



EMPA

Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt
Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et institut de recherches
Laboratorio federale di prova dei materiali ed istituto sperimentale
Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research

Analytischer Nachweis von Haftmittelzusätzen in Bitumen

**Eidgenössisches Departement des Innern, Bern
Forschungsauftrag Nr. 33/77**

EMPA Nr. 38 300, 10 617

CH-8600 Dübendorf

Dezember 1981

I N H A L T

I	EINLEITUNG	1
A.	Anwendung von Haftmitteln	1
1.	Allgemeines	1
2.	Wirkungsweise von Haftmitteln	2
a)	Chemische Struktur	2
b)	Wirkung von Haftmitteln	3
B.	Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Haftmittel	4
C.	Vergleich der Methoden	6
D.	Ziel der Arbeit	6
II	THEORIE DER HAFTMITTELBESTIMMUNG	7
A.	Chemische Grundlagen der Haftmittelbestimmung	7
B.	Probleme bei verschiedenen Schritten der Haftmittelbestimmung	8
1.	Arbeitsvorgänge bei Haftmittelbestimmungen	8
a.	Arbeitsvorgänge	8

b.	Einfluss der Haftmitteleigenschaften auf die Arbeitsvorgänge	9
2.	Titrationen an Haftmitteln	10
3.	Rückgewinnung des Bindemittels aus dem Asphalt	12
4.	Trennung des Haftmittels vom Bitumen	12
5.	Bestimmung des abgetrennten Haftmittels	14
C.	Messgrössen	14
III	ERGEBNISSE	15
A.	Eichtitrationen	15
1.	Titrationen in verschiedenen Medien	15
2.	Graphische Darstellung von Eichtitrationen	18
3.	Veränderung der Titrationseigenschaften durch Vorbehandlung	41
4.	Messgenauigkeit der Eichtitration	43
5.	Zeitabhängigkeit der Titer	45
B.	Rückgewinnung des Bindemittels aus einem Mischgut	46

C.	Trennung des Haftmittels vom Bitumen	49
1.	Optimierung der Trennzeit	49
2.	Wahl der Extraktionsmedien	52
3.	Ergebnisse der Extraktionsversuche	52
a)	Extraktion bei Raumtemperatur	52
b)	Extraktion in der Wärme	56
c)	Extraktion unter Rückfluss	59
d)	Bestimmungsgrenzen und Korrekturfaktoren	60
IV	ZUSAMMENFASSUNG	62
A.	Bestimmungsmethoden	62
B.	Offene Fragen	64
1.	Extraktion durch Chromatographie	64
2.	Bestimmungen des Haftmittelgehaltes aus Mischgutproben	64
3.	Bestimmung des Haftmittelgehaltes an Objekten	64
C.	Forschungsstand	65
V	LITERATUR	66

ANHANG	67
A. Verwendete Geräte	67
1. Rückgewinnung Bindemittel	67
2. pH-Meter	67
B. Beschreibung der Verfahren	67
1. Bestimmung der Eichwerte	67
2. Extraktion des Bindemittels und Haftmittels vom Mineral aus Mischgutproben	68
3. Trennen des Haftmittels vom Bitumen	68
4. Titration des extrahierten Haftmittels	69

I EINLEITUNG

A. Anwendung von Haftmitteln

1. Allgemeines

Im bituminösen Strassenbau und Asphaltwasserbau werden eine Reihe von Substanzen zur Verbesserung der Haftung zwischen Bindemittel und Mineralstoffen eingesetzt. Zum Teil handelt es sich um Nebenprodukte aus anderen Industriezweigen, z. B. Montanwachs. Häufig werden auch Substanzen mit der Absicht eingesetzt, Bitumen zu ersetzen. Dabei werden immer auch seine Eigenschaften modifiziert. Dieser Aspekt kann in den Vordergrund treten. Teerbitumen z.B. weisen eine verbesserte Hafteigenschaft auf. Mit Kunststoffbeimischungen wird oft versucht, die mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

Haftmittel

Um die Haftung zwischen Bitumen und Mineralstoffen zu verbessern und auch unter ungünstigen Bedingungen zu garantieren stehen eine ganze Reihe speziell für diesen Zweck hergestellte Substanzen zur Verfügung. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf eine Klasse von Haftmitteln, die basische Wirkungsgruppen enthalten. Der Begriff Haftmittel wird im folgenden nur noch für diese Substanzgruppe verwendet.

Die analytische Erfassung von Haftmitteln interessiert aus verschiedenen Gründen. Sie kann in Schadenfällen von Nutzen sein oder auch dazu verwendet werden, den thermischen Abbau des verwendeten Haftmittels beim Einbau zu verfolgen. Zudem ist es auch bei Forschungsarbeiten wünschenswert, die effektiv vorhandene Haftmittelmenge einer untersuchten Probe zu bestimmen.

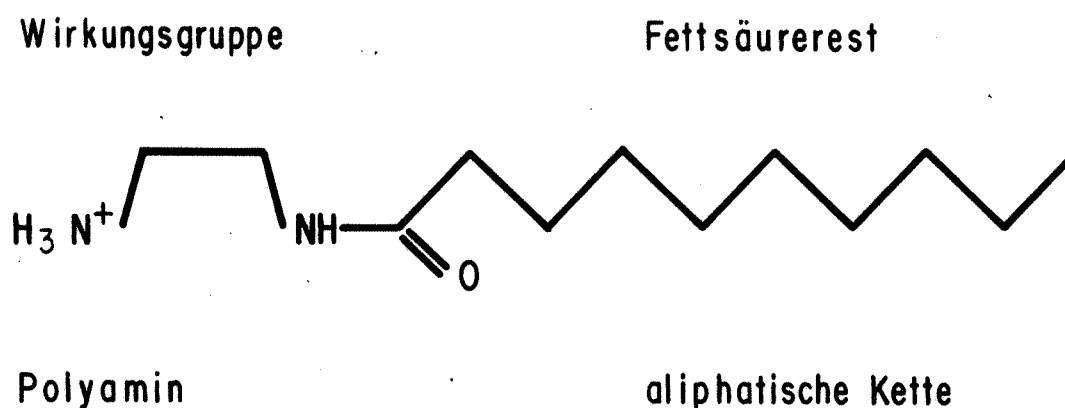
2. Wirkungsweise von Haftmitteln

a) Chemische Struktur

Haftmittel sind Polyaminderivate verschiedener Fettsäuren. Je nach verwendeten Säuren, Polyaminen und dem Fabrikationsprozess können sich die Haftmittel in ihren Eigenschaften merklich unterscheiden. So kann durch chemische Veränderungen wie Zyklisierung eine höhere Temperaturbeständigkeit erreicht werden, doch geht damit oft ein Verlust in Hinblick auf die erwünschte Eigenschaft der Haftverbesserung einher. Es ist logisch, dass sich solche Unterschiede auch in den analytisch interessanten Eigenschaften ausprägen.

Ungeachtet dieser Unterschiede weisen die Haftmittel gemeinsame Eigenschaften auf. Sie sind eine Mischung chemisch nahe verwandter Stoffe. Als Mischung weisen sie Eigenschaftsbereiche auf. Die wichtigsten werden bestimmt durch die chemische Struktur, die Amingruppen des Polyaminteils und die aliphatischen Ketten der Fettsäuren.

Abb. 1: Vereinfachte Struktur eines Haftmittels

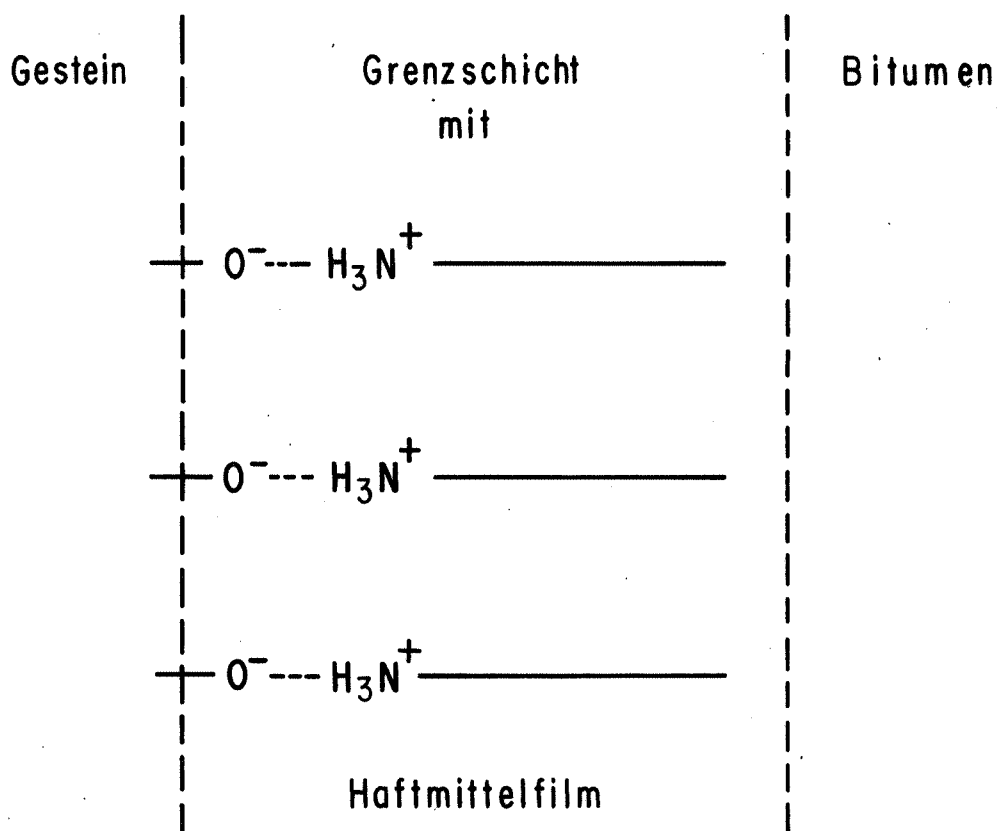


b) Wirkung von Haftmitteln

Die erwünschte Wirkung der Haftmittel ergibt sich direkt aus ihrer Struktur. Die aliphatische Kette weist eine Verwandtschaft mit den im Bitumen vorliegenden Stoffen auf. Die Amingruppe wird in Gegenwart von Säuren protoniert (nimmt ein Wasserstoffion auf) und damit positiv geladen. Es liegen somit ähnliche Verhältnisse vor wie bei Seifen, nur geht es bei der Anwendung von Haftmitteln nicht darum, die fettähnliche Stoffe im Wasser zu lösen, sondern die Haftung von Bitumen an Mineralstoffen zu verbessern. Die Wirkungsweise ist analog. Die protonierte, positiv geladene Amingruppe lagert sich leicht an der Gesteinsoberfläche an. Vom Gestein weg weisen die aliphatischen Ketten, die Mineralstoffe werden somit vom Haftmittel umhüllt und weisen eine Oberfläche auf, welche vom Bitumen während dem Mischprozess gut benetzt werden kann. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt bei sauren Gesteinen, die das Bitumen allein ohne Haftmittel bei Anwesenheit von Wasser oft nur mangelhaft umhüllt.

Das Haftmittel kann noch weitere Eigenschaften des Bindemittels beeinflussen. So vermag es, analog zu Seife in Wasser, seine Oberflächenspannung zu verringern. In größeren Konzentrationen ist auch ein Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu erwarten.

Abb. 2: Molekulare Verhältnisse an einer Gesteinsoberfläche



B. Nachweis- und Bestimmungsmethoden für Haftmittel

Haftmittel können mit verschiedenen Methoden nachgewiesen oder bestimmt werden. Folgende Methoden standen zur engeren Diskussion:

- Dünnschichtchromatographie (1)
- Bestimmung der Oberflächenspannung (2,3)
- Titration

Diese Methoden weisen verschiedene Vor- und Nachteile auf, die im folgenden kurz besprochen werden sollen.

Dünnschichtchromatographie

Die vorgeschlagene Methode (1) besteht aus einer Extraktion des Haftmittels aus Bitumen, Mischgut oder Belagsprobe. Der Extrakt wird dünnschichtchromatographisch untersucht. Ein bestimmter Fleck rührt dabei vom Haftmittel her, seine Grösse entspricht in etwa der vorhandenen Haftmittelmenge und lässt eine halbquantitative Abschätzung zu.

Obwohl sich die Methode durch Einfachheit auszeichnet, ist es wünschenswert, andere in Betracht zu ziehen, in denen die Bestimmung möglichst genau durchgeführt werden kann.

Oberflächenspannung

Die Bestimmung der Oberflächenspannung muss entweder an reinem Bitumen bei höherer Temperatur oder an einer Lösung von Bitumen in einem unpolaren Lösungsmittel stattfinden. Es wird also nicht der Gehalt an Haftmittel bestimmt, sondern eine Eigenschaft des ganzen Stoffgemisches, die von Haftmittel beeinflusst wird.

Die Oberflächenspannung ist eine interessante Grösse der Mischung Bitumen/Haftmittel. Sie gibt aber keine Auskunft über den Haftmittelgehalt.

Titration

Durch Titration wird der Gehalt an Wirkungsgruppen des Haftmittels bestimmt, diese Methode ist somit die gegebene Bestimmungsmethode. Das grosse Problem liegt in der Isolierung des Haftmittels aus dem Bitumen, dem Mischgut und aus dem eingebauten Belag. Neben dem mehr oder weniger veränderten Haftmittel liegen in diesen Mischungen noch weitere titrierbare Substanzen vor, welche eine genaue Bestimmung des Haftmittels verunmöglichen und deshalb vorerst von ihm abgetrennt werden müssen.

Das Schwergewicht der Untersuchung liegt deshalb in der Untersuchung verschiedener Isolationsmethoden und der Bewertung der sich aus den anschliessenden Titrationen ergebenden Werten.

C. Vergleich der Methoden

Die umrissenen Methoden können miteinander verglichen werden. Jede Methode dient dazu, eine bestimmte Grösse zu messen, dementsprechend liefert sie auch eine spezielle Aussage. Die dünnschichtchromatographische Methode und die Titration dienen dabei dem Haftmittelnachweis. Die Oberflächenspannung ist eine physikalisch-chemische Grösse des vorliegenden Substanzgemisches.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie lässt sich das Vorhandensein eines Haftmittels mit mässigem Aufwand nachweisen. Es kann eine sehr grobe Angabe über den ungefähren Gehalt gemacht werden. Es sind dabei aber Eichmessungen unerlässlich. Es kann keine Aussage über den Haftmitteltyp gemacht werden.

Die Bestimmung der Oberflächenspannung ermöglicht es, das Vorhandensein von Stoffen nachzuweisen, welche diese Grösse beeinflussen. Die Methode kann somit auf verschiedene Chemikalien und nicht nur auf Haftmittel ansprechen. Die Methode liefert eine Aussage über einen praktisch interessanten Wert, indem die Oberflächenspannung die Benetzungsfähigkeit des Bindemittels mitbestimmt.

Mit Hilfe der Titration kann der Gehalt an Aminverbindungen bestimmt werden. Probleme bieten hier Extraktion und die Trennung von weiteren, titrierbaren Substanzen.

D. Ziel der Arbeit

Wahl der Methode

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer Methode, um Haftmittel zu bestimmen. Es wurde deshalb die Titration als Methode ausgewählt, weil nur hier die Möglichkeit besteht, eine Bestimmungsmethode entwickeln zu können. Zusätzliche Methoden können durchaus interessant sein, liegen aber ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Auf Grund des oben gesagten lässt sich nun das Ziel der Arbeit genauer umreissen. Folgende Punkte können hervor-

gehoben werden:

- Zwischen Aufwand und Genauigkeit der Bestimmungen ist ein Optimum zu finden.
- Die dabei erreichbare Genauigkeit und Zuverlässigkeit sind abzuklären.
- Entsprechende Arbeitsvorschriften sind vorzuschlagen.

II THEORIE DER HAFTMITTELBESTIMMUNG

A. Chemische Grundlagen der Haftmittelbestimmung

Haftmittel sind Substanzgemische. Sie weisen deshalb keine Eigenschaften auf (z.B. Säurekonstanten, Schmelzpunkte oder Konstanten für Verteilungsgleichgewichte zwischen zwei Phasen), sondern Eigenschaftsbereiche. Leicht unterschiedliche Bestimmungsmethoden werden auch unterschiedliche Resultate ergeben. Die Normierung der Methoden ist deshalb wichtig.

Es müssen deshalb die mit verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate miteinander verglichen werden. Jede Methode liefert infolge der Eigenschaftsbereiche unterschiedliche Resultate mit verschieden grossen Streuungen. Für die Wahl des Arbeitsverfahrens ist das wichtig.

Haftmittel können sich in ihrer chemischen Zusammensetzung verändern. Die möglichen Veränderungen können nach dem Zeitpunkt ihres Auftretens klassiert werden:

- Alterung des reinen Haftmittels.
- Veränderungen beim Mischvorgang.
- Veränderungen beim Einbauvorgang. In beiden Fällen ist die thermische Belastung des Haftmittels die Hauptursache der Veränderung. Dazu kommen mögliche Reaktionen mit dem Bindemittel.
- Veränderungen während der Bestimmung. Sowohl bei der Rückgewinnung des Bindemittels, bei der Extraktion des Haftmittels wie auch bei der Titration selber kann das Haftmittel mit eingesetzten Substanzen reagieren. Daraus

resultiert eine Veränderung der Messgrösse.

Die verschiedenen Veränderungen können sich gegenseitig aufheben. Haftmittelgruppen können zum Beispiel durch Umsatz mit organischen Säuren aus dem Bindemittel in Amide umgewandelt und damit blockiert werden. Die Behandlung mit Säure während der Bestimmung kann diese Blockierung teilweise wieder aufheben. Falls die Menge des eingesetzten Haftmittels bestimmt werden soll, ist dieser Effekt erwünscht. Interessiert dagegen die Menge des wirksamen Haftmittels einer zu untersuchenden Probe, muss dieser vermieden werden.

B. Probleme bei verschiedenen Schritten der Haftmittelbestimmung

1. Arbeitsvorgänge bei Haftmittelbestimmungen

a. Arbeitsvorgänge

Für eine Bestimmung des Haftmittels in einer Probe sind eine Reihe von Arbeitsvorgängen notwendig. Sie werden im folgenden kurz umrissen.

Bestimmung von Eichwerten

Haftmittel können nur bestimmt werden, wenn Eichwerte der entsprechenden Haftmittelsorte vorhanden sind. Am besten ist es, wenn frische Eichwerte anhand des eingesetzten Haftmittels bestimmt werden können.

Rückgewinnung des Bindemittels

Das Haftmittel enthaltende Bindemittel muss aus der Belagsprobe oder dem angelieferten Mischgut zurückgewonnen werden. Es wurde in der vorliegenden Untersuchung mit im Labor hergestellten Mischgutproben experimentiert. Die vorliegenden Resultate bedürfen deshalb noch der weiteren Erhärtung durch Untersuchung an praktischen Beispielen.

Extraktion des Haftmittels aus dem Bindemittel

Jede Extraktion des Haftmittels aus dem Bindemittel beruht auf den Eigenschaften des Haftmittels, insbesondere auf seiner Basizität. Sie kann in einem Zweiphasensystem durchgeführt werden. Es ist auch möglich, das Haftmittel an eine Säule zu absorbieren und nachher wieder zu extrahieren.

Titration

Die Titration kann nach bekannten Methoden durchgeführt werden, Probleme bietet eher die Auswertung. Haftmittel sind Substanzgemische, es werden somit keine "normalen" Titrationskurven erhalten. Die Sprünge sind manchmal nur sehr schwach ausgeprägt, was die Auswertung erschwert. Diesem Punkt wurde deshalb in der vorliegenden Arbeit grosses Gewicht beigemessen.

b. Einfluss der Haftmitteleigenschaften auf die Arbeitsvorgänge

Die verschiedenen anwendbaren Methoden für jeden Arbeitsvorgang können im Prinzip in eine logische Reihe angeordnet werden. So liefern zum Beispiel die verschiedenen Vorbehandlungen der Haftmittel mehr oder weniger unterschiedliche Titrationsresultate. Die Erfahrung zeigt bei allen Haftmittel eine gemeinsame Tendenz. Am besten lässt sich dieses Verhalten mit dem Begriff 'chemische Belastung' charakterisieren, die wir hier definieren als eine Kombination von

- Zeitdauer und Temperatur der Säureeinwirkung auf die Probe.

