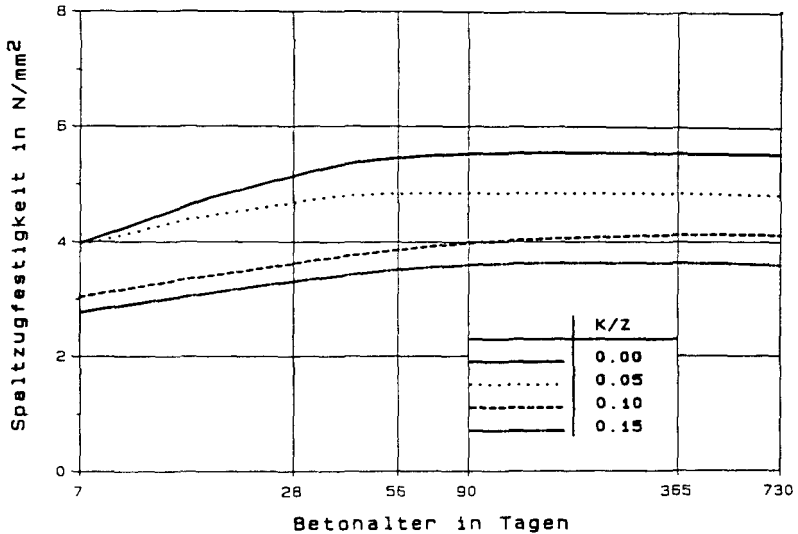
Eine dem acrylatmodifizierten Beton vergleichbare Festigkeitsentwicklung weisen Betone mit zugesetztem Styrol-Acrylat auf. Jedoch verfestigen letztgenannte Ansätze schneller und auf einem höheren Festigkeitsniveau, welches sich vor allem in den deutlich angestiegenen und oberhalb von konventionellem Beton angesiedelten Spaltzugfestigkeitswerten äußert. Styrolmodifizierte Betone zeigen gegenüber dem Referenzbeton parallel versetzte Festigkeitsverläufe und geben somit keinen Hinweis auf eine Hydratationsbehinderung. Sie erzielen mit zunehmendem Kunststoffgehalt sowohl geringere Spaltzug- als auch Druckfestigkeiten.



**Bild 55:** Spaltzugfestigkeitsentwicklung von acrylat-modifiziertem Beton



**Bild 56:** Spaltzugfestigkeitsentwicklung von styrol-acrylatmodifiziertem Beton



**Bild 57:** Spaltzugfestigkeitsentwicklung von styrol-modifiziertem Beton

## 6.2 LANGZEITVERFORMUNGSVERHALTEN UNTER KONSTANTER DAUERLAST

Neben dem mineralischen Gefügeverfestigungsprozeß stellt das Verformungsverhalten von Beton unter längerer Lasteinwirkung, welches auch als Kriechen bezeichnet wird, eine weitere zeitabhängige Eigenschaft dar, die für polymermodifizierte Betone nach einer zusammenfassenden Betrachtung grundlegender stoffbedingter Mechanismen diskutiert wird.

Betone zählen ebenso wie Kunststoffe zu den viskoelastischen Stoffen. Im Falle einer aufgetragenen konstanten Dauerlast erfolgt zum Belastungsbeginn zunächst eine spontane elastische Verformung, der sich im Laufe der Zeit Kriechdehnungen mit teils irreversiblen Verformungsanteilen anschließen. Theoretisch werden Kriechphänomene in drei unterschiedliche

Bereiche untergliedert. Innerhalb des primären Kriechbereichs nimmt die Verformungszunahme ab und bleibt im Sekundärbereich schließlich konstant, bis im Tertiärbereich nach einem lawinenartigen Deformationszuwachs der Kriechbruch eintritt.

Entsprechend dem derzeitigen Erkenntnisstand faßt BUDELMANN [94] im Rahmen einer Literatursichtung folgende Ursachen für das Kriechen von Normalbetonen zusammen:

- Abscheren und Gleiten von Gelpartikeln des Zementsteins,
- Konsolidierung des Gelgerüsts durch Platzwechsel von Zwischenschichtwassermolekülen,
- Behinderung elastischer Rückverformungen der Zuschläge und Gelstrukturen nach Entlastung infolge der zuvor genannten Umlagerungsprozesse,
- Örtliches Versagen chemischer und physikalischer Bindungen und deren Neuformierung im verformten Zustand.

In Betonen werden die gemessenen Gesamtverformungen, die eine aufgebrachte Dauerlast erzeugt, von im Probekörper ablaufenden Schwindvorgängen überlagert. Diese Vorgänge äußern sich in Volumenverminderungen und stellen eine Folge von langsam ablaufenden Feuchteausgleichsmechanismen dar, die den feuchten Beton gegenüber der Umgebung austrocknen. Zur Ermittlung des Kriechverhaltens werden die Schwindverformungen an unbelasteten Begleitprobekörpern separat erfaßt und unter der Annahme, daß sie sich in gleicher Form im belasteten Probekörper einstellen, ebenso wie die elastische Dehnung bei der numerischen Kriechdehnungsbestimmung von der gemessenen Gesamtdehnung in Abzug gebracht.

Kunststoffe zeigen unter konstanter Lasteinwirkung qualitativ vergleichbare zeitliche Gesamtdehnungsverläufe. Jedoch sind Kriechverformungen in Kunststoffen nach Einhaltung von der Belastungshöhe abhängiger Erholungszeiten ganz oder teilweise reversibel [95, 96]. In amorphen Thermoplasten mit eingefrorenem Gefügestand lassen sich irreversible Formänderungen bei Überschreitung bestimmter Belastungsschwellenwerte auf Fließzonenbildungen zurückführen, deren Ursache auf atomaren oder molekularen Platzwechselvorgängen beruht. Diese äußern sich mikrostrukturell in Orientierungen einzelner oder gebündelter Molekülfäden, die aus dem amorphen Molekülknäuel in Richtung der äußeren Zugbeanspruchung gezogen wurden.

Oberhalb der Glasstemperatur unterbleibt die Bildung von Fließzonen, da aufgrund des erweichten Polymerzustands viskose Formänderungseigenschaften in den Vordergrund treten. Infolge der erhöhten molekularen Wärmebewegung gleiten Molekülsegmente aneinander ab, versetzen und/oder verhaken gegeneinander, so daß unter äußerer Beanspruchung fortlaufend Platzwechselvorgänge mit makroskopisch stetig zunehmender Deformation stattfinden [97].

Üblicherweise wird das Kriechverhalten im Gegensatz zur Bestimmung der Dauerstandfestigkeit für Beanspruchungszustände mit Belastungsgraden von weniger als 80 % bezogen auf die 28-Tage-Würfeldruckfestigkeit untersucht, da unter ihnen in erster Näherung interessierende primäre Kriechvorgänge ablaufen. Versuche an Normalbetonen zeigen bis zu einem Belastungsgrad von 40 % einen linearen Zusammenhang zwischen aufgebrachter Dauerspannung und Kriechdehnung [72], so daß die PCC-Kriechuntersuchungen ebenfalls innerhalb dieses baupraktisch relevanten Beanspruchungsbereichs erfolgten.

Zur Versuchsdurchführung wurden Kriechstände mit einer mikroprozessorgesteuerten Regelung, deren Funktionsprinzip bereits an anderer Stelle ausführlich vorgestellt wurde [98], zur Konstanthaltung der Probenbelastung entwickelt. Da

sich der hier gewählte Belastungsgrad von 27 % der jeweiligen Würfeldruckfestigkeit nicht für jeden einzelnen Mischungsansatz realisieren ließ, wurde das in den Bildern 35 bis 37 dargestellte Festigkeitsspektrum in drei Belastungsgruppen zerlegt. Auf diese Weise konnten Abweichungen von größtenteils weniger als  $\pm 5\%$  der individuell exakten Belastungsstufe eingehalten werden. Innerhalb einer Korrekturrechnung wurden die ermittelten Kriechkurven unter der Annahme, daß auch für PCC der bereits erwähnte lineare Zusammenhang zwischen Kriechdehnung und äußerer Dauerbeanspruchung gilt, auf ein einheitliches Belastungsniveau von 27 % normiert.

Bei den konzipierten Belastungsständen wird die kriecherzeugende Dauerlast mittels Stickstoff-Gasdruck über einen Kolben auf vier übereinander gestapelte Prüfkörper aufgebracht (Bild 58). Zur Einhaltung eines konstanten Drucks übernimmt ein Einplatinen-Mikrocomputer vom Analog/Digital-Wandler und dem daran angeschlossenen Drucksensor den gemessenen Gasdruck und führt erforderlichenfalls eine Druckkorrektur über elektromagnetische Wegeventile durch. Die Intelligenz zur Prozeßsteuerung besitzt der Mikrocomputer durch ein in seinem Festwertspeicher resident abgelegtes Festprogramm. Die gewählte Belastungsregelung stellt gegenüber rein mechanisch arbeitenden Druckminderern oder hydraulischen Regelungen eine kostengünstige, aber dennoch präzise arbeitende Lösung dar, wie es Kontrollmessungen anhand eingebauter Kraftmeßdosen belegten.

Die Verformung des belasteten Kriechkörpers erfassen drei an der Probenmantelfläche um 120 Grad versetzt applizierte Dehnmeßstreifen (DMS). Da diese Aufnehmeranordnung dem Zweck der Kompensation von Probenschiefstellungen infolge geometrischer Imperfektionen dient, für die weitere Betrachtung jedoch die Verformung in der Probenachse maßgebend ist, erfolgte die Mittelwertbildung zur Meßstellenminimierung elektrisch durch die in Serie verdrahteten DMS.

