

NANOASPHALT – Optimierung der Gebrauchseigenschaften und der Beständigkeit von Asphaltstraßen unter Nutzung der Nanotechnologie

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Straßenbau Heft S 163

bast

NANOASPHALT – Optimierung der Gebrauchseigenschaften und der Beständigkeit von Asphaltstraßen unter Nutzung der Nanotechnologie

von

Uwe Beginn

Universität Osnabrück
Institut für Chemie, Organische Materialchemie

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Straßenbau Heft S 163

bast

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

- A - Allgemeines
- B - Brücken- und Ingenieurbau
- F - Fahrzeugtechnik
- M - Mensch und Sicherheit
- S - Straßenbau
- V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Kommunikation.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt bei der Carl Ed. Schünemann KG, Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen, Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in der Regel in Kurzform im Informationsdienst **Forschung kompakt** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos angeboten; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Kommunikation.

Die **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt)** stehen zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BASt-Archiv ELBA zur Verfügung.

<https://bast.opus.hbz-nrw.de>

Impressum

Bericht zum Forschungsprojekt 07.0243
NANOASPHALT – Optimierung der Gebrauchseigenschaften und der Beständigkeit von Asphaltstraßen unter Nutzung der Nanotechnologie

Fachbetreuung

Oliver Ripke

Referat

Asphaltbauweisen

Herausgeber

Bundesanstalt für Straßenwesen
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach
Telefon: (0 22 04) 43 - 0

Redaktion

Stabsstelle Presse und Kommunikation

Druck und Verlag

Fachverlag NW in der
Carl Ed. Schünemann KG
Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen
Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53
Telefax: (04 21) 3 69 03 - 48
www.schuenemann-verlag.de

ISSN 0943-9323
ISBN 978-3-95606-639-9

Bergisch Gladbach, November 2021

Kurzfassung – Abstract

NANOASPHALT – Optimierung der Gebrauchseigenschaften und der Beständigkeit von Asphaltstraßen unter Nutzung der Nanotechnologie

Ziel des Forschungsvorhabens war die Herstellung von „Nanoasphalt“ aus mit polymerbeschichteten, plättchenförmigen Nanopartikeln dotierten Bitumenbindemitteln und die Untersuchung des Alterungsverhaltens der neuen Materialklasse.

Theoretische Voruntersuchungen zeigten, dass statistisch im Volumen verteilte, plättchenförmige Partikel mit Aspektverhältnissen $D/H > 100$ als effektive Diffusionsbarrieren wirken und sowohl die oxidative Alterung als auch den Verlust weichmachender Bestandteile aus Bitumenbindemitteln um den Faktor 2 - 3 verlangsamen können.

Es wurde eine lösemittelfreie Synthese für Alkyl-Quat-Primer-Polymere entwickelt und ein Verfahren ausgearbeitet, um Natrium-Montmorillonit (NaMMT) in einem einstufigen Verfahren zu exfolieren und die entstehenden Silikatblättchen mit den Polymeren zu beschichten. Hochverzweigte Polymere auf Basis von Polyethylenimin mit einem Quarternisierungsgrad von ca. 5 mol% und einem Alkylierungsgrad von 80 mol% unter Verwendung von C_{12} -Substituenten adsorbieren irreversibel auf Montmorillonit und wirken zugleich als Dispergiermittel. Es konnten Nanopartikel-Bitumen-Komposite (NPBK) hergestellt werden, die bis zu 10 M.-% Nanopartikel mit Dicken von 10-50 nm und Durchmesser von ca. 1-10 μm enthielten. Zur Herstellung eines Demonstrators wurden die Synthesen in den Halbtchnikumsmaßstab hochskaliert (11 kg Polymer \rightarrow 22 kg modifizierte Nanopartikel \rightarrow 440 kg Nano-Bitumen \rightarrow 6.200 kg Nano-Asphalt).

Die Einmischung der Nanopartikel in das Bitumen erfolgte einmal mit dem bereits in der Pilotstudie eingesetzten Schnecken-Extruder und mit Blick auf eine spätere Hochskalierung des Herstellungsprozesses mittels Hochschermischer. Die auf diese Weise hergestellten NPBKs wurden in unterschiedlichen Alterungsstufen (frisch, kurz- und langzeitgealtert) anhand von konventionellen und rheologischen Prüfungen beurteilt.

Mit ausgewählten NPBK-Varianten wurden auf Laborebene Asphalte hergestellt, die ebenfalls umfangreichen Testreihen unterzogen wurden. Den Projektabschluss bildete die großmaßstäbliche Mischgutherstellung in einer Asphaltmischanlage sowie das Anlegen und Beprobieren einer Demonstratorfläche.

Optimization of performance related properties and resistance of asphalt pavements by using nanotechnology

The objective of this research project was the generation of NanoAsphalt from bitumen binders containing polymer coated, plate shaped nano particles, as well as the investigation of the new materials class ageing properties.

Theoretical considerations demonstrated randomly distributed plate like particles of high aspect ratio $D/H > 100$ to work as effective diffusion barriers that should slow down the effusive loss of lubricating components and simultaneously reduce the oxidative ageing of the binders by a factor of 2 - 3.

A solvent free synthesis of alkyl-quat-primer polymers was developed and a technique was found to exfoliate sodium-montmorillonite and to coat the obtained silicate-layers with these polymers in a single step. Polyethylenimin based hyperbranched polymers with a degree of quarternization of 5 mol%, and a degree of alkylation of 80 mol% on using C_{12} -substituents irreversibly adsorb on montmorillonite and act as dispersing agent. Nano-Bitumen-binders were prepared that contained up to 10 wt% of nanoparticles with a thickness of about 10-50 nm and diameters of 1-10 μm . To generate a demonstrator the syntheses were upscaled to the semi technical level (11 kg polymer \rightarrow 22 kg modified nanoparticles \rightarrow 440 kg Nano-Bitumen \rightarrow 6.200 kg Nano-Asphalt).

The mixing of the nanoparticles into the bitumen was carried out by applying a screw extruder, which was also used in the pilot study, and with a view to a later upscaling of the production process by means of a high-speed shear-mixer. The resulting NPBKs were evaluated in different aging stages (fresh, short- and long-term-aged) by means of conventional and rheological tests procedures.

Selected NPBK-variants were used for producing asphalt mixtures on laboratory level, which were subjected to an extensive test program. At the end of the project a large-scale mixed material production in an asphalt mixing plant was realized, followed by the installation and testing of a paving demonstrator area.

Summary

Optimization of performance related properties and resistance of asphalt pavements by using nanotechnologie

1 Aim of work

The aim of the project was the preparation of „Nano-Asphalt“ from a bituminous binder, doped with polymer coated, plate-shaped nanoparticles consisting of an inorganic, impermeable substance. Furthermore the fatigue behavior of the new materials class was to be investigated.

Road pavements presently used on highways and other roads in Germany typically exhibit a life - time of about 10 – 15 years. This time is, however, expected to decrease because of the predicted strong increase in road traffic [BMVBS 2007] and the connected rapid growth of mechanical loads, as well as the actual changing chemical composition of the bituminous binders. Since adversely the public budgets give almost no margins to improve preservation and remedial actions of the traffic infra structures, new strategies to improve the service times and simultaneously to decrease damage frequencies of road pavements will become important key – technologies in the field of road construction of the upcoming decades.

Embrittlement of the bitumen binders that glue together the mineral fractions of the asphalt layer, and even repair micro fractures because of their fluidity, has been identified as one important reason of failures of road pavements. Brittleness is caused by effusion of lubricating components and the diffusive intrusion of molecular oxygen that causes oxidation reactions under formation of brittle resinous fragments [CTR 2011].

A possible counter strategy is to dope the bitumen with platelet – shaped nanoparticles of small aspect ratio $A_F = H/D \ll 1$, exhibiting platelet diameters D in the micrometer region ($D \approx 1 - 100 \mu\text{m}$), but platelet heights H in the nanometer range (1-100nm). From Macromolecular Chemistry it is well known since the early 1990ies that the incorporation of 3 – 6 wt% of flaky nanoparticles can improve the mechanical properties of the polymers [BLA 2006]. Such “nano composites” are more stiff, more strong, but also more fragile than the pure polymers. Compared to these polymers the nano composites exhibit improved barrier properties, and a lower combustibility [ATN2005, BLA2006, CHB2004, SHD2002, UUA2005]. The effect of the “nano

platelets” is mainly based on their large specific surface of up to $700 \text{ m}^2/\text{g}$. In case that the surrounding material (= “matrix”) strongly adheres to the platelets surface, an interphase of about 1-10 nm thickness between the rigid plates surface, and the soft matrix is formed wherein the adhering matrix molecules possess less free moving space than the molecules of the surrounding bulk matrix. By means of Eq. 1) it can be estimated that the large platelet surface may enforce up to 50% of the matrix material to become part of the interphase, heavily altering the mechanical properties of the composite. Hence, bitumen / nano platelet composites (= NBC) should be stronger, more stiff, and more viscous than non-doped bitumen. Furthermore, inorganic platelets are impenetrable for diffusing gases, consequently their very presence should enhance the average diffusion distances (vide infra).

$$1 \quad \Phi_{GSP} = 2 \cdot \frac{\delta}{D} \cdot \Phi_D$$

with:	Φ_{GSP}	Interface – volume fraction	[-]
	δ	Interphase thickness ($\sim 1 \text{ nm}$)	[nm]
	D	Disk thickness	[nm]
	Φ_D	Disks volume fraction	[-]

The ability of nanoparticles to become homogeneously dispersed, their ease of introduction, as well as the interaction between the bitumen matrix and the particles surfaces critically depends on the particles surface structure, and their surface polarity. Typical platelet – particles are formed from layered silicates under delamination, i.e. “exfoliation” of their laminated crystal structure,- a process that does not proceed spontaneously in non-polar media such as bitumen [GAE1999]. Furthermore the surface of exfoliated silicates is by far too polar to allow for a simple dispersion in bitumen [MLB2006, JHS2012].

Hence, particles must be coated with macromolecules that strongly adhere to the particle surface and simultaneously act as solubilizers with respect to the bitumen matrix. In a previous pilot project („NanoBitumen“, FE 07.0240/2010/LRB) the fundamental suitability of “Alkyl-Quat-Primer” - polymers was demonstrated for this kind of application (BGU2012).

2 Simulation of barrier effect

If platelet – shaped nanoparticles are distributed amongst a matrix the diffusion pathways of penetrating molecules should be increased, depending on the platelet aspect ratio ($A_F = H/D$), the volume fraction of the platelets Φ_p as well as the spatial arrangement, and the mutual orientation of the platelets, respectively. According to the best of our knowledge no closed analytical theory of the barrier effect of platelet-dispersion exists, hence, a simple stochastic simulation was performed. At the lower basal plane ($z = -2$) of a simulated cuboidal box ($x \in [-3, 3]$, $y \in [-3, 3]$, $z \in [-2, 2]$, $V_{\text{Box}} = 144$) a point was placed at random, and allowed to perform random movements in arbitrary directions (maximum jump-width: $\Delta r = 0,005$). The number of steps was counted of the point to reach the upper basal plane ($z = 2$). On passing the boxes side walls periodic boundary conditions were applied (see Fig. 1a). Under these conditions the number of simulated diffusion steps, averaged over 10 series of each 1000 diffusing point-molecules, was $\langle N \rangle_0 = (2.32 \pm 0.05) \cdot 107$. In subsequent simulations as many circular discs of radius $R = 1$, and of height $H = 0.01$ ($A_F = 0.005$) were distributed in the box until a pre-set disc volume fraction Φ_p was achieved. The discs centres of gravity were distributed randomly in space, and the disc-planes were either oriented perpendicular to the z -axis (Series A), or were chosen randomly (Series B: non-oriented discs). Since discs must not intersect or mutually overlap, local parallel disc arrangements were accepted in cases that discs could not be inserted without collisions after 10^5 random tries of placing. Figure 1a depicts a two-dimensional schematic account of the respective disc-arrangements in series A), and B).

Diffusing molecules were not allowed to end their moves inside a disc. Since the diffusion time is proportional to the number of diffusion movements, the barrier effect can be quantified in calculating a “relative diffusion time” t_{rel} (Eq. 2). This value is obtained by dividing the number of diffusion steps $N(F_p, A_F, o)$ required in the presence of a given disc-configuration by $\langle N \rangle_0$, i.e. the number of diffusion steps needed without disc-obstacles.

$$2 \quad T_{rel} = N(\Phi_p, A_F, o) / N_0$$

with:	T_{rel}	relative diffusion time	[-]
	o	Orientation of the disks	[-]
	Φ_p	Volume fraction of disks	[-]
	A_F	Disk aspect ratio = H_p/R_p	[-]

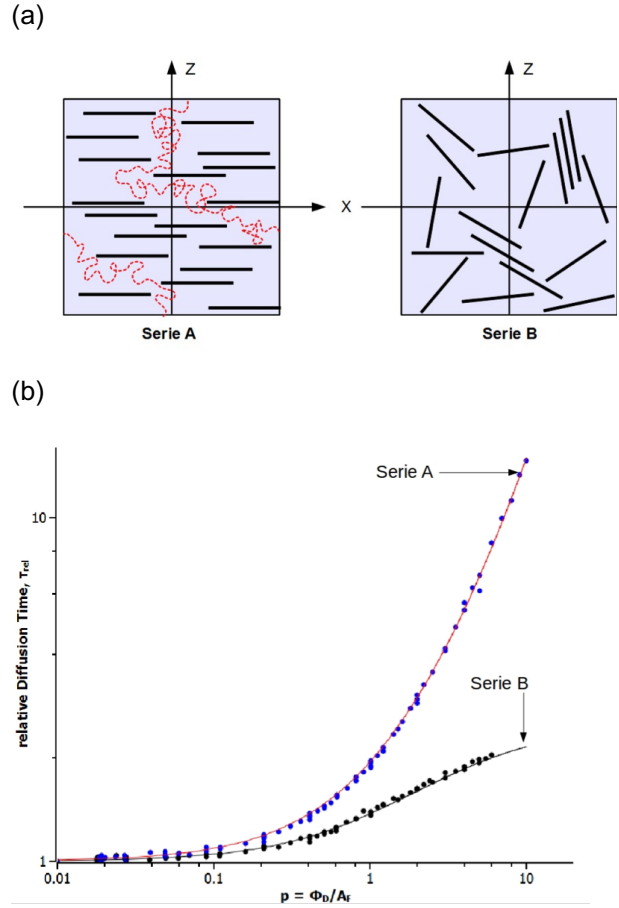


Fig. 1 (a) Schematic depiction of the arrangement of circular flat discs with randomly distributed center of gravity in a simulated diffusion box (Series A: oriented perpendicular to the z -axis, Series B: randomly oriented), (b) master curves of the simulated relative diffusion times in dispersions of oriented (Series A: ●), and non-oriented (Series B: ●) circular discs.

In case of randomly distributed, but perpendicular oriented circular flat disc obstacles (Series A, $A_F = 0.01$) the relative diffusion time steadily increased with the disc volume fraction and the relative diffusion time grew from von $T_{rel} = 1,0$ ($\Phi_D = 0,0$) to $T_{rel} = 2,8$ ($\Phi_D = 0,05$). The increase is fairly proportional to Φ_D^2 , since the present discs ore of maximum obstruction to diffusing molecules. The effect is much smaller with non-oriented discs,- till $\Phi_D = 0,05$ the diffusion time only grows for 100%, and the diffusion time increase becomes smaller above $\Phi_D = 0,03$. On one hand this behavior is based on the fact that a certain fraction of discs is “badly” oriented (e.g. parallel) to the diffusion path. It is, however, more important that randomly oriented flat discs form networks in space, even at low volume fractions. New added discs can only be placed in the remaining volume if they are arranged parallel to present discs. Hence, with growing disc volume

fraction the number of clusters, consisting of locally parallel densely packed discs, increases and this packing requirement increases the effective A_F – value within the system. A large aspect ratio A_F , i.e. thick discs, strongly reduces the barrier effect.

On plotting the simulated diffusion times in a common diagram, with defining $p = \Phi_p/A_F$ as the abscissa parameter, all points of a series coincide on one common master curve (Fig. 1b). Comparing both the curves clearly demonstrates the superiority of oriented systems which always exhibit higher diffusion times at equal parameter p . The master curve of the non-oriented disk systems (Fig. 1b, Series B) is well approximated by Eq. 3). The equation implies that even in the limiting case of infinite flat disks ($p \rightarrow \infty$) the relative diffusion times cannot exceed a value of $\tau(\max) = 2.5$.

$$3 \quad T_{rel} = 1 + \frac{0,5 \cdot p}{1 + p/3}$$

with:	T_{rel}	relative diffusion time	[-]
	p	Abscissa parameter = Φ_p/A_F	[-]
	Φ_p	Volume fraction of disks	[-]
	A_F	Disk aspect ratio = H_p/R_p	[-]

The simulation results suggest that preferably flat platelets in volume fractions exceeding 4 vol% ($\Phi_D > 0,04$) must be applied to build the most effective diffusion barrier in NBC materials. This volume fraction is equivalent to a weight fraction of about 10 wt% with MMT / bitumen systems. It would be optimum to use oriented discs, but since discs always become oriented by strong shear fields to align in parallel to shear – lines, and since strong, but macroscopically non-oriented shear fields predominate during the asphalt formation it is to be suspected that any disc-orientation, achieved during the disc/bitumen composite formation will be destroyed on preparing asphalt.

3 Alkyl-Quat-Primer Polymers

The aim of the syntheses was the preparation of cationic macromolecules that irreversibly adhere on anionic charged surfaces of oxidic nanoparticles by means of Coulomb-interaction, and that simultaneously possess numerous bitumen – soluble alkyl chains. Such polymers may act as dispersing agents, and as compatibilizers for MMT nanoparticles in bitumen binders. Hyperbranched polyethyleneimine (hb-PEI) was used as the basis polymer, which can be simply modified by means of ring-opening addition of oxiranes to the primary, and the secondary amine groups of the polymer (= alkyl-amino-bond). Furthermore hyperbranched polymers possess a vast number of end-groups, they exhibit superior solubility because of their branched structure, and they do not form viscosity – increasing entanglements as linear macromolecules do [YND 2011].

Three types of polymers were prepared, differing in the kind of solubilizing groups. Type I was reacted with dodecylepoxyde and contains $C_{10}H_{15}$ – side chains, Type II contains $C_{12}H_{25}$ – side chains, while Type III was obtained by grafting of polystyrene chains ($M_n = 2.300$ and 6.400 g/mol) to the PEI core. While Type I and II are soluble in the maltene phase of the bitumen, Type III was made to investigate if a compatibilization to the resin-, and aromatic fractions of the bitumen binder enhances the dispergibility of the coated particles. In the subsequent text the following abbreviations are used synonymously with the polymers:

Typ I: PEI_{10Q}^{yR10}

Typ II: PEI_{10Q}^{yR14}

Typ III: PEI_{10Q}^{yPSn}

The macromolecules have been characterized spectroscopically with respect to their composition, and the presence of the postulated groups was proven. In particular the covalent fixation of the present groups to the PEI - core was demonstrated by means of diffusion – ordered NMR spectroscopy (DOSY). The synthesis, and characterization of the polymers is described in [KMR 2011], their nominal composition, and their solubility behavior is summarized in table 1. The solubility in water, and in non-polar organic solvents is of interest to set up correlations between polymer structure and the ability to disperse nanoparticles in bitumen.

Table 1 Polymer composition, and solubility of 1 wt% polymer in solvents (20 °C, 30 minutes)

Type	I		II		III		III	
xQ	0	13	0	10	10	0	10	10
yR	0	0	80	60	60	60	6.3	2.2
Rn	–	–	10	10	14	14	23 ^(a)	64 ^(a)
Wasser	+	+	x	x	x	x	x	x
Methanol	+	+	d	d	d	x	x	x
Dimethylformamid	+	x	x	x	x	x	+	d
Aceton	+	x	x	x	x	x	x	x
Dichlormethan	+	x	+	+	+	+	+	d
Chloroform	+	d	+	+	+	+	+	d
Ethylacetat	d	x	x	x	x	d	d	x
Tetrahydrofuran	d	x	+	+	+	+	o	x
Diethylether	x	x	+	+	+	+	x	x
Toluol	x	x	+	+	+	+	o	x
Cyclohexan	x	x	+	+	+	+	x	x
n-Hexan	x	x	+	+	+	+	x	x

XQ = Degree of quarternization in mol%, yR = Degree of alkylation in mol%, Rn = Number of carbon atoms per alkyl side chain, + = clear solution, x = insoluble, d = Dispersion / Swelling, (a) Type III: Degree of polymerization of polystyrene side chains

Table 1 contains a compilation of the miscibility properties of mixtures from 1 wt% polymer and the respective solvent, each stirred for 30 minutes at 20 °C. It is clearly visibly that quat - substituents increase the polymers polarity to a point where they only dissolve in water and methanol, but no more in other organic solvents that still dissolve PEI (DMF, Acetone, CH₂Cl₂, Ethyl acetate). Alkylation shifts the solubility spectrum of the polymers towards non polar solvents, since PEI is soluble in water, but insoluble in toluene, hexane, etc., while the water – insoluble Type I and Type II polymers precisely dissolve in toluene, cyclohexane, and n-hexane. The hydrophobicity of these compounds is a desirable property, because it impedes hygroscopicity. Polystyrene – grafted macromolecules were, however, soluble only in semi polar solvents if their chains were not too long. Decyl-Quat-Primer based on PEI-10.000 (M_n = 10 kg/mol, MW = 25 kg/mol) have been prepared with degrees of alkylation between y = 0.65 and y = 0.8. Because of their convenient application properties the synthesis of PEI_{10Q}^{80R10} was scaled up to about 3 kg per batch.

The synthetic project tasks have been mastered to the fullest extend. It was possible to prepare alkyl-, as well as polystyrene quat-PEI primer macromolecules in the semi pilot-scale (> 500 g). Type I, and Type II (= Alkyl-Quat-Primer, PEI_{xQy}^{Rn}) can easily be prepared in solvent free reactions from technical PEI and commercial available alkyl-, and ammonium epoxides,- about 9 kg have been produced from Type I. The synthesis of Type III polymers (PEI_{xQy}^{PSn}) was also successfully mastered, and syntheses in the 500 g scale were made possible. The preparation of these compounds requires, however, much more efforts than the preparation of comparable amounts of Type I or II polymers.

4 Polymer–Nanoparticle Adducts

Sodium-Montmorillonite (Na-MMT) is a layered silicate of element composition (Na)_{0.3}[(Al,Mg)₂-Si₄O₁₀(OH)₂], consisting of alumino – silicate layers, bound together electrostatically by means of sodium cations. Na-MMT exhibits a layer-distance of 0.995 nm, the crystalline foils show diameters between 30 nm and about 1 μm. Alkylammonium tensides can displace the sodium cations (“intercalation”) under increase of the layer distance. If intercalated MMT is dispersed in organic solvents the particles disintegrate into single, thin sheets (“exfoliation”) [GAE 1999].

Pilot experiments revealed that the alkyl-quat primer polymers strongly adsorbed on Na-MMT, but neither did they intercalate, nor did they exfoliate the layered silicate. The preparation of polymer coated MMT – layers was performed by means of the “displacement” technique: Na-MMT was pre – swollen in water and intercalated with Cetyltrimethylammoniumbromid (= CTAB). After addition of an ethanolic solution of PEI_{xQy}^{Rn} the CTAB was displaced by the polymer under simultaneous intercalation, and exfoliation. The proof of this development was done by means of x-ray diffraction (detection of layer distance enhancement to d₀₀₁ = 1.8 nm), thermogravimetry, electron microscopy at dried samples, IR-spectroscopy, and solid state MAS-NMR spectroscopy. Grounded Na-MMT consists of irregular shaped particles, about 10 – 400 nm in diameter. By treatment with PEI_{5Q}^{67R} smaller particles are obtained, that seem to be only partially exfoliated. If, however, the primer polymer exhibits the right balance between cationic charge and alkyl side chains, individual flat foils of very small aspect ratio can be generated.

After demonstrating the fundamental possibility of adduct – synthesis by means of the displacement

procedure, where CTAB was exchanged from pre-fabricated [MMT/CTAB] – adducts against a partial quarternized PEI-quat primer oligomer (“Two-Step-Displacement” procedure), the adduct preparation was evolved into a single – step process. Analytical procedures had to be developed, or to be refined, to find the quantitative compositions of the organic, and the inorganic fractions of the [MMT/PEI_{xQ}^{yRn}] adducts. It became apparent that the conditions of preparation and the working-up scheme were decisive for the purity, i.e. the absence of the exchanged CTAB intercalant. The synthesis is to be performed in a polar reaction medium which should contain semi-polar solvents such as ethanol to increase the solubility of organic components. During the purification semi polar solvents should be used in the washing steps to completely wash out CTAB remainders from the adducts. In particular it was demonstrated that a fairly quantitative displacement is possible if the reaction mixture is given the adequate time for equilibration. Hence, [MMT/PEI_{10Q}^{yR}] and [MMT/PEI_{10Q}^{yPS}] adducts can directly be isolated from aqueous mixtures consisting of Na-MMT, CTAB and the respective polymer (Type I – III) in high yield and high quality.

Well – made adducts are almost completely intercalated, can readily be dispersed in non-polar solvents, and become fairly completely exfoliated then. From the combined results of thermogravimetry, calcination experiments, elemental analysis, and x-ray diffraction measurements a qualitative model of the [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] – adducts can be derived (cf. Fig. 2). According to this model the MMT platelets are completely coated with the polymer, where the ratio of plate – height H_{MMT} to the thickness of the polymer coating D_P ranges from $D_P/H_{\text{MMT}} = 1.5 – 1.9$. In case of total exfoliation, i.e. the presence of single MMT – layers with a height of $D = 0.66$ nm, this corresponds to a polymer occupancy of about 1.0 – 1.3 nm, equivalent to a monolayer of macromolecules.

On increasing the ratio $Q = \text{Na-MMT} : \text{Polymer}$ much above $Q = 4.0$ during the single-step syntheses, the amount of product – fractions that can be isolated by centrifugation with 28.000 m/s^2 strongly decreases, most probably, because particles with polymer – multilayers are formed.

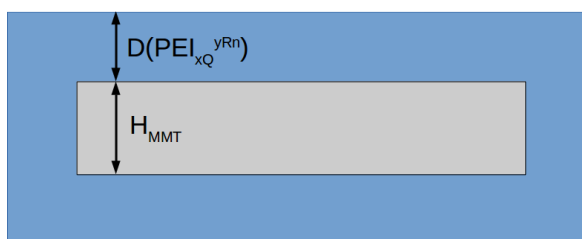


Fig. 2 Schematic depiction of a MMT – platelet with a coating consisting of alkyl-quat-primer polymer.

The single-step synthesis of [MMT/PEI_{xQ}^{yR}] adducts, described so far, was insufficient to produce larger quantities than one kilogram, because the space – time yield was too low: To make 1 kg adduct, about 23 liters of solvents, and washing fluids must be separated, and worked-up. To prepare the 23 kg of adduct, required to build a demonstrator, the educt concentration was enhanced considerably until a pasty substance was obtained that just so could be mixed with the present equipment (“High-C” - synthesis: $m_{\text{PEI10Q80R}} : m_{\text{Na-MMT}} : m_{\text{CTAB}} : m_{\text{solvens}} = 2 : 1 : 1.5 : 3$).

Table 2 „High-C“-Syntheses of [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] - adduct

	M_{Adduct} [kg]	yield [%d.Th]	X_{MMT} [wt%]	Remarks
C.1	2.78	81.1	32.48	(a) (b)
C2	3.20	93.2	32.43	(a) (c)
C3	2.85	83.1	31.56	(d)
C4	2.97	86.6	33.06	(d) (e)
C5	2.70	78.6	32.14	(d)
C6	5.08	74.1	n.d.	(d) (f) (g)
C7	4.14	83.8	n.d.	(d) (f)

- (a) Performed in a mastic asphalt mixer (48 rpm / 24 rpm main- and planet axis)
 (b) Dark colorization of the product due to bitumen-remainders from mixer
 (c) Mastic asphalt mixer defective at the end of the synthesis
 (d) Performed in 30L – preserve vat, stirred with two KPG-stirrers with steel-hooks. Addition of 4L water and 1L ethanol during synthesis.
 (e) KPG-stirrer defective during synthesis. Replacement by a weaker stirrer impeded stirring of highly viscous masses. The toluene / methynol wahsing step was repeated only twice
 (f) The reaction between PEI + 1,2-epoxydodecane + Glycidyltri-methylammoniumchloride was performed in the 30L vat.
 (g) Defective KPG-stirrer during synthesis caused red-brownish coloration of the product.

X_{MMT} = adducts solid content according to combustion analysis

The smaller reaction volume, and the more favorable mass ratio of solids to washing liquids (1 : 5) allowed for a more rapid work-up of the reaction products. The required 23 kg of [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] – adduct could be produced with seven batches (cf. Table 2).

Although the adduct from MMT and polymer Type III could not be obtained totally free of CTAB, the aims of the sub – project have been achieved. In particular it was possible to provide the project partners with the requested amounts of adducts from MMT and Type I, II, and III polymers. It should be noted that the preparation techniques of the adducts are prone of improvements. Since, however, a chemistry department equipped to perform syntheses in the 1 – 10 g scale was able to produce 3 – 5 kg batches, it seems to be possible to set up a pilot-plant, or even an industrial large-scale production.

5 Bitumen-Nanoparticle-Composites

5.1 Preparation of binders and scope of testing

The mixing of the adducts into the bitumen was done using two different procedures.

At the university Osnabrück the bitumen nanocomposites have been prepared by means of a single screw extruder, equipped with heatable supply – funnel and forced feeding. The screw contained four zones to transport, compress, mix, and remove the heated materials. Each zone can be heated individually, the default temperature was set to 70 °C at a screw rotation frequency of 50 rpm that had been found in preliminary experiments (OESER 2014).

Preliminary tests have also shown that the addition of non-comminuted adducts to the bitumen led to composites having adduct agglomerates with diameters of 50 µm. The reason for this is that the shear force is not sufficient to crush larger chunks during one extrusion pass. Therefore, the adducts were crushed to 1.0-3.0 cm in the first step and then mixed with the bitumen. The diameters of the adducts in the composites decreased markedly and only had diameters of 5-10 µm. It was also shown that the adducts had to be pre-mixed with the bitumen manually, since otherwise the adducts were distributed unequally in the bitumen. The best results were obtained when the adducts were crushed to 0.1-1.0 cm. This resulted in the majority of the particles having only diameters in the range of 1 µm.



Fig. 3 Brabender-single screw extruder with heatable supply

In addition to the extruder, a high shear mixer was used at the RWTH Aachen University, which has an infinitely variable electronic speed control and reaches a maximum of 6.000 rpm under full load. The mixing head used (multi-comminution stator) is suitable for the preparation of suspensions, solutions and slurries, but also for the comminution of solids.

The use of the shear mixer was for two reasons. On the one hand, it should be examined whether the incorporation of the adducts can be improved by this method with regard to the attainable quality (homogeneity) and efficiency. On the other hand, this method appeared to be more promising with respect to the later upscaling of the manufacturing process, since in the field of bitumen modification this is the typical industrial procedure.

The samples were prepared in two steps: First, a material sample of higher concentration was prepared, which was subsequently diluted to the desired mixing ratio. This procedure has proven to be advantageous for reasons of process safety, since a uniform masterbatch could thus be produced as the basis for all different modification variants.

Under variation of the bitumen type (30/45, 2 x 50/70, 2 x PmB 25/55-55 A) and a three-fold variation of the adducts with respect to type (Type I, II and III, see chapter 3) and amount added (zero, 5 wt% and 10 wt%) nanoparticle-bitumen composites (NBC) were produced and also subjected to a laboratory aging (short-term aging RTFOT and long-term aging PAV) to evaluate the aging resistance.

In order to obtain a comprehensive picture of the property profile of the novel binders, all material variants (at each aging stage) were assessed using the following conventional and rheological test methods:

- Needle penetration test
- Softening point ring and ball
- Elastic recovery
- Force ductility
- Dynamic shear rheometer
- Bending beam rheometer

Furthermore the storage stability was carried out using the so-called tube test.

Within the framework of the aging tests, considerable material loss occurred due to the unavoidable transfer processes, so that some tests on the aged material could not be carried out.

5.2 Testing of nanoparticle bitumen composites

Due to the nanomodification, there is only a slight increase in viscosity in the fresh state, evaluated by the needle penetration test. Even a modification of 10 wt% does not lead to excessive stiffening effects which could have been expected. Considering the effects of aging, it has been found that the aging effect decreases with increasing degree of modification. This finding supports the thesis of a slower gas diffusion and thus a reduced oxidative aging.

The increase in softening point is only insignificant (by up to 2 K) by the modification in the fresh state. As a result of aging, the expected increase in the softening point occurred in all variants, but this was significantly lower for the modified variants. In this context, however, it should be noted that the softening point has only a limited informative value, in particular for modified bitumen binders, since it does not react to an aging stress or, in other words, the hardening of the basic bitumen is compensated or even overcompensated by other effects which are caused by the incorporated modifier.

Looking at the characteristic of the elastic recovery for the PmB variants, it was found that the nanomodification leads to a decrease in recovery potential. The polymers are presumably hindered by the embedded nanoparticles in the unfolding of their restoring forces ("acting as a spring"). The values are, however, all above 60%, thus confirming sufficient resilience.

In addition to the first maximum force, the deformation work between 200 and 40 mm extraction path was analyzed as part of the force ductility tests. While the first characteristic value characterizes the basic bitumen, the effect of existing polymers becomes visible in the strain energy. If one evaluates the level of the first force maximum as a measure of the embrittlement or stiffening of the binder, the

nanomodification has an inhibiting effect on the embrittlement tendency and is thus positive.

In the shear rheometer analysis it was observed that the nominal differences between the degrees of aging decrease with increasing degree of modification. This is mainly due to the fact that the nanomodification results in a significantly lower shear modulus for the PAV-aged state. The aging generally causes a shift in the material behavior from the viscous to the elastic behaviour, which can be recognized by the different phase angle. For the nanomodified variants, however, this shift is much more moderate compared to the respective reference variants.

With the bending beam rheometer, the bending creep stiffness is determined at cold temperatures. During the experiment, a bitumen beam placed on two flexible bearings is centered with a static load of 0,980 N.

$$4 \quad S_m(t) = \frac{PL^3}{4bh^3\delta(t)}$$

with:	$S_m(t)$	Flexural creep stiffness	[MPa]
	P	Measured loading	[N]
	L	Distance between bearings	[mm]
	b	Width of specimen	[mm]
	h	Thickness of specimen	[mm]
	$\delta(t)$	Deflection of specimen at time t	[mm]

The resulting movement due to creep is detected continuously. From these measured variables as well as the specimen dimensions, the bending creep stiffness can be determined at the time t according to the formula 4. This is usually done after 8, 15, 30, 60, 120 and 240 seconds of loading time. In addition to the bending creep stiffness, the so-called m-value is calculated as a further characteristic. The m-value is defined as the slope of the logarithm of the bending creep stiffness against the logarithm of the time at the respective stress time.

Although there are no requirement values in the technical guidelines a bending creep stiffness of up to 300 MPa and slope of the bending creep stiffness function (m-value) of greater than 0.3 at -16 °C after 60 s load time can be evaluated positive with respect to low temperature resistance in accordance with AASHTO. As expected, the investigations show that the bending creep stiffness of short-term and long-term-aged material increases gradually, while the m-values, as a measure of the relaxability of the binding agents, decrease in return. In all cases - without exception - the bending creep stiffness for the PAV long-term-aged samples is

significantly higher than for the fresh and RTFOT-aged samples.

Comparing the unmodified with the nano-modified variants (in each case in the fresh state, i.e., unaged), a reduction of the bending creep stiffness (and thus a potentially favorable low-temperature behavior) is predominantly observed. In the case of the two PmBs, a stronger decrease in the bending creep stiffness can be observed with respect to the two 50/70 variants.

Within the scope of the tests on storage stability, a significant reduction in viscosity was observed for some nanomodified bitumen. It was found in subsequent GPC analyzes that the lack of storage stability is due to a decomposition of the adducts due to the prolonged heat stress. The speed of this decomposition process is, however, relatively slow, so that the comparatively short asphalt production process should not cause any impairment.

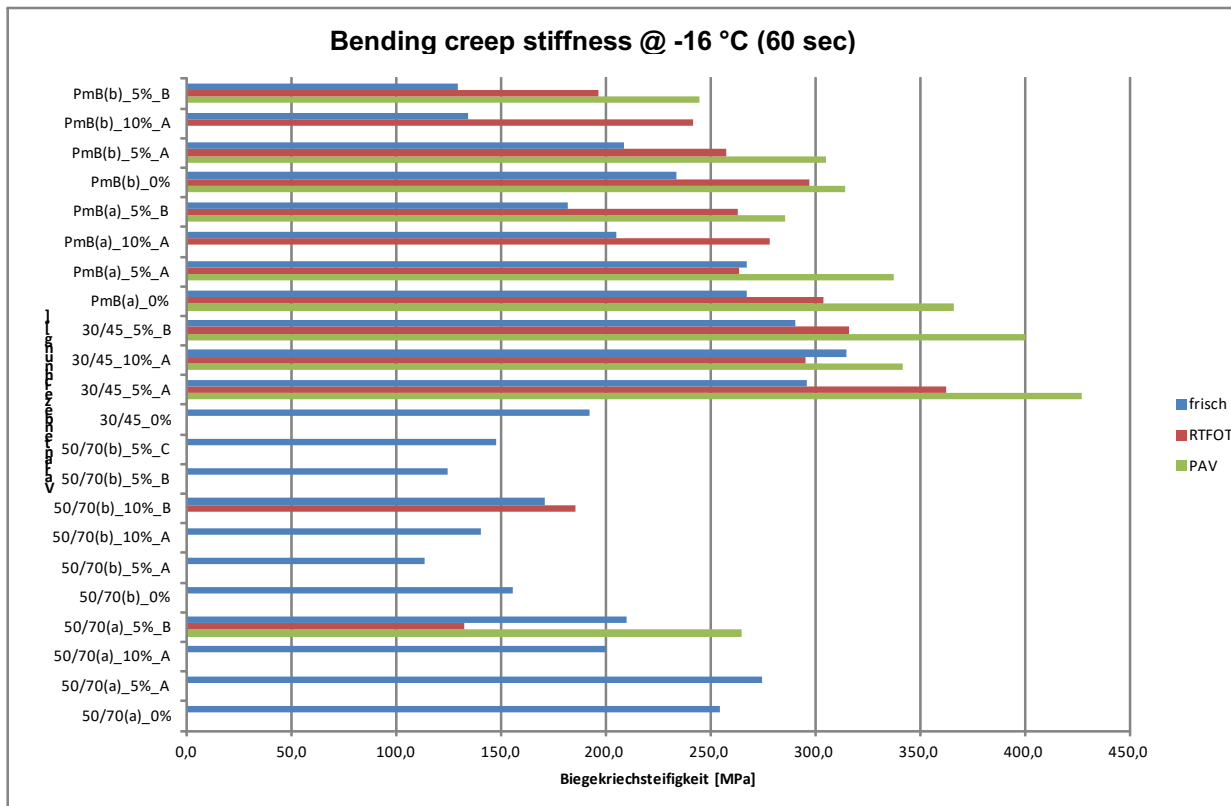


Fig. 4 Results from bending beam rheometer tests – Bending creep stiffness $S_m(t)$ [MPa]

6 Evaluation of asphalt mixtures

Within the scope of the project the influence of the material characteristics of asphalt mixtures was examined by modifying bitumenous binders with nanoparticles. The dimensioning-relevant material characteristic values were determined by means of the indirect tensile test and the plastic deformation behavior by means of the triaxial test.

Furthermore, it should be determined whether the addition of NPBK leads to a reduction of aging effects on asphalt mixture level. Therefore, an active aging by means of the Warmbold aging table was carried out for all asphalt variants produced in the laboratory. After reaching the desired aging time, the stiffness and fatigue behavior was determined, which were subsequently compared with material parameters in the non-actively aged state.

The material parameters derived from the indirect tensile tests as well as the triaxial tests form the input parameters for the computational prediction of the durability according to the RDO Asphalt (RDO Asphalt 09) as well as the rut depth according to (Dragon, 2015).

The low temperature behavior was also investigated by means of combined tensile and cooling tests, as well as adhesion behavior.

After completion of the laboratory tests, a test section was paved (demonstrator) under practical conditions, which was subsequently sampled and the results were compared with the laboratory results.

6.1 Aging

The long-term behavior of the asphalt is assessed by an active aging of the asphalt test specimens using the Warmbold (WA) method. The aim is to speed up the temporal change in the material parameters by natural environmental influences by means of artificial sources. This enables a uniform assessment of the long-term changes in the material characteristics.

The prepared asphalt samples are stored on the aging table for a defined period of time. During the aging process, each individual sample is influenced in a targeted manner by UV light and a temperature-controlled air volume flow (see Fig. 5). All samples tested were aged under identical conditions and homogeneous exposure of all samples can be assumed.

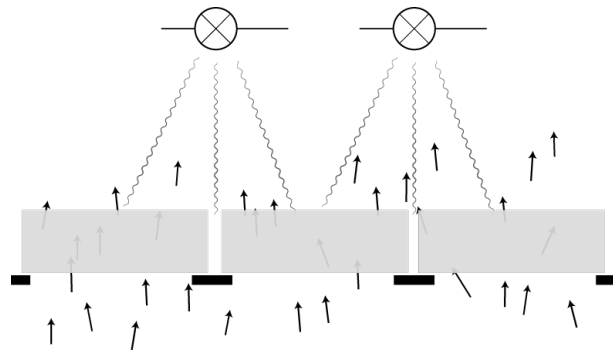


Fig. 5 Principle sketch of the aging process according to Warmbold

Exemplarily, the master functions of one material are shown in Fig. 6 and 7. The actively aged reference variant (SMA_Ref (WA)) shows a clear increase in the maximum stiffness modulus compared to the non-actively aged variant (SMA_Ref (ORI)). While the increase in the maximum stiffness modulus for the asphalt variants with nanocomposites is less pronounced or slightly declining.

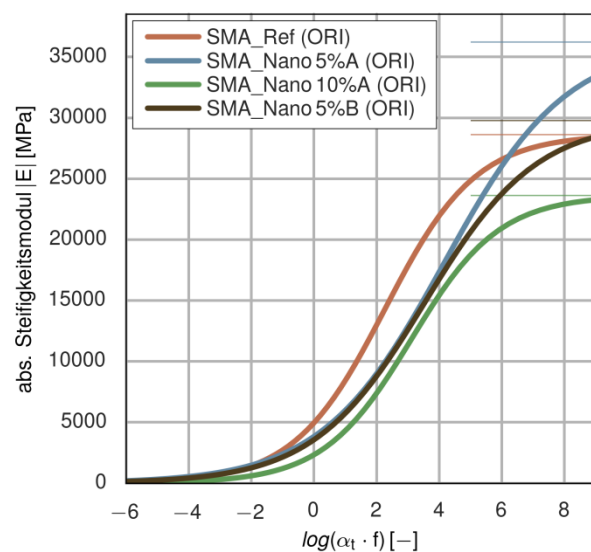


Fig. 6 Master curves for the unaged variants, SMA 11 S

This material behavior indicates a lesser stiffening of the binder within the aging cycle. This could have a positive effect on the expected useful lives of nanomodified asphalts.

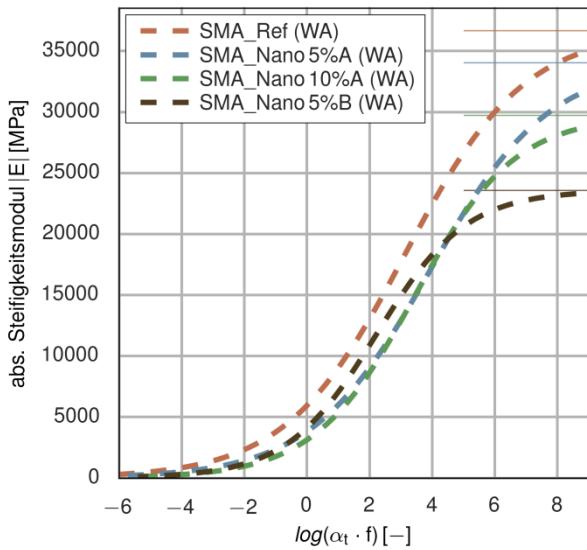


Fig. 7 Master curves for the aged variants, SMA 11 S

6.2 Structural design calculations

The assessment of the quality of the NPBK asphalt is based on extensive dimensioning calculations using the RDO Asphalt 09 method. As a possible application scenario, high-load road construction was identified and thus the focus of the dimensioning calculations was laid on a road construction according to the variant asphalt layer on frost blanket of the load class BK 100. The comparison value for the evaluation of the utility of the tested variants

corresponds to the criterion of fatigue, meaning a crack formation at the bottom of the asphalt base layer. The progress of damage as a function of the load and temperature is described by means of the MINER sum (Eq. 4)

$$4 \quad \sum_{i=0}^n \frac{N_{vorh,i}}{N_{zul,i}} \leq 1$$

- with: $N_{vorh,i}$ The number of load changes to be expected in the load state i as a result of axle transitions in the intended period of use [-]
- $N_{zul,i}$ The maximum number of load changes by load condition i [-]
- n Total number of stress states to be considered [-]

Figure 8 shows the results of the calculated usable lifetimes. As is to be expected, the quality of the materials of the asphalt base layer has the greatest influence on the results of the dimensioning calculations. Furthermore, it can be seen that the dimensioning results for the type A nanocomposite all led to poor results. On the other hand, it could be demonstrated that the variant with the polymer of the type B can have a more favorable effect on the long-term performance. The prognosticated periods of use could be increased by adding the NPBK of the type B of the asphalt variant AC 16 T S as compared to the reference variant.

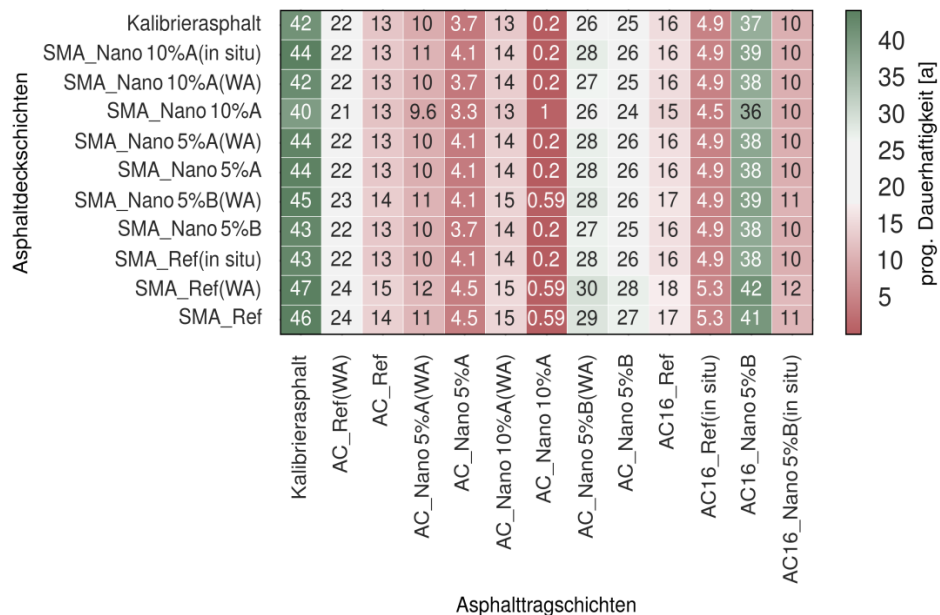


Fig. 8 Results from dimensioning calculations for loading class BK 100

6.3 Rutting resistance

The resistance to permanent deformation (rutting resistance) of asphalt can be characterized by triaxial tests. Within the scope of the project two materials were selected, in which cyclic long-term tests were carried out to address the permanent deformation behavior. On the basis of the test results, the material-specific impulse creep curves for the reference material as well as for the NPBK variant of the polymer type A could be determined.

The specimens are loaded in a dynamic triaxial cell with a defined number of cycles of sinusoidal axial and, at the same time, a radial load with 30,000 cycles at a frequency of 10 Hz. For each material under investigation, both pressure tests ($\sigma_{dev} > 0$ MPa) and tensile tests ($\sigma_{dev} < 0$ MPa) have been carried out. For the determination of the permanent deformation behavior, different deviatoric stress states have to be tested and the deformation of the specimen must be recorded within each cycle. The cumulative plastic strains can be calculated by means of the deformations caused in the specimen (Fig. 9).

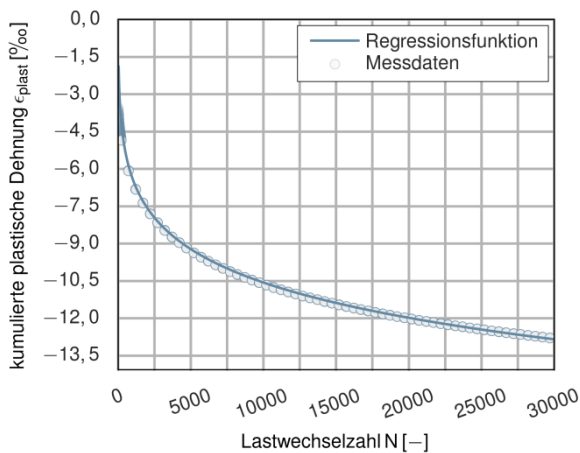


Fig. 9 Measurement results of a triaxial experiment with representation of the determined regression function

The numerically determined regression parameters of the impulse creep curves form the basis for the method for the computational determination of rut depth development. The predicted permanent deformations and the overall size of rut depth are the result of the accumulation of the resulting deformations (Dragon, 2015) of all observed states according to RDO Asphalt 09.

The direct comparison of the rut depth development of the two investigated material variants reveals that the NPBK variant shows a stronger development of the rut depth within a 30-year usable lifetime (Fig.

10). Thus it can be stated that the modification of the asphalt with the investigated NPBK leads to an increased risk of rutting.

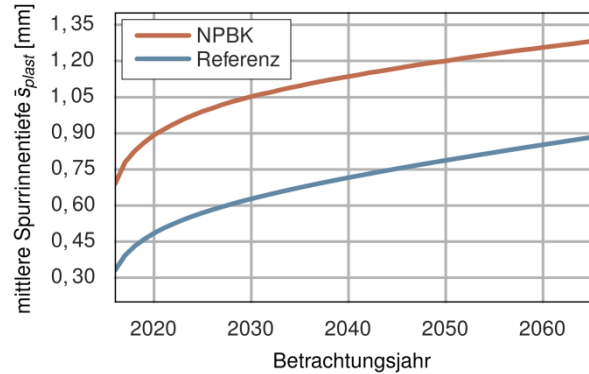


Fig. 10 Development of the rut depth of the tested variants

6.4 Low temperature resistance

The low-temperature behavior was investigated for all mastic asphalt surface layer variants with the test types "cooling test" and "uniaxial tensile test" for all mastic asphalt mating topcoat variants. In agreement with the findings from the investigations with the bending radius rheometer, the nanoscale variants have a more favorable low temperature behavior than the unmodified reference variants. The fracture temperature is 3 to 4 K lower than in the reference variant. The difference between the different NPBK composites ("A" and "B") is considered to be low and is within the precision of the test procedure.

The nanomodified variants investigated within the scope of the test section (see chapter 6.6) likewise show a positive low-temperature behavior and are approximately at the level of the abovementioned variants. In particular, the comparison to the variant SMA_PmB (b) _5% A_ORI, which contains the same NPBK ("A") shows a difference of max. 1 K. Independent of the origin (sample taken from drill cores or laboratory-produced samples) it was possible to establish a lower breaking temperature in comparison with the reference asphalt in the nanomodified variants. The differences to the reference variant SMA_PmB (b) _0% _Demo_MG, which was produced from asphalt mix in the laboratory, are considerably bigger.

The lower the temperature-induced (cryogenic) stresses are, the better the low-temperature behavior of the corresponding asphalt. Mostly the failure stresses determined here correspond to the previously treated fracture temperatures, that is, that the nanomodification results in tendentially lower failure stresses. However, the reference variants of the

demonstrator show only small failure stresses without nanomodification.

For an extensive assessment of the low-temperature behavior, a combined consideration of the aforementioned cryogenic stresses (determined from the cooling test) and the mechanical tensile strengths of the asphalt mixture at the respective temperature is required. For this purpose, single-axial tensile tests are carried out at four different temperatures. The difference between the maximum bearable mechanical tensile strength $\beta_t(T)$ and the associated cryogenic "basic stress" represents the so-called tensile strength reserve $\Delta\beta_t(T)$ (see Fig. 11). This indicates which stresses from additional load (for example, traffic loads) can be absorbed by the asphalt before a crack occurs.

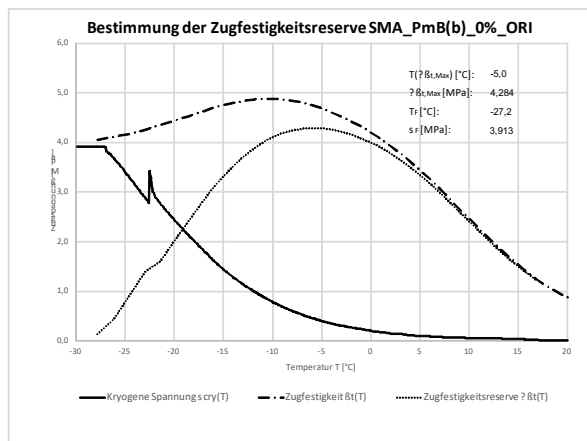


Fig. 11: Determination of tensile strength reserve for variant SMA_PmB (b) _0% _ORI

Therefore, even in the case of the variant SMA_PmB (b) _5% B, it may be that, in spite of an absolutely lower tensile strength reserve, a higher tensile strength reserve is maintained in certain temperature ranges by a lower temperature of the maximum tensile strength reserve in the relevant temperature range than the reference variante. For example, if SMA_PmB (b) _5% B would still have a tensile strength reserve of approx. 2.6 MPa for the bearing of traffic loads, while variant SMA_PmB (b) would be available for the covering layer asphalts, for example temperatures of -20 ° C, _0% _ORI could absorb only 2.0 MPa at this temperature before a break occurs. The above example shows that only the comparison of the maximum tensile strength reserve alone is not suitable for identifying a positive material behavior.

A comparison of the variants of the demonstrator shows that the variant SMA_PmB (b) _5% A_Demo_MG has the best material behavior in the low temperature range due to a very high tensile

strength reserve of approximately 5.3 MPa at a temperature of -7.8 ° C. The reference variants of the demonstrator of the laboratory variant SMA_PmB (b) _0% _ORI show a somewhat less favorable behavior.

6.5 Adhesion behavior for compacted asphalt mixture (MPK)

The adhesion behavior between aggregates and bitumen is assessed on compacted asphalt mixture (MPK). For this purpose, a tried-and-tested test method, the method after Nöslér (Nöslér 2000), is applied. The method is similar to the "method A" described in DIN EN 12697-12, which subjects the sample to a water storage at elevated temperature (group 1) and the indirect tensile strength of the water stored samples is compared to that of samples without water storage (Group 2). The percent changes in the stiffness moduli of the water stored MPK (in the case of a decrease in the modulus of elasticity) is a measure for the assessment of the adhesion behavior. A decrease of the stiffness module of approx. 30% is considered as a benchmark for the presence of a critical combination of aggregation and bitumen in terms of adhesion.

After the experiment, the stiffness of the reference asphalt base layer ACT_50 / 70 (b) _0% was 19.1% lower compared to the stiffness value before the water storage (= 100%). For the variant of polymer type "A" ACT_50 / 70 (b) _5% A, which was modified with 5 wt%, a lower decrease of 13.0% (87.0% remaining stiffness) was observed and the variant modified with 10 wt% (ACT_50 / 70 (b) _10% A) a decrease of 15.4% (84.6% remaining stiffness) was found. Although none of these variants reaches or exceeds the benchmark of 30% for an adhesion-critical aggregate-bitumen combination, it is to be noted that in particular the variant nanomodified with 5 wt% exhibits a significantly more favorable adhesion behavior. A likewise favorable adhesion behavior, although to a somewhat lesser extent, has the variant modified with 10 wt% of nanoparticles. An increase in the nanoparticle concentration from 5 to 10% by mass does not seem to favor the adhesion behavior so that an optimum with the 5 wt% nanovariante was achieved within these variants. The asphalt variant with the polymer type "B" lies between the values of the two variants of the polymer type "A" with a remaining stiffness of 86.0%. Overall the modification with approximately 5 to 7% in comparison with the reference variant has a more favorable effect on the adhesion behavior between aggregation and bitumen.

The remaining stiffness for the reference variant SMA_PmB (b) _0% _ORI, which consists of a

greywacke aggregate and a polymer-modified binder, is on a higher level (86.7%) than the previously treated asphalt base layer. This should be borne by the other mixed material composition (larger binder content as well as polymer modification of the binder). In the case of the mastic asphalt variants, the NPBK modification has a less favorable effect than in the case of the asphalt bearing layer mixture. While the variant SMA_PmB (b)_5% A_ORI even shows a slightly lower residual stiffness than the reference, the variant PmB (b)_5% B_ORI is only 0.5% above the reference. A clear influence of the nanomodification is therefore not to be determined in the case of the SMA-mixture.

The test specimens from the demonstrator were prepared, as before, in all other variants of asphalt mix with a target void content of 7.0 vol%. The trend of a higher remaining stiffness for the nanomodified variant is also shown here - especially in the case of the base layer. This effect is significantly more pronounced with 11.5% point difference than in the previous investigations. In the case of the cover layer, however, only a slight difference between the nano- and the unmodified variant can be seen. This is confirmed by the observations which have already been observed in the laboratory-produced asphalt mixtures. Here too, the influence of the nano-modification with respect to the adhesion behavior of the mixed material SMA 11 S could not be observed, or only to a very small degree.

6.6 Paving of test section

In order to provide proof of the large-scale production, a demonstrator was built on the site of a project partner. In total four asphalt variants were realized:

- AC 16 T S with bitumen 50/70 (each as reference- and nano-modified variant)
- SMA 11 S with bitumen PmB 25/55-55 A (each as reference- and nano-modified variant)

Within the production process of the two nanomodified asphalt mixtures, the bitumen was added as "plates" manually by means of an existing shutter in the mixer. This procedure was necessary since the nanomodified bitumen was only produced in a small amount that could not be stored in a tank.

Several mixing blends were transported to the installation site using a thermo isolated container and installed with a paver and a subsequent roller compaction.

At the end of the installation, a test area of reference and nano asphalt (length x width = 8 m x 3 m) was available for sampling (see figure 12).

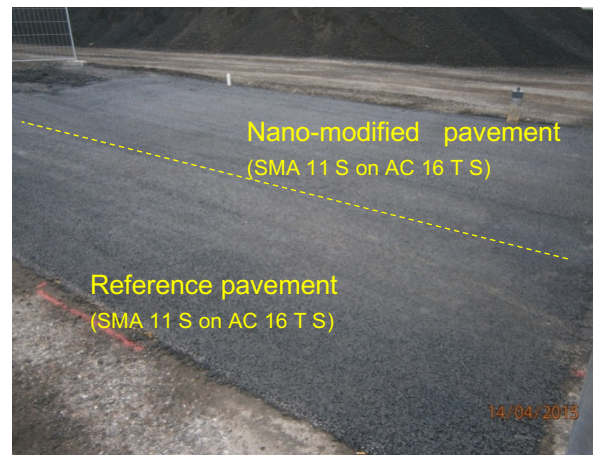


Fig. 12 Realized test section

Cores with different diameters (100 mm, 150 mm, 225 mm) were drawn from the area for the various tests. The results of these experiments have already been discussed in the previous sections.

7 Summary

The aim of the research project was to produce "NanoAsphalt" from bitumen binders coated with polymer-coated, platelet-shaped nanoparticles and to investigate the properties, in particular the aging behavior, of the new material class.

Theoretical preliminary investigations have shown that particles with particle size, distributed in volume, with aspect ratios $D / H > 100$ act as effective diffusion barriers and can slow down the oxidative aging as well as the loss of softening constituents from binders by a factor of 2-3.

A solvent-free synthesis for alkyl quat primer polymers was developed and a method was developed to exfoliate sodium montmorillonite in a one-step process and to coat the resulting silicate flake with the polymers. Highly branched polyimides based on polyethyleneimine were irreversibly adsorbed onto montmorillonite with a quaternization degree of about 5 mol% and an alkylation degree of 80 mol% using C_{12} substituents and simultaneously act as a dispersant. NanoBitumen binders containing up to 10 wt% nanoparticles with thicknesses of 10 - 50 nm and diameters of 1 - 10 μm could be produced. For the production of a demonstrator, the syntheses were scaled up into the half-engineering scale (11 kg of polymer \rightarrow 22 kg of modified nanoparticles \rightarrow 440 kg of nano-bitumen \rightarrow 6200 kg of nanoAsphalt).

In the context of the road-building binder tests it was found that the nanomodification significantly

reduces the aging sensitivity of the binder. The rheological properties of fresh bitumen are hardly affected. This could be demonstrated in particular with the test methods needle penetration, softening point, ductility and bending beam rheometer. However, it was noted that some indifferent material behavior could be observed, which made the naming of clear correlations in favor of certain NPBK bitumen combinations much more difficult. A consistently favored material behavior of individual nanomodified variants across all test procedures could thus not be determined.

Based on this, it was investigated whether the tendential favorable material behavior of nanomodified binders can also be found on the level of compacted asphalt. Numerous material investigations were carried out. The results of the investigations did not show a consistently uniform picture here, although individual nanomodified variants showed a better material behavior compared to the unmodified reference variant. For example, in the stiffness tests, a decrease in the stiffness could be observed, especially for the variants of the NPBK type "A". This decrease in stiffness can, in principle, lead to higher strains in the asphalt resulting in a faster fatigue of the material. With the exception of the asphalt with NPBK type "B", all variants showed lower load cycles than the reference variant for low strains. The asphalt with NPBK type "B", on the other hand, had a much more favorable fatigue function. This resulted in a longer useable lifetime compared to the reference variant.

When considering the low temperature resistance of asphalt, the nanomodified variants showed a more favorable low temperature behavior than the unmodified reference variant in accordance with the findings from the investigations with the bending beam rheometer. However, the variant with the NPBK type "A" was particularly favorable in this case.

In the studies on the durability of the asphalts with respect to their adhesion behavior between aggregate and bitumen, no clear influence of the nanomodification in the outer layer mixtures could be determined. For the asphalt base layer of the demonstrator, however, a clear positive effect was observed compared to the reference variant.

The results of the dimensioning calculations show that the nanocomposites of the first variant have a consistently unfavorable influence on the material properties and thus on the durability. Due to a significant improvement in the fatigue behavior and a stiffness of the asphalts over the entire temperature range on the basis of the second variant of the nanocomposites, the prognosticated durability is

better in a comparison with the conventional asphalt.

The aging of the asphalts causes a considerable difference between the master functions of the reference variant and the modified nanovariante. On the basis of the results of the stiffness tests of the actively aged materials alone, however, no clear positive or negative effect of nanomodification is attributable to the durability of asphalt mixture materials.

Compared to the pilot study "NanoBitumen", where the nanomodified asphalt was produced in the lab laboratory and the subsequent installation had to be done out by hand, within this project a demonstrator made of nano-asphalt could be applied and sampled under practical conditions.

The developments within the project have led gradually to an improvement in the mechanical properties of the nanomodified variants. It is therefore possible that further research and thus optimization of the material could lead to more favorable mechanical properties of the nanomodified asphalts.

Inhalt

Kurzfassung – Abstract	3	3.3.2 Zusammenfassung der einstufigen Verdrängungssynthese	56
Abkürzungen	21	3.4 „High-C“ - Verdrängungssynthese	56
1 Vorüberlegungen	23	4 Bitumen - Nanokomposite	59
1.1 Einleitung.....	23	4.1 Ausgangsmaterialien.....	59
1.2 Ziel und Vorgehensweise	23	4.2 Herstellung der Nanokomposite.....	60
1.3 Theoretische Vorbetrachtungen	25	4.3 Straßenbauliche Prüfungen der Nano-Bitumen-Komposite.....	64
1.3.1 Diffusions - Simulationen	25	4.3.1 Nadelpenetration.....	64
1.3.2 Viskosität von Scheiben-Dispersionen.....	28	4.3.2 Erweichungspunkt Ring und Kugel	64
2 Synthese von Quat-Primer Polymeren..	30	4.3.3 Elastische Rückstellung.....	65
2.1 Synthetisierte Polymertypen.....	30	4.3.4 Kraftduktilität	65
2.2 Alkyl-Quat-Primer Polymer.....	30	4.3.5 Biegebalkenrheometer (BBR).....	65
2.2.1 Typ-I (PEI _x Q _y R ₁₀) – Polymere	31	4.3.6 Dynamisches Scherrheometer (DSR).....	69
2.2.2 Typ-II (PEI _x Q _y R ₁₄) – Polymere	32	4.3.7 Lagerungsbeständigkeit (Tubentest).....	70
2.2.3 Polymercharakterisierung.....	32	5 Einfluss der Nanomodifizierung auf die dimensionierungsrelevanten Materialeigenschaften von Asphaltgemischen	72
2.2.4 Versuche zur Synthese nicht-epoxidischer Primer - Polymere.....	36	5.1 Vorgehen	72
2.3 Polystyrol-Quat-Primer Polymere	36	5.2 Alterung	72
2.3.1 Grafting-From Synthesen.....	36	5.3 Untersuchung des Steifigkeits- und Ermüdungsverhaltens	73
2.3.2 Grafting-To Synthesen.....	36	5.3.1 Grundlagen	74
2.4 Zusammenfassung	40	5.3.2 Asphalttragschichtmaterialien.....	75
3 [MMT/PEI_xQ^R] - Addukte	41	5.3.3 Asphaltdeckschichtmaterial	78
3.1 Charakterisierung von Na-MMT	42	5.4 Tieftemperaturverhalten	80
3.2 Zwei-Stufen Verdrängungssynthese	44	5.5 Plastisches Verformungsverhalten.....	84
3.2.1 Synthese von [MMT/CTAB].....	44	5.6 Haftverhalten am verdichteten Mischgut... ..	87
3.2.2 Synthese von [MMT/PEI _x Q ^{yR_n}].....	46	6 Dimensionierungsberechnungen	92
3.2.3 Zusammenfassung der zweistufigen Verdrängungssynthese	49	6.1 Grundlagen	92
3.3 Einstufen - Verdrängungssynthese	50	6.1.1 Berechnung der Dauerhaftigkeit	92
3.3.1 Einstufen - Addukte.....	50		

6.2	Spurrinnenprognose	96
6.3	Zusammenfassung	99
7	Upscaling der Asphaltuntersuchungen (Demonstrator).....	100
7.1	Vorbemerkungen	100
7.2	Herstellung der Demonstratorfläche	100
7.3	Beprobung des Demonstrators.....	101
7.3.1	Verformungsverhalten.....	102
8	Arbeits- und Produktsicherheit.....	105
8.1	Tribologische Untersuchungen	105
8.1.1	Untersuchungen an Proben mit 5% Nanopartikeln	105
8.1.2	Untersuchungen an Asphaltproben mit den Polymertypen A und B	106
8.2	Charakterisierung des Staubungsverhaltens	108
9	Zusammenfassung und Fazit.....	109
9.1	Zusammenfassung	109
9.2	Fazit und Ausblick.....	111
	Bilder.	114
	Tabellen.....	118
	Anhang.....	120

Abkürzungen

AASHTO

American Association of State Highway and Transportation Officials

Addukt

(= **NBC**) Montmorillonit-Nanopartikel, beschichtet mit Alkyl-Quat-Primer Polymeren (**PEI_{xQ}^{YR}**).

AE

Aminoethanol, H₂N-CH₂CH₂-OH.