Die Belastung eines Haftmittels oder einer Haftmittel enthaltenden Probe ist dabei umso grösser, je länger die Einwirkung stattfindet und je höher die angewendete Temperatur liegt. Folgende Effekte verlaufen parallel zu der definierten Belastung:

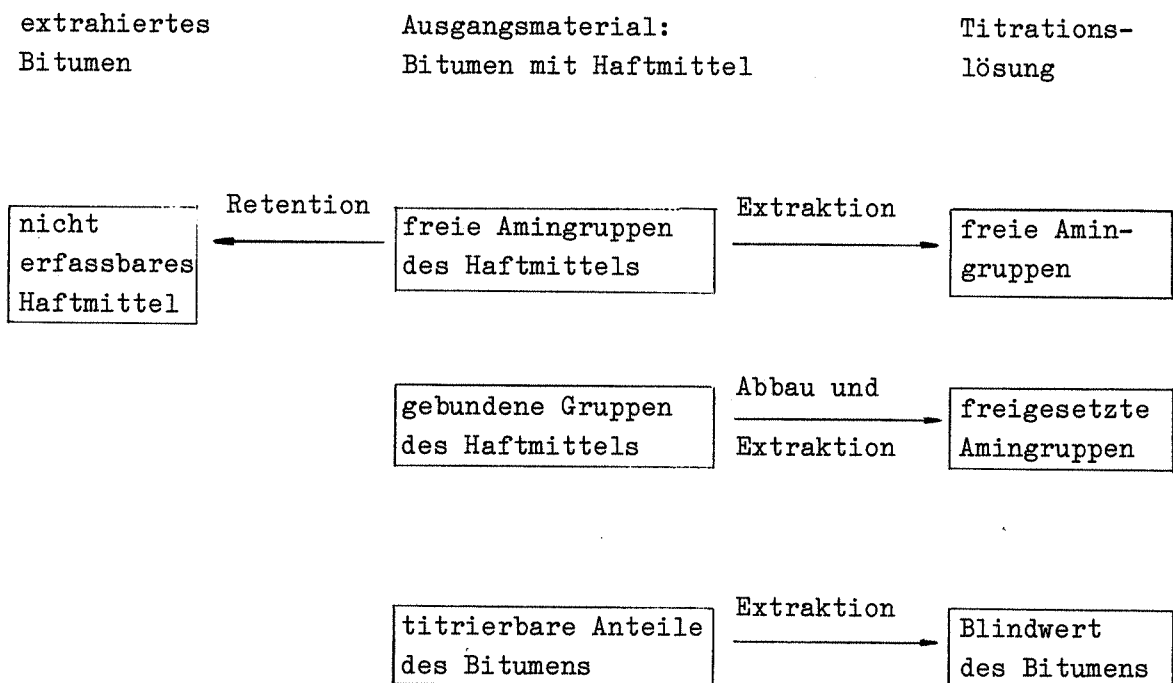
- Die für die Neutralisation einer bestimmten Menge Haftmittel benötigten Menge Säure nimmt in Abhängigkeit der Belastung zu.
- Die Extraktion eines Haftmittels aus dem Bitumen wird mit zunehmender Belastung besser.

- Das Bitumen gibt mit zunehmender Belastung immer mehr titrierbare Stoffe ab, der Blindwert wächst.

Beim Aufstellen eines Versuchsrahmens sind deshalb die verschiedenen Methoden aufeinander abzustimmen. Die Eichtitrationen müssen die Belastung während der Extraktion widerspiegeln. Werden bei der Extraktion hohe Temperaturen während längerer Zeit angewendet, so sind entsprechende Eichwerte zu wählen. Geschieht das nicht, so liefert die nachfolgende Titration zu hohe und falsche Haftmittelwerte.

Die Ursachen für diese Erscheinung sind in der folgende Abbildung zusammengefasst.

Abb. 3: Veränderung von Haftmitteln bei verschiedenen Prozessen



2. Titrationen an Haftmitteln

Im Anlieferungszustand liefern Titrationen von Haftmitteln je nach Methode verschiedenen Werte. Da bei ihnen Extraktionsvorgänge wie in der Abb. 3 keine Rolle spielen, kann nur eine chemische Veränderung diese Variationen erklären. Deren zwei konnten festgestellt werden und mussten

bei der weiteren Untersuchung berücksichtigt werden.

- Die Titrationswerte von Haftmitteln können sich im Verlaufe der Zeit verändern. In einigen Fällen liess sich eine nachweisbare Abnahme der Basizität feststellen.
- Vorbehandlungen verändern die Titrationswerte. Es kann sich in diesen Fällen nur um einen Abbau des Haftmittels handeln, der weitere titrierbare Gruppen freisetzt.

Reaktionen, wie sie reine Haftmittel zeigen, kommen auch beim Haftmittel in Gegenwart des Bitumens vor. Bei der Extraktion wird das Haftmittel aus der apolaren Phase in eine saure, polare Phase extrahiert. Je nach Extraktionsbedingungen reagiert es dabei mit der eingesetzten Säure und wird analog zur Vorbehandlung verändert. Die Grundidee der Vorbehandlung ist also, das Haftmittel sowohl bei der Eichtitration wie bei der Extraktion der gleichen chemischen Belastung zu unterwerfen, um möglichst repräsentative Werte zu erhalten.

Titrationismethoden

Titration des Haftmittels im Anlieferungszustand

Haftmittel im Anlieferungszustand können sowohl in einem Zweiphasensystem Toluol/0.1 n KCl oder in ca 80 bis 90% Alkohol titriert werden.

Titration nach Vorbehandlung

Extraktionen finden prinzipiell in saurem Milieu statt, dementsprechend muss auch die Vorbehandlung eine Säurebehandlung sein. Je nach angewandten Bedingungen geht der chemische Abbau mehr oder weniger weit.

Die Vorbehandlung wird mit 0.1 n HCl in einer Mischung Alkohol/Wasser 80%/20% bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen durchgeführt.

- Erwärmen auf 75 °C während 15 Minuten
- Erwärmen auf 75 °C während 60 Minuten
- Rückflussieren während 60 Minuten

3. Rückgewinnung des Bindemittels aus dem Asphalt

In der vorliegenden Untersuchung wurden Versuche mit künstlich hergestellten Mischungen durchgeführt. Es wurde ein fillerreiches Mischgut mit relativ hohem Bindemittelgehalt und hohem Haftmittelgehalt verwendet.

4. Trennung des Haftmittels vom Bitumen

Das Haftmittel muss auf Grund seiner unterschiedlichen chemischen Eigenschaften vom Bitumen abgetrennt werden. Es bieten sich dabei grundsätzlich zwei Methoden an, welche sich sowohl nach Resultaten wie nach dem zu leistenden Aufwand unterscheiden, die chromatographische Trennung und die Extraktion.

Chromatographische Trennung

Bei diesem Verfahren wird das mit Haftmittel versetzte Bitumen in einem organischen Lösungsmittel gelöst, und das Haftmittel aus dieser Lösung an einer Kolonne absorbiert. Anschliessend wird das Haftmittel aus der Kolonne ausgewaschen und bestimmt.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der schonenden Behandlung des Haftmittels. Nachteilig auf die Titration wirkt sich der Einfluss des Kolonnenmaterials aus. Bei der Eluation des Haftmittels von einer Kieselgelkolonne wurde zum Beispiel neben dem Haftmittel eine erhebliche Menge Kieselsäure eluiert, die eine Titration unmöglich machte. Mit einem der Extraktionsmethode vergleichbaren Aufwand kann aus der Haftmittellösung diese Kieselsäure entfernt werden. Das bedingt aber viele Arbeitsschritte, welche alle ihre Fehlerquellen haben und zudem erheblichen Arbeitsaufwand mit sich bringen. Dieser Weg wurde deshalb im Moment nicht weiter verfolgt, neben der Trennung an der Kolonne müsste bei einem solchen Verfahren der Aufarbeitung der gewonnen Lösung mit dem Haftmittel besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Extraktion

Eine Methode zur Extraktion von Haftmitteln aus Bitumen wurden bereits von Gauch und Ledermann beschrieben. Um die

Haftmittel nachher titrieren zu können, ist sie entsprechend abzuwandeln. Die Extraktion geschieht in einem Zweiphasensystem, wobei das Bitumen in einer apolaren Lösungsmittelphase (zum Beispiel einer Mischung von Toluol und Heptan) verbleibt, das Haftmittel in eine polare, saure Phase (zum Beispiel Wasser/Alkohol) übergeht. In der zitierten Arbeit wurde mit Essigsäure gearbeitet, eine Substanz, welche die nachfolgende Titration stört. Bei der vorliegenden Arbeit wurde ausschliesslich Salzsäure verwendet.

Es wurden verschiedene Extraktionsverfahren untersucht, sie sind unten in Reihe zunehmender Wirksamkeit bezüglich Extraktion angeordnet wiedergegeben:

- Extraktion im System Toluol/Salzsäure, entsprechend der Titration in diesem Zweiphasensystem
- Extraktion in einem System mit Heptan/Toluol als apolare Phase und Alkohol/wässrige Salzsäure als polare Phase. Das entspricht der Titration in ca 80% Alkohol. Diese Extraktion kann sehr verschieden durchgeführt werden. Folgende Parameter wurden variiert.
 - Extraktionstemperatur
 - Extraktionsdauer
 - Lösungsmittelzusammensetzung

Die beiden ersten Parameter entsprechen genau dem Versuchsrahmen bei der Eichtitration. Es wurden also Extraktionen durchgeführt:

- bei Raumtemperatur
- Während 15 Minuten Rühren bei 75 °C
- Während 60 Minuten Rühren bei 75 °C
- Während 60 Minuten Rückflussieren

Für die Bestimmung des Haftmittelgehaltes in der polaren Phase wurden die Eichwerte gemäss der entsprechenden Vorbehandlung verwendet. Diese Messerien dienten dem Abklären der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der einzelnen Methoden.

Die Variation der Lösungsmittelzusammensetzung hatte in erster Linie die Reduktion des Arbeitsaufwandes für die

Extraktion zum Ziel.

Eine schnelle Arbeitsweise kann entwickelt werden, wenn nur sehr wenig apolare Lösungsmittel dem System beigegeben werden, indem dabei das Bitumen beim Erkalten sehr zähflüssig wird und absinkt, sodass die überstehende, das Haftmittel enthaltende Lösung abdekantiert werden kann.

5. Bestimmung des abgetrennten Haftmittels

Die Bestimmung des vom Bitumen abgetrennten Haftmittels erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie die Eichtitration (Siehe auch Abschnitt 2).

C. Messgrößen

Folgende Messgrößen wurden allgemein verwendet.

- Äquivalente Massen g/Val

Da Haftmittel Substanzgemische von Stoffen mit einer oder mehreren titrierbaren Amingruppen sind, kann durch Titration kein Molekulargewicht bestimmt werden. Als Eichwerte wurden deshalb äquivalente Massen bestimmt, also die Menge an Haftmittel, für dessen Titration ein Val Salzsäure (= 1 Mol) gebraucht wird. Aus dieser Materialkonstante lässt die gesuchte Menge von Haftmittel in einer Probe aufgrund der Titration berechnen.

- Haftmittelgehalt Masse %

Bei Haftmittelbestimmungen wurde immer der Gehalt des gefundenen Haftmittels in Masseprozenten bezogen auf das eingesetzte Bindemittel angegeben.

- relativer Haftmittelgehalt %

Bei den vorliegenden Haftmittelbestimmungen war der theoretische Haftmittelgehalt bekannt, da die Bestimmungen an selber hergestellten Mischungen erfolgten. Es lässt sich deshalb der gefundene Anteil an Haftmittel in Bezug auf die eingesetzte Menge angeben. Dieser relative Haftmittelgehalt

ist in Prozenten angegeben.

III ERGEBNISSE

A. Eichtitrationen

1. Titrations in verschiedenen Medien

Mit einer Versuchsreihe wurden die zwei grundsätzlichen Möglichkeiten, Haftmittel zu bestimmen, miteinander verglichen. Haftmittel sind im protonierten Zustand im Wasser gut löslich, im ungeladenen Zustand dagegen nur sehr schlecht. Die Titration muss deshalb entweder in einem organischen Lösungsmittel erfolgen oder in einem Zweiphasensystem. Die Wahl der Lösungsmittel richtete sich nach den Extraktionsmedien. In Frage kamen deshalb für das Zweiphasensystem nur Toluol/Wasser und für das Einphasensystem Wasser/Alkohol-Mischungen.

Tabelle 1

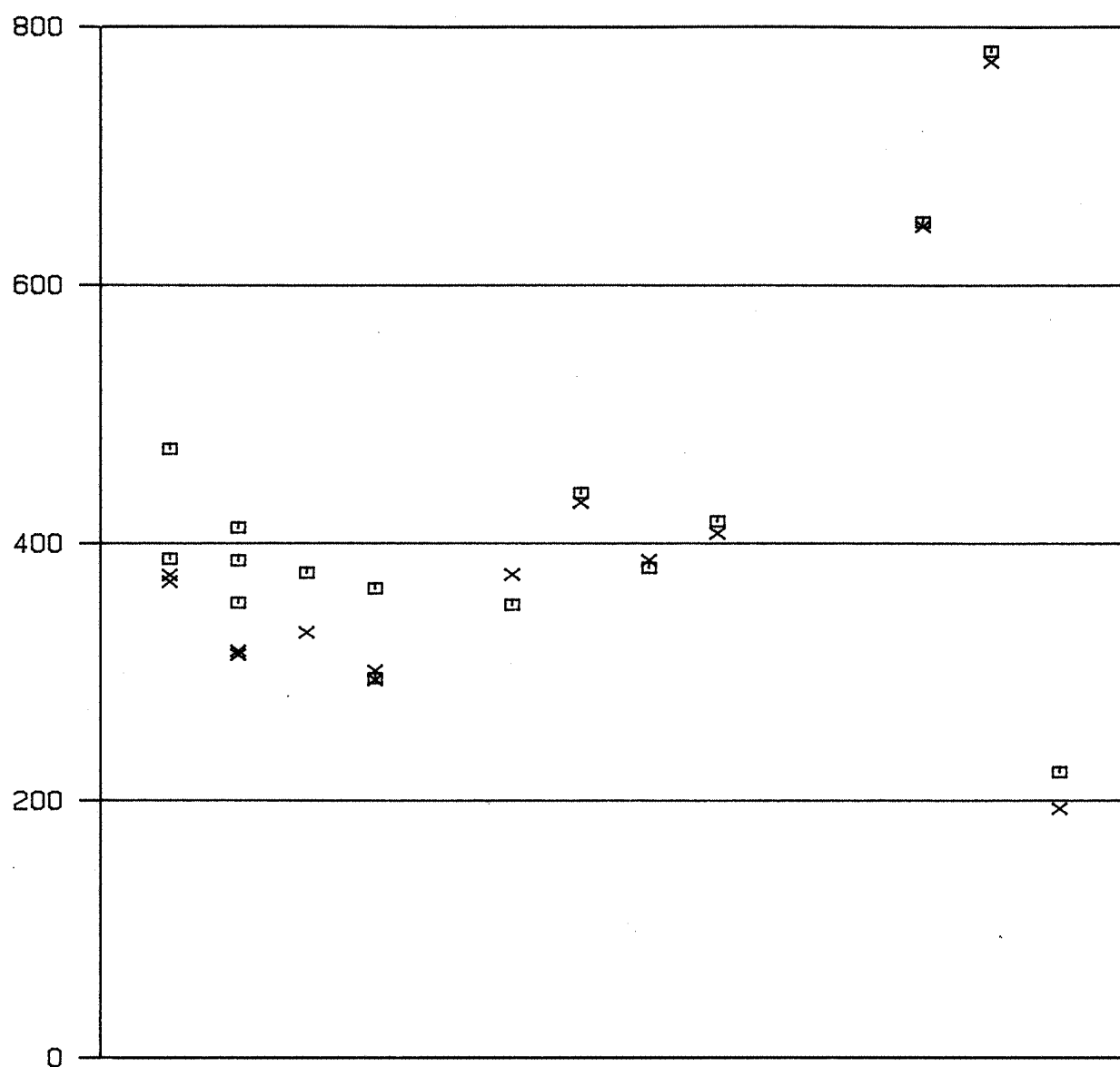
Bestimmung der äquivalenten Masse
 Maximale Abweichung eines Einzelwertes vom Mittelwert

Haftmittel	Zwei Phasen		Alkohol/Wasser	
	Abweichung in %	Zahl der Messungen	Abweichung in %	Zahl der Messungen
A	9.9	2	0.7	2
B	11.2	4	0.6	3
C	--	--	1.3	2
D	10.6	2	1.1	2
E	--	--	9.7	3
F	--	--	7.5	2
K	--	--	0.6	2
N	--	--	3.7	2
Mittel	10.5	--	3.2	--

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Titration in einem Einphasensystem wesentlich genauere Resultate liefert. Die Mittelwerte der beiden Bestimmungsmethoden differieren hingegen kaum. Die folgende Darstellung zeigt einen Vergleich der Einzelwerte zu den Mittelwerten aus allen Bestimmungen. Die beiden Methoden sind durch verschiedene Signaturen gekennzeichnet, die Titrationen in einem Zweiphasensystem werden durch Quadrätchen, die im Einphasensystem durch Kreuzchen dargestellt.

Abb. 4: Vergleich der Methoden der Eichtitration

Äquivalente Masse g/Val



Haftmittel

Die obige Darstellung zeigt, dass die beiden Methoden unterschiedliche Resultate liefern, aber die Unterschiede sind wenig ausgeprägt. Es kann deshalb nur mit statistischen Methoden abgeklärt werden, ob ein gesicherter Unterschied vorliegt. Als Basis für den Vergleich dienen die

Mittel der Bestimmungen (respektive die einzelnen Bestimmungen) an den untersuchten Haftmitteln. Ein Vergleich der beiden Serien von Resultaten mit der Methode der gepaarten Stichprobe liefert eine Wahrscheinlichkeit von 85.3 % für das Vorliegen eines Unterschiedes. In der Statistik wird meist eine Wahrscheinlichkeit von 95% verlangt, um von einem gesicherten Unterschied sprechen zu können. Diese Bedingung wird im vorliegenden Fall nicht erfüllt, der Unterschied ist somit statistisch nicht gesichert.

Die weiteren Titrationsversuchen wurden deshalb ausschliesslich in Alkohol/Wasser als Medium durchgeführt.

2. Graphische Darstellung von Eichtitrationen

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen verschiedene mögliche Titrationskurven von Haftmitteln im Anlieferungszustand. Es zeigt sich, dass die verschiedenen Haftmittel ganz unterschiedliche Titrationskurven aufweisen. Die Abbildungen lassen auch erkennen, dass die Vorbehandlung die Form der Titrationskurve verändert. Da zumindest einzelne Komponenten des Haftmittels durch die Vorbehandlung chemisch reagieren, erstaunt dieser Befund nicht.

Abb. 5: Titrationskurve des Haftmittels A bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

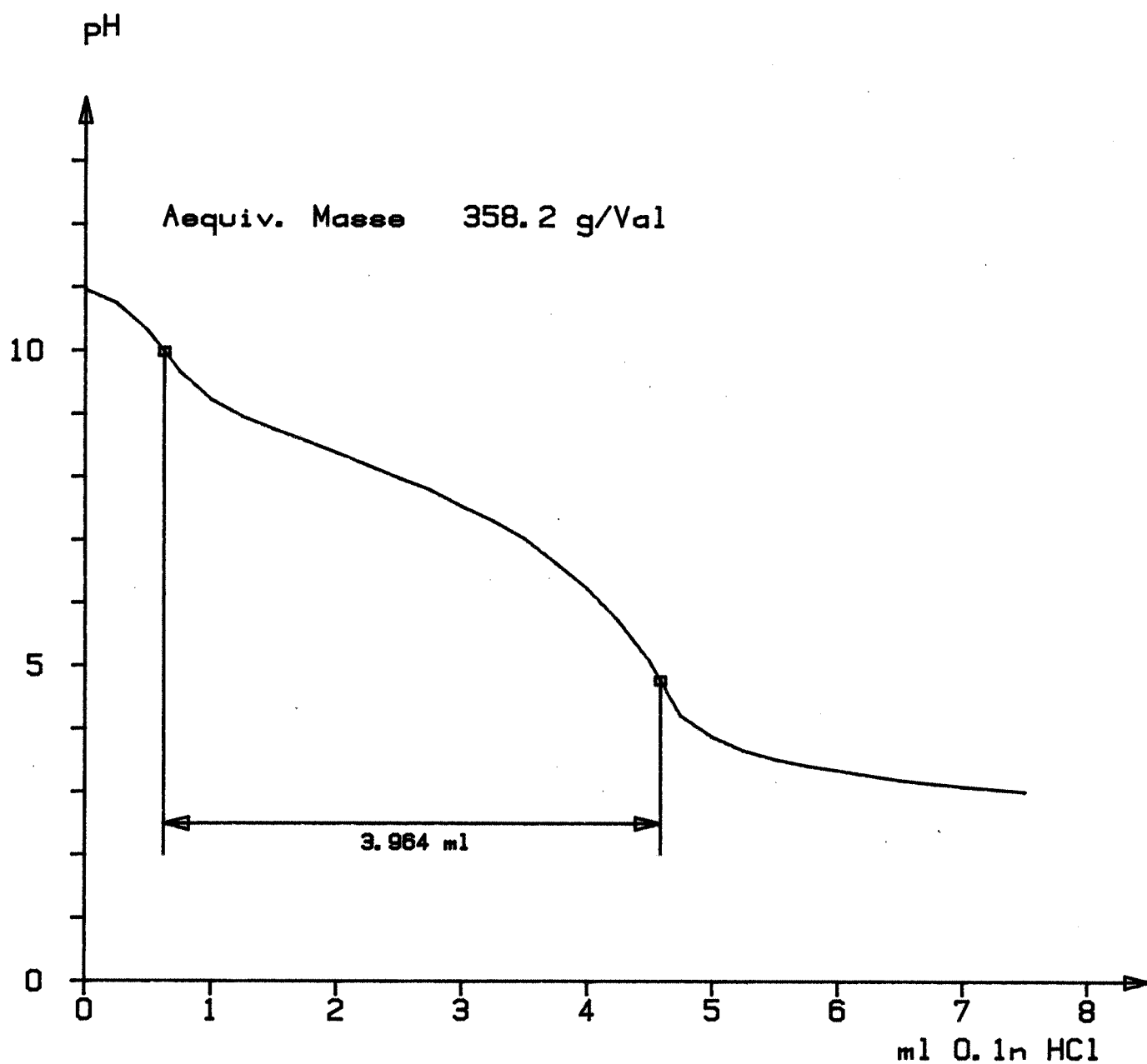


Abb. 6: Titrationskurve des Haftmittels B bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