### Kriechstand - Belastungsregelung

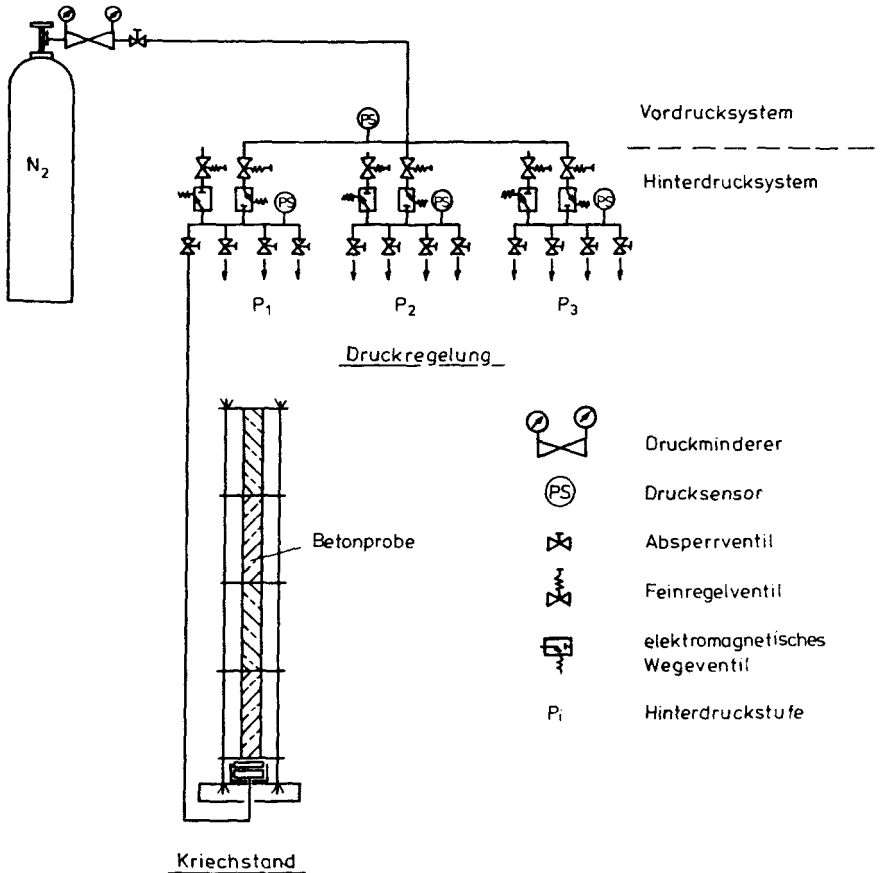


Bild 58: Mechanische Regeleinheit

Aus meßgerätespezifischen Gründen bot es sich an, diese Schaltungsform innerhalb einer Meßstellendekade beizubehalten, um nicht auf aufwendigere Halbbrückenschaltungen übergehen zu müssen. Somit wick die Bestimmung der Schwindverformung über drei, jeweils mit einem DMS versehene Probekörper gegenüber ansonsten zwei je untersuchtem Parameter ab.

Schlüsselaufgaben in dieser Meßplatzkonfiguration übernimmt ein Personal-Computer, dem innerhalb der Meßwertverarbeitung und Meßprozeßsteuerung nicht nur die Datensicherung auf seinem Massenspeicher, sondern der Selbststart zur Weiterführung der Messungen nach einem Stromausfall und die Triggierung von Meßzyklen in bestimmten vorgegebenen Intervallen obliegt. Zur Erfüllung dieser Aufgaben waren neben der entsprechenden Softwaregestaltung Hardwareanpassungen erforderlich. Letztere lagen in der Installation einer batteriegepufferten Real Time Clock (RTC), die dem Rechner nach einem Stromausfall Uhrzeit und Datum angibt.

Im Rahmen der Meßwerterfassung veranlaßt der Computer eine Vielstellenmeßanlage, in bestimmten Zeitabständen Messungen vorzunehmen, und übernimmt von der Meßanlage Daten in digitaler Form. Ein nachgestelltes Programmmodul greift auf die abgespeicherten Datensätze zurück, berechnet aus ihnen Verformungsgrößen und bereitet die für ein einheitliches Belastungsniveau korrigierten Größen grafisch auf, wie in den Bildern 59 bis 61 dargestellt.

Zur Ermittlung des Einflusses der Polymerzusätze und ihrer verschiedenen Gehalte auf das PCC-Kriechverhalten wurden Betonzylinder (Durchmesser 100 mm, Höhe 400 mm) in konventioneller und den in Abschnitt 3.2 beschriebenen polymeren Zusammensetzungen hergestellt. Bis zum Belastungsbeginn im Probenalter von 28 Tagen lagerten die Probekörper anfangs 7 Tage in Wasser und anschließend, wie auch während der eigentlichen Prüfphase, an Luft bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte.



Gegen Ende des Beobachtungszeitraumes verlaufen die Kriechdehnungskurven annähernd horizontal und signalisieren den Abschluß der Verformungsprozesse (Bild 59 bis 61). Die Kurvenverläufe belegen unabhängig von der Dispersionsart mit steigendem Kunststoffgehalt zunehmende Kriechdehnungen, wobei lediglich die geringe Kunststoffzugabe das Kriechvermögen von PCC gegenüber der Referenzmischung herabsetzt. Der sich zum Belastungsanfang einstellende erhebliche Verformungsanstieg des mit Acrylat und einem K/Z-Wert von 0,15 modifizierten Betons dürfte aus der geringen 28-Tage-Druckfestigkeit dieser speziellen Mischungszusammensetzung resultieren.

### 6.3 DISKUSSION

Zur Interpretation der in Langzeituntersuchungen detektierten Effekte stellen die im Rahmen der Kurzzeitversuche gewonnenen Erkenntnisse eine unverzichtbare Grundlage dar, da sowohl die polymere Morphologie im Bindemittel als auch die thermomechanischen Eigenschaften des Kunststoffs in Verbindung mit der gewählten Prüftemperatur das PCC-Langzeitverhalten signifikant prägen. Während die Styrolpartikel im Beton in ihrer ursprünglichen, eingefrorenen Gestalt verbleiben, liegen die Polymere auf der Basis von Acrylat und Styrol-Acrylat als zusammenhängende Matrix im Bindemittel vor.

Ausweislich der temperaturabhängigen Kurzzeituntersuchungen besitzen acrylatmodifizierte Betone bei Raumtemperatur und zunehmendem Kunststoffgehalt angesichts der vollständig erweichten Polymermatrix nur geringe, styrol-acrylatmodifizierte Betone aufgrund der im Glasübergangsbereich befindlichen Prüftemperatur etwas höhere Festigkeitswerte in bezug auf die unterhalb des polymeren Glasübergangs erzielbaren Maximalfestigkeiten.