A_r, Aspektverhältnis

Verhältnis von Dicke zu Durchmesser eines Plättchens (A_r := H/D).

ATR-IR

Attenuated Total Reflection Infrarotspektroskopie, Verfahren zur Messung von **FTIR**-Spektren durch Reflexion der IR-Strahlung an einer Probe.

ATRP

Atom Transfer Radical Polymerization, ein Verfahren zur kontrollierten radikalischen Polymerisation unter Verwendung von Metallkomplexen als Initiatorsystem.

BAB

Bundesautobahn

BBR

Biegebalkenrheometer, Verfahren zur Bestimmung der Biegekriechstifigkeit von Bitumen.

CTAB

Cetyltrimethylammoniumchlorid, 1-(N,N,N-Trimethylammonium)hexadecan, ein kationisches Tensid

D, -logD

Diffusionskoeffizient und negativer dekadischer Logarithmus des Diffusionskoeffizienten, Messergebnis von **DOSY** Messungen.

DMF

N,N-Dimethylformamid, ein polar-aprotisches Lösungsmittel.

DOSY

Diffusionsgeordnete Kernresonanzspektroskopie, Verfahren zur Messung der **NMR**-Spektren von Mischungen, bei der Komponenten anhand ihres Diffusionskoeffizienten **D** spektroskopisch getrennt werden.

DSC

Differential Scanning Calorimetrie, Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen und Enthalpien thermischer (Phasen)übergänge.

DSR

Dynamische Scherrheologie, Verfahren zur Messung frequenz- und scherspannungsabhängiger

mechanischer Kenngrößen wie Schermodul, Speichermodul und dynamischer Viskosität.

FTIR

Fourier-Transform Infrarotspektroskopie (Schwingungsspektroskopie).

GC-MS

Gaschromatographie mit Massenspektroskopie – Detektion, empfindliches Verfahren zum Nachweis und Identifizierung von Mischungsbestandteilen.

MALLS

Multi Angle Laser Light Scattering, Detektionsverfahren zum Nachweis und Molmassenbestimmung von Makromolekülen in **SEC**-Messungen.

MAS-NMR

Magic-Angle-Spinning Kernresonanzspektroskopie (= Festkörper – Kernresonanzspektroskopie).

MMT

Montmorillonit, ein Schichtsilikat.

Na-MMT

Natrium-Montmorillonit, **MMT**-Schichtsilikat mit interkalierten Natrium-Kationen.

NPBK

Nanopartikel-Bitumen-Komposite, (auch „Addukte“), mit **PEI_{xQ}^{YR}** beschichtete Nanopartikel aus **MMT**. Abkürzung im Text als [MMT/<Beschichtungsmolekül<].

NHS

N-Hydroxysuccinimid

NHS-Telechel

Kurze Polymerkette (hier: **PS**) mit **NHS**-Ester Endgruppe.

¹H-NMR

Protonen-Kernresonanzspektroskopie

¹³C-NMR

Kohlenstoff-Kernresonanzspektroskopie

NPBK

Nanopartikel – Bitumenkomposite, Dispersionen von **Addukten** (=NBC) in Bitumen. Abkürzung im Text als {<Bitumen>/[MMT/<Beschichtungsmolekül>}.

PAV

Pressure Aging Vessel, Druckalterungstest, Verfahren zur Untersuchung des Langzeitalterungsverfahrens von Bitumen.

PCS

Photonenkorrelationsspektroskopie (= Dynamische Lichtstreuung), Verfahren zur Bestimmung der Teilchengröße dispergierter Partikel.

PEI

Poly(ethylenimin), $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$

PEI_{xQ}

Mit **QUAB-151** partiell quarternisiertes **PEI** mit einem Quarternierungsgrad von x mol%.

PEI^{yR}

Mit einem 1,2-Epoxyalkan R partiell alkyliertes **PEI**, der Alkylierungsgrad beträgt y mol%.

PEI_{xQ}^{yR}

Alkyl-Quat-Primer Polymer auf PEI-Basis, zu x mol% mit **QUAB-151** quarternisiert und zu y mol% mit einem 1,2-Epoxyalkan R partiell alkyliertes **PEI**.

PEI_{xQ}^{yPS}

Polystyrol-Quat-Primer Polymer auf PEI-Basis, zu x mol% mit **QUAB-151** quarternisiert und zu y mol% mit Polystyrolketten partiell substituiertes **PEI**.

PEN

(Nadel)Penetrations, normiertes Verfahren zur Bestimmung der Härte von Bitumen.

PS

Polystyrol, $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$

PLADIFSIM

Program zur stochastischen Simulation der Diffusionsbewegung von Molekülen in Dispersionen von impermeablen Kreisscheiben.

PmB

Polymer modified Bitumen

PMDETA

Pentamethyldiethylentriamin, $(CH_3)_2N-CH_2CH_2-N(CH_3)-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$ ein Ligand in **ATRP** Kupferkomplex – Initiatoren.

QUAB-151

2,3-Epoxypropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid, ein Reagenz zur Einführung kationischer Gruppen an **PEI**.

RDO

Rechnerische Dimensionierung von Asphaltbefestigungen, in der BRD vorgeschriebenes Rechenverfahren zur Auslegung von Asphaltbauweisen.

RTFOT

Rolling Thin Film Ofen Test, Verfahren zur Untersuchung des Kurzzeitalterungsverhaltens von Bitumen.

RAFT

Reversible Addition Fragmentation and Transfer, ein Verfahren zu kontrollierten radikalischen Polymerisation.

EP RuK

Erweichungspunkt Ring und Kugel, Normiertes Verfahren zur Bestimmung der Erweichungstemperatur von Bitumen.

SEC

Size Exclusion Chromatography, Verfahren zur Bestimmung der Molemassenverteilung von Makromolekülen.

TGA

Thermogravimetrie, Verfahren zur Ermittlung des Massenverlusts bei Erhitzen einer Probe.

1 Vorüberlegungen

1.1 Einleitung

Die zur Zeit in Deutschland verwendeten Straßendecken auf Autobahnen und anderen Straßen weisen eine Lebensdauer von ca. 10 – 15 Jahren auf, die sich aber aufgrund des für die nächsten Jahre prognostizierten starken Anstiegs des Straßenverkehrs (BMVBS, 2007), der damit verbundenen Steigerung der Belastung, sowie einer veränderten chemischen Zusammensetzung des im Asphalt verwendeten Bitumenbindemittel Bitumen, verkürzen wird. Dem gegenüber steht eine Haushaltssituation der öffentlichen Hand, die für Erhalt und Sanierung der Verkehrsinfrastruktur kaum noch Spielraum besitzt. Strategien zur Vergrößerung der Lebensdauer und Verringerung der Schadenshäufigkeiten an Straßenoberflächen werden sowohl daher, aber auch aus Gründen des Umweltschutzes und effektiver, nachhaltiger Ressourcennutzung, als wichtige Schlüsseltechnologien im Straßenbau der kommenden Jahrzehnte zu gelten haben.

Eine der Ursachen für das Versagen der Fahrbahndecke ist die Versprödung des bituminösen Bindemittels, welches den Gesteinsanteil der Asphaltdecke zusammenhält und dank seiner Fließfähigkeit sogar Mikrorisse reparieren kann. Die Versprödung wird u.a. durch die Effusion weichmachender Bestandteile und die Eindiffusion von Sauerstoff hervorgerufen, der Oxidationsvorgänge unter Ausbildung spröder Harzfragmente verursacht (CE-TINKAYA, 2011). Eine mögliche Gegenstrategie besteht im Dotieren des Bitumens mit plättchenförmigen Nanopartikeln mit kleinem Aspektverhältnis $A_f = H/R$, deren Radius R im Mikrometerbereich ($R = 1\text{--}100\text{ nm}$), deren Höhe H hingegen im Nanometerbereich ($1\text{--}100\text{ nm}$) liegt. Seit den 1990er Jahren ist aus der Makromolekularen Chemie bekannt, daß die Einarbeitung von ca. 3 – 6 wt% plättchenförmiger Nanopartikel die mechanischen Eigenschaften von Polymeren verbessern kann (BALACS, 2006). „Nanokomposite“ sind steifer, fester, aber auch brüchiger als die reinen Polymere. Gegenüber diesen Polymeren weisen sie jedoch auch bessere Barriereeigenschaften auf und sind weniger leicht entzündlich (ARTZI, 2005; BALACS, 2006; CHEN, 2004; SCHMIDT, 2002; USUKI, 2005). Die Wirkung der „Nanoplättchen“ beruht wesentlich auf ihrer großen spezifischen Oberfläche von bis zu $700\text{ m}^2/\text{g}$. Falls das die Plättchen umgebende Material (= „Matrix“) stark an die Plättchenoberfläche adsorbiert, bildet sich eine ca. 1 nm dicke Grenzschichtphase zwischen der harten Plättchenoberfläche und der weicheren Matrix aus, in der die adhärierenden Matrixmoleküle eine geringere Bewegungsfreiheit

aufweisen als in der umgebenden Matrix. Mit Hilfe von Gleichung 1 kann man abschätzen, dass sich aufgrund der großen Plättchenoberfläche bis zu 50% des Matrixmaterials in der Grenzschichtphase befinden können, was die mechanischen Eigenschaften des Komposits massiv beeinflusst.

$$\Phi_{GSP} = 2 \cdot \frac{\delta}{D} \cdot \Phi_P \quad \dots \text{Gl. 1)}$$

mit:	Φ_{GSP}	Volumenbruch der Grenzschichtphase	[---]
	δ	Dicke der Grenzschichtphase ($\sim 1\text{ nm}$)	[nm]
	D	Dicke des Plättchens	[nm]
	Φ_P	Volumenbruch der dispergierten Plättchen	[---]

Bitumen / Nanoplättchen-Komposite (= „NBK“) sollten daher fester, steifer und viskoser als undotierte Bitumina sein. Desweiteren sind anorganische Plättchen für diffundierende Gase undurchdringlich, ihre bloße Anwesenheit müsste deren Diffusionswege verlängern (vide infra). Die Einarbeitbarkeit bzw. die homogene Verteilbarkeit von Nanopartikeln in Bitumen, sowie die Wechselwirkung zwischen Bitumenmatrix und Partikeloberfläche hängt entscheidend von der Oberflächenstruktur- und Polarität der Partikel ab. Typische Plättchenpartikel werden von Schichtsilikaten gebildet, deren Kristallverbände zuerst aufgelöst - „exfoliiert“ - werden müssen, was in unpolaren Medien wie Bitumen nicht spontan geschieht (GIANNELIS, 1999). Zudem ist die Partikeloberfläche zu polar, um in einfacher Weise in Bitumen dispergierbar zu sein (MÜLLER, 2006; JAHROMI, 2012). Im vorliegenden Projekt wurden „Alkyl-Quat-Primer“ - Polymere auf Basis hochverzweigter, polyfunktionaler Polyethylenimine synthetisiert, die als Oberflächenmodifikatoren für Montmorillonit (MMT) – Nanopartikel dienen. Die Makromoleküle besitzen kovalent fixierte Kationen, mit deren Hilfe sie fest an MMT anbinden können, sowie entweder lange Alkyl- oder aber Polystyrolseitenketten, welche eine Löslichkeit in der Bitumenmatrix bewirken sollen.

1.2 Ziel und Vorgehensweise

Das Ziel der Arbeiten des Projektpartners Universität Osnabrück war die Entwicklung effizienter und skalierbarer, d.h. letztlich für die technische Großherstellung geeigneter Syntheseverfahren zur Herstellung von Nanopartikel – dotiertem Bitumen.

Die Aufgabe der Partikel ist es dabei, die Eindiffusion von Sauerstoff in das Innere und die Effusion

von weichmachenden Ölbestandteilen aus dem Inneren des Bitumenbindemittels zu verhindern und dadurch sowohl die oxidative als auch die lubrikative Versprödung zu verlangsamen. Theoretisch gelingt dies am besten mit plättchenförmigen Partikeln von kleinem Aspektverhältnis $A_F = H_P/R_P$ (H_P = Höhe eines Plättchens, R_D = effektiver Radius eines Plättchens), die orientiert in die Bitumenmatrix eingebettet sind, so dass die Plättchen - Querschnittflächen senkrecht zur Diffusionsrichtung permeierender Moleküle stehen. Diesen theoretisch bedingten Forderungen stehen zwei praktische Hindernisse entgegen. Zum Einen bestehen die für technische Großanwendungen nutzbaren, gasundurchlässigen Nanopartikel aus anorganischen, harten und polaren Materialien, die sich nicht leicht homogen in eine unpolare Bitumenmatrix verteilen lassen („Dispersionsproblem“) und zum Anderen lässt sich die gewünschte Orientierung der Plättchen nicht erreichen: Selbst wenn man die Nanopartikel mit einheitlicher Orientierung in ein Bitumenbindemittel einbettet, würde diese Orientierung bei der Asphaltherstellung mit Sicherheit zerstört.

Das Problem der geringen Dispergierbarkeit lässt sich lösen, indem man die Nanopartikel mit einer Hülle aus einem Material umgibt, welches mit der Bitumenmatrix kompatibel ist. Dieser Löslichkeitsvermittler muss einerseits fest auf der Oberfläche des Nanomaterials haften und muss zudem chemische Gruppierungen tragen, die sich in Bitumen lösen. Für diesen Zweck bieten sich hochverzweigte Makromoleküle an, weil diese (i) sich *per se* an Grenzflächen anreichern, (ii) viele funktionelle, reaktive Gruppen besitzen, die an welche die gewünschten Gruppierungen anzubringen sind und (iii) eine relativ kleine Schmelz- und Lösungsviskosität aufweisen, so dass man sie auch in hohen Konzentrationen oder als Bulkmaterial leicht verarbeiten kann (YAN, 2011).

Aus diesen Rahmenbedingungen ergaben sich die zu lösenden Teilaufgaben für die Universität Osnabrück:

- (1) Theoretische Abschätzung der Wirksamkeit homogen verteilter, nicht orientierter plättchenförmiger Partikel auf die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit permeierender Moleküle.
- (2) Theoretische Abschätzung der Erhöhung der Schmelzviskosität von Bitumenbindemitteln durch plättchenförmige Nanopartikel.
- (3) Synthese von Polymeren die (i) sehr gut auf Nanopartikeln haften und die (ii) eine starke, löslichkeitsvermittelnde Wirkung besitzen, so dass die Partikel leicht in Bitumen dispergiert werden können.

- (4) Beschichtung von Nanopartikeln mit Polymeren und Charakterisierung der Addukte.
- (5) Einarbeitung der Polymer- Nanopartikel – Addukte in Bitumenbindemittel und Charakterisierung dieser Bitumen – Nanokomposite.

In Bild 1.1 ist der Produktplan mit den Bezeichnungen der zu erhaltenen Zwischenstufen abgebildet. Geeignete Nanopartikel (Bild 1.1, „MMT“) werden mit „Alkyl-Amino-Quat-Primer“ Polymeren (Bild 1.1, „Poly^{⊕R}“) zu sogenannten „Addukten“ (Bild 1.1: [MMT/P^{⊕R}]) umgesetzt. Die Addukte – nichts anderes als polymerbeschichtete Nanopartikel – werden in Bitumen eingearbeitet, wodurch „Komposite“ (Nanopartikel-Bitumen-Composites, NBC) erhalten werden. Im letzten Schritt werden die NBC als Bindemittel zur Asphaltherstellung eingesetzt, wodurch „NanoAsphalt“ entsteht.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden in den Abschnitten 2 (Polymersynthese) und 3 (Kompositherstellung) des Berichts beschrieben.

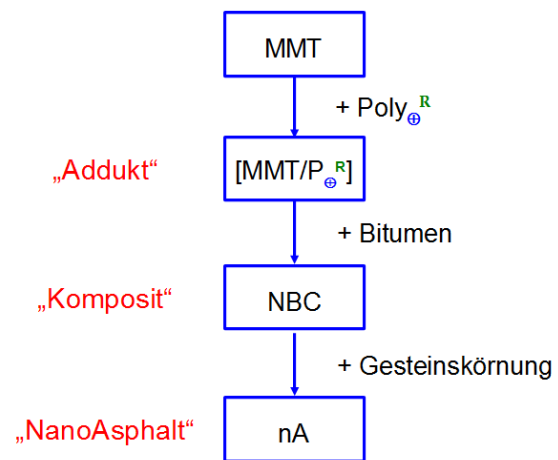


Bild 1.1: Produktplan und Bezeichnung der Zwischenstufen

1.3 Theoretische Vorbetrachtungen

Arbeitet man plättchenförmige Nanopartikel in eine Matrix ein, dann sollten sich die Diffusionswege für penetrierende Moleküle in Abhängigkeit der Plättchenform ($A_f = H_P/D_P$), des Volumenanteils der Plättchen Φ_P und der Anordnung, bzw. der räumlichen Orientierung der Plättchen vergrößern.

Nach unserer Kenntnis existiert keine geschlossene, analytische Theorie der Diffusions-Barrierewirkung von Plättchen-Dispersionen, denn rigorose theoretische Herleitungen sind nur für (i) orientierte Plättchen oder (ii) bei nicht-orientierten Plättchen, nur für sehr kleine Plättchen-Konzentrationen gültig (FREDRICKSON, 1999). Weitere vorgeschlagene Gleichungen wurden halbempirisch gewonnen (z.B. NIELSEN, 1967; BHARADWAJ, 2001). Zur Abschätzung der Barrierewirkung wurde daher das Programm PLADIFSIM geschrieben, welches einfache, stochastische Simulationen der Diffusionsbewegung von Punkten in Systemen aus dispergierten Kreisscheiben von gegebenem Radius und Aspektverhältnis durchführt.

1.3.1 Diffusions - Simulationen

Auf der unteren Basalfläche ($z/R_P = -2$) einer simulierten, quaderförmigen Box ($x/R_P: [-3, 3]$, $y/R_P: [-3, 3]$, $z/R_P: [-2, 2]$, $V_{\text{Box}} = 144$) wurde ein Punkt platziert, der zufällige Bewegungen in beliebiger Richtung ausführt (max. Sprungweite: $\Delta r/R_P = H_P/2$) und es wurde die Anzahl der Bewegungen gezählt, bis der Punkt die obere Basalfläche ($z/R_P = 2$) erreichte. Bei Überschreiten der Seitengrenzen wurden periodische Randbedingungen angewendet. Für $\Delta r/R_P = 0.005$ betrug der Mittelwert der Zahl der Diffusionszüge aus 10000 diffundierenden Molekülen $\langle N \rangle_0 = (2.32 \pm 0.05) \cdot 10^7$. In weiteren Simulationen wurden so viele Kreisscheiben vom Radius $R_P = 1$ und der Höhe $H_P/R_P = 0.01$ ($A_f = 0.005$) in der Box verteilt, bis ein vorgegebener Volumenbruch Φ_P erreicht wurde. Die Schwerpunkte der Scheiben wurden statistisch im Raum verteilt, dabei waren die Scheibenebenen in Serie A) zufällig orientiert (= isotrope Scheibenanordnung, Bild 1.2a), während in Serie B) alle Scheibenebenen senkrecht zur Diffusionsrichtung orientiert waren (= diskotisch – nematische Anordnung, Bild 1.3a). Da sich die Scheiben weder schneiden noch überlappen dürfen, wurden lokal parallele Scheibenanordnungen akzeptiert, wenn eine Scheibe nach 10^5 zufälligen Platzierungsversuchen nicht kollisionsfrei eingefügt werden konnte. Abbildung 1.1a und 1.2a zeigen eine zweidimensionale, schematische

$$t_{rel} = \frac{\langle N(\Phi_P, A_f, \vec{o}) \rangle}{\langle N \rangle_0} \quad \text{Gl. 2)}$$

mit:	t_{rel}	relative Diffusionszeit =	[-]
	Φ_P	Volumenbruch der dispergierten Kreisscheiben	[-]
	A_f	Aspektverhältnis der Kreisscheiben = H_P/D_P	[-]
		Orientierung der Kreisscheiben	[-]
	$\langle N \rangle$	Zahl der Diffusionsschritte zur Durchquerung der Simulationsbox in Gegenwart von Kreisscheiben	[-]

Darstellung der jeweiligen Scheibenanordnungen. Den simulierten diffundierenden Molekülen waren keine Züge erlaubt, die im Inneren einer Kreisscheibe endeten. Da die Diffusionszeit t proportional zur Zahl der Diffusionszüge $\langle N \rangle$ ist, kann man die Barriere - Wirkung der Plättchen bestimmen, indem man die „relative Diffusionszeit“ t_{rel} (Gl. 2) berechnet. Dazu dividiert man die benötigte Anzahl der Diffusionsschritte in Gegenwart einer Plättchenkonfiguration $\langle N \rangle$ durch $\langle N \rangle_0$, der Zahl der Schritte ohne Plättchen im System.

Sind die Kreisscheiben nicht orientiert (Serie A), dann steigt die Diffusionszeit zunächst annähernd linear mit dem Volumengehalt an Kreisscheiben Φ_P an, um bei größeren Werten ($\Phi_P > 0.001 - 0.01$) merklich abzuflachen. Der Kurvenverlauf hängt dabei außerordentlich stark vom Wert des Aspektverhältnisses der Scheiben A_f ab. In einer doppelt logarithmischen Auftragung der relativen Diffusionszeiten gegen den Volumenanteil der Scheiben (Abb. 1.2b) erkennt man, dass oberhalb eines Scheiben – spezifischen Schwellenwerts $\Phi_{PT}(A_f)$ eine lineare Beziehung zwischen den Größen zu bestehen scheint, d.h. die Diffusionszeiten τ scheinen einem Skalengesetz vom Typ $\tau \sim (\Phi_P - \Phi_{PT})^\nu$, zu gehorchen, wobei sowohl der Schwellenwert Φ_{PT} , als auch der Exponent ν Funktionen des Aspektverhältnisses A_f sind. Vorläufige Werte der Schwellenwerte und Exponenten sind in Tabelle 1.1 zusammengestellt.

Eine Barrierewirkung der Scheiben ist erkennbar, z.B. steigt die Diffusionszeit für $A_f = 0.05$ und $\Phi_P = 0.05$ um ca. 41% an. Flachere Scheiben sind wirksamer, denn für $A_f = 0.005$ findet man bei $\Phi_P = 0.05$ eine relative Diffusionszeit von $\tau = 2.3$. Die merkliche, wenn auch nicht übermäßig große Be

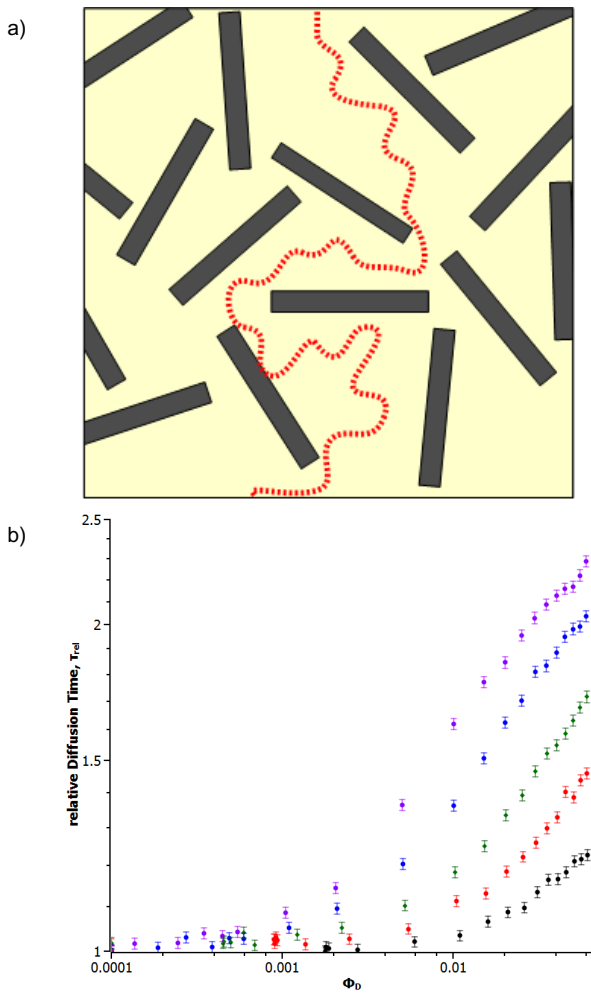


Bild 1.2: (a) Schematische Darstellung der Anordnungen von Kreisscheiben mit zufällig verteilten Schwerpunkten in einer simulierten Diffusionsbox (Serie A: zufällig orientiert), (b) simulierte, relative Diffusionszeiten in Serie A. $A_f = 0.1$:●, $A_f = 0.05$:●, $A_f = 0.025$:●, $A_f = 0.01$:●, $A_f = 0.005$:●. Fehlerbalken: Standardabweichung der Mittelwerte der Simulationsserien (je 1000 Simulationen / Serie)

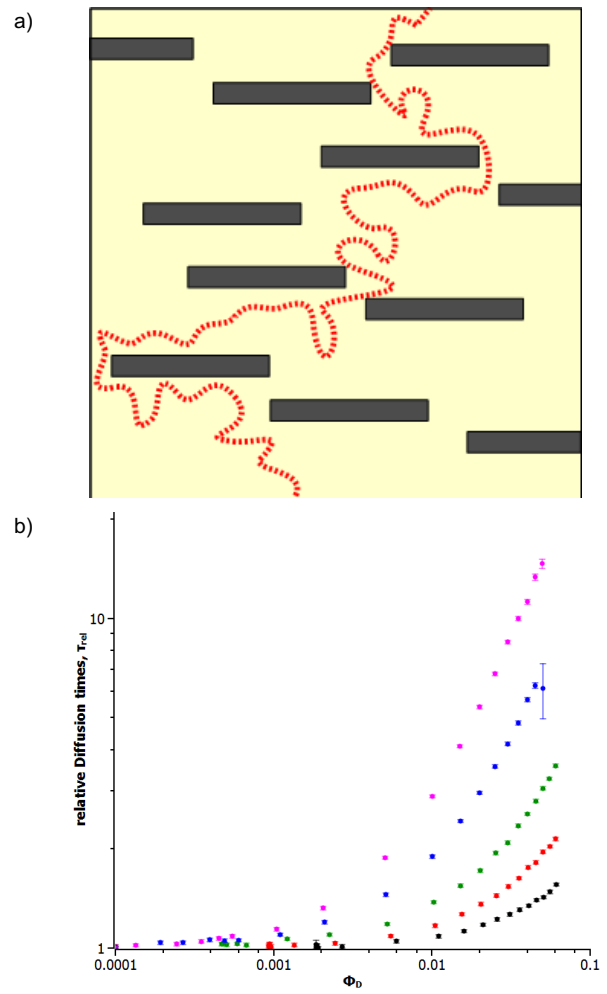


Bild 1.3: (a) Schematische Darstellung der Anordnungen von Kreisscheiben mit zufällig verteilten Schwerpunkten in einer simulierten Diffusionsbox (Serie B: senkrecht zur z-Achse orientiert), (b) simulierte, relative Diffusionszeiten in Serie B. $A_f = 0.1$:●, $A_f = 0.05$:●, $A_f = 0.025$:●, $A_f = 0.01$:●, $A_f = 0.005$:●. Fehlerbalken: Standardabweichung der Mittelwerte der Simulationsserien (je 10000 Simulationen / Serie)

hinderung der Diffusionsbewegung durch nicht orientierte Scheiben ist zum einen darin begründet, daß immer eine gewisse Anzahl von Scheiben „schlecht“ (z.B. parallel zum Diffusionsweg) ausgerichtet ist. Wichtiger ist der Effekt, daß statistisch orientierte, flache Scheiben bereits bei geringen Volumenanteilen Raumnetzwerke ausbilden und neu hinzutretende Scheiben nur im Restvolumen untergebracht werden können, wenn sie sich parallel zu lokal vorhandenen Scheiben anordnen: Mit wachsendem Volumenanteil steigt somit die Zahl von Clustern aus dicht gepackten, parallelen Scheiben an, d.h. das effektive Aspektverhältnis der Scheiben wächst. Ein hohes Aspektverhältnis A_f , d.h. dicke Scheiben, verringert die Effizienz der

Diffusionshemmung aber sehr stark, wie ein Vergleich der Kurven $A_f = 0.1$ (●), $A_f = 0.05$ (●), $A_f = 0.025$ (●), $A_f = 0.01$ (●), $A_f = 0.005$ (●) in Abb. 1.1b zeigt.

Im Falle zufällig im Raum verteilter, doch senkrecht zur z-Richtung orientierter Kreisscheiben (Serie B, vergl. Abb. 1.3) scheint die relative Diffusionszeit näherungsweise linear mit wachsendem Volumenanteil der Kreisscheiben anzusteigen. Eine doppelt logarithmische Auftragung (Abb. 1.3b: $\log_{10}(\tau)$ gegen $\log_{10}(\Phi_D)$) zeigt aber zwei lineare Bereiche mit deutlich verschiedener Steigung. Auch hier scheinen kritische Schwellenwerte der Scheibenanteile Φ_D zu existieren oberhalb derer die Barrierewir-

Tabelle 1.1 Schwellenwerte Φ_{PT} des Scheibenvolumenanteils und kritische Exponenten ν des Skalengesetzes $\tau \sim (\Phi_P - \Phi_{PT})^\nu$

Aspektverhältnis	nicht orientiert		orientiert	
	Φ_{PT}	ν	Φ_{PT}	ν
0.005	0.0011	1.48	0.0048	2.41
0.025	0.0017	1.33	0.0097	2.47
0.010	0.0038	1.33	0.0124	1.80
0.050	0.007	1.23	0.0157	1.11
0.100	0.0114	0.74	n.d.	n.d.

kung massiv einsetzt. Insgesamt sind korrekt orientierte Scheiben wesentlich wirksamer als nicht-orientierte Hindernisse, da die vorhandenen Scheiben ein diffundierendes Molekül immer maximal behindern. Bei einem Aspektverhältnis von $A_F = 0.05$ genügen ca. 5 vol% ($\Phi_P = 0.05$) um die Diffusionszeit zu verdoppeln. Flachere Scheiben sind noch wirksamer, denn die effektive Steigung $\langle m \rangle$ der Geraden, erhalten aus der linearen Auftragung, steigt mit dem Kehrwert des Aspektverhältnisses an ($d\langle m \rangle/dA_F = (0.72 \pm 0.02)/A_F$). So wird für $A_F = 0.01$ die Verdopplung der Diffusionszeit bereit bei einem Volumenbruch von $\Phi_P = 0.011$ erreicht.

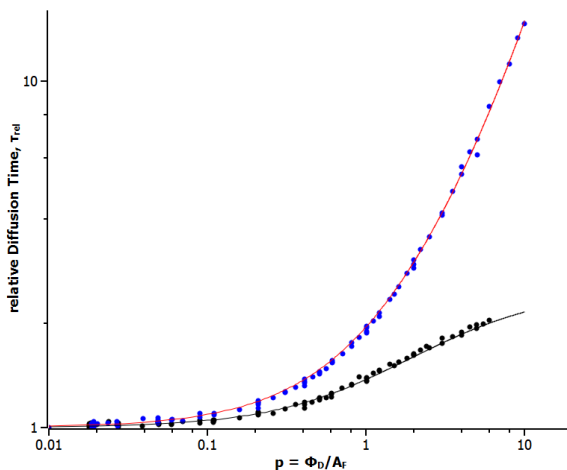


Bild 1.4: Masterkurven der simulierten, relativen Diffusionszeiten in Dispersionen orientierter (Serie B: ●) und nicht-orientierter (Serie A: ●) Kreisscheiben.

Trägt man alle simulierten Diffusionszeiten in ein gemeinsames Diagramm ein, wobei man als Abszisse den Parameter $p = \Phi_P/A_F$ wählt, so fallen alle Punkte einer Serie in eine gemeinsame Masterkurve zusammen (Bild 1.4) und man erkennt klar die Überlegenheit orientierter Systeme, die bei

gleichem Parameter p stets deutlich höhere Diffusionszeiten anzeigen.

$$\tau_{rel} = 1 + \frac{0.5 \cdot p}{1 + p/3}$$

Gl. 3)

mit	τ_{rel}	relative Diffusionszeit	[-]
	p	Abszissenparameter = Φ_P/A_F	[-]
	Φ_P	Partikel - Volumenbruch	[-]
	A_F	Partikel-Aspektverhältnis = H_P/R_P	[-]

Die Masterkurve der nicht orientierten Scheibensysteme (Abb. 1.4, Serie A: ●) wird in sehr guter Näherung von Gleichung 3) beschrieben, die impliziert, dass die relativen Diffusionszeiten auch im Grenzfalle sehr großer Volumenbrüche und unendlich flacher Scheiben ($p \rightarrow \infty$) den Wert $\tau^{(max)} = 2.5$ nicht überschreiten können.

$$\tau_{rel} = 1 + 0.9 \cdot p + 0.05 \cdot p^2$$

Gl. 4)

mit	τ_{rel}	relative Diffusionszeit	[-]
	p	Abszissenparameter = Φ_P/A_F	[-]
	Φ_P	Partikel - Volumenbruch	[-]
	A_F	Partikel-Aspektverhältnis = H_P/R_P	[-]

Die Masterkurve der senkrecht zur Diffusionsrichtung orientierten Systeme (Abb. 1.4, Serie B: ●) scheint dagegen durch eine quadratische Funktion beschreibbar zu sein (Gl. 4), demnach könnte die Barrierewirkung beliebig groß werden. Tatsächlich sollte man erwarten, dass hinreichend viele orientierte Plättchen den Raum so dicht ausfüllen, dass ein impermeables System entsteht ($\tau^{(max)} \rightarrow \infty$). Dieses Phänomen wird durch Gl. 4 jedoch nicht vollständig beschrieben.

Die Frage, ob Skalengesetze oder vereinheitlichte Masterkurven das Barriereverhalten jeweils besser beschreiben, muss in zukünftigen Arbeiten durch weitere Simulationen, gestützt durch experimentelle Untersuchungen, aufgeklärt werden. Die Simulationsergebnisse legen jedoch nahe, daß zum Aufbau wirksamer Diffusionssperren in NBK – Materialien möglichst flache Scheiben, am besten mit $A_F < 0.01$ und mit Volumenanteilen oberhalb von vier vol% ($\Phi_P > 0.04$) eingesetzt werden müssen, was im Falle von Montmorillonit-Nanopartikeln in Bitumen einem Massenanteil von ca. 10 wt% entspricht. Da orientierte Systeme wahrscheinlich nicht herstellbar sind, sollten sich die Diffusionszeiten ungefähr verdoppeln lassen, sobald es gelingt, einen Parameterwert von $p = 8$ zu überschreiten. Falls die Diffusionsgeschwindigkeit permeierender Moleküle in der

Grenzschicht zwischen Bitumen und Nanomaterial geringer sein sollte als in der Bitumenmatrix, könnte die Diffusionshinderung noch stärker ausfallen.

1.3.2 Viskosität von Scheiben-Dispersionen

Der Einfluss scheibenförmiger Partikel auf die Viskosität der Bitumenbindemittel wurde mit Hilfe einer semi-empirischen Theorie abgeschätzt (BICERANO, 1999). Dazu benötigt man zunächst eine Näherungsgleichung, welche einen Zusammenhang zwischen dem kritischen Volumenbruch p_C der Plättchen an der Perkulationsgrenze und ihrem Aspektverhältnis A_F herstellt (Gl. 5). Man beachte, dass A_F nur in diesem Abschnitt 1.2.2 (Gl. 5 -7) als $A_F = D_P/H_P > 1$ definiert ist (in allen anderen Teilen des Berichts gilt die Festlegung $A_F := H/R < 1$).

$$p_C \approx \frac{A_F + K_1 \cdot A_F^2}{K_2 + K_3 \cdot A_F + K_4 \cdot A_F^{1.5} + K_5 \cdot A_F^2 + K_6 \cdot A_F^3}$$

- mit: p_C Scheiben – Volumenbruch an der Perkulationsgrenze [---]
- A_F Aspektverhältnis = D_P/H_P [---]
- $K_1 = 9.875$ [---]
- $K_2 = 7.742$ [---]
- $K_3 = 14.610$ [---]
- $K_4 = 12.330$ [---]
- $K_5 = 1.763$ [---]
- $K_6 = 1.658$ [---]

Anschließend berechnet man den höchsten Volumenanteil von Plättchen, Φ_P^m (= „random closed packing“ Volumenbruch) den man mit zufällig angeordneten Scheiben in einer Dispersion erreichen kann (Gl. 6).

$$\Phi_P^m \approx 2 \cdot \frac{h}{A_F} \cdot \frac{p_C(A_F^{-1})}{p_C(A_F)}$$

- mit: Φ_P^m „random closed packing“ Volumenbruch [---]
- A_F Aspektverhältnis = D_P/H_P [---]
- p_C Volumenbruch an der Perkulationsgrenze gemäß Gl. 5) [---]

Im letzten Schritt kann man nun die relative „zero shear“ Viskosität $\eta_{rel,0}$, d.h. das Verhältnis der Dispersionsviskosität zur Viskosität des Dispersions-

$$\eta_{rel,0} \approx \frac{1 - C_1 \cdot q + C_2 \cdot q^2}{(1 - q)^2}$$

$$q = \frac{\Phi}{\Phi_P^m}$$

- mit: $\eta_{rel,0}$ relative Viskosität der Dispersion [---]
- Φ Volumenbruch der Plättchen [---]
- $C_1 = 0.40$ [---]
- $C_2 = 0.34$ [---]

mittels in Abwesenheit aller wirkenden Scherkräfte einer Dispersion aus Plättchen unter Anwendung von Gl. 7) errechnen. Die so berechneten relativen „zero shear“ Viskositäten von Plättchen – Dispersionen sind in Abb. 1.5 für drei verschiedene Scheiben – Aspektverhältnisse $A_F = 0.1, 0.01$ und 0.001 gegen den Scheiben – Volumenanteil aufgetragen Φ_P . Man erkennt sehr deutlich, dass Plättchen die Viskosität massiv zu erhöhen vermögen und dass dieser Effekt sehr stark von A_F abhängt. Für die in der Praxis mit Schichtsilikaten erreichbaren Aspektverhältnisse von $A_F \sim 0.01$ und den benötigten Volumenanteilen von $\Phi_P \sim 0.05$ sollte die Viskosität der Dispersion aber maximal um den Faktor zwei bis fünf ansteigen. Starke Scherkräfte erzwingen eine aber partielle Orientierung der Plättchen entlang der Scherlinien und vermindern dadurch die Viskosität der Dispersion (BICERANO, 1999). Aus diesem Grund sind die abgeschätzten Viskositätserhöhungen durchaus akzeptabel und derartige Bitumen – Nanopartikel – Komposite sollten mit konventionellen Maschinen und Anlagen verarbeitbar sein.

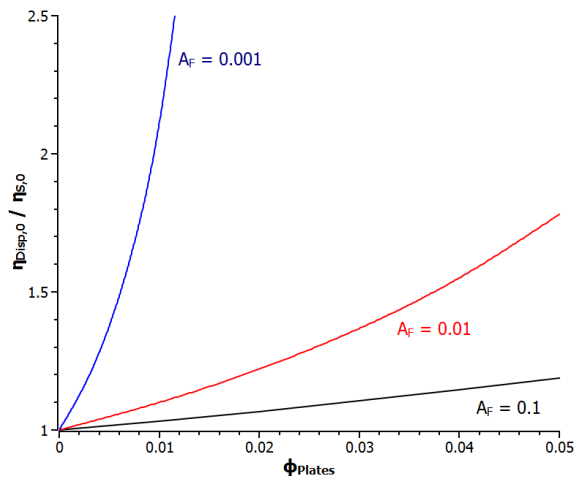


Bild 1.5: Relative „zero shear“ Viskosität von Plättchen – Dispersionen, berechnet nach (BICERANO, 1999)

Die theoretische Vorarbeiten im Vor- und Umfeld des Projekts sagen also zusammenfassend voraus, dass eine wirksame Diffusionsbarriere im Bitumen – Bindemittel mit mäßigen, d.h. kommerziell vertretbaren Volumenanteilen aufgebaut werden kann, wenn hinreichend kleine Aspektverhältnisse der Nanopartikel erzielt werden können. Weiterhin sollten die so erhaltenen Materialien mit konventionellen Verfahren verarbeitbar sein, solange A_F nicht zu klein und Φ_P nicht zu hoch gewählt wird. Da praktische Bedingungen A_F nach unten und Φ_P nach oben begrenzen, sollten diese Randbedingungen erfüllbar sein.

2 Synthese von Quat-Primer Polymeren

In diesem Kapitel wird über die Synthese der zur Modifizierung von Nanopartikeln benötigten Makromoleküle berichtet, die als polymere Verträglichkeitsvermittler dienen. Die Auswahl wurde durch die folgenden Randbedingungen eingegrenzt:

- (1) Die Polymere müssen einfach und preiswert in großen Mengen (10 g – 10 kg) im Labor und im Technikumsmaßstab herstellbar sein.
- (2) Die Polymere müssen fest auf dem Nanomaterial haften.
- (3) Die Makromoleküle müssen hinreichend viele Gruppen enthalten, welche in der Bindemittelmatrix löslich sind bzw. mit Bestandteilen der Bitumenmatrix attraktiv wechselwirken.
- (4) Die Makromoleküle sollen hinreichend thermisch stabil sein, um die Herstellung von Asphalt bei 130 – 150 °C für 30 – 45 Minuten überstehen zu können.

Das Syntheseverfahren muss flexibel sein und die Einführung variabler Mengen von Haftgruppen und löslichkeitsfördernder Gruppen ermöglichen. Zudem muss es möglich sein, schnell unterschiedliche Arten von Solvatisierungsgruppen einzuführen.

Es wurde entschieden, hochverzweigtes, technisches Poly(ethylenimin), PEI, als Basis der Polymere zu verwenden und die benötigten Gruppen durch Additionsreaktionen im Sinne von „grafting to“-Reaktionen anzubringen. Diese Strategie hat den Vorteil auf ein preiswertes, kommerziell verfügbares Produkt (PEI) aufzubauen und die Bedingungen hinsichtlich Flexibilität und Skalierbarkeit zu erfüllen. Es sei betont, dass die schließlich erhaltenen „optimalen“ Polymere durchaus auf anderem Wege noch günstiger erhältlich sein können, aber im Rahmen des Projekts war, da keine Information über den tatsächlich benötigten Aufbau der polymere vorlag, zunächst Flexibilität wichtiger als die kommerzielle Optimierung.

2.1 Synthetisierte Polymertypen

Aus den Vorüberlegungen zu den verwendbaren Nanomaterialien ging hervor, dass Natrium – Montmorillonit das Standardmaterial der Nanopartikel sein sollte (vergl. Kapitel 3.1). Es ist literaturbekannt, dass kationische Polymere sehr fest auf oxidischen, insbesondere negativ geladenen Oberflächen haften [DAUTZENBERG, 1994]. Insbesondere wurde gezeigt, dass hochverzweigte „Quat-Primer Polymere“ auf PEI – Basis auf oxidische Oberflächen aller Art irreversibel aufziehen [MOELLER, 2006] und auch Nanopartikel fest umhüllen

können [KOMBAN, 2011]. Aus diesem Grund wurde in allen Fällen kationische Haftgruppen eingesetzt, die sich leicht durch Umsetzung von PEI mit technisch erhältlichem Glycidylammoniumchlorid (= 2,3-(Epoxypropyl)trimethylammoniumchlorid) erhalten lassen [BECKMANN, 2012]. Im folgenden Text werden derartige Amino-Quat – Polymere mit „PEI_{xQ}“ bezeichnet, wobei x den molaren Anteil der quarternisierten Monomereinheiten bezeichnet.

Nach dem Dispersionsmodell enthält Bitumen u.a. eine „Malten“-Matrix aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen, sowie eingebettete „Asphalten“-Phasen, die aus aromatischen Verbindungen bestehen. Da nicht *a priori* feststeht, ob die einzubettenden Partikel mit der Malten- oder der Asphaltenphase kompatibel werden müssen, wurden als Solvatisierungsgruppen sowohl Alkylketten mit 10 („Typ-I“ - Polymer) und 12 („Typ-II“ - Polymer) Kohlenstoffatomen pro Kette untersucht, die in der Maltenphase löslich sind, als auch Polystyrolketten (Polymer „Typ-III“), die stärkere Wechselwirkungen mit polycyclischen aromatischen Verbindungen aufbauen sollten.

Die zu synthetisierenden Polymere sind also hochverzweigte Polyethylenimine mit aufgepfropften kationischen Haftgruppen und Alkyl- bzw. Polystyrol-Solubilisierungsgruppen.

2.2 Alkyl-Quat-Primer Polymer

Abbildung 2.3-1 zeigt die Reaktionsschemata der zur Modifikation von PEI genutzten Umsetzungen mit Glycidylammoniumchlorid und n-Alkylepoxiden. Aus der vorangegangenen Pilotstudie „NanoBitumen“ (Oeser, 2014) war bekannt, wie derartige

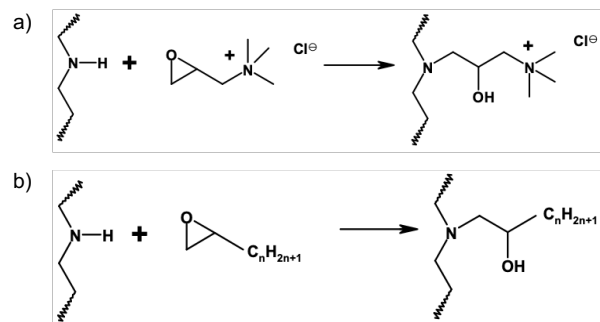


Bild 2.1: Reaktionsschemata der Umsetzungen von Polyethylenimin – Einheiten mit (a) Glycidylammoniumchlorid und (b) n-Alkylepoxiden

Umsetzungen in Lösung durchzuführen sind, auch wurde ermittelt, welche Substitutionsmuster wasser- bzw. organolösliche Alkyl-Quat-Primer Polymere vom Typ PEI_{xQ}^{yR_n} (x = Quarternisierungsgrad, y = Alkylierungsgrad, n = Länge der aufgepfropften Alkylketten) erzeugen (vergl. Abb. 2.2). Als

polymere Löslichkeitsvermittler in Bitumen sind Makromoleküle mit geringem Quarternisierungsgrad ($x < 0.1$) und hohem Alkylierungsgrad ($y = 0.6 - 0.9$) geeignet. Mit den zu Beginn des Projekts vorhandenen Vorschriften konnten diese $\text{PEI}_{xQ}^{yR^n}$ – Polymere in Mengen von bis zu 20 g pro Ansatz hergestellt werden. Ein Upscaling in den kg – Bereich war aber mit den vorhandenen Apparaturen undurchführbar, weil dann Ansatzgrößen im 10 – 20 L Maßstab hätten durchgeführt werden müssen. Auch Zeit- und Kostenüberlegungen sprachen gegen die Durchführung von Synthesen in Gegenwart organischer Lösungsmittel.

Um ein Upscaling zu ermöglichen und die Raum-Zeitausbeute auf das benötigte Maß anzuheben, wurden lösungsmittelfreie, sog. „Bulk-Synthesen“ ausgearbeitet. Wesentliche Fragen waren dabei (i) die beste Reihenfolge der Zugabe der Modifizierungsreagentien, (ii) die zu verwendende Mischtechnik, (iii) Temperatur und (iv) Reaktionszeit der Synthesen. Auch Fragen zur Temperierung und Wärmeab- bzw. zufuhr in Reaktionsgefäßen von 2 – 4 L Rauminhalt waren zu berücksichtigen.

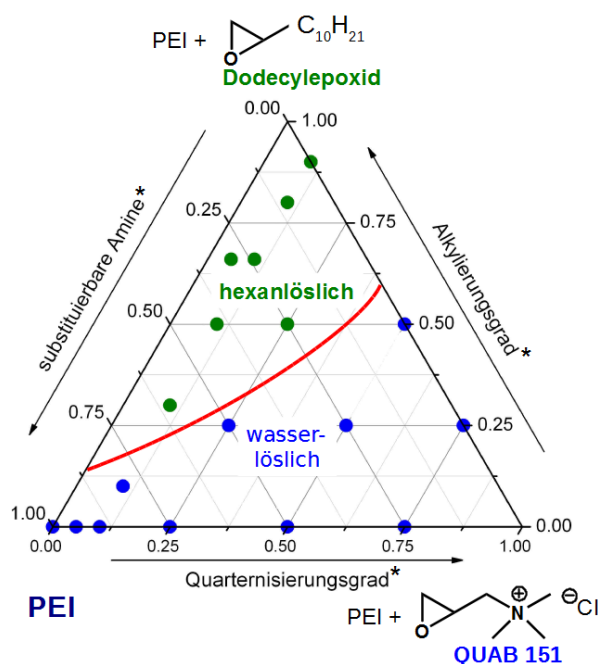


Bild 2.2: Löslichkeitsregime in Dodecyl-Quat-Primer Polymeren des Typs $\text{PEI}_{xQ}^{yR^{10}}$ (OESER, 2014)

Die zahlreichen, unter Variation der o.g. Größen durchgeführten Reaktionsansätze werden in diesem Bericht nicht alle einzeln aufgeführt. Es wurde gefunden, dass es günstiger ist, das PEI zuerst zu alkylieren und anschließend im Sinne einer Eintopfreaktion zu quarternisieren. Bei einer Umkehrung der Zugabereihenfolge oder bei gleichzeitiger

Zugabe beider Modifizierungsreagentien wurden Phasentrennungen beobachtet, wobei sich im wesentlichen unumgesetztes PEI durch Segregation einer weiteren Reaktion entzog. Offensichtlich ist auch partiell quarternisiertes PEI_{xQ} zu polar, um sich ohne Vermittlung eines Lösungsmittels mit Dodecylepoxid mischen zu lassen. Da Glycidylammoniumchlorid schneller mit PEI reagiert, führt eine gleichzeitige Zugabe beider Reagentien auch zu polaren PEI_{xQ} – Polymeren, die dann entmischen. Zwar ist es möglich, dass eine intensivere Durchmischung, eine Erhöhung der Temperatur und verlängerte Reaktionszeiten zum Erfolg führen können, diese Alternativen wurden aber nicht mehr weiter verfolgt. Bei korrekter Durchführung verläuft die Alkylierung bei 80 °C innerhalb von 72 Stunden quantitativ, die nachfolgende Quarternisierung benötigt bei gleicher Temperatur nur 48 Stunden zur vollständigen Umsetzung des Quarternisierungsmittels.

Die hergestellten Substanzen wurden spektroskopisch, thermoanalytisch und hinsichtlich ihrer Löslichkeiten charakterisiert (s.u.) und mit den Polymeren verglichen, die durch Synthesen in Lösungsmitteln erhalten wurden. Nachdem passende Bedingungen gefunden waren, wurden die hergestellten Polymermengen systematisch erhöht, bis schließlich die Synthese im 2 – 8 kg Maßstab gelang.

2.2.1 Typ-I ($\text{PEI}_{xQ}^{yR^{10}}$) – Polymere

Die im Rahmen des Projekts mit Dodecylepoxid alkylierten synthetisierten Typ-I ($= \text{PEI}_{xQ}^{yR^{10}}$) – Polymere sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Es wurden zu Vergleichszwecken geringe Mengen (< 30 g) Polymere mit kleinem Molekulargewicht, basierend auf PEI-1200 synthetisiert (Tabelle 2.1, V59 – 65). Auf ein Hochskalieren der Synthese dieser Produkte wurde verzichtet, da ihre Anwendung keine Vorteile gegenüber den schwereren Makromolekülen erbrachte. Decyl-Quat-Primer auf Basis von PEI-10.000 ($M_n = 10$ kg/mol, $M_w = 25$ kg/mol) wurden mit Alkylierungsgraden zwischen $y = 0.65$ und $y = 0.8$ synthetisiert, wegen der guten Anwendungseigenschaften wurde schließlich die Synthese von $\text{PEI}_{10Q}^{8OR^{10}}$ (Tabelle 2.1, V48, V79)

Tabelle 2.1 Synthetisierte Decyl-Quat-Primer Polymere vom Typ I: PEI_{xQ}^{yR10}

A	n	xQ	yR	m/g	Bem.
1	10	9	79	73,97	B
2	10	10	68	38,42	B P4
3	10	0	65	56,47	B P2
4	10	10	80	962,18	B P6a
5	10	10	80	8.437,00	B P6b
6	1.2	15	0	29,5	in H ₂ O P1
7	1.2	0	85	16,0	in H ₂ O
8	1.2	10	80	9,5	in H ₂ O
9	1.2	18	75	4,0	in H ₂ O

n = Zahlenmittel des Molekulargewichts in kg/mol, x = Quarternisierungsgrad in mol%, y = Alkylierungsgrad in mol%, m = synthetisierte Polymermasse

hochskaliert und insgesamt knapp 10 kg dieses Produkts produziert.

2.2.2 Typ-II (PEI_{xQ}yR14) – Polymere

Im Rahmen des Projekts wurden Primer mit Tetradecylepoxid alkyliert, da erwartet wurde, dass die längeren Alkylketten die Kompatibilität und Löslichkeit der Makromoleküle in der Maltenphase der Bitumen – Bindemittel gegenüber dem Typ-I – Polymeren noch weiter zu steigern sollten. Die Reaktionen von Tetradecylepoxid mit den Amingruppen von PEI und PEI_{xQ} – Polymeren verliefen deutlich langsamer und führten auch nicht zu vollständigen Umsätzen, wie dies mit Dodecylepoxid beobachtet worden war. Insbesondere gelang es nicht, den Alkylierungsgrad mit vertretbarem Aufwand an Reaktionszeit und Epoxid – Überschuss wesentlich über 65% hinaus zu steigern. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden schließlich nur noch PEI_{10Q}^{60R14} – Polymere berücksichtigt, weil diese Substanzen annähernd die gleiche Anzahl von Alkyl – Kohlenstoffatomen pro Makromolekül tragen, wie die im Technikumsmaßstab produzierten PEI_{10Q}^{80R10} – Polymere.

Im Rahmen des Projekts wurden in zwei größeren Ansätzen ca. 3 kg Typ-II (= PEI_{xQ}^{yR14}) – Polymere dargestellt (vergl. Tabelle 2.1).

Tabelle 2.2 Synthetisierte Doedcyl-Quat-Primer Polymere vom Typ II: PEI_{xQ}^{yR14}

B	n	xQ	yR	m/g	Bem.
1	10	10	60	436,91	P8a
2	10	10	60	2.495,00	P8b

n = Zahlenmittel des Molekulargewichts in kg/mol, x = Quarternisierungsgrad in mol%, y = Alkylierungsgrad in mol%, m = synthetisierte Polymermasse

2.2.3 Polymercharakterisierung

Bild 2.3 zeigt das ¹H-NMR – Spektrum des Polymeren vom Typ I (A4), gelöst in Deutero – Chloroform. Signale des Epoxidrings von 1,2-Epoxydodecan bei 2,4, 2,7 und 2,9 ppm sind nicht mehr vorhanden, was die vollständige Umsetzung beweist.

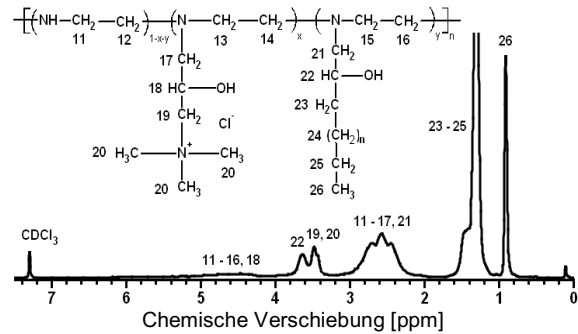


Bild 2.3: ¹H-NMR Spektren von Polymer P4 (Typ-I, PEI_{10Q}^{80R10})

Wie bei reinem PEI weisen die Wasserstoffatome der EI – Untereinheiten zwei überlappende Signale zwischen 2.2 - 2.9 ppm auf, in diesem Bereich senden auch die -CH₂- Wasserstoffatome N-substituierter EI-Einheiten. Das Signal der Methylengruppe der N-CH₂-CHOH- Einheiten wurde im gleichen Bereich beobachtet, die Signale überlappen stark. Die Signale der Methingruppen der -CH(OH)- Einheiten erscheinen bei δ = 3.50 - 3.70 ppm. Die Signale der Alkylketten sind in der Region δ = 1.20 – 1.60 ppm sichtbar, die Signale der Methylgruppen der Ammonium – Seitengruppen erscheinen bei 3.3 ppm. Das Signal bei 3.4-3.5 ppm wird von der Methylengruppe der Glycidylammoniumeinheit (-CH₂-NMe₃) verursacht. Mit Hilfe von Gl. 8) und 9) können die Quarternisierungsgrade x und die Alkylierungsgrade y von Polymer Typ-I aus den entsprechenden integrierten Signalen berechnet wer-

$$x = \frac{4}{11} \cdot \frac{A_1}{\left(A_2 - \frac{3}{11} \cdot A_1 - \frac{2}{3} \cdot A_4\right)} \quad \text{Gl. 8)}$$

$$y_I = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_3}{\left(A_2 - \frac{3}{11} \cdot A_1 - \frac{2}{3} \cdot A_3\right)} \quad \text{Gl.9)}$$

mit	x	Quarternisierungsgrad	[-]
	y _I	Typ I – Polymer Alkylierungsgrad	[-]
	A ₁	integrale Intensität: δ = 3.25-3.55 ppm	[-]
	A ₂	integrale Intensität: δ = 4.40-5.20 ppm	[-]
	A ₃	integrale Intensität: δ = 1.00-0.80 ppm	[-]

den, während die Anwendung dieser Gleichungen auf Polymere vom Typ II Alkylierungsgrade $y > 1$ ergibt. Genauere Untersuchungen der Polymerstruktur bewiesen das Auftreten isomerer Additionsprodukte (Angriff der Amingruppen am die höher und die weniger substituierte Seite des Epoxidrings), was eine Auswerteformel zur Korrektur der Ergebnisse erfordert (Gl. 10).

$$y_{II} = \frac{4}{3} \cdot \frac{A_3}{\left(A_2 - \frac{2}{3} (x + y_I) \cdot A_3 - \frac{3}{11} \cdot A_1 \right)} \quad \text{Gl.10}$$

mit	x	Quarternisierungsgrad	[-]
	y_{II}	Typ II – Polymer Alkylierungsgrad	[-]
	y_I	Typ I – Polymer Alkylierungsgrad	[-]
	A_1	integrale Intensität: $\delta = 3.25\text{-}3.55$ ppm	[-]
	A_2	integrale Intensität: $\delta = 4.40\text{-}5.20$ ppm	[-]
	A_3	integrale Intensität: $\delta = 1.00\text{-}0.80$ ppm	[-]
	A_4	integrale Intensität: $\delta = 1.00\text{-}0.80$ ppm	[-]

Die mittels Elementaranalyse ermittelten Alkylierungsgrade stimmten im Wesentlichen mit den NMR – Daten überein, während die Quarternisierungsgrade in manchen Fällen nicht korrekt wiedergefunden wurden. Angesichts der bekannten notorischen Ungenauigkeiten der Elementaranalyse bei makromolekularen Stoffen wurde den NMR - Daten der Vorzug gegeben,

Die kovalente Anbindung der Seitenketten wurde mittels Diffusions – geordneter $^1\text{H-NMR}$ – Spektroskopie ($^1\text{H-DOSY}$) nachgewiesen (HARWOOD, 2016). Abb. 2.4 zeigt die DOSY-Spektren der Polymere (**A4**) und (**B1**), deren Spektren alle bei $-\log D = 9.3 - 9.4$, d.h. bei kleinen Diffusionskoeffizienten erscheinen, was bedeutet, dass die singalerzeugenden Alkyl- und Ammoniumeinheiten an das polymere Rückgrat angebunden sein müssen. Der Bereich zwischen $-\log D = 8.4$ (CHCl_3) und 9.0 ist frei von Signalen, daher sind im Rahmen der NMR - Nachweisgenauigkeit auch keine freien, d.h. nicht an das Polymer gebundenen, niedermolekularen Edukte oder Verunreinigungen in den Polymeren nachweisbar. Die aus den Diffusionskoeffizienten D berechenbaren hydrodynamischen Radien R_H liegen bei $R_H = 0.85$ nm (PEI_{10Q}^{80R10}) und $R_H = 1.1$ nm (PEI_{10Q}^{60R14}).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum von Typ-I Polymer PEI_{10Q}^{80R10} (**A4**) ist in Abb. 2.5 zusammen mit den Strukturelementen des Makromoleküls, sowie den Signalzuordnungen, dargestellt.

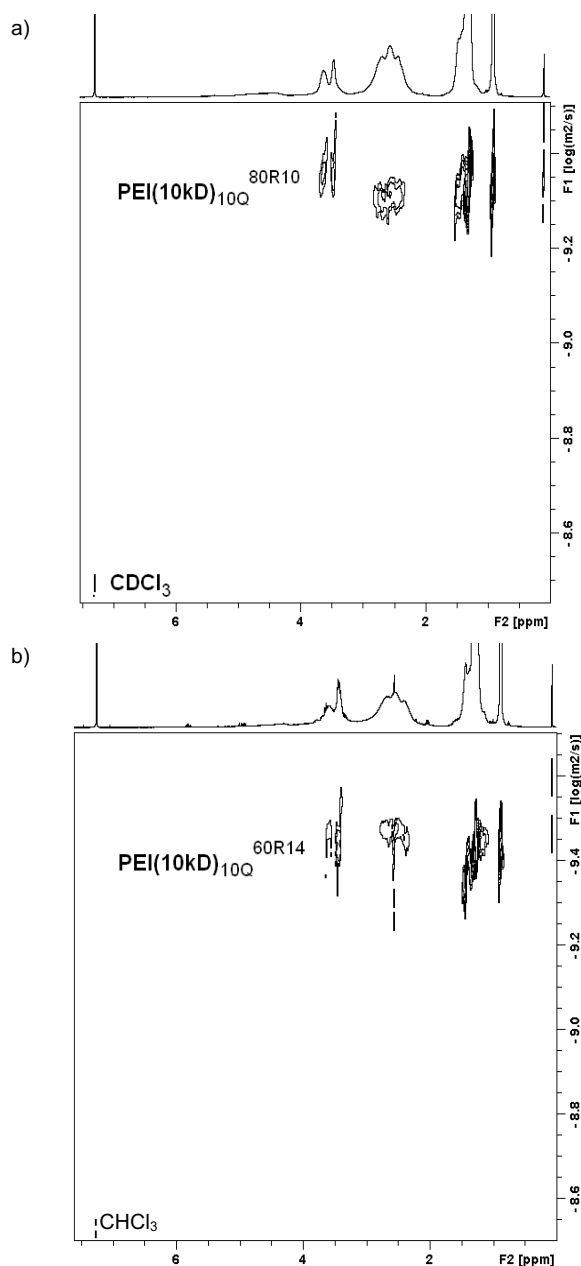


Bild 2.4: $^1\text{H-DOSY}$ – NMR Spektren von (a) Polymer **A4** (Typ-I, PEI_{10Q}^{80R10}) und (b) **B1** (Typ-II, PEI_{10Q}^{60R14}) (CDCl_3 , 20°C).

Die Signale des Polymerrückgrats ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}<$) wurden im Verschiebungsbereich von 51 – 55 ppm gefunden. Die Methylengruppen, welche die Hydroxydodecyl – Einheiten mit den Amin-Stickstoffatomen verbinden (Abb. 2.5, Nr. 17 und 21) zeigten breite Signale, welche sich von 61.0 – 66.0 ppm erstreckten. Kohlenstoffatome Nr. 18 und Nr. 21, die Hydroxymethylenatome, erzeugten Signale im Verschiebungsbereich von 67.0 – 71.0 ppm, während die Signale der Alkylketten (Nr. 23 - 29) bei 35.4, 32.1, 29.8,

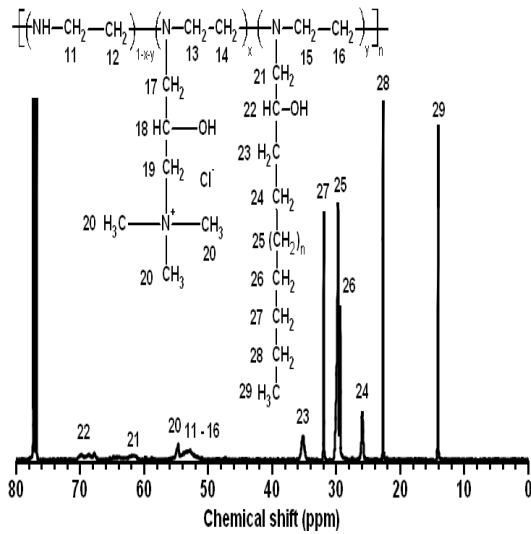


Bild 2.5: ^{13}C -NMR Spektrum von Typ-I Polymer $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$ (??) (CDCl_3 , 20°C).

26.0, 22.8 und bei 14.2 ppm erschienen. Signale der Methylgruppen der Ammonium – Einheit (Nr. 20) wurden bei $\delta = 54.8$ ppm identifiziert. Somit konnten alle gefundenen Signale den erwarteten Struktureinheiten zugeordnet werden. Die ^{13}C -NMR – Spektren der übrigen Polymere sahen nahezu gleich aus und sind daher nicht abgebildet, auch hier gelang die Zuordnung von Signalen und Struktureinheiten.

Das Infrarotspektrum des Polymeren vom Typ-I ($\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$, **A4**) gemessen in Reflexion (ATR – FTIR), ist in Abb. 2.6. zu sehen. Im Spektrum von Polymer $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$ findet man die Bande von Amin N-H – Streckschwingungen bei 3370 cm^{-1} . Alkyl C-H Streckschwingungsbanden treten bei 2953 , 2921 und 2851 cm^{-1} auf, zusammen mit einer Deformationschwingungsbande bei 1463 cm^{-1} . Ähnlich wie im Spektrum des Edukts Polyethylenimin (nicht abgebildet) findet man C-N Deformationsbanden der Amingruppen bei 1338 , 1293 , 1092 und 1042 cm^{-1} . Diese überlagern die C-O – Banden alkoholischer Gruppen, so dass die $>\text{CH-OH}$ – Einheit nicht sicher nachzuweisen ist. Im Fingerprint – Bereich ($< 1000\text{ cm}^{-1}$) treten weitere Banden bei 1338 , 1293 , 1092 und 1042 cm^{-1} auf. Will man die substituierten Polymere von PEI unterscheiden, so kann man sich der C-H – Banden bedienen oder aber der Banden bei 867 und 720 cm^{-1} , die in PEI nicht vorhanden sind.

Die FTIR – Spektren von Polymer Typ-I und II ($\text{PEI}_{10\text{Q}}^{60\text{R}14}$) unterscheiden sich nur minimal, auf den ersten Blick sind sie nahezu ununterscheidbar. Die Unterschiede betreffen die Intensität der Alkyl-

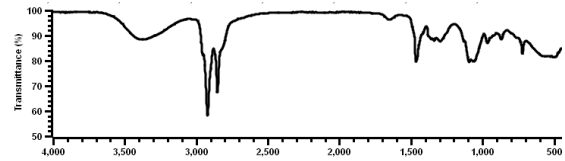


Bild 2.6: ATR-FTIR – Spektrum von Typ-I Polymer $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$ (**A4**)

banden, die im Typ-II – Polymeren geringfügig stärker ausfallen. Da bei ATR – Spektren aber gerade die Banden bei hohen Wellenzahlen mit intrinsisch geringerer Intensität gemessen werden, eignet sich die ATR-FTIR – Spektroskopie nicht besonders gut zur Unterscheidung von Typ-I und II, bzw. der Quantifizierung von Alkylanteilen.