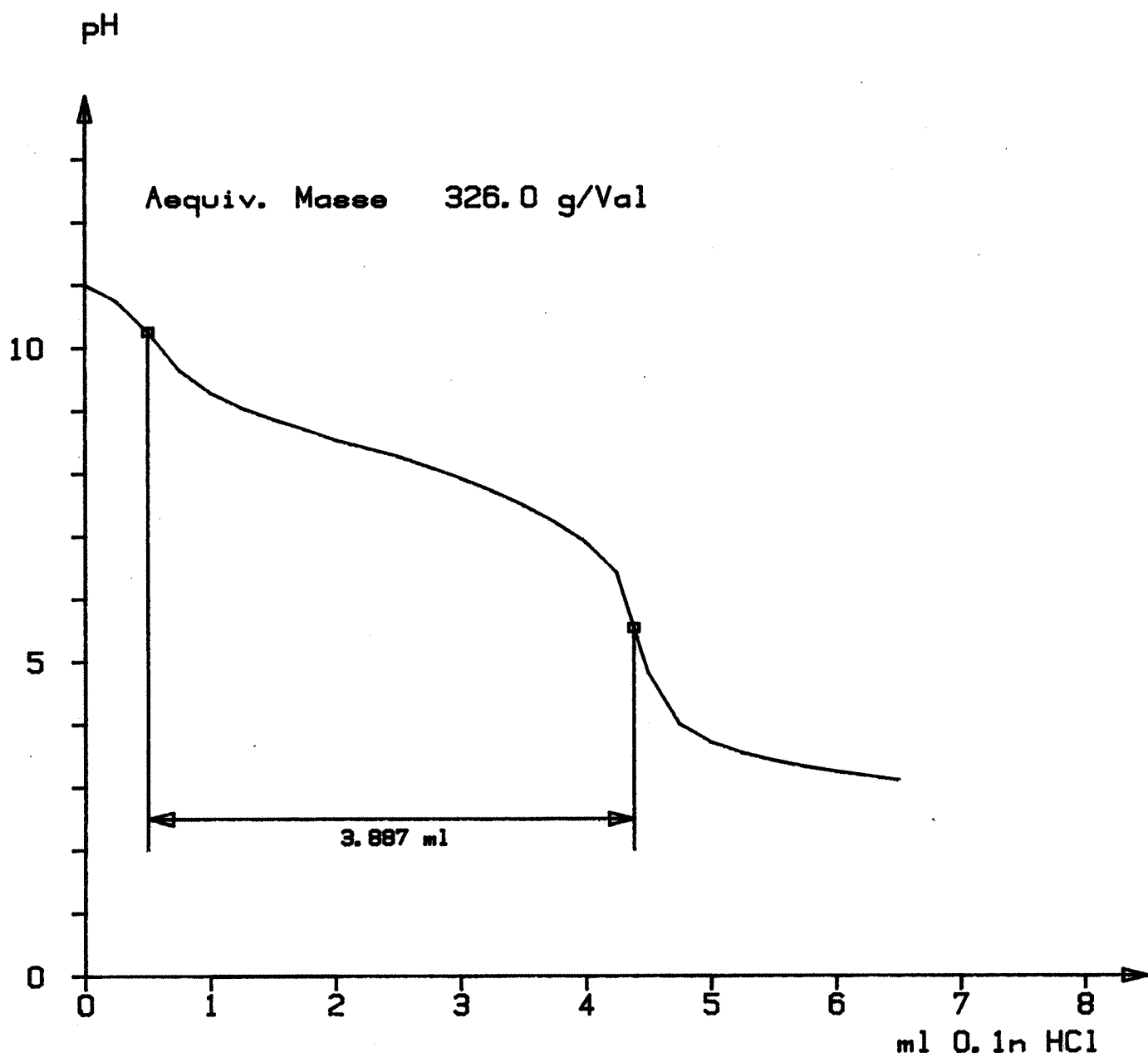


Abb. 7: Titrationskurve des Haftmittels C bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

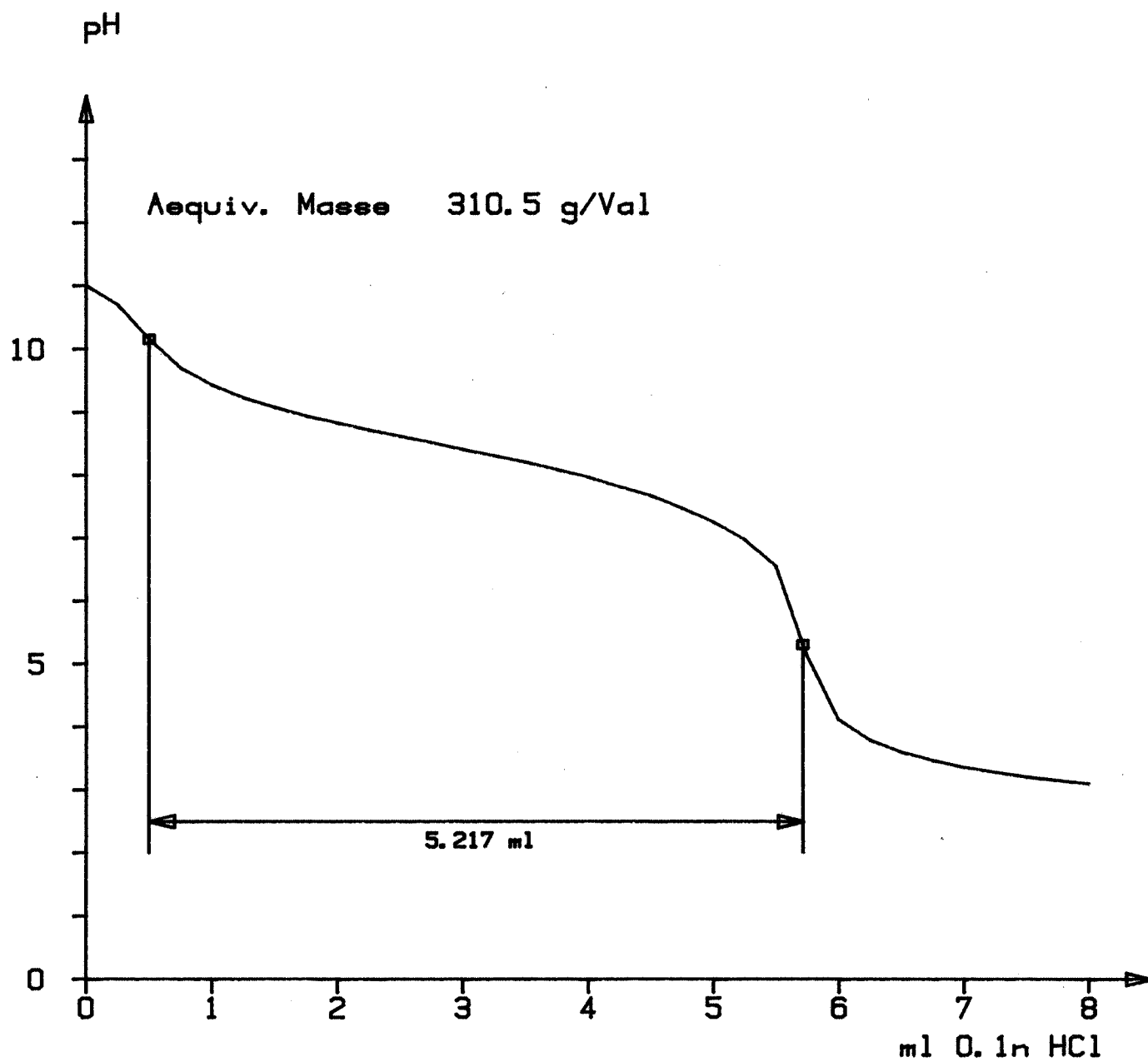


Abb. 8: Titrationskurve des Haftmittels D bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

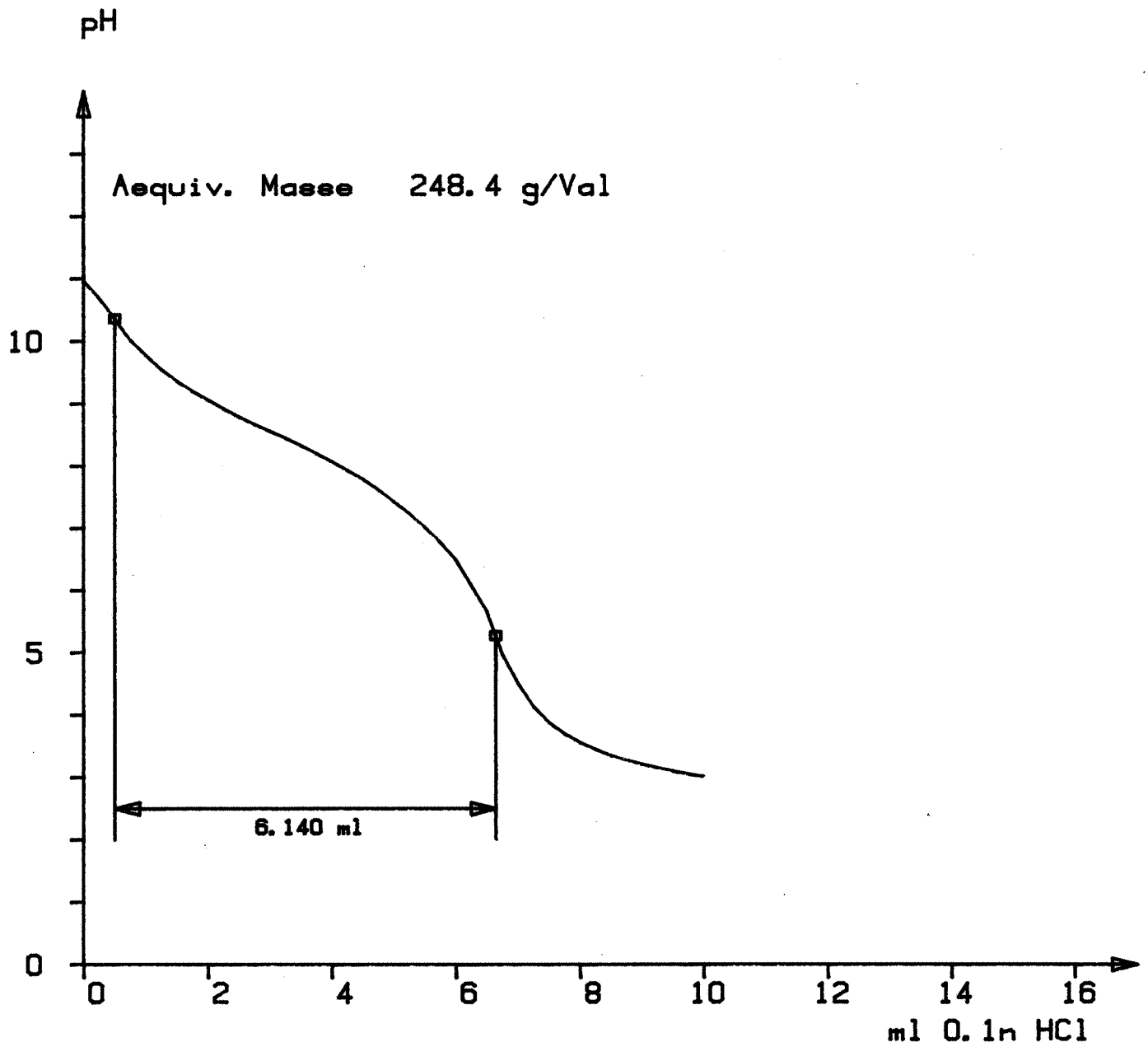


Abb. 9: Titrationskurve des Haftmittels E bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

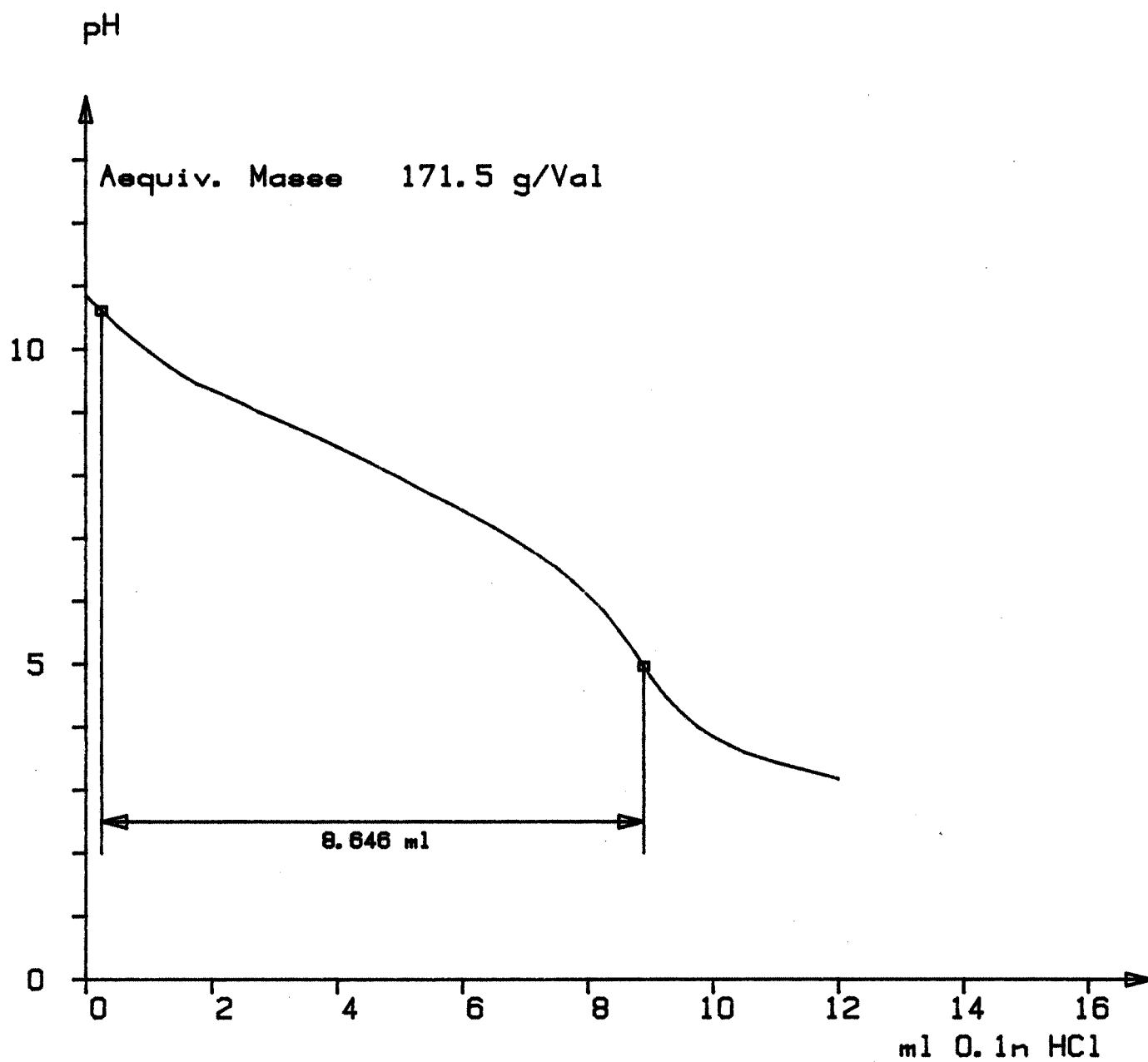


Abb. 10: Titrationskurve des Haftmittels F bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

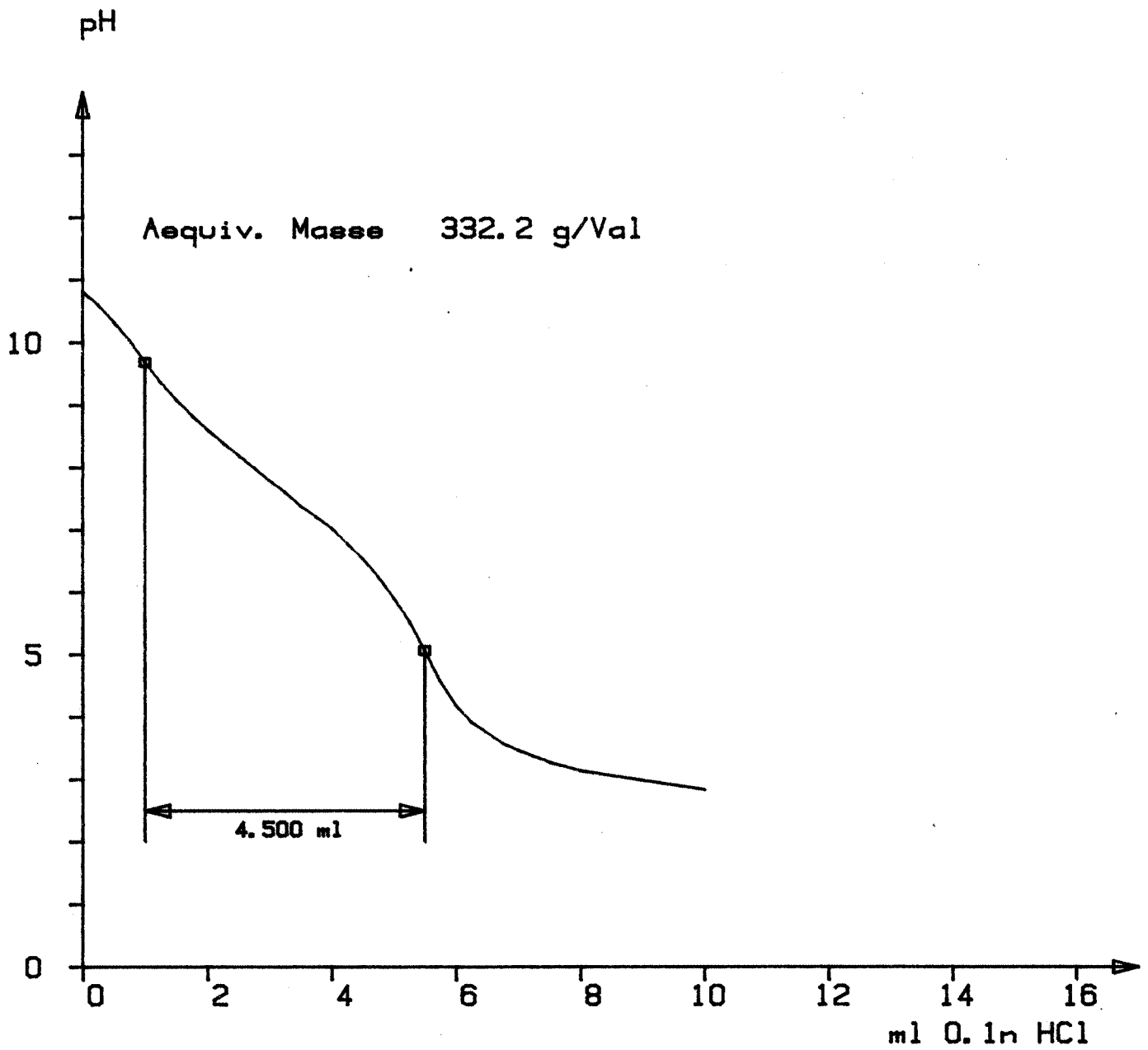


Abb. 11: Titrationskurve des Haftmittels G bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