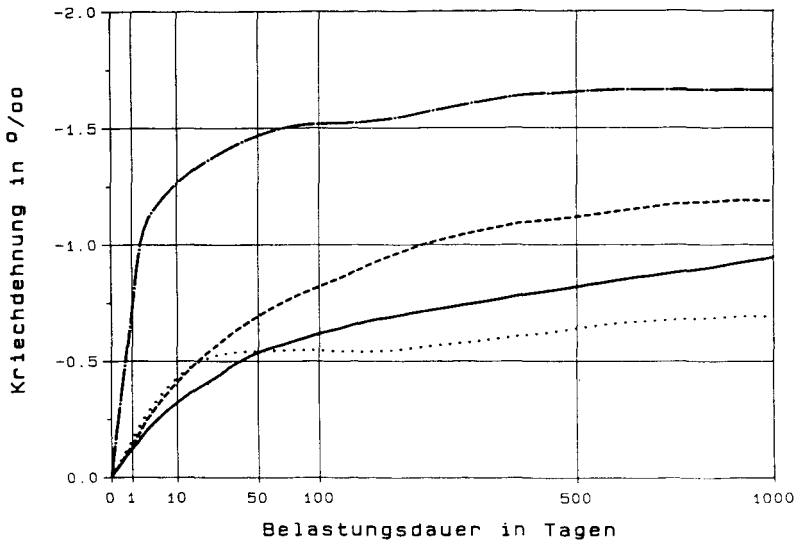


Bild 59: Kriechverhalten acrylatmodifizierter Betone

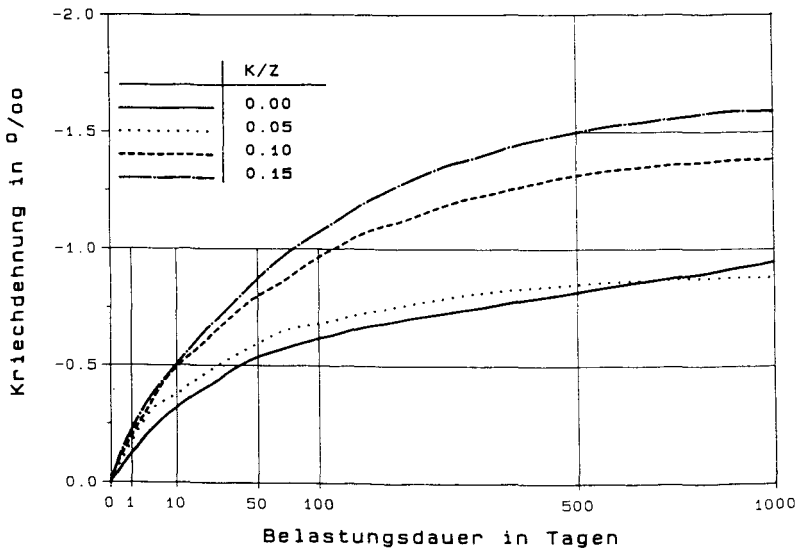


Bild 60: Kriechverhalten styrol-acrylatmodifizierter Betone

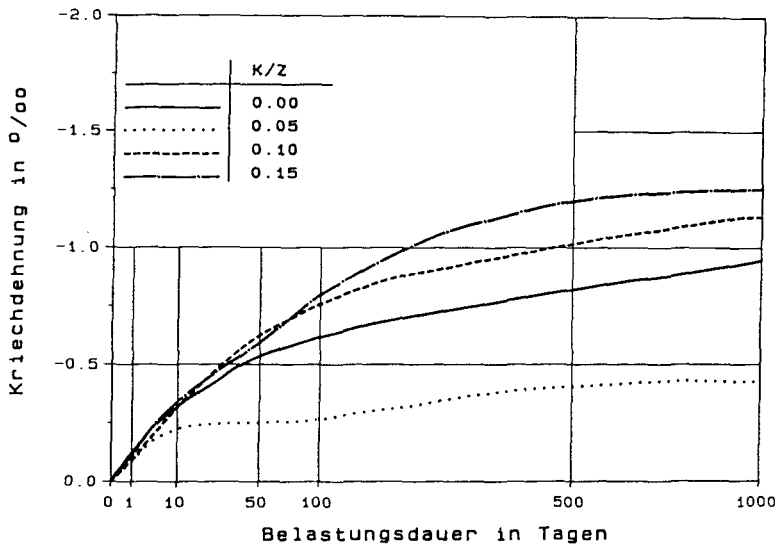


Bild 61: Kriechverhalten styrolmodifizierter Betone

Demnach stellen die absoluten Festigkeitswerte von acrylat- und styrol-acrylatmodifizierten Betonen unter anderem eine Folge der erweichten, zur Lastabtragung nicht aktivierbaren Polymermatrix dar, wohingegen die Hydratationsbehinderung, die letztlich zum verzögerten Festigkeitsanstieg führt, andere Ursachen besitzen muß. Denkbar sind unter anderem schon erwähnte frühzeitige Filmbildungen, die für die chemisch-mineralogische Reaktion notwendige Diffusionsprozesse unterbinden, oder die Anwesenheit reaktionshemmender Dispersionsinhaltsstoffe.

Im Vergleich zu den acrylatmodifizierten Betonen erreichen styrol-acrylatmodifizierte für vergleichbare Mischungsansätze höhere Festigkeiten. Offensichtlich kann hier die Styrol-Acrylatmatrix aufgrund der innerhalb des Glasumwandlungsbereichs liegenden Prüftemperatur teilweise aktiviert werden.

Eine wahrscheinliche Erklärung für die enorme Steigerung der Spaltzugfestigkeit von acrylatmodifiziertem Beton mit einem K/Z-Wert von 0,10 fußt auf einem speziell bei dieser Zusammensetzung detektierbaren Abstimmungsoptimum. Es beruht auf zwei sich gegenläufig verhaltenden Effekten, wobei mit zunehmendem Kunststoffgehalt der eine durch die polymere Bindemittelerweichung nachteilig und der andere infolge der verbesserten adhäsiven Kopplung der Zementsteinmatrix über den Kunststoff an den Zuschlag gefügestabilisierend wirkt.

Es wird durch die mechanisch technologischen Untersuchungen an Styrol-PCC deutlich, daß sich die im Bindemittel eingelagerten, eingefrorenen Polymerpartikel hinsichtlich einer Mitwirkung bei der Lastabtragung passiv verhalten und die Funktion einer weiteren, in diesem Falle organischen Füllstoffkomponente übernehmen. Die zu den von Normalbetonen affinen Festigkeitsverläufe geben keinen Hinweis auf polymerbedingte Hydratationsverzögerungen, so daß aufgelockerte polymere Haufwerksstrukturen gegenüber sperrenden Polymerfilmen die innerhalb des Hydratationsprozesses ablaufenden Diffusionsvorgänge unbehindert gestatten.

Im Hinblick auf die in der Literatur sich teils widersprechenden Festigkeitskennwerte wird basierend auf den vorgestellten Untersuchungsergebnissen bei der Interpretation mechanischer PCC-Eigenschaften die zwingende Berücksichtigung von polymerer Glastemperatur, den Erhärtungsbedingungen mit daraus gegebenenfalls resultierenden Filmbildprozessen und den Prüftemperaturverhältnissen ersichtlich. Unter Einbeziehung dieser Größen können die untersuchten PCC aufgrund ihres in dieser Arbeit beschriebenen thermomechanischen Tragverhaltens gegenüber dem Normalbeton zu keiner bedeutenden Festigkeitserhöhung beitragen.

Die aufgezeigten Kriechkurven belegen aufgrund ihres zum Beobachtungsende annähernd horizontalen Verlaufs den Abschluß von Kriechprozessen, so daß auch tertiäre Kriechphä-

nomene mit der ihnen eigenen dramatischen Verformungszunahme infolge der gering gewählten Dauerspannung nicht zu erwarten sind.

Vergleiche zwischen Betonen mit verfilmter Polymermatrix und globularen Styrolpartikeln zeigen für die letztgenannte Gruppe eine geringere Kriechneigung. Offensichtlich tragen die eingefrorenen Kunststoffteilchen zu kleineren Verformungsanteilen bei als erweichte verfilmte Systeme, die aufgrund ihres thermisch bedingten Zustands durch molekulare Platzwechselfvorgänge naturgemäß eine erhöhte Deformierbarkeit besitzen. In Verbindung mit der polymeren Gerüststruktur bilden sich nachgiebige Gleitebenen, die unter dauernder Lasteinwirkung mit zunehmendem Kunststoffgehalt zur Erhöhung der PCC-Verformung führen.

## 7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der optimalen Nutzung polymerer Festigkeitskennwerte und der Einleitung des zur Lastabtragung innerhalb makroskopischer Teilbereiche unabdingbar notwendigen Filmbildeprozesses stehen unter baupraktischen Temperaturverhältnissen gewisse Schwierigkeiten entgegen: Zur Erfüllung beider Zielsetzungen muß einerseits während der Zementhydratation die im oberen Temperaturbereich des Glasübergangs angesiedelte Filmbildetemperatur erreicht werden, andererseits erfordert die Aktivierung maximal verfügbarer Polymerfestigkeiten Gebrauchstemperaturverhältnisse im PCC-Bauteil, die unterhalb des Glasübergangsbereichs liegen.

Da die Filmbildetemperatur des Acrylats bei lediglich 0 °C liegt, verfilmt zwar das hier verwendete Acrylat während der Zementhydratation in einem normal hergestellten und mit üblichen Baustoffkomponenten zusammengesetzten Beton unter einem für die folgenden Betrachtungen angenommenen verarbeitungsorientierten Temperaturniveau von 10 °C. Jedoch er-

reicht ein acrylatmodifizierter Beton erst unterhalb einer Bauteiltemperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  akzeptable Festigkeitswerte, so daß seine Anwendungsgebiete beispielsweise im Behälterbau von Flüssiggasen liegen könnten. Für derartige Anwendungen sei allerdings einschränkend angemerkt, daß Betone unter tiefen Temperaturen ( $T \leq -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) aufgrund einer zusätzlichen Lastabtragung über das gefrorene Porenwasser ohnehin eine erhebliche Steigerung der mechanischen Kennwerte erfahren [93, 99]. Aufgrund einer Festigkeitszunahme, sowohl unter Druck- als auch unter Zugbeanspruchung, die je nach Betonfeuchtegehalt deutlich oberhalb von 100 % liegen kann, dürfte einer festigkeitsbezogenen Eigenschaftsverbesserung durch die Polymerzugabe bei tiefen Gebrauchstemperaturen eine eher eingeschränkte Bedeutung zukommen.

Im Falle der Herstellung dünnwandiger Bauteile aus styrol-acrylatmodifiziertem Beton bei dem oben genannten verarbeitungsorientierten Temperaturniveau erlauben relativ einfache betontechnologische Maßnahmen, wie Verwendung eines Zements mit entsprechender Hydratationswärmeentwicklung oder vorgewärmter Werkstoffkomponenten, die thermischen Voraussetzungen für eine über den gesamten Bauteilquerschnitt vollständige Polymerfilmbildung zu schaffen. Wird in Teilbereichen die Filmbildetemperatur unterschritten, können einzelne Polymerpartikel in ihrem eingefrorenen Zustand verbleiben, da in diesem Fall die zugeführte Wärmeenergie zur Erzeugung der für die Filmbildung notwendigen Molekülbeweglichkeit nicht ausreichte. Durch die gegenüber dem Acrylat höhere Glastemperatur des Styrol-Acrylats stehen bis zu einer Temperatur von annähernd  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  die maximal erzielbaren polymeren Festigkeiten zur Verfügung, so daß sich für diese Betone breitere Einsatzgebiete eröffnen.