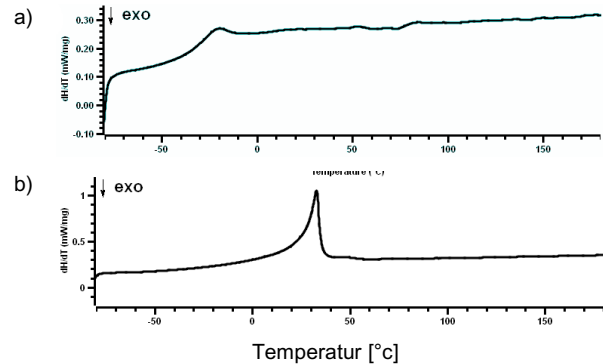


Bild 2.7 DSC-Thermogramme von (a) Typ-I Polymer $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$ (**A4**) und (b) Typ-II Polymer $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{60\text{R}14}$ (**B1**). 2. Aufheizen, $dT/dt = 10\text{ K/min}$, N_2 -Atmosphäre.

Die DSC-Thermogramme, erhalten beim 2. Aufheizen der Proben beider Polymertypen I und II, sind in Abbildung 2.7 zu sehen. Polymer Typ-I weist nur eine Glasstufe bei -23.5°C auf (Abb. 2.7a), ist also bei Raumtemperatur ein zähflüssiges Material. Dagegen erkennt man im Thermogramm von Polymer Typ-II (Abb. 2.7b) die Überlagerung einer Glasstufe und eines Schmelzvorgangs bei $+23.5^\circ\text{C}$. Bei 20°C ist das Polymer ein wachsartiger Festkörper. Offensichtlich neigen die langen C_{14} – Seitenketten entweder zu Seitenkettenkristallisation oder bilden calamitische flüssigkristalline Strukturen aus, wie dies für lineare Makromoleküle mit langen Seitenketten bekannt ist (SHIBAEV, 1984). Derartige Wechselwirkungen können die Löslichkeit und Dispersionsfähigkeit negativ beeinflussen.

Tabelle 2.3 Zersetzungstemperaturen und Massenverluste der PEI_{xQ}^{yRn} – Polymere (TGA-Daten, dT/dt=10 K/min, N₂-Atmosphäre)

V	n	xQ	yR	Rn	T _D [°C]	Δm ₅₀₀ [wt%]
59	1.2	15	0	---	240	96.5
48	10	10	80	10	240	98.3
79	10	10	80	10	230	98.0
107	10	10	60	14	230	94.5
124	10	10	60	14	230	99.3

n = Zahlenmittel des Molekulargewichts in kg/mol, x = Quarternierungsgrad in mol%, yR = Alkylierungsgrad in mol%, Rn = Zahl der Kohlenstoffatome der Alkylseitenketten, T_D = Zersetzungstemperatur, Δm₅₀₀ = Massenverlust bei 500 °C

Die thermische Kurzzeit – Stabilität der Polymere wurde mittels Thermogravimetrie (TGA) unter Stickstoff-Atmosphäre untersucht, die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt. Die Polymere beginnen bei zügigem Erhitzen mit 10K/ min zwischen 230 – 240 °C an zu zerfallen, der hauptsächliche Massenverlust erfolgt in einem einstufigen Prozess zwischen 290 und 420 °C. Bis 500 °C haben die Produkte mehr als 98% ihrer Masse verloren. Diese Werte implizieren, dass die Polymere die Herstellung von Asphalt bei Temperaturen von 160 – 180 °C über den zur Asphalt Herstellung üblichen Zeitraum von 30 – 60 Minuten ohne massiven Abbau überstehen können.

Erhitzt man die Alkyl-Quat-PEI Polymere an der Luft, so fällt bereits ab 130 °C ein fischartiger Geruch auf. Proben der Polymere wurden in einem geschlossenen Gefäß für eine Minute auf 150°C und auf 220 °C erhitzt, anschließend wurde die Gasphase mittels Headspace - Gaschromatographie untersucht. Die Detektion der Eluate erfolgte mittels Massenspektroskopie (GC-MS). Wird ein Quat-Primer – Polymer PEI_{xQ}, d.h. ein quarternisiertes PEI ohne Alkylketten kurzfristig auf 150 °C erhitzt, so findet man die typischen Abbauprodukte der Ammonium – Seitenkette, wie Methylamin oder Hydroxypropyl-N,N-N-trimethylammonium chlorid, und nur geringe Mengen von 1,2-Diaminoethan oder Pentandiamin, die auf einen Abbau der Polymerhauptkette schließen lassen. Erst bei höheren Temperaturen wächst der Anteil der Kettenspaltungsprodukte an. Dagegen konnte in der Gasphase eines auf 220 °C erhitzten PEI_{10Q}^{80R10} (Typ-I Polymer) nur Abbauprodukte der Alkylseitenkette, wie Undecanon, Epoxydodecan und Dodecanol nachgewiesen werden. Fragmente abgespaltener Ammoniumgruppen und Fragmente aus der Kettenspaltung wurden nicht gefunden. Möglicherweise verläuft die Zersetzung dieser Baugruppen langsamer, wenn das Makromolekül mit Alkylketten substituiert wird.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die synthetisierten Primer-Polymere stabil genug sind, um zur Asphalt Herstellung eingesetzt werden zu können. Allerdings ist die thermische Stabilität vermutlich nicht hoch genug, um eine tage- oder wochenlange Lagerung bei 160 – 180 °C zu überstehen.

Die Löslichkeit der Polymere in Wasser und in organischen Lösungsmitteln ist von besonderem Interesse, um Korrelationen zu den Fähigkeiten zur Dispersion von Nanopartikeln in Bitumen herstellen zu können. Tabelle 2.4 zeigt eine Zusammenstellung von Mischungsversuchen von Gemischen aus je 1 wt% Polymer und dem entsprechenden Lösungsmittel, die bei 20°C jeweils 30 Minuten lang gerührt wurden. Man erkennt sehr schön, wie die Quat-Substitution die Polarität der Produkte so stark erhöht, dass sie nur noch in Wasser und Methanol, nicht aber mehr in organischen Solventien löslich sind, die reines PEI noch zu lösen vermögen (DMF, Aceton, CH₂Cl₂, Ethylacetat). Die Alkylsubstitution verschiebt dagegen die Löslichkeit der Polymere von polaren Solventien zu unpolaren Lösungsmitteln, denn PEI ist wasserlöslich und unlöslich in Toluol, Hexan etc., während sich die wasserunlöslichen Typ-I und Typ-II – Polymere gerade in Toluol, Cyclohexan und n-Hexan auflösen. Die Hydrophobie dieser Produkte ist eine erwünschte

Tabelle 2.4 Löslichkeit von 1 wt% Polymer in Lösungsmitteln (20 °C, 30 Minuten)

	xQ	0	13	0	10	10	0
	yR	0	0	80	60	60	60
	Rn	–	–	10	10	14	14
Wasser		+	+	x	x	x	x
Methanol		+	+	d	d	d	x
Dimethylformamid		+	x	x	x	x	x
Aceton		+	x	x	x	x	x
Dichlormethan		+	x	+	+	+	+
Chloroform		+	d	+	+	+	+
Ethylacetat		d	x	x	x	x	d
Tetrahydrofuran		d	x	+	+	+	+
Diethylether		x	x	+	+	+	+
Toluol		x	x	+	+	+	+
Cyclohexan		x	x	+	+	+	+
n-Hexan		x	x	+	+	+	+

xQ = Quarternierungsgrad in mol%, yR = Alkylierungsgrad in mol%, Rn = Zahl der Kohlenstoffatome der

Alkylseitenketten, + = klare Lösung, x = unlöslich, d = Dispersion / Quellung

Eigenschaft, weil so insbesondere Hygroskopie vermieden wird und nicht zu erwarten steht, dass die Polymere die Bitumen – Bindemittel wasseranfällig bzw. wasserdurchlässig machen werden.

2.2.4 Versuche zur Synthese nicht-epoxidischer Primer - Polymere

Es wurde versucht, PEI mit 2-Undecanon durch Bildung Schiff'scher Basen, d.h. durch Imin- oder Enaminbildung (vergl. Bild 2.7) zu alkylieren. Diese Untersuchungen wurden durch den geringen Preis des Edukts motiviert, welches in großtechnischem Maßstab viel leichter verfügbar ist als langkettige Alkylepoxide.

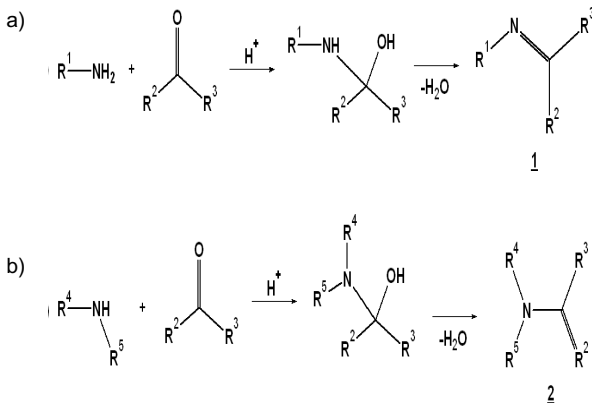


Bild 2.7: Reaktion von (a) primären und (b) sekundären Aminogruppen mit Ketonen unter Bildung von Iminen und Enaminen

Nachdem es in mehreren Versuchsreihen unter Variation von Lösungsmittel, pH-Wert des Reaktionsgemischs, Temperatur und Reaktionszeit, sowie unter Einsatz wasserentziehender Mittel nicht gelang, einen hinreichend hohen Umsatz zwischen Undecanon und PEI zu erreichen, wurden die synthetischen Arbeiten zugunsten der Großsynthese von Typ-I und II – Polymeren aufgegeben.

Es ist anzumerken, dass auf diesem Gebiet noch ein erhebliches synthetisches Potential vorhanden ist, dessen eingehender Untersuchung in weiteren Arbeiten angeraten scheint.

2.3 Polystyrol-Quat-Primer Polymere

Das Ziel der Arbeiten in diesem Projektteil war die Synthese von Primer – Polymeren des Typs PEI_xQ_yPS_n (= Typ-III) mit einem hochverzweigten Polyethylenimin (=PEI) – Kern und sowohl

Glycidylammoniumchlorid-, als auch Polystyrol – Seitenketten. Wie bei den oben beschriebenen Typen I und II dienen die positiv geladenen Ammonium – Seitengruppen als Haft- und Ankergruppen, während die Polystyrolketten als Solvatisierungsgruppen dienen, die gut mit der Asphaltphase des Bitumenbindemittels wechselwirken sollen.

Grundsätzlich gibt es zwei komplementäre Strategien, um Polyethylenimin – Polystyrol Sternblockcopolymer aufzubauen. Zum Einen kann man PS – Ketten, ausgehend von kovalent am PEI fixierten Initiatoren, auf das PEI aufwachsen lassen („Grafting-From“ - Methode). Zum Anderen kann man endreaktive PS – Ketten auf einen PEI – Kern aufpfropfen („Grafting-To“-Methode).

2.3.1 Grafting-From Synthesen

Es wurde zunächst versucht, mit Hilfe der Grafting-From – Methode unter Anwendung des „Radical Addition Fragmentation and Transfer“ (= RAFT) - Polymerisationsverfahrens zum Ziel zu gelangen. Dazu wurde im ersten Schritt Polyethylenimin mit dem Quat-Reagenz und im zweiten Schritt mit Propylenoxid umgesetzt, wodurch Hydroxymethylen – funktionalisiertes PEI_xQ^yOH entstand. Anschließend werden Xanthatgruppen an die OH-Gruppen addiert welche als RAFT - Initiatoren bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation mit Styrol dienen, d.h. es wurde ein quarternisierter PEI – RAFT Makroinitiator erzeugt. Im nachfolgenden Schritt wurde versucht, Styrol mittels RAFT auf den Makroinitiator aufzupolymerisieren. Diese Versuche schlugen fehl, da die Propfprodukte stets schnell vernetzten und daher weder gereinigt, noch charakterisiert werden konnten. Das Verfahren wurde schließlich zugunsten des alternativen Grafting-To Ansatzes aufgegeben.

2.3.2 Grafting-To Synthesen

Da Polystyrol von Aminen nicht nukleophil angreifbar ist, mussten zuerst kurze Polystyrolketten (= PS) mit endständigen Reaktivgruppen synthetisiert werden. Aufgrund von Vorversuchen wurde entschieden, sog. „NHS – Telechele“ mittels Atom-Transfer Polymerisation, ATRP (MATYJASZEWSKI, 2007), aufzubauen, die als Endgruppe genau eine N-Hydroxysuccinimid- (=NHS) und eine Bromendgruppe tragen (s. Bild 2.8a). In einem nachfolgenden Schritt werden diese NHS-Telechele und Glycidylammoniumchlorid im Sinne einer „Grafting-To“ - Reaktion auf den hochverzweigten PEI – Kern aufgepfropft (Bild 2.8b). Damit ist das Primer-Polymer fertig, aber es stellte sich heraus, dass diese Produkte bereits während der Reinigung und Trocknung irreversibel vernetzen, weil die Brom

- Endgruppen der PS-Seitenketten mit Aminogruppen intra- wie intermolekular zu reagieren vermögen. Um diesem Übelstand abzuhelfen wurden die Polymere noch mit Ethanolamin umgesetzt, um die terminalen Bromgruppen gegen unreaktive Enden auszutauschen (Bild 2.8c)

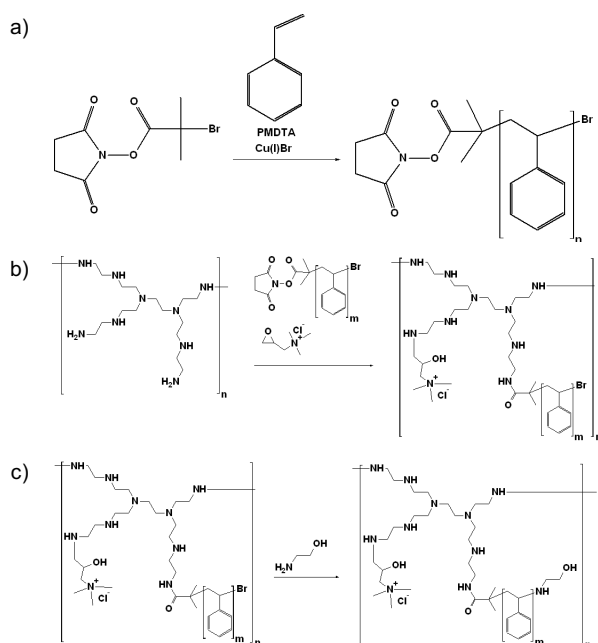


Bild 2.8: Synthese von $PEI_xO^yPS_n$ (= Typ-III) – Polymeren. (a) Synthese endreaktiver Polystyrol – Telechele und Synthese von Quat-Primer-Polymeren durch grafted von PS- und Quat-einheiten auf PEI (b) und Entfernen terminaler Bromgruppen (c).

Synthese der NHS-Telechele

Im ersten Schritt wurde der Initiator 2-Brom-2-methylpropionsäure-(2,5-dioxopyrrolidin-1-yl)ester (Initiator **I1**) mittels Steglich – Veresterung nach Literaturvorschrift (NEISES, 1978) aus N-Hydroxysuccinimid und Brom-methylpropionsäurechlorid synthetisiert. Anschließend wurden zwei Polystyrol NHS – Telechele mit den Polymerisationsgraden $X_n = 61$ (**PSA1**, $M_n = 6.400$ g) und $X_n = 22$ (**PSA2**, $M_n = 2.300$ g) mittels ATRP in Gegenwart von Cu(I)Br und Pentamethyldiethylentriamin (=PMDETA) als ATRP – Katalysator hergestellt. Vom NHS-Telechel **PSA1** wurden ca. 500 g produziert, so dass eine größere Menge Primer – Polymeren herstellbar war (s. Tabelle 2.5). Man beachte, dass diese Reaktion „in Bulk“, d.h. ohne Lösungsmittel durchgeführt wird. Allerdings wurden die Polymere durch Umfällen in Methanol gereinigt, was in der technischen Großproduktion nicht möglich wäre.

Tabelle 2.5 Reaktionsbedingungen und Produktmengen der Synthese von Initiator I1 und Polystyrol NHS-Telechelelen

V	$M_n^{(c)}$ [g/mol]	Bedingungen	Y [%]	m [g]
I1		20 °C, 216 h, THF	62.5	55.4
PSA1	6.400	60 °C, 8h ^(a)	46.5	505.4
PSA2	2.300	60 °C, 8h ^(b)	14.6	2.2

M_n = Zahlenmittel des Molekulargewicht, Y = Ausbeute, m = synthetisierte Menge, (a) Cu(I)Br : PMDETA : I1 : S = 1.5 : 1.5 : 1 : 50, (b) Cu(I)Br : PMDETA : I1 : S = 1.5 : 1.5 : 1 : 18, (c) SEC Molekulargewichte (MALLS, RI)

Die 1H -NMR – Spektren von Initiator **I1** und NHS – Telechel **PSA1** sind in Abb. 2.9., zusammen mit den Strukturformeln der Substanzen und den Struktur – Signalzuweisungen abgebildet.

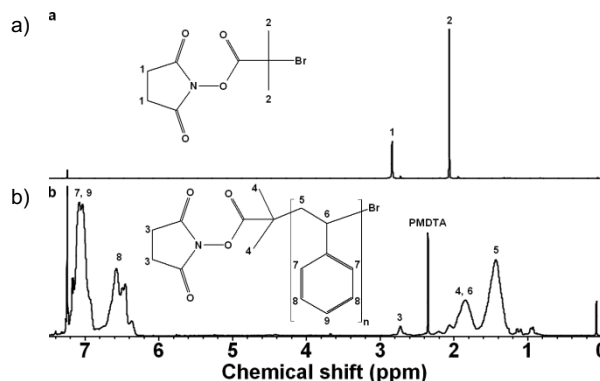


Bild 2.9: 1H -NMR Spektren von Initiator I1 und Polystyrol NHS-Telechel PSA1

Es wurden keine Fremdsignale gefunden, die Substanz ist also „NMR-rein“ (Reinheit > 95%). Auch alle Signale des ^{13}C -NMR – Spektrums (nicht abgebildet) konnten zugeordnet und die Struktur der Telechele somit bestätigt werden. Wie zusätzliche 1H -DOSY Messungen verifizierten, waren beide Telechele frei von unumgesetzten niedermolekularen Substanzen und enthalten die benötigten NHS – Endgruppen. Aus der integralen Intensität des Endgruppensignals bei $\delta = 2.7$ ppm (Bild 2.9b, #3) und den Signalen der Styroleinheiten (6.2 – 7.5 ppm, #7-9) wurde ein Zahlenmittel von $M_n^{(NMR)} = 6$ kg/mol errechnet, analoge Messungen ergaben $M_n^{(NMR)} = 1.35$ kg/mol für Telechel **PSA2**. Das Molekulargewicht der Telechele wurde zusätzlich mittels Größenausschluss – Chromatographie (SEC, Abb. 2.10) unter Multiwinkel – Lichtstredetektion (MALLS) und Brechungsindex – Detektion zu $M_n^{(SEC)} = 6.400$ g/mol und $M_w/M_n = 1.04$, bestimmt, während **PSA2** ein Molekulargewicht von $M_n^{(SEC)} = 2.300$ und

einen Polydispersitätsindex von $M_w/M_n = 1.08$ aufwies. Die Differentialkalorimetrische Analyse zeigte, dass die NHS-Telechele Glasübergangstemperaturen von $T_G = 82.5\text{ °C}$ (**PSA1**) und $T_G = 57.5\text{ °C}$ (**PSA2**) aufweisen, deutlich geringer als die Glasübergangstemperatur von Polystyrol mit hoher Molmasse (100 °C), was für Oligomere typisch ist.

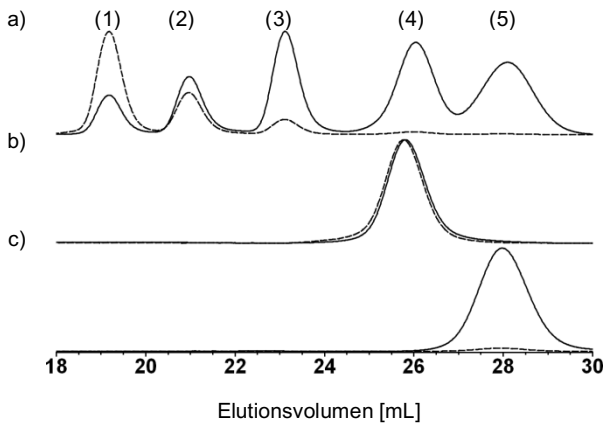


Bild 2.10: SEC – Eluogramme (a) eines Polystyrol – Mischstandards (5: 1.92, 4: 5.61, 3: 27.5, 2: 120, 1: 524 kg/mol) und den Polystyrol NHS-Telechelen **PSA1** (a) und **PSA2** (b). (---: RI, —: MALLS-Detektion)

Es wurden also zwei Polystyrol NHS-Telechele mit passenden Molekulargewichten, enger Molekulargewichtsverteilung und einer NHS – Reaktivestergruppe pro Makromolekül synthetisiert. Das in einer Menge von 500 g hergestellte Telechel **PSA1** wurde zur Synthese von Typ-III Polymeren herangezogen.

Synthese von Typ-III Polymeren $PEI_{xQ}yPS_n$

Die Synthese der Typ-III Polymeren $PEI_{xQ}yPS_n$ musste in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt werden, da Polystyrol-Telechele und PEI in Reinsubstanz nicht miteinander mischbar sind.

Tabelle 2.6 Synthetisierte Typ-III Polymere $PEI_{10Q}zPS_n$ (PEI + PSA + Glycidylammoniumchlorid: 60 °C , 23h, + Aminoethanol: 60 °C , 66h)

	xQ	$M_n^{(PS)}$ [g/mol]	zPS [mol%]		Y [%]	m [g]
PEP1	10	2.300	6,3	60 °C , 23h	51,2	1,2
PEP2	10	6.400	2,2	60 °C , 23h		577,1
PEP3	10	6.400	2,2	60 °C , 23h		128,2

M_n = Zahlenmittel des Molekulargewicht, zPS = Molarer Anteil an Styrol – Einheiten, Y = Ausbeute, m = synthetisierte Menge

Bei 60 °C konnten PEI-10.000, Glycidylammoniumchlorid und NHS-Telechele innerhalb von 23 Stunden miteinander umgesetzt werden. In den ersten Versuchen gelang es nicht das Polymere zu isolieren, weil es während des Reinigungsvorgangs, insbesondere beim Aufkonzentrieren der Lösungen, vernetzte. Da bekannt ist, dass Alkylbromide mit Aminen im Sinne einer nukleophilen Substitution reagieren können, wurde vermutet, dass die aus der ATRP – Synthese stammenden Brom-Endgruppen der PS – Ketten die Ursache für diese Reaktion waren. Um diese unschädlich zu machen, wurden die Polymere nach der Pfropfreaktion mit einem großen Überschuss an Aminoethanol (PS : AE = 1 : 62) für 66 Stunden bei 60 °C erhitzt. Die so erzeugten Polymere konnten anschließend problemlos isoliert und getrocknet werden. In Tabelle 2.6 sind die Daten der Ansätze zusammengestellt, die für das Projekt relevant sind. Vom Typ-III Polymeren $PEI_{10Q}zPS_6$ mit einem Quarternierungsgrad von 10 mol% und einem PS – Propfgrad von 2.2 mol% wurden insgesamt knapp 680 g hergestellt. Wegen des relativ hohen Molekulargewichts der aufgepfropften PS – Ketten bedeutet ein Propfgrad von nur 2.2 mol%, dass das Primer-Polymer zu rund 76 Gewichtsprozent aus Polystyrol besteht. Die Spektren der Verbindung $PEI_{10Q}zPS_6$ (= **PEP2**) sind in Abb. 2.11 zusammengestellt.

Die erfolgreiche Addition des PS NHS-Telechels und des Glycidylammoniumchlorids konnte durch 1H -NMR-Spektroskopie (Bild 2.11a) nachgewiesen werden. Die Signale der Methylengruppen der Ethylenimin – Wiederholungseinheiten erscheinen im Verschiebungsbereich von 3.0 – 2.4 ppm (Bild 11a, Signale 1 – 3, 6), diese überlappen mit den Signalen der $>N-CH_2$ - Einheiten (#7) der Seitenketten. Die Ethylenimin – Einheiten in der Umgebung der Amidgruppen (Signale #4, 5) sind zwischen 3.5 – 3.3 ppm zu erkennen, die Peaks der Methylgruppen der Ammonium – Seitengruppen wurden bei $\delta = 3.4 – 3.2$ ppm detektiert (Signale #9), zusammen mit den N^+-CH_2 – Gruppen (#10). Die Methinprotonen der $>CH(OH)$ - Struktureinheit (Signal #8) sendet bei 4.50 - 3.10 ppm, dieses Signal überlappt mit den breiten Banden der Methylenheiten der Polystyrolkette (#18). Die sechs H-Atome der Methylgruppen #11, welche die Verbindungsstelle zwischen PEI und PS bilden, erscheinen bei 1.24 ppm, während die Emissionen der H-Atome #12 und #17 der Polystyrol – Methylengruppen bei 1.7 und 1.2 ppm gefunden werden und die Methin – Wasserstoffatome (#13) des PS – Rückgrats zwischen 2.2-1.7 ppm senden. Die Signale der H-Atome der aromatischen Gruppen der PS – Ketten findet man zwischen 7.2 und 6.85 ppm (Signale #14, #16, #19 und

#21), sowie 6.85 – 6.3 ppm (#15, #20). Auch die Aminoethanol – Endgruppen der Polystyrolketten konnten anhand ihrer Signale bei 3.8 – 3.6 ppm (#22) und 3.0 – 2.8 ppm (#23) identifiziert werden. Da die Signale der meisten Strukturelemente stark überlappen ist eine quantitative Auswertung des Spektrums nur sehr schwer möglich, immerhin zeigt die Anwesenheit der Signale, dass alle erwarteten Strukturelemente im Makromolekül vorhanden sind.

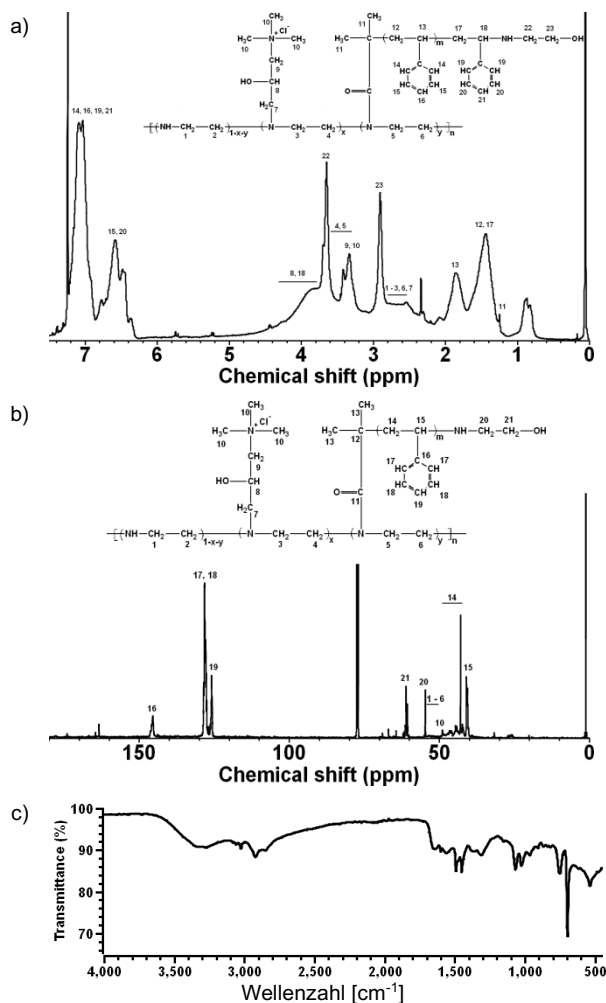


Bild 2.11: (a) ^1H - und (b) ^{13}C -NMR und (c) ATR-FTIR Spektren des Typ-III Polymers $\text{PEI}_{100}^{2.2}\text{PS}_{6k}$ (NMR: CDCl_3 , 20°C , δ/ppm , IR: Film auf ATR-Einheit)

Mittels $^1\text{H-DOSY}$ – NMR (nicht abgebildet) konnte nachgewiesen werden, dass die Struktureinheiten auch am Polymeren fixiert vorlagen, also kein Gemisch aus Polymeren und niedermolekularen Verbindungen vorhanden war. Auf der Diffusionsachse erstrecken sich die Signale der Polystyrol – Seitenketten über einen weiten Bereich von $-\log D = 8.4$ – 8.95 , was die kovalente Fixierung der Ketten an den PEI – Kern impliziert. Die Styroleinheiten am äußeren Kettenende sind relativ frei beweglich und besitzen daher einen höheren effektiven

Selbstdiffusionskoeffizienten als die Styrolgruppen, die nahe am PEI – Kern sitzen, wo sie und ihre Bewegungsmoden an das Kernpolymer gebunden sind. Es ist hervorzuheben, dass diese Messungen beweisen, dass die 60 stündige Aminolyse mit Ethanolamin die Amidbindungen zwischen PS-Ketten und PEI – Kern nicht zerstört hat. Auch die Signale des $^{13}\text{C-NMR}$ – Spektrums, abgebildet in Abb. 2.11b, konnten den Strukturelementen zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum des Typ-III – Polymeren (Abb. 2.11c) erkennt man die N-H und die O-H Streckschwingungsbanden der Amino- und der 2-Hydroxypropylgruppierungen zwischen 3110 und 3638 cm^{-1} , das Bandenmaximum liegt bei 3281 cm^{-1} . Die C-O – Streckschwingung der sekundären Alkoholgruppen ist bei 1069 cm^{-1} zu finden, während die primären C-OH – Gruppen der Aminoethanole bei 1026 cm^{-1} absorbieren. Die Anwesenheit von Amidgruppen kann anhand der C=O Amid-I Bande bei 1651 cm^{-1} und der Amid-II Bande bei 1538 cm^{-1} nachgewiesen werden. Die aromatischen Ringe der PS – Gruppen verraten ihre Anwesenheit durch C-H Streckschwingungsbanden bei 3081 und 3058 cm^{-1} , sowie C-C – Streckschwingungsbanden bei 1600 , 1492 und 1451 cm^{-1} , während die aliphatischen CH-Gruppen typische Banden bei 2959 , 2920 , 2848 cm^{-1} (ν_{CH}) und 1362 cm^{-1} erzeugen. Insbesondere wurden keine Schwingungen von Succinimid bzw. Epoxidringen gefunden.

Mit Hilfe der Elementaranalyse wurde versucht, auf Basis des Stickstoff : Kohlenstoff – Verhältnisses den PS – Pfpopfgrad zu berechnen. Dabei wurde für **PEP1** ein Wert von $Z_{\text{PS}} = 4.3\text{ mol}\%$ und mit **PEP2** $Z_{\text{PS}} = 0.7\text{ mol}\%$ erhalten. Diese Werte liegen beide deutlich unter den Erwartungswerten aus der Stöchiometrie des Ansatzes (**PEP1**: $6.3\text{ mol}\%$, **PEP2**: $2.2\text{ mol}\%$). Es ist natürlich nicht auszuschließen, dass während des Aminolyseschritts ein Teil der PS – Ketten vom Polymeren abgespalten und während der Aufarbeitung und Reinigung abgetrennt wurden. Es ist jedoch zu bedenken, dass die Elementaranalyse an Polymeren schwierig und ungenau ist. Gerade die Bestimmung kleiner Stickstoffanteile ist mit großen Fehlern behaftet, daher wird im folgenden Bericht weiter der stöchiometrische Pfpopfgrad verwendet. Es soll aber betont werden, dass der wahre Pfpopfgrad sicherlich geringer ist als der stöchiometrische und sehr wahrscheinlich höher als der aus den Elementaranalysen abgeleitete Wert.

Auch der Quarternisierungsgrad konnte nicht aus NMR – Daten abgeleitet werden. Da aber aus den vorangegangenen Arbeiten bekannt war, dass Glycidylammoniumchlorid quantitativ mit PEI abreagiert, wird angenommen dass der wahre

Quarternisierungsgrad der Typ-III – Polymere dem stöchiometrischen Wert von $xQ = 10 \text{ mol}\%$ entspricht. Mit diesen Nominalwerten gerechnet, beträgt das Molekulargewicht von **PEP1** $M_n^{(\text{nominal})} = 46.800 \text{ g/mol}$ und das von **PEP2** ist $M_n^{(\text{nominal})} = 46.200 \text{ g/mol}$.

DSC – Messungen zeigten, dass beide Typ-III Polymere **PEP1** und **PEP2** jeweils nur eine Glasstufe bei $T_G = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, bzw. $T_G = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ aufwiesen. Dieser Glasübergang wurde den PS – Seitenketten zugeordnet, weil die Glasstemperatur von PEI_{10Q} unterhalb von $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt (BECKMANN, 2012). Da diese Werte von den Glasstemperaturen der PS NHS – Teilechele um ca. 2.5 abweichen, ist auch dieser Befund ein Hinweis auf die kovalente Anbindung der PS-Ketten an den PEI – Kern.

Wie auch bei den Alkyl-Quat-Primer Polymeren, so wurde auch die Löslichkeit der Typ-III Primer in Wasser und organischen Solventien bei 20°C an 1 wt%igen Lösungen untersucht (vergl. Tabelle 2.7).

Tabelle 2.7 Löslichkeit von 1 wt% Typ-III Polymer in Lösungsmitteln ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 Minuten)

	PEP1	PEP2
xQ [mol%]	10	10
zPS ^(a) [mol%]	6.3	2.2
$M_n^{(\text{PS})}$ [g/mol]	2.300	6.400
Wasser	x	x
Methanol	x	x
Dimethylformamid	+	d
Aceton	x	x
Dichlormethan	+	d
Chloroform	+	d
Ethylacetat	d	x
Tetrahydrofuran	o	x
Diethylether	x	x
Toluol	o	x
Cyclohexan	x	x
n-Hexan	x	x

xQ = Quarternisierungsgrad in mol%, zPS = PS - Pfropfgrad in mol%, $M_n^{(\text{PS})}$ = Zahlenmittel des Molgewichts der PS - Ketten, + = klare Lösung, x = unlöslich, d = Dispersion / Quellung, (a) Nominalwerte aus Ansatz-Stöchiometrie

Das Typ-III – Polymer mit den kürzeren PS – Seitenketten (**PEP1**) ist löslich in Dimethylformamid,

Dichlormethan und Chloroform, es kann noch in Ethylacetat dispergiert werden, ist aber bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ in allen polaren und unpolaren Solventien unlöslich. Die Lösungseigenschaften von **PEP2**, dem Polymeren mit langen PS – Ketten, sind noch schlechter, denn es lässt sich in DMF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 nur dispergieren bzw. quellen, ist aber in allen anderen Solventien unlöslich. Offensichtlich bestimmt die hohe Glasstemperatur des das Makromolekül umgebenden PS – Ketten das Geschehen, denn in der Wärme konnte das Produkt z.B. in DMF gelöst werden. Weiterhin ist bei hohen Molekulargewichten immer mit einer verringerten Lösungsgeschwindigkeit zu rechnen, so dass die aus Gründen der Vergleichbarkeit gewählten 30 Minuten Rührzeit zu wenig waren, um den Lösevorgang ablaufen zu lassen.

2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die synthetischen Aufgaben im vollen Umfang bewältigt werden konnten. Es war sowohl möglich Alkyl-, als auch Polystyrol-Quat-PEI – Primer Makromoleküle im Halbtechnikumsmaßstab ($> 500 \text{ g}$) zu synthetisieren. Typ-I und Typ-II (= Alkyl-Quat-Primer, PEI_{xQ}^{yRn}) lassen sich glatt in lösungsmittelfreier Reaktion aus technischem PEI und kommerziell erhältlichen Alkyl- bzw. Ammonium – Epoxiden herstellen. Von Polymertyp-I wurden ca. 9,5 kg produziert und vom Polymertyp-II ca. 2,5 kg. Beide Polymertypen besitzen eine sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wenn eine hohe Zahl an Alkylketten an das Poly(ethylenimin) addiert wird, wodurch sie mit Bitumen sehr gut kompatibel sein sollten. Allerdings können diese Polymere nicht über längere Zeit ($> 1 \text{ h}$) auf $160\text{-}180^\circ\text{C}$ erhitzt werden, da sonst eine starke Zersetzung der Polymere stattfindet.

Auch die Synthese von Typ-III – Polymeren, PEI_{xQ}^{zPS} , konnte erfolgreich durchgeführt werden, wobei die Synthese im 500 g – Maßstab ebenfalls möglich war. Allerdings war die Herstellung dieser Verbindungen erheblich aufwändiger als die Produktion vergleichbarer Mengen an Typ-I bzw. Typ-II – Polymeren, da die Reaktionen in Lösung durchgeführt werden mussten. Aufgrund der komplexen Molekülstruktur ist nur eine eher qualitative Strukturanalyse möglich und die Polymere sind bei Raumtemperatur schlechter in unpolaren Lösungsmitteln löslich als die Alkyl-Quat-Primer Polymere.

3 [MMT/PEI_{xQ}^R] - Addukte

In diesem Kapitel wird über Synthese und Charakterisierung polymermodifizierter, plättchenförmiger Nanopartikel aus Montmorillonit und Quat-Primer Polymeren, den sog. [MMT/PEI_{xQ}^{YR}]-Addukten berichtet.

Montmorillonit (= MMT) ist ein Tonmineral, ein Schichtsilikat aus der Familie der Phyllosilikate. Die Schichten bestehen aus einem festen Gerüst aus Silizium und Sauerstoff mit wechselnden Anteilen eingebauter Aluminium und Magnesium – Ionen (Bild 3.1). Die Schichten sind negativ geladen und werden von Natrium, Magnesium und Calcium – Gegenionen zusammengehalten (STRUNZ, 2001). Der Schichtabstand (= kristallographische c-Achse) beträgt in trockenem Zustand 1.542 nm, das Mineral kann Wasser und polare Lösungsmittel aufnehmen und dabei stark quellen ($q \sim 2.7$), wodurch der Schichtabstand auf ca. 2 nm ansteigen kann. Weiterhin sind die eingelagerten Kationen gegen andere Kationen austauschbar, die Ionentauschkapazität von reinem MMT liegt bei ca. 100 – 120 meqv (KRISHNAMOORTI, 1997). Es ist allgemein bekannt, dass Schichtsilikate sehr einfach in einem entsprechenden Lösungsmittel dispergiert werden können, da nur schwache Wechselwirkungen die Aggregate zusammenhalten. Dabei können Schichtsilikate in einzelne Lagen exfoliiert werden.

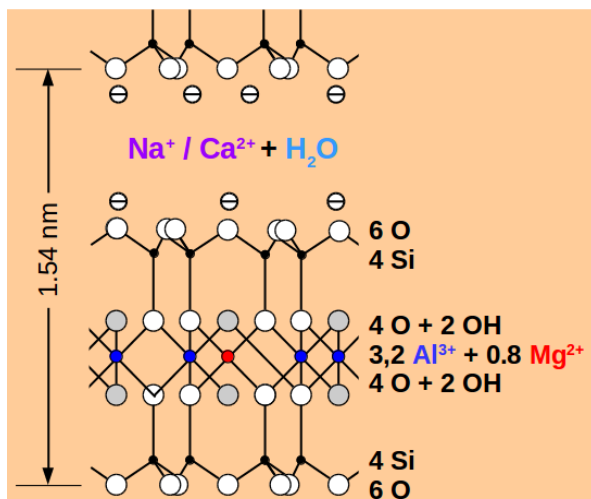


Bild 3.1: Schematische Darstellung der Struktur von Montmorillonit,
 $(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})[(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot\text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$
 (STRUNZ, 2001)

Verwendet man zur Dispersion und Exfoliation des Schichtsilikats ein Lösungsmittel, in dem sich ein Polymer gut löst, dann adsorbiert das Polymere auf den delaminierten Lagen des Schichtsilikates. Wird

das Lösungsmittel entfernt, ordnen sich die Lagen zueinander an und schließen das Polymer ein, so dass im optimalen Falle geordnete Multischichten aus alternierenden Polymer- und Silikatlagen entstehen (ALEXANDRE, 2000).

Im Rahmen der Pilotstudie „NanoBitumen“ (OESER, 2014) wurde gezeigt, dass dieser direkte Weg nicht geeignet ist, um MMT – Einzellagen mit Alkyl-Quat-Primer – Polymeren zu exfoliiert und mit Polymeren zu umhüllen.

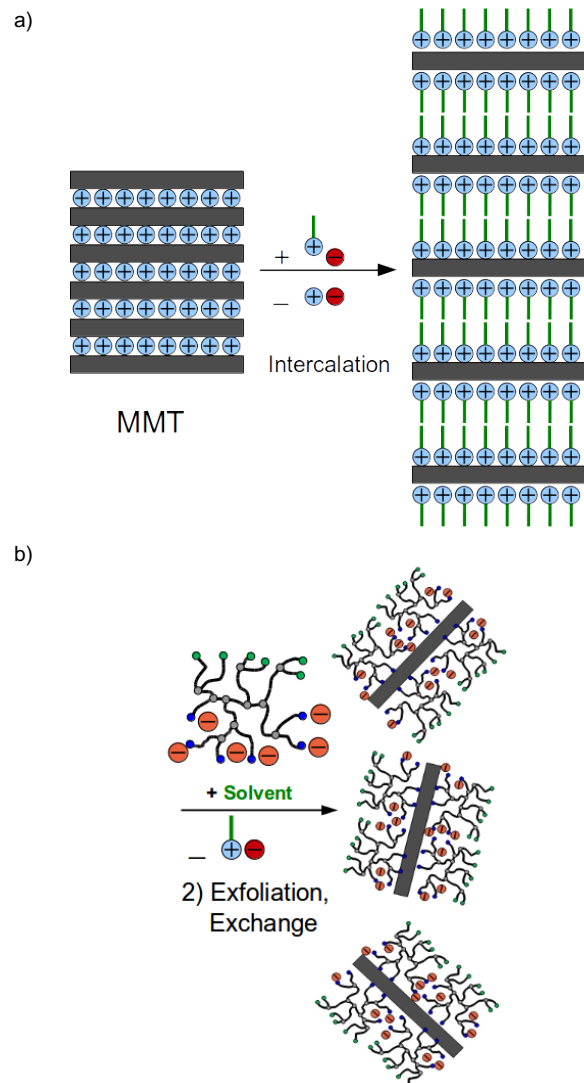


Bild 3.2: Synthese von Montmorillonit – Quat-Primer – Polymer Addukten [MMT/PEI_{xQ}^{YR}] durch ein Verdrängungsverfahren. (a) Austausch anorganischer Kationen gegen ein organisches Ion, (b) Verdrängung der monofunktionellen Ionen gegen makromolekulare Polyionen.

Stattdessen wurde die „Verdrängungssynthese“ entwickelt, die es gestattet, das Ziel in einem Zwei-Stufen Eintopfverfahren zu erreichen. Abb. 3.2 zeigt das Prinzip des Verfahrens zur Herstellung von für [MMT/PEI_{xQ}^{YR}] – Addukte. Das Schichtsilikat

wird zuerst mit einem niedermolekularen Interkalanden zusammengebracht, der sich gegen die Kationen der Silikatschichten austauscht und somit in das Silikat interkaliert. Im nächsten Schritt wird das System in Gegenwart eines Quat-Primer-Polymeren exfoliiert. Aufgrund der kooperativen polyfunktionalen Wechselwirkungen adsorbiert das Makromolekül wesentlich fester auf der Partikeloberfläche als ein monofunktionelles Molekül. Daher verdrängen die Polymere die niedermolekularen Interkalanden von der Oberfläche, so dass man zu den gewünschten [MMT/PEI_{xQ}^R] – Addukten gelangt. Man erhält dünne Plättchen mit Durchmessern von 100 – 2000 nm Durchmesser und einer Dicke von 10 – 100 nm, d.h. das Aspektverhältnis A_F der so erzeugten Plättchen liegt im Bereich von 20 – 100.

Das unter Verwendung von N-Hexadecyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (= „Cetyltrimethylammoniumchlorid“, CTAB) als niedermolekularem, monofunktionellem intermediärem Interkalanden entwickelte Verfahren ist in mehrerer Hinsicht noch nicht optimal. Insbesondere stört das während der Synthese notwendige große Lösungsmittelvolumen (ca. 50L / kg Na-MMT), welches die Raum-Zeit - Ausbeute mindert und auch die Isolierung und Reinigung der Addukte zeit- und kostenintensiv macht. Obwohl das CTAB nach der Synthese zurückgewonnen werden kann, sollte untersucht werden, ob auch andere – preiswertere – Interkalanden eingesetzt werden können.

3.1 Charakterisierung von Na-MMT

Natrium – Bentonit ist ein Naturprodukt, das im Tagebau aus Tonschichten gewonnen und anschließend etwas aufgereinigt wird. Daher enthält kommerzielles, aus Bentoniten gewonnenes MMT sowohl andere Mineralien, als auch andere Metallionen als nur die der Alkalimetalle. Aus diesem Grund wurden die gekauften Na-MMT Edukte mittels Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenz – Elementaranalyse und IR – Spektroskopie charakterisiert. In Abb. 3.3 sind die Pulver - Röntgen – Weitwinkelaufnahmen von zwei zu verschiedenen Zeitpunkten, jedoch vom gleichen Lieferanten, bezogenen Na-MMT Produkte **B1** und **B2** verglichen. Die Diffraktogramme wurden auf den Reflex bei $2\theta = 19.8^\circ$ normiert, die In-

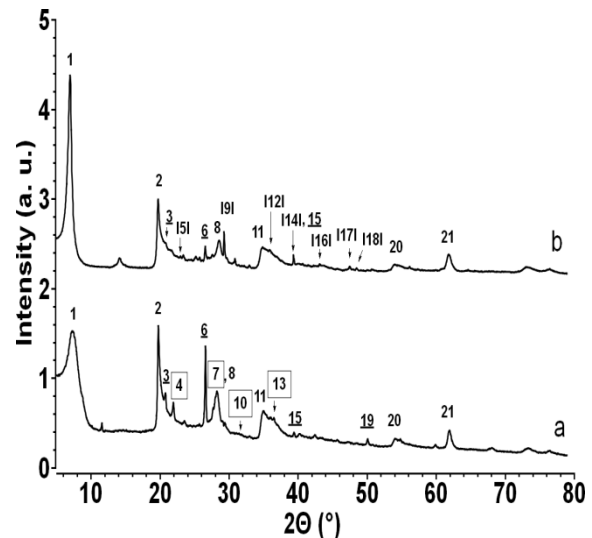


Bild 3.3: Weitwinkel – Röntgenpulver – Diffraktogramme der beiden kommerziellen Na-MMT – Proben **B1** (a) und **B2** (b).

dizierung erfolgte auf Basis von Vergleichsspektren aus einer Datenbank. Der Schichtabstand, berechnet aus dem [001] – Reflex, betrug 1.18 nm in Probe **B1**, jedoch 1.26 nm in Probe **B2**. Probe **B1** enthielt neben Na-MMT auch Cristobalit (eine SiO₂ Hochtemperaturmodifikation) und Quarz (SiO₂). Interessanterweise enthielt Probe **B2** ebenfalls Quarz, keinen Cristobalit, dafür aber Calcit (Kalkspat, CaCO₃). Wegen der starken Überlappung der Reflexe war keine quantitative Analyse möglich, immerhin war Na-MMT in beiden Proben der Hauptbestandteil.

Um den Einfluss einer Vorbehandlung auf die Zusammensetzung des Mineralgemischs zu prüfen, wurde Probe **B2** einmal mit Salzsäure (Probe **HM**: 90°C, 1 h, 1.26 g **B2** + 5 mL HCl_{conz}) und einmal mit demineralisiertem Wasser (Probe **WM**: 20 °C, 24 h, 2.0 g **B2** + 15 mL H₂O) gewaschen. Nach dem Abzentrifugieren und Trocknen wurde die Elementarzusammensetzung von **B2**, **HM** und **WM** mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (= XRF) bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Man beachte, dass XRF die leichten Elemente (Ordnungszahl < 10) nicht detektiert. Neben den erwarteten Elementen Na, Silizium und Aluminium enthielt **B1** auch Eisen, Magnesium, Calcium und Schwefel. Ein Teil dieser Elements lag in Form wasserlöslicher Salze vor, denn die mit Wasser behandelte Probe enthält weniger Silizium und Aluminium als **B1**. Aus den Elementarverhältnissen wurde die effektive Summenformel der Proben ermittelt (Tabelle 3.1). Die unbehandelte Probe

Tabelle 3.1 XRF-Elementarzusammensetzung der Na-MMT Probe **B2**, sowie von mit HCl (**HM**) und mit H₂O (**WM**) gewaschenem Na-MMT in [wt%]

	B2	HM	WM
Si	53.07	63.32	45.88
Al	17.14	18.86	14.65
Fe	11.48	11.28	12.41
Ca	8.83	0.79	17.51
Mg	3.58	2.69	3.36
Na	3.12	0.23	2.37
K	1.74	1.87	1.98
S	1.05	0.58	1.84
Cl	---	0.37	---
	Na _{0.35} (Al _{1.62} Mg _{0.38})	Na _{0.03} (Al _{1.73} Mg _{0.27})	Na _{0.30} (Al _{1.59} Mg _{0.41})
	(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂	(Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂

B1 hat ein molares Al : Mg - Verhältnis von 4.26, was in guter Übereinstimmung zu veröffentlichten Werten steht (z.B. Al : Mg = 4.56, VOGT, 1978).

Die HCl – behandelte Probe **HM** wies ein höheres Verhältnis von Al : Mg = 6.41 auf, da HCl Magnesiumionen aus dem Mineral herauslöst (JOVANOVIC, 1991). Desweiteren war es durch eine Kombination aus Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie möglich, den Mineralanteil der Proben zu ermitteln (Tabelle 3.2). Demnach enthält Probe **B2** nur ca. 72 wt% Na-MMT, dafür aber ca. 10 wt% Quarz und 11 wt% Kalkstein. Sieben Gewichtsprozent bestehen aus Eisenoxiden, Sulfaten etc. Diese Daten sind zum einen wichtig für die Stöchiometrie der Adduktsynthese, zum anderen für die spätere mikroskopische Analyse von Addukt – Bitumenkompositen. Tabelle 3.2 zeigt auch, dass Auskochen des gelieferten Materials Kalk und etwas Eisenoxid entfernt, aber dann bleibt eben anteilmäßig mehr Quarz im System (Tabelle 3.2, Spalte **HM**).

Tabelle 3.2 Mineralzusammensetzung der Na-MMT Probe **B2**, sowie von mit HCl (**HM**) und mit H₂O (**WM**) gewaschenem Na-MMT in [wt%]

	B2	HM	WM
Na-MMT	72.0	73.0	62.1
SiO ₂	9.8	19.1	8.1
Calcit	11.1	1.0	6.9
andere	7.2	6.9	8.1

Zwar kann man natürliches Na-MMT aufreinigen (z.B. EARLY, 1953), aber das Verfahren dürfte in der technischen Großanwendung nicht umsetzbar sein. Da hierfür mehrere Reinigungsschritte notwendig sind. Daher wurden die gelieferten „Na-MMT“ - Proben ohne weitere Reinigung zur Herstellung von Addukten verwendet.

Abbildung 3.4. zeigt die IR – Spektren der Proben **B1** und **B2**. Die Zuordnung der Banden wurde gemäß (FARMER, 1967) und (IFTIQUAR, 2002) vorgenommen. Na-MMT **B1** (Abb. 3.3.a) weist eine Al-OH Streckschwingungsbande bei 3624 cm⁻¹ und Si-O-Si Streckschwingungen bei 1117 cm⁻¹ und 980 cm⁻¹ auf. In der Literatur wird berichtet, dass die Bande bei 1117 cm⁻¹ von Si-O-Si – Einheiten verursacht wird, die einen Bindungswinkel von 180° aufweisen, während die Bande bei 980 cm⁻¹ einen Si-O-Si - Winkel von 120° anzeigt (IFTIQUAR, 2002). Eine Al-OH-Al Deformationsschwingungsbande wurde bei 912 cm⁻¹ detektiert und eine analoge Al-O-Si – Bande bei 514 cm⁻¹. Wasser und -OH – Gruppen verursachen Absorptionen bei 3414 cm⁻¹ und 1633 cm⁻¹ (X-O-H Deformation). Probe **B2** (Bild 3.3.b) weist die gleichen Schwingungen auf, aber im Fingerprintbereich sind die Banden breiter, zudem sind die in Probe **B1** getrennten Banden bei 1460 und 1390 cm⁻¹ zu einer Bande vereinigt. Dies ist wohl dem höheren Wassergehalt von **B2** geschuldet, der auch im O-H – Schreckschwingungsbereich von 3600 – 3000 cm⁻¹ für eine breitere und intensivere Bande sorgt. Andere, kleinere Unterschiede im Fingerprintbereich werden durch die unterschiedliche Mineralzusammensetzung (s. Tabelle 3.2) verursacht. Sie sind nur schwer erkennbar, weil die FTIR – Spektroskopie für die quantitative Bestimmung von Substanzanteilen unterhalb von 10 wt% zu wenig empfindlich ist. All diese kleineren Unterschiede in den Spektren belegen, dass beide Materialien ähnlich, aber nicht identisch sind.

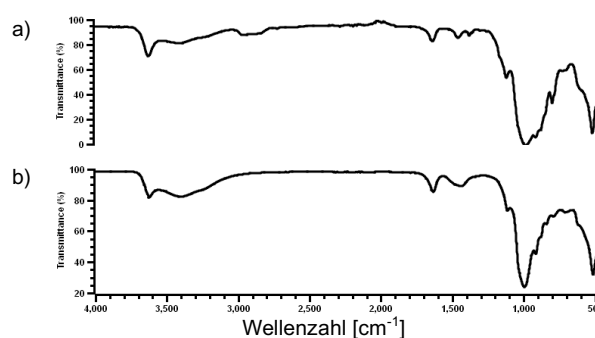


Bild 3.3: ATR-FTIR – Spektren der verwendeten, kommerziellen Natrium-Montmorillonite **B1** (a) und **B2** (b).

Die Analysen der beiden Proben **B1** und **B2** zeigen, dass offensichtlich Na-MMT – Chargen aus

unterschiedlichen Lagerstätten verkauft wurden. Für eine mögliche technische Großproduktion müssen folglich Wareneingangskontrollen entwickelt werden, um die MMT – Rohstoffe auf ihren MMT -, Wassergehalt und Mineralzusammensetzung zu prüfen. Insbesondere müsste durch vergleichende Arbeiten sichergestellt werden, dass verschiedenen Chargen stets zum gleichen Addukt führen.

Es ist davon auszugehen, dass Fremdminerale wie Quarz, Cristobalit und Calcit die Adduktsynthese nicht stören,- sie senken aber die Ausbeute. Allerdings werden die Partikel dieser Mineralien natürlich nicht exfoliiert und in Nanopartikel umgewandelt, so daß man bei einer Untersuchung der Adduktbildung, sowie bei der späteren Qualitätsprüfung einer Einarbeitung der Addukte in Bitumen – Bindemittel die Partikel der Fremdminerale nicht mit unzureichend dispergiertem [MMT/PEI_{xQ}^{yRn}] – Addukten verwechseln darf.

3.2 Zwei-Stufen Verdrängungssynthese

Die Verdrängungssynthese wurde zuerst in Form eines Zwei – Stufen Verfahrens ausgeführt. Dazu wurden im ersten Schritt Na-MMT und N,N,N-Trimethyl-N-hexadecylammoniumbromid (CTAB) gemäß Literaturverfahren (LAGALY, 1970; HE, 2005; VISHNU, 2011) miteinander umgesetzt. Dabei verdrängen die organische Ammoniumionen die Alkalimetallionen aus den Zwischenschichten des Silikats („Interkalation“) und es entsteht ein [MMT/CTAB] – Addukt. Dieses Addukt wurde anschließend mit PEI_{xQ}^{yRn} – Makromolekülen umgesetzt, um das gewünschte, exfoliierbare [MMT/PEI_{xQ}^{yRn}] – Addukt zu erhalten.

3.2.1 Synthese von [MMT/CTAB]

Die Reaktion zwischen Na-MMT und CTAB ist schematisch in Bild 3.4 dargestellt. Die Interkalation wird durchgeführt, indem man Na-MMT in Wasser quillt (65°C, 4h), CTAB zugibt (MMT : CTAB = 2wt : 3wt) und die Mischung bei 65 °C für 24 Stunden rührt. Nach dem Abzentrifugieren wird das Addukt im Vakuum bei 80°C für 24 Stunden getrocknet. In elf aufeinanderfolgenden Synthesen wurden insgesamt 2.291 g [MMT/CTAB] hergestellt. Die mittlere Ausbeute betrug 81,1% d.Th., wobei die Ausbeute allerdings zwischen 50% und 90% schwankte. Kleinere Ansätze ergaben geringere Ausbeuten, da das Produkt das an den Wänden der Zentrifugengefäße haftete nicht quantitativ abgetrennt werden konnte und die dadurch verlorene Menge bei kleineren Ansätzen einen prozentual höheren Anteil ausmachte.

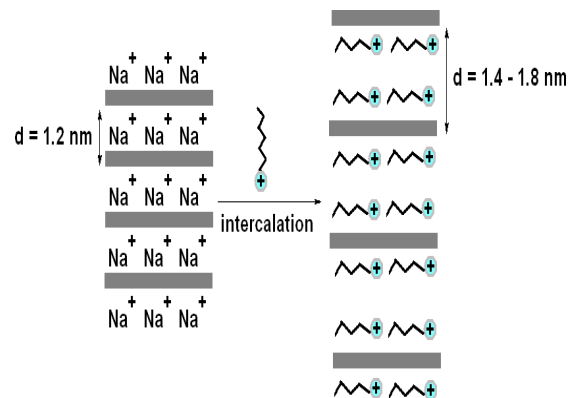


Bild 3.4: Schematische Darstellung der Bildung eines [MMT/CTAB] – Addukts.

Die Chargen wurden vereinigt und zum Produkt **E0** homogenisiert. Das [MMT/CTAB]-Addukt **E0** wurde mittels Röntgenbeugung, IR- und Festkörper – Kernresonanzspektroskopie, sowie mittels DSC und TGA untersucht. Bei der „High Resolution Magic Angle Spinning“ (HR-MAS) – NMR Spektroskopie rotiert die Probe mit einer Frequenz von 8.000 Hz um eine Achse, die um den „magischen Winkel“ von $\Theta = 54.7^\circ$ gegen die Richtung des Magnetfelds geneigt ist. Dadurch mitteln sich anisotrope Wechselwirkungen aus und man erhält hoch aufgelöste Spektren. Abb. 3.5. zeigt die ¹H- und ¹³C-NMR HR-MAS Spektren des Addukts **E0**. Man erkennt im ¹H-NMR Spektrum (Bild 3.5a) deutlich die Signale der Ammonium – Methylgruppen bei 3.35 ppm, sowie die Signale der Hexadecylkette bei 3.59, 1.94, 1.54, 1.45 und 1.03 ppm. Die Zuordnung der Signale zu den Struktureinheiten ist ebenfalls in Bild 3.5 zu finden. Auch das ¹³C-NMR Spektrum (Bild 3.5b) enthält alle Signale der Kohlenstoffatome der CTA – Einheit. Diese Daten ermöglichen es, in späteren Synthesen die Anwesenheit von CTAB in Addukten festzustellen und im Rahmen der NMR – Genauigkeit (~ 10%) zu quantifizieren.

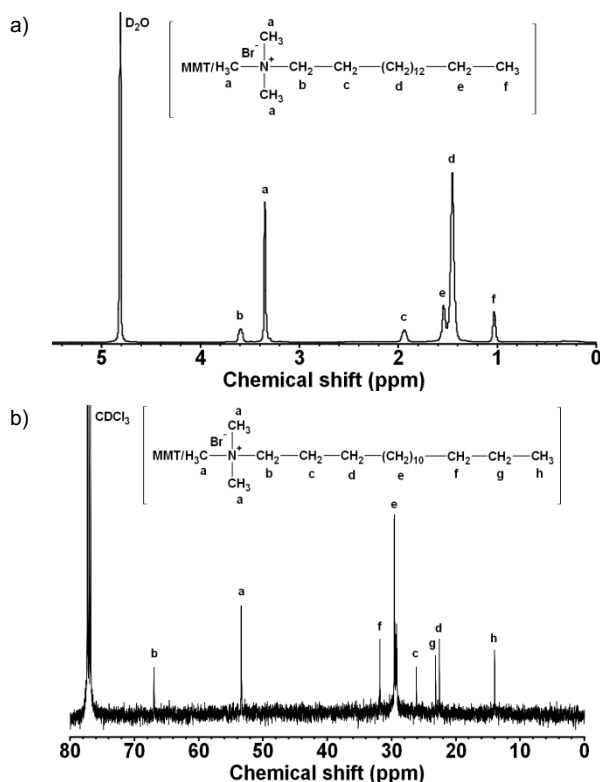


Bild 3.5: HR-MAS NMR – Spektren des [MMT/CTAB]-Addukts **E0** (a): ^1H -, (b): ^{13}C -NMR Spektrum (Rotationsfrequenz: 8 kHz, 20°C)

Abb. 3.6. zeigt die Röntgen-Pulver-Diffraktogramme von Na-MMT **B1** und des daraus gewonnenen Addukts **E0**. Das Diffraktogramm von **E0** besteht aus der Überlagerung der Beugungen mindestens zweier Gitter, das erste Beugungsmuster besteht aus den Reflexen bei $2\Theta = 6.8, 9.2, 13.7, 15.9, 17.0$ und 18.2° , wobei der als [001] indizierte Reflex bei 6.8° einen Schichtabstand von $c = 1.30$ nm anzeigt. Ein zweiter Schichtabstand von $c' = 1.95$ nm kann aus den Reflexen bei $2\Theta = 9.2, 13.7$ und 18.2° deduziert werden. Dieses Phänomen ist bekannt, denn die Alkylketten der CTA – Moleküle können, je nach dem während der Synthese angewendetem Verhältnis von Na-MMT : CTAB Mono- (BRINDLAY, 1962), Doppel oder Pseudo – trimolekulare Lagen zwischen den MMT – Schichten ausbilden (LAGALI, 1971; CHEN, 1998). Diese Mischphasen liegen nebeneinander vor und sind nicht voneinander zu trennen.

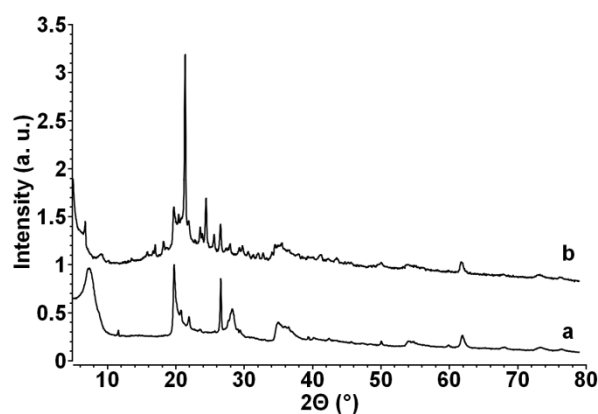


Bild 3.6: Röntgen – Pulverdiagramme von (a) Na-MMT **B1** und (b) dem [MMT/CTAB] – Addukt **E0** (Cu- K_α , 40 kV, $d[2\Theta]/dt = 0.0334^\circ/\text{s}$)

Die Anwesenheit der scharfen Reflexe in Abb. 3.6b kann als weiterer schneller diagnostischer Hinweis für die Anwesenheit von [MMT/CTAB] – Einheiten in hergestellten Addukten dienen.

Reines CTAB schmilzt bei 101.9°C , seine Schmelzenthalpie beträgt 169.9 J/g (IWAMOTO, 1981). Im DSC – Thermogramm des Addukts **E0** (nicht abgebildet) findet man hingegen zwei Endotherme bei $T_1 = 47.7$ ($\Delta H_1 = 7.9$ J/g) und bei $T_2 = 98.2^\circ\text{C}$ ($\Delta H_2 = 24.8$ J/g). Das Hochtemperatur – Signal wird dem Schmelzübergang der eingeschlossenen Alkylketten zugeschrieben (HE, 2005), die beobachtete Schmelzpunktniedrigung wird durch die geringe Dicke der Alkylkettenkristalle verursacht und kann mit Hilfe der Gibbs – Thomson Gleichung in Bezug zur Schichtdicke gebracht werden (ATKINS, 2010).

Der Gehalt des Addukts an organischem Material wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass der bis 530°C messbare Massenverlust $\Delta m/m_0$ der einzelnen **E0** – Chargen zwischen 45.5 und 58.5 wt% schwankte, wobei der theoretische Wert von $\Delta m/m_0 = 60.0$ wt% nicht erreicht wurde. Da die Synthesebedingungen während der Herstellung einzelner Chargen identisch waren, wird vermutet, dass aufgrund der schwachen Anbindung der CTAB – Einheiten an das MMT ein Teil der Moleküle während der Zentrifugations- und Waschschriffe – bei denen die Waschwasservolumina nicht exakt gleich waren – unkontrolliert abdiffundierten. Derartiges ist literaturbekannt und scheint im Hinblick auf die Verdrängungshypothese als äußerst vorteilhaft. Wie aus der Literatur entnommen werden kann (XIE, 2001) bestehen die Zerfallsprodukte aus langkettigen Alkyl- und Aminofragmenten.

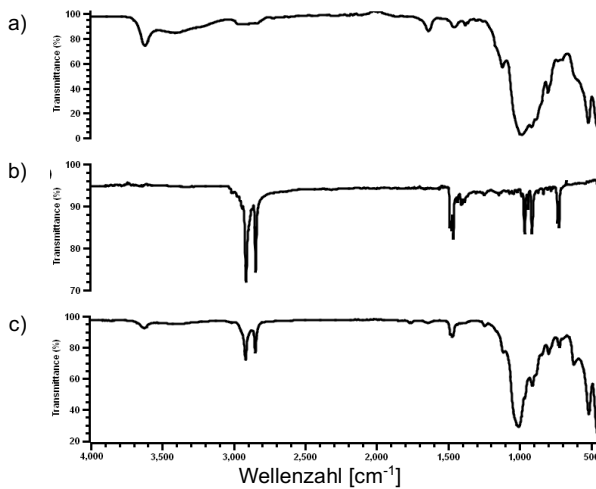


Bild 3.7: ATR-FTIR – Spektren von (a) Na-MMT **B1**, (b) CTAB und (c) [MMT/CTAB] – Edukt **E0**.

Abbildung 3.7 zeigt einen Vergleich der IR – Spektren von Na-MMT **B1** (Bild 3.7a), CTAB (Bild 3.7b) und dem [MMT/CTAB] – Addukt **E0**. Man erkennt, dass sich das Spektrum von **E0** im Wesentlichen als Überlagerung der Eduktspektren **B1** und Na-MMT präsentiert. Man findet sowohl die im Zusammenhang mit Na-MMT besprochenen Banden der Si-O-Si, Al-O und OH – Strukturen (s. Bild 3.3), als auch typische Banden von Alkylgruppen, wie 2917 und 2849 cm^{-1} ($\nu_{\text{as-}}$, $\nu_{\text{sy-CH}_2}$), 1472 cm^{-1} und 1463 cm^{-1} (δ_{CH_2}). Auch eine N-CH₃ – Deformationsschwingungsbande bei 1486 cm^{-1} fehlt nicht. Ein genauer Vergleich zeigt, dass die Si-O-Si Streckschwingung im Addukt **E0** bei 1007 cm^{-1} erscheint, im Gegensatz zu 980 cm^{-1} in Na-MMT. Diese und andere Detailveränderung deuten auf eine schwache, aber vorhandenen Wechselwirkung zwischen MMT und CTA – Einheiten, welche die lokalen Elektronendichten variieren und so die Bindungskraftkonstanten geringfügig verändern.