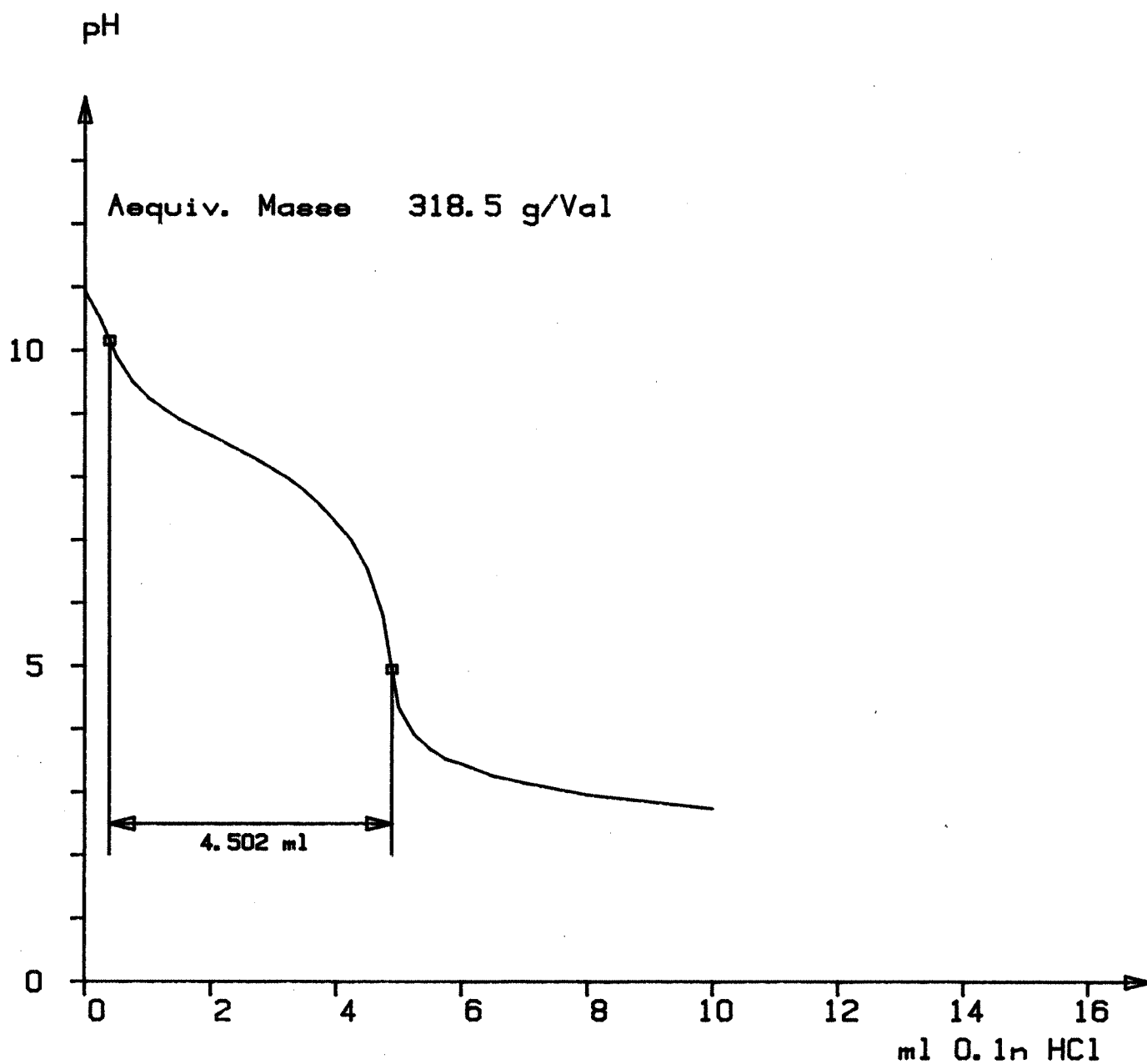


Abb. 12: Titrationskurve des Haftmittels I bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

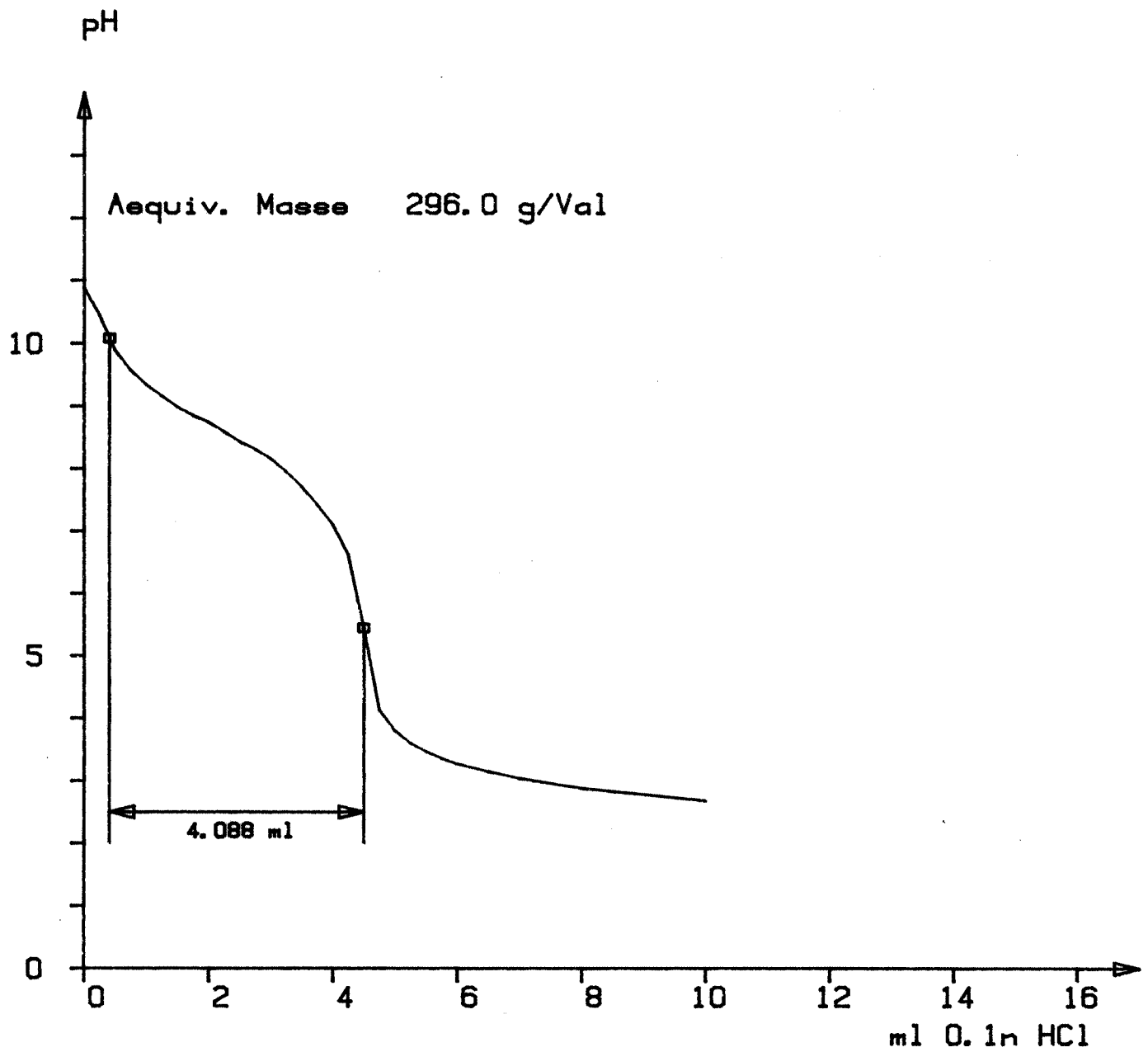


Abb. 13: Titrationskurve des Haftmittels L bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

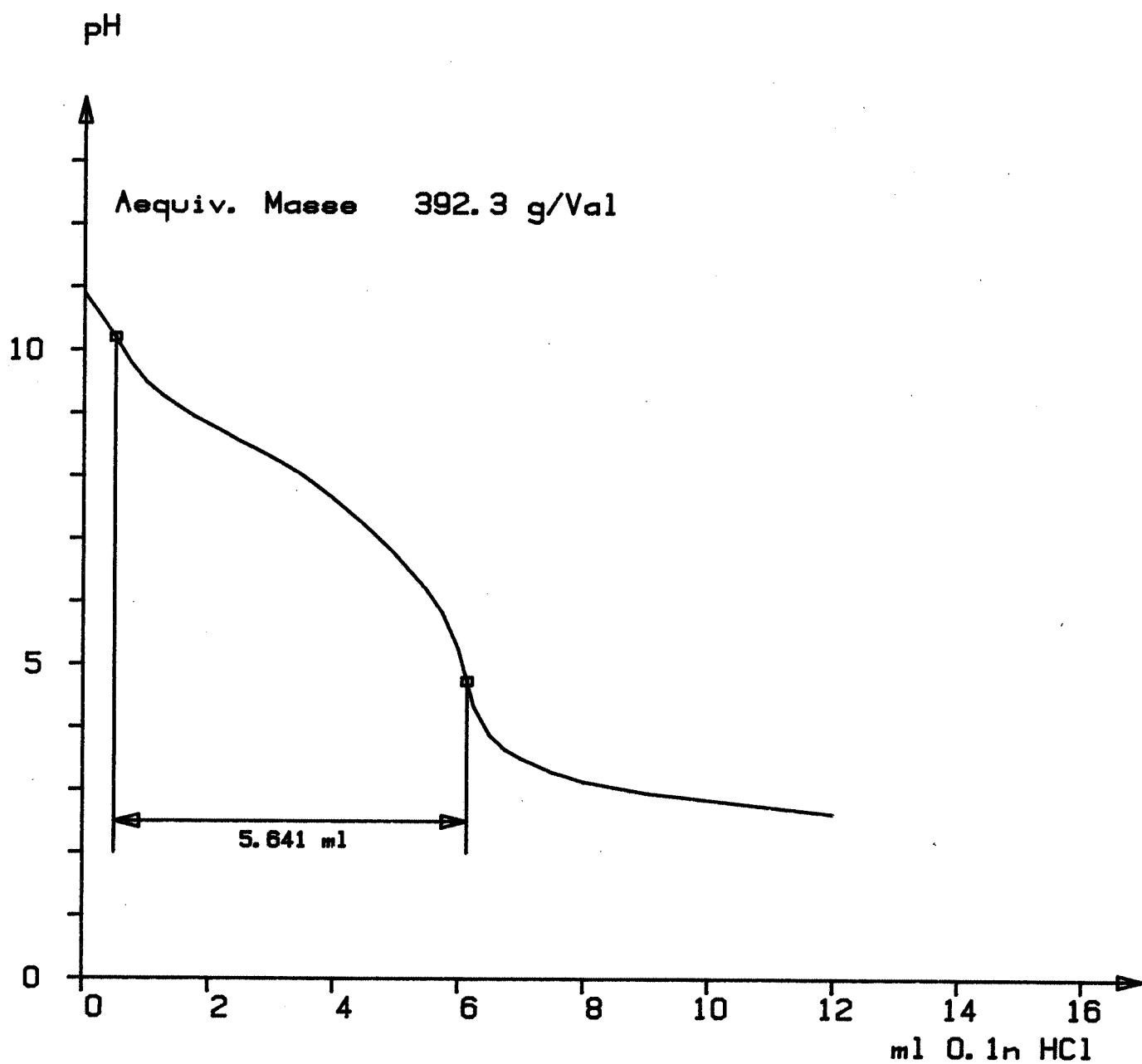


Abb. 14: Titrationskurve des Haftmittels M bei einer Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

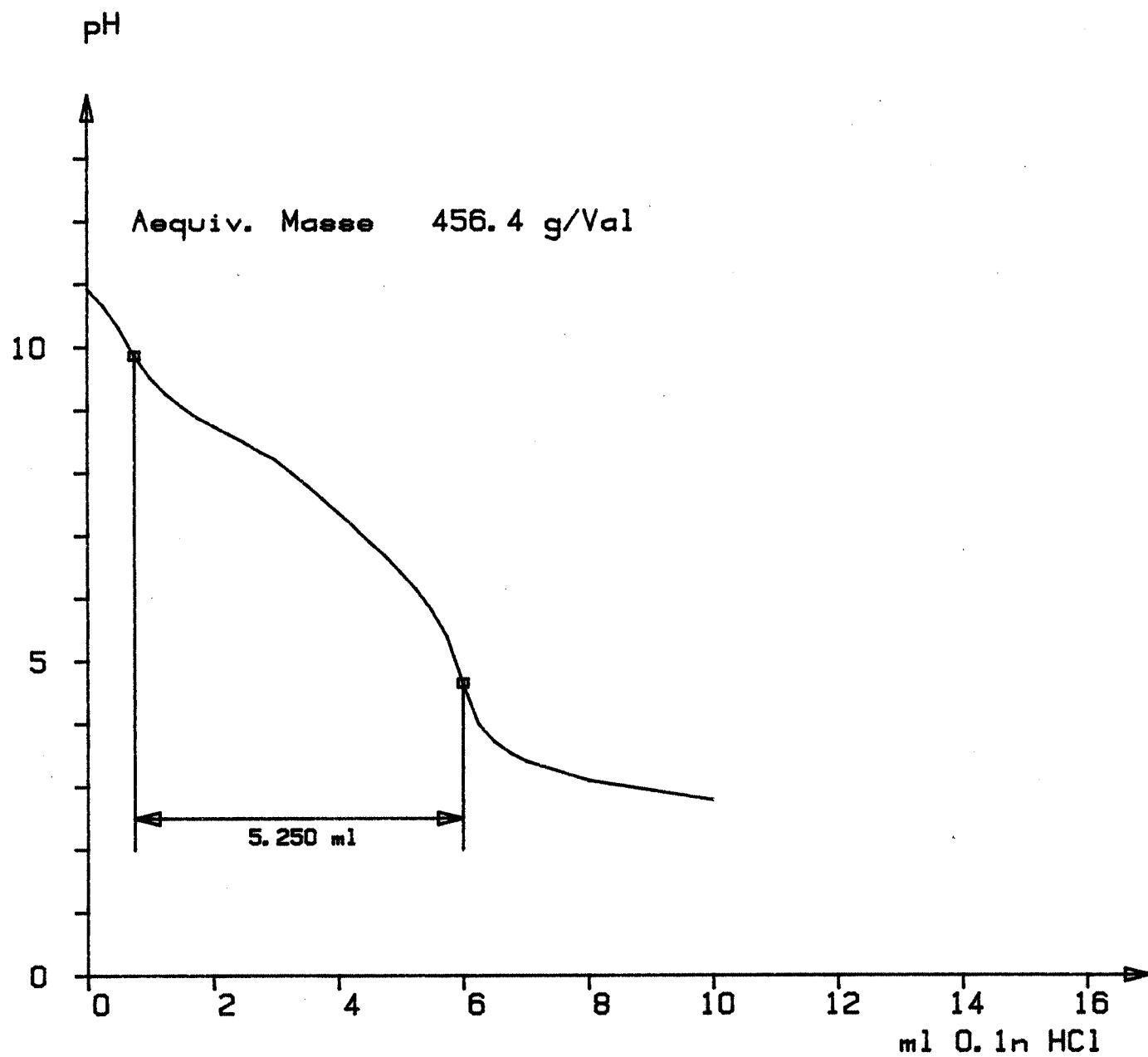


Abb. 15: Eichkurve des Haftmittels B ohne Vorbehandlung

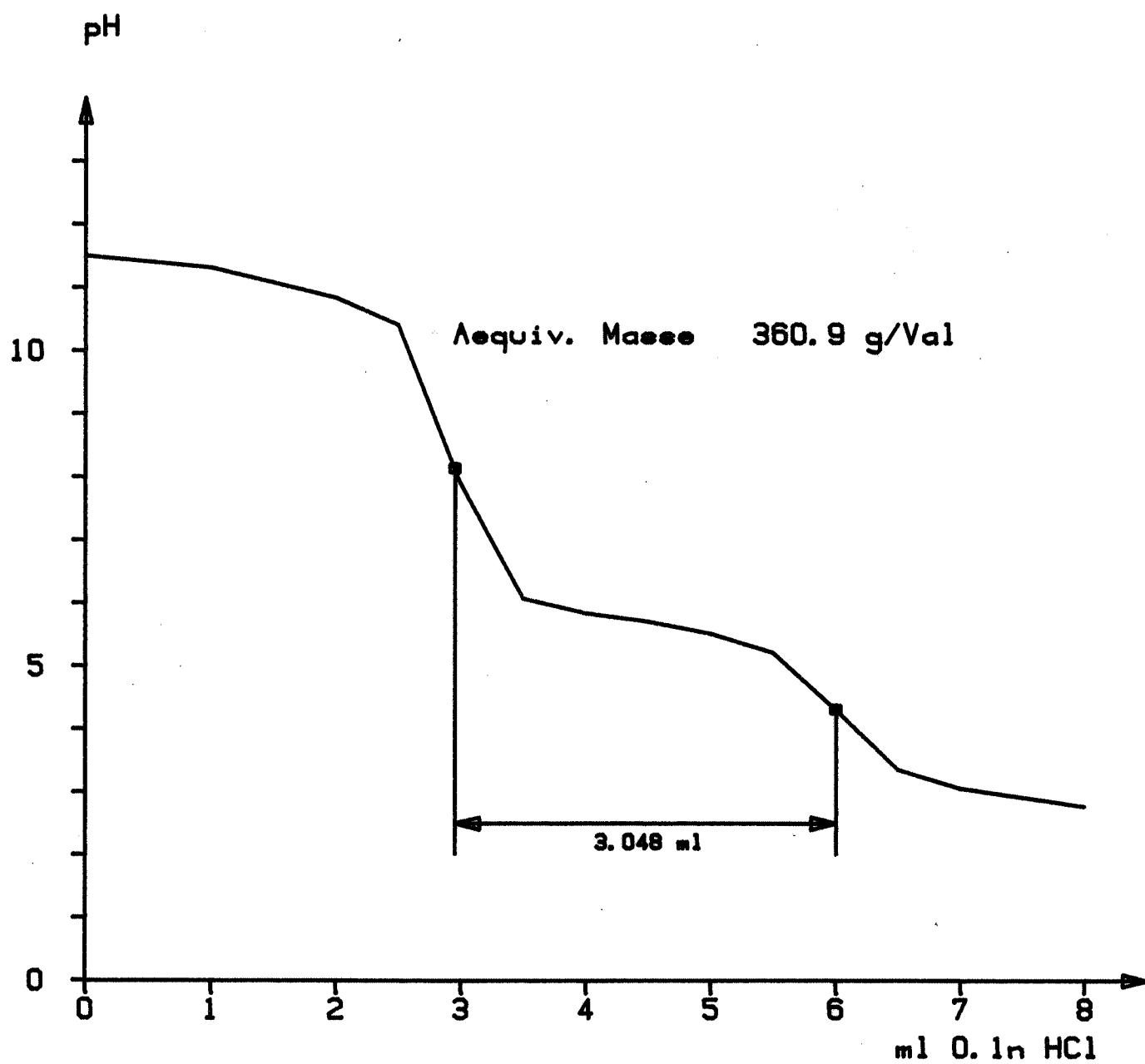


Abb. 16: Eichkurve des Haftmittels B mit Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

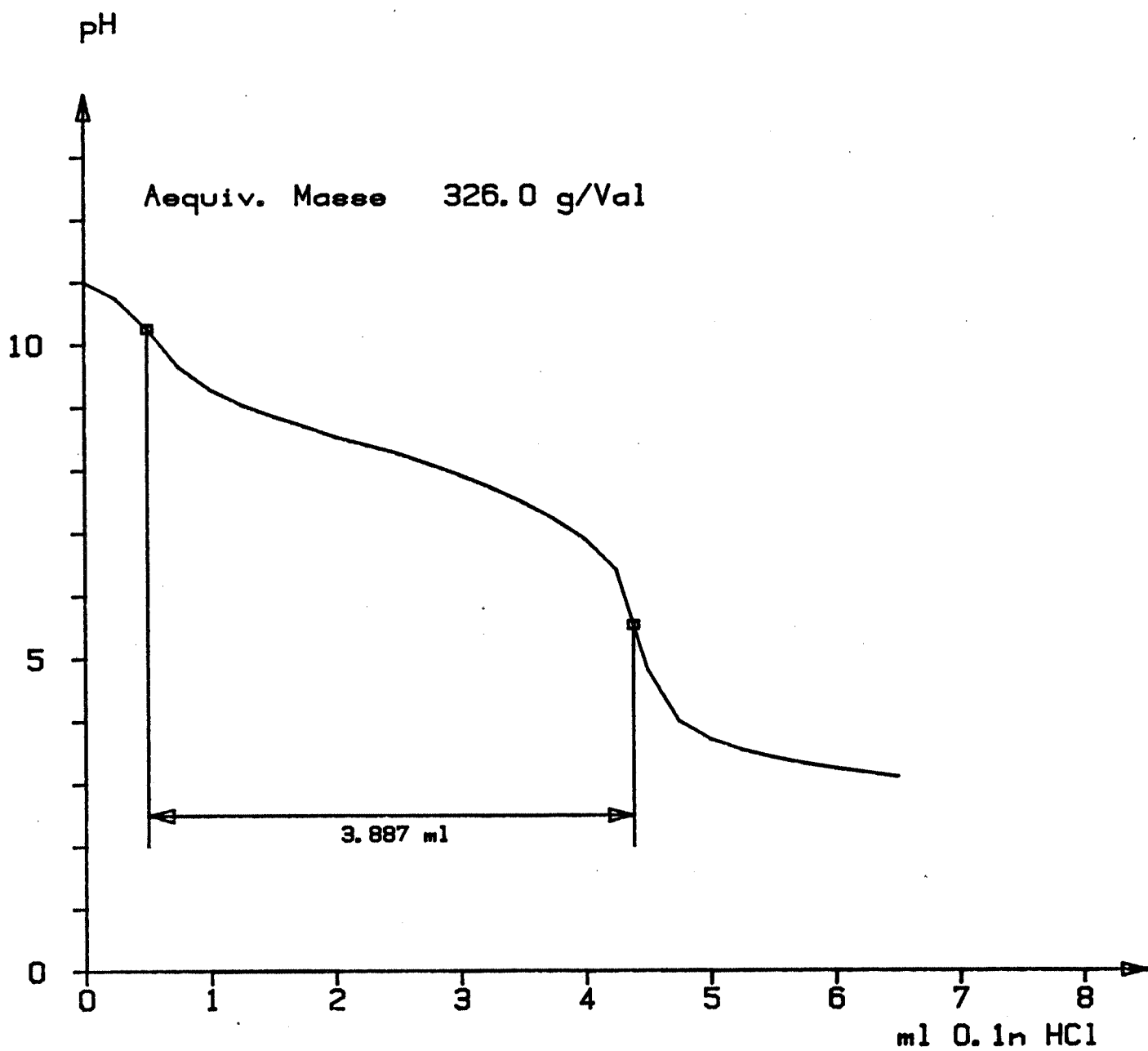


Abb. 17: Eichkurve des Haftmittels B mit Vorbehandlung durch Erwärmen während 60 Minuten auf 75 °C