Die hohe Filmbildetemperatur des Styrols verhindert in konventionellen Betonbauteilen die polymere Gefügeverfestigung. Aus betontechnologischer Sicht stellt sich die hierzu erforderliche erhebliche Anhebung der Hydratationstemperatur auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  als problematisch dar, da eine zu starke Wärmeent-

wicklung Gefügeschädigungen in dem noch jungen, geringverfestigten Beton verursacht. Sollen neben einer Verbesserung der Frischbetonverarbeitbarkeit die mechanischen Eigenschaften des zu den harten Polymeren zählenden Styrols genutzt werden, gelingt dies durch eine zusätzliche Wärmebehandlung des bereits erhärteten, modifizierten Betons. Allerdings bedarf die Sekundärfilmbildung bekanntermaßen eines höheren Temperaturniveaus als beim direkten Übergang von der dispergierten Phase.

Ein Spezialanwendungsgebiet für Styrol-Dispersionen könnte in der Modifizierung solcher Betone liegen, deren Erhärtung im Falle der Serienherstellung von Bauteilen durch eine Wärmebehandlung zur wirtschaftlicheren Ausnutzung der Produktionsstätten beschleunigt wird [100]. Hierzu bieten sich verschiedene Temperierverfahren mit Verweiltemperaturen des erhärtenden Bauteils von üblicherweise 50 bis 80 °C an. Eine weitere, für die Filmbildung erforderliche Temperatursteigerung auf 100 °C gestaltet sich aus verfahrenstechnischer Sicht durchaus realisierbar und erhöht auch bei konventionellem Beton die Frühfestigkeit. Jedoch erweist sich die gleichzeitig eintretende Minderung der 28-Tage-Festigkeit als nachteilig, so daß für diese Anwendungsfälle harte Dispersionstypen mit um ca. 30 °C reduzierter Filmbildetemperatur wünschenswert wären.

Für herkömmliche Anwendungszwecke stellen Basispolymere mit gegenüber der Styrol-Acrylatdispersion um ca. 15 °C angehobenen thermischen Kennwerten ein günstigeres Eigenschaftsbild dar. Es werden mit vertretbarem betontechnologischem Aufwand sowohl die Filmbildung gewährleistet, als auch polymere mechanischen Eigenschaften unter normalen Gebrauchstemperaturverhältnissen effizient aktiviert.

Die zuvor diskutierte Problematik von notwendiger Filmbildung und optimaler Nutzung polymerer Festigkeitswerte resultiert aus der Diskrepanz zwischen Glas- bzw. Filmbilde- und Gebrauchstemperatur. Wünschenswert wären Anpassungen der

Dispersionsrezeptur, die im wesentlichen darauf abzielen, die Polymerpartikel für den Filmbildeprozeß temporär weichzumachen. Damit sich der Kunststoff nach seiner Gefügeverfestigung optimal an der Lastabtragung beteiligen kann, muß der Glasübergangsbereich durch Entzug der weichmachenden Substanz(en) auf ein Niveau deutlich oberhalb der Raumtemperatur angehoben werden.

Diese Probleme stellen sich nicht bei Anwendungen, die statt einer Festigkeitssteigerung eine erhöhte Betonduktilität fordern. Hier gibt die Polymerzugabe dem Konstrukteur eine Variationsbreite an die Hand, die es ihm gestattet, Betone mit gegenüber dem Normalbeton geringerem Elastizitätsmodul und wesentlich höheren Bruchdehnungen zu konzipieren. Allerdings leisten Betone diese Anforderungen nur bei thermischen Verhältnissen, die oberhalb des Glasübergangsbereichs liegen.

Ein weiterer kritischer Punkt kommt beim Einsatz wäbriger Kunststoffdispersionen zum Tragen, wenn ein PCC mit hohem K/Z-Wert und daraufhin niedrig gewähltem Wassergehalt hergestellt werden soll. So darf beispielsweise die Oberflächenfeuchte des Zuschlags für einen acrylatmodifizierten Mischungsansatz mit einem K/Z-Wert von 0,15; einem W/Z-Wert von 0,40 und den weiteren, in dieser Arbeit gewählten Rezepturkenngrößen unter Berücksichtigung des vorgegebenen Dispersionswassergehalts nicht mehr als 5 Masse-% betragen. Dieser Feuchtegehalt stellt einen für Zuschlagstoffe praxisnahen Wert dar, der je nach Korngruppe und Lagerungsbedingungen aber auch darüber liegen kann. Zur Einhaltung der gewählten Mischungsrezeptur wären dann kostenintensive Trocknungsverfahren erforderlich.

Derartige, für die Praxis kaum akzeptable Verarbeitungsbedingungen verschärfen sich bei einer weiteren, durchaus sinnvollen Reduzierung des Wassergehalts und/oder des Einsatzes der Styroldispersion, die einen Dispersionswassergehalt von 60 Masse-% besitzt. Abhilfe ließe sich hier



einerseits durch Dispersionen mit höherem Feststoffgehalt und einem auf die geänderte Zusammensetzung angepaßtem Stabilisierungssystem, andererseits durch die intensivere Entwicklung und Anwendung von Redispersionspulvern schaffen. Sie werden zur Zeit nur auf der Basis weniger Polymersysteme großtechnisch hergestellt und angeboten.

Auch die detektierte Hydratationsbehinderung infolge der Kunststoffzugabe stellt vor allem bei hohen K/Z-Werten im Hinblick auf angestrebte schnelle Ausschaltungszeiten für praktische Anwendungszwecke ein erhebliches Hindernis dar. Diesbezüglich bedarf es weiterer Abstimmungen der Dispersionsformulierungen, beispielsweise durch Zugabe hydratationsbeschleunigender Hilfsstoffe.

Porosimetrische Untersuchungen belegen für Betone mit steigendem Acrylat- oder Styrol-Acrylatgehalt eine Reduzierung der Bindemittelporosität, die für K/Z-Werte oberhalb von 0,05 geringer als die der Referenz ausfällt. Insbesondere das durch zunehmende Kunststoffzugabe verkleinerte Porenvolumen der für mechanische Beanspruchungen kritischen Kontaktzone stellt eine wichtige strukturelle Verbesserung hinsichtlich der Dauerhaftigkeit von Betonen dar. Das dichtere Gefüge im Übergangsbereich vom Bindemittel zum Korn führt um die Zuschläge zu größeren lastübertragenden Flächen und ausgeglicheneren Spannungszuständen, so daß durch Inhomogenitäten verursachte und die Dauerhaftigkeit naturgemäß herabsetzende Spannungsspitzen in geringerer Zahl und Höhe auftreten.

Die in der Arbeit aufgeworfenen Fragestellungen betreffen neben einer Optimierung der Dispersionsformulierung das Adhäsionsvermögen des Kunststoffs am Zuschlag und ablaufende Bindemittelgefügeprozesse von styrolmodifiziertem Beton im Temperaturbereich um 90 °C. Erste statisch konstruktive Grundlagen für eine polymere Gefügeaussteifung leistet die verfilmte Kunststoffmatrix, jedoch besitzt die Bindemittel/Zuschlagkopplung innerhalb des im Beton sich einstellenden

komplexen Kraftflusses eine ebenso zentrale Funktion, so daß hier Kunststofftypen gefordert werden, die neben ihren im eingefrorenen Zustand maximalen Festigkeiten ein hohes Adhäsionsvermögen aktivieren.

Im Temperaturbereich um 90 °C zeigen Styrol-PCC ein gegenüber dem Normalbeton höherfestes Tragverhalten. Zur Aufdeckung dieses thermischen Effekts sind jedoch vorausgehende Untersuchungen des konventionellen Betons erforderlich, um diesem auch für baupraktische Anwendungen interessanten Phänomen in modifizierten, mit unverfilmten Polymerpartikeln gefüllten Betonen auf die Spur zu kommen.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Einflüsse hinsichtlich polymerspezifischer Eigenschaften, polymerer Morphologie im Bindemittel sowie den durch die Dispersionszugabe bewirkten strukturellen Veränderungen des mineralischen Zementsteins auf das mechanische Tragverhalten von polymermodifizierten zementgebundenen Betonen (PCC) zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden dem ansonsten konventionell zusammengesetzten Frischbeton drei wäßrige, systematisch abgestufte thermoplastische Kunststoffdispersionen, die sich in ihrer Styrol/Acrylsäure-esterzusammensetzung unterscheiden, mit Kunststoff/Zement-Werten von 0,05; 0,10 und 0,15 zugemischt.

Während der chemisch-mineralogischen Gefügeverfestigung bauen filmbildende Polymeradditive im Bindemittel ein zusammenhängendes Kunststoffgerüst auf, das sich zwischen den Zuschlagkörnern aufspannt und kraftschlüssig an den Zuschlag koppelt. Demnach ist die polymer-mineralische Bindemittelmatrix aus zwei ineinander verschlungenen Systemen aufgebaut, die gemeinsam die Eigenschaften des Mehrphasenwerkstoffs bestimmen. Die verfilmte Polymermatrix ist infolge der ihr eigenen Struktur in der Lage, sich bei der Lastab-

tragung von mechanisch beanspruchtem PCC zu beteiligen. Nichtfilmbildende Polymeradditive verbleiben im PCC als passive Füllstoffkomponente in ihrem eingefrorenen globularen Ausgangszustand, der keine nennenswerte Zugkraftüberleitung zwischen den Teilchen gestattet. Erst eine nachträgliche Wärmebehandlung initiiert die Sekundärfilmbildung der Polymerpartikel zur Gerüststruktur.