3.2.2 Synthese von [MMT/PEI_{xQ}^{yR}]

Die Reaktion zwischen einem [MMT/CTAB] – Addukt und PEI_{xQ}^{yR} – Alkyl-Quat-Primer Polymeren ist in Bild 3.8 schematisch dargestellt. Es wird die geringe Stabilität von [MMT/CTAB]-Addukten in wässriger Lösung ausgenutzt, um die Cetyltrimethylammonium (=CTA) – Einheiten gegen makromolekulare Polykationen auszutauschen. Diese bilden einen stabileren Komplex mit MMT aus, weil mehrere Bindungsstellen kooperativ wirken und die Bindungskonstante daher exponentiell mit der Anzahl der bindenden Gruppen pro Molekül ansteigt.

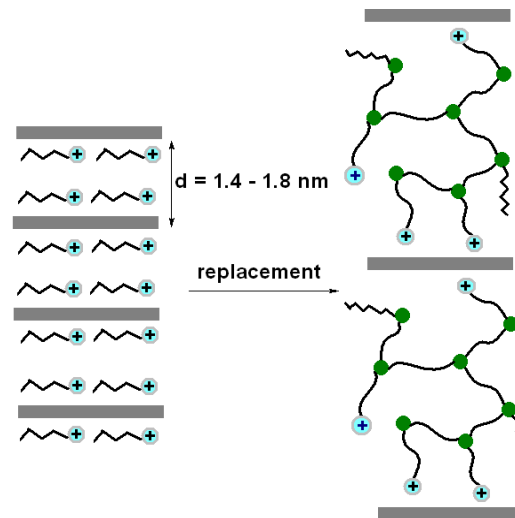


Bild 3.8: Schematische Darstellung der Synthese von [MMT/PEI_{xQ}^{yR}] – Addukten durch Verdrängung von CTA – Einheiten aus einem [MMT/CTAB] – Addukt.

Da die Coulomb – Wechselwirkung pro Ionenpaar zwischen MMT – Anionen und nieder- bzw. hochmolekularen Trimethylammoniumionen annähernd gleich groß sein dürfte, ist davon auszugehen, dass der CTA / PEI_{xQ}^{yR} – Austauschprozess nicht enthalpisch, sondern entropisch getrieben ist. Dies hat zur Folge, dass die Austauschreaktion nicht ganz lösungsmittelfrei durchgeführt werden kann, denn der Übergang der kleinen CTA – Einheiten von der MMT – Oberfläche in die Lösung ist mit einer positiven Mischungsentropie verbunden, welche vermutlich den größten Anteil zur freien Gibbs'schen Reaktionsenthalpie liefert.

Die Versuche zur Verdrängungssynthese wurde mit PEI – Quat-Primer Molekülen von kleinem Molekulargewicht ($M_n = 1.200 \text{ g/mol}$, $X_n = 28$) durchgeführt, denn wenn diese PEI – Oligomere, die wie z.B. PEI_{(X_n=28)13Q} nur ca. $n_Q = 3 - 4$ Ammoniumgruppen pro Makromolekül besitzen, die CTA – Einheiten wirksam verdrängen können, dann ist dies den Primer – Polymeren ($X_n = 230$, $n_Q = 23 - 25$) erst recht möglich.

Tabelle 3.3 Synthesebedingungen von [MMT/PEI_{xQ}^{yR}] durch Umsetzung von [MMT/CTAB] mit Primer-Polymeren

	Quat-Primer ^(a)	C _{E0} [wt%]	E0 : Polymer [wt : wt]	Reaktionsmedium
E1	PEI _{13Q}	6	1 : 0.238	H ₂ O
E2	PEI _{20Q} ^{80R1} ₀	10	1 : 0.435	H ₂ O : Ethanol ^(b)

(a) Molekulargewicht des Basis – PEI: $M_n = 1.200 \text{ g/mol}$, (b) H₂O : Ethanol = 73 : 10 (Vol : Vol), C_{E0} = effektive Konzentration von **E0** im Reaktionsmedium, **E0** = [MMT/CTAB] mit 44 wt% CTAB.

Das Addukt **E1** (= [MMT/PEI_(X_n=28)13Q]) wurde unter Verwendung des Quat-Primer Oligomeren PEI_(X_n=28)13Q in einer Dispersion aus 6 wt% [MMT/CTAB] in Wasser synthetisiert, während Addukt **E2** (= [MMT/PEI_(X_n=28)13Q^{80R10}) aus PEI_(X_n=28)20Q^{80R10} und einer Dispersion von 10 wt% [MMT/CTAB] in einem H₂O / Ethanol – Gemisch gewonnen wurde. Beide Umsetzungen erfolgten über 72 Stunden bei T = 65°C (vergl. Tabelle 3.3). In beiden Fällen wurden die organisch belegten MMT – Plättchen durch Zentrifugation vom Reaktionsmedium getrennt, mit Alkohol (**E1**: Methanol, **E2**: Ethanol) gewaschen und anschließend bei 80°C im Vakuum getrocknet. Beide erhaltenen Addukte wurden in analoger Weise charakterisiert, wie oben im Zusammenhang mit dem [MMT/CTAB] Edukt **E0** beschrieben, d.h. mittels HR-MAS-NMR (¹H-, ¹³C), Röntgenbeugung, FTIR – Spektroskopie, Elementaranalyse, TGA und DSC. Abbildung 3.9 zeigt die mittels HR-MAS

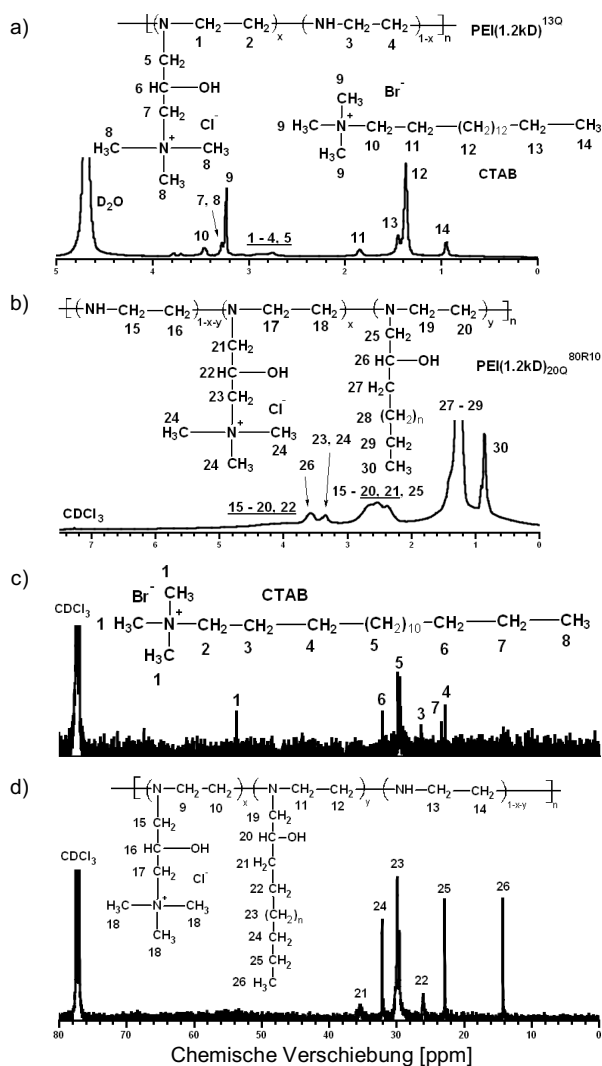


Bild 3.9: HR-MAS NMR – Spektren der Addukte **E1** und **E2**. ¹H-NMR: (a) **E1**, (b) **E2**, ¹³C-NMR: (c) **E1**, (d) **E2**. (8 kHz Rotationsfrequenz, T = 20°C).

¹H-NMR gewonnenen Spektren der beiden Addukte (Bild 3.9a, b) mit den Strukturformeln der makromolekularen Bestandteile, sowie der Zuordnung von Signalen und Strukturelementen. Im Spektrum von Addukt **E1** (Bild 2.9a) sind neben den Signalen des Quat-Primer Oligomeren sind auch Peaks klar erkennbar, die von CTAB – Einheiten hervorgerufen werden. Eine quantitative Auswertung des Spektrums ergab einen annähernden CTAB – Gehalt von 86 wt%. Dagegen ist im Spektrum des Addukts **E2** kein Signal von CTAB zu beobachten, auf Basis der bekannten Empfindlichkeit des NMR – Verfahrens ist auszusagen, dass dieses Addukt weniger als 2 wt% CTAB enthält. Nachprüfungen zeigten, dass sowohl der Ethanolgehalt des Reaktionsmediums, als auch das Waschen der abzentrifugierten Partikel mit Ethanol den geringeren CTAB – Anteil von **E2** bewirkten. Die Signale sind umso stärker verbreitert, je näher die zugehörigen Strukturelemente an der MMT – Oberfläche angeordnet sind. Dies deutet auf das Vorhandensein intensiver Spin-Gitter Relaxationsprozesse hin, die auch durch magic - angle spinning nicht zu beseitigen sind, was wiederum eine geringe Beweglichkeit der zugehörigen Atomgruppen beweist. Offensichtlich sind die Primer-Moleküle sehr fest an der MMT – Oberfläche physisorbiert. Ähnliche Informationen lieferten die ¹³C-NMR – Spektren der Addukte. Da die ¹³C-NMR – Spektroskopie viel weniger sensitiv ist, werden mit dieser Methode nur die Hauptbestandteile einer Substanz detektiert. Tatsächlich erkennt man in Bild 3.9c nur die Signale der vorhandenen CTAB – Moleküle, während die Signale der Primer-Oligomeren im Rauschen verschwinden. Das ¹³C-NMR Spektrum von Addukt **E2** (Abb. 3.9d) enthält hingegen scheinbar nur die Signale der Alkyl – Seitenketten (Abb. 3.9d, #21 – 26), während die Signale der Ammoniumgruppen, sowie der PEI – Wiederholungseinheiten unsichtbar bleiben. Auch dies ist eine Folge der festen Adsorption der Makromoleküle auf der MMT – Oberfläche.

Ein Vergleich der Infrarotspektren der Addukte **E1** (Bild 3.10a) und **E2** (Bild 3.10b) zeigt, dass praktisch keine Wasserbande (OH-Streckschwingungen 3300 – 3600 cm⁻¹) vorhanden ist, die verwendete Aufarbeitungsprozedur ist also zur Wasserentfernung und Trocknung geeignet. Das Spektrum der Substanz **E1** gleicht dem des Ausgangsstoffes **E0** (Abb. 3.7c), was bei dem NMR – analytisch festgestellten CTAB – Anteil nicht verwundert. Addukt **E2** besitzt alle Schwingungsbanden, die man erwarten kann, nämlich CH₂ – Schwingungsformen, die Si-O-Si – Bande bei 1010 cm⁻¹, sowie andere Schwingungen im Fingerprintbereich, die oben erwähnt wurden. Die IR – Spektren gestatten leider keine

weitere Aussage über die Wechselwirkung zwischen MMT und Polymer.

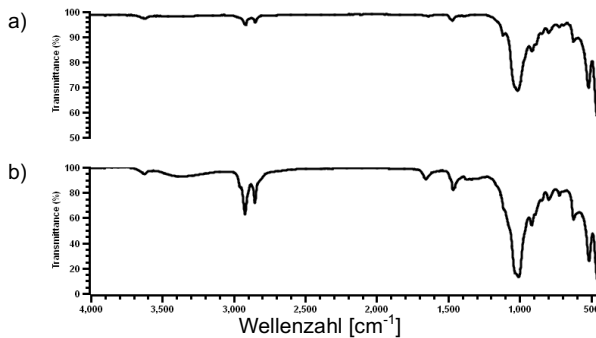


Bild 3.10: ATR-FTIR-Spektren der Addukte **E1** (a) und **E2** (b).

Ein Vergleich der Röntgen – Pulverdiffraktogramme des [MMT/CTAB] – Addukts **E0**, des Produkts **E1** und des [MMT/PEI_{(X_n=28)20Q}^{80R10}] – Addukts **E2** ist in Bild 3.11 zu sehen. Auch das Röntgenverfahren reagiert nicht empfindlich auf kleine Mengenanteile einer Mischung, man sieht im Wesentlichen die Reflexe der Hauptbestandteile. Ein Vergleich der Diffraktogramme von **E0** (Abb. 3.11a) und **E1** (Abb. 3.11b) zeigt sehr deutlich, dass **E1** fast nur aus [MMA/CTAB] besteht, dennoch sind Reflexe ($2\theta_{002} = 8.7$, $2\theta_{004} = 16^\circ$) zu finden, die einem [MMT/PEI_{(X_n=28)13Q}] – Addukt zugeordnet werden können. Aus ihnen wurde eine Gitterkonstante von $c_{E1} = 2.06 \pm 0.2$ nm berechnet, was zu einem inter – Schichtabstand von ca. $D_{E1} = 1.4$ nm führt, indem man die Dicke einer Silikatlage des MMT – Kristalls ($d_{MMT} = 0.66$ nm) subtrahiert. Diese Größe ist vergleichbar mit dem Durchmesser eines leicht zusammengedrückten PEI_{(X_n=28)13Q} – Moleküls, dessen ungestörte Dimension aus der Dichte des reinen Oligomeren zu $d_P = 1.75$ nm abgeschätzt wurde. Die Substanz **E1** enthält demnach durchaus interkaliertes Polymer neben einem großen Überschuss nicht entferntem Ausgangsmaterial. Den Reflexen des [MMT/PEI_{(X_n=28)20Q}^{80R10}] – Addukts **E2** konnten im Rahmen eines monoklinen Kristallsystems die Miller – Indices $[hkl] = [002] - [009]$ zugeordnet werden. Es wurde auf den Schichtabstand d_{001} extrapoliert, die Gitterkonstante $c_{E2} = 4.38 \pm 0.3$ nm und daraus der inter – Schichtabstand zu $D_{E2} = 3.72$ nm berechnet. Dieser Wert ist deutlich höher als der inter – Schichtabstand von [MMT/CTAB] mit $D_{E0} = 0.64 - 1.29$ nm, was die vollständige Interkalation der Makromoleküle belegt.

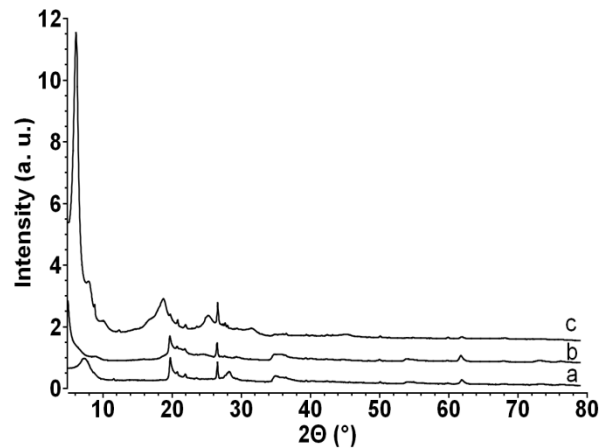


Bild 3.11: Röntgen – Pulverdiagramme von (a) Na-MMT **B1**, (b) Addukt **E1** und (c) Addukt **E2**. (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0334^\circ/s$)

Addukt **E2** wurde zusätzlich noch mittels Röntgen – Kleinwinkelstreuung (nicht abgebildet) vermessen, um die Position des bei kleinem Reflexionswinkel auftretenden Reflexes d_{001} genauer zu vermessen und somit zu genaueren Werten von Gitterkonstante c_{E2} und inter – Schichtabstand D_{E2} zu gelangen. Aus den Reflexen bei $\Theta = 1.88$, 4.00 und 6.05° wurde $c_{E2} = 4.77 \pm 0.72$ nm und $D_{E2} = 4.11$ nm bestimmt, damit steigt das Verhältnis D / d_P auf ~ 1.5 an, was die Anwesenheit einer Polymer – Doppellage wahrscheinlicher macht.

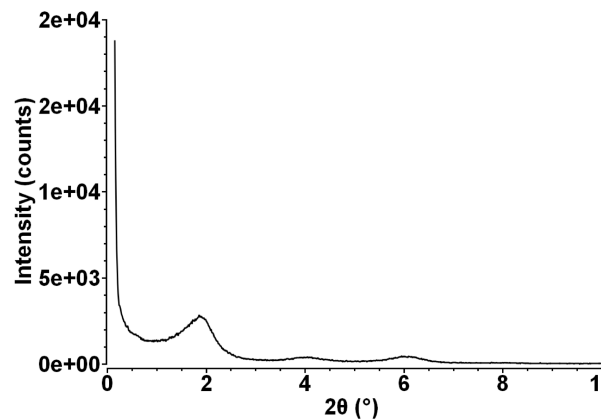


Bild 3.12: Kleinwinkel-Röntgen – Pulverdiffraktogramm von Addukt **E2**, (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0005^\circ/s$)

Die gefundenen Werte sind um ca. 35 - 49% größer als der abgeschätzte Durchmesser des Makromoleküls von $d_P = 2.75$ nm. Berücksichtigt man, dass die Moleküle in der interkalierten Schicht entlang der kristallographischen c-Achse komprimiert werden, so besteht die Möglichkeit, dass eine Polymer – Doppellage zwischen je zwei MMT – Plättchen vorhanden ist: Folglich wäre in diesem Addukt jedes MMT – Plättchen mit einer eigenen, geschlossenen Polymer – Hülle umgeben.

Beide Addukte wurden mittels Differential – Scanning Calorimetry (=DSC) untersucht. Das DSC – Thermogramm von Addukt **E1** glich dem des Edukts **E0**, denn es wurde ein Schmelzendothem bei $T = 46\text{ °C}$ gefunden, sowie eine sehr schwache Änderung der Wärmekapazität zwischen -30 und -20 °C , was möglicherweise auf einen Glasübergang hinweist. Im Thermogramm des Addukts **E2** ist nur eine Glasstufe bei $T_G = -28\text{ °C}$ nachweisbar, diese liegt um 3.5 °C unterhalb der des verwendeten Polymeren ($T_G(\text{PEI}_{(X_n=28)20Q}^{80R10}) = -24.5\text{ °C}$). Aus dieser Veränderung kann auf eine Variation der physikalischen Umgebung der Makromoleküle geschlossen werden, da aber der Einfluss einer mesoporösen Umgebung auf den Glasübergang nicht verstanden ist (ALCOUTLABI, 2005) sind weitere Aussagen über Grad und Art des Einschlusses der Polymere in die MMT – Lagen an dieser Stelle nicht ableitbar.

TGA – Thermogramme von Addukt **E1** weisen zwei Zerfallsstufen bei $T_1 = 200\text{ °C}$ und bei $T_2 = 380\text{ °C}$ auf, der Habit der TGA – Kurve gleicht der des [MMT/CTAB] – Addukts **E0**. Insgesamt enthält die Substanz ca. 30 wt% organisches Material, etwa 6 wt% als theoretisch erwartet. Dagegen besitzt das Addukt **E2** nur eine Zersetzungsstufe bei $T_z = 250\text{ °C}$, bis 530 °C verliert es 52 wt% seiner Masse, was gut mit dem theoretisch erwarteten Massenverlust von ca. 50 wt% übereinstimmt. Es wurde auch kein Verdampfen von Wasser beobachtet, demnach lassen sich [MMT/PEI_{xQ}^{yRn}] – Addukte besser Trocknen als die Ausgangspolymeren, die nie völlig wasserfrei dargestellt werden konnten.

Tabelle 3.4 XRF-Elementarzusammensetzung der Addukte **E0**, **E1** und **E2**.

	E0	E1	E2	
Si	47.53	58.35	53.21	[wt%]
Al	11.71	15.33	13.29	[wt%]
Fe	7.01	8.70	11.63	[wt%]
Ca	1.06	1.12	1.33	[wt%]
Mg	1.43	1.83	1.59	[wt%]
Na	0.28	0.19	0.70	[wt%]
K	0.64	0.82	0.66	[wt%]
S	0.25	0.02	0.15	[wt%]
Cl	30.09	0.47	2.33	[wt%]
Br	47.53	13.16	15.10	[wt%]
	$\text{Na}_{0.05}(\text{Al}_{1.76}\text{Mg}_0$ 24)	$\text{Na}_{0.03}(\text{Al}_{1.77}\text{Mg}_0$ 23)	$\text{Na}_{0.11}(\text{Al}_{1.77}\text{Mg}_0$ 23)	
	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	$(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	

Die Elementaranalyse der anorganischen Bestandteile (s. Tabelle 3.4), gemessen mittels Röntgenfluoreszenz (XRF) zeigte, dass sich die Addukte **E1** und **E2** hinsichtlich der Leitelemente Silizium, und Aluminium nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Auch war das Aluminium : Magnesium – Verhältnis pro Formeleinheit praktisch identisch.

Eine Überraschung bereitete zunächst die Auswertung der Halogensignale. Bestimmte man nämlich den CTAB – Anteil einer Probe auf Basis des Bromgehaltes, während man für den Polymeranteil die Chlorkonzentration heranzog, so erhielt man als Ergebnis, dass Probe **E1** zu 25 wt% aus CTAB und 2 wt% Polymer besteht, während Addukt **E2** aus 23 wt% CTAB und nur 24 wt% Polymer bestand. Dies widersprach den NMR – Ergebnissen so stark, dass der Ursache der Differenz nachgegangen wurde. Es wurde vermutet, dass während der Synthese Bromidionen des CTABs und Chloridionen aus den Trimethylammoniumchlorid – Einheiten des Polymeren gegenseitig austauschen, wobei nicht notwendigerweise das thermodynamische Gleichgewicht erreicht werden muss.

Zur Untersuchung wurde eine [MMT/CTAB] // PEI_{(Xn=28)13Q}^{80R10} – Reaktionsmischung bereits nach 20 Stunden (statt, wie bei den Proben **E1** und **E2** nach 72 h) aufgearbeitet und analysiert. Laut NMR – Auswertung enthielt die Probe 5 wt% CTAB, während die XRF / Br – Analyse einen CTAB – Gehalt von 28 wt% auswies. Eine mittels Verbrennungsanalyse ausgeführte CHN und Br – Analyse zeigte, dass (i) während der Reaktion Cl⁻ und Br⁻ – Ionen annähernd statistisch ausgetauscht und über die Kationen der Reaktionspartner CTAB und PEI_{xQ}^{yRn} verteilt werden und dass (ii) ein Matrix-Effekt vorhanden ist, welcher die Brom – Bestimmung mittels XRF systematisch verfälscht. Nachdem die Korrekturfaktoren ermittelt waren, zeigte die Auswertung der XRF – Daten nun, dass Addukt **E2** weniger als 5 wt% CTAB enthielt, wodurch die Daten mit den NMR – Auswertungen im Rahmen der Fehlergrenzen im Einklang standen.

3.2.3 Zusammenfassung der zweistufigen Verdrängungssynthese

Im vorangegangenen Abschnitt wurde an zwei Beispielen exemplarisch demonstriert, dass eine Verdrängungssynthese möglich ist, bei der CTAB – Moleküle aus einem vorgefertigten [MMT/CTAB] – Addukt gegen partiell quarternisierte PEI – Quat Primer Oligomere ausgetauscht werden. Es wurden Analysemethoden entwickelt, bzw. verfeinert, um die Zusammensetzung des organischen und des anorganischen Teils eines [MMT/PEI_{xQ}^{yR}] – Addukts quantitativ zu analysieren. Dabei zeigte sich, dass

Synthesebedingungen und Aufarbeitungsmethode entscheidend die Reinheit – im Sinne der Abwesenheit des ausgetauschten intermediären Interkalanden CTAB – bestimmen. Die Synthese ist in Wasser durchzuführen, die Polymere müssen vor der Zugabe zur Montmorillonithaltigen Reaktionsmischung in einem semipolaren Lösungsmittel, wie Ethanol, dispergiert werden um die Mischbarkeit der beiden Komponenten zu erhöhen. Das Polymer darf nicht in einem unpolaren, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst zugegeben werden, da sonst keine Interaktion zwischen Polymer und Montmorillonit stattfindet. Bei der Aufarbeitung sollten insbesondere polare bis semipolare Lösungsmittel, wie z.B. Methanol, zum Auswaschen der Addukte benutzt werden, um CTAB – Reste auszuspülen. Durch den gleichzeitigen Zusatz eines unpolaren Lösungsmittels, wie z. B. Toluol, werden die Polymer/Montmorillonit Multischichten getrennt was das Auswaschen eingeschlossener CTAB Moleküle erleichtert. Es konnte gezeigt werden, dass eine nahezu quantitative Verdrängung niedermolekularer Interkalanden insbesondere dann möglich ist, wenn dem Reaktionsgemisch hinreichend Zeit zur Equilibrierung gegeben wird.

3.3 Einstufen - Verdrängungssynthese

Die in Abschnitt 3.2 vorgestellte zweistufige Verdrängungssynthese ist ein „proof of principle“, entspricht jedoch noch nicht den Anforderungen des Projekts, weil die Isolierung und Reinigung des intermediären [MMT/CTAB] – Addukts einen zusätzlichen und möglicherweise vermeidbaren Zeit-, Material- und Arbeitsaufwand bedeutet und somit die Hochskalierung zu einem technisch brauchbaren Verfahren behindert. Es wurde daher versucht, die beiden Schritte in einer „Eintopfsynthese“ zusammenzufassen, d.h. das Endprodukt [MMT/PEI_{xQ}^{YR}] herzustellen, ohne das Zwischenprodukt [MMT/CTAB] zu isolieren. Dies sollte möglich sein, denn offensichtlich ist die Bildung des [MMT/CTAB] – Addukts kinetisch kontrolliert: Sie erfolgt schnell, führt aber zu einem wenig stabilen Produkt. Dagegen unterliegt die Bildung der [MMT/PEI_{xQ}^{YR}] – Addukte offensichtlich einer thermodynamischen Kontrolle mit starken kinetischen Hinderungen: MMT und PEI_{xQ}^{YR} vereinigen sich alleine nicht zu einem Addukt (= kinetische Hemmung) (OESER, 2014), aber das Quat-Primer Polymer vermag CTAB aus seinem Addukt unter Bildung eines thermodynamisch stabileren Addukts zu verdrängen. Werden Na-MMT, CTAB und PEI_{xQ}^{YR} gemischt und wendet man die Prinzipien der thermodynamischen Kontrolle chemischer Reaktionen (hohe Temperaturen, lange Reaktionszeiten, Lösemittel, welche die Übergangszustände gut solvatisieren) an, dann sollte sich im Gemisch zunächst schnell [MMT/CTAB] bilden, welches vom Polymeren unter Ausbildung von [MMT/PEI_{xQ}^{YR}] zerstört wird. So gesehen, wirkt CTAB lediglich als Katalysator, der die kinetischen Hemmungen auf dem Weg zur Bildung des gewünschten Endprodukts abbaut.

3.3.1 Einstufen - Addukte

Aus den zahlreichen Versuchen, die zur Entwicklung der Einstufensynthese dienten, werden im folgenden nur drei repräsentative Beispiele herausgegriffen (s. Tabelle 3.5), die sich mit der Synthese von [MMT/PEI_{10Q}^{YRn}] beschäftigen.

Im Ansatz **I1** wurde versucht, das relativ teure CTAB durch Hexadecylammoniumchlorid zu ersetzen, welches intermediär aus n-Hexadecylamin und HCl im Reaktionsgemisch erzeugt wird. Dabei sollte mit milden Reaktionstemperaturen gearbeitet werden, um keine Eliminierungsreaktionen am Ammoniumsalz zu provozieren. Desweiteren ist nach der Reaktion der pH-Wert abzustumpfen, um das Ammoniumsalz ins Amin umzuwandeln, welches dann mit organischen Lösungsmitteln aus der wässrigen Phase entfernt werden kann. Diese Arbeitsrichtung wurde aufgegeben, da die benötigte Reaktionszeit

zu lang war und sich die Abtrennung des Hexadecylamins bzw. des Hexadecylammoniumchlorids sich zu aufwendig gestaltete.

Tabelle 3.5 Repräsentative Beispiele der Eintopf – Verdrängungssynthese zur Herstellung des [MMT/PEI- $_{10Q}^{80R10}$] – Addukts aus Na-MMT und PEI $_{xQ}^{yRn}$ (a)

CS [g/L]	Additiv	Reaktionsbedingungen		
		T [°C]	t [h]	Lösungsmittel
I1	1-H	35	144	W : EtOH : HCl ^(b) : NaOH ^(c) = 141.7 : 18.8 : 1 : 4.4 ^(d)
I2^(e)	CTAB	65	122	W : EtOH = 6.3 : 1 ^(d)
I3^(f)	CTAB	65	76	W : <i>i</i> -PrOH = 16.5 : 1 ^(d)
I4^(g)	CTAB	65	47	W + (CHCl ₃ , THF)

(a) $M_n(\text{PEI}) = 10.000 \text{ g/mol}$, = 2.5, (b) 37 wt% in H₂O, (c) 10 wt% in H₂O, (d) Verhältnisse in Volumeneinheiten, (e) Typ-I Polymer PEI $_{10Q}^{80R10}$, (f) Typ-II Polymer PEI $_{10Q}^{60R14}$, (g) Typ-III Polymer PEI $_{10Q}^{2.2PS6.3}$ (PEP2), W = Wasser, CTAB = 1-Hexadecyltrimethylammoniumbromid, 1-H = 1-Hexadecylamin, CS = gesamte Feststoffkonzentration (MMT + Additiv + Polymer)

Im vorliegenden Beispiel **I1** wurde ein Addukt erhalten, welches immer noch 34 wt% Hexadecylamin enthielt. Die Ansätze **I2** und **I3** wurden mit CTAB als Additiv ausgeführt. Addukt **I2** wurde mit dem Typ-I Polymer PEI $_{10Q}^{80R10}$, Addukt **I2** auf Basis von Typ-II Polymer PEI $_{10Q}^{60R14}$ hergestellt. Dabei wurde im vorliegenden Beispiel das Lösungsmittelsystem variiert, indem statt eines Wasser / Ethanol – Gemischs (Tabelle 3.5, **I2**) eine Wasser / Isopropanol – Mischung eingesetzt wurde (Tabelle 3.5, **I3**), um das weniger polare Typ-II Polymer gut dispergieren zu können. In beiden Fällen konnte nach der Aufarbeitung und Reinigung der Produkte NMR – spektroskopisch kein CTAB mehr nachgewiesen werden. Da aber die isolierte Ausbeute des Ansatzes **I3** (89 %d. Th) deutlich kleiner war als bei Ansatz **I2** (quantitativ), ist zu vermuten, dass Isopropanol das Reaktionsmedium etwas zu unpolar gestaltet, so dass ein Teil des Addukts mit dem vorhandenen Zentrifugensystem nicht abgetrennt werden konnte.

Um die Wirkung der Addukte **I2**, **I3** und **I4** auf die ausgewählten Bitumen zu prüfen, wurden 12.1 kg von Addukt **I2**, 3.2 kg von **I3**, jeweils in mehreren Chargen, sowie 661 g von **I4** hergestellt. Der Feststoffgehalt in der Lösung betrug dabei 234 – 1254 g (**I2**), 136 – 722 g (**I3**) und 661 g (**I4**).

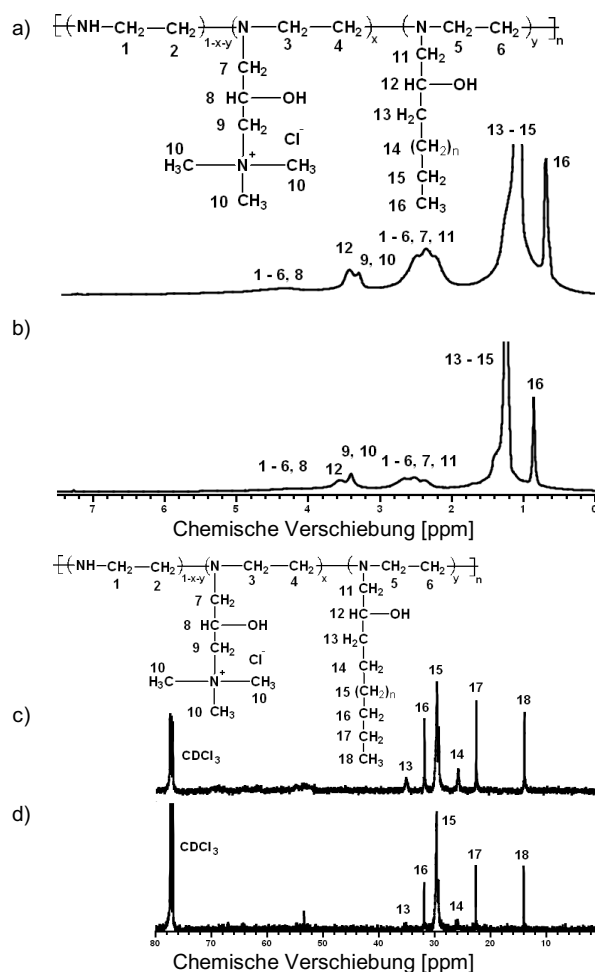


Bild 3.13: HR-MAS NMR – Spektren der Addukte **I2** und **I3**. ¹H-NMR: (a) **I2**, (b) **I3**, ¹³C-NMR: (c) **I2**, (d) **I3**. (8 kHz Rotationsfrequenz, T = 20°C).

Ein Vergleich der HR-MAS – Spektren (Bild 3.13) zeigt, dass sowohl zwischen den Addukten **I2** und **I3**, als auch zwischen diesen und dem durch Zwei-Stufen Austausch gewonnenen Referenzprodukt **E2** (vergl. Abb. 3.9) nahezu kein Unterschied existiert. Die Substanzen sind „NMR-rein“ und die bekannten Strukturelemente können den vorhandenen Signalen zugeordnet werden. Am Beispiel der Addukte **I2** und **I3** kann die Wirkung der Waschschritte während der Aufreinigung der Produkte demonstriert werden. Ein Ansatz wurde wiederholt mit Toluol : Methanol (= 1 : 1, v:v) gewaschen, wobei das Volumenverhältnis Zentrifugat : Waschflüssigkeit jeweils 1 : 1 betrug. Nach jedem Waschgang wurde eine Probe entnommen, gereinigt, getrocknet und zur Bestimmung der organischen Anteile bei 500 °C unter Luftüberströmung im Muffelofen kalziniert.

Tabelle 3.6 Organische Anteile der Addukte **I2** und **I3** nach Waschen mit MeOH : Toluol = 1 : 1 (v:v)

W	OF(I2) [wt%]	OF(I3) [wt%]
1	68.9	59.1
2	66.0	60.6
3	64.4	59.2
4	60.8	51.0
5	60.5	52.0
6	60.1	51.9
Theorie	65.2	50.9

Waschung: Zentrifugat : Waschlösung = 1 : 1 (v:v), W = Nummer des Waschschruttes, OF = Organischer Anteil nach Kalzifizierung unter Luft bei 530 °C

Man erkennt sehr schön (Tabelle 3.6), dass der organische Anteil der Produkte zunächst nach jedem Schritt abnimmt. Nach vier Waschschrutten ist dann jedoch keine weitere Abnahme der organischen Anteil zu beobachten. Tatsächlich sinkt der CTAB – Anteil der Produkte – bereits nach drei Schritten unter die Nachweisgrenze der Kernresonanzspektroskopie. Weiterhin zeigen diese Daten, dass sich das adsorbierte Polymere mit dem verwendeten Waschmittel nicht mehr von den MMT – Oberflächen entfernen lässt, obwohl die verwendeten Polymere sehr gut in Toluol löslich sind (vergl. Tab. 2.4)

Die Weitwinkel-Röntgen – Pulverdiffraktogramme der [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] – Addukte **I1**, **I2** und **I3** sind in Bild 3.14 zusammengefasst. Das Diffraktogramm von **I1** (Abb. 3.14a) ähnelt stark dem des Edukts [MMT/CTAB] **E0** (s. Bild 3.6b), was mit der NMR – Aussage eines hohen CTAB – Gehalts kompatibel ist. Obwohl die Addukte **I2** und **I3** laut NMR – Spektroskopie sehr ähnliche Zusammensetzungen aufweisen, unterscheiden sich die Pulverdiffraktogramme doch recht erheblich (vergl. Bild 3.14b und c). So weist das Beugungsdiagramm von **I2** zwischen 2 Θ = 13 und 20° einen sehr breiten Reflex auf, der bei **I3** zu fehlen scheint. Indiziert man die Reflexe bei 2 Θ = 5.85, 8.91, 12.45, 13.85, 16.4 und 18.66° als [hkl] = [003] – [009], so errechnet sich daraus eine Gitterkonstante von c_{I2} = 4.66 ± 1.58 nm, was einem inter – Schichtabstand von D_{I2} = 4.0 nm entspricht. Der unterschiedliche Habitus der Diffraktogramme von **I2** und **I3** ist offenbar nicht auf verschiedene Kristallstrukturen zurückzuführen, sondern eher auf variable Partikelgrößen, da mit sinkendem Kristallitdurchmesser die Halbwertsbreite von Röntgen – Reflexen ansteigt. Auch diese Messung zeigt, dass Addukt **I2** eine höhere Qualität als **I1** und **I3** aufweist.

Addukt **I3** wies Reflexe bei 2 Θ = 6.75, 8.92, 11.10, 13.50, 16.00 und 18.34° auf, welche ebenfalls den Miller Indizes [hkl] = [003] – [009] zugeordnet werden konnten. Daraus konnte dann die Gitterkonstante von c_{I3} = 4.04 ± 0.40 nm berechnet werden, was einem inter – Schichtabstand von D_{I3} = 3.38 nm entspricht.

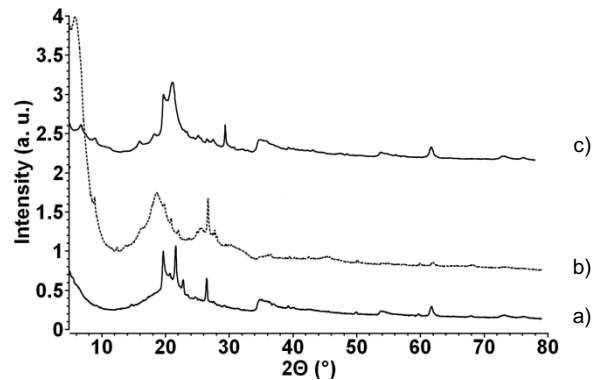


Bild 3.14: Weitwinkel-Röntgen – Pulverdigramme der [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] Addukte (a) **I1**, (b) **I2** und (c) **I3** (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt$ = 0.0334°/s).

Bei der Berechnung des theoretischen Durchmessers der Polymere **A4** (= PEI_{10Q}^{80R10}, für **I2**), **B2** (= PEI_{10Q}^{60R14}, für **I3**) sowie **PEP1** und **PEP2** (PEI_{10Q}^{2,2PS6.4k}, für **I4**) von 5.28 nm, 5.03 nm und 5.2 nm fiel auf, dass die mittels Weitwinkel – Röntgen – Diffraktometrie ermittelten Schichtabstände kleiner waren als erwartet, was bedeuten würde das die Polymere nur teilweise interkaliert sind. Um Gewissheit zu erhalten wurden Proben des Adduktes **I2** auch mittels Kleinwinkel – Röntgen - Diffraktometrie untersucht. In Abbildung 3.15 sind die Diffraktogramme eines mit dem Bentonit B1 (**I2a**) und B2 (**I2b**) hergestellten Adduktes abgebildet. Die Charakterisierung der Bentonite ist in Abschnitt 3.1 zu finden. Addukt **I2a** weist Reflexe bei 2 Θ = 1.30, 1.78, 3.35, 3.84, 5.80, 6.74 und 7.50° auf welche als [hkl] = [001] – [009] indiziert werden können.

Daraus ergibt sich eine Gitterkonstante von c_{I2a} = 6.89 ± 2.95 nm und einem inter – Schichtabstand von D_{I2a} = 6.23 nm. Der gleiche Schichtabstand wurde auch mit Addukt **I2b** gemessen, wodurch die in Abschnitt 3.1 geäußerten Bedenken, dass die unterschiedliche Zusammensetzung der verwendeten Bentonite einen Einfluss auf den Grad der Einlagerung der Polymere in das Montmorillonit haben könnten, in diesem Fall nicht zutreffen. Die im Vergleich zu dem theoretischen Durchmesser des Polymeren von 5.28 nm größere inter – Schichtabstand deutet wie mit dem [MMT/PEI_{(Xn=28)20Q}^{80R10}] – Addukts **E2** (vergl. Bild 3.12) auf eine Doppelschicht

Polymer zwischen zwei Plättchen hin, was einer Monolage Polymer pro Plättchen entspricht.

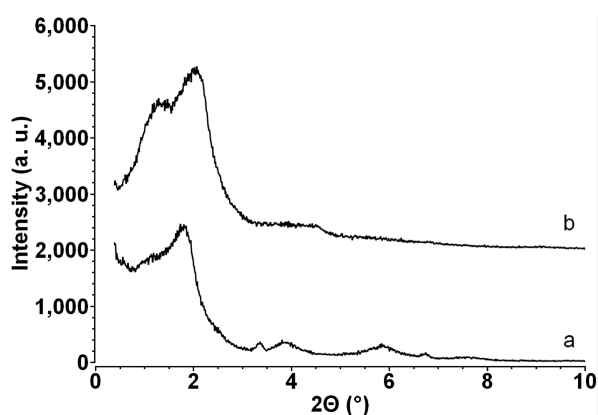


Bild 3.15: Kleinwinkel - Röntgen - Pulverdiffraktogramme der [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] Addukte (a) **I2** und (b) **I2.b** (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0005^\circ/s$).

Ein starker Hinweis auf das Vorhandensein einer Monolage Polymer je Montmorillonit-Plättchen liegt darin, dass sich die Addukte **I2** und **I3** in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol leicht dispergieren lassen. Dies wäre bei einem vernetzten Produkt bei dem die Polymere die Plättchen zusammenkleben würde nicht möglich. Zur Ermittlung der Plättchengröße wurden die Addukte **I2** und **I3** mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Ein Tropfen einer Dispersion von 2.5 g Addukt **I2** pro Liter Toluol wurde durch Spin-Coating auf einem Aluminiumträger abgeschieden und anschließend mittels Gold - Besputtern mit einer sehr dünnen Goldschicht bedeckt und somit elektrisch leitend gemacht.

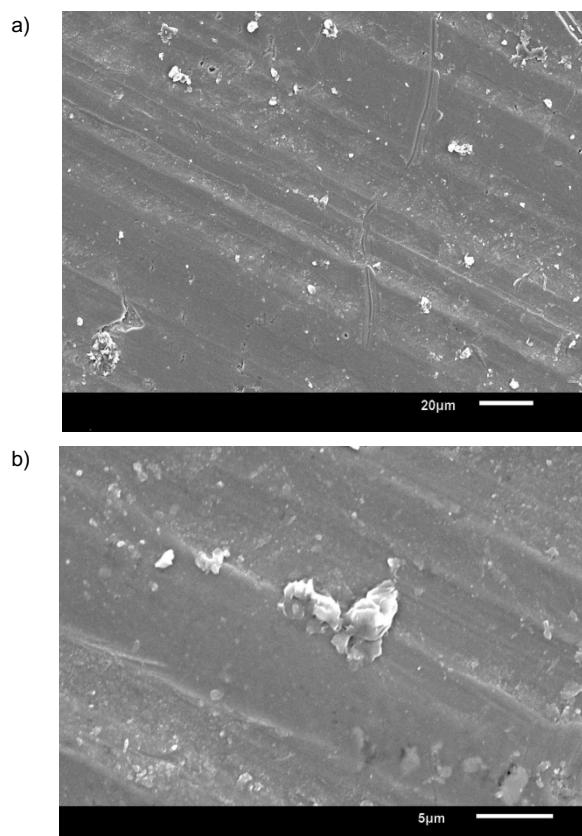


Bild 3.16: SEM - Aufnahmen von [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] - Partikeln nach Spincoaten einer Dispersion von **I2** Toluol (2.5 g/L **I2**, Spincoaten bei 2200 Upm, Au - gesputtert, 10 kV). (a) Übersicht, (b) Vergrößerung

Die Proben wurden dann mittels Rasterkraftmikroskopie (= REM) bei 10 kV Anodenspannung im Hochvakuum untersucht (s. Bild 3.16). In der Übersicht (Abb. 3.16a) erkennt man eine geringe Anzahl größerer Partikel von unregelmäßiger Gestalt, doch mit Aspektverhältnissen von ca. Eins und Durchmessern von 5 – 20 μm . In der Vergrößerung (Bild 3.16) ist zu sehen, dass diese Partikel keinerlei Schichtstruktur aufweisen, wie sie für MMT typisch ist. Es handelt sich vermutlich um den 25 wt% Anteil aus SiO₂ und CaCO₃, aus dem Na-MMT - Edukt, die während der Synthese nicht abgetrennt wurden. Im Untergrund, gebildet aus einem scheinbar amorphen Material unbekannter Provenienz, zwischen den großen Teilchen, befinden sich zahlreiche kleine, flache Plättchen mit Durchmessern von ca. 120 – 750 nm, die als das eigentliche [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] - Addukt anzusehen sind. Damit wurde nachgewiesen, dass auf dem Wege des einstufigen Verdrängungsverfahrens tatsächlich Nanopartikel erhalten werden können, die in unpolaren Lösungsmitteln stabil dispergierbar sind.

Des Weiteren wurden Dispersionen von **I2** in Petrolether (0.1 g/L) hergestellt und mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. In den Dispersionen

wurden bimodale Größenverteilungen gefunden, mit einem Häufigkeitsmaximum bei $D_1 = 90$ nm und $D_2 = 300$ nm, wobei die meisten Teilchen den kleineren Durchmesser aufwiesen. Auch diese Messungen belegen die Exfoliation der Partikel, da andernfalls so kleine Durchmesser nicht beobachtbar wären.

Nimmt man an, dass die Röntgenbeugungsmethode in Anwesenheit eines Gemisches zweier homologer Kristalltypen stets das Zahlenmittel der Gitterkonstanten liefert, dann kann man bei Kenntnis der Gitterparameter der beiden Gitter den Mischungsanteil der Fraktionen berechnen. Besteht ein Reaktionsprodukt aus einem Gemisch aus [MMT/CTAB] und [MMT/PEI_{xQ}^{80R}], so kann man den Interkalationsgrad IC, d.h. den Anteil des Polymer-Addukts im Gemisch nach Gl. 12) errechnen, wenn man den inter-Schichtabstand des makromolekularen Addukts kennt.

		Gl. 12)
mit:	D_{exp}	experimenteller inter - Schichtabstand [nm]
	D_{th}	theoretischer inter - Schichtabstand [nm]
	D_{E0}	Inter - Schichtabstand von [MMT/CTAB] [nm]
	IC	Interkalationsgrad [-]

Für Letzteren kann man in erster Näherung den Durchmesser des interkalierten Makromoleküls einsetzen. Unter Annahme eines theoretischen Werts von $D_{\text{th}} = 6.23$ nm für einen Kristall mit perfekt interkaliertem PEI_{10Q}^{80R10} zwischen zwei Plättchen, entnommen den Kleinwinkel - Röntgenmessung von Addukt **I2**, führt dieser Ansatz zu einem effektiven Interkalationsgrad von $IC_{I2} = 62\%$, wenn die Weitwinkel - Röntgen - Daten herangezogen werden. Eine analoge Rechnung mit den Reflexen aus dem Diffraktogramm von Addukt **I3** ($2\theta = 6.75, 8.92, 11.10, 13.50, 16.00, 18.34^\circ$) liefert $c_{I3} = 4.04 \pm 0.4$ nm, $D_{I3} = 3.38$ nm und $IC_{I3} = 48\%$. Man beachte, dass diese Werte mit großen Fehlern behaftet sein können, da (i) die Durchmesser der Polymermoleküle in Schmelze und Addukt nicht übereinstimmen, (ii) eingelagertes Wasser die inter - Schichtdicke verfälschen kann und (iii) nur Schichtabstände bis ca. 4 nm aus Weitwinkel - Daten extrapoliert werden können. Dennoch ist die Berechnungsmethode dazu geeignet den Interkalationsgrad zu berechnen wenn Kleinwinkel - Röntgen - Daten verwendet werden.

Die FTIR - Spektren der drei Addukte **I1** - **I3** werden in Bild 3.17 zusammen gezeigt. Durch den Vergleich der Spektren von CTAB (Bild 3.7b), dem [MMT/CTAB] Addukt **E0** (Bild 3.7c), dem „Zwei-Stufen“-Addukt [MMT/PEI_{10Q}^{80R20}] (**E2**, Bild 3.10b) und

I1 (Bild 3.17a) erkennt man sofort, dass in **I1** ein Gemisch aus CTAB, [MMT/CTAB] und [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] vorliegen muss. Die Alkylbanden zwischen $2800 - 3000$ cm^{-1} sind zu intensiv, um vom Polymer-Addukt alleine verursacht zu werden, auch ist die Intensität der Bande im Bereich von $900 - 1100$ cm^{-1} zu niedrig, um viel Silikat bzw. PEI anzuzeigen. Dagegen sind die Spektren von **I2** und **I3** (Bild 3.17b,c) einander sehr ähnlich und sie gleichen auch dem Spektrum des in zwei Stufen aus [MMT/CTAB] hergestellten [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] - Addukts **E2** (Bild 3.10b). Diese und andere Experimente (hier nicht dargestellt) zeigten, dass Einstufen - Adduktsynthesen besser in Wasser / Ethanol - Gemischen bei 65°C unter Verwendung von CTAB als intermediärem Interkalanden durchgeführt werden.

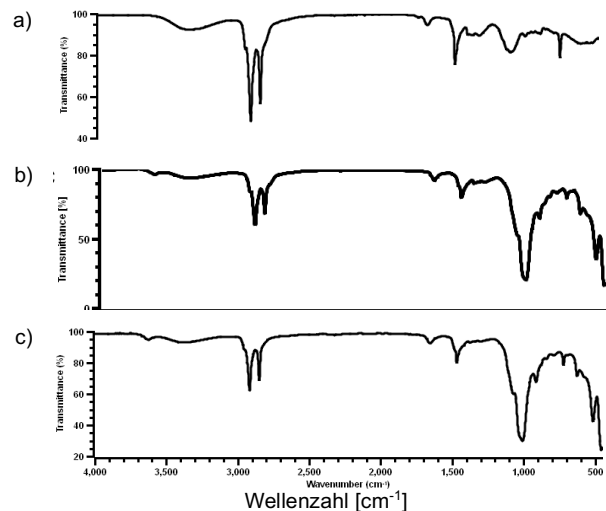


Bild 3.17: ATR-FTIR - Spektren der Einstufen - Addukte (a) **I1**, (b) **I2** und (c) **I3** (Reflexionspektren, Auflösung: 4 cm^{-1}).

Bild 3.18 zeigt die DSC- und TGA-Thermogramme des Typ-I Polymeren PEI_{10Q}^{80R10} und dem daraus hergestellten [MMT/PEI_{10Q}^{80R20}] - Addukt **I2**. In den DSC - Thermogrammen beider Substanzen ist nur jeweils eine Glasstufe zu erkennen.

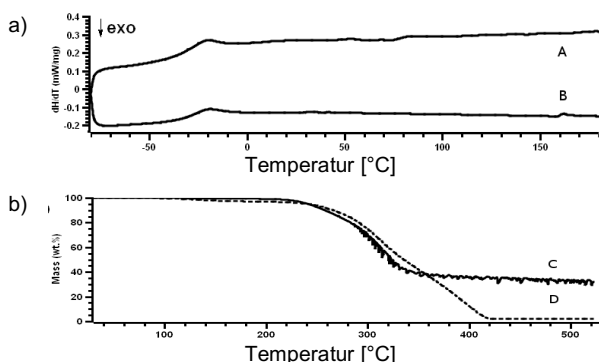


Bild 3.18: (a) DSC – und (b) TGA – Thermogramme von P- $\text{EI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$ und dem Einstufen $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}]$ -Addukt **12** ($dT/dt = 10 \text{ K/min}$, N_2 -Atmosphäre). $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$: (A) = DSC, (C) = TGA, **12**: (B) = DSC, (D) = TGA Thermogramm.

Das reine Polymere erweicht bei $T_G = -26.5 \text{ °C}$, während es im Addukt eine Glasstufe bei $T_G^{(12)} = -23.0 \text{ °C}$ zeigt. Der Temperaturunterschied deutet auf die Anbindung der Makromoleküle an die Oberfläche hin. Beim Erhitzen zerfällt das Polymere im Temperaturbereich oberhalb von $T = 230 \text{ °C}$ bis 530 °C quantitativ, wie das TGA – Thermogramm (D) in Abb. 3.18b belegt. Dagegen verliert Addukt **12** nur 67.9 wt% seiner Masse (Bild 3.18b, Kurve D). Dieser Wert stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 65.4 wt% für vollständig mit Polymer – Doppelschichten interkaliertem MMT überein.

In weiteren Schritten wurde das Einstufen – Verfahren weiter optimiert, u.a. wurde nach dem maximalen Verhältnis von MMT : $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{80\text{R}10}$ gesucht, bei dem das Polymere noch verbraucht wird.

Bei dem Addukt aus MMT und dem Typ-III Polymeren $\text{PEI}_{10\text{Q}}^{2,2\text{PS}6,3}$ (**PEP2**) hergestellten Addukt **14** trat während der Herstellung ein Problem auf, welches in der vorgegebenen Zeit nicht vollständig behoben werden konnte. Das Addukt ließ sich nämlich so gut in einer Toluol / Methanol Lösung dispergieren dass es nicht mehr durch Zentrifugation von der Lösung getrennt werden konnte. Deshalb wurde das Addukt nur so lange mit Methanol gewaschen bis es sich trocknen ließ, ohne im Trockenschrank zu schäumen. Dementsprechend enthielt das Addukt CTAB Rückstände. Die Charakterisierung dieser Substanz erfolgte in gleicher Weise, wie die der $[\text{MMT}/\text{PEI}_{x\text{Q}}^{y\text{R}n}]$ – Addukte. Die spektroskopische Charakterisierung (HR-MAS NMR und ATR-FTIR) ist in Bild 3.19 zusammengestellt. Vergleicht man das ^1H -Spektrum des Addukts (Bild 3.19a) mit dem des Polymeren **PEP2** (Bild 2.11a), so fällt auf, dass die Signale des PEI – Backbones und der Quat – Einheiten nicht erscheinen. Dieser Beobachtung liegt die oben bereits besprochene starke räumliche

Fixierung dieser Gruppen durch die Physisorption zugrunde. Dafür findet man Signale von CTAB im ^1H - und im ^{13}C -NMR Spektrum. Die quantitative Analyse der Spektren, unterstützt von Elementaranalysen, zeigte, dass **14** zwischen 30 (Elementaranalyse) und 60 wt% (NMR) CTAB enthält, während der Polymergehalt bei 25 wt% liegt. Die Reinigung durch Methanol – Waschungen ist offenbar unzureichend, dies konnte aber in der zur Verfügung stehenden Projektlaufzeit nicht mehr korrigiert werden.

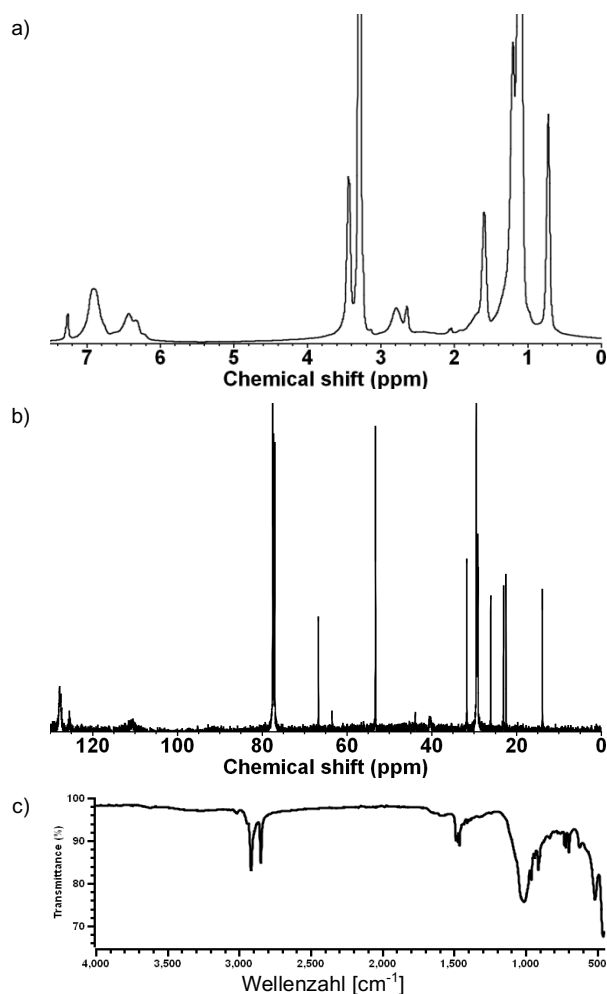


Bild 3.19: Spektroskopische Charakterisierung des Addukts **14** ($= [\text{MMT}/\text{PEI}_{10\text{Q}}^{2,2\text{PS}6}]$). HR-MAS NMR-Spektren (a: ^1H -, b: ^{13}C) und (c) ATR-FTIR – Spektrum

Das Röntgendiffraktogramm von Addukt **14** (nicht gezeigt) wies neben den erwarteten CTAB Reflexen auch Reflexe des eingelagerten Polymeren bei $2\Theta = 10.1, 13.5$ und 16.3° auf, welche den Miller indizes d_{005} , d_{007} und d_{008} zugeordnet werden konnten. Mittels der Reflexe wurde die Gitterkonstante zu $c_{14} = 4.50 \pm 0.03 \text{ nm}$ berechnet, der inter – Schichtabstand betrug $D_{14} = 3.84 \text{ nm}$. Bedenkt man den zur Synthese von **PEP2** notwendigen Aufwand, dann

lohnt sich die Herstellung von Typ-III – Addukten auf diesem Wege sicher nicht.

3.3.2 Zusammenfassung der einstufigen Verdrängungssynthese

Es wurde gezeigt, dass unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel $[MMT/PEI_{xQ}^{yR}]$ – Addukte direkt aus Gemischen, bestehend aus Na-MMT, CTAB und dem jeweiligen Polymeren in guten Ausbeuten und in hoher Qualität isolierbar sind. Die Addukte sind weitgehend – vollständig interkaliert, in unpolaren Lösungsmitteln dispergierbar und dann zum größten Teil exfoliiert. Aus Thermogravimetrie, Kalzinierungsexperimenten, den Ergebnissen der Elementaranalyse und der Röntgenbeugung lässt sich ein qualitatives Modell der $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$ – Addukte aufstellen (s. Bild 3.20). Demnach sind MMT – Plättchen vollständig mit dem Polymeren umhüllt, wobei das Verhältnis der Plättchendicke H_{MMT} zur Dicke der Polymerschicht D_P im Bereich von $D_P/H_{MMT} = 1.5 – 1.9$ liegt. Im Falle totaler Exfoliation, d.h. dem Vorliegen von MMT – Plättchen aus einzelnen MMT – Schichten der Dicke $D = 0.66$ nm, entspricht dies einer Polymerbelegung von $1.0 – 1.3$ nm, was einer Monolage aus Makromolekülen gleichkommt. Das Addukt aus Polymer Typ-III und MMT konnte nicht CTAB – frei erhalten werden.

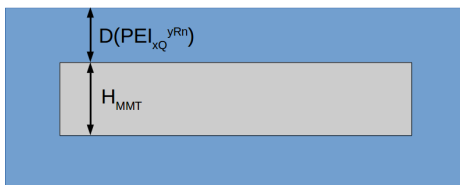


Bild 3.20: Schematische Darstellung eines MMT – Plättchens mit seiner Hülle aus Alkyl-Quat-Primer Polymer

Somit wurde das anfangs in Bild 3.2 vorgestellte Ziel nahezu vollständig erreicht. Insbesondere konnten die von den Projektpartnern benötigten Mengen der jeweiligen Addukte aus MMT und Typ-I, II und Typ-III Polymeren erhalten werden. Im Bereich der Addukt - Synthesen sind Verbesserungen möglich. So sollte z.B. versucht werden, die Konzentration der Reaktionspartner zu maximieren (vergl. Abschnitt 3.3) und die Menge des verwendeten „Katalysators“ CTAB zu vermindern.

3.4 „High-C“ - Verdrängungssynthese

Die im Abschnitt 3.3 vorgestellte Eintopfsynthese zur Herstellung von $[MMT/PEI_{xQ}^{yR}]$ – Addukten ist für die Herstellung größerer Mengen als ca. 1 kg ungeeignet, da die Raum – Zeit Ausbeute, sowie der Arbeitsaufwand prohibitiv hoch wird: Pro Kilogramm

synthetisiertem Addukt sind ca. 23 L Lösungs- bzw. Waschflüssigkeiten abzutrennen und aufzuarbeiten. Um die für einen Demonstrator benötigte Menge von ca. 23 kg MMT – Primer Addukt herstellen zu können, wurde eine optimierte Herstellungsvariante erarbeitet. Dazu wurde die Konzentration der Edukte im Reaktionsgemisch wesentlich erhöht, so dass eine pastöse Masse entstand, die gerade noch mit dem vorhandenen Rührsystem durchmischt werden konnte (s. Abb. 3.21). Das wesentlich verringerte Reaktionsvolumen erlaubt eine schnellere Aufarbeitung des Reaktionsprodukts.

Die Konzentration der Edukte wurde stufenweise erhöht, bis das in Tabelle 3.7 angegebene Mengenverhältnis von Gesamt – Feststoffanteil : Lösungsmittel von ca. 1 : 1.77 erreicht wurde. Na-MMT wurde mit etwa der gleichen Menge Wasser in das Reaktionsgefäß befördert und mit einer Aufschlämmung von CTAB : H₂O = 1 : 1 (m:m) vermischt. Das Polymere PEI_{10Q}^{80R10} wurde in etwa der gleichen Masse Ethanol mittels Ultraschall dispergiert, zum MMT / CTAB – Gemisch zugegeben und die entstehende pastöse Masse wurde bei 65°C für 66 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die gesamte Reaktionsmasse zentrifugiert, der flüssige Überstand abgetrennt und der feste Niederschlag mit etwa dem gleichen Volumen eines Gemischs aus Methanol und Toluol (1 : 1, v:v) mehrfach gewaschen. Es zeigte sich, dass entsprechend den oben vorgestellten Ergebnissen (Tabelle 3.6) nach drei aufeinanderfolgenden Waschschritten ein NMR-reines, CTAB – freies $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$ – Addukt vorlag.

Tabelle 3.7 Massenverhältnisse von „High-C“ - Ansätzen zur Synthese von $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$

	mPEI	mCTAB	mQuat	mWasser	mEtOH
HC	1	1.5	1.9	6.3	1.5



Bild 3.21: „High-C“ - Hochkonzentrations – Eintopfsynthese von $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$ im Labormaßstab

Die Produktion der für den Demonstrator benötigten 23 kg [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] – Addukt **C** wurde in sieben Ansätzen mit Ansatzgrößen zwischen 3,5 kg und 6,9 kg Festsubstanz durchgeführt (s. Tabelle 3.8). Als Reaktionsgefäß für die ersten beiden Chargen diente ein 10L - Gussasphalt – Mischwerk mit Planetenrührwerk (24 + 48 Upm). Dieses Gerät erwies sich als doppelt ungeeignet, weil es zum einen nicht schnell genug rührte um die Komponenten homogen zu durchmischen und zum anderen weil der Rührmotor der Dauerbelastung nicht gewachsen war. Die zweite und alle anderen Chargen wurden in heizbaren 30 L – Einweckkesseln angesetzt (Bild 3.22a), gerührt wurde während der Quellphase mit einem Blattrührer (Bild 3.22b) und mit zwei Stahlhakenrührern während der Reaktionsphase (Bild 3.22c). Obwohl die Motorlast auf diese Weise auf zwei Rührmotoren pro Ansatz verteilt wurde, überstanden zwei Motoren die Synthesen nicht. Die abrasive Wirkung des Reaktionsgemischs ist schön an den abgeschuerten Lackierungen der Rührer zu erkennen.

a)



b)



c)



Bild 3.22: Reaktionsgefäß zur Synthese [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] – Addukte (**C2** – **C7**), (a) beheizbarer 30L – Rührkessel, (b) Blattrührer zum Anquellen / Mischen von MMT mit CTAB und Wasser, (c) Stahlhakenrührer zur Herstellung der Addukte.

Die Aufarbeitung und Isolierung der Addukte erfolgte nicht mehr durch Zentrifugation, sondern durch Ausfällung durch eine alternierenden Behandlung mit dem Lösungsmittel Toluol und Methanol als Fällungsmittel, wodurch CTAB und Wasser aus dem Rohprodukt entfernt wurden. Diese Behandlung war insgesamt deutlich weniger zeitaufwändig als die Zentrifugation und könnte daher die Überführung in eine technische Produktion wesentlich erleichtern, da Umsetzungen mit Lösemitteln bzw. Wasch – Schritte zu den Standardoperationen der technischen Chemie zählen und die dazu benötigten Anlagen vielfach in chemischen Fabriken vorhanden sind. Die verwendeten Ansatzgrößen, Ausbeuten und MMT – Gehalte der produzierten Addukte sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt.

Aufgrund der oben angedeuteten Zwischenfälle und Fährnisse (Überhitzung nach ausgefallenem Rührwerk, unzureichende Mischung, Notwendigkeit des Umfüllens laufender Reaktionen) waren die erhaltenen Ausbeuten uneinheitlich und lagen zwischen 74% (**C6**) und 93% (**C2**). Obwohl die Produkte ungleich in Morphologie und Farbe waren, lag der durch Kalzinierung bestimmte MMT – Gehalt relativ einheitlich bei $X_{\text{MMT}} = (32.3 \pm 0.5)\%$ (vergl. Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8 Zusammensetzung und Ausbeute der „High-C“ - Ansätze zur Synthese von [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]

	m _{PEI} ^(*) [g]	m _{EDD} ^(*) [g]	m _{Quat} ^(*) [g]	M _{Na-MMT} [g]	m _{CTAB} [g]
C1	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6
C2	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6
C3	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6
C4	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6
C5	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6
C6	889.4	3385.2	313.2	2272.4	3471.2
C7	640.4	2369.6	225.5	1636.1	2499.3

Tabelle 3.X Fortsetzung

	m _{Addukt} [kg]	Ausb. [%d.Th]	X _{MMT} [wt%]	Bemerkung
C1	2.78	81.1	32.48	80 rpm, (a) (b)
C2	3.20	93.2	32.43	80 rpm, (a) (c)
C3	2.85	83.1	31.56	80 rpm, (d)
C4	2.97	86.6	33.06	80 rpm, (d) (e)
C5	2.70	78.6	32.14	80 rpm, (d)
C6	5.08	74.1	n.d.	60 rpm, (d)(f)(g)
C7	4.14	83.8	n.d.	60 rpm, (d)(f)

- (*) Zur Synthese von PEI_{10Q}^{80R10} eingesetzte Substanzmengen
- (a) Durchführung im Gussasphalt – Mischer (48 rpm / 24 rpm Haupt- und Planetenachse)
- (b) Dunkelfärbung des Produkts durch Bitumen-Reste aus Mischwerk
- (c) Gussasphalt – Mischer am Ende der Synthese defekt
- (d) Durchführung in beheizbaren 30L – Einweckesseln mit 2 KPG – Rührern mit Stahlhaken, Zugabe von zusätzlich 4 L Wasser und 1 L Ethanol während der Synthese.
- (e) KPG – Rührer während Synthese defekt. Der Ersatz durch einen schwächeren Rührer verhinderte das Rühren sehr zäher Massen. Der Toluol/Methanol – Waschgang wurde nur zweimal durchgeführt
- (f) Die Umsetzung PEI + EDD + Quat erfolgte im 30L – Rührkessel, nicht im 6L Dreihalskolben.
- (g) Defekt des KPG – Rührers während der Synthese führte zur Rot-Braunfärbung des Produkts

PEI = Polyethylenimin, EDD = 1,2-Epoxydodecan, Quat = Glycidoltrimethylammoniumchlorid, Na-MMT = Natrium-Montmorillonit, Addukt = [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}], X_{MMT} = Feststoffgehalt des Addukts lt. Verbrennungsanalyse

Abbildung 3.23 zeigt die XRD Diffraktogramme des mittels „Low-C“ - Einstufensynthese hergestellten [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] Addukts **I2** nach 4 Waschdurchgängen (Abb. 3.23a), des High-C Addukts des Vorversuches **HC** nach 3 Waschdurchgängen (3.23b) und des High-C Addukts **C6** (3.23c) jeweils normiert auf die maximale Intensität bei ca. 2 Θ = 18°. Die Überlagerung der Diffraktogramme zeigt für alle drei Addukte ein ähnliches Profil im Bereich 2 Θ = 13 – 25°, woraus geschlossen werden kann dass das Polymer in allen drei Addukten ähnlich gut interkaliert ist. Die Interkalation des Polymers wurde

weiterhin durch XRD-Messungen bei kleinen Winkeln bestätigt.