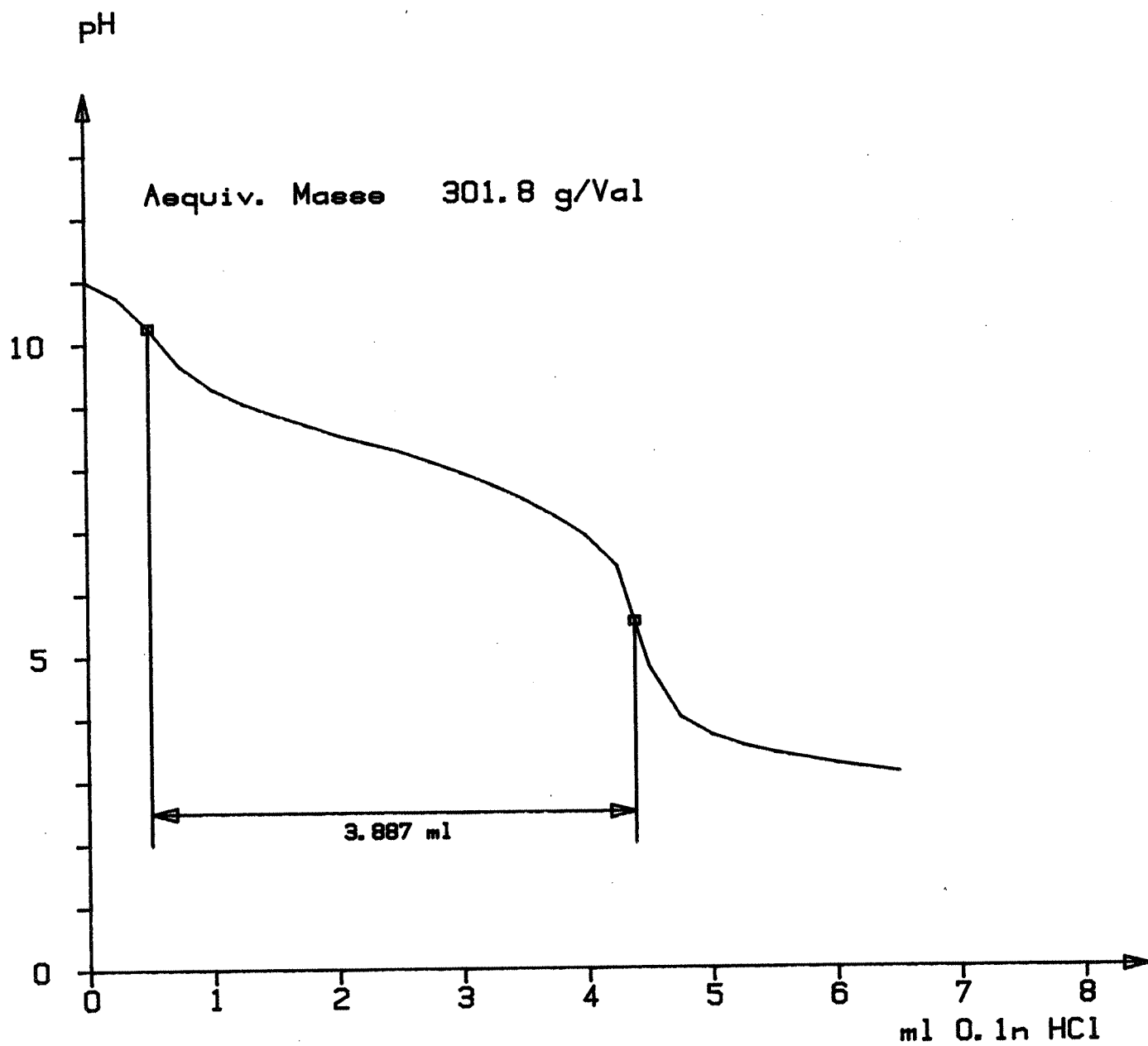


Abb. 18: Eichkurve des Haftmittels B mit Vorbehandlung durch Rückflussieren während 60 Minuten

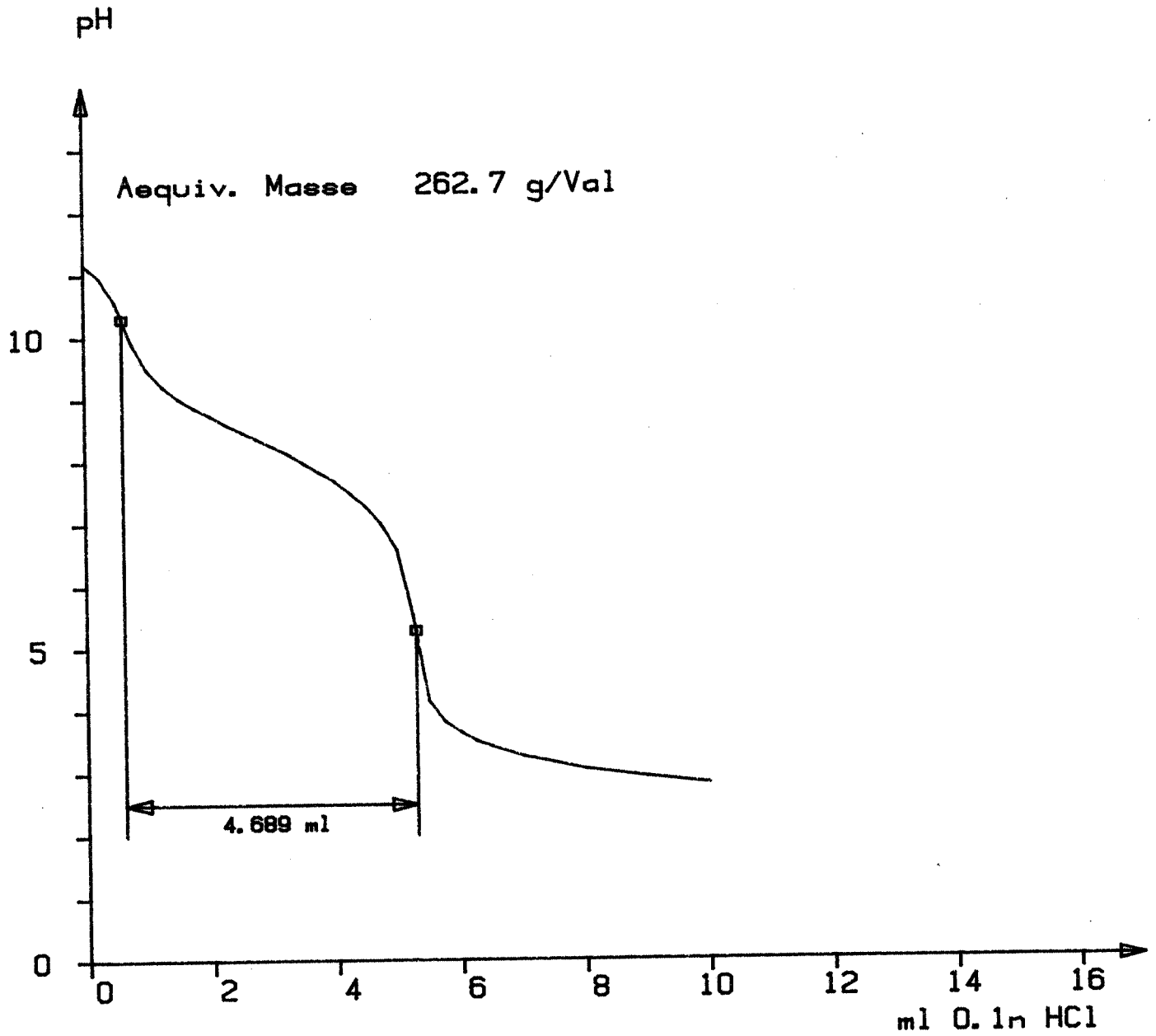


Abb. 19: Eichkurve des Haftmittels G ohne Vorbehandlung

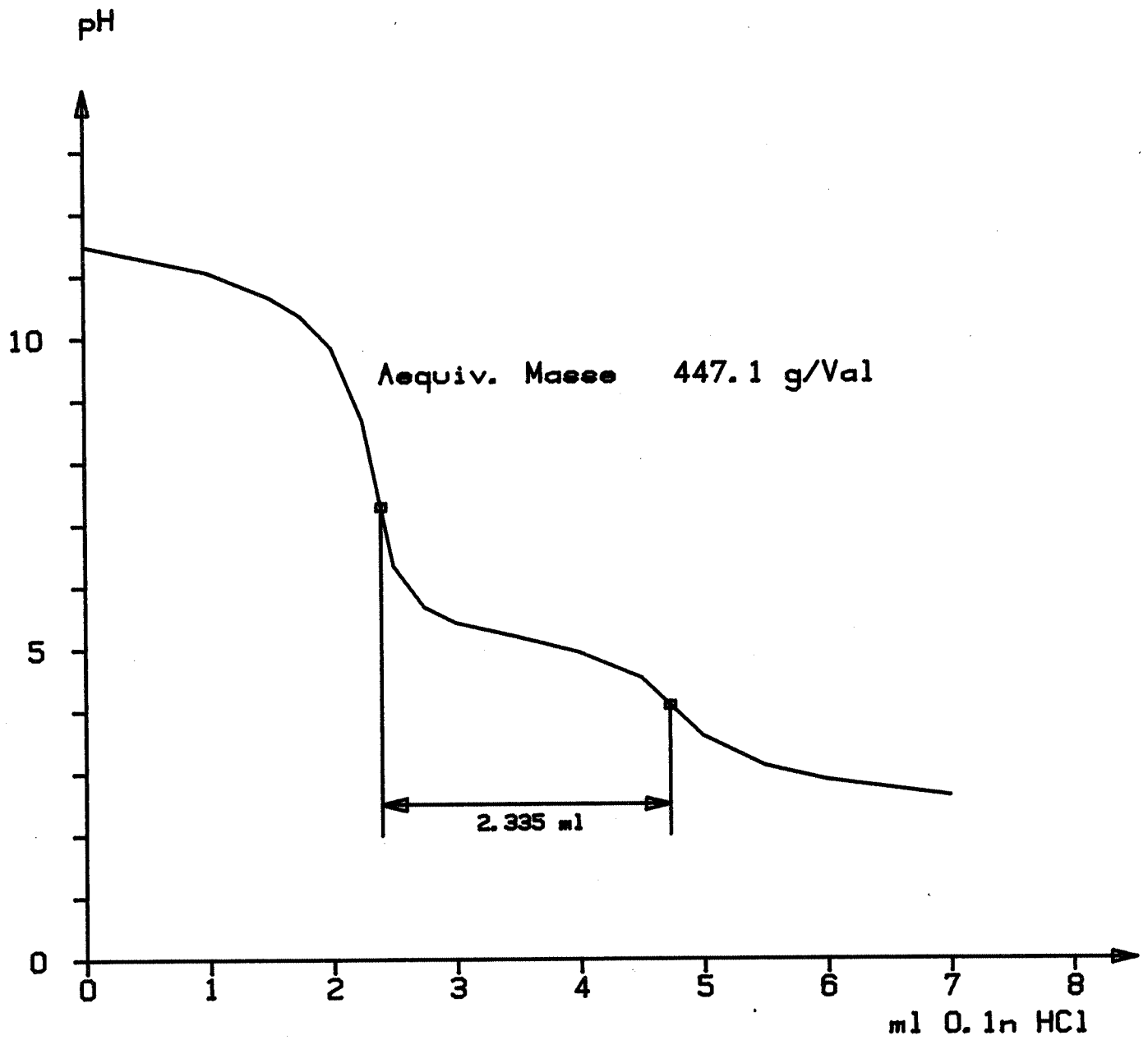


Abb. 20: Eichkurve des Haftmittels G mit Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

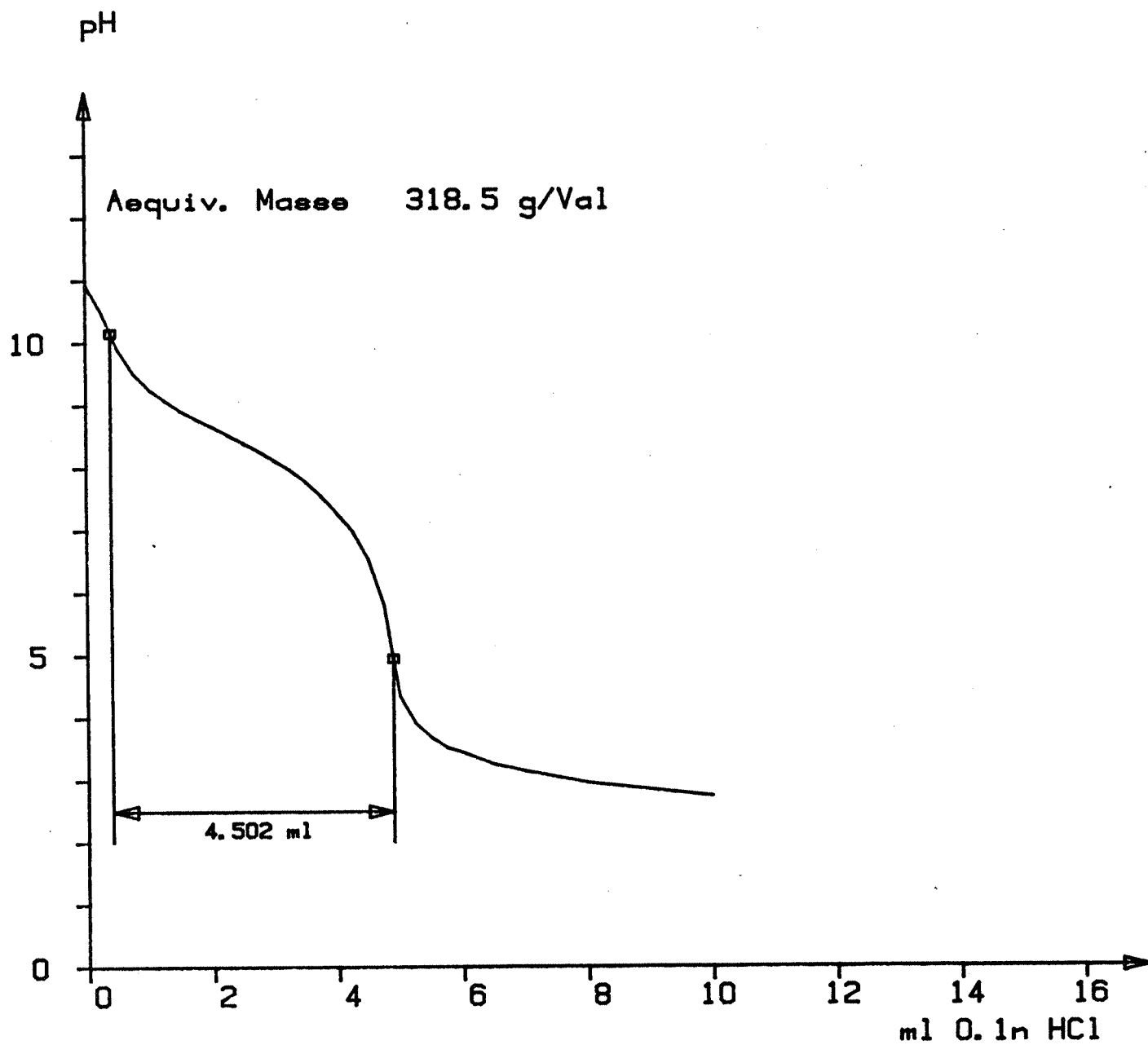


Abb. 21: Eichkurve des Haftmittels G mit Vorbehandlung durch Erwärmen während 60 Minuten auf 75 °C

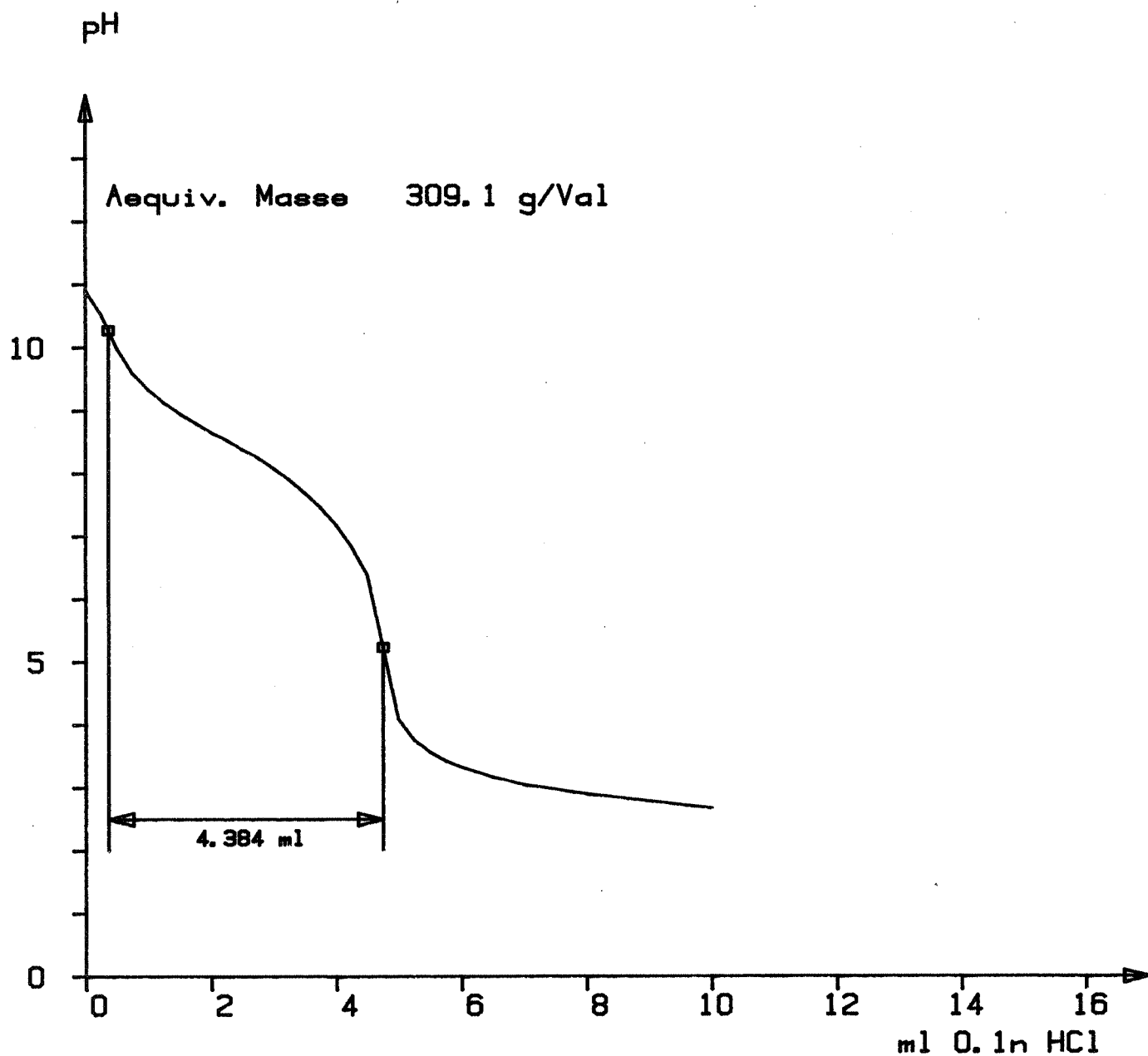


Abb. 22: Eichkurve des Haftmittels G mit Vorbehandlung durch Rückflussieren während 60 Minuten