Neben der polymeren Einflußnahme auf Gel-, Kapillar- und Kontaktzonenporosität von PCC sowie auf den mineralischen Verfestigungsgrad wirken sich vor allem thermomechanische Kunststoffeigenschaften auf das PCC-Tragverhalten aus. Verformungsgeregelte Druck- und Zugversuche unter Raumtemperatur sowie um die Glas temperatur des zugesetzten Polymeradditivs variierten Temperaturstufen beweisen die Beteiligung des Kunststoffs an der Lastabtragung. Unterhalb des Glasübergangs steift eine verfilmte Polymermatrix das Bindemittelgefüge wirksam aus. Mit ansteigender Prüftemperatur setzt eine Bindemittelerweichung infolge polymerer Zustandsänderungen ein, die sich in der Reduzierung von Festigkeit und E-Modul bei gleichzeitig erhöhter Deformierbarkeit äußern.

Der erarbeitete Erkenntnisstand geht in die Betrachtung betonüblicher PCC-Langzeiteigenschaften ein, die einerseits die Festigkeitsentwicklung, andererseits das Verformungsverhalten (Kriechen) betreffen. Die Zugabe filmbildender Polymeradditive bewirkt eine Hydratationsverzögerung mit gegenüber konventionellem Beton geringeren Anfangsfestigkeiten. Untersuchungen zum PCC-Langzeitverformungsverhalten erbringen eine vom steigenden Kunststoffgehalt bewirkte Verformungszunahme. Sie steht in ursächlichem Zusammenhang mit dem während der Belastungsphase erweichten Polymergefüge, das in Form sich ausbildender polymerer Gleitebenen die Deformierbarkeit erhöht.

9 LITERATUR

- [1] Schorn, H.: Theoretische Vergleiche zwischen Reaktionsharzbeton, harzmodifiziertem und harzgetränktem Beton. 4. Internationaler Kongreß Polymere und Beton. Darmstadt 1984. S. 3-10.
- [2] Czarnecki, L.: Polymer-Beton-Verbundbaustoffe. Kunststoffe im Bau 18 (1983) 4, S. 178-183.
- [3] Czarnecki, L.: Werkstofftechnische Problemstellungen im Bau-Kunststoff-Bereich. Kunststoffe im Bau 16 (1981) 4, S. 191-194.
- [4] Kukacka, L.E.: Concrete-Polymer Composites; Current Status and Future Research Needs. Internatinal Symposium on Plastics in Material and Structural Engineering. Prag 1981. S. 815-826.
- [5] Fowler, D.W.: Polymers in concrete. Handbook of Structural Concrete. Edited by F.K. Kong. London: Pitman, 1983.
- [6] Fowler, D.W.: Guide for the Use of Polymers in Concrete. ACI Journal. 83 (1986) Sept.-Oct., S. 798-829.
- [7] Petri, R.; Teichmann, H.: Modifizierungsmittel für Zementmörtel und -beton auf der Basis von Kunststoffen. Betonwerk+Fertigteil-Technik 39 (1973) 10, S. 725-734.
- [8] Schwiete, H.E.; Ludwig, U.; Schroth, G.: Der Einfluß von Kunststoffdispersionen auf die Eigenschaften von Zementmörteln. Betonstein-Zeitung 35 (1969) 1, S. 7-16.
- [9] Petri, R.: Kunststoff-Dispersionen für das Modifizieren hydraulischer Bindemittel. Kunststoffe 53 (1963) 7, S. 421-423.

- [10] DIN 1045, Ausgabe Dezember 1978: Beton und Stahlbeton, Bemessung und Ausführung.
- [11] Sachverständigenausschuß für Betonzusatzmittel, Ausgabe August 1969: Richtlinien für Versuche zur Beurteilung von Betonzusatzstoffen mit organischen Bestandteilen. Institut für Bautechnik (IfBt), Berlin.
- [12] Bundesminister für Verkehr, vorläufige ZTV-SIB 87, Ausgabe April 1987: Arbeitskreis "Instandsetzung von Konstruktionsbeton mit Zementmörtel/Beton mit Kunststoffzusatz": Technische Lieferbedingungen für Betonersatzsysteme aus Zementmörtel/Beton mit Kunststoffzusatz (PCC) (TL BE - PCC).
- [13] Bundesminister für Verkehr, vorläufige ZTV-SIB 87, Ausgabe April 1987: Arbeitskreis "Instandsetzung von Konstruktionsbeton mit Zementmörtel/Beton mit Kunststoffzusatz": Technische Prüfvorschrift für Betonersatzsysteme aus Zementmörtel/Beton mit Kunststoffzusatz (PCC) (TP BE - PCC).
- [14] Okada, K.; Ohama, Y.: Standardization of testing methods for concrete-polymer-composites in Japan. 4. Internationaler Kongreß Polymere und Beton. Darmstadt 1984. S. 471-474.
- [15] Okada, K.; Morita, S.; Koyanagi, W.: Methods of test for polymer cement mortar. 1. International Congress on Polymers in Concrete. London 1975. S. 131-136.
- [16] Fowler, D.W.; Paul, D.R.: Status of Concrete-Polymer Materials in the United States. 3. International Congress on Polymers in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 20-34.

- [17] Ohama, Y.: Strength of polymer-modified mortars using super high early strength cement. 1. Intern. Congress on Polymers in Concrete. London 1975. S. 151-153.
- [18] Mangat, P.S.; Motamedi-Azari, M.; Shakor Ramat, B.B.: Steel fibre-cement matrix interfacial bond characteristics under flexure. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete 6 (1984) 1, S. 29-37.
- [19] Alexanderson, J.: Polymer Cement Concrete for Industrial Floors. 3. International Congress on Polymers in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 358-371.
- [20] Kästner, P.: Kunststoff-modifizierte Estriche. Industriefußböden. Intern. Kolloquium, 13.-15.1.1987, Rodalben. Technische Akademie Esslingen 1987.
- [21] Kordina, K.; Osteroth, H.-H.: Zum nachträglichen Verpressen schwer zugänglicher Spannglieder. Bauingenieur 62 (1987) 4, S. 159-164.
- [22] Sakuta, M.; Yoshioka, Y.; Kaya, T.: Use of Acryl-Type Polymer as Admixture for Underwater Concrete. American Concrete Institute. SP-89. Detroit 1985. S. 261-278.
- [23] Gierloff, M.; Schimmelwitz, P.: Change of Mechanical Properties of PCC Due to Long Time Exposure Conditions. Repair and Rehabilitation. American Concrete Institute. SP-99. Detroit 1987. S. 73-89.
- [24] Ohama, Y.; Moriwaki, T.; Shiroishida, K.: Weatherability of polymer-modified mortars through ten-year outdoor exposure. 4. Internationaler Kongress Polymere und Beton. Darmstadt 1984. S. 67-71.

- [25] Kolonko, K.: Langzeiterfahrungen mit Kunstharzdispersionen zur Modifizierung hydraulisch gebundener Mörtel. Werkstoffwissenschaften und Bausanierung, 2. Internationales Kolloquium. Technische Akademie Esslingen 1986. S. 33-44.
- [26] Kuhlmann, L.A.: Performance History of Latex-Modified Concrete Overlays. Applications of polymer concrete. American Concrete Institute. SP-69. Detroit 1981. S. 123-144.
- [27] Kuhlmann, L.A.: Latex modified concrete for the repair and rehabilitation of bridges. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete 7 (1985) 4, S. 241-247.
- [28] Kasai, Y.; Matsui, I.; Fukushima, Y.: Physical Properties of Polymer-Modified Mortars. 3. International Congress on Polymers in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 162-176.
- [29] Shaw, J.D.N.: The Use of Polymers in Concrete Repair. Civil Engineering (1983) 6, S. 33-39.
- [30] Muhua, T.; Wen, Z.; Keru, W.; Yiun-Yuan, H.: The Preparation of Polymer Cement Mortar with Acidic Cationic Polychlorobutadiene Emulsion and the Mechanism of its Property Modification. 5. Intern. Congress on Polymers in Concrete. Brighton, England 1987. S. 215-218.
- [31] Osen, M.P.: Degradation and the use of SBR polymers. Concrete 18 (1984) 5, S. 18-19.
- [32] Kwasny, R.; Roosen, A.; Maultzsch, M.: Vergleichende Untersuchungen an Reparaturmörteln (PCC). Betonwerk+ Fertigteil-Technik. 52 (1986) 12, S. 797-803.

- [33] Hirai, K.; Watanabe, M.; Kawakami, K.; Kikuchi, Y.; Gotoh, K.: Application of Polymer-modified Mortar in the Renovation of a Concrete Structure Showing Deterioration due to Frost Action. 3. International Congress on Polymers in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 345-357.
- [34] Huber, G.: Teilweise kunststoffgebundene Zementfertig-  
mörtel mit MHK. Bundesministerium für Bauten und  
Technik, Straßenforschung. Heft 270. Wien 1985.
- [35] Mlodecki, J.: Chemical and technological methods of  
decrease of air content in the polymer-modified con-  
crete mix. 4. Internationaler Kongress Polymere und  
Beton. Darmstadt 1984. S. 289-292.
- [36] Chandra, S.; Arwidson, M.: Influence of Polymer Dis-  
persions on the Cement Mortars. Nordic Concrete  
Research. No. 1. Oslo 1982.
- [37] Schultz, G.: Kunststoffdispersionen in mineralisch ge-  
bundenen Mörteln. VDI-Bericht Nr. 384, 1980. S. 25-37.
- [38] Franke, L.; Böttcher, R.-D.: Struktur und Eigenschaf-  
ten polymermodifizierter Zementmörtel. Werkstoffwis-  
senschaften und Bausanierung. 2. Intern. Kolloquium.  
Technische Akademie Esslingen 1986. S. 251-265.
- [39] Schwarz, S.: Strukturuntersuchungen an kunststoffmodi-  
fizierten Mörteln. 4. Internationaler Kongress Poly-  
mere und Beton. Darmstadt 1984. S. 483-485.
- [40] Chandra, S.; Flodin, P.; Berntsson, L.: Interaction  
between Calcium Hydroxide and Styrene-Methacrylate  
Polymer Dispersion. 3. Intern. Congress on Polymers  
in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 141-146.