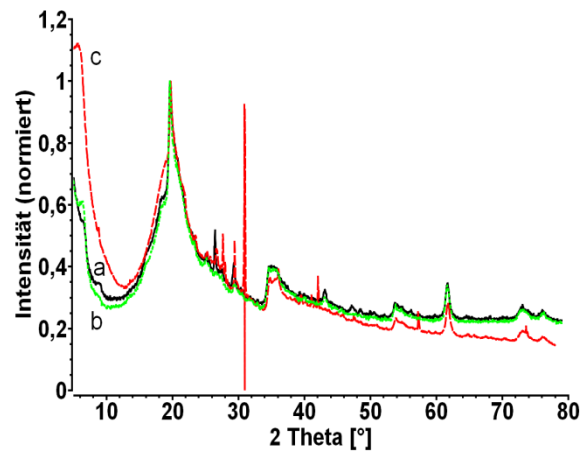


Bild 3.23: XRD Diffraktogramme des [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] Standard – Addukts **I2** (a), des High-C Addukts **HC** (b) und (c) des High-C Addukts **C6**

Auch die übrige spektroskopische Charakterisierung mittels HR-MAS NMR und ATR-FTIR zeigte, dass die Zusammensetzung der Chargen hinreichend einheitlich war und dem Zwei-Stufen – Referenzprodukt **E2**, ebenso wie dem Eintopfprodukt **I2** entsprachen. Insgesamt wurden 23,7 kg [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]-Addukt hergestellt. Bei einem Additivgehalt von 5 wt% sind daraus ca. 474 kg Bitumen – Komposit und – bei einem Gehalt von 7 wt% Bindemittel im Asphalt – ca. 6.770 kg NanoAsphalt produzierbar.

4 Bitumen - Nanokomposite

In diesem Kapitel wird die Herstellung von Bitumen – Nanokompositen, bestehend aus Bitumen – Bindemitteln und organisch modifizierten Montmorillonit (= MMT) – Nanopartikeln sowie ihre Charakterisierung beschrieben. Als Nanopartikel dienen die in Kapitel 3 beschriebenen dispergierbaren „Addukte“ vom Typ [MMT/CTAB] und [MMT/PEI_{xQ}^{YR}].

Das Erzeugen eines Nanokomposits durch Einarbeitung von Addukten in die Bindemittel wird durch vier Gruppen von Parametern beschrieben, wobei jede Parametergruppe einen wichtigen Teilaspekt der Komposite und ihrer Gewinnung beschreibt. Die besagten Parametergruppen betreffen:

(1) Das verwendete Bitumenbindemittel. Die Bitumina sind zu unterscheiden nach Bitumensorte, Hersteller und Polymermodifizierung.

(2) Das verwendete Addukt. Die Addukte werden unterschieden nach verwendetem organischen Modifizierungsmolekül (CTAB, Polymer Typ-I, II und III) und ihrer Herstellungsmethode, der „direkte Synthese“ (D), dem zweistufigen Verdrängungsverfahren (ZV), dem Zwei-Stufen Eintopf – Verdrängungsverfahren (ZSE) und dem einstufigen Verdrängungsverfahren (EV). Tabelle 4.2 fasst die in diesem Kapitel verwendeten Edukt – Addukte zusammen.

(3) Das Herstellungsverfahren des Kompositen, bestehend aus Vorbehandlung der Komponenten, Vormischung, Mischverfahren und Nachbehandlung und den jeweils zugehörigen Temperatur-, Zeit- und Verfahrensangaben.

(4) Die gewünschte Konzentration des Addukts im Bitumen – Nanokompositen. Der Zeitrahmen des Projektes erlaubte keine aufwendigen Konzentrationsreihen mit den zahlreichen, möglichen Varianten. Es wurden daher standardmäßig jeweils 5 wt% und 10 wt% Addukt in ein Bindemittel eingearbeitet.

4.1 Ausgangsmaterialien

Die aus der großen Anzahl möglicher Bindemittel für das Projekt ausgewählten Bitumentypen sind in Tabelle 4.1, zusammen mit Kurzbezeichnungen, zusammengefasst. Die Auswahl erfolgte im Konsens mit der Fachbetreuung der BASt. Es wurden im Straßenbau häufig verwendete Typen der wichtigsten Produzenten ausgewählt. Im Bereich der nicht-polymermodifizierten Bindemittel wurden zwei mittelharte Bindemittel der Firmen Nynas (**N50** = Bitumen 50/70) und Total (**T50** = Azalt 50/70), sowie ein härteres Material (**S30** = Bitumen 30/45) von

Shell selektiert. Es wurden auch noch zwei polymermodifizierte Bindemittel in die Untersuchungen einbezogen, nämlich Cariphalte 25/55-55 (= **SC**) von Shell und Olexobit 45 der Firma BP (= **BO**).

Tabelle 4.1 Verwendete Bitumen - Bindemittel

Abk.	Bezeichnung	Hersteller	PmB	EP [°C]
T50	Azalt 50/70	Total	nein	
N50	Bitumen 50/70	Nynas	nein	
S30	Bitumen 30/45	Shell	nein	
SC	Cariphalte 25/55-55	Shell	ja	
BO	Olexobit 45	BP	ja	

PmB = Polymer – modifiziertes Bindemittel, EP = Erweichungspunkt (Ring und Kugel - Methode)

Die verwendeten Addukte sind in Tabelle 4.2 (vergl. Kapitel 3.2.1 und die Tabellen 3.5, 3.8.1 und 3.8.2) aufgelistet und unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und der Synthesemethode. Die Addukte wurden auf drei Wegen hergestellt. „Direktsynthese“ bedeutet, dass Natrium-Bentonit (= Na-MMT) mit dem Modifizierungsmittel in einem geeigneten Lösungsmittel verrührt wurde.

Tabelle 4.2 Verwendete polymermodifizierte Nanopartikel

Abk.	Formel	Methode	OF [wt%]	CTAB [wt%]
E0	[MMT/CTAB] ^(a)	D	52.0	100.0
I2	[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ^{(a),(b)}	ZSE	67.9	< 5.0
I3	[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ^(b)	ZSE	60.6	< 5.0
I4	[MMT/PEI _{10Q} ^{2.2PS6.4}] ^(b)	ZSE	67.8	< 5.0
C	[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ^(b)	HC	67.7	< 5.0

D = Direkte Synthese, ZSE = Zwei-Stufen Eintopf-Verdrängungsverfahren, HC = „High-C“ - Einstufen-Verdrängungssynthese. OF = Organischer Anteil des Addukts, CTAB = CTAB – Anteil in der organischen Fraktion, PEI = Polyethylenimin – Basispolymer mit M_n = 10.000 g/mol, M_w/M_n = 2.5, (a) aus Na-MMT **B1**, (b) aus Na-MMT **B2**

Diese Methode funktioniert exzellent mit CTAB, nicht jedoch mit den hier untersuchten Polymeren. Produkte aus dem Zwei-Stufen Verdrängungsverfahren, bei dem ein Polymer mit dem [MMT/CTAB] – Addukt umgesetzt wird, wurden nicht berücksichtigt. Stattdessen wurden Addukte aus dem Zwei-Stufen Eintopf – Verdrängungsverfahren (Tabelle 4.2, ZSE) verwendet. Dabei wird das [MMT/CTAB] – Addukt zuerst erzeugt, aber nicht isoliert, sondern sofort durch Zugabe eines Polymeren weiter umgesetzt. Wie in Kapitel 3 gezeigt, verdrängen die Makromoleküle das CTAB von der Oberfläche. Beim HC

– Verfahren werden Na-MMT, CTAB und Polymer in hohen Konzentrationen miteinander gemischt. Dabei entsteht [MMT/CTAB] intermediär und wird sofort vom Polymeren unter Bildung des [MMT/PEI_xQ^{YR}] – Addukts verbraucht. Es war eine wichtige Frage, ob die mittels des technisch günstigen HC – Verfahrens produzierten Addukte mindestens ebenso brauchbare Komposite zu liefern vermögen, wie die in aufwendigeren Synthesen hergestellten Nanopartikel.

4.2 Herstellung der Nanokomposite

In diesem Projekt wurden Bitumen-Addukt Komposite mittels zwei Herstellungsverfahren erzeugt.

a) Zum einen wurde ein **Extruder** verwendet, was ein bei der Kunststoffverarbeitung häufig verwendetes Werkzeug ist und eine gute Durchmischung der Substanzen sicherstellt. Der Vorteil des Extruders liegt darin, dass so lange Rohmaterial zugeführt wird der Mischprozess ohne Unterbrechung durchgeführt werden kann.

Der in diesem Projekt verwendete Extruder ist in Abbildung 4.1 zu sehen.



Bild 4.1: Brabender-Ein-Schneckenextruder mit beheizbarem Trichter

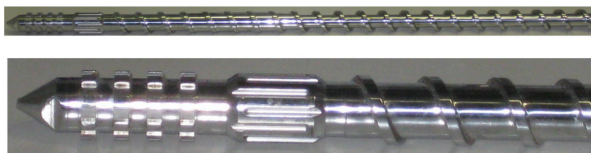


Bild 4.2: Extruderschnecke

Es handelt sich dabei um einen Ein-Schneckenextruder des Herstellers Brabender, der mit einem beheizbaren und mit einer Schnecke ausgerüstetem Trichter ausgestattet war. Die Wärmezufuhr

wurde mittels eines Thermostaten sichergestellt und der Extruder konnte mittels eines Computers gesteuert werden. Die verwendete Schnecke besaß einen Durchmesser von 1,9 cm und eine Länge von 47,5 cm und ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

b) Des Weiteren wurde ein **Hochschermischer** verwendet um [MMT/PEI10Q2.2PS6.4] Addukte (= I4) mit Bitumen zu mischen.

Die Verwendung eines Hochschermischers erfolgte aus zweierlei Gründen. Zum einen sollte untersucht werden, ob sich die Einarbeitung der konditionierten Nanopartikel mit dieser Methode hinsichtlich der erreichbaren Qualität (Homogenität) und Effizienz verbessern lassen. Zum anderen erschien diese Methode als zielführender für das spätere Upscaling des Herstellungsprozesses, da im Bereich der Bitumenmodifizierung i.d.R. Hochschermischer eingesetzt werden.

In Bild 4.3 ist der verwendete Laborschermischer vom Fabrikat Silverson L5M dargestellt. Er verfügt über eine stufenlos verstellbare elektronische Drehzahlregelung und erreicht unter Vollast maximal 6.000 Umdr./Minute. Der verwendete Mischkopf (Vielzerkleinerungsstator) eignet sich zur Aufbereitung von Suspensionen, Lösungen und Schlämmen aber auch zur Zerkleinerung von Feststoffen.

Die Herstellung der Proben erfolgte in zwei Schritten: Zunächst wurde eine Materialprobe höherer Konzentration hergestellt, die anschließend auf das gewünschte Mischungsverhältnis verdünnt wurde. Dieses Vorgehen hat sich aus Gründen der Prozesssicherheit als vorteilhaft erwiesen, da so zunächst ein einheitliches Masterbatch als Basis für alle verschiedenen Modifizierungsvarianten hergestellt werden konnte.



Bild 4.3: Eingesetzter Laborschermischer

Bei der Herstellung der Masterbatches mit dem Schermischer wurde wie folgt vorgegangen:

- 1.000 ml Dose zur Hälfte mit Bitumen füllen
- 40 g Addukt in PE-Folie einschweißen und mit dem Hammer vorzerkleinern
- Dose im heißen Ölbad fixieren und Scherkopf vollständig in das heiße Bitumen eintauchen (Scherkopf vorher mit Heißluftgebläse erhitzen)
- Hochschermischer (HSM) starten und die Drehzahl innerhalb von 5 Minuten auf 5.000 Umdr./Minute schrittweise erhöhen
- Addukt aus der Folie langsam zudosieren und 20 Minuten einmischen
- Nach 20 Minuten Mischprozess beenden und Scherkopf hochfahren
- Dose vorsichtig aus dem Ölbad entnehmen

Die Verdünnung auf den gewünschten Modifizierungsgrad erfolgte dann unter Verwendung eines einfachen Flügelmischers. Die Probe wurde

nochmals erwärmt und für 5 Minuten bei 800 Umdr./Minute homogenisiert.

Eine Zusammenstellung der hergestellten Nanokomposite ist in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Dabei wurden die Komposite K1.1 – K9 mittels Extrusion gemischt.

Tabelle 4.3 Hergestellte Bitumen - Nanokomposite

	Formel	A	C _{Add} [wt%]	m _c [g]
K1.1	{N50//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₅ }	12	5.0	2150.9
K1.2	{N50//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₁₀ }	12	10.0	2479.3
K2.1	{T50//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₅ }	12	5.0	2800.0
K2.2	{T50//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₁₀ }	12	10.0	2680.3
K3.1	{S30//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₅ }	12	5.0	2645.5
K3.2	{S30//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₁₀ }	12	10.0	2735.5
K4.1	{BO//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₅ }	12	5.0	2724.9
K4.2	{BO//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₁₀ }	12	10.0	2656.1
K5.1	{SC//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₅ }	12	5.0	2846.5
K5.2	{SC//[MMT/PEI _{10Q} ^{80R10}] ₁₀ }	12	10.0	2533.9
K6	{N50//[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ₁₀ }	13	10.0	2634.5
K7.1	{T50//[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ₅ }	13	5.0	2727.7
K7.2	{T50//[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ₁₀ }	13	10.0	2611.1
K8	{S30//[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ₁₀ }	13	10.0	2590.6
K9	{BO//[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ₁₀ }	13	10.0	2650.2
K10	{SC//[MMT/PEI _{10Q} ^{60R14}] ₁₀ }	13	10.0	2644.4
	X-MMT/PEI-Quat-Polystyrol	14		

A = Addukt aus Tabelle 4.2, C_{Add} = Addukt-Konzentration im Nanokomposit, m_c = hergestellte Menge des Nanokomposits

Im folgenden Text werden die Nanokomposite entweder mit ihren Abkürzungen (Tabelle 4.3) oder mit einer systematischen Formel angesprochen, welche die folgende Form aufweist:

{Bitumen//Addukt_x}

Das verwendete Bitumen-Bindemittel wird durch seine aus Tabelle 4.1. stammende Abkürzung bezeichnet, das Addukt wird durch seine nominelle Zusammensetzungsformel (Tab. 4.2) beschrieben und der Index „X“ bezeichnet die nominelle Menge des eingearbeiteten Addukts in Gewichtsprozent. Der Ausdruck {N75//[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]₅} bezeichnet somit ein Nanokomposit aus 5 wt% eines Addukts aus Montmorillonit und Alkyl-Quat-Primer-Polymeren in dem Bindemittel „Nynas Bitumen 50/70“, wobei das Polymere einen Quarternisierungsgrad von

10 mol% und 80 mol% Alkylierung mit der C₁₀-Seitenkette aufweist.

Um Komposite mit möglichst kleinen und homogen verteilten Addukt-Partikeln zu erhalten wurden die Parameter Vorbehandlung der Komponenten, Vorbehandlung der Komponenten Vormischung und Mischverfahren variiert. Im einzelnen wurde dabei untersucht ob (i) ein Vormischen des Adduktes mit dem bei 90 °C geschmolzenen Bitumen in der Dose (ca. 1 L Fassungsvermögen) vor der Extrusion, (ii) das Kleinmahlen des Adduktes vor der Zugabe zum Bitumen und (iii) die Temperatur bzw. Umdrehungsgeschwindigkeit der Extruderschnecke einen Einfluss hat (vergl. Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4 Parameter der Herstellung der Bitumen - Nanokomposite durch extrusion

	Extrusion	VG	P [cm]	VM
K1.1	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	1.0 – 3.0	-
K1.2	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	1.0 – 3.0	√
K2.1	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K2.2	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K3.1	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K3.2	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K4.1	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K4.2	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K5.1	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K5.2	70°C, 50 Umdr. / Minute	N ₂ ^(fl)	0.1 – 1.0	√
K6	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	0.1 – 1.0	√
K7.1	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	0.1 – 1.0	√
K7.2	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	0.1 – 1.0	√
K8	120°C, 130 Umdr. / Minute	20°C	0.1 – 1.0	√
K9	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	0.1 – 1.0	√
K10	70°C, 50 Umdr. / Minute	20°C	0.1 – 1.0	√

VG = Addukt in flüssigem Stickstoff (N₂^(fl)) oder bei 20°C kleingemahlen, P = Partikelgröße des addierten Adduktes, VM = Bitumen und Addukt vor der Extrusion vorgemischt

Alle Komposite wurden in einem Extrusionsdurchgang hergestellt. Die Extrusion wurde bei den Kompositen **K1.1** – **K7.2** und **K9** – **K10** bei 70°C mit einer Schneckengeschwindigkeit von 50 Umdr. / Minute durchgeführt um eine möglichst schonende Einarbeitung sicherzustellen. Vorversuche haben gezeigt, dass die Zugabe von nicht zerkleinerten Addukten zum Bitumen zu Kompositen führte, welche Addukt - Agglomerate mit Durchmessern 50 µm aufwiesen (nicht gezeigt). Der Grund dafür liegt darin, dass die Scherkraft nicht ausreichte, um

größere Brocken während eines Extrusionsdurchgangs zu zerkleinern. Deshalb wurden die Addukte im ersten Schritt auf 1,0 – 3,0 cm zerkleinert und dann erst mit dem Bitumen gemischt. Die Durchmesser der Addukte in den Kompositen nahmen merklich ab und wiesen nur noch Durchmesser von 5 - 10 µm auf (vergl. Abbildung 4.4). Es zeigte sich auch, dass die Addukte mit den Bitumen manuell vorgemischt werden mussten, da die Addukte sonst ungleichmäßig im Bitumen verteilt waren.

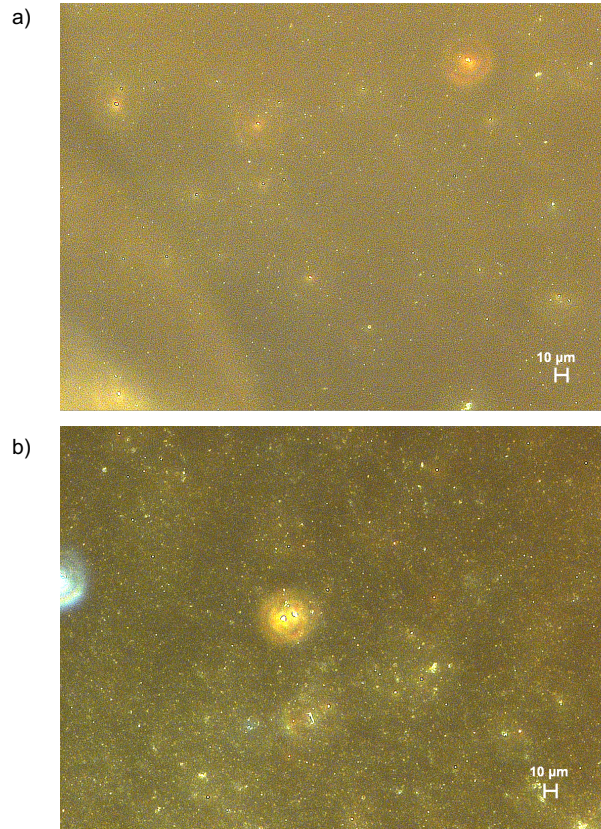


Bild 4.4: Dunkelfeld -Mikroskopische Aufnahmen a) Komposit **K1.1** (= {N50/[MMT/PEI₁₀₀^{80R10}]₅}) und b) Komposit **K1.2** (= {N50/[MMT/PEI₁₀₀^{80R10}]₁₀})

Die besten Ergebnisse wurden erzielt wenn die Addukte auf 0,1 – 1,0 zerkleinert wurden. Dies führte dazu, dass der Großteil der Partikel nur noch Durchmesser im Bereich 1 µm aufwies, wie am Beispiel von Kompositen der Typen **K2.1** und **K2.2** gezeigt (Bild 4.5).

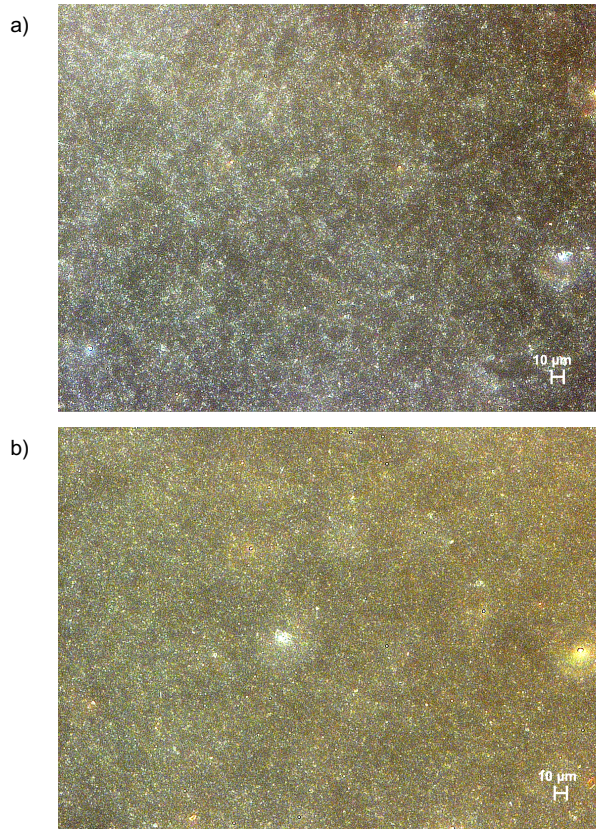


Bild 4.5: Dunkelfeld -Mikroskopische Aufnahmen a) Komposit **K2.1** ($= \{T50/[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]_5\}$) und b) Komposit **K2.2** ($= \{T50/[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]_{10}\}$)

Obwohl eine Erhöhung der Schnecken – Umdrehungsgeschwindigkeit auf 130 Umdr. / Minute und der Temperatur auf 120°C (Komposit K8) eine bessere Zerkleinerung der Addukte zur Folge hatte, wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit die Extrusion der anderen Proben bei den Parametern 70°C und 50 Umdr. / Minute durchgeführt. Die Zugabe der Addukte **I2** und **I3** zu den beiden Polymer – modifizierten Bitumen führte zu einer phasensegregierten Morphologie, was darauf hindeutet, dass einige Bitumen-Bestandteile mit den Addukten nicht kompatibel waren.

4.3 Straßenbauliche Prüfungen der Nano-Bitumen-Komposite

Die von der Universität Osnabrück im Screening-Maßstab analysierten Proben wurden im Weiteren Verlauf umfangreichen straßenbaulichen Bindemittelprüfungen in verschiedenen Alterungszuständen unterzogen, über die in diesem Kapitel berichtet wird.

4.3.1 Nadelpenetration

Entsprechend der DIN EN 1426 liegen dem Ergebniswert der Nadelpenetration mindestens drei Messungen jeweils einer Bindemittelprobe zugrunde. Die Ergebnisse für die beiden PmB 25/55-55 A in den jeweiligen Modifizierungen und Alterungsstufen sind in Bild 4.1 für den Anlieferungszustand und die beiden Alterungsstufen (RTFOT, PAV) dargestellt. Der PAV-Alterung geht dabei immer eine RTFOT-Alterung voraus.

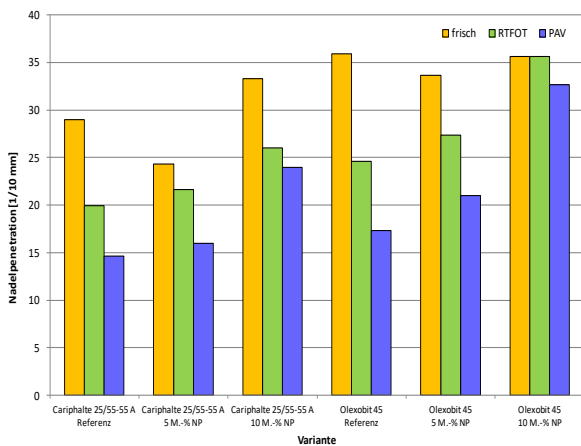


Bild 4.1 Ergebnisse der Nadelpenetrationsprüfung für die PmB-Varianten (modifiziert & gealtert)

Zunächst ist festzustellen, dass die beiden PmB 25/55-55 die Anforderungswerte gemäß Spezifikation erfüllen (Referenz im Frischzustand). Das Produkt Cariphalte (PmB A) besitzt gegenüber dem Produkt Olexobit (PmB B) eine etwas höhere Viskosität.

Die Nanomodifizierung mit Addukt I2 führt beim Produkt PmB B zu keiner nennenswerten Veränderung der Viskosität. Beim PmB A ist ein Einfluss feststellbar, der jedoch indifferenter Art ist. Die Viskosität steigt zunächst an (5 M.-%-Variante) um bei Erhöhung des NP-Gehaltes auf 10 M.-% wieder abzufallen. Eine mögliche Ursache hierfür kann in möglichen Agglomerationen von Nanopartikeln an der Oberfläche und einer damit verbundenen Beeinflussung der Nadelpenetration liegen. Dennoch ist als wichtige Erkenntnis festzuhalten, dass eine Nanomodifizierung in der Größenordnung bis 10 M.-% zu

keinen übermäßigen Versteifungseffekten führt, die durchaus hätten erwartet werden können.

Betrachtet man die Auswirkungen der Alterung, so fällt unmittelbar ins Auge, dass der Alterungseffekt mit zunehmender Modifizierung abnimmt. Liegt die verbleibende Penetration bei den beiden Referenzvarianten (ohne Modifizierung) nur bei etwa 50 %, so ist im Extremfall für die Variante PmB_B_10%_a kaum ein Effekt nach PAV-Alterung feststellbar. Bei den übrigen 3 Modifizierungen liegt die verbleibende Penetration bei etwa 70 %. Dieser Befund stützt die These, dass die Beimischung von feinsten Partikeln in Bitumen zu einer reduzierten oxidativen Alterung infolge einer langsamer ablaufenden Gasdiffusion führt.

4.3.2 Erweichungspunkt Ring und Kugel

Die Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel erfolgte gemäß DIN EN 1427. Die Ergebnisse sind in Bild 4.2 als arithmetische Mittelwerte aus zwei Einzelwerten für alle bislang vorliegenden Varianten der beiden PmB angegeben.

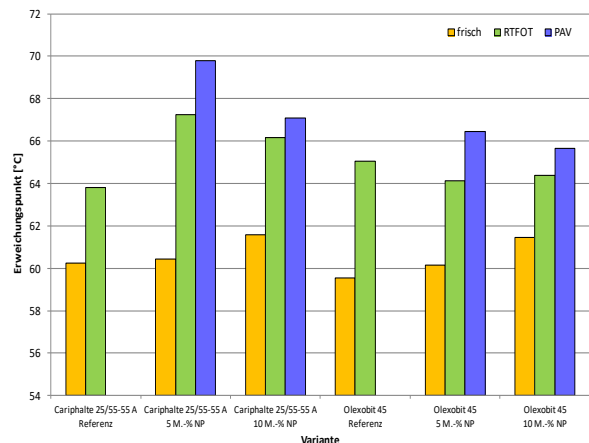


Bild 4.2 Erweichungspunkte für die PmB-Varianten (modifiziert & gealtert)

Die Untersuchungsergebnisse an den frischen Bitumen zeigen, dass die beiden Referenzbitumen die in DIN EN 12591 bzw. TL Bitumen formulierten Anforderungen erfüllen und somit als spezifikationsgerecht einzustufen sind. Anders als bei der Nadelpenetration, liegen die Erweichungspunkte für die beiden PmB-Varianten auf einem vergleichbaren Niveau.

Die Modifizierung führt im Frischzustand zu einer geringen aber stetigen Erhöhung des Erweichungspunktes um bis zu 2 K.

Die Beanspruchung mittels RTFOT und PAV führt bei allen Varianten erwartungsgemäß zu einer Erhöhung des Erweichungspunktes. Es zeigt sich, genau wie bei der Nadelpenetration, ein recht

systematisches Bild. Dies ist u. a. auch als Indiz für einen optimierten Herstellungsprozess zu werten, wodurch eine bessere Homogenität des NPBK erreicht wird. Die Agglomeratbildung beim Erwärmen und Aufrühren der Proben konnte gegenüber den Proben zu Projektbeginn deutlich vermindert werden.

4.3.3 Elastische Rückstellung

Die Elastische Rückstellung wird gemäß DIN EN 13398 durchgeführt. Die prozentuale Rückstellung liegt für die beiden Referenz-PmB im Frischzustand bei über 80 % und damit oberhalb des Anforderungswertes (gemäß der TL Bitumen-StB) von 50 %.

Die Nanomodifizierung führt bei den frischen Varianten grundsätzlich zu einer Abnahme der elastischen Rückstellung. Die Polymere werden somit in der Entfaltung ihrer rückstellenden Kräfte („Wirkung als Feder“) behindert. Die Werte liegen aber allesamt oberhalb von 60 % und belegen somit ein hinreichendes Rückstellvermögen nach erfolgter Modifizierung.

Auch infolge Alterung kommt es durch die teilweise Zersetzung der Polymere zu einer Verringerung der reversiblen Eigenschaften. Diese Verringerung fällt für die Nano-Varianten aber relativ gesehen geringer aus, da das Ausgangsniveau bereits niedriger liegt. Für alle geprüften Varianten liegt der Wert der elastischen Rückstellung über 60 %.

4.3.4 Kraftduktilität

Mit der Kraftduktilitätsprüfung gemäß DIN EN 13589 werden vor allem die kohäsiven Eigenschaften der Bindemittel angesprochen. Bei dieser Prüfung wird der Prüfkörper in einem thermisch geregelten Wasserbad mit einer konstanten Geschwindigkeit von 50 mm/min bis zu einer Dehnung von 400 mm bzw. 1.333 % gedehnt und dabei die auftretenden Kräfte in Abhängigkeit des Dehnweges aufgezeichnet. Hieraus erhält man sog. Kraftduktilitätskurven. Von jeder Materialvariante wurden i. d. R. drei Probekörper getestet. Einzelne Varianten konnten aufgrund fehlenden Materials lediglich doppelt belegt werden, was mit Blick auf die sehr gute Übereinstimmungen der einzelnen KD-Kurven jedoch keine geringere Aussagekraft bedeutet.

Durch die kontinuierliche Aufzeichnung der Kraft während der Duktilitätsprüfung kann durch Auswertung der KD-Kurven eine Beurteilung der geprüften Materialproben vorgenommen werden. Als Auswertekriterien bieten sich z.B. das erste Kraftmaximum und die Formänderungsarbeit zwischen 200 und 400 mm Ausziehweg an. Während der erste Kennwert das Basisbitumen charakterisiert, wirken sich

bei der Formänderungsarbeit insbesondere ggf. vorhandene Polymere aus.

Die Kraftduktilitätsprüfung wurde für alle Varianten als Dreifach-Bestimmung durchgeführt. Entgegen den Vorgaben der DIN EN 13589, wonach die Kraftduktilitätsprüfung bei einer Starttemperatur von 5 °C durchzuführen ist, die dann bei vorzeitigem Bruch des Probekörpers sukzessive zu erhöhen ist, wurden die Prüfungen hier einheitlich bei 20 °C durchgeführt. Dies wird damit begründet, dass es bei diesem Prüfverfahren nicht um die Überprüfung von Anforderungswerten geht, sondern vielmehr um eine vergleichende Beurteilung unterschiedlicher Materialkonzepte. Darüber hinaus müssten bei einer ggf. erforderlichen Wiederholungsprüfung (bei vorzeitigem Sprödbuch) nennenswerte Mehrmengen an Probenmaterial zur Verfügung gestellt werden, was insbesondere für die NPBK problematisch ist.

Der besseren Übersichtlichkeit halber werden in Bild 4.3 die maximalen Kräfte im Kurvenverlauf (1. Kraftmaximum) gegenübergestellt.

Es zeichnet sich auch hier ein recht systematisches Bild ab. Zunächst ist festzuhalten, dass die beiden Referenz-PmB unterschiedliche Kraftmaxima aufweisen. Die Alterung führt bei den Referenz-PmB zu einem deutlichen Anstieg der Maximalkraft. Dieser Anstieg fällt für die die modifizierten Varianten allerdings sehr viel geringer aus.

Wertet man das Niveau des ersten Kraftmaximums als Maß für die Versteifung/Versprödung des Bindemittels, so wirkt die Nanomodifizierung hemmend auf die Versprödungsneigung und damit positiv.

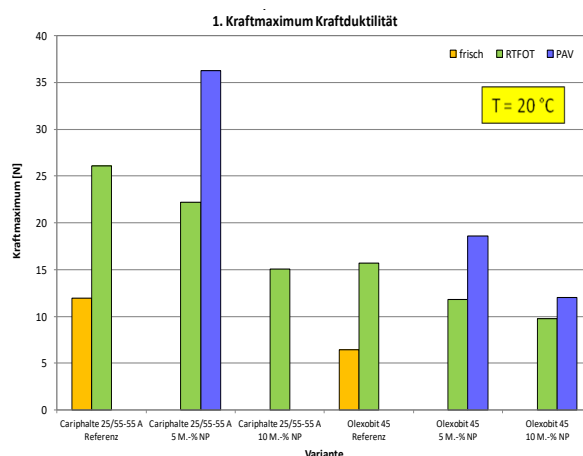


Bild 4.3 Ergebnisse der Kraftduktilitätsprüfung - 1. Kraftmaximum

4.3.5 Biegebalkenrheometer (BBR)

Mit Hilfe des Biegebalkenrheometers (*engl.* Bending Beam Rheometers; *kurz:* BBR) wird gemäß

(DIN EN 14771) die Biegekriechsteifigkeit bei Kälte bestimmt. Der schematische Aufbau der Versuchsanordnung kann nachfolgendem Bild 4.4 entnommen werden. Während des Versuchs wird ein zweifach gelenkig gelagerter Bitumenbalken mittig mit einer statischen Auflast in Höhe von 0,980 N beaufschlagt. Die daraus resultierende Kriechbewegung wird kontinuierlich erfasst. Aus diesen beiden Messgrößen sowie den Probekörperabmessungen kann gemäß Formel 4.1 die Biegekriechsteifigkeit zu der Zeit t bestimmt werden. Dies erfolgt in der Regel zu den Belastungszeiten von 8, 15, 30, 60, 120 und 240 Sekunden.

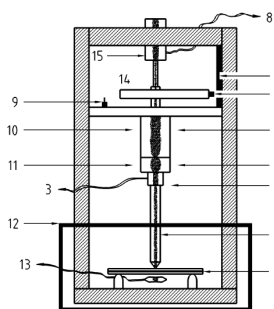
$$4.1 \quad S_m(t) = \frac{PL^3}{4bh^3\partial(t)}$$

mit:	$S_m(t)$	Biegekriechsteifigkeit zur Zeit t	[MPa]
	P	Die gemessene Prüflast	[N]
	L	Abstand zwischen den Auflagern	[mm]
	b	Breite des Probekörpers	[mm]
	h	Dicke des Probekörpers	[mm]
	$\partial(t)$	Durchbiegung des Probekörpers zu Zeit t	[mm]

Zusätzlich zur Biegekriechsteifigkeit wird als weitere Kenngröße der sogenannte m -Wert berechnet. Der m -Wert ist definiert als Steigung des Logarithmus der Biegekriechsteifigkeit gegen den Logarithmus der Zeit zur jeweiligen Belastungszeit gemäß Formel 4.2:

$$4.2 \quad m(t) = \left[\frac{d \log[S_m(t)]}{d \log(t)} \right]$$

mit:	$S_m(t)$	Biegekriechsteifigkeit zur Zeit t	[MPa]
	t	Belastungsdauer	[s]
	$m(t)$	Steigung zum Zeitpunkt t	[-]



Legende

1 Probekörper	6 Magnet	11 Luftkammer
2 Kunststoff-Schaftverlängerung	7 Stahlstab	12 Konstanttemperaturbad
3 Kraftmesszelle zur Datenerfassung	8 Zur Datenerfassung	13 Temperaturmessfühler zur Datenerfassung
4 Luft für den Kolben	9 Messstift	14 Belastungsplattform
5 Luft für das Lager	10 Luftstift	15 LVDT

Bild 4.4 Schematische Darstellung des Biegebalkenrheometers (DIN EN 14771)

Es werden gemäß DIN EN 14771 drei Bitumenbalken je Prüftemperatur (i.d.R. -9 °C, -16 °C, -24 °C) getestet, deren Ergebnisse auf Verträglichkeit

überprüft und bei Annahme gemittelt werden. Jede der hier untersuchten Bindemittelvarianten wurde dabei nach Möglichkeit sowohl im frischen als auch im gealterten Zustand (Kurzzeitalterung (RTFOT) und Langzeitalterung (RTFOT & PAV)) untersucht. Auf diese Weise wurden 45 Versuche zum Tieftemperaturverhalten durchgeführt (siehe Bild 4.5 bis Bild 4.7).

Es existieren zwar keine Anforderungswerte gemäß den (TL Bitumen-StB 07/13), jedoch sind gemäß AASHTO Biegekriechsteifigkeiten von bis zu 300 MPa und Steigung der Biegekriechsteifigkeitsfunktion (m -Wert) von größer 0,3 bei -16 °C bei einer Belastungszeit von 60 s für das Kälteverhalten und den Widerstand gegen Kälterissbildung generell als günstig anzusehen. Diese Anforderungen werden mit Ausnahme einer Variante (30/45_10%_A_ORI) von allen ungealterten Varianten eingehalten. Erwartungsgemäß zeigen die Untersuchungen, dass die Biegekriechsteifigkeit von kurzzeit- und langzeitgealterten Proben sukzessive zunehmen, während die m -Werte, als Maß der Relaxationsfähigkeit der Bindemittel, im Gegenzug abnehmen. Diese Beobachtung lässt sich bei fast allen Varianten, die in allen drei Alterungszuständen untersucht wurden, nachvollziehen und stützt die Annahme plausibler Messergebnisse. Lediglich bei drei Varianten (30/45_5%_C; 30/45_5%_A; 50/70(a)_5%_B) weisen die Biegekriechsteifigkeiten der RTFOT-kurzzeitgealterten Proben kleinere Werte auf als die frischen, ungealterten Proben, vgl. Bild 4.6. Die Ursache für diese Beobachtung kann an dieser Stelle nicht eindeutig festgestellt werden. Möglicherweise überwiegen in den genannten Fällen jedoch ein beim Tubentest beobachteter Zerfall der NPBKs (und damit eine Reduktion der Viskosität) die Alterungswirkung des Verfahrens, so dass eine Abnahme der Biegekriechsteifigkeiten auftritt. In allen Fällen – ohne Ausnahme – sind die Biegekriechsteifigkeiten der PAV-langzeitgealterten Proben deutlich höher als die der frischen und RTFOT-gealterten Proben.

Vergleicht man die unmodifizierten mit den nanomodifizierten Varianten (jeweils im frischen Zustand, d.h. ungealtert), so ist in 11 von insgesamt 17 untersuchten Fällen eine Reduktion der Biegekriechsteifigkeiten (und damit ein potentiell günstiges Tieftemperaturverhalten) festzustellen; in einem Fall ist eine Änderung minimal und in 5 Fällen (3 davon beim Bindemittel 30/45) tritt eine Zunahme der Biegekriechsteifigkeiten auf. Wie bereits zuvor dargelegt, kann dieser Effekt durchaus auf die Polymerverbindungen des NPBK zurückzuführen sein, da das Bitumen für den Prozess des Einmischens des NPBK bzw. der Herstellung der BBR-Probekörper ebenfalls zeitweise erhitzt werden muss und

somit ein geringer Zerfall des NPBK stattfinden kann. Dabei unterscheiden sich die Auswirkungen auf die untersuchten Bindemittelarten durchaus. Während bei den beiden Straßenbaubitumen 50/70 im Mittel eine Abnahme der Biegekriechsteifigkeiten auf rund 90 % der jeweils unmodifizierten Variante messbar ist, wurde beim Straßenbaubitumen 30/45 eine Zunahme bei den modifizierten Varianten auf ca. 160 % im Vergleich zur unmodifizierten Variante beobachtet. Bei den beiden Polymermodifizierten Bitumen ist eine stärkere Abnahme der Biegekriechsteifigkeiten gegenüber den beiden 50/70 Varianten feststellbar. Hier sinkt das Biegekriechsteifigkeitsniveau auf etwa 80 % (PmB(a)), bzw. rund 70 % (PmB(b)). Die Gründe für das gegenteilige Materialverhalten in Form eines Anstiegs der Biegekriechsteifigkeiten durch die Nanomodifizierung des Straßenbaubitumens 30/45 sind nicht bekannt.

Auch beim Vergleich der kurzzeit- und langzeitgealterten Varianten untereinander, lässt sich bei den beiden Polymermodifizierten Bitumen PmB(a) und PmB(b) eine Abnahme der Biegekriechsteifigkeiten im Bezug auf die unmodifizierte Variante auf etwa 80 % bis 90 % beobachten. Dies ist für das Tieftemperaturverhalten als günstig zu bezeichnen.

Neben der Auswertung der Biegekriechsteifigkeit und des m -Wertes, können die Versuche des Bending-Beam-Rheometers unter Berücksichtigung aller drei Prüftemperaturen (-9 °C, -16 °C, -24 °C) ebenfalls nach dem Kriterium der Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit von 300 MPa ausgewertet werden (vgl. Bild 4.7). Demnach zeigt sich bei den Polymermodifizierten Bindemitteln ein zu den zuvor genannten Auswertungskriterien korrelierendes Materialverhalten – die Biegekriechsteifigkeit von 300 MPa wird mit zunehmendem Modifizierungsgrad bei niedrigeren Temperaturen erreicht; analog zu geringeren Biegekriechsteifigkeiten. Bei den Straßenbaubitumen zeigt sich hingegen ein indifferentes Verhalten. Während beim

Straßenbaubitumen 30/45 der Verlauf der Temperatur mit den Ergebnissen der Biegekriechsteifigkeitsbestimmung korreliert, d.h. die Temperatur bei 300 MPa wird mit zunehmender Modifizierung schon bei höheren Temperaturen erreicht, lässt sich bei beiden Straßenbaubitumen 50/70 kein eindeutiger Trend ausmachen.

Eine Beurteilung der unterschiedlichen Modifizierungsarten durch die NPBKs „A“ und „B“ in den Modifizierungsanteilen 5 und 10 % ist einzig auf Grundlage der hier durchgeführten BBR-Versuche als schwierig zu bezeichnen. Keine der Modifizierungsarten zeigte sich gegenüber den anderen über alle untersuchten Bindemittel hinweg als ausnahmslos positiv in Bezug auf das Tieftemperaturverhalten.

Die zum Teil nicht erwartungsgemäßen Veränderungen durch die schrittweise Zugabe von Nanopartikeln können möglicherweise auf eine sporadisch beobachtete Agglomeratbildung bei der NPBK-Herstellung zurückzuführen sein. So wurden bei den Proben (50/70(a)_5%_A sowie 50/70(a)_10%_A größere inhomogene Bereiche festgestellt, welche durch eine Verbesserung der NPBK-Herstellung jedoch für weitere Proben reduziert werden konnte. Weiterhin war ein teils erheblicher fischartiger Geruch beim Erwärmen der mit Nanopartikeln modifizierten Bindemittel auszumachen, welcher je nach Basisbitumen unterschiedlich stark ausgeprägt war.

Das nachfolgende Bild 4.5 zeigt die ermittelten Biegekriechsteifigkeiten [MPa] für die auswertungsrelevante Belastungszeit von 60 Sekunden bei einer Prüftemperatur von -16 °C. Bild 4.6 weist die Steigung der Biegekriechsteifigkeitsfunktion $m(t)$ [-] für die gleichen Prüfbedingungen aus (-16 °C und 60 s). Bild 4.7 zeigt die Temperatur, bei der die Biegekriechsteifigkeit einen Wert von 300 MPa annimmt.

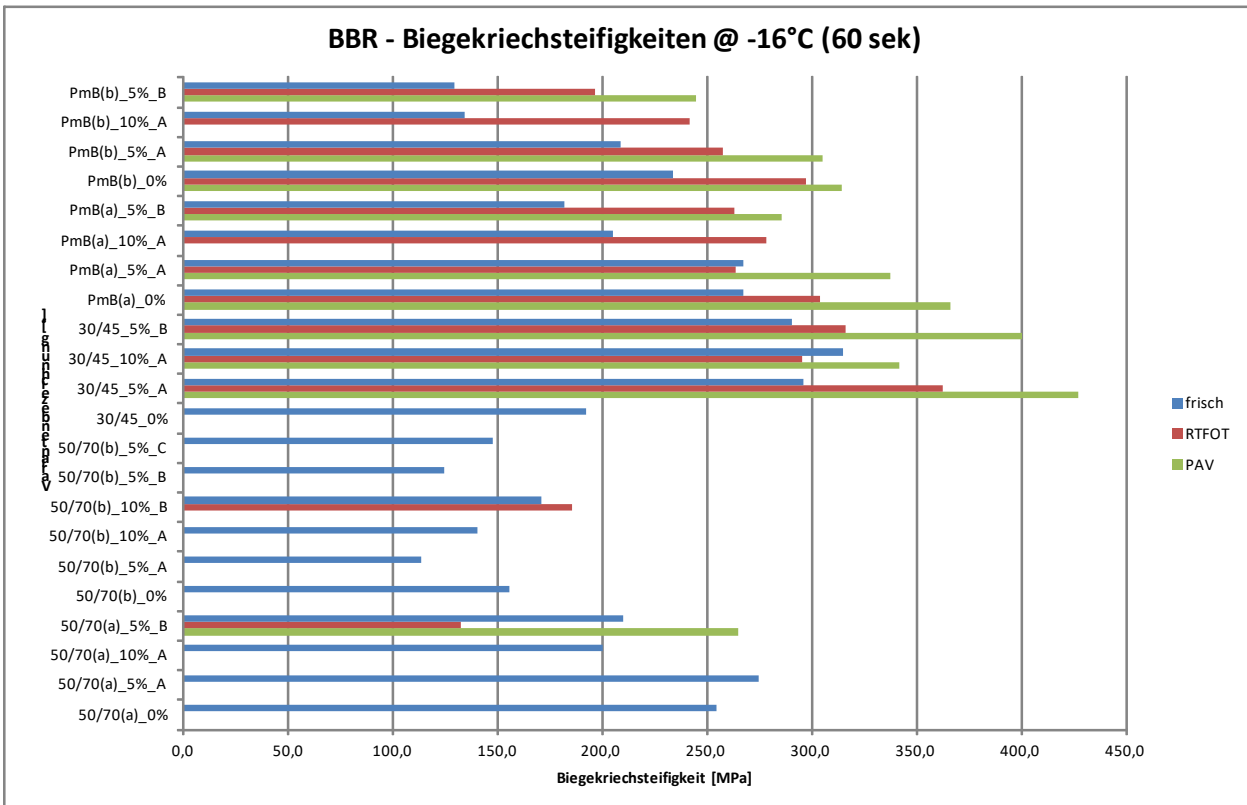


Bild 4.5 Auswertung des BBR Versuchs – Biegekriechsteifigkeit $S_m(t)$ [MPa]

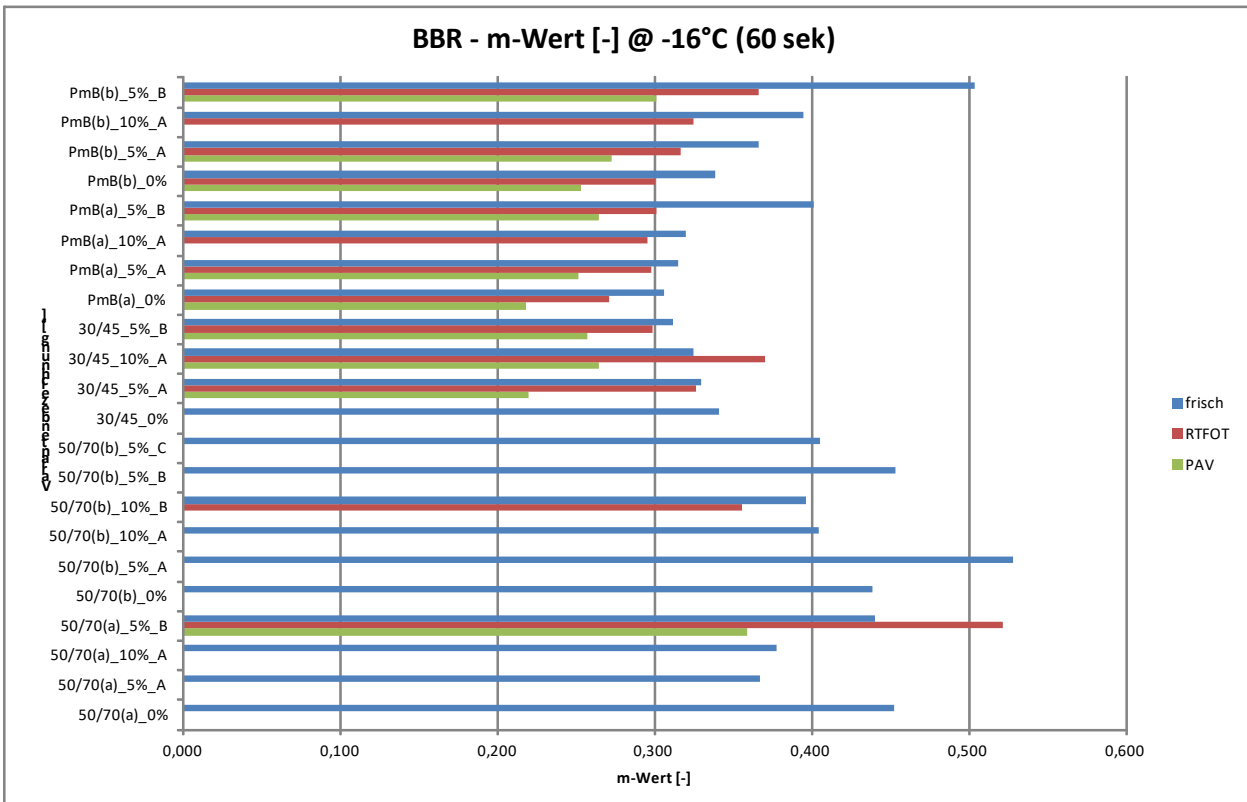


Bild 4.6 Auswertung des BBR Versuchs – m-Wert

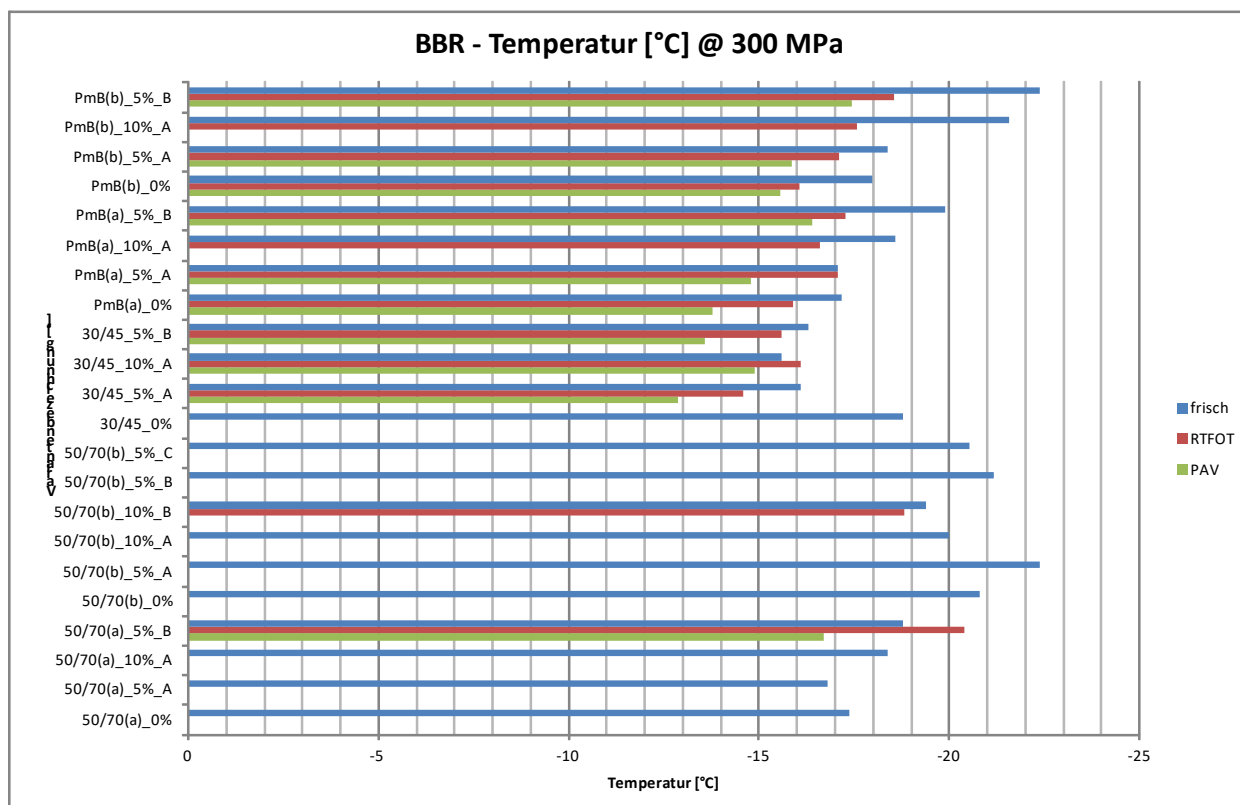


Bild 4.7 Auswertung des BBR Versuchs – Temperatur bei einer Biegekrechsteifigkeit $S_m(t) = 300$ MPa

4.3.6 Dynamisches Scherrheometer (DSR)

Die Prüfungen mit dem Dynamischen Scherrheometer (DSR) werden in Anlehnung an DIN EN 14770 durchgeführt. Mit Hilfe dieser Prüfung wird das rheologische Verhalten von Bindemitteln angesprochen. Als wesentliche Kenngrößen liefert die DSR-Analytik den komplexen Schubmodul G^* und den Phasenwinkel δ . Der Schubmodul beschreibt die Steifigkeit des Bindemittels, d. h. den Widerstand, den das Bindemittel der aufgetragenen oszillierenden Beanspruchung entgegensetzt. Der Phasenwinkel ist ein Maß für das viskoelastische Verhalten der Probe und nimmt Werte zwischen 0 und 90 ° an. Diese Werte definieren an der unteren Grenze einen idealelastischen Stoff ($\delta = 0^\circ$) und an der oberen Grenze ein vollkommen viskoses Material ($\delta = 90^\circ$). Die Belastung erfolgt deformationsge-regelt mit einer Scheramplitude von 12 % und einer Frequenz von 1,59 Hz. Die Prüfungen wurden als diskontinuierlicher Temperatursweep ($\Delta T = 5$ K) über den Temperaturbereich von 30 °C bis 90 °C durchgeführt, beginnend bei 30 °C.

Als charakteristische Werte werden in Bild 4.8 zunächst der komplexe Schubmodul und der Phasenwinkel bei einer Temperatur von 60 °C vergleichend gegenübergestellt. Die Ergebnisse bestätigen den Befund der zuvor besprochenen Prüfergebnisse. Die nominalen Unterschiede zwischen den verschiedenen Alterungsgraden verringern sich mit zunehmendem Grad der Modifizierung. Dies ergibt sich vor allem dadurch, dass die Nanomodifizierung zu deutlich geringeren Schubmoduli für den PAVgealterten Zustand führt.

In Bild 4.9 ist der Phasenwinkel dargestellt. Die Alterung führt grundsätzlich zu einer Verschiebung des Stoffverhaltens vom viskosen in den elastischen Bereich. Es ist zu erkennen, dass die PAV-Alterung für die nanomodifizierten Proben jedoch geringere Veränderungen hervorruft, als für die Referenzvarianten.

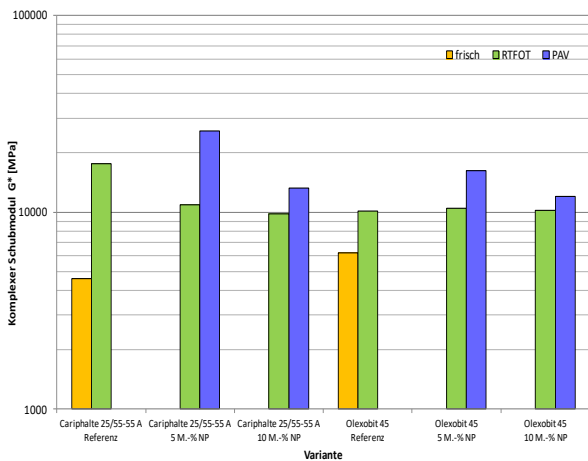


Bild 4.8 Komplexer Schubmodul G* bei einer Temperatur von 60 °C

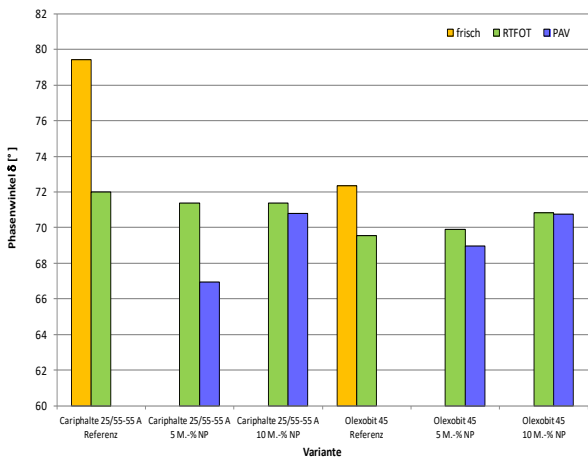


Bild 4.9 Phasenwinkel δ bei einer Temperatur von 60 °C

4.3.7 Lagerungsbeständigkeit (Tubentest)

Der sogenannte „Tubentest“ nach DIN EN 13399 (Bestimmung der Lagerbeständigkeit von modifiziertem Bitumen) wird durchgeführt, um die Lagerbeständigkeit (Widerstand gegen Entmischungen) von modifiziertem Bitumen praxisnah zu untersuchen. Dazu werden Metalltuben, die Zahnpastatuben ähnlich sind, mit Bitumen gefüllt, ohne Luftfeinschlüsse verschlossen und bei 180 °C für 72 Stunden senkrechtstehend gelagert. Nach dieser Wärmebeanspruchung wird die Probe abgekühlt und in drei gleiche Teile (oberes, mittleres und unteres Drittel) geteilt. An dem oberen und unteren Drittel der Probe werden anschließend der Erweichungspunkt Ring und Kugel gemäß DIN EN 1427 und die Nadelpenetration gemäß DIN EN 1426 bestimmt. Die nachfolgende Tabelle 4.1 zeigt die Versuchsergebnisse.

Abweichungen der Erweichungspunkte Ring und Kugel des oberen und unteren Drittels der Probe von mehr als 5 Kelvin stellen eine unzulässige Überschreitung gemäß den Technischen Lieferbedingungen für Straßenbaubitumen und gebrauchsfertige Polymermodifizierte Bitumen (TL Bitumen-StB 07) dar. Dies trifft auf drei der elf untersuchten Varianten zu. Diese Varianten wären demnach als nicht lagerstabil zu bezeichnen. Da für die Nadelpenetration keine Anforderungswerte existieren, konnten folglich keine unzulässigen Abweichungen festgestellt werden, wobei auch hier die gleichen untersuchten Varianten durch große Differenzen der Nadelpenetrationswerte zwischen oberem und unterem Drittel auffielen.

Tabelle 4.1 Ergebnisse des Tubentests gemäß DIN EN 13399

Variante	PEN [1/10 mm] vor Lagerung	PEN [1/10 mm] nach Lagerung			EP RuK [°C] vor	EP RuK [°C] nach Lagerung		
		oberes Drittel	unteres Drittel	Differenz		oberes Drittel	unteres Drittel	Differenz
50/70(a)_0%_ORI	50	52	51	1	51,5	49,2	49,8	0,6
50/70(a)_5%_A_ORI	49	53	51	2	52,5	52,1	51,9	0,2
50/70(a)_10%_A_ORI	47	63	63	0	53,7	51,0	52,0	1
50/70(b)_0%_ORI	58	58	58	0	51,0	51,2	51,8	0,6
50/70(b)_5%_A_ORI	58	76	70	6	52,9	49,6	52,1	2,5
50/70(b)_10%_A_ORI(*)	60	134	114	20	53,8	44,4	51,9	7,5
30/45_0%_ORI	33	32	33	1	59,5	59,7	59,6	0,1
PmB(a)_0%_ORI	37	34	33	1	58,6	60,4	60,5	0,1
PmB(a)_5%_A_ORI	38	56	53	3	61,7	54,5	61,9	7,4
PmB(a)_10%_A_ORI	41	73	51	22	60,5	51,0	70,0	19
PmB(b)_0%_ORI	40	44	43	1	63,5	59,2	58,2	1

(*) Probe nach Tubentest schaumig

Das Basisbitumen 50/70(a) zeigt zwar ebenfalls eine Abnahme des Härtegrades mit zunehmender Nanomodifizierung, allerdings wirkt sich dies nicht in gleichem Maße auf den Erweichungspunkt Ring und Kugel aus. Auch scheint die Lagerstabilität des NPBK hier gegeben.

Um die unerwarteten Viskositätsabnahmen näher zu erklären, wurden Bindemittelproben der entsprechenden Varianten dem Forschungspartner der Universität Osnabrück (UO) zur weiteren Untersuchung (GPC-Analyse) überlassen. Dort wurde festgestellt, dass die mangelnde Lagerstabilität auf ein Zersetzen des NPBK durch langanhaltende Wärmebeanspruchung zurückzuführen ist. Die Geschwindigkeit dieses Zerfallsprozesses ist jedoch verhältnismäßig langsam, so dass der vergleichsweise kurze Herstellungsprozess von Asphalt dadurch nicht in nennenswerter Form beeinflusst wird. Die ausführlichen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Unterkapitel (Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten der Nanopartikel-Polymer Komposite) zu finden.

Es bleibt zusammenfassend festzuhalten, dass einige der untersuchten nanomodifizierten Bindemittel als nicht lagerstabil gemäß DIN EN 13399 bezeichnet werden müssen. Sollten sich bestimmte Bindemittelvarianten für den Einsatz im Asphaltstraßenbau als geeignet herausstellen, so wäre eine gezielte Untersuchung und ggf. Optimierung der Lagerstabilität angezeigt.

Probleme während der Versuchsdurchführung

Während der Durchführung der Tubentests kam es zu unerwarteten Problemen, die eine Weiterführung des Versuchs für weitere Varianten in Frage stellten. Einerseits verursachten einige Varianten ein Aufschäumen des NPBKs beim Erwärmen und Abfüllen der Proben in die Metalltuben des Versuchs (siehe Bild 4.10, oben). Darüber hinaus kam es mehrfach zu einer explosionsartigen Volumenzunahme des NPBK in der Phase der Lagerung der Proben im Wärmeschrank. Die dabei wirkenden Kräfte waren groß genug, um die mehrfache Umfaltung der Metalltube an der Oberseite zu öffnen (siehe Bild 4.10, unten). Das dabei austretende Bitumen führte zu schweren Verunreinigungen der Laborumgebung. Wegen einer Häufung dieser Vorfälle während der Versuchsdurchführungen sowie zum Schutz der Laboranten, wurde auch vor dem Hintergrund der o.g. Erkenntnisse der bis dahin untersuchten Varianten in Absprache mit der Bundesanstalt für Straßenwesen auf eine Fortführung des Versuchs verzichtet.

Wie sich im späteren Projektverlauf noch herausstellen sollte, war eine Verunreinigung mit Restwasser im Nanopartikel-Polymer-Komposit (NPBK) ursächlich für dieses Phänomen.



Bild 4.10 Aufgeschäumte NPBK Probe (oben); explosionsartig ausgetretene Tubentest-Probe (unten)

5 Einfluss der Nanomodifizierung auf die dimensionierungsrelevanten Materialeigenschaften von Asphaltgemischen

5.1 Vorgehen

Im Rahmen der Projektbearbeitung erfolgte eine ganzheitliche Betrachtung der Beeinflussung der Materialkenngrößen von Asphaltgemischen durch eine Modifizierung mit Nanopartikeln im Bindemittel (Nano-Partikel-Bitumen-Komposite NPBK). Dabei wurden umfangreiche Laboruntersuchungen an unterschiedlich modifizierten Bitumen und Asphalten durchgeführt. Ziel war es, die Beeinflussungen der Materialeigenschaften zu detektieren und die Qualität der Modifikation zu bewerten. Im Laufe der Projektlaufzeit gewonnene Erkenntnisse aus den Laboruntersuchen durchgeführt an der Professur für Straßenbau an der Technischen Universität Dresden dienten als Grundlage zur Optimierung der NPBK-Herstellung am Institut für Organische Chemie der Universität Osnabrück .

Die Fragestellung, ob ein positiver Einfluss durch einen Einsatz von nanomodifizierten Bindemitteln gleichzeitig zu einer Verbesserung der Dauerhaftigkeit einer Konstruktion führt, wird nachfolgend diskutiert.

Bedingt durch den zeitaufwendigen Herstellungsprozess der Nanokomposite resultiert innerhalb der Projektlaufzeit ein erheblicher Zeitdruck, welcher durch die Optimierung des Herstellungsprozesses bestmöglich gemindert wird. Im Wesentlichen werden umfangreiche Aussagen über die Veränderungen der Materialparameter der einzelnen Modifikationen bestimmt, wodurch eine ganzheitliche Bewertung der einzelnen Zusatzstoffe möglich ist.

Die Laboruntersuchungen zur Charakterisierung der Materialeigenschaften der Asphalte erfolgen an der Technischen Universität Dresden. Durchgeführt wurden dabei performance-orientierte Versuche wie der Spaltzug-Schwell und der Triaxialversuch zur versuchstechnischen Bestimmung der erforderlichen Materialkenngrößen der unterschiedlichen Asphalte.

Die Form der einzubringenden Nanopartikel lässt vermuten, dass der durch Diffusion von Gasen und Feststoffen verursachte Alterungseffekt bei Asphalten gemindert wird. Deshalb wurde bei allen im Labor hergestellten Asphaltvarianten eine aktive Alterung mittels des Warmbold'schen Alterungstisches an der Technischen Universität Dresden durchgeführt. Nach Erreichen der gewünschten

Alterungszeit erfolgt die Bestimmung des Steifigkeits- und Ermüdungsverhaltens.

Mittels des Spaltzug-Schwellversuchs wurden die Eingangsparameter (Master- und Ermüdungsfunktion) für die rechnerische Prognose der Dauerhaftigkeit nach dem Dimensionierungsverfahren beschrieben in den RDO Asphalt (RDO Asphalt 09) bestimmt. Aus den Triaxialuntersuchungen konnten zudem Rückschlüsse auf das plastische Deformationsverhalten abgeleitet und eine Prognose der zu erwartenden Spurrinnentiefe in Abhängigkeit der Nutzungsdauer erstellt werden.