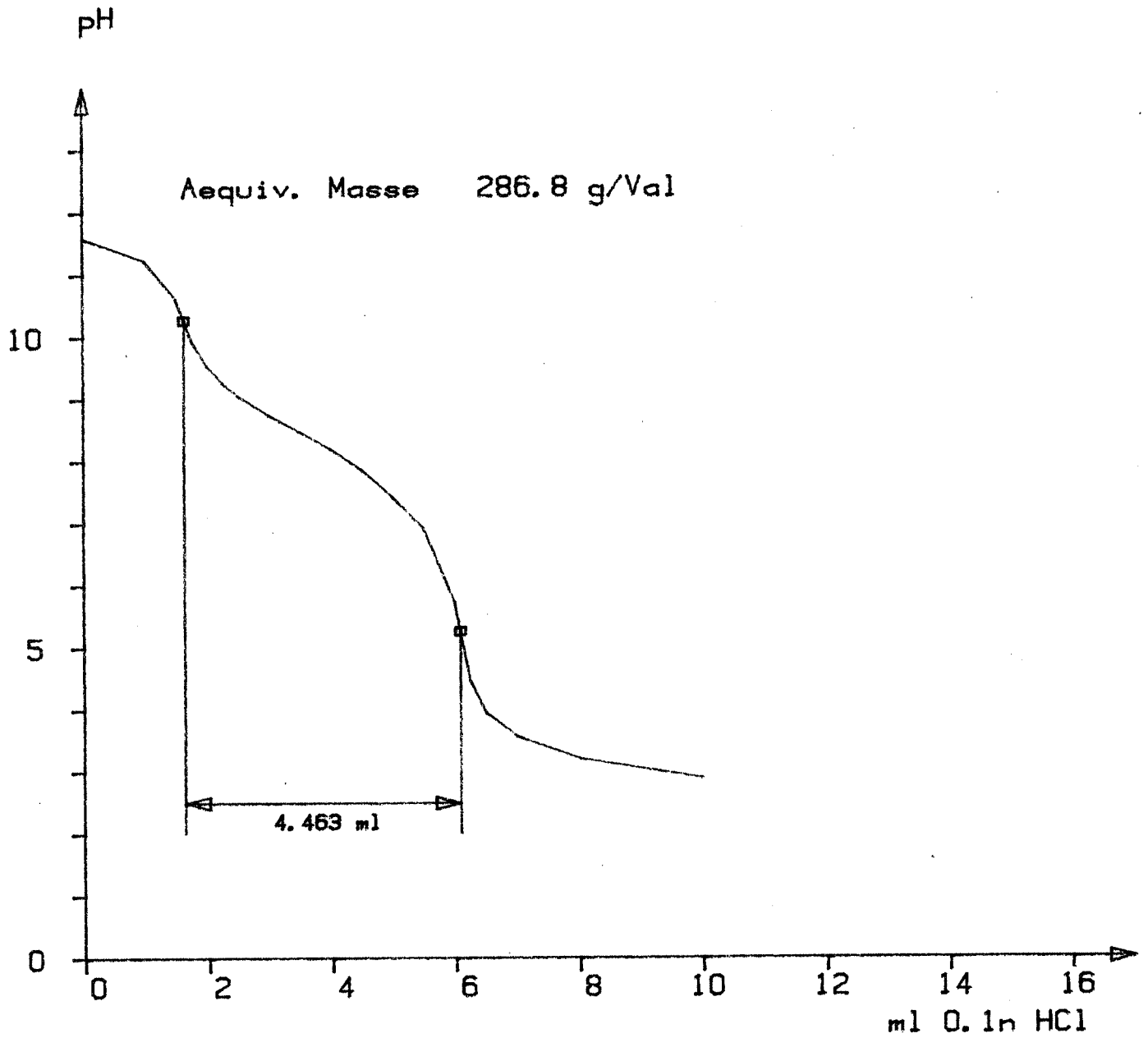


Abb. 23: Eichkurve des Haftmittels L ohne Vorbehandlung

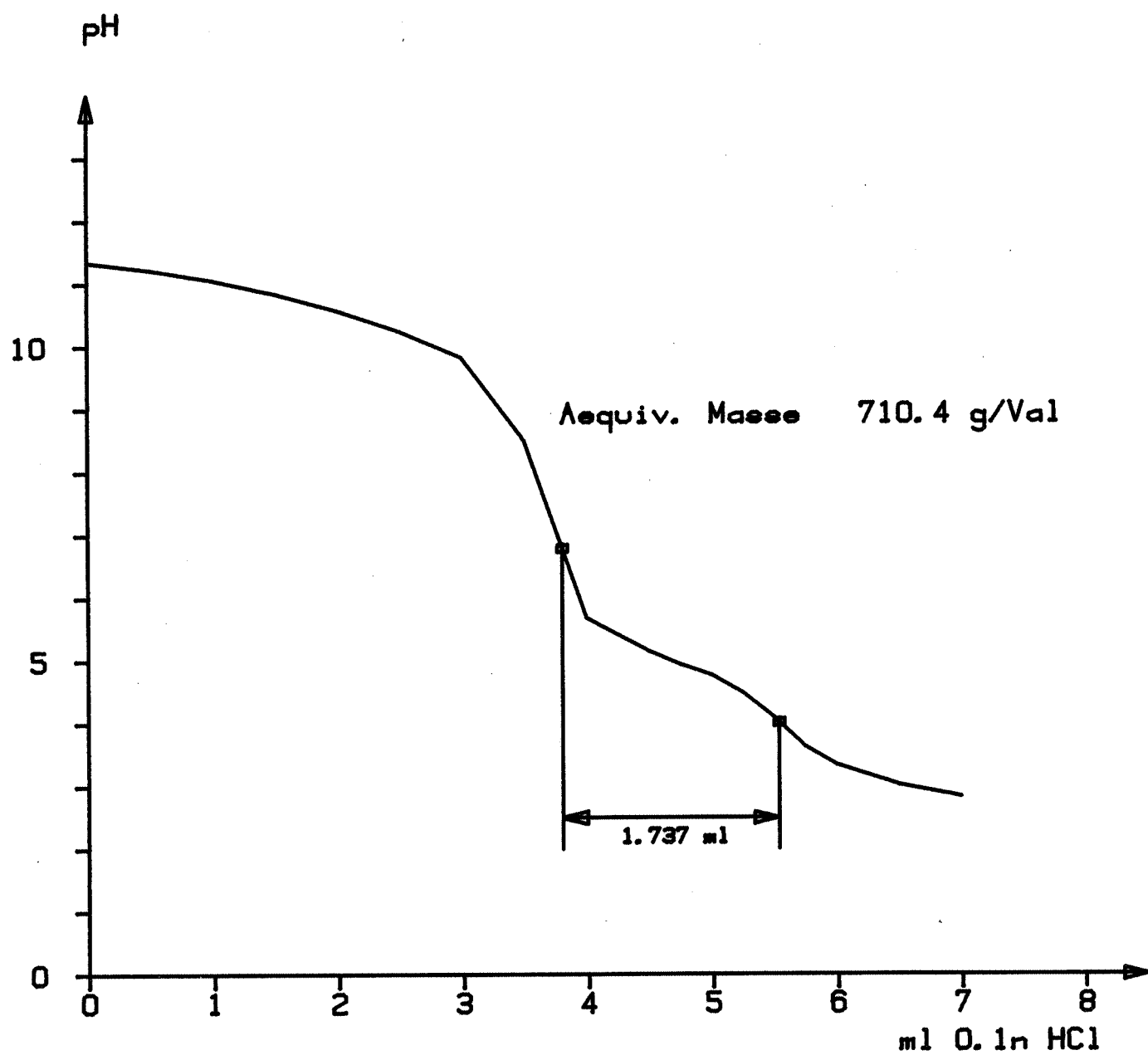


Abb. 24: Eichkurve des Haftmittels L mit Vorbehandlung durch Erwärmen während 15 Minuten auf 75 °C

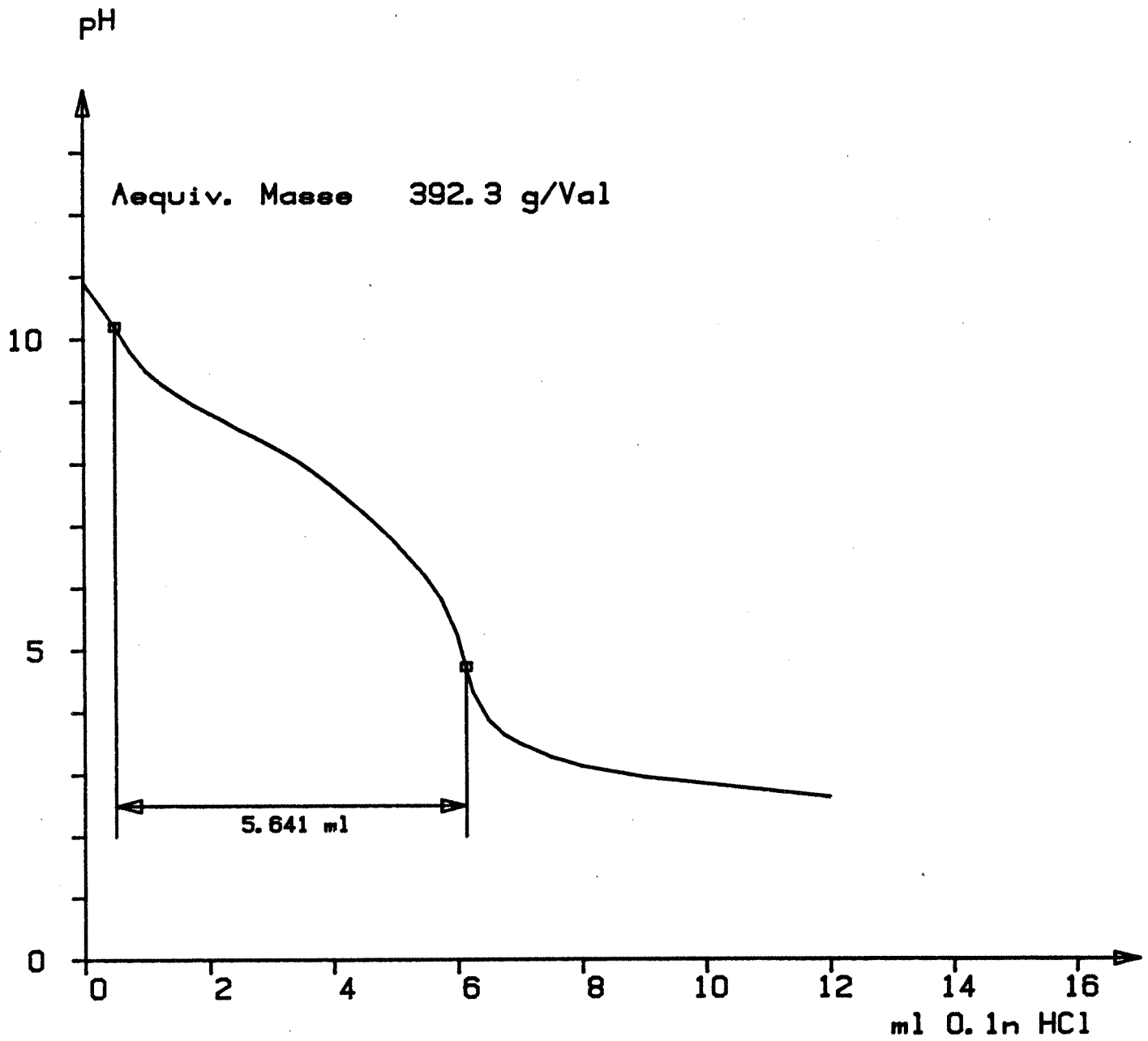


Abb. 25: Eichkurve des Haftmittels L mit Vorbehandlung durch Erwärmen während 60 Minuten auf 75 °C

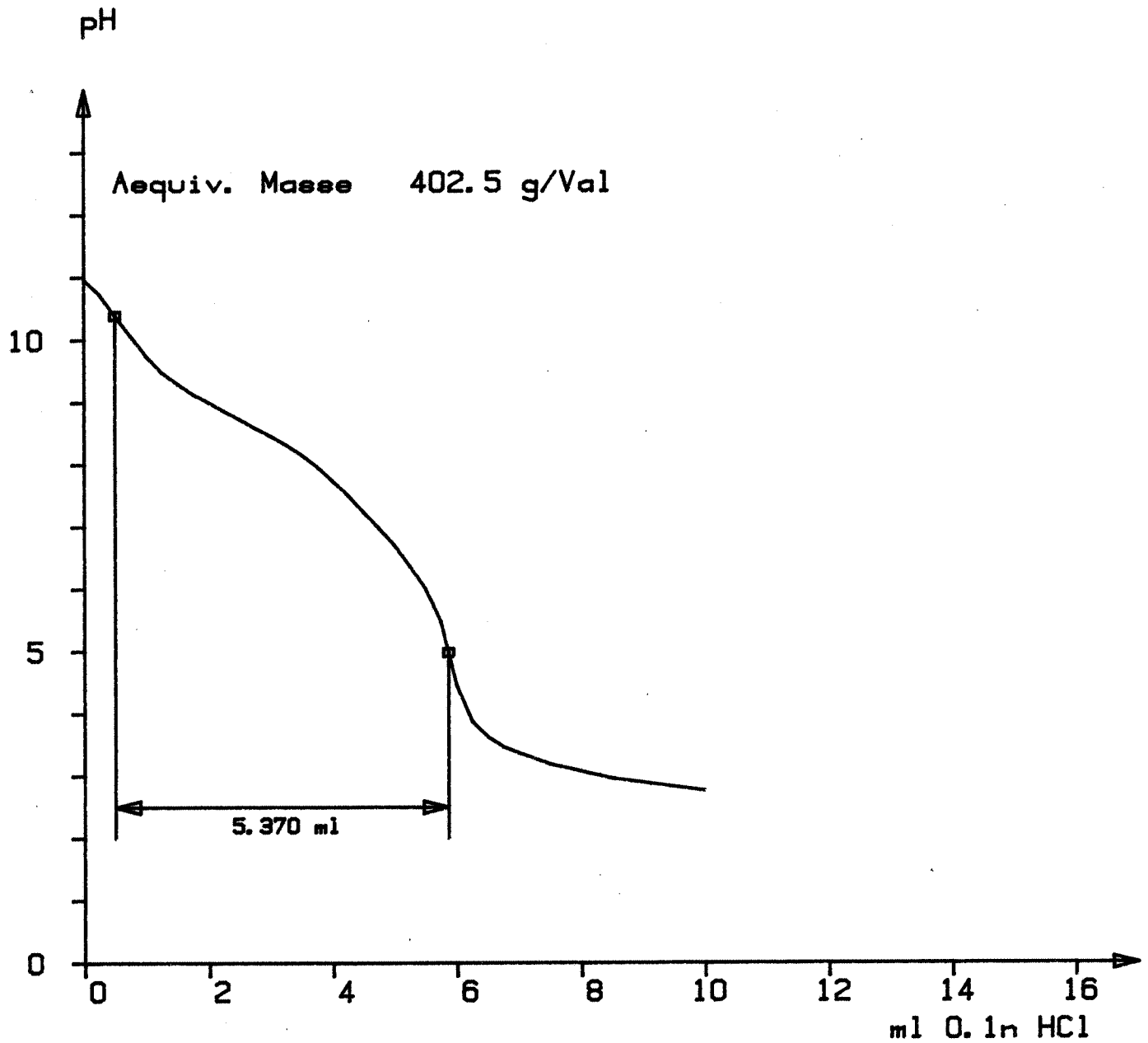
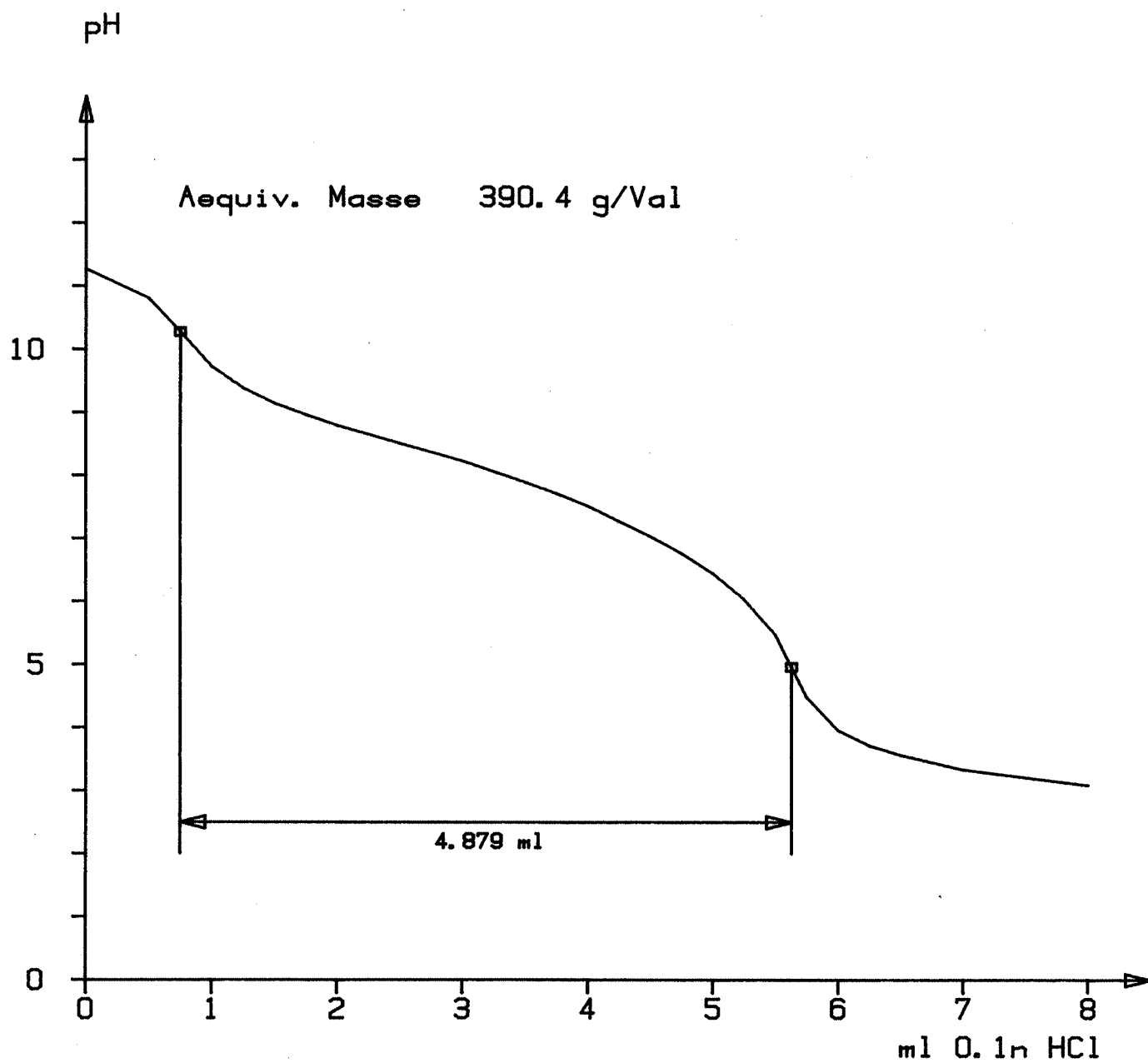


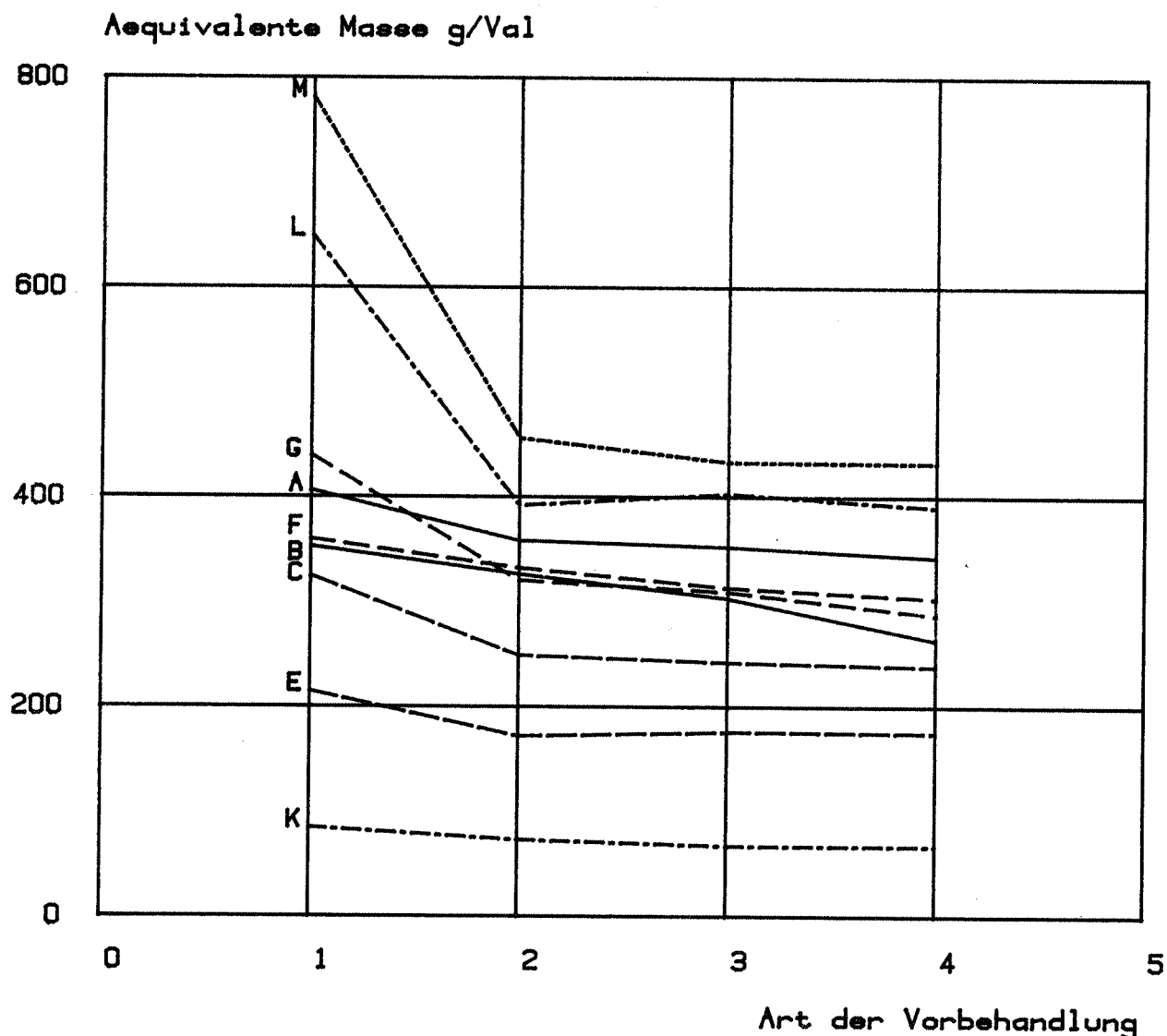
Abb. 26: Eichkurve des Haftmittels L mit Vorbehandlung durch Rückflussieren während 60 Minuten



3. Veränderung der Titrationseigenschaften durch Vorbehandlung

Einzelne Ergebnisse (Veränderung des Titors mit der Zeit, Nachweis von deutlich über 100 % Haftmittel aus Bitumenmischungen), wiesen darauf hin, dass die Vorgeschichte des Haftmittels einen wesentlichen Einfluss auf seine Titrationseigenschaften haben musste. Eine breite Versuchsserie sollte diese Einflüsse abklären.