- [41] Nägele, E.: Reaktiv verfüllte Dispersionen. Bautenschutz·Bausanierung 9 (1986) 3, S. 73-79.
- [42] Gierloff, M.: Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen. BAM Forschungsbericht 104. Berlin 1984.
- [43] Gierloff, M.: Die Wirkung von Zusatzstoffen auf der Basis von Polyacrylsäureester auf die Betoneigenschaften. 4. Internationaler Kongress Polymere und Beton. Darmstadt 1984. S. 73-78.
- [44] Fibier, J.W.: Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoff-Dispersionen und -Emulsionen. Herstellung und Instandsetzung von Beton unter Einsatz von Kunststoffen. IBK-Bauseminar 65. Darmstadt 1984.
- [45] Ohama, Y.: Polymer-Modified Mortars and Concretes. Concrete Admixtures Handbook edited by V.S. Ramachandran. Park Ridge, New Jersey, USA 1984. S. 337-429.
- [46] Ohama, Y.; Demura, K.: Mix Design System for Polymer-modified Concretes. Combining Materials: design, production and properties. Proceedings of the 1. International Congress held by RILEM and organized by AFREM. Versailles, France 1987. S. 379-387.
- [47] Akihama, S.; Morita, H.; Watanabe, S.; Chida, H.: Improvement of Mechanical Properties of Concrete through the Addition of Polymer Latex. Polymers in Concrete. American Concrete Institute. SP-40. Detroit 1973. S. 319-338.
- [48] Mangat, P.S.; Evans, D.A.: Influence of Polymer Admixtures on the Strength, Deformation and Fracture of High Strength Concretes. 2. International Congress on Polymers in Concrete. Austin, Texas 1978. S. 67-87.

- [49] Bhargava, J.; Rehnström, A.: Dynamic Behaviour of Polymer-Cement Concrete. *Polymers in Concrete*. American Concrete Institute. SP-58. Detroit 1978. S. 313-327.
- [50] Mangat, P.S.; Baggott, R.; Evans, D.A.: Creep Characteristics of Polymer Modified Concrete Under Uniaxial Compression. 3. International Congress on Polymers in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 177-192.
- [51] Kawano, T.: Studies on the Mechanism for Reducing Drying Shrinkage of Cement Mortar Modified by Rubber Latex. 3. Intern. Congress on Polymers in Concrete. Koriyama, Japan 1981. S. 131-146.
- [52] Kolonko, K.: Über die Wirkung von Kunstharzdispersionen in zementgebundenen Mörteln. *Kunststoff-Anwendung auf Spezialgebieten im Bauwesen*. Lehrgang Nr. 3264/71.29, 12.-13.9.1977, Ostfildern. Technische Akademie Esslingen 1977.
- [53] Nägele, E.: Polymerdispersionen-Eigenschaften und Anwendungen im Bautenschutz. *Bautenschutz·Bausanierung* 9 (1986) 4, S. 121-129.
- [54] Hölscher, F.: Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil I. Eigenschaften, Herstellung und Prüfung. Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [55] Reinhard, H.: Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil II. Anwendung. Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [56] Snupárek jr., J.: Wasserabsorption in Filmen aus Acrylharzlatizes. *farbe+lack* 84 (1978) 6, S. 399-403.
- [57] Großkurth, K.P.; Konietzko, A.: Thermoplastische Kunststoffdispersionen zur Modifizierung von Betonen. *material + strukturanalyse* (1987) 18, S. 4-8.

- [58] Wallhäußer, K.H.; Fink, W.: Die Konservierung von wäßrigen Kunststoffdispersionen (1). farbe + lack 91 (1985) 4, S. 277-286.
- [59] Informationsschrift "Acrylharzdispersionen". Fa. Röhm.
- [60] Schuller, H.: Filmbildung aus Kunststoffdispersionen. farbe + lack 74 (1968) 6, S. 561-566.
- [61] DIN 53 787, Ausgabe Februar 1974: Bestimmung der Mindest-Filmbildetemperatur und des Weißpunktes.
- [62] Schulze, J.: Redispersionspulver im Zement. Tonindustrie-Zeitung 109 (1985) 9, S. 698-703.
- [63] Ohama, Y.; Shiroishida, K.: Properties of Polymer-Modified Mortars Using Powdered Emulsions. Polymer Concrete. American Concrete Institute. SP-89. Detroit 1985. S. 313-322.
- [64] DIN 1048 Teil 1, Ausgabe Dezember 1978: Prüfverfahren für Beton; Frischbeton, Festbeton gesondert hergestellter Probekörper.
- [65] DIN 18 555 Teil 3, Ausgabe September 1982: Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln; Festmörtel; Bestimmung der Biegezugfestigkeit, Druckfestigkeit und Rohdichte.
- [66] Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.: Erstarren von Zement, Teil I : Reaktion und Gefügeentwicklung. Zement-Kalk-Gips 29 (1976) 10, S. 435-442.
- [67] Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.: Erstarren von Zement, Teil II : Einfluß des Calciumsulfatzusatzes. Zement-Kalk-Gips 33 (1980) 6, S. 271-277.

- [68] Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.; Sylla, H.-M.: Erstarren von Zement, Teil III : Einfluß der Klinkerherstellung. Zement-Kalk-Gips 35 (1982) 12, S. 669-676.
- [69] Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung, S.; Rechenberg, W.: Erstarren von Zement, Teil IV : Einfluß der Lösungszusammensetzung. Zement-Kalk-Gips 36 (1983) 4, S. 224-231.
- [70] Wischers, G.; Richartz, W.: Einfluß der Bestandteile und Granulometrie des Zements auf das Gefüge des Zementsteins. beton 32 (1982) 9, S. 337-341.
- [71] Powers, T.C.; Brownyard, T.L.: Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. PCA Bull. 22 (1948), S. 472 ff.
- [72] Rostásy, F.S.: Baustoffe. Verlag W. Kohlhammer, Stuttgart 1983.
- [73] Zementtaschenbuch. Bauverlag GmbH, Wiesbaden 1979/80.
- [74] Hinrichsmeyer, K.: Strukturorientierte Analyse und Modellbeschreibung der thermischen Schädigung von Beton. Dissertation TU Braunschweig 1987.
- [75] Allan, A.J.; Pearson, D.: A Small Angle Neutron Scattering Study of the Fine Pore Size Distribution and Gel Structure in Hydrating Cement Systems. Conference on Microstructure of Cement and Concrete. University of Leeds, Leeds, 24-25 September 1985.
- [76] Hinrichsmeyer, K.; Paulmann, K.; Matzeit, R.-A.; Steinert, J.; Diederichs, U.: Einsatz der Quecksilberdruckporosimetrie zur Analyse von Ribstrukturen in Beton. Mitteilungsblatt für die amtliche Materialprüfung in Niedersachsen, Hannover 1984/85, S. 47-54.

- [77] Großkurth, K.P.; Konietzko, A.: Structure and Mechanical Behaviour of Polymer Modified Cement Concrete. 5. International Congress on Polymers in Concrete. Brighton, England 1987. S. 171-174.
- [78] Massazza, F.; Costa, U.: Bond : Paste-Aggregate, Paste-Reinforcement and Paste-Fibres. 8. International Congress on the Chemistry of Cement, 22.-27.9.1986. Rio de Janeiro, Brasilien. S. 158-180.
- [79] Monteiro, P.J.M.; Maso, J.C.; Ollivier, J.P.: The Aggregate-Mortar Interface. Cement and Concrete Research 15 (1985) 6, S. 953-958.
- [80] Kadlecek, V.; Dohnálek, J.: Mikrohärteprüfung von Beton. Betontechnische Berichte 1982/83. Beton-Verlag. S. 41-60.
- [81] Rehm, G.; Diem, P.; Zimbelmann, R.: Technische Möglichkeiten zur Erhöhung der Zugfestigkeit von Beton. DAFStb, Heft 283, 1977.
- [82] Zimbelmann, R.: A Method for Strengthening the Bond between Cement Stone and Aggregates. Cement and Concrete Research. 17 (1987) 4, S. 651 - 660.
- [83] Wischers, G.; Lusche, M.: Einfluß der inneren Spannungsverteilung auf das Tragverhalten von druckbeanspruchtem Normal- und Leichtbeton. Betontechnische Berichte 1972. Beton-Verlag. S. 135-163.
- [84] Wittmann, F.; Zaitsev, J.: Verformung und Bruchvorgang poröser Baustoffe bei kurzzeitiger Belastung und Dauerlast. DAFStb, Heft 232, 1974.
- [85] Wischers, G.: Aufnahme und Auswirkungen von Druckbeanspruchungen auf Beton. Betontechnische Berichte 1978. Beton-Verlag. S. 31-56.