5.2 Alterung

Die Bewertung des Langzeitverhaltens der Asphalte erfolgt durch eine zusätzliche aktive Alterung der Asphaltprobekörper. Das Institut für Stadtbauwesen und Straßenbau der Technischen Universität Dresden verwendet hierfür ein Alterungsverfahren, welches sowohl eine thermische als auch eine energetische Alterung von Asphaltprobekörpern ermöglicht. Das Ziel dabei ist, die zeitliche Veränderung der Materialparameter durch natürliche Umwelteinflüsse mittels künstlicher Quellen zu beschleunigen. Dies ermöglicht eine Bewertung der langfristigen Veränderungen der Materialkennwerte. Die aktive Alterung mittels des Warmbold'schen Alterungstisches (Warmbold, 1996) soll diesen Aspekt untersuchen

Es wird angenommen, dass die Form der Nanokomposite zu einer Verlängerung der Diffusionswege innerhalb des Bitumens führt, wodurch zu erwarten ist, dass eine theoretische Verminderung des Alterungseffektes auftritt. In der Realität wird die Alterung von Asphalten durch die real auftretenden Umweltphänomene hervorgerufen. Besonders die thermischen Bedingungen innerhalb der Straßenkonstruktion und die Strahlungsenergie beeinflussen die Eigenschaften von Bitumen. Diese Einflussfaktoren werden bei dem Alterungsverfahren nach Warmbold auf dem speziell für die Alterung konzipierten Alterungstisch künstlich erzeugt.

Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass nach Probekörperherstellung die für die nachfolgenden Spaltzug-Schwellversuche benötigten zylindrischen Probekörper lediglich auf dem Alterungstisch positioniert werden. Im Gegensatz zu vergleichbaren Methoden der Alterung (Çetinkaya, 2011) müssen nach Beendigung des Alterungsverfahrens keine weiteren Arbeitsschritte durchgeführt werden. Des Weiteren gilt es zu erwähnen, dass die Wahl der Probekörper für die Spaltzug-Schwellversuche in Abhängigkeit der Reihung der Raumdichten der Probekörper erfolgt. Nach Festlegung der Reihenfolge wurde jeder zweite Probekörper für das

Alterungsverfahren ausgewählt. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass zwischen den nicht aktiv und den aktiv gealterten Probekörpern nur sehr geringe materialspezifische Unterschiede vorliegen. Das genutzte Alterungsverfahren hat weiterhin den Vorteil, dass exakt dieselben Versuchsbedingungen und somit Einflussgrößen zwischen den Serien vorherrschen. Es kann davon ausgegangen werden, dass eine einheitliche Exposition der wichtigsten Faktoren für eine Alterung (Möller, 2008, S. 11 f) erfolgt und somit eine Vergleichbarkeit zwischen den Einzelserien möglich ist.

Die vorbereiteten und vorsortierten Probekörper werden für einen definierten Zeitraum auf dem Lochblech des Alterungstisches gelagert. Während des Alterungsprozesses wird jede Einzelprobe gezielt mit UV-Licht und einem temperierten Volumenstrom aus Luft im gleichen Maße beeinflusst (siehe Bild 5.2).

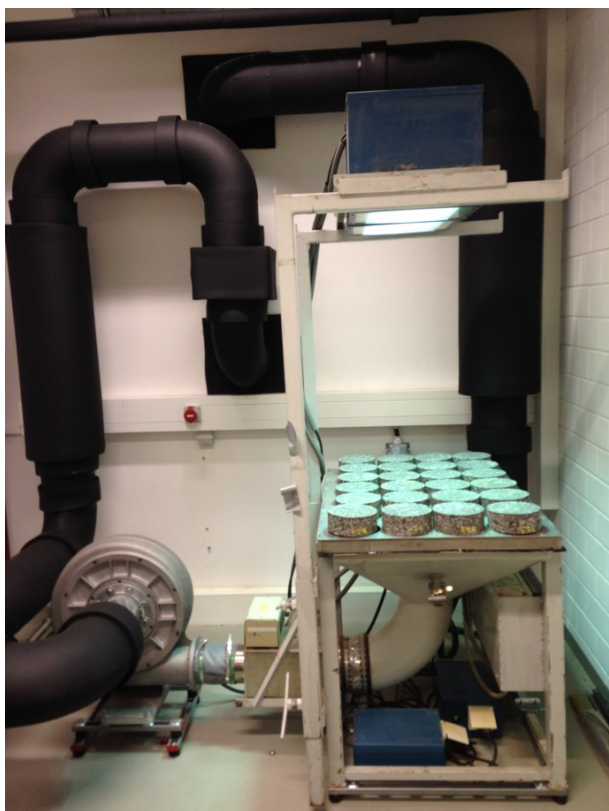


Bild 5.1 Aktiver Alterungstisch an der Technischen Universität Dresden

Im Rahmen des Projektes wird ein Zeitraum mit zu erwartendem merklichen Einfluss gewählt und jede Variante exakt 80 Tage gealtert (Ascher, 2013). Dabei wird der Volumenstrom so reguliert, dass ein Abheben der Probekörper unterbunden ist. Die Temperatur des Luftstroms beträgt 40 °C, wobei die UV-Strahlung während des gesamten Alterungsprozesses aktiv ist. Um ein nicht homogenes

Alterungsverhalten auszuschließen, werden die Probekörper regelmäßig auf dem Tisch neu angeordnet.

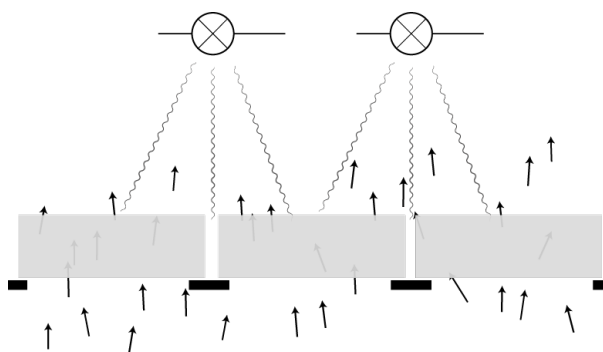


Bild 5.2 Prinzipskizze des Alterungsverfahrens nach Warmbold



Bild 5.3 Lagerung der Probekörper auf dem Alterungstisch, Detailansicht

5.3 Untersuchung des Steifigkeits- und Ermüdungsverhaltens

Die nachfolgend beschriebenen Steifigkeits- und Ermüdungsversuche werden nach dem aktuell gültigen Regelwerk (AL Sp-Asphalt 09) durchgeführt. Zu diesem Zweck werden Asphaltplatten im Walzsektor-Verdichtungsgerät (TP Asphalt-StB Teil 33) hergestellt und anschließend die Probekörper aus Platten gebohrt. Bevor die Prüfungen durchgeführt werden können, müssen die Geometrien sowie die Raumdichten nach (TP Asphalt-StB Teil 6) bestimmt werden. Abschließend werden die Proben nach einem einheitlichen Schema in Abhängigkeit der Raumdichte aufsteigend gereiht. Dies ermöglicht eine über alle untersuchten Serien gleichmäßige Verteilung der Probekörper für die Steifigkeits- und Ermüdungsversuche.

Die Prüfbedingungen für die Steifigkeitsuntersuchungen werden analog zu den Empfehlungen in der Arbeitsanleitung für den Spaltzug-Schwellversuch (AL Sp-Asphalt 09) gewählt, wobei eine Temperaturspanne von -10 °C bis 20 °C und ein Frequenzbereich von 10 Hz bis $0,1\text{ Hz}$ gewählt wird. Zur Minimierung der natürlichen Materialstreuung bedingt durch Inhomogenität in der Mischgutzusammensetzung wird jede Versuchsart an derselben Prüfmaschine und vom selben Prüfer durchgeführt.



Bild 5.4 Dynamische Prüfmaschine der Technischen Universität Dresden, Hersteller: Firma APS Antriebs-, Prüf- und Steuertechnik GmbH



Bild 5.5 Asphaltprobekörper in eingebautem Zustand; Prüfvorrichtung für den Spaltzug-Schwellversuch

5.3.1 Grundlagen

Nach Abschluss der Einzelprüfungen erfolgt die Überführung der Messergebnisse in ein geeignetes Stoffmodell. Im Falle der Ermüdungsfunktion wird diese unter Anwendung des Makrorisskriteriums nach Gleichung 5.1 (AL Sp-Asphalt 09, S. 23 f.) bestimmt.

$$5.1 \quad N_{Makro} = C_1 \cdot \varepsilon_{el,anf}^{C_2}$$

mit:	N_{Makro}	Anzahl der Lastwechsel bis zum Makroriss	[-]
	$\varepsilon_{el,anf}$	Anfängliche elastische Horizontalehnung in Probekörpermitte	[‰]
	C_1, C_2	Materialspezifische Regressionsparameter	[-]

Die Bestimmung der Masterkurve für die grafische Darstellung des temperaturabhängigen Steifigkeitsverhaltens erfolgt nach dem modifizierten Verfahren (Gleichung 5.2) unter Berücksichtigung des linearen Grenzmoduls (Zeißler, 2015; Dragon, 2013). Die erforderlichen Arbeitsschritte umfassen:

1. Bestimmung des linearen Grenzmoduls durch eine Regressionsbetrachtung des Zusammenhangs zwischen dem im Versuch ermittelten Phasenwinkel φ und dem absoluten Steifigkeitsmodul $|E|$. Anhand des funktionalen Zusammenhangs (lineare Polynomfunktion) wird der Minimal- und Maximalwert des absoluten Steifigkeitsmoduls berechnet.
2. Überführung der Versuchsparameter aus Temperatur und Frequenz zum Term $\log(\alpha_t \cdot f)$.

3. Die Funktionsparameter der Masterkurve (Sigmoidfunktion) können mittels eines geeigneten numerischen Verfahrens (hier Simplexmethode von Nelder und Mead) bestimmt werden. Die Reduzierung der Anzahl an variablen Eingangsparametern durch Zuhilfenahme des Minimal- und Maximalwertes des absoluten Steifigkeitsmoduls führt zu einem robusteren numerischen Regressionsverfahren (Konvergenz des oben genannten numerischen Verfahrens) und steigert somit die Genauigkeit bzw. die Wiederholbarkeit bei der Lösungsfindung.

$$5.2 \quad |E| = |E_{min}| + \frac{|E_{max}| - |E_{min}|}{1 + e^{b_1 * x_i + b_0}}$$

mit:	N_{Makro}	Anzahl der Lastwechsel bis zum Makroriss	[-]
	$\epsilon_{el,anf}$	Anfängliche elastische Horizontaldehnung in Probekörpermitte	[%]
	C_1, C_2	Materialspezifische Regressionsparameter	[-]

5.3.2 Asphalttragschichtmaterialien

Auf Basis des in Voruntersuchungen detektierten Grundbitumens werden eine Referenzvariante sowie drei Nano-Modifikationen eines Asphalttragschichtmaterials (AC 22 T S) im Labor hergestellt. Des Weiteren ist Bestandteil der Untersuchungen die Bewertung eines zusätzlichen Asphalttragschichtmaterials (AC 16 T S), welches in einer Asphaltmischanlage hergestellt wird. Mittels des Spaltzug-Schwellversuchs werden für alle Varianten der absolute Steifigkeitsmodul sowie das Ermüdungsverhalten ermittelt.

Analog zu dem oben beschriebenen Arbeitsablauf wird als erstes der lineare Grenzmodul aus dem im Versuch ermittelten Phasenwinkel und des absoluten Steifigkeitsmoduls bestimmt. Bild 5.6 zeigt exemplarisch den Verlauf der Grenzmodulfunktion sowie die dazugehörigen Messwerte der Referenzvariante des Asphalttragschichtmaterials AC 22 T S. Der Schnittpunkt der linearen Funktion des Grenzmoduls mit der Abszisse gibt dabei den maximalen absoluten Steifigkeitsmodul E_{max} an. Der minimale Steifigkeitsmodul ist bedingt durch den linearen Zusammenhang zwischen Phasenwinkel und absolutem Steifigkeitsmodul mit $E_{min} = 0 \text{ MPa}$ definiert. Der exakte Wert kann mittels des Spaltzugversuches i.d.R. nicht ermittelt werden, da mit diesem Versuch Temperaturen über 20°C normalerweise nicht geprüft werden können.

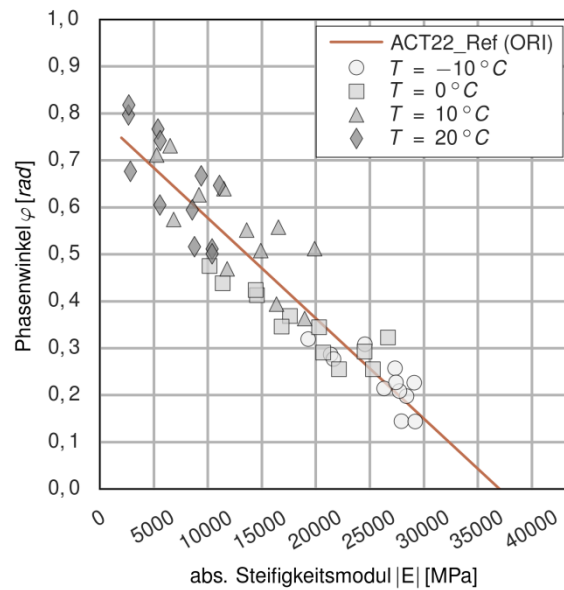


Bild 5.6 Grenzmodulfunktion des nicht aktiv gealterten Asphalttragschichtmaterials AC 22 T S

Die Auswirkungen der unterschiedlichen Modifikationsstufen auf die absolute Steifigkeit des Asphaltes zeigt sich im Bild 5.7. Das Referenzmaterial besitzt im Vergleich zu den restlichen Varianten die günstigsten Materialparameter. Der erste Modifikationschritt besteht in der Zugabe von 5 M-% des Polymertyps A wobei dies zu einer erheblichen Reduzierung der absoluten Steifigkeiten im gesamten Temperaturspektrum führte. Die Erhöhung des Massenanteils der Nanopartikel im Bitumen auf 10 M-% mindert noch stärker die untersuchten Steifigkeitseigenschaften. Aus den Ergebnissen der Materialuntersuchungen ist ableitbar, dass der Polymertyp A in Kombination mit dem untersuchten Bitumen mit hoher Wahrscheinlichkeit keine positiven Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften zeigt. Die NPBK-Variante mit dem Polymertyp B führt bei vergleichbaren Volumenanteilen zu einem tendenziell günstigeren Materialverhalten. Der maximale Grenzmodul des Polymertyps B steigt im Vergleich zum Typ A an. Die Verläufe der Masterfunktionen der einzelnen Varianten deuten darauf hin, dass der untersuchte konventionelle Asphalt die günstigsten Materialeigenschaften besitzt und somit im Vergleich zu den modifizierten Varianten eine erhöhte Dauerhaftigkeit erwarten lässt.

Das oben beschriebene Materialverhalten ist bei den aktiv gealterten Materialien (Bild 5.7) ähnlich. Die Referenzvariante weist unter dem Gesichtspunkt der Dauerhaftigkeit wiederum die günstigsten Materialeigenschaften auf. Die nanomodifizierten Asphalte der aktiv gealterten Varianten zeigen wiederum einen deutlichen Abfall der Funktion bzw. des Grenzmoduls.

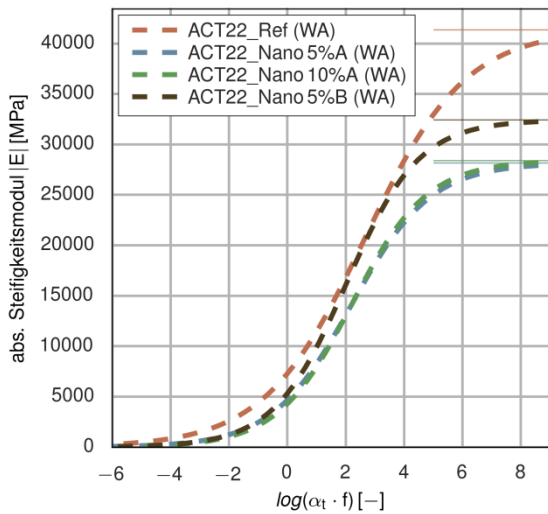


Bild 5.7 Masterkurven der aktiv gealterten Asphalttragschichtmaterialien (AC 22 T S)

Aus den Versuchsergebnissen (siehe Bild 5.8) kann abgeleitet werden, dass die Alterung einen signifikanten Einfluss auf den absoluten Steifigkeitsmodul hat. Die Versuchsergebnisse der meisten Varianten zeigen, dass die Alterung zu einer Erhöhung des maximalen Grenzmoduls führt. Die Variante mit dem 5-M%-Anteil des Polymertyps A führt tendenziell zu einer Stagnation bzw. leichten Verminderung dieses Effekts. Die Zunahme des Maximalwertes ist mit der Alterung, und somit Verhärtung, des Bindemittels während der Alterungsphase zu begründen (vgl. Ascher, 2013; Hofko, 2014).

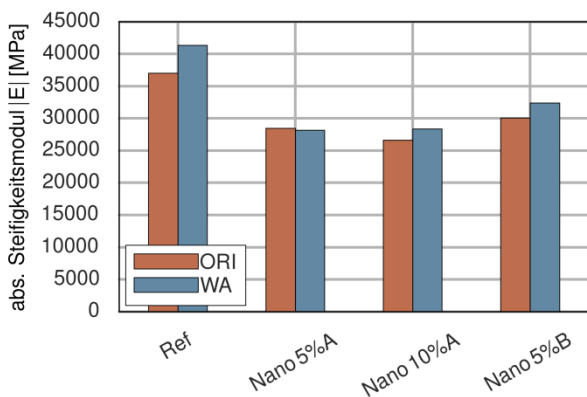


Bild 5.8 Entwicklung des Maximalwertes des komplexen E-Moduls, AC 22 T S

Die Materialeigenschaften des zweiten Tragschichtmaterials (AC 16 T S) unterscheidet sich erheblich von den Labormischungen. Sowohl die im Labor hergestellten als auch die aus Bohrkernen gewonnenen Asphaltprobekörper der Referenzvariante zeigen nur geringe Unterschiede hinsichtlich ihrer Materialkennwerte. Die Asphaltvariante mit NPBK zeigt hingegen einen deutlichen Unterschied bezüglich des maximalen absoluten Steifigkeitsmoduls.

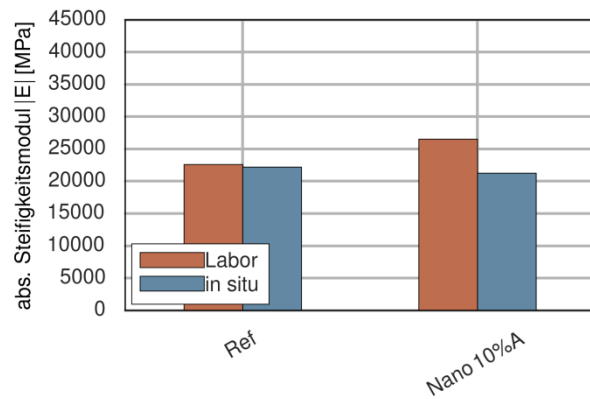


Bild 5.9 theoretischer Maximalwert des absoluten Steifigkeitsmoduls, AC 16 T S

Die Abweichungen zwischen den Untersuchungsergebnissen der Referenzvariante des im Asphaltmischwerk hergestellten Asphalttragschichtmaterials sind sehr gering (Bild 5.10). Dies deutet darauf hin, dass beim Asphalteinbau auf der Teststrecke eine sehr gute Homogenität erreicht wurde.

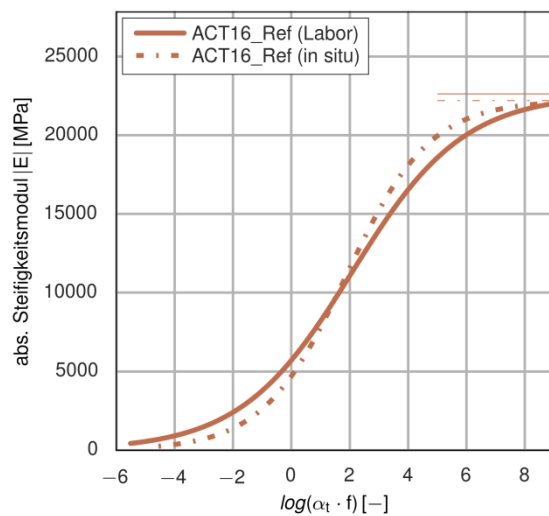


Bild 5.10 Masterkurven der Referenzvariante, AC 16 T S

Vergleicht man weiterhin die Verläufe der Masterkurven der mit Nanopartikeln modifizierten Asphalte ergibt sich zwischen der Labor- und in situ Variante ein deutlicher Unterschied. Das in situ eingebaute Material zeigt in Bezug auf die dimensionierungsrelevanten Eingangparameter konsequent ungünstigere Materialeigenschaften.

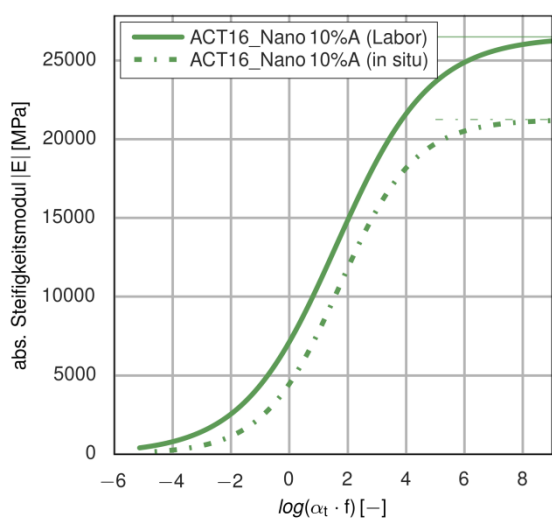


Bild 5.11 Masterkurven der NPBK-Variante, AC 16 T S

Nachfolgend wird die Veränderung des Ermüdungsverhaltens der untersuchten Varianten des Trag-schichtmaterials AC 22 T S der nicht aktiv und aktiv gealterten Varianten dargestellt. Weiterhin wird anhand von Materialuntersuchen der Einfluss des Einbaus unter realen Bedingungen (AC 16 T S) auf die Materialeigenschaften bewertet.

Die aktive Alterung mittels des Warmbold'schen Alterungstisches bewirkt eine Verlagerung der Ermüdungsfunktion (vgl. Bild 5.12). Im Falle der Referenzvariante ergibt sich eine nahezu parallele Verschiebung hin zu höheren Lastwechselzahlen bei sonst im Versuch nahezu gleich ermittelten elastischen Anfangsdehnungen.

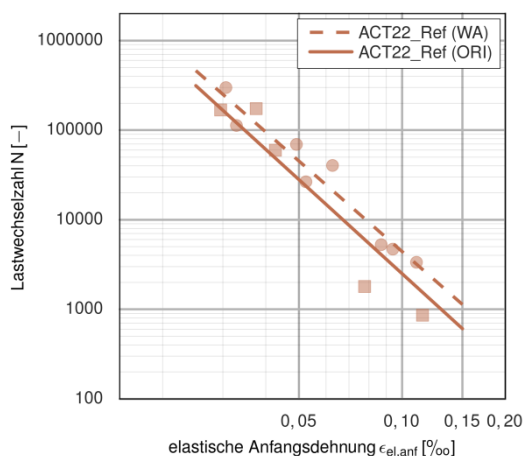


Bild 5.12 Ermüdungsfunktionen der Referenzvarianten, Vergleich der gealterten und nicht gealterten Variante, AC 22 T S

Der Vergleich gealterter und nicht gealterter Varianten (Bild 5.13 und Bild 5.14) verdeutlicht des Weiteren, dass Asphalte mit der NPBK Variante des Polymertyps A innerhalb der durch den Verkehr hervorgerufenen Spanne an möglichen Dehnungen an

der Unterseite der Asphalttragschicht geringere Lastwechselwerte aufweisen als die Referenzvariante. Dies bedeutet, dass bei gleichen elastischen Dehnungen weniger Lastwechsel ertragen werden können und somit bei gleichen Lasten tendenziell eher das Schadenskriterium nach (RDO Asphalt 09) erfüllt wird. Die Erhöhung des Massevolumenanteils der Nanopartikel des Polymertyps A führt zu einer weiteren Verringerung des Anstieges der Funktion.

Die Modifikation des Asphaltes mit dem NPBK vom Polymertyp B hat einen erheblichen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten des Asphaltmaterials. Die Verwendung des Polymertyps B führt zu einer Verschiebung der Funktion hin zu einer höheren Lage, was im Allgemeinen, bei gleichen Dehnungen innerhalb der Konstruktion, zu einer Steigerung der ertragbaren Lastwechsel führt.

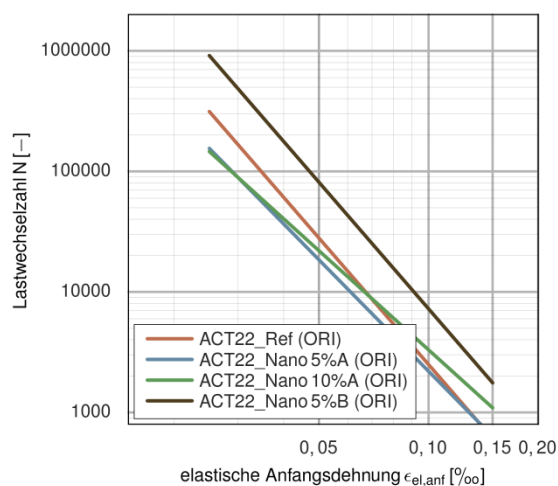


Bild 5.13 Ermüdungsfunktionen, nicht aktiv gealtert, AC 22 TS

Die aktive Alterung bedingt eine merkliche positive Beeinflussung des Ermüdungsverhaltens aller untersuchten Asphalte. Dies wird durch die Verschiebung der Funktionen nach rechts oben deutlich (Bild 5.14).

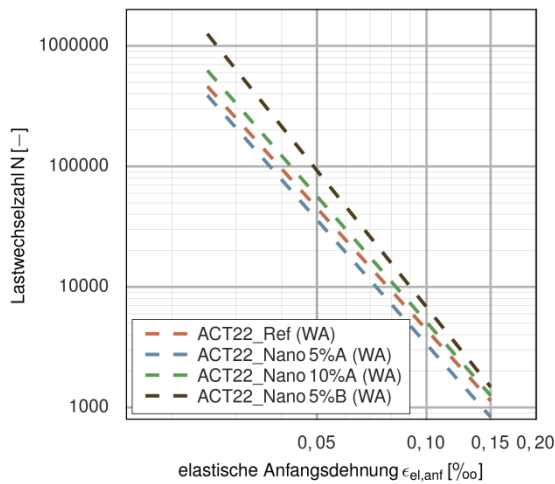


Bild 5.14 Ermüdungsfunktionen, aktiv gealtert, AC 22 TS

Vergleicht man außerdem den Einfluss der Modifikation auf den Funktionsverlauf der Ermüdungsfunktion des im Asphaltmischwerk hergestellten Asphalttragschichtmaterials, zeigt sich ein positiver Effekt des genutzten NPBKs (Bild 5.15). Die Ermüdungsfunktion der NPBK-Variante liegt sowohl bei den Laborproben als auch bei den in situ Proben oberhalb der Referenzvariante.

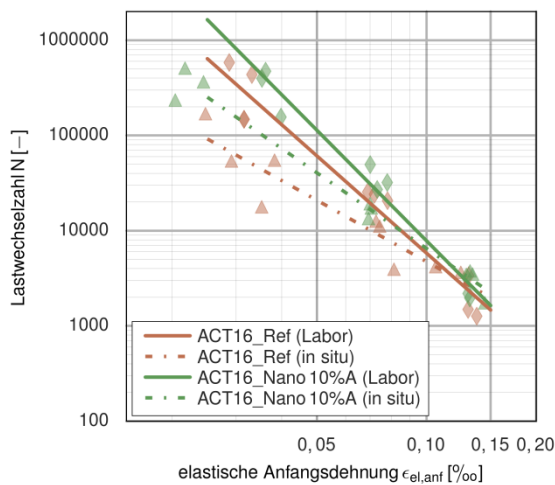


Bild 5.15 Ermüdungsfunktionen, AC 16 TS

5.3.3 Asphaltdeckschichtmaterial

Die Herstellung der Asphaltdeckschichtgemische (SMA-Gemische) und Prüfkörper erfolgte an der Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen. Die Durchführung der sich anschließenden Materialuntersuchungen hingegen an der Technischen Universität Dresden sowie an der Bergischen Universität Wuppertal.

Die durchgeführten Spaltzug-Schwellversuche beinhalten die Bewertung des Alterungsverhaltens mittels des Alterungsverfahrens nach Warmbold. Es

werden wieder die Referenzvariante, d.h. ein nicht modifizierter konventioneller Asphalt, und drei NPBK-modifizierte Asphalte geprüft.

Im Falle des Asphaltdeckschichtmaterials wird ein polymermodifiziertes Bitumen verwendet, wobei das Bindemittel analog zu den Modifikationen des Asphalttragschichtmaterials mit denselben Massenanteilen des Polymertyps A und B angereichert wird. Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften des Asphaltdeckschichtmaterials sind an der Technischen Universität Dresden Spaltzug-Schwellversuche zur Bestimmung der Masterkurve der Steifigkeit sowie an der Universität Wuppertal Abkühlversuche zur Ermittlung der kryogenen Spannungen durchgeführt worden.

Die Versuchsergebnisse der Spaltzug-Schwellversuche zur Bestimmung des absoluten Steifigkeitsmoduls zeigen tendenziell ähnliche Ergebnisse wie die Materialuntersuchungen der Asphalttragschichten.

Die theoretische Erhöhung der Steifigkeit (vgl. Bild 5.16) durch eine aktive Alterung der Probekörper konnte nicht bei allen untersuchten Varianten bestimmt werden. Die Referenzvariante sowie die Variante mit dem 10 M-%igen Polymertyp A erfüllen die theoretischen Betrachtungen. Die restlichen untersuchten Varianten verzeichnen hingegen einen Verlust des ermittelten maximalen Grenzmoduls.

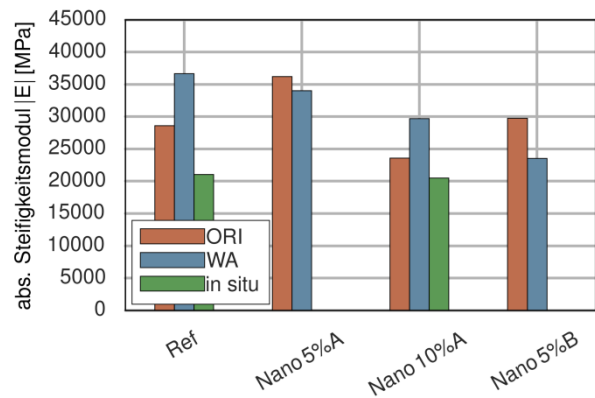


Bild 5.16 Vergleich des maximalen absoluten Steifigkeitsmoduls

Es ist anzumerken, dass die Bestimmung des maximalen absoluten Steifigkeitsmoduls wieder über die Nullstellenbestimmung aus dem unterstellten linearen Zusammenhang zwischen dem im Versuch bestimmten Phasenwinkel und des Steifigkeitsmoduls erfolgt (siehe Diagramme im Anhang A.1).

Vergleicht man die Masterfunktionen der untersuchten Asphaltdeckschichtmaterialien, so sind in Abhängigkeit der Modifikation der Asphalte unterschiedliche Einflüsse erkennbar. Die

Masterfunktion der Referenzvariante des nicht aktiv gealterten Materials zeigt den größten Anstieg, wohingegen die Masterfunktionen der modifizierten Asphalte einen nach rechts verschobenen Verlauf aufweisen.

Des Weiteren ist im direkten Vergleich auffällig, dass die Variante mit 10 M-% NPBK den geringsten absoluten Steifigkeitsmodul im gesamten untersuchten Temperaturspektrum besitzt. Die Reduzierung des Volumenanteils des NPBKs hat zur Folge, dass der maximale Grenzmodul stark ansteigt. Aus diesem Verhalten könnte man schlussfolgern, dass der optimale NPBK-Gehalt Polymertyps A im Bereich kleiner 10 M-% liegt.

Die Variante mit dem 5 M-% Anteil des Polymertyps B hat im Vergleich zur Referenzvariante einen ähnlichen Verlauf der Masterfunktion, jedoch ist hier der Anstieg der Funktion geringer.

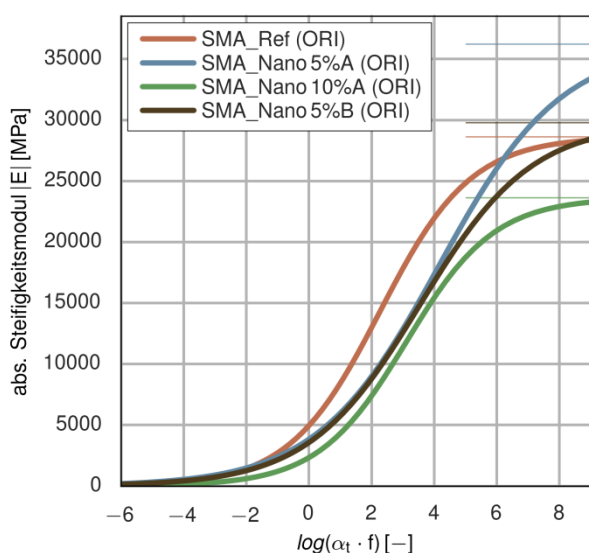


Bild 5.17 Masterfunktionen der nicht aktiv gealterten Varianten, SMA 11 S

Die aktive Alterung der Asphalte bedingt einen zum Teil erheblichen Unterschied zwischen den Verläufen der Masterfunktionen der Referenzvariante und der modifizierten Nanovariante. Auf Grundlage der Ergebnisse der Steifigkeitsuntersuchungen der aktiv gealterten Materialien ist jedoch kein eindeutiger positiver oder negativer Effekt nanomodifizierter Bitumen auf die Dauerhaftigkeit von Asphaltdeckschichtmaterialien feststellbar.

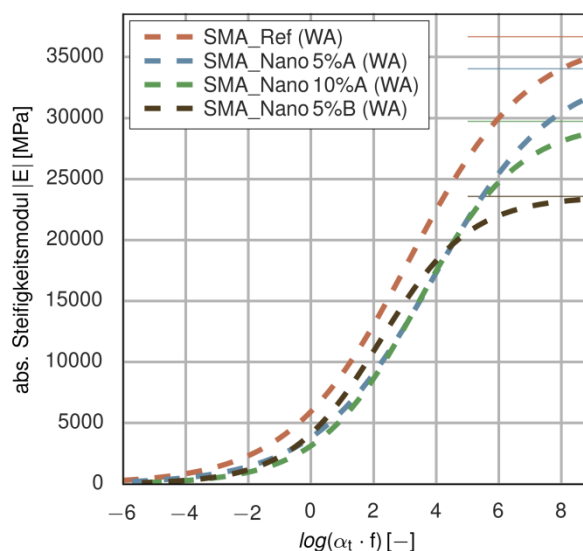


Bild 5.18 Masterfunktionen der aktiv gealterten Varianten, SMA 11 S

Nach Abschluss der Laboruntersuchungen erfolgte der Einbau der Referenzvariante sowie der im Projektverlauf bestimmten Vorzugsvariante auf einer Teststrecke. Die Materialeigenschaften der anschließend aus der Teststrecke entnommenen Bohrkern wurden ebenfalls mittels Spaltzug-Schwellversuch bestimmt. Im Bild 5.19 und Bild 5.20 sind die Verläufe der Masterfunktionen der Einzeluntersuchungen der Referenzvariante und der NPBK-Variante dargestellt. Bei beiden Materialien hat die aktive Alterung einen positiven Effekt auf den Verlauf der einzelnen Masterfunktionen. Die Versuchsergebnisse der aus der Teststrecke entnommenen Probekörper zeigen in beiden Fällen die ungünstigsten Ergebnisse. Es muss außerdem festgestellt werden, dass die NPBK-Variante im Vergleich zu dem konventionellen Asphalt hingegen eher geringere negative Auswirkungen auf die Gebrauchseigenschaften zeigt.

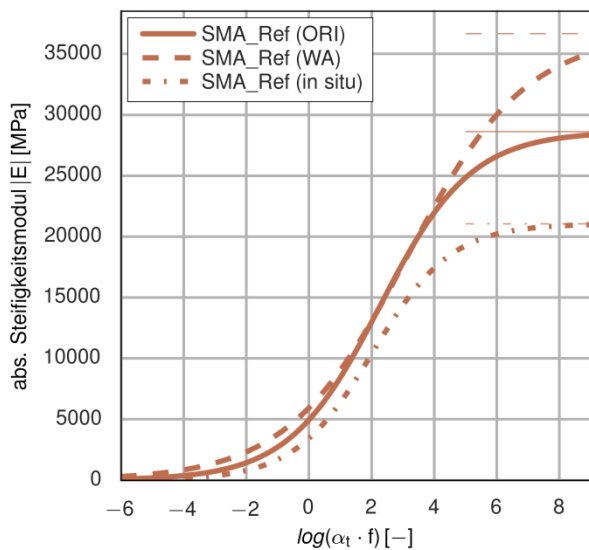


Bild 5.19 Gegenüberstellung der Masterfunktionen der Referenzvariante, SMA 11 S

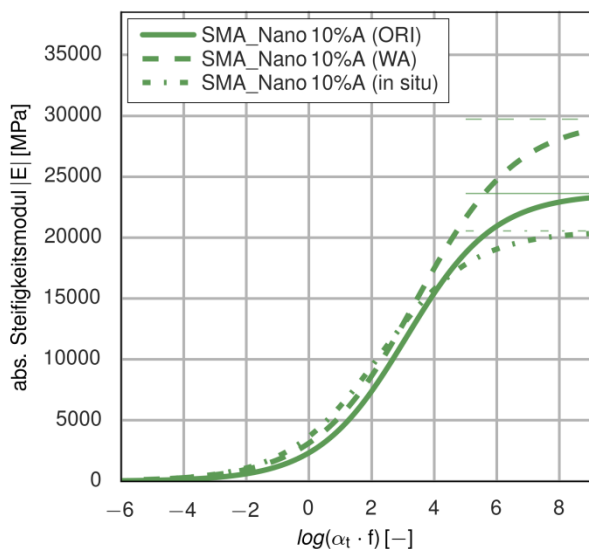


Bild 5.20 Gegenüberstellung der Masterfunktionen der Referenzvariante, SMA 11 S

5.4 Tieftemperaturverhalten

Das Tieftemperaturverhalten von Asphalt wurde im Forschungsprojekt gemäß TP Asphalt-StB, Teil 46 (basierend auf DIN EN 12697-46) mit den Versuchstypen „Abkühlversuch“ und „Einaxialer Zugversuch“ durch die Bergische Universität Wuppertal untersucht. Dazu wurden alle im Projekt

eingesetzten Splittmastixasphalt-Deckschichtvarianten untersucht. Die Versuchsergebnisse der Abkühlversuche können der Bild 5.21 (Bruchtemperatur T_F [°C]) und der Bild 5.22 (Bruchspannung σ_{cry} [MPa]) entnommen werden. Dabei sind jeweils die ersten drei Varianten jene Deckschichtvarianten, die im Zuge der Asphaltprüfungen untersucht wurden (Kennzeichnung „ORI“ für ungealtertes Mischgut). Die darauffolgenden vier Varianten stammen aus dem Mischgut des Demonstrators (Kennzeichnung „Demo“), wobei jeweils zwei Varianten (Referenz und Nano-Modifikation) im Labor verdichtet (Kennzeichnung „AMG“ für Asphaltmischgut) und jeweils zwei aus der Straßenbefestigung entnommen wurden (Kennzeichnung „BK“ für Bohrkern).

In Übereinstimmung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit dem Biegebalkenrheometer, weisen die nanomodifizierten Varianten ein günstigeres Tieftemperaturverhalten auf als die unmodifizierte Referenzvariante. Die Bruchtemperatur liegt 3 K (SMA_PmB(b)_5%_B_ORI) bis 4 K (SMA_PmB(b)_5%_A_ORI) niedriger als bei der Referenzvariante. Der Unterschied zwischen den unterschiedlichen NPBK-Kompositen („A“ und „B“) ist als gering zu bezeichnen und liegt innerhalb der Präzision des Prüfverfahrens.

Die im Rahmen der Versuchsstrecke untersuchten nanomodifizierten Varianten zeigen ebenfalls ein positives Tieftemperaturverhalten auf und liegen in etwa auf dem Niveau der zuvor genannten Varianten. Insbesondere der Vergleich zur Variante SMA_PmB(b)_5%A_ORI, die das gleiche NPBK („A“) enthält, zeigt eine Differenz von maximal 1 K. Unabhängig vom Ursprung (Probekörper aus Bohrkernen entnommen oder im Labor hergestellte Proben) ließen sich gegenüber dem Referenzasphalt bei den nanomodifizierten Varianten also insgesamt niedrigere Bruchtemperaturen feststellen. Dabei sind die Unterschiede zur Referenzvariante SMA_PmB(b)_0%_Demo_AMG, die aus Asphaltmischgut im Labor hergestellt wurde, deutlich größer. Unter Berücksichtigung zur vollständig im Labor hergestellten Variante SMA_PmB(b)_0%_ORI und der aus Bohrkernen gewonnenen Variante SMA_PmB(b)_0%_Demo_BK muss an dieser Stelle von einem Ausreißer der Variante SMA_PmB(b)_0%_Demo_AMG ausgegangen werden. Die großen Unterschiede können weder auf die im Labor erfolgte regelwerkskonforme Verdichtung, noch auf etwaige Unregelmäßigkeiten im Prüfverfahren zurückgeführt werden.

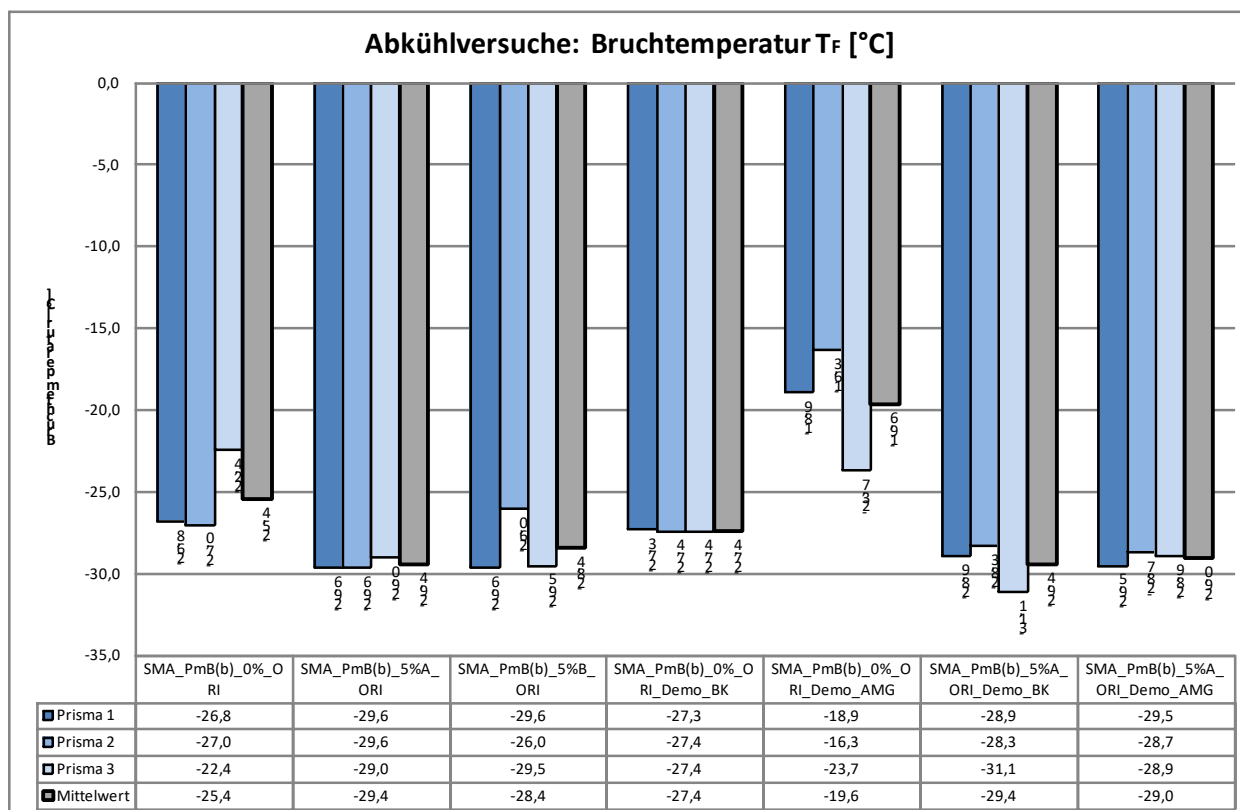


Bild 5.21: Ergebnisse Abkühlversuch – Bruchtemperatur T_F [°C]

Bild 5.22 zeigt die während des Abkühlversuchs ermittelten Bruchspannungen σ_{cry} in [MPa]. Je niedriger die temperaturinduzierten (kryogenen) Spannungen ausfallen, desto besser ist das Tieftemperaturverhalten des zugehörigen Asphalts zu bewerten. Größtenteils korrelieren die hier bestimmten

Bruchspannungen mit den zuvor behandelten Bruchtemperaturen, d.h. dass die Nanomodifizierung in tendenziell geringeren Bruchspannungen resultiert. Die Referenzvarianten des Demonstrators zeigen jedoch auch ohne Nanomodifizierung nur geringe Bruchspannungen auf.

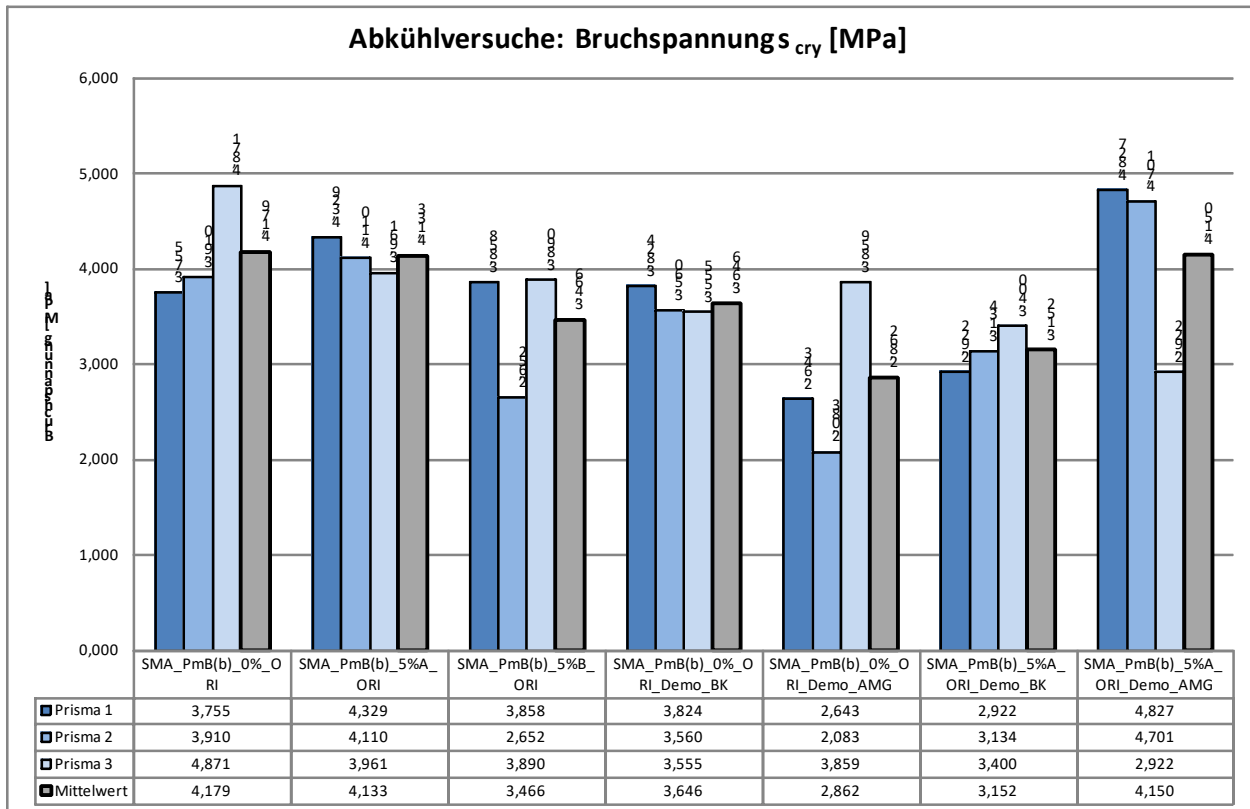


Bild 5.22: Ergebnisse Abkühlversuch – Bruchspannung σ_{cry} [MPa]

Für eine umfangreiche Begutachtung des Tieftemperaturverhaltens ist stets eine kombinierte Betrachtung aus den zuvor genannten kryogenen Spannungen (ermittelt aus dem Abkühlversuch) und den mechanischen Zugfestigkeiten des Asphaltmischgutes bei der jeweiligen Temperatur erforderlich. Dazu werden Einaxiale Zugversuche bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt (i.d.R. -25 °C; -10 °C; 5 °C und 20 °C). Die bei diesen Versuchen ermittelten Zugfestigkeiten $\beta_t(T)$ werden durch eine kubische Spline-Funktion angenähert. Die Differenz aus der maximal aufnehmbaren mechanischen Zugfestigkeit $\beta_t(T)$ und der dazugehörigen kryogenen „Grundspannung“ stellt die sogenannte Zugfestigkeitsreserve $\Delta\beta_t(T)$ dar. Diese gibt an, welche Spannung für eine Aufnahme zusätzlicher Belastungen (beispielsweise Verkehrslasten) durch den Asphalt aufgenommen werden können, bevor ein Bruch eintritt.

Die auf diese Weise jeweilige ermittelte maximale Zugfestigkeitsreserve ist in den nachfolgenden Bild 5.23 bis Bild 5.29 als $\Delta\beta_{t,Max}$ angegeben. Ebenso ist die dazugehörige Temperatur $T(\Delta\beta_{t,Max})$ protokolliert. Die Betrachtung der Versuchsauswertung zeigt, dass die im Labor konzipierten Varianten ein insgesamt etwas besseres Materialverhalten aufweisen. Während die Variante mit dem NPBK Typ „A“ eine etwas höhere Zugfestigkeitsreserve bei

gleichzeitig niedriger Temperatur als die Referenzvariante aufweist, zeigt die Variante mit dem NPBK Typ „B“ eine geringfügig niedrigere Zugfestigkeitsreserve bei gleichzeitig niedrigerer Temperatur. Es kann also selbst bei der Variante SMA_PmB(b)_5%B durchaus sein, dass sie trotz einer absolut gesehen geringeren Zugfestigkeitsreserve, in gewissen Temperaturbereichen durch eine tiefere Temperatur der maximalen Zugfestigkeitsreserve im relevanten Temperaturbereich eine höhere Zugfestigkeitsreserve als die Referenzvariante besitzt. Würden die Deckschichtasphalte beispielsweise Temperaturen von -20 °C ausgesetzt, so hätte Variante SMA_PmB(b)_5%B noch eine Zugfestigkeitsreserve von ca. 2,6 MPa für die Aufnahme von Verkehrslasten zur Verfügung, während Variante SMA_PmB(b)_0%_ORI bei dieser Temperatur lediglich 2,0 MPa aufnehmen könnte, bevor ein Bruch eintritt. Das genannte Beispiel zeigt, dass der alleinige Vergleich der maximalen Zugfestigkeitsreserve alleine nicht dazu geeignet ist, ein positives Materialverhalten zu identifizieren.

Ein Vergleich der Varianten des Demonstrators zeigt, dass die Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_AMG durch eine sehr hohe Zugfestigkeitsreserve von ca. 5,3 MPa bei einer Temperatur von -7,8 °C das beste Materialverhalten im Tieftemperaturbereich aufweist, während

die Referenzvarianten des Demonstrators der reinen Laborvariante SMA_PmB(b)_0%_ORI gegenüber ein etwas ungünstigeres Verhalten aufweisen. Der Grund weshalb die aus der Straßenbefestigung entnommenen Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_BK gegenüber der Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_AMG schlechter abschneidet, kann darin begründet sein, dass die Versuchsergebnisse der Variante „BK“ auf Grund der vorhandenen geringeren Schichtdicke des Demonstrators beeinflusst wurden.

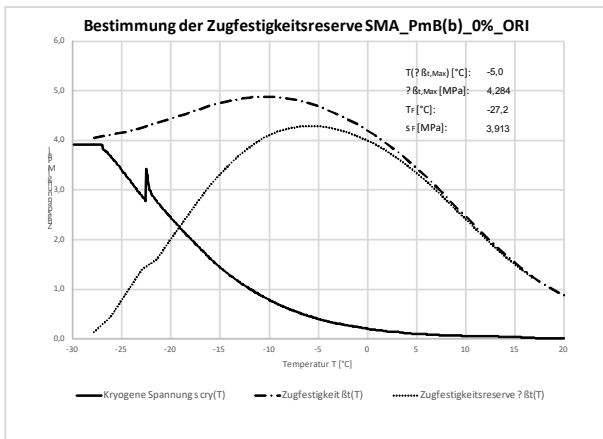


Bild 5.23: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_0%_ORI

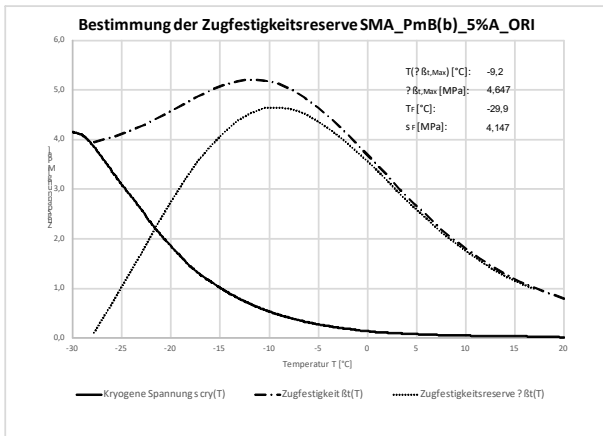


Bild 5.24: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%A_ORI

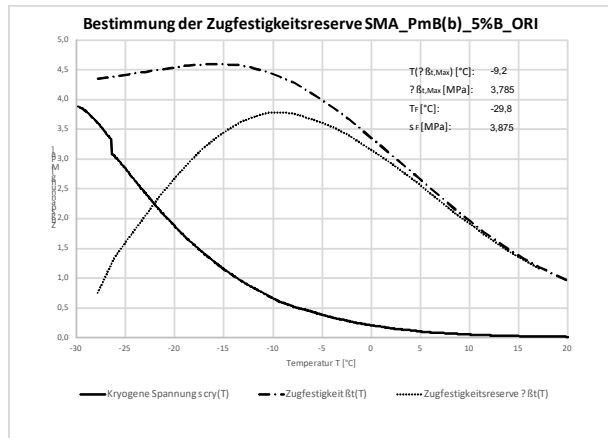


Bild 5.25: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%B_ORI

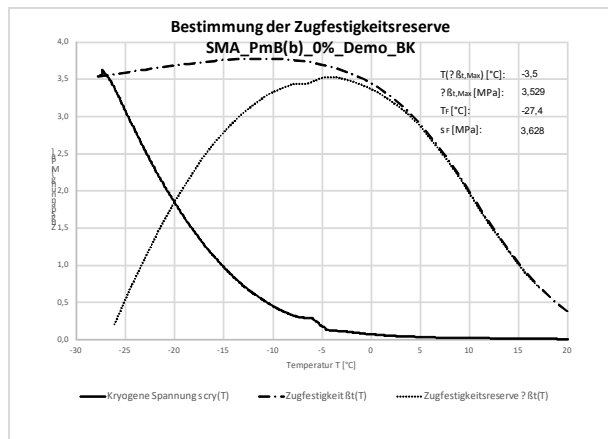


Bild 5.26: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_0%_Demo_BK

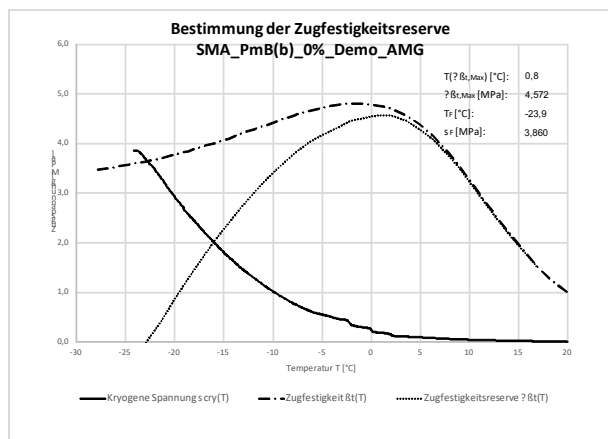


Bild 5.27: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_0%_Demo_AMG

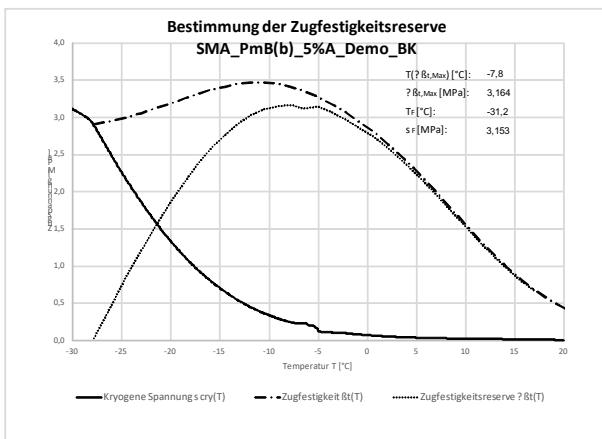


Bild 5.28: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_BK

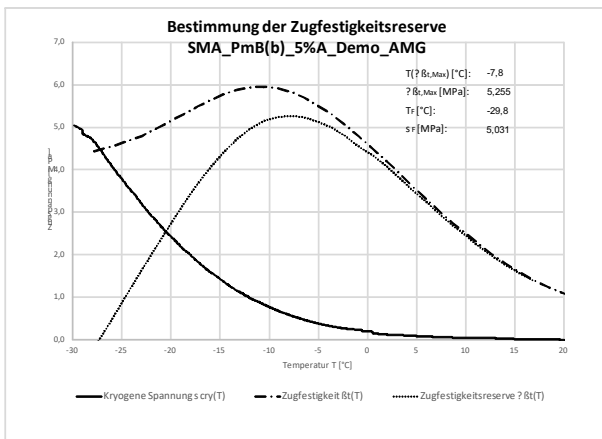


Bild 5.29: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_AMG

5.5 Plastisches Verformungsverhalten

Mittels Triaxialversuchen kann das plastische Verformungsverhalten von Asphalten charakterisiert werden. Im Rahmen des Projektes wurden zwei Materialien ausgewählt, an denen zyklische Langzeitversuche zur Ansprache des plastischen Verformungsverhaltens durchgeführt worden. Anhand der Versuchsergebnisse konnten die materialspezifischen Impulskriechkurven für das Referenzmaterial sowie für die NPBK-Variante des Polymertyps A bestimmt werden.

Die Versuchsdurchführung erfolgte in der dynamischen Triaxialzelle der Professur für Stadtbauwesen und Straßenbau der Technischen Universität Dresden von der Firma Freundl (siehe Bild 5.30). Mit dieser Prüfmaschine können zyklische Vertikalkräfte im Bereich von -65 kN bis 50 kN sowie zyklische Stützdrücke von bis zu 15 bar aufgebracht werden.

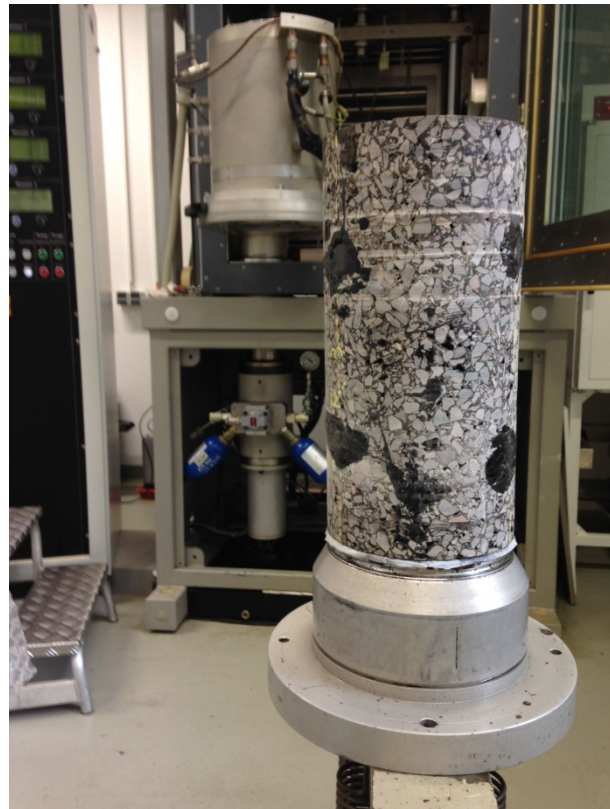


Bild 5.30: Asphaltprobekörper vor Einbau in die Triaxialprüfmaschine

Die Durchführung von Triaxialversuchen setzt einen erheblichen Aufwand bei der Probekörperherstellung voraus. In einem ersten Arbeitsschritt werden Asphaltplatten mit Hilfe eines Walzsegmentverdichtungsgerätes hergestellt. Anschließend werden die Probekörper aus den Platten mittels eines Kernbohrgerätes entnommen. Abschließend erfolgt eine Kürzung der Asphaltzylinder auf eine Länge von ca. 30 cm , wobei insbesondere auf Planparallelität der Probekörperstirnseiten geachtet werden muss (siehe Bild 5.31). Falls im Sägeprozess keine Planparallelität zwischen den Stirnflächen hergestellt werden kann, muss dies durch nachträgliches Schleifen erfolgen. Nach dem Trocknen der Probekörper bis zur Massekonstanz, werden diese vermessen und gewogen und die maßgebenden Probekörpergeometrien bestimmt.



Bild 5.31: von links nach rechts: Probekörper für einen Zugversuch mit eingebauten Magneten, Probekörper für einen Druckversuch, Probekörper nach Versuchsende

Während der Triaxialversuche werden die radialen Verformungen mittels eines magnetischen Wegmesssystems bestimmt und aufgezeichnet. Zu diesem Zwecke müssen vor Versuchsbeginn sechs Magnete in einer definierten Höhe, sowie gleichmäßig auf den Umfang verteilt, eingebaut werden. Hierfür müssen vorab Aufnahme Löcher vorgebohrt werden. Anschließend erfolgen der Einbau und die Fixierung der Magnete mittels Verklebung durch einen geeigneten Bitumen.

Bei Zugversuchen müssen an den Stirnseiten der zylindrischen Probe vorab geeignete Adapterplatten aus Stahl angeklebt werden. Hierfür wird ein Zwei-Komponentenkleber verwendet. Nach einer Aushärtezeit von mindestens 24 Stunden kann die Versuchsdurchführung erfolgen.

Der zu prüfende Probekörper wird nach Fertigstellung in die Triaxialzelle eingebaut. Diese besteht aus einer relativ dicken Gummimembran, über die, durch einen steuerbaren Öldruck, der Radialdruck auf die Mantelfläche des Probekörpers aufgebracht wird. Zum Schutz der Anlage, im speziellen der Gummimembran im inneren der Zelle, wird eine weitere Latexmembran über den Probekörper gestülpt. Zwischen den Membranen wird zur Reduzierung der Reibung ein Trennmittel aufgebracht.

Die Temperierung der Proben erfolgt direkt in der Prüfzelle, wodurch sichergestellt werden kann, dass ein stationärer Temperaturzustand zwischen Probe und Prüfzelle herrscht. Es wird von einer minimalen Temperierzeit von 6 h ausgegangen. Die zu untersuchenden Temperaturzustände werden auf 30 °C, 40 °C sowie 50 °C festgelegt.

Nach einer ausreichenden Temperierung werden die Probekörper mit einer definierten Anzahl an Zyklen belastet. Hierbei wird neben einer sinusförmigen axialen gleichzeitig auch eine radiale Belastung auf den Probekörper aufgebracht. Je Spannungszustand werden die Asphaltprobekörper mit

30.000 Zyklen bei einer Frequenz von 10 Hz belastet. Zur Synchronisierung der Steuerkanäle wird vor Beginn des eigentlichen Versuches ein Vorversuch mit einer deviatorischen Spannung von $\sigma_{dev} = 0 \text{ MPa}$ durchgeführt. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass eine möglichst zeitgleiche Einleitung der Radial- und Axialbelastung erfolgt.

Für die Bestimmung des plastischen Deformationsverhaltens müssen unterschiedliche deviatorische Spannungszustände geprüft und die Verformung der Probe innerhalb eines jeden Zyklusses aufgezeichnet werden. Anhand der im Probekörper hervorgerufenen Verformungen können die kumulierten plastischen Dehnungen für jeden einzelnen Probekörper berechnet werden.

Bedingt durch die erheblichen Schwierigkeiten bei der Herstellung der Nanokomposite konnte nur eine Mindestanzahl an notwendigen Materialuntersuchungen durchgeführt werden. Die vorher festgelegte Belastungsmatrix konnte nicht durchgängig umgesetzt werden, so dass eine iterative Anpassung der zu prüfenden Belastungszustände innerhalb der Untersuchungsserien erforderlich wurde. Dennoch konnte ein breites Belastungsspektrum geprüft werden (vgl. Bild 5.32). An jedem untersuchten Material sind sowohl Druckversuche ($\sigma_{dev} > 0 \text{ MPa}$) als auch Zugversuche ($\sigma_{dev} < 0 \text{ MPa}$) durchgeführt worden.

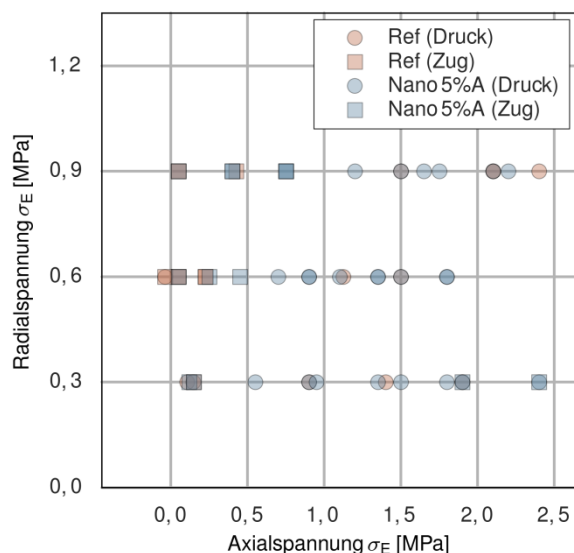


Bild 5.32 Prüfprogramm der Triaxialuntersuchungen

Die Bestimmung der plastischen Dehnungen erfolgt anhand der am Probekörper während eines Versuches gemessenen Verformungen. Aus den Minimalwerten des Messsignals (vgl. Bild 5.33) des sinusförmigen Verlaufs der Verformung kann der plastische Verformungsanteil und schließlich auch die

kumulierten plastischen Dehnungen abgeleitet werden.