Abb. 27: Veränderung der äquivalenten Masse durch die Vorbehandlung



- 1 : Anlieferungszustand
- 2,3 : 15. resp. 60 Minuten Erwärmen
- 4 : 60 Minuten Rückfluss

Tabelle 2

Aequivalente Massen bei unterschiedlicher Vorbehandlung

Methode	1	2	3
Zeit der Vorbehandlung	--	15 Minuten	60 Minuten
Haftmittel			
A	406	358	352
B	353	326	303
C	358	311	298
D	325	249	242
E	215	172	176
F	360*	332	313
G	440	320	309
H	394	--	--
I	430	296	311
K	85	73	67
L	650*	392	403
M	782*	456	433
N	220	177	156

1: Titration unter Vorgabe von Natronlauge in Alkohol/Wasser

2: Titration nach Vorbehandlung in 80% Alkohol / 20% 0.1 n HCl bei ca 75 °C.

3: Titration nach Vorbehandlung durch Rückflussieren, Medium wie 2.

*) Haftmittelbestimmungen gaben über die Zeit steigende Werte, angegeben sind die zuerst gemessenen Werte.

4. Messgenauigkeit der Eichtitration

Im Falle der Bestimmungsmethode 1 (ohne Vorbehandlung), wurden Messungen zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Laboranten bei allen untersuchten Haftmitteln gemacht. Diese Messserie eignet sich deshalb besonders zur Bestimmung der Messgenauigkeit bei Eichtitrationen. Es darf angenommen werden, dass die erhaltenen Resultate auch für die Eichtitrationen mit Vorbehandlungen zutreffend sind, da die Messprobleme in beiden Fällen die gleichen sind. Einzig jene Haftmittel, deren Titer sich mit der Zeit verändern, weisen als Folge dieser Umwandlung deutlich höhere Differenzen zwischen den Messungen auf.

Tabelle 3

Streuung der äquivalenten Massen bei Eichtitrationen
(ohne Vorbehandlung)

Haft- mittel	Mittel- wert g/Mol	Streuung g/Mol	Streuung relativ %	Zahl der Werte
A	406.1	9.83	2.42	2
B	353.3	10.75	3.04	2
C	385.0	8.63	2.24	2
D	340.6	5.87	1.72	2
E	212.9	20.69	3.24	3
F*	419.5	73.43	17.51	4
G	443.0	4.05	0.91	3
H	391.0	8.87	2.27	3
I	423.2	9.06	2.14	3
K	85.2	3.15	3.70	5
L*	672.1	33.38	4.97	3
M*	891.0	170.32	19.12	4
N	220.2	6.49	2.95	3

Mittel der relativen Streuungen

Alle Werte	5.09
Ohne F, L und M	2.46

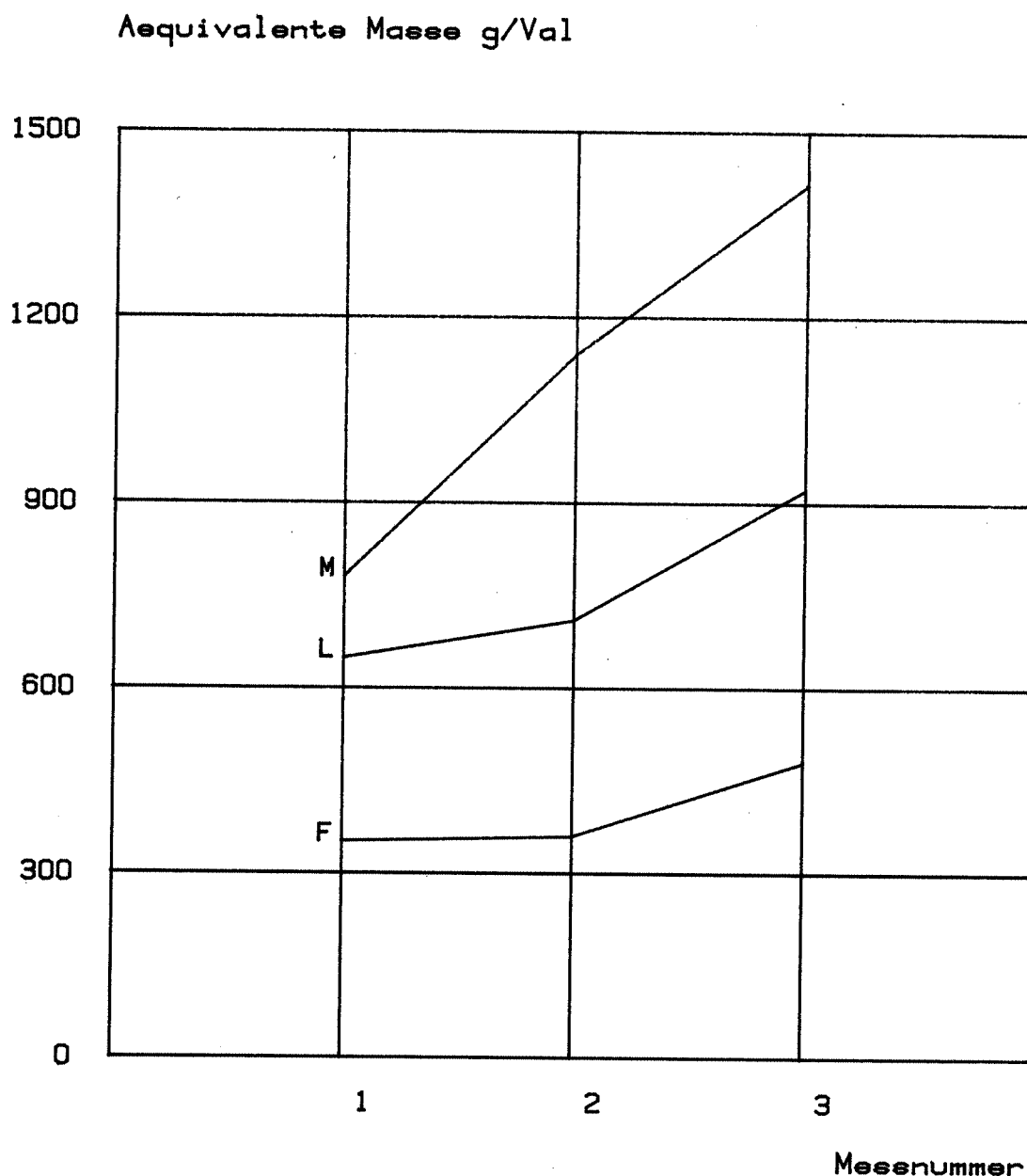
*) Titer instabil

5. Zeitabhängigkeit der Titer

Die Haftmittel F, L und M zeigten als interessantes Phänomen unbeständige Titer. Ihre Basizität nahm im Verlaufe der Untersuchung über Monate hinweg ab. Durch einen nicht näher untersuchten Prozess wurden offenbar Amingruppen blockiert und konnten nicht mehr titriert werden. Die Blockierung konnte durch eine Vorbehandlung des Haftmittels mit verdünnter Salzsäure während 15 Minuten bei ungefähr 75 °C wieder rückgängig gemacht werden. Der Effekt beschränkte sich nicht nur auf die obersten Schichten des angelieferten Haftmittels, sondern umfasste die ganze Probe. Deshalb kommt eine Reaktion mit Kohlensäure aus der Luft kaum als Ursache für den Effekt in Betracht.

Die nachfolgende Darstellung zeigt den prinzipiellen Verlauf der Titerveränderung. Da der Effekt erst relativ spät erkannt wurde, liess sich die genaue Zeitabhängigkeit nicht mehr festlegen.

Abb. 28: Zeitabhängige Titer



B. Rückgewinnung des Bindemittels aus einem Mischgut

Die Rückgewinnung des Bindemittels aus dem Mischgut wurde nach üblichen Methoden durchgeführt. Die verbleibenden Mineralstoffe wurden nicht weiter extrahiert, um möglicherweise noch am Mineral haftendes Haftmittel zu extrahieren. Eingesetzt wurde ein im Labor hergestelltes Mischgut folgender Zusammensetzung:

Bindemittelmischung:	1.0 kg	B 80/100
	5.0 g	Haftmittel G

Mischgut:	1.2 kg	Filler
	4.5 kg	0/3
	2.0 kg	3/6
	4.0 kg	10/16
	0.6 kg	Bindemittel

Anteil des mit Haftmittel dotierten Bindemittels:
5.1 %

Zusammensetzung des Fillers:

55 Masse %	Kalk
11 Vol-%	Glimmer
3 Vol-%	Erzkörner und Gra- phitaggregate
Rest (ca. 32 Masse %)	Quarz und Silikatmi- nerale

Spezifische Oberfläche: 400-450 m²/kg

Innerhalb der Messgenauigkeit konnte kein Verlust an Haftmitteln festgestellt werden. Dies kann bei Proben aus eingebauten Belägen durchaus ändern, und ist in einem separat durchzuführenden Forschungsauftrag abzuklären.

Untersucht wurde der Einfluss der bei der Rückgewinnung verwendeten Lösungsmittel. Deren zwei kamen in Frage, 1,1,1-Trichloräthan und Benzol. Mit dem Haftmittel G wurden zwei Versuchsserien angesetzt. In der ersten nur die Bitumen/Haftmittel-Mischung in beiden Lösungsmitteln gelöst, vier Stunden rückflusiert, und anschliessend das Haftmittel bestimmt. Es wurde je eine Doppelbestimmung durchgeführt, um festzustellen, wieviel Prozent des eingesetzten Haftmittels nach der Behandlung noch nachweisbar waren. Es zeigte sich dabei keine nennenswert Differenz der Werte.

Einfluss des Lösungsmittels auf Haftmittel in Bitumen.
Nachgewiesener relativer Haftmittelgehalt nach vier Stunden
Rückflussieren.

Benzol:

Einzelwerte %	99	116
Mittel %		107.5

1,1,1-Trichloräthan:

Einzelwerte %	105	110
Mittel %		107.5

Im zweiten Versuch wurde mit jedem Lösungsmittel eine Extraktion durchgeführt, das Bindemittel aufgearbeitet, und an je vier Portionen davon der Haftmittelgehalt bestimmt. In dieser Serie zeigte sich ein deutlicher Unterschied, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

Einfluss des Lösungs- und Extraktionsmittels auf Haftmittel in Mischgutproben. Nachgewiesener relativer Haftmittelgehalt in aus einem Mischgut extrahierten Bindemittel.

Benzol:

Einzelwerte %	89	92	78	93
Mittel %				88.0
Streuung %				6.9
relativ bezogen auf Mittelwert				7.8

1,1,1-Trichloräthan:

Einzelwerte %	136	121	154	131
Mittel %				135.5
Streuung %				13.8
relativ bezogen auf Mittelwert				10.2

Ueberraschend ist an dieser Messserie die Tatsache, dass mit Trichloräthan als Lösungsmittel ein höherer Haftmittelgehalt gefunden wurde als bei der Extraktion mit Benzol. Erwartet wurde eher das gegenteilige Verhalten, da chlorierte Kohlenwasserstoffe mit Aminen reagieren und sie blockieren können. Doch passt das gefundene Verhalten gut mit den andern Tatsachen zusammen. Die Behandlung des Haftmittels mit dem Trichloräthan und die nachfolgende Extraktion kann sehr leicht eine ähnliche Wirkung haben wie die genau untersuchten Vorbehandlungen des Haftmittels. Durch Trichloräthan blockierte Amine können wieder hydrolysieren und weitere analog zur Vorbehandlung freigesetzt werden, sodass die Bestimmung mit einem 'falschen' Titer erfolgte, während er für Benzol richtig gewählt ist. Somit

täuscht die Veränderung des extrahierten Haftmittels eine grössere Menge vor.

Die höhere relative Streuung der bei der Extraktion mit Trichloräthan gefundenen Werte, weist auf die Möglichkeit schlecht kontrollierter Nebenreaktionen hin. Titrationen mit diesem Lösungsmittel sind deshalb nicht empfehlenswert. Es lässt sich keine Vorbehandlung finden, welche die möglichen Reaktionen während der Bindemittelrückgewinnung mit Trichloräthan auch nur einigermaßen zuverlässig wieder spiegeln.

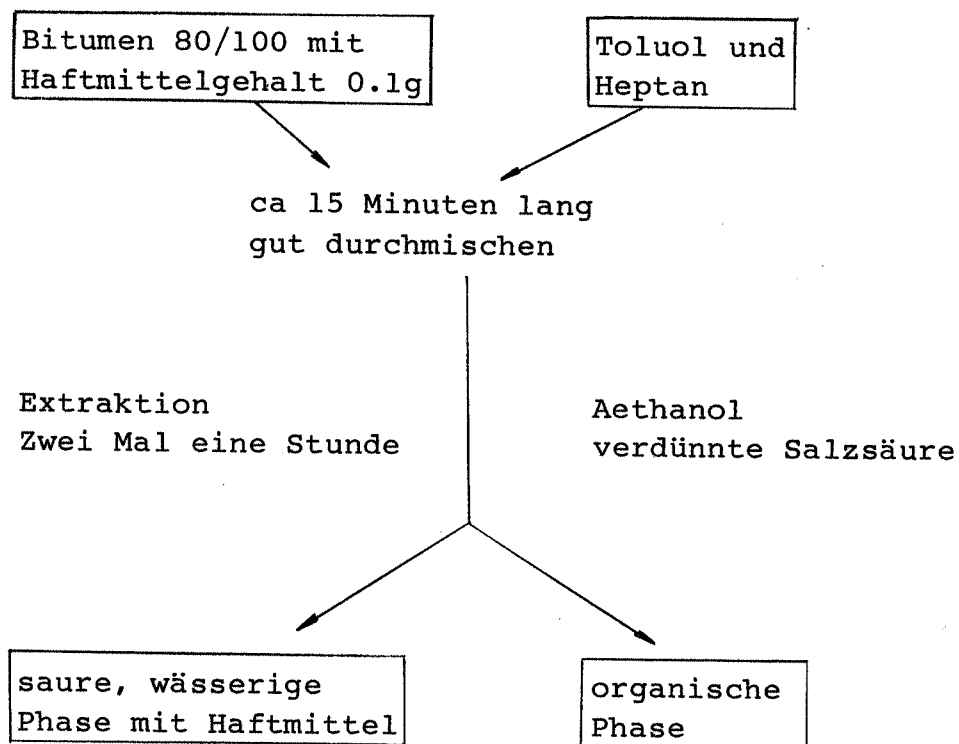
C. Trennung des Haftmittels vom Bitumen

Der Trennung des Haftmittels vom Bindemittel muss besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Zwei Forderungen sind an diesen Prozess zu richten. Die Methode muss für die gebräuchlichen Haftmittel zuverlässig funktionieren. Der Arbeitsaufwand ist möglichst klein zu halten.

1. Optimierung der Trennzeit

Die Durchführung einer Extraktion des Haftmittels aus dem Bitumen erwies sich als eine recht zeitraubende Arbeit. Die beiden Phasen trennen sich bestenfalls im Verlaufe einer Stunde. Die apolare Phase muss zweimal extrahiert werden, um alles Haftmittel zu extrahieren.

Abb. 29: Verarbeitungsablauf und Zeitaufwand einer typischen Extraktion



Beim Extraktionsverfahren lässt sich der Aufwand nicht unter eine bestimmte Grenze drücken. Eine Versuchsreihe zeigt, dass vor allem das Verhältniss von Bitumen zu Lösungsmittel entscheidend für die Trennzeit ist.

Tabelle 4

Trennzeit bei verschiedenen Zusammensetzungen der Extraktionsmedien

B 80/100	Toluol	Heptan	Alkohol	Wasser	2n HCl	Trennzeit
g	ml	ml	ml	ml	ml	h
20	50	50	50	44	6	1
30	50	50	50	44	6	1
50	50	50	50	44	6	4
75	95	95	95	80	15	3
105	125	125	125	100	25	7
12	15	15	10	15	5	3

Die gesamte Arbeitszeit für den Trennvorgang beträgt im Minimum vier Stunden. Es wurden deshalb einige Versuche unternommen, den Zeitbedarf zu reduzieren. Eine Möglichkeit bestand darin, das Extraktionsverfahren durch ein Sedimentationsverfahren zu ersetzen. Das liess sich technisch recht einfach durchführen, indem im Vergleich zum Bindemittel nur wenig Lösungsmittel zugesetzt wurde, das Ganze mit dem Extraktionsmittel Alkohol/verdünnte Salzsäure versetzt und bei höherer Temperatur gerührt wurde. Bei dieser Temperatur war die Mischung aus Bitumen und Lösungsmittel flüssig, eine Extraktion war zu erwarten. Beim Abkühlen wurde das Bitumen halbfest und sank aufgrund der höheren spezifischen Dichte ab. Das überstehende Extraktionsmedium konnte abgegossen werden. Das Verfahren war schnell, lieferte aber nicht für alle Haftmittel eine vollständige Extraktion wie nachstehende Tabelle zeigt.

Tabelle 5

Vergleich einer normalen Extraktion mit dem Dekantierverfahren

Methode	Haft- mittel	relativer Haftmittelgehalt		
Normale Extraktion	L	100	110	
	I	116	112	
Dekantieren				
bei Raumtemperatur	L	44	41	
	I	17	22	25
Dekantieren nach Vorbehandlung während				
15 Minuten bei 75 °C	L	87	88	71
	I	57	56	

2. Wahl der Extraktionsmedien

Jede Extraktion von Haftmittel aus Bitumen basiert auf einem Lösungsmittelgleichgewicht. Das Bitumen verbleibt in der apolaren Phase während die Haftmittel in die saure, polare Phase übergeht. Für die apolare Phase kommen aus Löslichkeitsgründen nur aromatische Kohlenwasserstoffe, oder Mischungen aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe in Frage. Rein aliphatische Kohlenwasserstoffe vermögen Bitumen nicht völlig zu lösen, es fällt eine Fraktion, die Asphaltene aus. Die polare Phase darf sich nicht mit der apolaren mischen. Es eignen sich somit Wasser, eine Mischung von Wasser und Alkohol, oder Methanol als polare Phase.

Haftmittel lassen sich nicht immer in einer reinen wässrigen Phase extrahieren. Selbst in Gegenwart von verdünnter Salzsäure kann das Haftmittel in der organischen Phase verbleiben. Das zeigt sich bei einigen Versuchen mit dem Haftmittel G sehr deutlich. Im System Toluol/Haftmittel/Wasser konnte das Haftmittel quantitativ durch Ansäuern in die wässrige Phase gebracht werden. In Gegenwart von Bitumen hingegen blieb es mehrheitlich in der organischen Phase zurück und konnte nicht extrahiert werden. Aus diesem Grunde müssen bei der Extraktion mit einem Gemisch von Toluol, Heptan, Alkohol und Wasser gearbeitet werden. Die apolare Phase setzt sich dann aus Heptan, Toluol, Bitumen und wenig Alkohol zusammen, die polare besteht aus Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure.

3. Ergebnisse der Extraktionsversuche

a) Extraktion bei Raumtemperatur

Die Extraktion wurde in dieser Versuchsserie mit den bewährten Medien Toluol/Heptan als Lösungsmittel für das Bitumen und Alkohol/Wasser/verdünnte Salzsäure als Extraktionsmedium vorgenommen. Es wurde eine umfangreiche Versuchsserie durchgeführt, sodass sich die vorliegenden Resultate gut für eine genauere Betrachtung eignen. Zudem waren mehrere Laboranten an den Versuchen beteiligt, sodass die Unterschiede der individuellen Arbeitstechnik mit erfasst werden können. Es soll deshalb versucht werden, auf Grund dieser Resultate einige Aussagen über die Zuver-

lässigkeit von Haftmittelbestimmungen zu gewinnen. Es ist dabei zwischen verschiedenen Fehlertypen zu unterscheiden.