- [86] Eligehausen, R.; Sawade, G.: Verhalten von Beton auf Zug. Betonwerk+Fertigteil-Technik 51 (1985) 5, S. 315-322.
- [87] Weigler, H.; Bielak, E.: Das Tragverhalten von Beton. Betonwerk+Fertigteil-Technik 50 (1984) 6, S. 361-366.
- [88] Iványi, G.: Zugfestigkeit von Beton in örtlich veränderlichen Beanspruchungszuständen - Gradientenwirkung -. Institut für Baustoffkunde und Stahlbetonbau. TU Braunschweig 1976.
- [89] Eibl, J.; Iványi, G.: Studie zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbeton. DAFStb, Heft 260, 1976.
- [90] Ehm, C.: Versuche zur Festigkeit und Verformung von Beton unter zweiachialer Beanspruchung und hohen Temperaturen. Dissertation TU Braunschweig 1986.
- [91] Schneider, U.; Diederichs, U.; Weiß, R.: Sonderforschungsbereich 148 "Brandverhalten von Bauteilen", Arbeitsbericht 1975-1977, Teil II. Teilprojekt B3-Hochtemperaturverhalten von Festbeton. TU Braunschweig 1977.
- [92] Schneider, U.; Diederichs, U.; Ehm, C.; Hinrichsmeyer, K.: Sonderforschungsbereich 148 "Brandverhalten von Bauteilen", Arbeitsbericht 1981-1983, Teil II. Teilprojekt B3-Hochtemperaturverhalten von Festbeton. TU Braunschweig 1983.
- [93] Wiedemann, G.: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Festigkeit und Verformung von Beton. Dissertation TU Braunschweig 1982.

- [94] Budelmann, H.: Zum Einfluß erhöhter Temperatur auf Festigkeit und Verformung von Beton mit unterschiedlichen Feuchtegehalten. Dissertation TU Braunschweig 1987.
- [95] Schmidt, H.: Untersuchungen der Fließzonenbildung und des mechanischen Langzeitverhaltens von thermoplastischen Kunststoffen bei ein- und zweiachsig wirkenden Zugspannungen. Dissertation RWTH Aachen 1970.
- [96] Menges, G.; Schmidt, H.: Kriechen von thermoplastischen Kunststoffen bei zyklischer Be- und Entlastung. Kunststoffe-Plastics 17 (1970) 10, S. 393-397.
- [97] Laeis, W.: Einführung in die Werkstoffkunde der Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München 1972.
- [98] Großkurth, K.P.; Hahn, W.; Konietzko, A.; Leck, M.: Mikroprozessorgesteuerte Belastungsregelung für Kriechuntersuchungen an Beton. Mitteilungsblatt für die amtliche Materialprüfung in Niedersachsen, Hannover 1984/85. S. 38-46.
- [99] Rostásy, F.S.; Scheuermann, J.; Pusch, U.: Ingenieurmäßiges Berechnungsmodell für Stahl- und Spannbeton bei sehr tiefen Temperaturen, Teil 7 : Berechnungsmodell für Stahl- und Spannbeton bei sehr tiefen Temperaturen. Forschungsbericht des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz. TU Braunschweig 1987.
- [100] Sachstandbericht "Wärmebehandlung von Beton", Fassung Juli 1985. Betonwerk+Fertigteile-Technik 51 (1985) 9, S. 610-617.

In der Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, die im Selbstverlag herausgegeben wird, sind bisher erschienen: (ISSN 0178-5796)

- Heft 1: Über das Verdunstungsverhalten und den Nachweis öligler Holzschutzmittel (Dissertation). (1962)  
von Rolf Deters -vergriffen-
- Heft 2: Das Verhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbauteilen unter Feuerangriff. (1963)  
von Karl Kordina -vergriffen-
- Heft 3: Zur Stabilitätsfrage des Zweigelenkbogens mit biegeweichem Zugband und schlaffen Hängestangen (Diss.) (1963).  
von Josef Eibl -vergriffen-
- Heft 4: Ein Verfahren zur Bestimmung des Vorspannverlustes infolge Schlupf in der Verankerung. Zur Frage der Temperaturbeanspruchung von kreiszylindrischen Stahlbetonsilos. (1964)  
von Karl Kordina und Josef Eibl -vergriffen-
- Heft 5: Über den Schalungsdruck von Frischbeton (Diss.). (1964)  
von Helmut Ertingshausen
- Heft 6: Transportphänomene in Betonporen (Diss.). (1966)  
von Nils Valerian Waubke
- Heft 7: Ein Beitrag zur rechnerischen Bemessung von brandbeanspruchten balkenartigen Stahlbetonbauteilen. (Diss.) (1967).  
von Herbert Ehm -vergriffen-
- Heft 8: Möglichkeiten der Bestimmung der kritischen Last von Stab- und Flächentragwerken mit Hilfe ihrer Eigenfrequenz (Diss.). (1967)  
von Joachim Steinert -vergriffen-
- Heft 9: Untersuchungen an dämmschichtbildenden Feuerschutzmitteln (Diss.). (1967)  
von Axel Lämmke -vergriffen-
- Heft 10: Beitrag zur Frage der Kippstabilität aufgehängter Balkenträger und gerader, flächenartiger Träger (Diss.) (1968).  
von Kamal Fouad Rafla -vergriffen-
- Heft 11: Die Traglast von offenen, kreisförmigen Stahlbetonquerschnitten - Brazier-Effekt - (Diss.). (1968)  
von György Iványi -vergriffen-
- Heft 12: Brandverhalten verschiedener Bauplatten aus Baustoffen der Klassen A und B, insbesondere aus Baustoffen der Klasse A 2. (1969)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-



- Heft 13: Zum Tragverhalten von kreisförmigen Doppelsilos unter Berücksichtigung der Eigensteifigkeit des Füllgutes. (Diss.) (1969).  
von Günther Fuchs -vergriffen-
- Heft 14: Wände aus Holz und Holzwerkstoffen unter Feuerangriff. (1970)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-
- Heft 15: Beurteilung von Bauwerksfestigkeiten an Hand von Betongütewürfeln und -bohrproben (Diss.). (1970)  
von Ralf Lewandowski -vergriffen-
- Heft 16: Untersuchungen zur Frage der Rissesicherung von leichten Trennwänden aus Gips-Wandbauplatten. (Diss.) (1970).  
von Fritz Joachim Neubauer -vergriffen-
- Heft 17: Brandverhalten von Bauteilen aus dampfgehärtetem Gasbeton. (1970)  
von Claus Meyer-Ottens und Karl Kordina
- Heft 18: Die Stahlblech-Holz-Nagelverbindung und ihre Anwendung - Grundlagen und Bemessungsvorschläge -. (Diss.) (1971).  
von Wilfried Bödeker
- Heft 19: Bauaufsichtliche Brandschutzvorschriften - Beispiele für ihre Erfüllung bei Wänden, Brandwänden und Decken -. (1971)  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-
- Heft 20: Das Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbrückenpfeilern mit Rollenlagern (Diss.). (1972)  
von Kurt Liermann
- Heft 21: Zum Trag- und Verformungsverhalten ebener Stockwerksrahmen aus Stahlbeton. (Diss.) (1972).  
von Béla Jankó
- Heft 22: Zur Frage des Spannungsrißkorrosionsverhaltens kohlenstoffarmer Betonstähle in Nitratlösungen unter Berücksichtigung praxisnaher Verhältnisse (Diss.). (1972)  
von Ulf Nürnberger
- Heft 23: Zur Frage der Abplatzungen an Betonbauteilen aus Normalbeton bei Brandbeanspruchung. (Diss.) (1972).  
von Claus Meyer-Ottens -vergriffen-
- Heft 24: Über die Steinkohlenflugasche und ihre Wirkung auf die Eigenschaften von Leichtbeton mit geschlossenem Gefüge im frischen und festen Zustand (Diss.). (1973)  
von Hassan Taha El-Arousy

- Heft 25: Mechanismen der Spannungskorrosion von Spannstählen im Hinblick auf ihr Verhalten in Spannbetonkonstruktionen (Diss.). (1973)  
von Günter Rieche
- Heft 26: Beitrag zur rechnerischen Ermittlung von Zwangsschnittgrößen unter Berücksichtigung des wirklichen Verformungsverhaltens des Stahlbetons (Diss.). (1974)  
von Eckhard Tennstedt
- Heft 27: Zur Kinetik festigkeitsmindernder Reaktionen in Normalbetonen bei hohen Temperaturen (Diss.) (1973).  
von Ulrich Schneider -vergriffen-
- Heft 28: Ein dreiparametrisches, komplexes Ultraschall-Prüfverfahren für die zerstörungsfreie Materialprüfung im Bauwesen (Diss.). (1974)  
von Jürgen Neisecke -vergriffen-
- Heft 29: Traglastermittlung an Stahlbeton-Druckgliedern. (1974)  
von Karl Kordina, Peter Maack und Olaf Hjorth
- Heft 30: Berücksichtigung der Torsionssteifigkeit von Randbalken bei Stahlbetondecken. (1974)  
von Josef Eibl und György Iványi -vergriffen-
- Heft 31: Stabilitätsnachweise von Rahmensystemen im Stahlbetonbau. (1974)  
von Karl Kordina und Béla Jankó
- Heft 32: Ein Beitrag zur Frage der Festigkeiten und des Verbundverhaltens von Stahl und Beton bei hohen Beanspruchungsgeschwindigkeiten (Diss.) (1976).  
von Olaf Hjorth -vergriffen-
- Heft 33: Traglastberechnung instationär thermisch belasteter Stahlbetondruckglieder mittels zwei- und dreidimensionaler Diskretisierung. (Diss.) (1976).  
von Wolfram Klingsch -vergriffen-
- Heft 34: Thermische Zerstörung natürlicher Zuschlagstoffe im Beton (Diss.). (1977)  
von Farid Djamous -vergriffen-
- Heft 35: Zur Frage des Trag- und Verformungsverhaltens ebener Stahlbetonrahmen im Brandfall (Diss.). (1977)  
von Ataman Haksever -vergriffen-
- Heft 36: Ein Beitrag zur Traglastermittlung von vierseitig gelagerten Stahlbetonwänden (Diss.) (1977).  
von Karl-Heinz Storkebaum
- Heft 37: Zur thermischen Beanspruchung von Außenstützen im Brandfall. (Diss.) (1977)