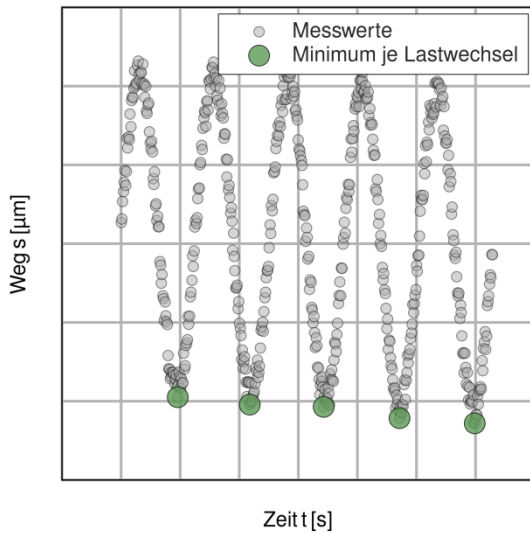


Bild 5.33 Bestimmung der kumulierten plastischen Dehnungen aus den Messdaten, exemplarische Darstellung

Nach Abschluss der Laborversuche wurden mit Hilfe eines numerischen Berechnungsalgorithmus (Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python, Version 0.92) die Messergebnisse aufbereitet und die Impulskriechkurve bestimmt. Des Weiteren erfolgte eine Fehlerbetrachtung der Einzelversuche, wobei nicht plausible Ergebnisse, wie beispielhaft im Bild 5.34 dargestellt, für sich anschließende Arbeitsschritte ausgeschlossen wurden.

$$5.3 \quad \epsilon_{plast}(N) = a \cdot \log_{10}(N + b)^c$$

mit:	ϵ_{plast}	kumulierte plastische Dehnung im Lastwechsel N	[%]
	N	Lastwechselzahl	[-]
	a, c	Regressionsparameter der Impulskriechkurve	[-]
	b	Regressionsparameter für die Verschiebung der Impulskriechkurve bei mehrstufigen Versuchen	

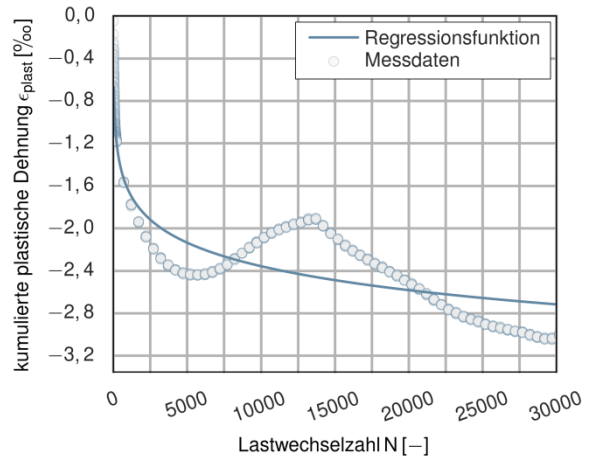


Bild 5.34 Messergebnisse eines Triaxialversuches mit Darstellung der ermittelten Regressionsfunktion, ungültiger Versuch

Exemplarisch ist im Bild 5.35 der Verlauf eines gültigen Versuches dargestellt. Zu Beginn einer Belastungsstufe erfolgt eine starke Verformung der Probe. Die Dehnungsrate nimmt anschließend ab, bis der Verlauf einen nahezu linearen Bereich oder Wendepunkt erreicht wird.

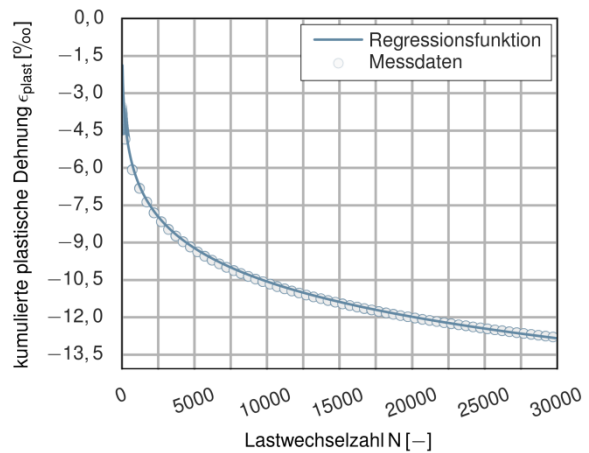


Bild 5.35 Messergebnisse eines Triaxialversuches mit Darstellung der ermittelten Regressionsfunktion

Bedingt durch den hohen Aufwand bei der Probekörperherstellung und Versuchsvorbereitung werden die plastischen Deformationen anhand mehrstufiger Versuche bestimmt (Bild 5.36). Jeder Probekörper wurde bei drei unterschiedlichen deviatorischen Spannungszuständen jeweils mit 30.000 Lastwechseln belastet.

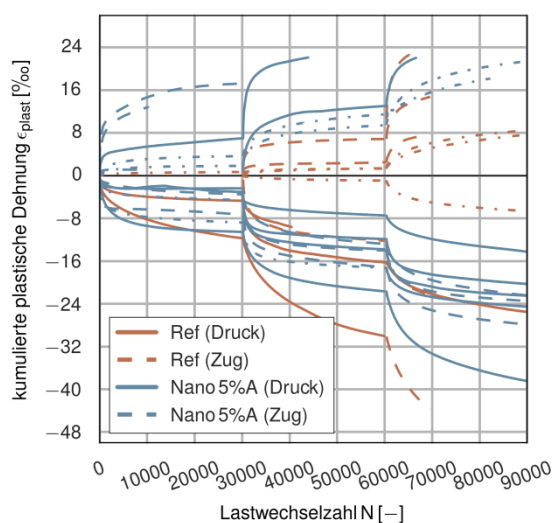


Bild 5.36 Verlauf der kumulierten plastischen Dehnungen innerhalb der mehrstufigen Triaxialuntersuchungen

Für die Auswertung der Einzelzustände ist es notwendig, dass für jede Belastungsstufe die Funktionsparameter bestimmt werden. Anschließend können die im Regressionsverfahren bestimmten Verläufe der Impulskriechkurven einer jeden Belastungsstufe in den Nullpunkt verschoben werden (Bild 5.37).

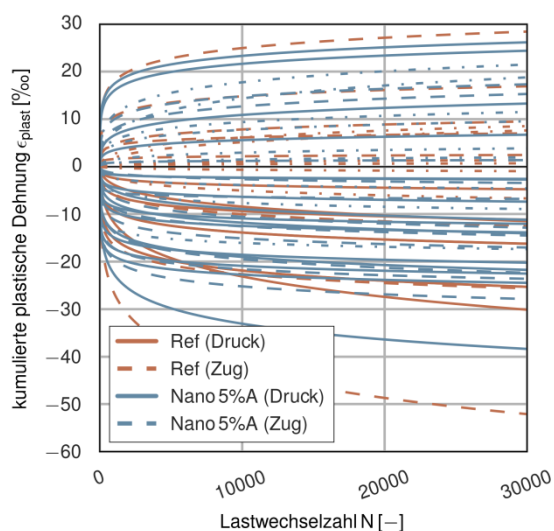


Bild 5.37 Rücktransformierte Impulskriechkurven

5.6 Haftverhalten am verdichteten Mischgut

Das Haftverhalten zwischen Gesteinskörnungen und Bitumen wird am verdichteten Asphaltmischgut (MPK) beurteilt. Dazu wird ein bewährtes Prüfverfahren, das Haftverhalten nach Nösler (Nösler 2000), angewendet. Das Verfahren ähnelt in groben Zügen dem in der DIN EN 12697-12 beschriebenen

„Verfahren A“, welches Probekörper einer Wasserlagerung bei erhöhter Temperatur unterzieht (Gruppe 1) und die Spaltzugfestigkeit der wasserbeanspruchten Proben der Spaltzugfestigkeit von Proben ohne Wasserbeanspruchung (Gruppe 2) gegenüberstellt. Die Probekörper werden während der Spaltzugprüfung im Gegensatz zum Prüfverfahren nach Nösler zerstört. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass der Abfall der Spaltzugfestigkeit nach Wasserlagerung auf Grund der Zerstörung der Probekörper nicht an ein und demselben Probekörper gemessen werden kann. Aus diesem Grund können nur die mittleren Spaltzugfestigkeiten der Gruppen 1 und 2 miteinander verglichen werden – etwaige herstellungsbedingte Schwankungen der Probekorpereigenschaften der beiden Gruppen (u. U. mit Einfluss auf das Haftverhalten) bleiben dabei unberücksichtigt. Das hier angewendete Prüfverfahren nach Nösler sieht die Herstellung von insgesamt vier MPK mit einem Ziel-Hohlraumgehalt von 7,0 Vol.-% vor. Die MPK werden einer Wasserbeanspruchung bei 50 °C ausgesetzt. Jeweils vor und nach der Wasserbeanspruchung wird der dynamische Steifigkeitsmodul (hier: gemäß AL-Sp Asphalt 09) aller 4 MPK zerstörungsfrei bestimmt. Die prozentualen Veränderungen der Steifigkeitsmoduln der wasserbeanspruchten MPK (i.d.R. handelt es sich um eine Abnahme der E-Moduln) dienen als Größe für die Beurteilung des Haftverhaltens. Eine Abnahme des Steifigkeitsmoduls ab ca. 30 % gilt bei diesem Prüfverfahren als Richtwert für das Vorliegen einer haftkritischen Kombination aus Gesteinskörnung und Bitumen.

Die Mittelwerte der im Prüfablauf festgestellten Steifigkeiten vor und nach Wasserlagerung sowie die verbleibende Steifigkeit in Prozent können Tabelle 5.1 bis Tabelle 5.3 für alle im Forschungsprojekt untersuchten Asphalte entnommen werden.

Nach Versuchsdurchführung ergab sich für die Referenz-Asphalttragschicht ACT_50/70(b)_0% eine Abnahme der Steifigkeit um 19,1 %-Punkte auf 80,9 %, bezogen auf den Steifigkeitswert vor der Wasserlagerung (= 100 %). Bei der mit 5 M.-% nanomodifizierten Variante des Polymertyps „A“ ACT_50/70(b)_5%A wurde eine geringere Abnahme in Höhe von 13,0 %-Punkten (87,0 % verbleibende Steifigkeit), sowie bei der mit 10 M.-% nanomodifizierten Variante ACT_50/70(b)_10%A eine Abnahme von 15,4 %-Punkten (84,6 % verbleibende Steifigkeit) festgestellt. Wenngleich keiner dieser Varianten den Richtwert von 30 % für eine haftkritische Gestein-Bitumen-Kombination erreicht oder überschreitet, so ist doch festzustellen, dass insbesondere die mit 5 M.-% nanomodifizierte Variante ein deutlich günstigeres Haftverhalten aufweist. Ein ebenfalls günstiges Haftverhalten,

wenngleich in etwas geringerem Umfang, weist die mit 10 M.-% Nanopartikeln modifizierte Variante auf. Eine Erhöhung der Nanopartikelkonzentration von 5 auf 10 M.-% scheint das Haftverhalten offensichtlich nicht weiter begünstigend zu beeinflussen, so dass innerhalb dieser Varianten ein Optimum mit der 5 M.-%-Nanovariante erreicht wurde. Die Asphaltvariante mit dem Polymertyp „B“ liegt mit einer verbleibenden Steifigkeit von 86,0 % zwischen den Werten der beiden Varianten des Polymertyps „A“. Insgesamt wirkt sich die Modifikation mit den Nano-Polymer-Kompositen mit rund 5 bis 7 %-Punkten im Vergleich zur Referenzvariante günstiger auf das Haftverhalten zwischen Gesteinskörnung und Bitumen aus.

Bei dem Deckschichtmischgut SMA 11 S, welches aus einer Grauwacke-Gesteinskörnung und einem polymermodifizierten Bindemittel besteht, liegt die Referenzvariante SMA_PmB(b)_0%_ORI mit 86,7 % verbleibender Steifigkeit auf einem etwas höheren Niveau als die zuvor behandelte Asphalttragschicht. Dies dürfte der anderen Mischgutzusammensetzung (größerer Bindemittelanteil sowie Polymermodifizierung des Bindemittels) geschuldet sein. Beim den Splittmastixasphalt-Varianten wirkt sich die NPBK-Modifizierung weniger günstig als beim Asphalttragschichtmischgut aus. Während die Variante SMA_PmB(b)_5%A_ORI sogar eine

geringfügig geringere verbleibende Steifigkeit als die Referenz aufweist, liegt die Variante _PmB(b)_5%B_ORI lediglich 0,5 %-Punkte über der Referenz. Ein eindeutiger Einfluss der Nanomodifizierung ist beim Deckschichtmischgut also nicht festzustellen.

Tabelle 5.3 zeigt die Versuchsergebnisse der Tragschicht AC 16 T S sowie der Deckschicht SMA 11 S des Demonstrators. Die Probekörper wurden wie auch zuvor bei allen anderen Varianten aus Asphaltmischgut mit einem Zielhohlraumgehalt von 7,0 Vol.-% hergestellt. Der Trend einer höheren verbleibenden Steifigkeit bei der nanomodifizierten Variante zeigt sich auch hier – insbesondere bei der Tragschicht ist dieser Effekt mit 11,5 %-Punkten Differenz wesentlich deutlicher ausgeprägt, als bei den vorherigen Untersuchungen. Bei der Deckschicht lässt sich hingegen nur ein geringer Unterschied zwischen der nano- und der unmodifizierten Variante erkennen. Damit bestätigen sich die Beobachtungen, die sich bereits bei den labortechnisch hergestellten Asphalten feststellen ließen. Auch hier war der Einfluss der Nanomodifizierung in Bezug auf das Haftverhalten beim Mischgut SMA 11 S nicht oder nur in sehr geringem Maße zu beobachten.

Tabelle 5.1 Ergebnisse des Haftverhaltens nach Nöslner für Mischgut SMA 11 S

	Vor Wasserlagerung					Nach Wasserlagerung			Verbleibende Steifigkeit in Prozent	
	T	f	IEI			IEI			Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]		
SMA_PmB(b)_0%_ORI	20	0,1	2.500	207	8,3	2.140	161	7,5	85,6%	86,7%
	20	1,0	4.272	738	17,3	3.517	388	11,0	82,3%	
	20	10,0	6.970	874	12,5	5.693	671	11,8	81,7%	
	10	0,1	4.607	474	10,3	3.726	595	16,0	80,9%	
	10	1,0	7.214	809	11,2	5.894	934	15,8	81,7%	
	10	10,0	10.302	914	8,9	8.740	1.313	15,0	84,8%	
	0	0,1	8.527	950	11,1	7.516	1.175	15,6	88,1%	
	0	1,0	11.628	1.130	9,7	10.200	1.431	14,0	87,7%	
	0	10,0	14.507	1.083	7,5	12.994	1.638	12,6	89,6%	
	-10	0,1	14.182	856	6,0	12.896	1.194	9,3	90,9%	
-10	1,0	16.664	916	5,5	15.306	1.134	7,4	91,9%		
-10	10,0	18.762	853	4,5	17.756	1.162	6,5	94,6%		
SMA_PmB(b)_5%A_ORI	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	1.686	426	25,3	1.312	62	4,7	77,8%	84,1%
	20	1,0	2.962	688	23,2	2.311	164	7,1	78,0%	
	20	10,0	3.954	1.460	36,9	4.015	302	7,5	101,5%	
	10	0,1	3.068	529	17,2	2.484	333	13,4	81,0%	
	10	1,0	5.009	716	14,3	4.108	362	8,8	82,0%	
	10	10,0	7.819	871	11,1	6.596	363	5,5	84,4%	
	0	0,1	6.562	1.169	17,8	5.216	521	10,0	79,5%	
	0	1,0	9.478	1.399	14,8	7.563	586	7,7	79,8%	
0	10,0	12.772	1.587	12,4	10.360	629	6,1	81,1%		
-10	0,1	11.958	1.726	14,4	10.428	840	8,1	87,2%		
-10	1,0	14.839	1.705	11,5	13.127	669	5,1	88,5%		
-10	10,0	17.553	1.795	10,2	15.502	859	5,5	88,3%		
SMA_PmB(b)_5%B_ORI	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	2.425	240	9,9	1.915	180	9,4	79,0%	87,2%
	20	1,0	3.988	454	11,4	3.141	203	6,5	78,7%	
	20	10,0	6.693	513	7,7	5.343	271	5,1	79,8%	
	10	0,1	4.136	345	8,3	3.437	385	11,2	83,1%	
	10	1,0	6.328	466	7,4	5.330	440	8,3	84,2%	
	10	10,0	9.812	640	6,5	8.437	524	6,2	86,0%	
	0	0,1	7.480	723	9,7	6.452	950	14,7	86,3%	
	0	1,0	10.138	811	8,0	8.908	1.019	11,4	87,9%	
0	10,0	14.102	978	6,9	12.310	1.066	8,7	87,3%		
-10	0,1	12.668	791	6,2	12.300	610	5,0	97,1%		
-10	1,0	15.473	840	5,4	15.088	583	3,9	97,5%		
-10	10,0	19.245	936	4,9	19.169	724	3,8	99,6%		

Tabelle 5.2 Ergebnisse des Haftverhaltens nach Nöslér für Mischgut AC 22 T S

	Vor Wasserlagerung					Nach Wasserlagerung			Verbleibende Steifigkeit in Prozent	
	T	f	IEI			IEI			Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]		
ACT_50/70(b)_0%_ORI	20	0,1	2.774	206	7,4	2.329	374	16,0	83,9%	80,9%
	20	1,0	4.930	409	8,3	4.171	560	13,4	84,6%	
	20	10,0	8.541	595	7,0	7.206	787	10,9	84,4%	
	10	0,1	5.686	109	1,9	4.239	447	10,6	74,6%	
	10	1,0	9.152	270	3,0	7.039	619	8,8	76,9%	
	10	10,0	13.527	499	3,7	10.753	780	7,3	79,5%	
	0	0,1	11.329	394	3,5	8.532	618	7,2	75,3%	
	0	1,0	15.404	481	3,1	11.665	696	6,0	75,7%	
	0	10,0	19.456	497	2,6	15.037	742	4,9	77,3%	
	-10	0,1	18.570	977	5,3	15.566	693	4,5	83,8%	
	-10	1,0	22.042	1.015	4,6	19.005	763	4,0	86,2%	
	-10	10,0	24.822	1.132	4,6	22.116	731	3,3	89,1%	
ACT_50/70(b)_5%A_ORI	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	2.770	238	8,6	2.364	222	9,4	85,3%	87,0%
	20	1,0	4.746	257	5,4	4.231	248	5,9	89,1%	
	20	10,0	8.242	349	4,2	7.307	366	5,0	88,6%	
	10	0,1	5.487	288	5,2	4.695	204	4,4	85,6%	
	10	1,0	8.879	404	4,6	7.752	334	4,3	87,3%	
	10	10,0	13.246	593	4,5	11.671	386	3,3	88,1%	
	0	0,1	10.651	378	3,5	8.649	365	4,2	81,2%	
	0	1,0	14.575	494	3,4	12.065	486	4,0	82,8%	
	0	10,0	18.561	605	3,3	15.657	613	3,9	84,4%	
	-10	0,1	18.434	362	2,0	16.139	565	3,5	87,6%	
-10	1,0	21.873	544	2,5	19.780	635	3,2	90,4%		
-10	10,0	24.708	202	0,8	23.169	533	2,3	93,8%		
ACT_50/70(b)_10%A_ORI	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	1.601	147	9,2	1.463	128	8,7	91,4%	84,6%
	20	1,0	2.862	197	6,9	2.561	193	7,5	89,5%	
	20	10,0	5.378	264	4,9	4.683	309	6,6	87,1%	
	10	0,1	3.580	165	4,6	2.688	264	9,8	75,1%	
	10	1,0	6.210	337	5,4	4.903	423	8,6	78,9%	
	10	10,0	9.981	462	4,6	8.158	550	6,7	81,7%	
	0	0,1	6.834	807	11,8	5.614	530	9,4	82,2%	
	0	1,0	10.287	959	9,3	8.604	845	9,8	83,6%	
	0	10,0	14.262	1.047	7,3	12.385	1.183	9,6	86,8%	
	-10	0,1	14.061	214	1,5	11.734	651	5,5	83,5%	
-10	1,0	17.853	194	1,1	15.418	664	4,3	86,4%		
-10	10,0	21.548	524	2,4	19.182	606	3,2	89,0%		
ACT_50/70(b)_5%B_ORI	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	3.007	299	9,9	2.551	197	7,7	84,8%	86,0%
	20	1,0	5.159	299	5,8	4.461	259	5,8	86,5%	
	20	10,0	9.096	444	4,9	7.893	377	4,8	86,8%	
	10	0,1	5.932	559	9,4	4.851	388	8,0	81,8%	
	10	1,0	9.508	635	6,7	7.951	593	7,5	83,6%	
	10	10,0	14.762	734	5,0	12.593	925	7,3	85,3%	
	0	0,1	13.035	1.243	9,5	10.993	475	4,3	84,3%	
	0	1,0	16.356	1.857	11,4	14.816	770	5,2	90,6%	
	0	10,0	23.009	1.655	7,2	19.804	1.027	5,2	86,1%	
	-10	0,1	20.523	796	3,9	17.491	1.437	8,2	85,2%	
-10	1,0	24.224	830	3,4	21.214	1.448	6,8	87,6%		
-10	10,0	29.198	827	2,8	26.219	1.326	5,1	89,8%		

Tabelle 5.3 Ergebnisse des Haftverhaltens nach Nösler für Mischgüter des Demonstrators

	Vor Wasserlagerung					Nach Wasserlagerung			Verbleibende Steifigkeit in Prozent	
	T	f	IEI			IEI			Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]		
AC16T_50/70_0%_Demo	20	0,1	4.380	414	9,5	3.429	179	5,2	78,3%	83,3%
	20	1,0	6.606	521	7,9	5.358	268	5,0	81,1%	
	20	10,0	10.246	724	7,1	8.445	345	4,1	82,4%	
	10	0,1	7.740	533	6,9	6.422	556	8,7	83,0%	
	10	1,0	10.875	756	6,9	9.089	496	5,5	83,6%	
	10	10,0	15.200	1.017	6,7	12.779	581	4,5	84,1%	
	0	0,1	15.087	108	0,7	11.865	634	5,3	78,6%	
	0	1,0	17.427	1.364	7,8	14.417	689	4,8	82,7%	
	0	10,0	21.356	1.646	7,7	18.050	809	4,5	84,5%	
	-10	0,1	20.270	1.681	8,3	17.078	710	4,2	84,3%	
	-10	1,0	22.232	1.807	8,1	19.593	835	4,3	88,1%	
	-10	10,0	26.497	1.914	7,2	23.490	948	4,0	88,7%	
AC16T_50/70_5%A_Demo	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	3.679	288	7,8	3.482	42	1,2	94,6%	94,8%
	20	1,0	5.912	179	3,0	5.697	200	3,5	96,4%	
	20	10,0	9.536	253	2,6	9.104	336	3,7	95,5%	
	10	0,1	7.615	673	8,8	7.149	276	3,9	93,9%	
	10	1,0	10.774	808	7,5	10.011	380	3,8	92,9%	
	10	10,0	15.118	866	5,7	14.031	445	3,2	92,8%	
	0	0,1	12.048	255	2,1	12.003	357	3,0	99,6%	
	0	1,0	15.263	326	2,1	15.014	276	1,8	98,4%	
	0	10,0	19.629	381	1,9	19.286	929	4,8	98,3%	
	-10	0,1	18.547	765	4,1	16.850	379	2,2	90,8%	
-10	1,0	21.525	978	4,5	19.592	373	1,9	91,0%		
-10	10,0	25.165	1.176	4,7	23.588	472	2,0	93,7%		
SMA_PmB(b)_0%_Demo	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	2.313	334	14,4	2.127	152	7,2	92,0%	84,0%
	20	1,0	4.198	609	14,5	3.476	78	2,2	82,8%	
	20	10,0	7.411	667	9,0	6.379	331	5,2	86,1%	
	10	0,1	5.299	469	8,9	4.562	238	5,2	86,1%	
	10	1,0	8.235	531	6,4	7.223	243	3,4	87,7%	
	10	10,0	12.384	708	5,7	11.093	386	3,5	89,6%	
	0	0,1	11.380	308	2,7	9.586	142	1,5	84,2%	
	0	1,0	14.756	306	2,1	12.586	225	1,8	85,3%	
	0	10,0	19.292	292	1,5	16.692	459	2,7	86,5%	
	-10	0,1	22.725	4.343	19,1	16.799	655	3,9	73,9%	
-10	1,0	25.641	4.417	17,2	19.728	576	2,9	76,9%		
-10	10,0	31.229	4.497	14,4	23.975	629	2,6	76,8%		
SMA_PmB(b)_5%A_Demo	T	f	IEI			IEI			Verbleibende Steifigkeit	
	[°C]	[Hz]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Variationskoeffizient [%]	Mittelwert [MPa]	Stand.abw. [MPa]	Var.-koeffizient [%]	Einzelwerte [%]	Mittelwert [%]
	20	0,1	2.736	273	10,0	2.035	41	2,0	74,4%	85,2%
	20	1,0	4.787	331	6,9	3.559	211	5,9	74,3%	
	20	10,0	8.322	346	4,2	6.382	464	7,3	76,7%	
	10	0,1	5.181	189	3,6	4.454	630	14,2	86,0%	
	10	1,0	8.262	131	1,6	7.085	654	9,2	85,8%	
	10	10,0	12.666	213	1,7	10.925	874	8,0	86,3%	
	0	0,1	9.720	869	8,9	10.132	1.212	12,0	104,2%	
	0	1,0	13.281	1.086	8,2	13.084	1.782	13,6	98,5%	
	0	10,0	17.915	1.185	6,6	17.230	2.025	11,8	96,2%	
	-10	0,1	19.941	3.820	19,2	15.827	1.012	6,4	79,4%	
-10	1,0	23.808	4.984	20,9	18.767	1.027	5,5	78,8%		
-10	10,0	28.446	5.272	18,5	23.182	1.288	5,6	81,5%		

6 Dimensionierungsberechnungen

6.1 Grundlagen

Zur Bewertung des Einflusses nanomodifizierter Asphalte auf das Gebrauchsverhalten von Straßenbefestigungen wird nachfolgend das in Deutschland zur Anwendung kommende Verfahren für die rechnerische Dimensionierung von Asphaltbefestigungen (RDO Asphalt 09) genutzt. Die beschriebene Methodik erlaubt die Analyse unterschiedlicher Randbedingungen auf die Dauerhaftigkeit von Asphaltbefestigungen. In den nachfolgenden Berechnungen werden die verkehrs- und klimainduzierten Belastungen sowie geometrische Parameter wie Schichtdicken als konstant angenommen. Die Variation der Materialparameter zeigt den Einfluss der einzelnen Modifikationen auf die resultierende Dauerhaftigkeit der Konstruktion. Anhand der durchgeführten Berechnungen können Empfehlungen hinsichtlich des Einsatzes der in diesem Projekt untersuchten NPBKs abgeleitet werden.

Im sich anschließenden Kapitel wird die Anfälligkeit der unterschiedlich modifizierten Deckschichtmaterialien auf plastische Verformungen rechnerisch geprüft.

6.1.1 Berechnung der Dauerhaftigkeit

Die Dimensionierungsrechnungen werden nach den Richtlinien für die „rechnerische Dimensionierung des Oberbaus von Verkehrsflächen mit Asphaltdeckschicht (RDO Asphalt 09) durchgeführt. Als Bewertungskriterien werden die maximalen Zugdehnungen an der Unterseite der Asphalttrag-schichten berechnet und für jede Variante der „Nachweis auf Ermüdung“ nach den RDO Asphalt 09 geführt. Zur Bestimmung der Dehnungen innerhalb der Straßenkonstruktion müssen folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden.

Festlegung der Randbedingungen

1. Wahl des Oberbaues sowie der zugehörigen Schichtdicken nach den (RStO 12)
2. Berechnung der Beanspruchung innerhalb der Straßenkonstruktion

Für die Festlegung der Randbedingungen werden nachfolgend die für das Ermüdungsverhalten von Asphaltkonstruktionen ungünstigsten Bedingungen (ungünstige thermische Zustände kombiniert mit hohem Verkehrsaufkommen) herangezogen.

Die Beanspruchungen der Straßenkonstruktion setzen sich aus der Häufigkeitsverteilung der Achslasten und der Gesamtanzahl der überrollenden

Fahrzeuge zusammen. Als Häufigkeitsverteilung der einzelnen Belastungsklassen wird die Variante „BAB Fernverkehr“ (siehe Bild 6.1) gewählt, da diese Verteilung laut den Empfehlungen des Regelwerkes zu den größtmöglichen Beanspruchungen innerhalb einer Straßenkonstruktion führt.

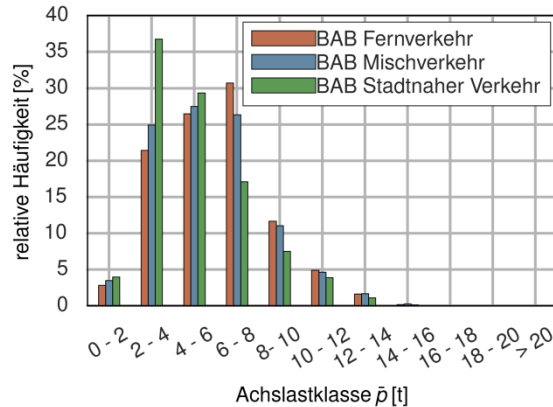


Bild 6.1 Darstellung der Achslastklassen und die zugehörigen relativen Häufigkeiten des Auftretens (RDO Asphalt 09)

Die Berechnungsradlast P , also der Mittelwert der Breite einer spezifischen Achslastklasse, entspricht der halben tatsächlich auftretenden Achslast. Die Reifenaufstandsfläche und die daraus abgeleiteten Reifenkontaktspannungen (Gleichung 6.1) können vereinfacht über eine Kreisfläche mit dem Radius von $r = 150\text{ mm}$ berechnet werden (RDO Asphalt 09, S. 20).

$$6.1 \quad p = \frac{P}{A}$$

mit:	p	Kontaktspannung der Berechnungsradlast	[MPa]
	P	Berechnungsladlast	[N]
	A	Kontaktfläche	[mm ²]

Des Weiteren wurden ein Nutzungszeitraum von 30 Jahren und eine Verkehrszunahme bereits ab dem ersten Jahr angenommen. Die Gesamtanzahl der jährlichen Achsübergänge kann dem Bild 6.2 entnommen werden.

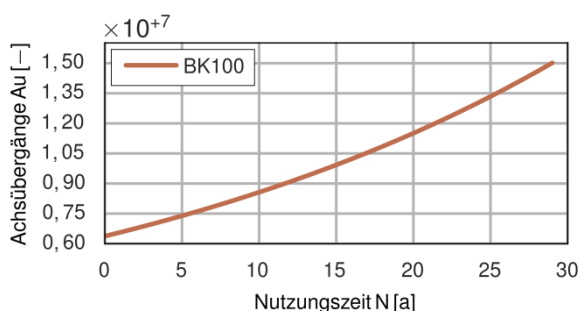


Bild 6.2 Prognostizierte Achsübergänge innerhalb des 30-jährigen Betrachtungszeitraumes, BK 100

Die thermischen Bedingungen innerhalb der Straßenkonstruktion werden mit den standardisierten Temperaturgradienten nach den (RDO Asphalt 09) beschrieben. Eine gesonderte Betrachtung stoffspezifischer Einflüsse, wie die Änderung der Wärmeleitfähigkeit bedingt durch die Zugabe der NPBK, auf das Temperaturverhalten der gesamten Konstruktion wird vernachlässigt.

Des Weiteren wird festgelegt, dass die Zone 3 der Temperaturzonenkarte nach den (RDO Asphalt 09) als maßgebender klimatischer Belastungszustand gilt (Bild 6.3).

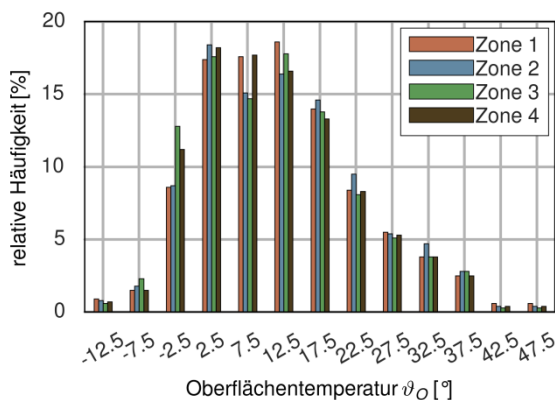


Bild 6.3 Darstellung der Häufigkeitsverteilung des Auftretens bestimmter Oberflächentemperaturen in Abhängigkeit des regionalen Einflusses (RDO Asphalt 09)

Die Temperaturprofile innerhalb der Konstruktion können vereinfacht nach Gleichung 6.2 (RDO Asphalt 09) beschrieben werden (siehe Bild 6.4).

$$6.2 \quad T(z) = b(T) \cdot \ln(0,01 \cdot z + 1,0) + T_o$$

mit:	$T(z)$	Temperatur in der Tiefe z	[°C]
	$b(T_o)$	Regressionsparameter	[-]
	z	Tiefe unterhalb der Fahrbahnoberfläche	[mm]
	T_o	Oberflächentemperatur	[°C]

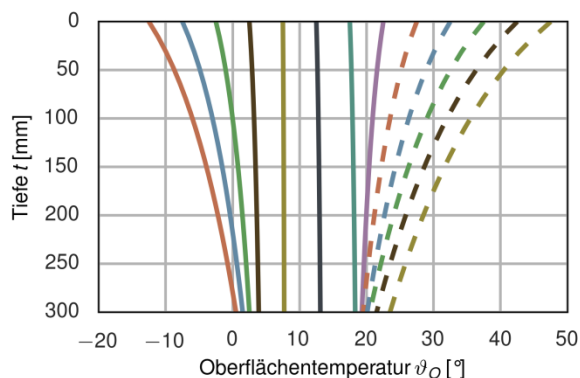


Bild 6.4 Standardtemperaturprofile von Straßenkonstruktionen mit Asphaltdeckschichten (RDO Asphalt 09)

Da die Herstellung geeigneter Nanopartikel sowie die anschließende Modifizierung des Bitumens, mit großer Wahrscheinlichkeit relativ kostenintensiv sein wird, empfiehlt es sich, nanomodifizierte Asphalte insbesondere für hochbelastete Verkehrsbereiche zu konzipieren. Aus diesem Grund wird nachfolgend die Variante Asphalttragschicht auf Frostschuttschicht der Belastungsklass BK 100 sowie BK 3,2 betrachtet (Bild 6.5 nach Tafel 1 und Zeile 1, RStO 12). Die in den Dimensionierungsrechnungen zu berücksichtigten Dicken der einzelnen Schichten der Straßenkonstruktionen werden gemäß den Festlegungen in Tabelle 6.1 definiert.

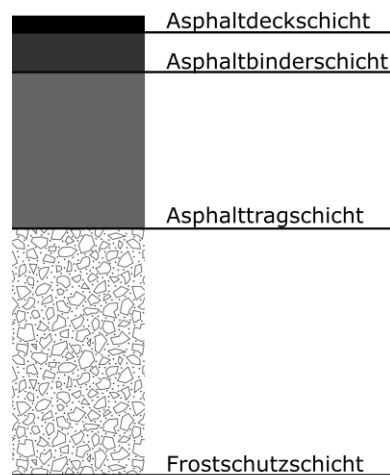


Bild 6.5 Schichtenaufbau, BK100 Zeile 1 RStO 12

Die Materialparameter der Asphaltdeckschicht sowie der Asphalttragschicht werden im Rahmen des FuE-Projektes über die Bildung von Masterfunktionen (vgl. Abschnitt 5.3), ermittelt. Die Masterfunktion der Asphaltbinderschicht (Kalibrierasphalt nach den RDO Asphalt 09) wird in allen Berechnungen als konstant angenommen.

Tabelle 6.1 Schichtdicken

Schicht	Dicke [cm]	
	BK 100	BK 3,2
Asphaltdeckschicht	4	4
Asphaltbinderschicht	8	6
Asphalttragschicht	22	12
Frostschuttschicht	540	530

Weiterhin konnte nicht bei allen Materialien das Tieftemperaturverhalten versuchstechnisch bestimmt werden. Zur Vergleichbarkeit werden somit die Randbedingungen für alle Nutzungszeitberechnungen gleich gewählt und die resultierenden kryogenen Spannungen innerhalb des Berechnungsverfahrens nicht berücksichtigt.

Der Schichtmodul für den Boden wird mit $E = 45 \text{ MPa}$ und der Schichtmodul der Frostschuttschicht mit $E = 125 \text{ MPa}$ festgelegt.

Die zum Teil vereinfachten bzw. standardisierten Eingangsparameter können im Gegensatz zu tatsächlich auftretenden Parametern zu abweichenden Ergebnissen bei den numerischen Simulationen führen. Zur Minderung dieser Effekte werden die Ergebnisse mit Sicherheits- bzw. Anpassungsfaktoren beaufschlagt. Weiterhin können mittels dieser Faktoren Schwankungen, wie ein über die Zeit verändertes Klima oder in den Annahmen der Belastungszustände, teilweise berücksichtigt werden. Durch eine Beaufschlagung der Ergebnisse mit diesen Parametern ergibt sich somit ein höheres Sicherheitsniveau bei dem Nachweis unterschiedlicher Versagenskriterien für Straßenkonstruktionen.

Für die durchgeführten Dimensionierungsrechnungen gelten folgende Parameter:

1. Sicherheitsbeiwert $F = 2,10$,
2. Shiftfaktor mit dem Wert $SF = 1500$.

Der Vergleichswert für die Beurteilung des Nutzens der untersuchten Nanovarianten entspricht dem Kriterium Ermüdung, also einer Rissbildung an der Unterseite der Asphalttragschicht. Der Schädigungsfortschritt in Abhängigkeit der Belastung und Temperaturzustände wird mittels der MINER-Summe (Gleichung 6.3) beschrieben. Dieser Wert gibt dabei das Verhältnis der aus den unterschiedlichen Randbedingungen resultierenden Einzelschädigungen zu der maximal ertragbaren Gesamtschädigung an. Die Akkumulation der Einzelzustände ergibt die relative Gesamtschädigung der Straßenkonstruktion zu einem definierten Zeitpunkt.

$$6.3 \quad \sum_{i=0}^n \frac{N_{vorh,i}}{N_{zul,i}} \leq 1$$

mit:	$N_{vorh,i}$	Die im Beanspruchungszustand i zu erwartende Anzahl an Lastwechseln infolge von Achsübergängen in dem geplanten Nutzungszeitraum	[-]
	$N_{zul,i}$	Die im Beanspruchungszustand i maximal ertragbare Anzahl an Lastwechseln	[-]
	n	Gesamtanzahl der zu berücksichtigenden Beanspruchungszustände	[-]

Im Bild 6.6 und Bild 6.7 sind jeweils die Ergebnisse der Berechneten Nutzungszeiten dargestellt. Dabei wurde unter Annahme identischer Randparameter die Dauerhaftigkeit der Straßenkonstruktionen ermittelt.

Die Modifikationen des Asphaltdeckschichtmaterials haben wie erwartet einen erheblichen Einfluss auf die prognostizierten Nutzungszeiträume der ausgewählten Straßenkonstruktion. Es kann festgestellt werden, dass die Alterungsstufe das Ergebnis der Prognoserechnungen merklich beeinflusst. Es zeigt sich, dass bei den aktiv gealterten Varianten, bedingt durch die positive Beeinflussung der dimensionierungsrelevanten Materialparameter, stets günstigere Prognosewerte berechnet werden. Ein analoges Verhalten ist auch bei der Labor- und der in situ Variante des AC 16 T S zu beobachten.

Die unterschiedlichen Modifikationen begünstigen zum Teil sehr unterschiedliche Prognoseergebnisse. Die zwei Modifikationsstufen der Variante mit dem Polymertyp A führen in Kombination mit dem Asphalt AC 22 T S zu einer Reduzierung der ermittelten Ausfallzeiten der Straßenkonstruktion. Dagegen konnte nachgewiesen werden, dass die Variante mit dem Polymer vom Typ B einen günstigeren Einfluss auf das Gebrauchsverhalten haben kann.

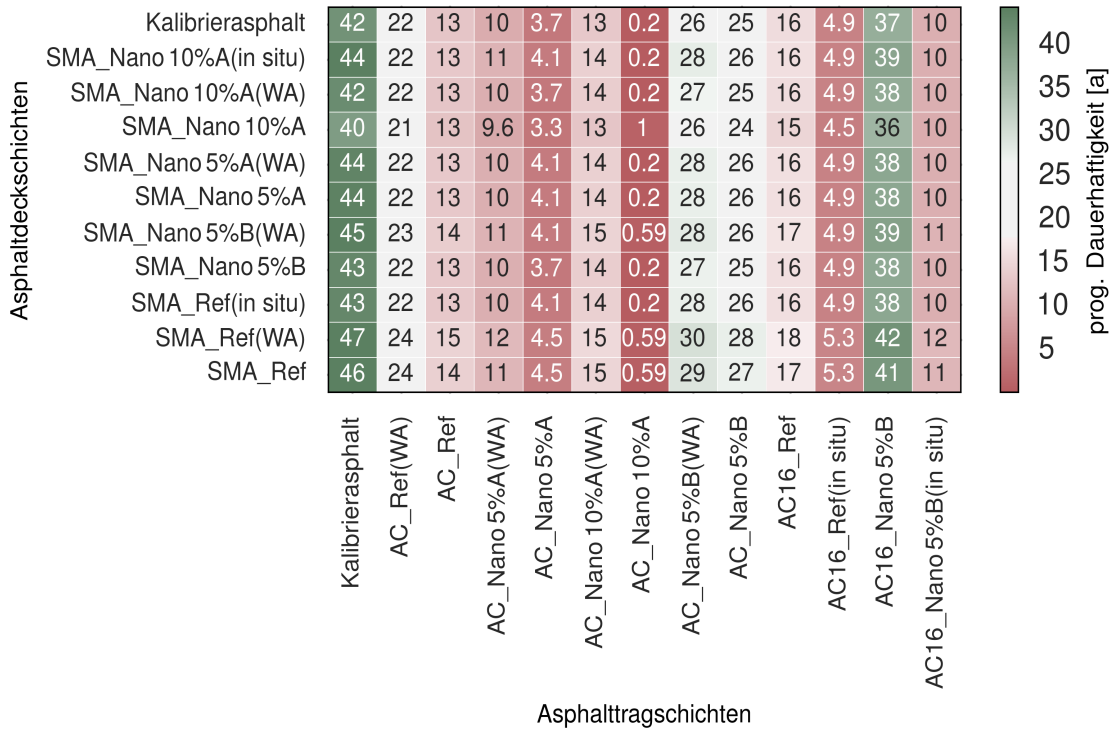


Bild 6.1 Dimensionierungsergebnisse für die Belastungsklasse 100

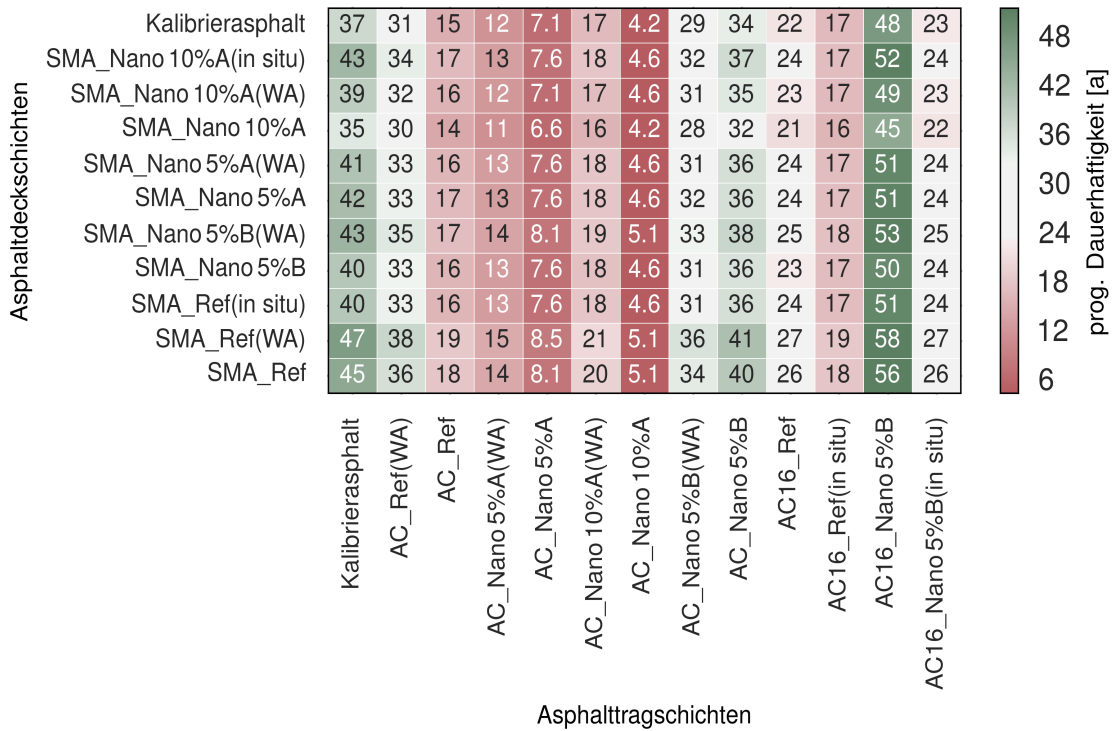


Bild 6.2 Dimensionierungsergebnisse für die Belastungsklasse 3,2

Im Hinblick auf die Dauerhaftigkeit der untersuchten Asphaltbefestigungen mit Einbindung des Asphalttragschichtmaterials AC 16 T S ergeben sich andere Tendenzen. Die Modifikation des Asphaltes hat in Kombination mit der geänderten Zusammensetzung des Asphalttragschichtmaterials tendenziell positive Auswirkungen. Die prognostizierten Nutzungszeiträume konnten mit Zugabe des NPBKs im Fall der im Labor hergestellten Probekörper, verglichen mit der Referenzvariante AC 16 T S, erhöht werden. Die prognostizierten Ausfallzeitpunkte der in situ Referenzvariante und der NPBK-Variante sind jeweils früher als der prognostizierte Ausfallzeitpunkt der Labor-Referenzvariante. Der Vergleich der beiden in situ Materialien zeigt, dass bei Einbeziehung der NPBK-Variante tendenziell höhere rechnerische Nutzungszeiträume resultieren

Die beschriebenen Einflüsse der untersuchten Materialien auf die Dauerhaftigkeit der Straßenkonstruktionen kann auch bei einer Verringerung der Schichtdicken der Straßenkonstruktion (Belastungsklasse 3.2, vgl. Bild 6.7) nachgewiesen werden.

6.2 Spurrinnenprognose

Die mit dem Triaxialversuch bestimmten plastischen Verformungen der untersuchten Asphalte können durch den im Abschnitt 5.5 definierten funktionalen Ansatzes beschrieben werden. Die numerisch bestimmten Regressionsparameter der Impulskriechkurven bilden dabei die Grundlage für das nachfolgend dargelegte Verfahren zur rechnerischen Bestimmung der Spurrinnenentwicklung. Die berechneten bleibenden Verformungen und die Gesamtgröße der Spurrinne ergeben sich aus der Akkumulation der resultierenden Verformungen (Dragon, 2015, S. 1) aller betrachteten Zustände nach den RDO Asphalt 09.

Die Reihenfolge des Auftretens der Einzelzustände hat einen direkten Einfluss auf das Ergebnis der Berechnung der Spurrinne. Aus diesem Grund wird das Berechnungsverfahren nach den RDO Asphalt 09 erweitert und es können zufällige Kombinationen aus Verkehrsbelastung und Temperaturbedingung innerhalb der Straßenkonstruktion berücksichtigt werden. Die Reihenfolge der sich so ergebenden Beanspruchungszustände wird zufällig ermittelt (Kayser, 2011) und somit wird pro Berechnung ein individueller Verlauf der Spurrinnengröße bestimmt. Nach Beendigung der Einzelrechnungen können statistische Kennwerte aus den Berechnungsergebnissen abgeleitet werden.

Es muss beachtet werden, dass durch eine fehlende Kalibrierung des Verfahrens keine qualitativen Aussagen getroffen werden können (Dragon,

2015, S. 2). Das Verfahren erlaubt jedoch eine realitätsnähere Betrachtung der plastischen Verformung von Straßenkonstruktionen als das in den Richtlinien (RDO Asphalt 09) genannte Verfahren.

Die Berechnungsparameter für die Spurrinnenprognose werden aus den Funktionsparametern der Impulskriechkurven bestimmt. Die Autoren (Beckedahl, 1988; Dragon, 2015) gehen dabei von einem Zusammenhang zwischen der elastischen Dehnung und dem plastischen Verhalten aus. Die funktionale Beschreibung dieses Zusammenhangs erfolgt über die Bestimmung der Regressionsparameter der Gleichungen 6.4 und 6.5.

$$6.4 \quad a_{axial} = a_0 \cdot |\epsilon_{el,anf}|^{a_1}$$

mit:	a_{axial}	Zielgröße	[-]
	$\epsilon_{el,anf}$	Elastische Anfangsdehnung	[‰]
	a_0, a_1	Regressionsparameter	[-]

$$6.5 \quad b_{axial} = b_1 \cdot \ln |\epsilon_{el,anf}| + b_0$$

mit:	b	Zielgröße	[-]
	$\epsilon_{el,anf}$	Elastische Anfangsdehnung	[‰]
	b_0, b	Regressionsparameter	[-]

Die grafische Darstellung der das plastische Verhalten beschreibenden Parameter (Bild 6.8 und Bild 6.9) in Abhängigkeit der elastischen Anfangsdehnung zeigt, dass ein deutlicher Unterschied im plastischen Materialverhalten zwischen Druck- und Zugversuchen festgestellt werden kann. Es erscheint zwingend notwendig, dass für zukünftige Prognosen der Spurrinnenentwicklung sowohl Druck- als auch Zugversuche durchgeführt werden müssen. Die Messdaten und der daraus abgeleitete Funktionsverläufe zeigen weiterhin, dass die in diesem Projekt ermittelten Parameter nur zu einer durchschnittlichen Annäherung führen. Dies ist wahrscheinlich auf den Spannungszustand innerhalb des Probekörpers und auf die geringe Anzahl an Proben, bedingt durch die Materialknappheit, zurückzuführen. Abschließend noch der Hinweis, dass die geringe Anzahl an mechanischen Prüfungen im Triaxialversuch möglicherweise zu einer nicht optimalen Bewertung des Materials führt und die prognostizierte Spurrinnentiefe nicht der Realität entspricht.

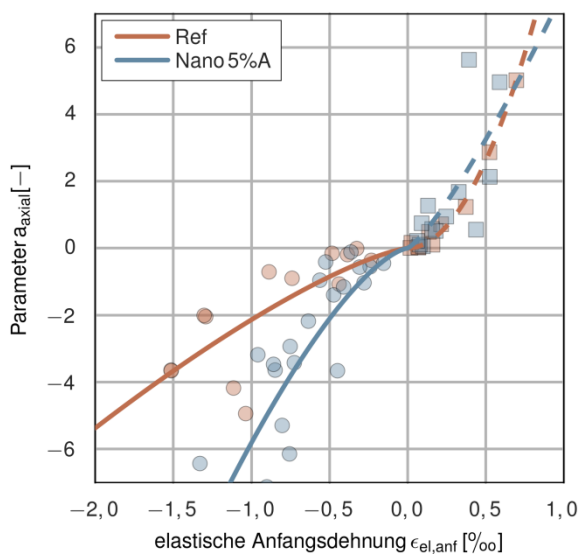


Bild 6.8 Funktionaler Zusammenhang zwischen der im Versuch ermittelten elastischen Anfangsdehnungen und des aus der Regressionsbetrachtung ermittelten Parameters a der Impulskriechkurve

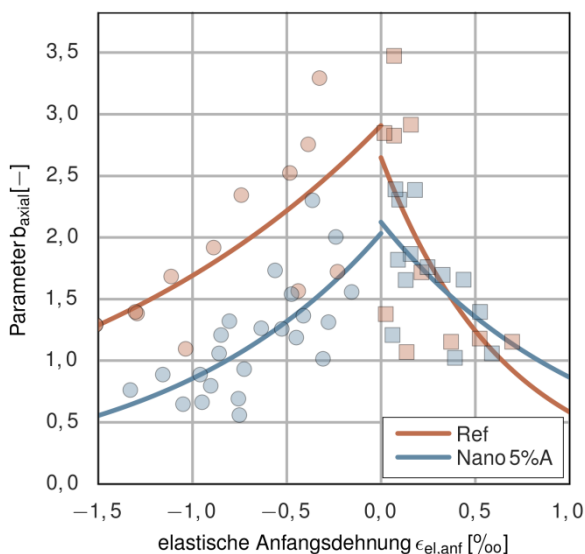


Bild 6.9 Funktionaler Zusammenhang zwischen der im Versuch ermittelten elastischen Anfangsdehnungen und des aus der Regressionsbetrachtung ermittelten Parameters b der Impulskriechkurve

Die nachfolgenden definierten Eingangsparameter werden für alle Spurrinnenprognosen genutzt:

1. Schichtdicken und Aufbau der Straßenkonstruktion entspricht den Empfehlungen für die Bauweise mit Asphaltdecke und der Belastungsklasse 100 nach RStO 12 (Tafel 1: Zeile 1, BK100).
2. Achslastklassen und Häufigkeitsverteilung „BAB Fernverkehr“ nach den Richtlinien der RDO Asphalt 09 (Tabelle A1.1, vgl. Bild 6.2)

3. Die Temperaturzone 3 nach den RDO Asphalt 09 (vgl. Bild 6.3).
4. Steifigkeits-Temperaturfunktion der Asphaltbinder- und Asphalttragschicht nach Tabelle A 6.1 der RDO Asphalt 09 (Kalibrierasphalte). Es wird weiterhin definiert, dass innerhalb der Asphaltbinder- und Asphalttragschicht keine plastischen Deformationen auftreten.
5. Materialparameter der Asphaltdeckschicht entsprechen den Kennwerten aus den Spaltzug-Schwellversuchen (Tabelle 2.3). Die Parameter für die Spurrinnenprognose können der Tabelle 6.2 entnommen werden.
6. Es werden für jede Berechnung 1000 Einzelrechnungen mit einer Paketgröße von 1000 Belastungen pro Belastungszustand durchgeführt.

Tabelle 6.2 Parameter für die Spurrinnenprognose

Parameter	SMA_Ref	SMA_Nano 5%A
Druck		
a_0	-2,138	-5,816
a_1	1,329	1,464
b_0	1,654	0,888
b_1	-0,483	-0,379
Zug		
a_0	10,281	7,680
a_1	1,979	1,242
b_0	1,145	1,225
b_1	-0,280	-0,206

Die Beanspruchungen innerhalb der Straßenkonstruktion werden auf Basis der mathematischen Grundlagen der Mehrschichtentheorie und unter der Annahme eines linearen Materialverhaltens der Asphalte und ungebundenen Schichten berechnet. Anhand der numerisch bestimmten Dehnungen kann mittels des oben beschriebenen funktionalen Zusammenhangs auf die plastischen Verformungen innerhalb Straßenkonstruktion geschlossen werden.

Da die Tiefe und der Verlauf der plastischen Verformungen abhängig von der Reihenfolge und Größe der Belastung sind, wird eine Vielzahl an Einzelberechnungen durchgeführt. Im Anschluss kann die Spurrinentiefe und der Verlauf im Abstand zur Lastachse berechnet werden. Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse der numerischen Spurrinnenprognosen zeigten den 97 %-Quantilwert für jeden berechneten Nachweispunkt (siehe Bild 6.10).

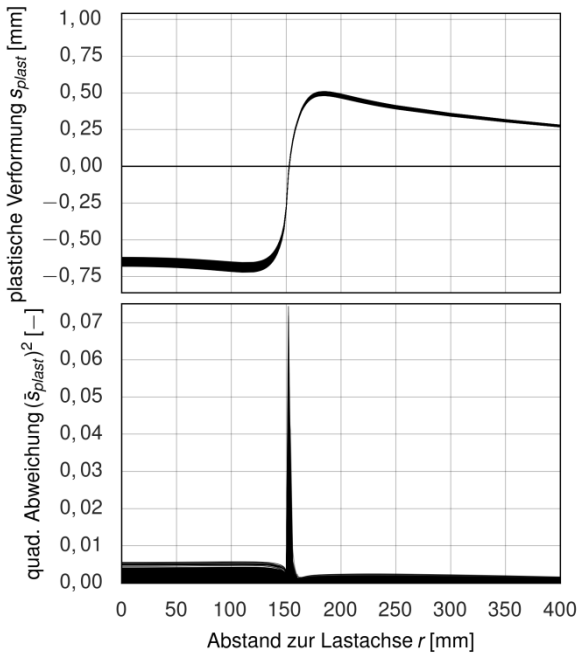


Bild 6.10 Darstellung aller Einzelrechnungen der NPBK-Variante sowie der quadratischen Abweichung zum mittleren Verlauf der Spurrinne

Der direkte Vergleich der Spurrinnenentwicklung der beiden untersuchten Materialvarianten ergibt, dass die NPBK-Variante eine stärkere Entwicklung der Spurrinnentiefe innerhalb einer 30-jährigen Nutzungszeit aufzeigt (Bild 6.11). Somit kann festgestellt werden, dass durch die Modifikation des Asphaltes mit den untersuchten NPBK ein erhöhtes Risiko der Spurrinnenbildung besteht.

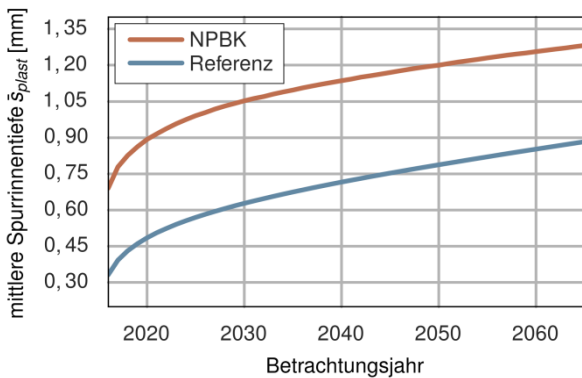


Bild 6.11 Entwicklung der Spurrinnentiefe der untersuchten Varianten

Die berechnete Spurrinne in Querrichtung der Straßenbefestigung (Bild 6.12 und Bild 6.13) macht deutlich, dass die unterschiedlichen Materialparameter für das Modell der Spurrinnenprognose einen erheblichen Einfluss auf die Gesamttiefe und den Verlauf haben. Die NPBK-Variante ist im Zugdehnungsbereich (positive Verformung) deutlich stärker ausgeformt. Die plastische Verformung im Bereich

der Druckdehnungen der NPBK-Variante ist zu Beginn der Belastung deutlich größer, wohingegen die Eindringtiefe am Ende des Betrachtungszeitraums nahezu identisch ist.

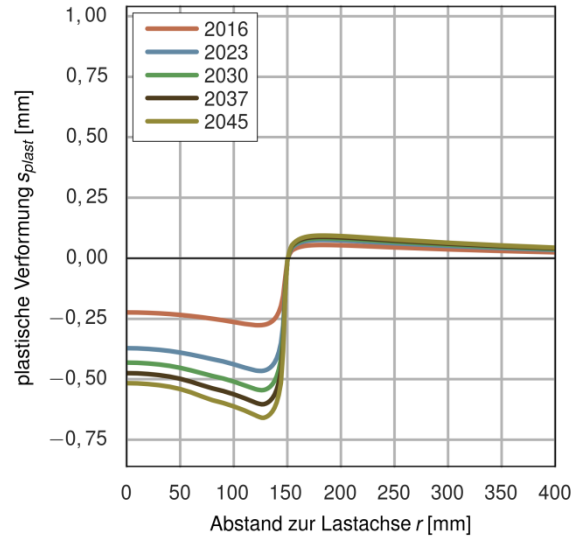


Bild 6.12 Darstellung der prognostizierten mittleren plastischen Verformungen an der Oberfläche der Straßenkonstruktion, Referenzvariante

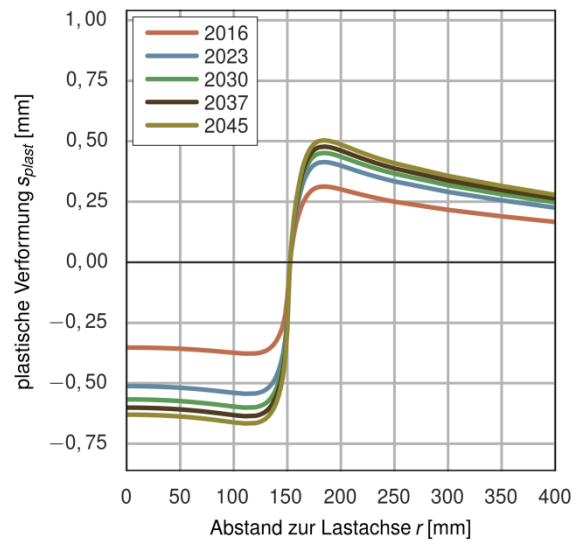


Bild 6.13 Darstellung der prognostizierten mittleren plastischen Verformungen an der Oberfläche der Straßenkonstruktion, NPBK-Variante

Innerhalb der vergangenen Studien (z.B. Dragon, 2015; Oeser, 2015) über die Entwicklung der Spurrinnentiefe wurde jeweils angenommen, dass sowohl im Zug- als auch im Druckdehnungsbereich der Straßenkonstruktion eine identische plastische Verformung der Straßenkonstruktion erfolgt. Vergleicht man die Ergebnisse der numerischen Rechnungen (vgl. Bild 6.12 und Bild 6.14) ist ein signifikanter Anstieg der plastischen Verformungen im

Zugdehnungsbereich (rechts neben der Lastachse) erkennbar. Der vereinfachte Ansatz führt möglicherweise zu einer nicht realitätsnahen Bewertung der plastischen Verformungen.

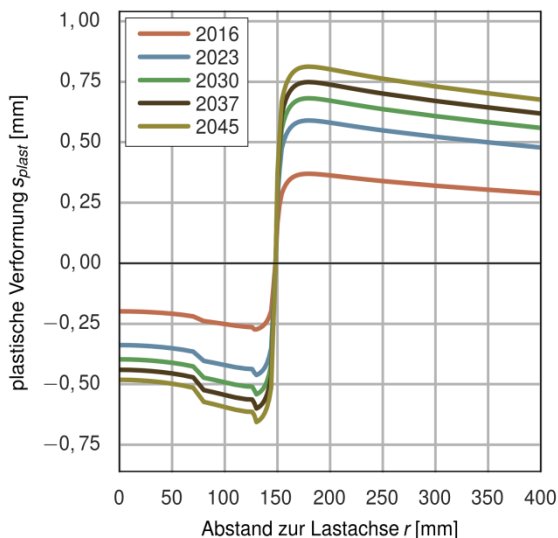


Bild 6.14 Darstellung der prognostizierten mittleren plastischen Verformungen an der Oberfläche der Straßenkonstruktion, Referenzvariante, nur Druckparameter

Die unterschiedlichen Entwicklungen ergeben am Ende des Betrachtungszeitraumes eine deutlich voneinander abweichende gemittelte Spurrinnentiefe (Bild 6.15).

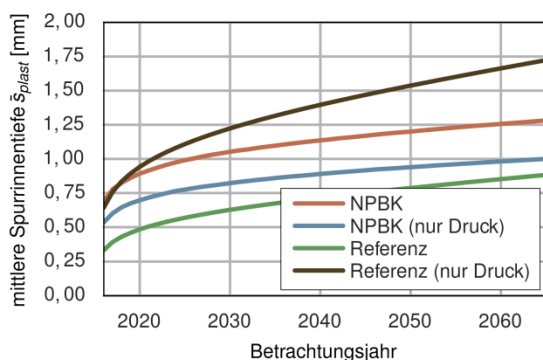


Bild 6.15 Entwicklung der Spurrinnentiefe der untersuchten Varianten, Vergleich des erweiterten Ansatzes (Berücksichtigung von Zug- und Druckdehnung) zum vereinfachten Ansatz (nur Druckdehnung)

6.3 Zusammenfassung

Auf Basis der umfangreichen Materialuntersuchungen und der daraus erstellten Dauerhaftigkeitsprognosen nach den RDO Asphalt 09 ist ein Vergleich der einzelnen Modifikationen der NPBK-Varianten mit der Referenzvariante möglich.

Die Dimensionierungsergebnisse zeigen, dass die untersuchten Modifikationen einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Asphalte haben. Weiterhin kann festgestellt werden, dass im Laufe des Projektes die Qualität der NPBKs und der daraus ableitbare Nutzen für die Dauerhaftigkeit von Straßenkonstruktionen gestiegen ist. Die am Anfang des Projektes durchgeführten Materialuntersuchungen ergaben, dass die ersten Modifikationen (Polymertyp A) die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Asphaltvarianten (5% + 10%) am negativsten beeinflussten.

Mittels der Erkenntnisse aus den Materialuntersuchungen am Bitumen und Asphalt konnte an der Universität Osnabrück umfangreiche Weiterentwicklungen bei den Nanokompositen durchgeführt werden. Die daraus entstandene NPBK-Variante mit dem Polymer vom Typ B verbessert die mechanischen Materialparameter der untersuchten Asphalte im Vergleich zu der vorherigen NPBK-Variante vom Polymertyp A. Die auf Basis der ermittelten Materialuntersuchungen des Polymertyps B durchgeführten Dimensionierungsrechnungen ergeben einen tendenziell günstigeren prognostizierten Schädigungsgrad am Ende der erwarteten Nutzungszeit.

Die Bewertung des plastischen Verformungsverhaltens erfolgt über die Bestimmung der Impulskriechkurven im Triaxialversuch. Anhand der ermittelten Versuchsergebnisse werden die Modellparameter des numerischen Modells zur Prognose der plastischen Deformation von Asphalten bestimmt. Weiterhin konnten anhand der Zugversuche im Triaxialversuch ein weiteres Parameterpaar für die Spurrinnenprognose ermittelt werden. Die Zugparameter ermöglichen es, die plastischen Deformationen in der Straßenkonstruktion im Zugdehnungsbereich materialabhängig zu beschreiben. Die Auswertung der Ergebnisse der numerischen Spurrinnenprognose ergibt, dass die plastischen Verformungen sowohl bei der Referenzvariante als auch bei der NPBK-Variante geringer ausfallen. Die Verformungen außerhalb der Belastungsfläche fallen zum Teil deutlich geringer aus, als die prognostizierten plastischen Verformungen welche von der Gleichheit der Parametersätze im Druck- und Zugdehnungsbereich ausgeht.

Die Berechnungen ergeben weiterhin, dass die Referenzvariante nach 30 Jahren Nutzungszeit die geringeren plastischen Deformationen aufweisen. Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen für die NPBK-Variante ergeben eine fast doppelt so große plastische Verformung innerhalb des Betrachtungszeitraums. Die Fragestellung ob die zweite Modifikationsstufe des Nanokomposits Polymertyp B) zur

Referenzvariante vergleichbare plastische Verformungen aufweist konnte, bedingt durch den hohen Aufwand der Materialherstellung, nicht beantwortet werden. Die Ergebnisse aus den Spaltzug-Schwellversuchen deuten jedoch darauf hin, dass die zu erwarteten plastischen Deformationen dieser Variante im Vergleich zum Typ I geringer ausfallen sollten.

Die Entwicklungen innerhalb des Projektes führten schrittweise zu einer Verbesserung der mechanischen Materialeigenschaften der NPBK-Varianten. Es ist also denkbar, dass weitere Forschungen und somit Optimierungen des Materials zu günstigeren mechanischen Eigenschaften der nanomodifizierten Asphalte führen könnten.

Der Einbau des nanomodifizierten Asphaltes im Bereich der Teststrecke ergibt weiterhin, dass ein praxisrelevanter Einsatz von NPBK-Asphalten durchaus denkbar ist. Vor einem großtechnischen Einsatz muss jedoch noch ein deutlicher Schritt nach vorn zu homogenen, umweltverträglichen und nicht gesundheitsschädlichen NPBK-Varianten erfolgen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass eine großtechnische Herstellung sowohl der Nanokomposite als auch der Asphalte erfolgen kann.

7 Upscaling der Asphaltuntersuchungen (Demonstrator)

7.1 Vorbemerkungen

Die Herstellung der benötigten Mengen an Bitumen erfolgte bei der DGA in Dortmund unter Verwendung eines Hochschermischers. Das Einmischverfahren auf Laborebene konnte somit erfolgreich hochskaliert werden.