Tabelle 6

Verschiedene Auswertungen bei Einzeltitrationen
Extraktion bei Raumtemperatur

Haft- mittel	Handaus- wertung	Numerische Methode 1	Auswertung Methode 2
G	107 %	-	111 %
G	95 %	104 %	105 %
E	66 %	61 %	63 %
C	100 %	98 %	100 %
G	101 %	101 %	105 %
N	61 %	69 %	75 %
L	90 %	51 %	84 %
H	89 %	82 %	78 %
I	112 %	119 %	110 %
B	98 %	101 %	101 %
A	155 %	157 %	158 %
D	90 %	88 %	80 %
F	56 %	69 %	55 %
M	83 %	95 %	79 %
B	82 %	75 %	77 %
A	137 %	127 %	130 %
B	103 %	108 %	107 %
F	70 %	80 %	80 %
B	102 %	107 %	107 %
B	111 %	110 %	111 %
C	88 %	85 %	84 %
B	62 %	70 %	68 %
B	90 %	87 %	84 %
E	73 %	76 %	76 %
N	52 %	51 %	53 %
H	78 %	78 %	75 %
M	79 %	66 %	65 %
L	90 %	92 %	94 %
I	74 %	71 %	79 %
G	90 %	87 %	89 %
I	102 %	106 %	105 %
G	116 %	108 %	115 %
G*	91 %	100 %	76 %
G*	108 %	110 %	110 %

*) Haftmittelmenge 0.075 respektive 0.05 g.

Bei der Mehrzahl der Haftmittel konnte die Extraktion recht gut durchgeführt werden. Vorliegende Titrationskurven erlauben es in den andern Fällen, die Fehlerursache einigermaßen abzuschätzen.

Tabelle 7

Zusammenfassung der Resultate von Extraktionen bei Raumtemperatur (relativer Haftmittelgehalt)

Haftmittel	Mittelwert %	Streuung der Einzelwerte	Fehlerursache
A	144	ca. 15	Seitenreaktion
B	93	16.5	-
C	94	ca. 7	-
D	87	-	-
E	69	ca. 7	unvollständige Extraktion
F	69	ca. 10	Schwer auswertbare Kurve
G	103	9.5	-
H	99	15	-
I	82	ca. 20	-
L	89	ca. 7	-
M	81	ca. 7	-
N	60	ca. 10	unvollständige Extraktion

Die für die untersuchten Arbeitsschritte der Haftmittelbestimmung gefundenen Fehler erlauben es, abzuschätzen, welches die verschiedenen Anteile des Gesamtfehlers sind. Der Auswertefehler kann definiert werden als jener Fehler, der bei der Auswertung einer vorliegenden Titrationskurve entstehen kann. Titrationskurven von Haftmitteln weisen oft keine schöne Sprünge auf, die besprochenen Veränderungen während der Titration, sowie titrierbare Verunreinigungen

aus dem Bindemitteln verschlimmern die Situation noch (siehe Abb. 15-26). Bei der Auswertung bleibt oft ein grosser Ermessensspielraum. Es wurden deshalb zur Kontrolle viele Kurven numerisch ausgewertet. Eine solche Auswertungsmethode zeigt im Grunde genommen die gleichen Probleme. Fehler an einzelnen Messpunkten können leicht zur Veränderung der berechneten Titrationsmenge führen, verschiedene Ansätze für die numerische Auswerte ergeben demgemäss verschiedene Resultate. Die verschiedenen Ansätze entsprechen demzufolge in gewissem Sinne den Kriterien, welche die verschiedenen Auswerter bei der Handauswertung anlegen. Die Unterschiede der Methoden können deshalb sehr gut als Mass für die Auswertefehler verwendet werden, also für die möglichen Unterschiede, welche bei der Auswertung ein und derselben Kurve auftreten können.

Die Zusammenstellung in Tabelle 6 verdeutlicht die möglichen Unterschiede. Die verschiedenen Auswerteverfahren lassen hinsichtlich Qualität keinen Unterschied erkennen, im Mittel über viele Proben verschiedener Haftmittel liefern sie alle gleich gute Resultate. Ausreisser, also besonders krasse Fehlbestimmungen treten bei jeder Methode an andern Proben auf. Die Gesamtstreuung ist hingegen bei allen drei Auswerteverfahren nahezu gleich.

Der Bestimmungsfehler kann definiert werden als die Unterschiede, die bei mehreren Bestimmungen eines Haftmittels auftreten. Er setzt sich zusammen aus dem Auswertefehler und dem Analysenfehler. Der Analysenfehler ergibt sich aus den verschiedenen Fehler bei der Durchführung der Analyse und umfasst Fehler bei Wägungen, unvollkommene Extraktionen und Ungenauigkeiten in der Titration. Von einigen Haftmitteln wurden recht viele Messungen durchgeführt. In diesem Falle kann bestimmt werden, wie gross der Bestimmungsfehler ist. Der Vergleich zu der Lage bei andern Haftmitteln, wo nur wenige Extraktionen durchgeführt wurden, weist auf einen gleichgrossen Fehler hin. Der Gesamtfehler enthält neben dem Auswerte- und Analysenfehler noch die systematischen Fehler. Dieser variiert für die verschiedenen Haftmittel.

Zusammengefasst sieht die Aufschlüsselung nach Fehlern wie folgt aus:

Auswertefehler einer Probe	5 %	
Bestimmungsfehler	11 %	
Auswertefehler	5 %	
Analysenfehler	6 %	
Gesamtfehler	21 %	
Auswertefehler	5 %	
Analysenfehler	6 %	
durchschnittlicher systematischer Fehler über alle Haftmittel	10 %	

b) Extraktion in der Wärme

Es wurden hier die gleichen Lösungsmittel verwendet wie bei der Extraktion bei Raumtemperatur, die beiden Phasen aber während 15 Minuten bei etwa 75 °C gerührt. Es wurden Mischungen mit einem Gehalt von 0.1, 0.3 und 0.5 Masse-% Haftmittel in Bitumen hergestellt und analysiert. Der durch Titration bestimmte Gehalt wurde bezüglich des Blindwertes korrigiert und mit dem Sollwert verglichen.

Tabelle 8

Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen mit Extraktion während 15 min bei 75 °C:

Haftmittel B

verwendeter Blindwert: 0.129 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
33.0	0.10	0.21	0.08	80
22.4	0.30	0.38	0.26	87
17.8	0.50	0.48	0.35	70

Haftmittel E

verwendeter Blindwert: 0.07 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
40.6	0.10	0.08	0.02	20
25.3	0.30	0.15	0.09	30
20.8	0.50	0.38	0.31	62

Haftmittel G

verwendeter Blindwert: 0.126 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
27.8	0.10	0.25	0.13	130
22.6	0.30	0.44	0.31	103
13.8	0.50	0.60	0.47	94

Haftmittel I

verwendeter Blindwert: 0.116 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
36.1	0.10	0.15	0.04	40
30.5	0.30	0.28	0.16	53
19.2	0.30	0.30	0.18	60
Mittelwert	0.30			57
18.2	0.50	0.55	0.43	86

Haftmittel N

verwendeter Blindwert: 0.07 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
34.0	0.10	0.08	0.01	10
22.0	0.30	0.27	0.20	67
13.8	0.50	0.44	0.37	74

c) Extraktion unter Rückfluss

Von zwei Haftmitteln wurde Extraktion des Haftmittels aus dem Bitumen durch Rückfluss untersucht. Es zeigte sich hier, dass die Haftmittel sich nicht mehr gleich verhalten. Das Haftmittel B liess sich wesentlich schlechter bestimmen als mit andern Methoden, das Haftmittel E dagegen viel genauer.

Tabelle 9

Bestimmung bei verschiedenen Konzentrationen durch Extraktion mittels einer Stunde Rückfluss

Haftmittel B

verwendeter Blindwert: 1.30 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
-	0.30	1.45	0.15	50
-	0.50	1.66	0.36	72

Haftmittel E

verwendeter Blindwert: 1.30 Masse %

Bindemittel	Gehalt Soll	Gehalt bestimmt	Gehalt korrigiert	erfasst vom Sollgehalt
g	Masse %	Masse %	Masse %	%
-	0.30	1.18	0.29	97
-	0.50	1.39	0.50	100

d) Bestimmungsgrenzen und Korrekturfaktoren

Die Betrachtung der oben aufgeführten Resultate zeigt, dass die verschiedenen Haftmittel bei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden ähnlich reagieren. Haftmittel E und N können sowohl bei Kalt- wie bei Warmextraktion nur unvollständig erfasst werden. Erst wenn Extraktionszeit und Temperatur zu erhöhter chemischen Umsetzung führen, wie das bei der Extraktion unter Rückfluss der Fall ist, kann sich das haftmittelspezifische Verhalten ändern. Ein Verfahren wie das der Extraktion unter Rückfluss weist aber Nachteile auf, die es für eine generelle Bestimmungsmethode unbrauchbar macht. Unter Ausschluss dieses Verfahrens lässt sich der gefundene systematische Fehler beheben, wenn mit einem haftmittelspezifischen Korrekturfaktor gearbeitet wird. Auf Grund der vorliegenden Erfahrungen können folgende Faktoren für die verschiedenen Haftmittel vorgeschlagen werden:

Tabelle 10

Zusammenstellung der Korrekturfaktoren

Haftmittel	Korrekturfaktor
A	-
B	1.0
C	1.0
D	1.1
E	1.4
F	1.4
G	1.0
H	1.0
I	1.2
L	1.1
M	1.2
N	1.4

Die Versuche Haftmittel bei niedrigerer Konzentrationen zu bestimmen erlauben es, Bestimmungs- und Nachweisgrenzen für die verschiedenen Haftmittel festzulegen.

Tabelle 11

Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Haftmittel	Nachweis- grenze Masse %	Bestimmungs- grenze Masse %
B	0.1	0.1
E	0.3	0.5
G	0.1	0.1
I	0.1 ... 0.3	0.3 ... 0.5
N	0.3	0.3

Die gefundenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen hängen von der Form der Titrationskurve und der äquivalenten Masse des Haftmittels ab. Je ausgeprägter die Sprünge der Kurve sind, desto genauer lässt sich die vorhandene Haftmittelmenge bestimmen. Je kleiner die äquivalente Masse ist, desto leichter können auch kleine Mengen noch analytisch erfasst werden. Auf Grund dieser Regelmässigkeiten und der gesammelten Erfahrungen können für die verschiedenen Haftmittel folgende Grenzen festgelegt werden.

Tabelle 12

Zusammenstellung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Haftmittel	Nachweis- grenze	Bestimmung- grenze
B, C, D, G, H, L	0.1	0.1
I, N	0.3	0.3
E, F	0.3	0.5
A	0.1	-

IV ZUSAMMENFASSUNG

A. Bestimmungsmethoden

Es wurden verschiedene Bestimmungsmethoden für Haftmittel in Bitumen entwickelt und miteinander verglichen. Sie unterscheiden sich in der Art der Trennung des Haftmittels vom Bitumen.

Extraktion bei Raumtemperatur

Das Haftmittel wird bei Raumtemperatur extrahiert. Die Methode erwies sich zum Teil als brauchbar, es kann aber nicht immer eine vollständige Extraktion erreicht werden. Auf einen Blindwert kann verzichtet werden, da bei dieser Extraktion das Bitumen nur sehr geringe Mengen titrierbare Substanz abgibt. Veränderungen des Haftmittels durch die Vorgeschichte können bei dieser Bestimmungsart die Resultate deutlich verfälschen.

Extraktion in der Wärme

Das Haftmittel wird bei etwa 75 °C extrahiert. Eine Extraktionsdauer von einer Viertelstunde ist dabei ausreichend. Diese Methode liefert die besten Resultate. Die Extraktion verläuft naturgemäss besser als im ersten Fall, ist aber auch nicht immer vollständig. Dieser Fehler kann durch Korrekturfaktoren ausgeglichen werden. Die Extraktion in der Wärme beinhaltet eine Konditionierung des Haftmittels, es liegt anschliessend in einem definierten Zustand vor. Der Einfluss der Vorgeschichte wird somit im Gegensatz zur ersten Methode teilweise ausgeglichen.

Bei der Anwendung dieser Methode gibt das Bitumen einen zwar noch kleinen, aber nicht mehr zu vernachlässigenden Anteil an titrierbaren Substanzen ab. Für eine genaue Bestimmung ist eine Eichtitration des verwendeten Haftmittels, wie auch eine Bestimmung des Blindwertes nötig. Ist das nicht möglich, so müssen für Blindwert und äquivalente Masse Erfahrungswerte eingesetzt werden.

Extraktion mittels Rückflussieren

Bei dieser Methode wird eine weitgehende Extraktion des Haftmittels erreicht, das Bitumen gibt aber selber beträchtliche Mengen titrierbarer Substanzen ab, sodass der Blindwert höher als der zu titrierende Anteil des Haftmittels ist.

Vorgeschlagene Methode

Als bester Kompromis bietet sich die Methode der Extraktion in der Wärme während 15 Minuten an. Die unvollkommene Erfassung einiger Haftmittel kann durch einen spezifischen Korrekturfaktor ausgeglichen werden. Die Methode ist für alle Fälle anwendbar. Ein grosser Blindwert verunmöglicht dagegen die Bestimmung durch Extraktion unter Rückfluss, falls dieser Blindwert, wie das bei vielen Objekten der Fall ist, nicht an Bitumen ohne Haftmittel ermittelt werden kann.

B. Offene Fragen

1. Extraktion durch Chromatographie

Die Abtrennung von Bitumen durch eine chromatographische Methode kann eine erhebliche Einsparung an Arbeitsaufwand mit sich bringen.

2. Bestimmungen des Haftmittelgehaltes aus Mischgutproben

Bestimmungen von Haftmitteln an im Labor hergestellten Mischgutproben wurden in beschränktem Ausmasse durchgeführt. Weitere Untersuchungen dieser Art sollten im Zusammenhang mit praktischen Beispielen durchgeführt werden. Sie können einerseits an Mischgutproben ab Baustelle durchgeführt werden, parallel dazu können im Labor weitere Mischgutproben hergestellt werden, in denen einzelne Komponenten gezielt verändert werden.

3. Bestimmung des Haftmittelgehaltes an Objekten

Ein Schwergewicht einer weiteren Untersuchung anlässlich eines separaten Forschungsauftrages muss bei der Bestimmung des Haftmittelgehaltes im Bindemittel eingebauter Objekte liegen.

C. Forschungsstand

Es konnte eine Methode entwickelt werden, die es erlaubt, Haftmittel in Bitumen analytisch zu erfassen. Voraussetzungen und Grenzen des Verfahrens wurden diskutiert. Die erreichbaren Bestimmungsgenauigkeiten wurden abgeklärt. Für die untersuchten Haftmittel wurden spezifische Eichwerte bestimmt. Aufgrund dieser Untersuchungen konnte eine Methode zur Bestimmung von Haftmitteln in Bitumen erarbeitet werden. Eine Versuchsserie zeigte, dass die Methode im Prinzip auch auf zurückgewonnenes Bindemittel aus Mischgutproben und Belägen anwendbar ist.

Die chemische Komplexität des Systems Bitumen/Haftmittel wurde durch die vorliegende Forschungsarbeit deutlich aufgezeigt. Die Anwendung der erarbeiteten Methode auf anders gelagerte Fälle kann deshalb zu unvorhergesehenen Resultaten führen. Die gewonnen Ergebnisse ergeben wohl eine gute Grundlage für die Erforschung dieser Phänomene, doch ist es verfrüht, bereits Anleitungen für die Bestimmung von Haftmitteln in industriell hergestellten Mischgutproben oder eingebauten Belägen zu verfassen. Es sind deshalb in einer weiteren Forschungsarbeit solche Analysen durchzuführen, um die Methode für solche praktische Anwendungen einsetzen zu können.

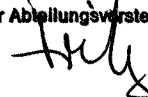
Dübendorf, den 21. Dezember 1981

Der Sachbearbeiter



R. Gubler

Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt
Abteilung Strassenbau- und Isolierstoffe
Der Abteilungsvorsteher:



H. Fritz

V LITERATUR

- (1) Gauch R. und Ledermann H.
Dünnschichtchromatographischer Nachweis und halb-
quantitative Bestimmung von basischen Haftmitteln in
Bindemitteln und bituminösem Mischgut
Strassen- und Tiefbau; Vol. 29-8, 1975, Seite 29
- (2) Sauterey R., Ajour A.-M., Giger J., Ramond G.
L'adhesivite liants hydrocarbones-granulats
Rev. gen. des Routes et Aerodromes; 503, 1974, p. 44
- (3) Ajour A.-M.
Le probleme de l'adhesivite liants hydrocarbones-gra-
nulats
RILEM, Cahier 17, BM/3, 1979
- (4) Junker J.P. und Fritz H.
Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel
1. Teilbericht, 4/73, 1973
- (5) Junker J.P.
Haftfestigkeit bituminöser Bindemittel am Gestein
Schlussbericht, 4/73, 1981

ANHANG

A. Verwendete Geräte

1. Rückgewinnung Bindemittel

Das Bindemittel wurde mit Mischgutextraktoren zurückgewonnen und aufgearbeitet.

2. pH-Meter

Für die Titrationen wurde ein pH-Meter mit einer kombinierte Glaselektrode und mit zweistelliger digitaler Anzeige des pH-Wertes verwendet.

B. Beschreibung der Verfahren

1. Bestimmung der Eichwerte

Titration in einem Zweiphasensystem

Ungefähr 100mg Haftmittel werden in analysenreinem Toluol (p.a., säurefrei) gelöst und quantitativ ins Messgefäß gespült. Für die Lösung und zum Spülen werden insgesamt ca 25 ml Toluol eingesetzt. Dazu werden 75 ml einer 0.1 n KCl-Lösung gegeben, das Ganze durch einige Tropfen einer 2n Lösung von Natronlauge alkalisch gemacht ($\text{pH} > 10$,

mittels der Glaselektrode kontrolliert). Anschliessend wird bei Raumtemperatur bis pH 3 mit 0.1n Salzsäure titriert und die Kurve erfasst.

Titration in 80% Alkohol

Ungefähr 0.1g Haftmittel werden in 90% reinen, säurefreien Alkohol, mit Kaliumchlorid auf die ionale Stärke von 0.1 gebracht, gelöst und quantitativ ins Messgefäss gespült. Die Lösung wird mit einigen Tropfen 2n Natronlauge alkalisch gemacht (pH>10, mittels der Glaselektrode kontrolliert) und mit 0.1n wässriger Salzsäure titriert. Die Glaselektrode ist mit einer Referenzlösung von 0.1n Kaliumchlorid in Alkohol/Wasser zu beschicken.

2. Extraktion des Bindemittels und Haftmittels vom Mineral aus Mischgutproben

Das im Labor hergestellte Mischgut wurde in Portionen von ungefähr 2 kg in Mischgutextraktoren während zwei Stunden mit Benzol extrahiert. Die erhaltene Lösung des Bindemittels wurde zentrifugiert, um sie von Filleranteilen zu befreien, eingeengt und während 20 Minuten bei 4000 Pa und 150 °C vom restlichen Lösungsmittel befreit.

3. Trennen des Haftmittels vom Bitumen

Extraktion bei Raumtemperatur

Eine Menge von Bindemittel, die ungefähr 0.1 g Haftmittel enthält, wird in der 2.5-fachen Menge von Toluol gelöst und mit ebensoviel Heptan versetzt. Diese Lösung des Bitumens muss gut gemischt werden. Dazu wird eine Extraktionslösung von 50% Alkohol und 50% 0.24n Salzsäure gegeben. Das ganze wird in einem Scheidetrichter tüchtig geschüttelt und dann stehen gelassen. Es muss mindestens eine Stunde gewartet werden, bis die Trennung zwischen den Phasen vollständig ist. Bei der Trennung der Phasen bildet sich oft eine mittlere, disperse Schicht. Durch Umrühren der Phase mit einem Glasstab kann diese Schicht aufgelöst werden. Die Extraktion der organischen Phase wird insgesamt zwei Mal durchgeführt.

Mengenverhältnisse

Bitumen	Toluol	Heptan	Alkohol	Wasser	2n HCl
10	25	25	25	22	3

Extraktion in der Wärme

Eine Menge von Bindemittel, die ungefähr 0.1 g Haftmittel enthält, wird in Toluol gelöst und mit Heptan versetzt. Diese Lösung wird in einen Erlenmeyer gegeben, Extraktionslösung von 50% Alkohol und 50% 0.24n Salzsäure hinzugefügt, das ganze wird auf 75 °C erhitzt und 15 Minuten unter Rühren auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen werden die beiden Phasen im Scheidetrichter getrennt.

Extraktion unter Rückfluss

Die Extraktion unter Rückfluss erfolgt nach dem gleichen Schema wie die Extraktion in der Wärme. Anstelle von 15 Minuten Rühren bei 75 °C wird eine Stunde in einem Schliffkolben unter Rühren rückflussiert.

4. Titration des extrahierten Haftmittels

Die Titration des extrahierten Haftmittels erfolgt gleich wie die Eichtitration. Auf zwei Punkte ist speziell zu achten:

- Es muss dafür gesorgt werden, dass die Referenzflüssigkeit der Messelektorde die gleiche Zusammensetzung wie jene des Messgutes ausweist.
- Die Elektrode reagiert teilweise langsam, es muss darauf geachtet werden, dass gültige pH-Werte abgelesen werden.