- Heft 38: Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kiesbeton aus dem Wassereindringverhalten. (1978)  
von Joachim Steinert
- Heft 39: Ein haufwerkstheoretisches Modell der Restfestigkeit geschädigter Betone (Diss.) (1978).  
von Rolf Weiß
- Heft 40: Zum Schwingkriechen von Beton (Diss.). (1978)  
von Willi Alda
- Heft 41: Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbalken mit rechteckigem Querschnitt unter kombinierter Beanspruchung aus Biegung, Querkraft und Torsion (Diss.). (1979)  
von Manfred Teutsch
- Heft 42: Ein Beitrag zur Frage des Kriechens und der Relaxation von Beton unter hohen Temperaturen. (Habil.-Schr.)(1979).  
von Ulrich Schneider -vergriffen-
- Heft 43: Veröffentlichungen 1967 - 1979.(1979).
- Heft 44: Druckmessungen in Silozellen mit einer neu entwickelten Sonde. (1979)  
von Karl Kordina und Helmut Fröning
- Heft 45: Ein Beitrag zur Zuverlässigkeit frei gelagerter Stahlbetonstützen unter genormter Brandeinwirkung. (Diss.) (1980).  
von Volker Henke -vergriffen-
- Heft 46: Wärmebilanzrechnungen für Brandräume mit unterschiedlichen Randbedingungen (Teil I). (1981)  
von Ulrich Schneider und Aysen Haksever -vergriffen-
- Heft 47: Partiiell brandbeanspruchte Stahlbetondecken - Berechnung des inneren Zwanges mit einem Scheibenmodell - (Diss.). (1981)  
von Robert Walter
- Heft 48: Zum Verformungsverhalten gerissener Stahlbetonbalken unter Einschluß der Mitwirkung des Betons auf Zug in Abhängigkeit von Last und Zeit (Diss.). (1981)  
von Björn Svensvik
- Heft 49: Veröffentlichungen 1967 - 1981.(1981).
- Heft 50: Die Steifigkeit und das Verformungsverhalten von Stahlbeton- und Spannbetonbalken unter kombinierter Beanspruchung aus Torsion, Biegemoment, Querkraft und Axialkraft. (1982)  
von Surendra K. Ojha
- Heft 51: Zusammenstellung und Anwendung Bayes'scher Verfahren bei der Stichprobenbeurteilung. (1982)

- Heft 52: Stahlbetonstützen mit Rechteckquerschnitten bei natürlichen Bränden (Habil.-Schr.TU Istanbul). (1982)  
von Ataman Haksever
- Heft 53: Untersuchung des Riß- und Verformungsverhaltens segmentärer Spannbetonbauteile (Diss.). (1982)  
von Viggo Weber ISBN 3-89288-017-4
- Heft 54: Zur Tragfähigkeit von Verklebungen zwischen Bau-  
stahl und Beton - Geklebte Bewehrung -. (Diss.)  
(1982).  
von Ernst-Holger Ranisch ISBN 3-89288-010-7
- Heft 55: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Festigkeit  
und Verformung von Beton. (Diss.) (1982).  
von Günter Wiedemann -vergriffen-
- Heft 56: Ein geometrisch und physikalisch nichtlineares  
Rechenmodell zur optimalen Biegebemessung ebener  
Stahlbetonrahmen(Diss.)(1982).  
von Reiner Timm ISBN 3-89288-018-2
- Heft 57: Untersuchungen über den Verbund zwischen Stahl  
und Beton bei hohen Temperaturen (Diss.). (1983)  
von Ulrich Diederichs ISBN 3-89288-019-0
- Heft 58: Wärmebilanzrechnungen in Verbindung mit Versuchen  
in Brandräumen (Teil II). (1983)  
von Ulrich Schneider ISBN 3-89288-020-4
- Heft 59: Wärmebilanzrechnungen in Brandräumen unter Be-  
rücksichtigung der Mehrzonenmodellbildung  
(Teil III). (1983)  
von Dobbernack; Schneider ISBN 3-89288-021-2
- Heft 60: Verbesserungen und Erweiterungen von Ultraschall-  
prüfverfahren zur zerstörungsfreien Fehlstellen-  
und Qualitätskontrolle von Betonbauteilen  
(Diss.). (1983)  
von Wolfgang Hillger ISBN 3-89288-014-X
- Heft 61: Zur Wirklichkeitsnähe der Lastannahmen in Silo-  
vorschriften für Zellen aus Stahlbeton und Spann-  
beton. (Diss.)(1984).  
von Franz Blume ISBN 3-89288-013-1
- Heft 62: Das Durchstanzen von Platten aus Stahlbeton  
- Tragverhalten, Berechnung, Bemessung - (Diss.).  
(1984)  
von Diedrich Nölting ISBN 3-89288-012-3
- Heft 63: Tragverhalten von Stahlbetonplatten im bauprakti-  
schen Einbauzustand bei Brandbeanspruchung  
(Diss.). (1985)  
von Jürgen Wesche ISBN 3-89288-009-3
- Heft 64: Untersuchungen zur Technologie des Gleitscha-  
lingsbaus (Diss.). (1985)

- Heft 65: Forschungsarbeiten 1978 -1983. (1984)  
Hrsg.: Inst. für Baustoffe ISBN 3-89288-001-8
- Heft 66: Einfluß der Verbundart auf die Grenztragfähigkeit  
von Spannbetonbalken. (Diss.)(1985).  
von Josef Hegger ISBN 3-89288-002-6
- Heft 67: Zum Tragverhalten von Verankerungen für hochfeste  
Stäbe aus Glasfaserverbundwerkstoff als Bewehrung  
im Spannbetonbau (Diss.). (1985)  
von Bernhard Kepp ISBN 3-89288-003-4
- Heft 68: Zum Einfluß hoher Temperaturen auf das Verbund-  
verhalten von einbetonierten Bewehrungsstäben  
(Diss.). (1985)  
von Helmut Sager ISBN 3-89288-004-2
- Heft 69: Zur praxisgerechten brandschutztechnischen Beur-  
teilung von Stützen aus Stahl und Beton (Diss.).  
(1986)  
von Rüdiger Haß ISBN 3-89288-005-0
- Heft 70: 17. Forschungskolloquium des Deutschen Ausschus-  
ses für Stahlbeton. März 1986. Kurzfassungen  
der Beiträge. (1986) ISBN 3-89288-006-9
- Heft 71: Versuche zur Festigkeit und Verformung von Beton  
unter zweiachsender Beanspruchung und hohen Tempe-  
raturen. (Diss.) (1986).  
von Christian Ehm ISBN 3-89288-007-7
- Heft 72: Zum Riß- und Verformungsverhalten von stahlfaser-  
verstärkten Stahlbetonstäben unter Längszug.  
(Diss.). (1986).  
von Kurt Hartwich ISBN 3-89288-008-5
- Heft 73: Zum Einfluß tiefer Temperaturen auf Verbund  
und Rißbildung von Stahlbetonbauteilen. (Diss.).  
(1987).  
von Jochen Scheuermann ISBN 3-89288-011-5
- Heft 74: Strukturorientierte Analyse und Modellbeschrei-  
bung der thermischen Schädigung von Beton.  
(Diss.). (1987).  
von Konrad Hinrichsmeyer ISBN 3-89288-015-8
- Heft 75: Fachseminar Neue Bemessungsregeln durch Änderung  
der Stahlbeton- und Spannbetonvorschriften DIN  
1045, DIN 4227. Kurzfassungen der Beiträge.  
(1986). ISBN 3-89288-022-0
- Heft 76: Zum Einfluß erhöhter Temperatur auf Festigkeit  
und Verformung von Beton mit unterschiedlichen  
Feuchtegehalten. (Diss.). (1987).  
von Harald Budelmann ISBN 3-89288-016-6

- Heft 77: Spannungen und bruchmechanische Vorgänge im Normalbeton unter Zugbeanspruchung. (Diss.). (1987).  
von Fritz Großmann ISBN 3-89288-023-9
- Heft 78: Zum Einfluß des Verbundkriechens auf die Ribbreitenentwicklung sowie auf die Mitwirkung des Betons auf Zug zwischen den Rissen. (Diss.). (1987).  
von Annette Rohling ISBN 3-89288-024-7
- Heft 79: Zwangrißbildung und Bewehrung von Stahlbetonwänden auf steifen Unterbauten. (Diss.). (1987).  
von Wolfgang Henning ISBN 3-89288-025-5
- Heft 80: Zur Berechnung der Biegetragfähigkeit brandbeanspruchter Spannbetonbauteile unter Berücksichtigung geeigneter Vereinfachungen für die Materialgesetze. (Diss.). (1987).  
von Ekkehard Richter ISBN 3-89288-026-3
- Heft 81: Nichtlineare Berechnung ebener Stahlbetonflächen-tragwerke unter Einschluß von Brandbeanspruchung. (Diss.). (1987).  
von Michael Kiel ISBN 3-89288-027-1
- Heft 82: Polymerspezifische Auswirkungen auf das Tragverhalten modifizierter zementgebundener Betone (PCC). (Diss.). (1988).  
von Andreas Konietzko ISBN 3-89288-028-X