Am 9. April 2016 erfolgte dann die Herstellung des Asphaltmischgutes und der anschließende Bau der Demonstratorflächen auf dem Gelände des Mischwerkes der DEUTAG in Köln-Porz.

Es wurden insgesamt vier Asphaltvarianten realisiert:

- AC 16 T S mit Bitumen 50/70 (jeweils als Referenz- und Nanovariante)
- SMA 11 S mit PmB 25/55-55 A (jeweils als Referenz- und Nanovariante)

Bei der Herstellung der beiden nanomodifizierten Asphalte wurde das Bitumen als „Plattenware“ (siehe Bild 7.1) händisch über eine vorhandene Mischerklappe zugegeben. Diese

Vorgehensweise war notwendig, da das nanomodifizierte Bitumen aufgrund der geringen Herstellmenge nicht im Tank, d.h. in flüssiger Form, beverratet werden konnte.



Bild 7.1 Bereitstellung der Bitumenplatten für die Zugabe in den Mischer

Zur Sicherstellung eines vollständigen Aufschlusses der etwa 1,5 cm dicken Platten wurden sowohl die Mischdauer als auch die Mischtemperatur gegenüber der Referenzmischgutherstellung etwas angehoben. Der Erfolg dieser Anpassung konnte im Rahmen einer visuellen Inaugenscheinnahme des Mischgutes verifiziert werden. Es waren keinerlei augenfällige Unterschiede zwischen Referenzmischgut und Nano-Mischgut, z.B. in Gestalt von Agglomerationen, erkennbar.

7.2 Herstellung der Demonstratorfläche

Mehrere Mischchargen wurden unter Verwendung eines Thermobehälters zur Einbaustelle transportiert (siehe Bild 7.2) und dort mit einem Fertiger und anschließender Walzverdichtung eingebaut.



Bild 7.2 Mischgutverladung in Thermobox

Die SMA-Deckschicht mit einer Sollstärke von 4 cm (nach Verdichtung) wurde heiß auf warm auf die Asphalttragschicht aufgebracht. Referenz- und Nanoaufbau wurden hierbei unmittelbar nebeneinander angeordnet. In Bild 7.3 ist exemplarisch der Einbau der mit 5 M.-% nanomodifizierten Asphalttragschicht dargestellt. Während des Einbau- und der Verdichtungsprozesses konnten keine Unterschiede zwischen den modifizierten und unmodifizierten Varianten beobachtet werden.



Bild 7.3 Einbau der nanomodifizierten Asphalttragschicht AC 16 T S



Bild 7.4 Fertiggestellte Demonstratorfläche

Am Ende des Einbaus stand jeweils eine Testfläche aus Referenz- und Nanoasphalt (Länge x Breite = 8 m x 3 m) für die Beprobung zur Verfügung (s. Bild 7.4).

7.3 Beprobung des Demonstrators

Die Beprobung erfolgte einerseits in Form von Mischgutentnahmen während der Herstellung und andererseits durch die Entnahme von Bohrkernen zur Durchführung der weitergehenden Asphaltprüfungen.

Da beim ATS-Mischgut von der ursprünglich getesteten Variante (AC 22 T S) aus Gründen der Mischanlagentechnik auf ein kleineres Größtkorn abgewichen werden musste (nunmehr AC 16 T S), wurden für die beiden ATS-Asphalte zusätzlich Laborplatten mit dem WSV hergestellt, um einen Vergleich mit Ergebnissen auf der Laborebene zu ermöglichen. Ein Einfluss aus der Mischgutherstellung (Labormischer vs. Mischanlage) kann auf diese Weise allerdings nicht herausgearbeitet werden.



Bild 7.5 Bohrkernentnahme (hier D = 150 mm)

Die Entnahme der Bohrkern für die weitergehenden Asphaltprüfungen erfolgte am 14. April 2016

(siehe Bild 7.5). Es wurden Bohrkern mit unterschiedlichen Durchmessern (100 mm, 150 mm, 225 mm) für die verschiedenen Verwendungszwecke in ausreichender Zahl gezogen.

7.3.1 Verformungsverhalten

Das Verformungsverhalten bei Wärme wurde mit dem einaxialen Druck-Schwellversuch (DSV) angesprochen. Die Prüfmodalitäten sind in der TP Asphalt-StB, Teil 25 B1 angegeben.

Zur Durchführung des DSV müssen zylindrische Probekörper mit einem Durchmesser von (100 ± 5) mm und einer Höhe von (60 ± 1) mm gewonnen/hergestellt werden. Aufgrund der geringen Dicke der SMA-Schicht, mussten die Bohrkern zur Durchführung der Druckschwellversuche normenkonform „aufgedoppelt“ werden (siehe Bild 7.6). Hierzu wurden die Kerne planparallel auf eine einheitliche Höhe von 30 mm geschliffen und jeweils zwei Bohrkern punktuell miteinander verklebt. Da dieses Vorgehen gleichermaßen für die Nano- und die Referenzvariante erfolgte, ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben.

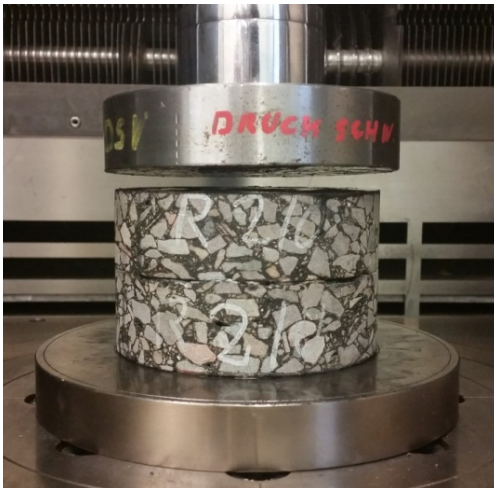


Bild 7.6 Druckschwellversuch an „gedoppelten“ Bohrkernen

Die Probekörper werden getrocknet und bis zum Versuchsbeginn bei Raumtemperatur gelagert. Die Versuchsdurchführung erfolgte an jeweils 3 Probekörpern des Nanoasphalts und des Referenzasphalts. Die Prüfparameter sind in Tab. 7.1 dargestellt. Die Endzustände der Proben sind Bild 7.7 zu entnehmen.

Tabelle 7.1 Prüfparameter für den Druckschwellversuch

Temperatur	50 °C
Frequenz	10 Hz
Probekörpergeometrie	D = 100 mm, h = 60 mm
Belastungsart	Semiversus-impulsförmige Druckschwellbelastung
Belastungshöhe	$\sigma_u = 0,025$ MPa $\sigma_o = 0,35$ MPa



Bild 7.7 Endzustand der Probekörper nach Durchführung der Druckschwellversuche (oben: nanomodifizierter Asphalt; unten: Referenzasphalt)

In der folgenden Abbildung (Bild 7.8) sind die Impuls-Kriechkurven und die zugehörigen Dehnungsraten der drei Referenz-Probekörper dargestellt. Innerhalb der ersten 300 bis 400 Lastwechsel findet der Übergang von der Konsolidierungsphase zur Phase der volumenkonstanten Formänderung statt. Alle Probekörper der Referenzvariante weisen einen Dehnungswendepunkt bzw. ein Dehnungsratenminimum auf. Die Dehnungs- und Dehnungsratenverläufe von Ref-1 und Ref-3 sind sehr ähnlich; ihr Versagen äußert sich schließlich bei Versuchsende durch eine vollständige Strukturzerstörung. Probekörper Ref-2 hält der Beanspruchung besser stand, so dass der Versuch erst noch 10.000 Lastzyklen regelkonform abgebrochen wird. Die entsprechende Schädigung des Gefüges ist in Bild 7.8 gut zu erkennen. Die Auswertung der DSV Kenngrößen (Tab. 7.2) deutet darauf hin, dass die Performance der Referenzvariante stark streut, was über die Liegedauer zu großen Schwankungen in den Eigenschaften führen kann.

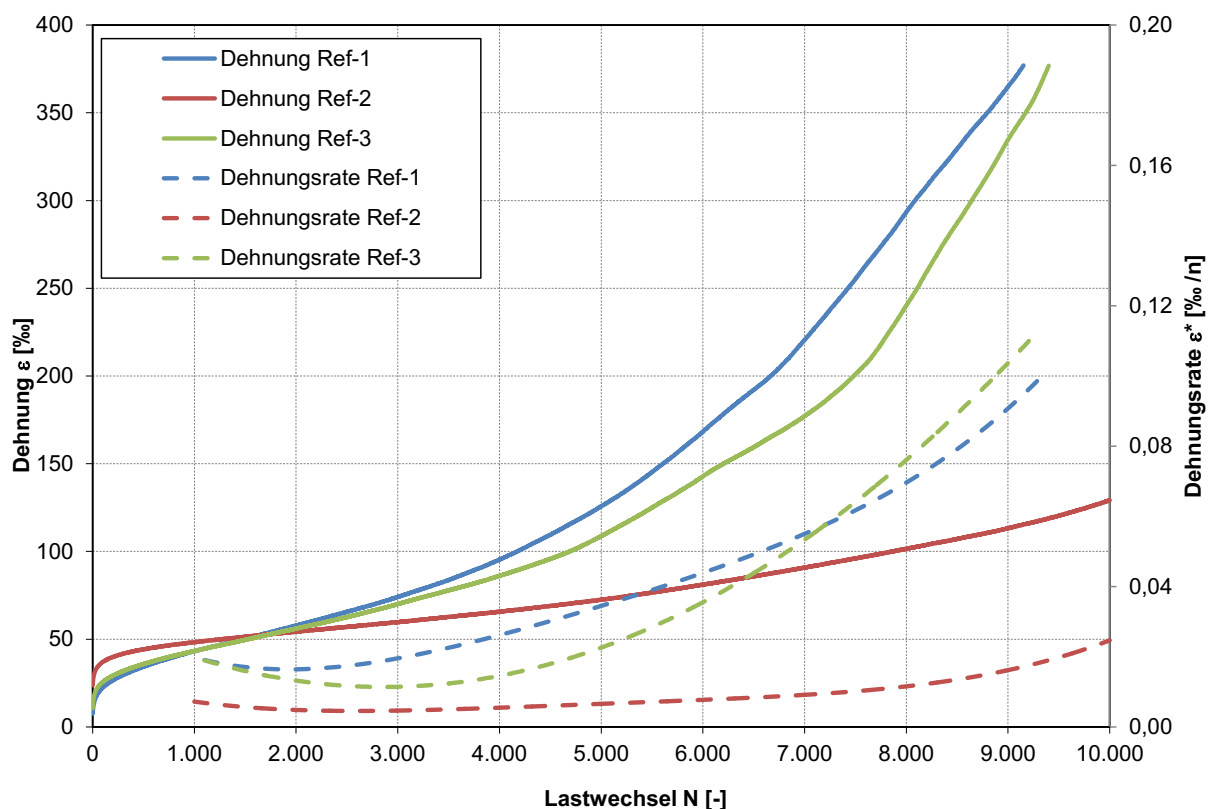


Bild 7.8 Impulskriechkurven und Dehnungsraten für Referenzasphalt SMA 8 S

Tabelle 7.2 Kennwerte aus Druckschwellversuch für Referenzasphalt SMA 8 S

SMA-Referenz	Wendepunkt			Versuchsende	
	Dehnungsrate [‰/n]	Lastimpulsanzahl [-]	Dehnung [‰]	Lastimpulsanzahl [-]	Dehnung [‰]
Ref-1	0,0164	1.990	57,6	9.152	377
Ref-2	0,00456	2.450	56,7	10.000	129
Ref-3	0,0105	3.120	72,0	9.400	377

In der folgenden Abbildung (Bild 7.9) sind die Impulskriechkurven und die zugehörigen Dehnraten der 3 Probekörper aus Nanoasphalt dargestellt. Alle Probekörper weisen ähnliche Verläufe der Dehnung und der Dehnungsrate auf. Es tritt ein Wendepunkt auf, so dass die Probekörper nicht komplett zerstört werden und der Versuch regelkonform nach 10.000 Lastzyklen abgebrochen wird. Die DSV

Kenngrößen können Tab 7.3 entnommen werden. Der Übergang von der Konsolidierungsphase zur Phase der volumenkonstanten Formänderung ist hier bei ca. 1.000 Lastwechseln zu beobachten. Die Enddehnung liegt bei allen Probekörpern zwischen 66,2 und 71,9 %.

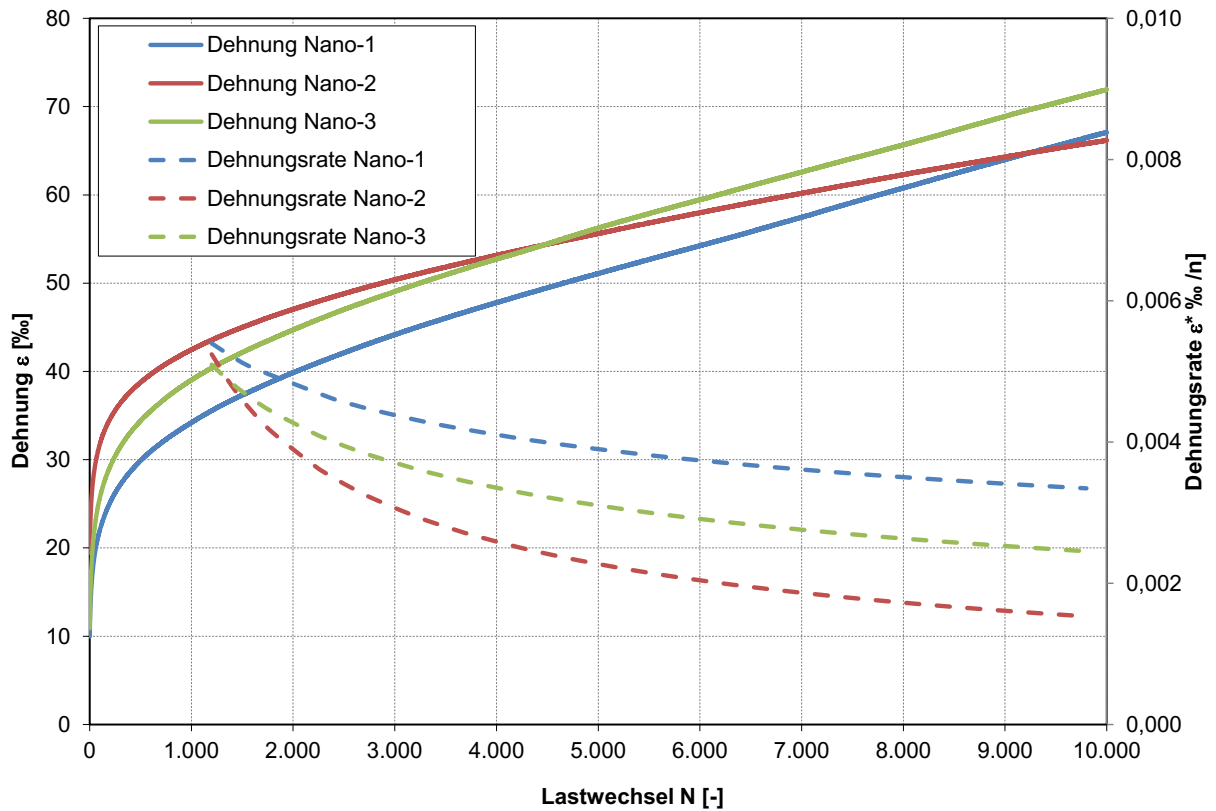


Bild 77.9: Impulskriechkurven und Dehnungsraten für Nanoasphalt SMA 8 S

Tabelle 7.3 Kennwerte aus Druckschwellversuch für Nanoasphalt SMA 8 S

SMA-Nano	Wendepunkt	Versuchsende	
		Lastimpulsanzahl [-]	Dehnung [‰]
Nano-1	Kein WP, Dehnungsrate bei Versuchsende = 0,00333	10.000	67,1
Nano-2	Kein WP, Dehnungsrate bei Versuchsende = 0,00151	10.000	66,2
Nano-3	Kein WP, Dehnungsrate bei Versuchsende = 0,00224	10.000	71,9

Eine vergleichende Betrachtung zeigt, dass die endgültigen Dehnungen der Nanoasphalt-Probekörper im Vergleich zu dem (einzigen nicht zerstörten) Referenzprobekörper nur die Hälfte betragen. Die Untersuchung der Dehnungsraten zeigt denselben Trend zwischen Nanoasphalt-Probekörpern und Referenzprobekörpern, weist allerdings stärkere Diskrepanzen im Bereich einer Zehnerpotenz auf. Der nanomodifizierte Asphalt besitzt demnach einen stark erhöhten Verformungswiderstand gegenüber dem hier betrachteten Referenzasphalt. Die Streuung zwischen den jeweiligen Probekörpern einer Gruppe lässt außerdem auf wesentlich gleichmäßigere Eigenschaften des nanomodifizierten Asphalts schließen, die jedoch – zumindest teilweise – auch aus dem Einbauprozess stammen können.

8 Arbeits- und Produktsicherheit

8.1 Tribologische Untersuchungen

8.1.1 Untersuchungen an Proben mit 5% Nanopartikeln

Es wurden Reibverschleißuntersuchungen an Asphaltproben (Deckschicht SMA 11 S) mit einer Kantenlänge von 50x50x50 mm in einem Tribometer vom Typ TRM 1000 der Fa. Wazau GmbH durchgeführt.

Als Reibverschleißpartner wurde ein zylindrischer Stift aus austenitischem Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4452 und der Bezeichnung X13CrMnMoN18-14-3 verwendet.

Die Reibverschleißuntersuchungen wurden in einem Probentopf mit entmineralisiertem Wasser durchgeführt. Die Suspensionen wurden anschließend zur Partikelcharakterisierung an das Fachgebiet Sicherheitstechnik / Umweltschutz der Bergischen Universität Wuppertal weitergegeben.

Im Einzelnen wurden die Referenzproben B und D (SMA_PmB(b)_0%_ORI) sowie die modifizierten Proben 2 und 4 (SMA_PmB(b)_5%A_ORI) mit einem Anteil an Nanopartikeln von 5 % (NPBK Typ „A“) mit den im Folgenden aufgeführten Parametern getestet.

Tabelle 8.1 Prüfparameter für die Probe 2

Reibradius	15 mm
Normalkraft	50 N
Geschwindigkeit	15 U/min bzw. 0,0236 m/s
Prüfzeit	14,5 h

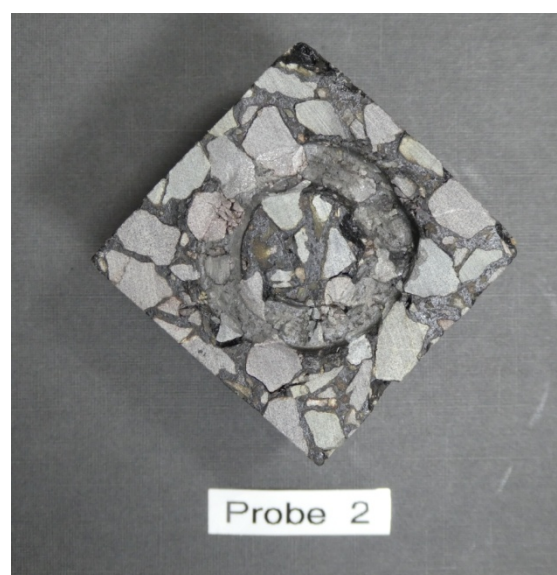


Bild 8.1 Probe 2 (SMA_PmB(b)_5%A_ORI)

Tabelle 8.2 Prüfparameter für die Proben 4, B und D

Reibradius	15 mm
Normalkraft	25 N
Geschwindigkeit	10 U/min bzw. 0,0157 m/s
Prüfzeit	24 h

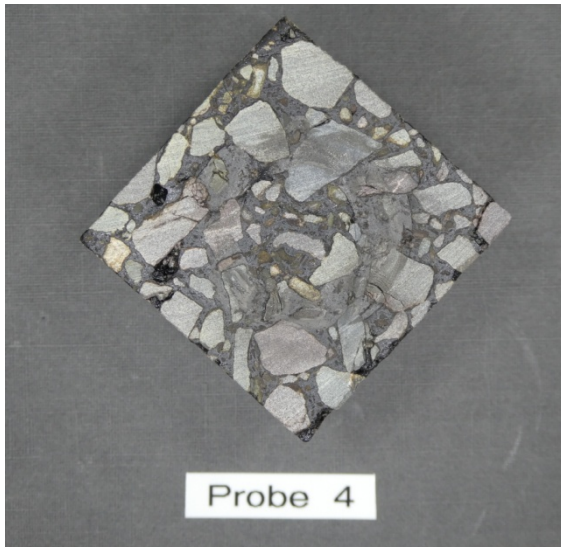


Bild 8.2 Probe 4 (SMA_PmB(b)_5%A_ORI)

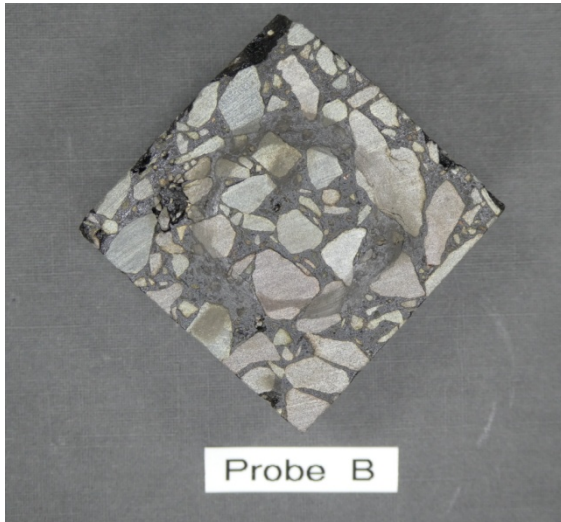


Bild 8.3 Probe B (SMA_PmB(b)_0%_ORI)

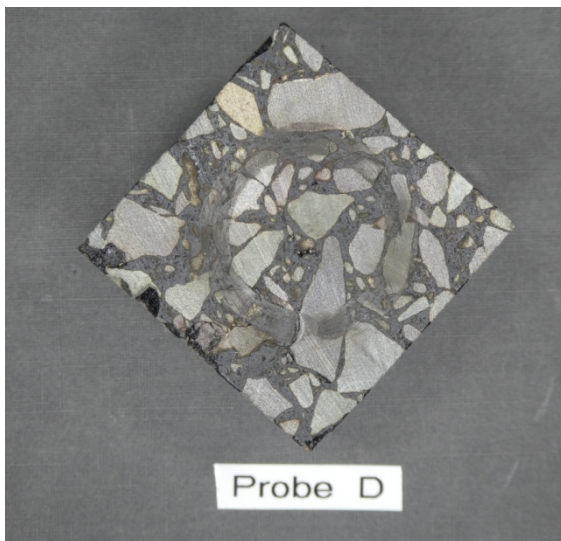


Bild 8.4 Probe D (SMA_PmB(b)_0%_ORI)

Bemerkung: Wie sich bei der zuerst getesteten Probe 2 zeigte, waren die gewählte Normalkraft und Umlaufgeschwindigkeit zu groß. Dies führte zu starken Vibrationen während des Versuchs, weshalb dieser vorzeitig abgebrochen wurde. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Proben herzustellen, wurde das Material der Probe 2 erneut mit 25 N und 10 U/min für 24 Stunden geprüft. (vgl. 8.2)

8.1.2 Untersuchungen an Asphaltproben mit den Polymertypen A und B

Es wurden Reibverschleißuntersuchungen an Asphaltproben des Polymertyps A und B mit einer Kantenlänge von 50x50x50 mm in einem Tribometer vom Typ TRM 1000 der Fa. Wazau GmbH durchgeführt.

Als Reibverschleißpartner wurde ein zylindrischer Stift aus austenitischem Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4452 und der Bezeichnung X13CrMnMoN18-14-3 verwendet.

Die Reibverschleißuntersuchungen wurden in einem Probentopf mit entmineralisiertem Wasser durchgeführt. Die Suspensionen wurden anschließend zur Partikelcharakterisierung an das Fachgebiet Sicherheitstechnik / Umweltschutz der Bergischen Universität Wuppertal weitergegeben.

Im Einzelnen wurden jeweils die Proben 1 und 2 mit einem Anteil an Nanopartikeln von 5 % sowohl vom Polymertyp A als auch vom Polymertyp B mit den im Folgenden aufgeführten Parametern getestet.

Tabelle 8.3 Prüfparameter

Reibradius	15 mm
Normalkraft	25 N
Geschwindigkeit	10 U/min bzw. 0,0157 m/s
Prüfzeit	24 h

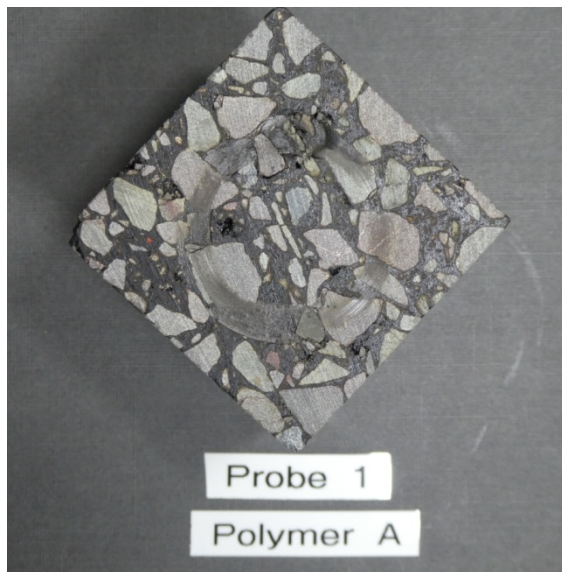


Bild 8.5 Probe 1 Polymer A



Bild 8.7 Probe 1 Polymer B

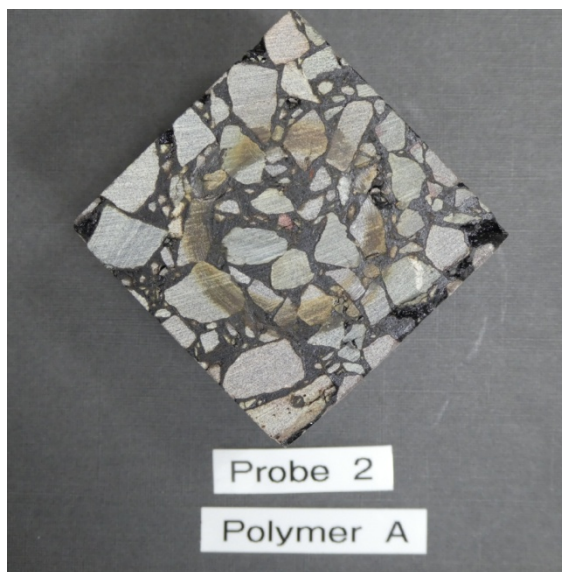


Bild 8.6 Probe 2 Polymer A



Bild 8.8 Probe 2 Polymer B

Bemerkung: Um eine Vergleichbarkeit zwischen allen bisherigen Proben herstellen zu können, wurde das Material der Probe 2 (Polymertyp A) erneut mit 25 N und 10 U/min für 24 Stunden geprüft, wie im 7. Zwischenbericht angekündigt. (vgl. Bild 8.6)

8.2 Charakterisierung des Staubungsverhaltens

Die s. g. Staubzahl S_R für die Staubentwicklung wurde mittels des Rotationsverfahrens nach DIN 55992-1 bestimmt.

$$S_R = \frac{m_{F,nachher} - m_{F,vorher}}{m_s} \cdot 10^5 \left(\frac{10\text{mg}}{\text{kg}} \right)$$

Untersucht wurden das Ausgangsmaterial Natrium-Bentonit sowie zwei Addukte. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die beiden Addukte ein deutlich unterschiedliches Staubungsverhalten aufweisen: Das Addukt „Polymertyp 2“ staubt wesentlich stärker.

Tabelle 8.4 Staubzahl S_R für die Staubentwicklung nach DIN 55992-1.

Probe	Anzahl der Messungen	Mittelwert Staubzahl S_R
Natrium-Bentonit	3	188
Addukt V80/20, „Polymertyp 1“	2	119
Addukt, „Polymertyp 2“	2	604

Die Massenanteile an einatembarer/ alveolengängiger Staubfraktion wurde nach DIN EN 15051 für das Ausgangsmaterial bestimmt. Die Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 8.5 zusammengefasst. Nach der Norm ist das Ausgangsmaterial sowohl bei der Betrachtung der einatembaren Staubfraktion als auch bei der Betrachtung der alveolengängigen Staubfraktion ein stark staubender Stoff.

Tabelle 8.5 Massenanteile an einatembarer/ alveolengängiger Staubfraktion von dem Ausgangsmaterial (nach DIN EN 15051).

Probe	Anzahl der Messungen	Massenanteil E-Staub	Massenanteil A-Staub
Natrium-Bentonit	2	6995 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	412 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Bild 8.9 zeigt die REM-Aufnahmen von in die Luft freigesetzten Staubpartikeln bei der Untersuchung des Staubungsverhaltens.

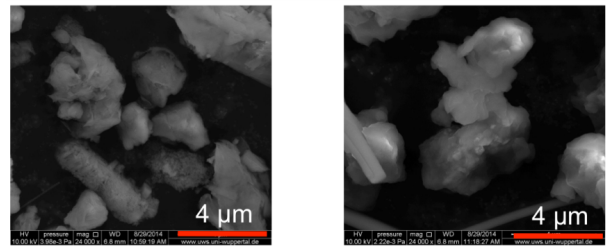


Bild 8.9 REM-Aufnahmen von in die Luft freigesetzten Staubpartikeln. Links: Natrium-Bentonit, rechts: Addukt V80/20, „Polymer 1“.

Aus der begleitenden EDX-Analyse der mit REM aufgenommenen Proben ergeben sich folgende charakteristische Elemente: Al, Ca, Na, Si und Mg.

Ermittlung der Partikelgrößenverteilung in Wassersuspensionen von Asphaltproben

Mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) wurden sowohl Schleifwasserproben als auch Tribometer-Wasserproben für den Partikelgrößenbereich 1...6000 nm untersucht. Es konnte keine signifikante Nanopartikelfraktion (1...100 nm) im gesamten Partikelkollektiv der untersuchten Proben festgestellt werden: Die mechanischen Beanspruchungen an den Asphaltproben erzeugen keine Nanopartikelfraktion, die im gesamten Partikelkollektiv der untersuchten Wassersuspensionen einen signifikanten Anteil ausmacht.

Ausgewählte Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Bild 8.10 und Bild 8.11 dargestellt: Es wurde direkt bzw. nach einer bestimmten Sedimentationszeit im Imhofftrichter Proben aus den Wassersuspensionen entnommen. Dargestellt sind jeweils Mittelwerte aus Doppelbestimmungen.

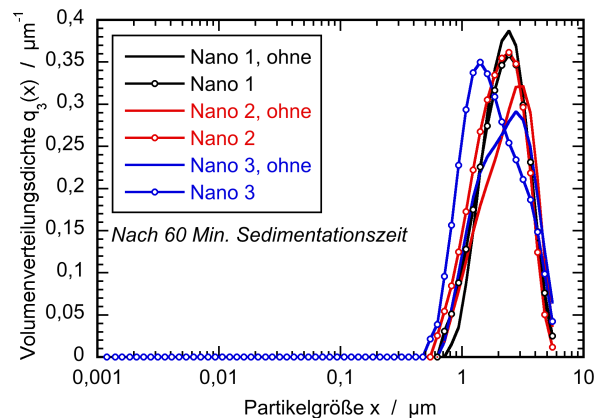


Bild 8.10 Volumenbezogene Dichteverteilungen von sechs Schleifwasserproben im Vergleich.

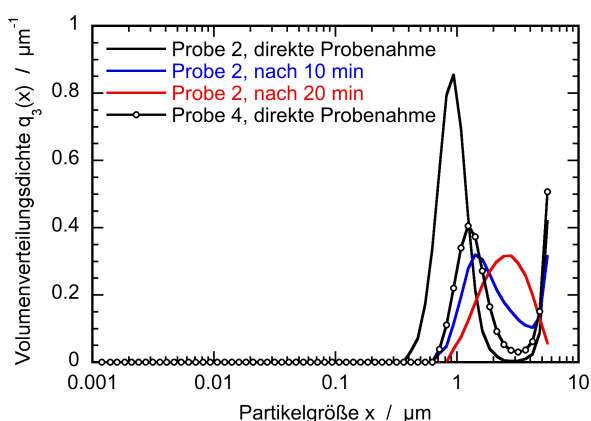


Bild 8.11 Volumenbezogene Dichteverteilungen von zwei Tribometer-Wasserproben im Vergleich

9 Zusammenfassung und Fazit

9.1 Zusammenfassung

Ziel des Forschungsvorhabens war die Herstellung von „NanoAsphalt“ aus mit polymerbeschichteten, plättchenförmigen Nanopartikeln dotierten Bitumenbindemitteln und die Untersuchung der Eigenschaften, insbesondere des Alterungsverhaltens, der neuen Materialklasse.

Theoretische Voruntersuchungen zeigten, dass statistisch im Volumen verteilte, plättchenförmige Partikel mit Aspektverhältnissen $D/H > 100$ als effektive Diffusionsbarrieren wirken und sowohl die oxidative Alterung als auch den Verlust weichmachender Bestandteile aus Bindemitteln um den Faktor 2 – 3 verlangsamen können.

Es wurde eine lösungsmittelfreie Synthese für Alkyl-Quat-Primer-Polymere entwickelt und ein Verfahren ausgearbeitet, um Natrium-Montmorillonit in einem einstufigen Verfahren zu exfolieren und die entstehenden Silikatblättchen mit den Polymeren zu beschichten. Hochverzweigte Polymere auf Basis von Polyethylenimin wurden mit einem Quarternisierungsgrad von ca. 5 mol% und einem Alkylierungsgrad von 80 mol% unter Verwendung von C_{12} -Substituenten irreversibel auf Montmorillonit adsorbiert und wirken zugleich als Dispersionsmittel. Es konnten NanoBitumen – Bindemittel hergestellt werden, die bis zu 10 wt% Nanopartikel mit Dicken von 10 – 50 nm und Durchmesser von ca. 1 – 10 µm enthielten. Zur Herstellung eines Demonstrators wurden die Synthesen in den Halbtechnikumsmaßstab hochskaliert (11 kg Polymer → 22 kg modifizierte Nanopartikel → 440 kg NanoBitumen → 6200 kg NanoAsphalt).

Die Einarbeitung der Addukte ins Bitumen erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten. Zunächst kam das bereits in der Pilotstudie praktizierte Extruder-Verfahren zum Einsatz. Dieses Verfahren wurde jedoch im weiteren Fortgang des Projektes durch einen Hochschermischer abgelöst, wodurch eine Verbesserung in der Probenqualität, insbesondere die Homogenität betreffend, erreicht werden konnte.

Um den Einfluss der Alterung zu untersuchen wurden die Bitumenproben kurzzeit- (RTFOT) und langzeitgealtert (PAV). Anschließend wurden die Materialproben einem umfangreichen Prüfprogramm unterzogen, um den Einfluss der Modifizierung (Polymertyp, Modifizierungsgrad) herauszuarbeiten. Neben den konventionellen Prüfverfahren wie Nadelpenetration und Erweichungspunkt Ring und Kugel kamen hier auch rheologische Prüfverfahren (Kraftduktilität, BBR- und DSR-Analytik) sowie der sog. Tubentest zur Beurteilung der Lagerstabilität zum Einsatz.

Im Rahmen der straßenbaulichen Bindemittelprüfungen wurde festgestellt, dass sich durch die Nanomodifizierung die Alterungsempfindlichkeit der Bitumen signifikant reduziert. Die rheologischen Eigenschaften des frischen Bitumens werden dagegen kaum beeinträchtigt. Dies konnte insbesondere mit den Prüfverfahren Nadelpenetration, Erweichungspunkt Ring und Kugel, Kraftduktilität und Biegebalkenrheometer (BBR) nachgewiesen werden. Dabei blieb jedoch festzustellen, dass teils ein indifferentes Materialverhalten zu beobachten war, was die Benennung eindeutiger Zusammenhänge zu Gunsten bestimmter NPBK-Bitumen-Kombinationen deutlich erschwerte. Ein durchgängig begünstigtes Materialverhalten einzelner nanomodifizierter Varianten über alle Prüfverfahren hinweg, konnte also nicht festgestellt werden. Es muss dabei zusätzlich differenziert werden, ob ein günstiges Materialverhalten nanomodifizierter Bitumina auf die Einbindung der plättchenförmigen Nanopartikel zurückzuführen ist oder ob die gewählten vernetzenden Polymere – gerade in Bezug auf das Kälteverhalten – ursächlich für das beobachtete Materialverhalten sind. Dabei lieferten insbesondere die Untersuchungen zur Lagerstabilität und die Nachuntersuchungen mittels GPC-Analyse des nanomodifizierten Bindemittels Indizien dafür, dass eine langanhaltende Wärmebeanspruchung (180 °C) zu einem langsamen Zerfallsprozess führt. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei der Probenvorbereitung der jeweiligen Prüfverfahren, zu denen das Bindemittel ebenfalls erhitzt werden musste, ein gewisser Zersetzungsprozess stattgefunden hat, der zu einer Herabsetzung der

Viskosität und somit zu einem günstigen Materialverhalten bei tiefen Temperaturen führte.

Daran anknüpfend wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens untersucht, ob das tendenziell günstige Materialverhalten nanomodifizierter Bindemittel auch im verdichteten Asphalt nachvollzogen werden kann. Dazu wurden zahlreiche Materialuntersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten auch hier kein durchweg einheitliches Bild, wenngleich einzelne nanomodifizierte Varianten gegenüber der unmodifizierten Referenzvariante ein besseres Materialverhalten aufwiesen. So konnte beispielsweise bei den Steifigkeitsversuchen insbesondere bei den Varianten des NPBK-Typs „A“ eine Abnahme der Steifigkeiten beobachtet werden. Diese Abnahme der Steifigkeiten kann grundsätzlich dazu führen, dass höhere Dehnungen im Asphalt auftreten und diese zu einer schnelleren Ermüdung des Materials führen. Bei den durchgeführten Untersuchungen zeigten mit Ausnahme des Asphaltes mit NPBK-Typ „B“ alle Varianten bei geringen Dehnungen niedrigere Lastwechselzahlen als die Referenzvariante. Der Asphalt mit NPBK-Typ „B“ hingegen wies eine deutlich günstigere Ermüdungsfunktion auf. Dies resultierte bei den Berechnungen zur rechnerischen Nutzungsdauer darin, dass diese Variante eine längere Nutzungsdauer als die Referenzvariante aufweist.

Die Laboralterung der Asphalte erfolgte im Projekt durch den Warbold'schen Alterungstisch. Die aktive Alterung der Asphalte bedingt einen zum Teil erheblichen Unterschied zwischen den Verläufen der Masterfunktionen der Referenzvariante und der modifizierten Nanovariante. Auf Grundlage der Ergebnisse der Steifigkeitsuntersuchungen der aktiv gealterten Materialien alleine ist jedoch kein eindeutiger positiver oder negativer Effekt nanomodifizierter Bitumen auf die Dauerhaftigkeit von Asphaltdeckschichtmaterialien feststellbar.

Bei der Betrachtung des Tieftemperaturverhaltens von Asphalt wiesen die nanomodifizierten Varianten in Übereinstimmung der Erkenntnisse aus den Untersuchungen mit dem Biegebalkenrheometer ein günstigeres Tieftemperaturverhalten auf als die unmodifizierte Referenzvariante. Besonders günstig war hier jedoch die Variante mit dem NPBK-Typ „A“ auszumachen.

Demgegenüber zeigten die durchgeführten Untersuchungen zum plastischen Verformungsverhalten, dass die nanomodifizierten Varianten ein teils deutlich ungünstigeres Materialverhalten aufweisen als die Referenzvariante.

Bei den Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit der Asphalte hinsichtlich ihres Haftverhaltens zwischen Gestein und Bitumen konnte kein eindeutiger Einfluss der Nanomodifizierung bei den Deckschichtmischgütern festgestellt werden. Bei der Asphalttragschicht des Demonstrators hingegen konnte ein deutlicher positiver Effekt gegenüber der Referenzvariante festgestellt werden. Es konnte innerhalb des Forschungsvorhabens jedoch nicht geklärt werden, warum sich das Haftverhalten mit nanomodifizierten Bindemitteln bei unterschiedlichen Mischgütern so verschieden darstellt.

Aus den Performanceuntersuchungen wurden die materialspezifischen Eingangsparameter für das Dimensionierungsverfahren nach den RDO Asphalt 09 abgeleitet und der Ermüdungsstatus für zwei Konstruktionsaufbauten mit allen möglichen Materialkombinationen bestimmt. Die Ergebnisse der Dimensionierungsrechnungen zeigen, dass die Nanokomposite der ersten Variante einen durchweg ungünstigen Einfluss auf die Materialeigenschaften und somit auf die Dauerhaftigkeit haben. Bedingt durch eine deutliche Verbesserung des Ermüdungsverhaltens und eine über den gesamten Temperaturbereich gesteigerte Steifigkeit der Asphalte auf Basis der zweiten Variante der Nanokomposite ergibt sich eine Steigerung der prognostizierten Dauerhaftigkeit im Vergleich zur konventionellen Asphaltvariante.

Zur Berechnung der mittleren Spurrinnentiefe wurden das plastische Materialverhalten der Referenz- sowie der ersten Variante der Nanokomposite im Triaxialversuch bestimmt. Die Ergebnisse der numerischen Simulationen ergeben, dass die NPBK-Variante im Vergleich zu Referenzvariante anfälliger für eine plastische Deformation ist. Bedingt durch den hohen Aufwand bei der Herstellung der Nanokomposite musste im Laufe des Projektes auf eine Charakterisierung eines Asphaltes mit dem NPBK Typ B verzichtet werden.

Der positive Effekt der Reduzierung der Alterungsneigung konnte bei den untersuchten Asphalten wie bei den Bitumenuntersuchungen ebenfalls festgestellt werden. Bei nahezu allen untersuchten Varianten ergibt sich eine Steigerung der ertragbaren Lastwechsel (Verschiebung der Ermüdungsfunktion nach rechts oben) und gleichzeitig eine Verschiebung der Masterfunktion hin zu höheren Steifigkeiten. Der Anstieg fällt jedoch geringer als der Anstieg der Referenzvariante aus. Dies deutet darauf hin, dass die Verhärtung des Bindemittels während des Alterungsprozesses im geringeren Maße erfolgt ist.

Die reale Umsetzung in Form eines Demonstrators konnte aufgrund der Schwierigkeiten bei der Hochskalierung der Herstellungsprozesse – insbesondere bei den Addukten – nicht in der ursprünglich gewünschten Art erfolgen, da eine Bevorratung von NPBKs im Bitumentank nicht möglich war. Diese mussten stattdessen als Plattenware in der Mischanlage zugegeben werden. Gegenüber der Pilotstudie „NanoBitumen“, wo die Herstellung des nanomodifizierten Asphalts im Labormischer erfolgt ist und der anschließende Einbau teilweise händisch durchgeführt werden musste, ist mit diesem Vorhaben dennoch ein wichtiger Schritt hin zu einer industriellen Produktion von nanomodifiziertem Asphaltmischgut gemacht worden.

Die Entwicklungen innerhalb des Projektes führten schrittweise zu einer Verbesserung der mechanischen Materialeigenschaften der nanomodifizierten Varianten. Es ist also denkbar, dass weitere Forschungen und somit Optimierungen des Materials zu günstigeren mechanischen Eigenschaften der nanomodifizierten Asphalte führen könnten.

In den Untersuchungen zur Produktsicherheit wurden sowohl Analysen zu olfaktorischen Beeinträchtigungen während der Verarbeitung als auch zum Staubungs- und Abriebverhalten der Materialien im weiteren Verlauf der Verwendung durchgeführt. Für eine Gefährdung beim Schleifen und Fräsen von Straßenbefestigungen, die nanomodifiziertes Bitumen enthalten, konnten im Rahmen dieser Untersuchungen keine Hinweise gefunden werden, da die Nanopartikel in gebundener Form vorliegen und die Größenordnung der freiwerdenden Stäube denen normaler Baustäube entspricht.

9.2 Fazit und Ausblick

Gegenüber der Pilotstudie FE 07.0240 wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens signifikante Fortschritte bei der Herstellung von nanomodifiziertem Bitumen bzw. Asphalt erzielt.

Das hier zur Modifizierung der Nanopartikel eingesetzte „High-C-Verfahren“ erlaubt einen wesentlich höheren Materialdurchsatz bei weitestgehend gleichbleibender Qualität der Addukte als die bislang eingesetzten Verfahren.

Insbesondere konnte die Einarbeitung der aufbereiteten Nanopartikel unter Verwendung eines großmaßstäblichen Hochschermischers

erfolgreich umgesetzt werden. Hierbei muss jedoch besonderes Augenmerk auf die Begrenzung der im Material enthaltenen Restfeuchte gelegt werden, da es ansonsten zu einer unkontrollierten Schaumbildung kommen kann, verbunden mit Sicherheitsrisiken sowohl für das Personal als auch die Anlagentechnik. Bei einem entsprechenden qualitätsgesicherten Prozessablauf mit ausreichend langen Trocknungszeiten sollte dieses Problem allerdings beherrschbar sein.

Weiterhin konnte die Herstellung des Mischguts in einer Asphaltmischanlage unter quasi Praxisbedingungen realisiert werden, wenngleich die Zugabe des Bitumens aufgrund der geringen produzierten Mengen in Form von dünnen Platten händisch über die Mischerklappe erfolgen musste.

Die Asphaltuntersuchungen haben gezeigt, dass Nanokomposite einen erheblichen Einfluss auf die mechanischen Materialeigenschaften von Asphalten haben. Die anfänglich stark negativen Auswirkungen der NPBKs auf die Asphalteeigenschaften konnten im Laufe des Projektes durch neue Herstellungs- und Verarbeitungsprozesse deutlich verbessert werden. Die final untersuchte Modifikation der NPBK-Variante B (AC_Nano5%B(WA), AC_Nano_5%B sowie AC16_Nano5%B) erbrachte im Vergleich zur Referenzvariante, trotz eines ungünstigeren Verlaufes der Masterfunktion der Steifigkeit, ein durchaus positives Dimensionierungsergebnis. Weitere Forschung, unter anderem zum Einbringen der Nanokomposite bei Herstellungsprozess von Asphalten und deren Auswirkung auf die dimensionierungsrelevanten Materialeigenschaften sowie mit dem Umgang beim Recycling, ist vor einem marktreifen Produkt jedoch noch zwingend notwendig.

Die Untersuchungen zur Performance des nanomodifizierten Asphalts gegenüber den jeweils unmodifizierten Referenzvarianten zeigte übergreifend jedoch kein einheitliches Bild. Es kann auf Basis der hier durchgeführten Prüfungen somit keine Aussage dahingehend getroffen werden, dass eine Nanomodifizierung die Asphalteeigenschaften grundsätzlich verbessert. Dennoch deuten die Ergebnisse an, dass bei einer weiteren Verbesserung der Homogenität/Qualität der NPBKs insbesondere die Alterungsneigung des Bindemittels verringert wird.

Es bestehen jedoch auch weiterhin Fragestellungen, die mit diesem Vorhaben noch nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten. Hierzu zählt zu allererst die großmaßstäbliche Herstellung der Addukte, die anschließend ins Bitumen

eingemischt werden. Auch wenn mit dem neuen Verfahren der „High-C-Verdrängungssynthese“ sehr viel effizienter die spezifischen Addukte hergestellt werden können, so sind die in der Asphaltproduktion typischen Größenordnungen hiermit noch nicht darstellbar. Hierfür müsste dieses Verfahren aus dem Technikum in einen industriellen Maßstab überführt werden. Hieraus resultiert unmittelbar, dass auch die herstellbaren Bitumenmengen noch zu gering sind, um das Bitumen in Tankkraftwagen transportieren und in Bitumentanks abfüllen zu können. Eine automatisierte Zugabe im Asphaltmischwerk ist somit gegenwärtig noch nicht möglich.

Weitere Forschungsbemühungen sollten insbesondere darauf abzielen, im Rahmen von Screeningtests und Untersuchungen auf Bindemittel-ebene die positiven Alterungseigenschaften noch stärker zu belegen. Optimierungspotential bietet sich hier einerseits im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Dispergierung der Partikel, verbunden mit einer noch besserer Homogenität der Nanokomposit-Proben. Andererseits aber auch durch Variation der verwendeten Nanopartikel, da bislang nur Na-MMT untersucht wurde. Eine Anwendung in Asphaltgemischen mit der damit verbundenen Hochskalierung der Mengen sollte erst dann erfolgen, wenn die Überlegenheit des nanomodifizierten Materials zweifelsfrei nachgewiesen wurde. Auf Basis der hier gewonnenen Erkenntnisse erscheinen die dafür noch notwendigen industriellen Prozessschritte bewältigbar.

Literatur

- ALCOUTLABI M., MCKENNA G.B., J. Phys: Cond. Matter **17**, R461-524 (2004)
- ALEXANDRE M., DUBOIS P., Mater. Sci. Engin. Rep. **2000**, 28, 1.
- ARTZI N., NARKIS N., SIEGMANN A., J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **43**, 1931-1954 (2005).
- ATKINS P. W., DA Paula J., Physikalische Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, 2010
- BALAZS A. C., EMRICK T., RUSSEL T. P., Science **314**, 1107 (2006).
- BECKMANN R., Dissertation, Osnabrück 2012 (<https://repositorium.uni-osnabrueck.de/handle/urn:nbn:de:gbv:700-2012121410544>)
- BICERANO J., DOUGLAS J.F., BRUNE A., Polymer Reviews, 39: 4, 561 — 642 (1999)
- BHARADWAJ R. K., Macromolecules **34**, 9189-9192 (2001)
- BMVBS 2007: Bundesministerium für Verkehr Bau und Stadtentwicklung: Prognose der deutschlandweiten Verkehrsverflechtung 2025, München/Freiburg, 2007.
- BRINDLEY G. W., Hoffmann R. W., Clays and Clay Minerals **1962**, 546-556 (1962)
- CETINKAYA R., Bewertung der Einflussgrößen auf die thermisch-oxidative Alterung von Bitumen im Asphalt, 1. Aufl., Bochum: Europäischer Universitätsverlag, 2011.
- CHEN G., HAN B., Yan H., J. Coll. Interf. Sci. **201**, 158-163 (1998).
- CHEN B., Brit. Ceram. Trans. **103**, 241-248 (2004).
- DAUTZENBERG H., JAEGER W., KÖTZ J., PHILIPP B., SEIDEL CH., STSCHERBINA D., Polyelectrolytes, Munich: Hanser Publishers, 1994
- EARLY J. W., OSTHAUS B. B., MILNE H. I., American Mineralogist **38**, 707-723 (1953)
- FARMER V.C., RUSSEL J. D., Clays and Minerals **15**, 121-142 (1967)
- FREDRICKSON G. H. , BICERANO J. , J. Chem. Phys. **110**, 2181-2188 (1999)
- GIANNELIS E.P., KRISHNAMOORTI R., MANIAS E., Adv. Polym. Sci. **138**, 107-147 (1999).

- HARWOOD J. S., MO H., *Practical NMR Spectroscopy Laboratory Guide: Using Bruker Spectrometers*, Amsterdam: Elsevier 2016
- HE H., DING Z., ZHU J., YUAN P., XI Y., YANG D., FROST R. L., *Clays and Clay Minerals* **53**, 287 – 293 (2005)
- IFTIQUAR S. M., *High Temperature Material Processes* **6**, 35-54 (2002)
- IWAMOTO K., OHNUKI Y., SAWADA K., SENO M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **73**, 95-103 (1981)
- JAHROMI S.G., AHMADI N. A., VOSSUGH S., MORTAZAVI M., *Int. J. Mater. Res.* **103**(3), 383-389 (2012).
- JOVANOVIĆ N., JANACKOVIĆ J., *Applied Clay Science* **6**, 59-68 (1991)
- KOMBAN R., BECKMANN R., RODE S., ICHILMANN S., KÜHNLE A., BEGINN U., HAASE M., *Langmuir* **27**, 10174–10183 (2011)
- KRISHNAMOORTI R., GIANNELIS E.P., *Macromolecules*, 1997, 30, 4097.
- LAGALY G., WEISS A., *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **237**, 266 – 273 (1970)
- LAGALY G., WEISS A., *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **243**, 48 – 55 (1971)
- LIEBAU F., *Structural Chemistry of Silicates*, Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- MATYJASZEWSKI K., GNANOU Y., LEIBLER L., *Macromolecular Engineering*, Kap. 5, Weinheim: Wiley-VCH 2007
- MOELLER M., BEGINN U., KEUL H., THOMAS H., *Method for producing adherent coatings to solid surfaces.*, DWI an der RWTH Aachen e.V., Germany, Eur. Pat. Appl. (2006), 20pp., EP 1710282 A1 20061011 Application: EP 2005-7306 20050404.
- MÜLLER B., *Einsatz von Submikro- und Nano-Zusätzen in Asphaltgemischen*, Diplomarbeit, Bauhaus-Universität Weimar (Prof. Verkehrsplanung und Verkehrstechnik): 20.03.2006
- NEISES B., STEGLICH W., *Angewandte Chemie International Edition* **17**, 522-524 (1978)
- NIELSEN L. E. , *J. Macromol. Sci. Chem.* A1, 929 (1967)
- OESER M., MEYER A., BEGINN U., BELKE E., *Pilotprojekt zum Einsatz von Nanotechnologie zur Performancesteigerung von Asphaltdeckschichten*, FE 07.0240/2010 LRB, Bergisch-Gladbach: BAST, 2014.
- SABU T., KURUVILLA J., MALHOTRA S. K., KOICHI G., SREEKALA M. S.: *Polymer Composites, Vol. 2: Nanocomposites*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015
- SCHMIDT D., SHAH, D., GIANNELIS E. P., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 205-212 (2002).
- SHIBAEV V. P., PLATE N. A., *Advances in Polymer Sciences* 60/61, Berlin: Springer-Verlag 1984
- STAUFFER D., AHARONY, A.: *Introduction to Percolation Theory*. London: Taylor and Francis, 1994.
- STRUNZ H., NICKEL E. H., *Strunz Mineralogical Tables*, 9.th Ed., Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung 2001.
- USUKI, A.; HASEGAWA, V.; KATO, T.; *Adv. Polym. Sci.* **179**, 135 – 195 (2005)
- VISHNU M. K. R., NARASHIMA M. H. N., KURASWAMY B. E., RAGHAVENDRA N., SRIDAR R., KRISHNA M., PATAR N., PAL R., SHERIGARA B. S., *Frontiers of Chemistry in China* **6**, 153 – 158 (2011)
- VOGT K, KÖSTER H. M., *Clay Minerals* **13**, 25-43 (1978)
- XIE W., GAO Z., LIU K., PAN W.-P. VAIA R., HUNTER D., SINGH A., *Thermochim. Acta* **367-368**, 339-350 (2001)
- YAN D., GAO C. FREY H. (Hrsg.), *Hyperbranched Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2011.
- Ascher, Daniel; Wellner, Frohmüt: *Bestimmung des Alterungsverhaltens von Asphaltgemischen als Grundlage für die Dimensionierung und Prognose der Lebensdauer und Schadensentstehung*, 2013
- Beckedahl, H.: *Möglichkeiten zur Prognose von Spurrinnenentwicklungen*. Straße und Autobahn, 1988, 39. Jahrgang, Heft 5, Kirchbaum-Verlag, Bonn, S. 173-178
- Çetinkaya, Reha: *Bewertung der Einflussgrößen auf die thermisch-oxidative Alterung von Bitumen im Asphalt*. In: *Schriftenreihe des Lehrstuhls für Verkehrswegebau der Universität Bochum* (2011), Nr. 23
- Dragon, Ines; Zeißler, Alexander: *Erweiterte Ansätze zur Versuchsauswertung und Bestimmung der Materialkenngrößen von Asphalt*. In: *Dresdner Asphalttage*, 2013

Dragon, Ines; Reinhardt, Uwe: Weiterentwicklung der Ansätze für die Spurrinnenprognose von Asphaltbefestigungen. In: Straße + Autobahn Bd. 4 (2015)

Hofko, Bernhard; Hospodka, Markus; Eberhardsteiner, Lukas; Blab, Ronald; Füssl, Josef; Grothe, Hinrich; Großegger, Daniel; Handle, Florian: Aktuelle Erkenntnisse zum Alterungsverhalten von Bitumen und Asphalt. In: Straße + Autobahn Bd. 8 (2014), S. 591–597

Kayser, Sascha; Reinhardt, Uwe; Zeißler, Alexander: Spurrinnenprognose für Asphaltbefestigungen unter Berücksichtigung von Zufallsprozessen. In: Dresdner Asphalttrage 2011. Dresden, 2011, S. 7–18

Möllers, Christian: Bindemittelalterung während der Gebrauchsdauer von Asphaltbefestigungen – Möglichkeiten der Nachbildung im Labor, 2008

Oeser, Markus; Wang, D.; Liu, P.; Wellner, Frohm; Reinhardt, Uwe: Weiterentwicklung der Ansätze für die Spurrinnenprognose von Asphaltbefestigungen, 2015

Warmbold, Rolf: Technische und wirtschaftliche Aspekte bei der Wiederverwendung von Ausbauasphalt zur Herstellung von Asphaltdecken, Universität Hannover, 1996

Zeißler, Alexander: Untersuchungen zum spannungsabhängigen Materialverhalten von Asphalt, 2015

Normenverzeichnis:

AL Sp-Asphalt 09: Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Steifigkeits- und Ermüdungsverhaltens von Asphalten mit dem Spaltzug-Schwellversuch als Eingangsgröße in die Dimensionierung, 2009
— ISBN 9783941790063

RDO Asphalt 09: Richtlinien für die rechnerische Dimensionierung des Oberbaus von Verkehrsflächen mit Asphaltdeckschicht (2009)

RStO 12: Richtlinien für die Standardisierung des Oberbaus von Verkehrsflächen. Bd. 499. Köln, 2012a — ISBN 9783864460210

TP Asphalt-StB Teil 6: Raumdichte von Asphalt-Probekörpern, 2012b
— ISBN 9783939715788

TP Asphalt-StB Teil 33: Herstellung von Asphalt-Probeplatten im Laboratorium mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät, 2007
— ISBN 9783939715788

Bilder

Bild 1.1: Produktplan und Bezeichnung der Zwischenstufen

Bild 1.2: (a) Schematische Darstellung der Anordnungen von Kreisscheiben mit zufällig verteilten Schwerpunkten in einer simulierten Diffusionsbox (Serie A: zufällig orientiert), (b) simulierte, relative Diffusionszeiten in Serie A. $A_f = 0.1$:●, $A_f = 0.05$:●, $A_f = 0.025$:●, $A_f = 0.01$:●, $A_f = 0.005$:●. Fehlerbalken: Standardabweichung der Mittelwerte der Simulationsserien (je 1000 Simulationen / Serie)

Bild 1.3: (a) Schematische Darstellung der Anordnungen von Kreisscheiben mit zufällig verteilten Schwerpunkten in einer simulierten Diffusionsbox (Serie B: senkrecht zur z-Achse orientiert), (b) simulierte, relative Diffusionszeiten in Serie B, $A_f = 0.1$:●, $A_f = 0.05$:●, $A_f = 0.025$:●, $A_f = 0.01$:●, $A_f = 0.005$:●. Fehlerbalken: Standardabweichung der Mittelwerte der Simulationsserien (je 10000 Simulationen / Serie)

Bild 1.4: Masterkurven der simulierten, relativen Diffusionszeiten in Dispersionen orientierter (Serie B: ●) und nicht-orientierter (Serie A: ●) Kreisscheiben.

Bild 1.5: Relative „zero shear“ Viskosität von Plättchen – Dispersionen, berechnet nach (BICARANO, 1999)

Bild 2.1: Reaktionsschemata der Umsetzungen von Polyethylenimin – Einheiten mit (a) Glycidylammoniumchlorid und (b) n-Alkylepoxiden

Bild 2.2: Löslichkeitsregime in Dodecyl-Quat-Primer Polymeren des Typs PEI_{xQ}^{yR10} (OESER, 2014)

Bild 2.3: ¹H-NMR Spektren von Polymer P4 (Typ-I, PEI_{10Q}^{80R10})

Bild 2.4: ¹H-DOSY – NMR Spektren von (a) Polymer A4 (Typ-I, PEI_{10Q}^{80R10}) und (b) B1 (Typ-II, PEI_{10Q}^{60R14}) (CDCl₃, 20°C).

Bild 2.5: ¹³C-NMR Spektrum von Typ-I Polymer PEI_{10Q}^{80R10} (??) (CDCl₃, 20°C).

Bild 2.6: ATR-FTIR – Spektrum von Typ-I Polymer PEI_{10Q}^{80R10} (A4)

Bild 2.7: DSC-Thermogramme von (a) Typ-I Polymer PEI_{10Q}^{80R10} (A4) und (b) Typ-II Polymer PEI_{10Q}^{60R14} (B1). 2. Aufheizen, dT/dt = 10 K/min, N₂-Atmosphäre.

- Bild 2.8: Reaktion von (a) primären und (b) sekundären Aminogruppen mit Ketonen unter Bildung von Iminen und Enaminen
- Bild 2.9: Synthese von $\text{PEI}_{xQ}^{\text{yPSn}}$ (= Typ-III) – Polymeren. (a) Synthese endreaktiver Polystyrol – Telechele und Synthese von Quat-Primer-Polymeren durch grafted von PS- und Quat-einheiten auf PEI (b) und Entfernen terminaler Bromgruppen (c).
- Bild 2.10: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von Initiator I1 und Polystyrol NHS-Telechel PSA1
- Bild 2.11: SEC – Elugramme (a) eines Polystyrol – Mischstandards (5: 1.92, 4: 5.61, 3: 27.5, 2: 120, 1: 524 kg/mol) und den Polystyrol NHS-Telechelen PAS1 (a) und PSA2 (b). (---: RI, —: MALLS-Detektion)
- Bild 2.12: (a) $^1\text{H-}$ und (b) $^{13}\text{C-NMR}$ und (c) ATR-FTIR Spektren des Typ-III Polymers $\text{PEI}_{10Q}^{2.2\text{PS}6k}$ (NMR: CDCl_3 , 20 °C, δ/ppm , IR: Film auf ATR-Einheit)
- Bild 3.1: Schematische Darstellung der Struktur von Montmorillonit, $(\text{Al}_1,67\text{Mg}_0,33)[(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot\text{Na}_0,33(\text{H}_2\text{O})_4$ (STRUNZ, 2001)
- Bild 3.2: Synthese von Montmorillonit – Quat-Primer – Polymer Addukten $[\text{MMT}/\text{PEI}_{xQ}^{\text{yR}}]$ durch ein Verdrängungsverfahren. (a) Austausch anorganischer Kationen gegen ein organisches Ion, (b) Verdrängung der monofunktionellen Ionen gegen makromolekulare Polyionen.
- Bild 3.3: Weitwinkel – Röntgenpulver – Diffraktogramme der beiden kommerziellen Na-MMT – Proben B1 (a) und B2 (b)
- Bild 3.4: ATR-FTIR – Spektren der verwendeten, kommerziellen Natrium-Montmorillonite B1 (a) und B2 (b).
- Bild 3.5: Schematische Darstellung der Bildung eines $[\text{MMT}/\text{CTAB}]$ – Addukts
- Bild 3.6: HR-MAS NMR – Spektren des $[\text{MMT}/\text{CTAB}]$ -Addukts E0 (a): $^1\text{H-}$, (b): $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum (Rotationsfrequenz: 8 kHz, 20°C)
- Bild 3.7: Röntgen – Pulverdiagramme von (a) Na-MMT B1 und (b) dem $[\text{MMT}/\text{CTAB}]$ – Addukt E0 (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0334^\circ/\text{s}$)
- Bild 3.8: ATR-FTIR – Spektren von (a) Na-MMT B1, (b) CTAB und (c) $[\text{MMT}/\text{CTAB}]$ – Edukt E0.
- Bild 3.9: Schematische Darstellung der Synthese von $[\text{MMT}/\text{PEI}_{xQ}^{\text{yR}}]$ – Addukten durch Verdrängung von CTA – Einheiten aus einem $[\text{MMT}/\text{CTAB}]$ – Addukt.
- Bild 3.10: HR-MAS NMR – Spektren der Addukte E1 und E2. $^1\text{H-NMR}$: (a) E1, (b) E2, $^{13}\text{C-NMR}$: (c) E1, (d) E2. (8 kHz Rotationsfrequenz, T = 20°C).
- Bild 3.11: ATR-FTIR–Spektren der Addukte E1 (a) und E2 (b).
- Bild 3.12: Röntgen – Pulverdiagramme von (a) Na-MMT B1, (b) Addukt E1 und (c) Addukt E2. (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0334^\circ/\text{s}$)
- Bild 3.13: Kleinwinkel-Röntgen – Pulverdiffraktogramm von Addukt E2, (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0005^\circ/\text{s}$)
- Bild 3.14: HR-MAS NMR – Spektren der Addukte I2 und I3. $^1\text{H-NMR}$: (a) I2, (b) I3, $^{13}\text{C-NMR}$: (c) I2, (d) I3. (8 kHz Rotationsfrequenz, T = 20°C).
- Bild 3.15: Weitwinkel-Röntgen – Pulverdiagramme der $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10Q}^{80R10}]$ Addukte (a) I1, (b) I2 und (c) I3 (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0334^\circ/\text{s}$).
- Bild 3.16: Kleinwinkel - Röntgen – Pulverdiffraktogramme der $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10Q}^{80R10}]$ Addukte (a) I2 und (b) I2.b (Cu-K α , 40 kV, $d[2\theta]/dt = 0.0005^\circ/\text{s}$).
- Bild 3.17: SEM – Aufnahmen von $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10Q}^{80R10}]$ – Partikeln nach Spincoaten einer Dispersion von I2 Toluol (2.5 g/L I2, Spincoaten bei 2200 Upm, Au - gesputtert, 10 kV). (a) Übersicht, (b) Vergrößerung
- Bild 3.18: ATR-FTIR – Spektren der Einstufen - Addukte (a) I1, (b) I2 und (c) I3 (Reflexionspektren, Auflösung: 4 cm^{-1}).
- Bild 3.19: (a) DSC – und (b) TGA – Thermogramme von PEI_{10Q}^{80R10} und dem Einstufen $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10Q}^{80R10}]$ - Addukt I2 ($dT/dt = 10 \text{ K/min}$, N_2 -Atmosphäre). PEI_{10Q}^{80R10} : (A) = DSC, (C) = TGA, I2: (B) = DSC, (D) = TGA Thermogramm.
- Bild 3.20: Spektroskopische Charakterisierung des Addukts I4 (= $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10Q}^{2.2\text{PS}6k}]$). HR-MAS NMR-Spektren (a: $^1\text{H-}$, b: ^{13}C) und (c) ATR-FTIR – Spektrum)
- Bild 3.21: Schematische Darstellung eines MMT – Plättchens mit seiner Hülle aus Alkyl-Quat-Primer Polymer
- Bild 3.22: „High-C“ - Hochkonzentrations – Eintopfsynthese von $[\text{MMT}/\text{PEI}_{10Q}^{80R10}]$ im Labormaßstab

- Bild 3.23: Reaktionsgefäß zur Synthese [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] – Addukte (C2 – C7), (a) beheizbarer 30L – Rührkessel, (b) Blattrührer zum Anquellen / Mischen von MMT mit CTAB und Wasser, (c) Stahlhakenrührer zur Herstellung der Addukte.
- Bild 3.24: XRD Diffraktogramme des [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}] Standard – Addukts I2 (a), des High-C Addukts HC (b) und (c) des High-C Addukts C6
- Bild 4.1: Brabender-Ein-Schneckenextruder mit beheizbarem Trichter
- Bild 4.2: Extruderschnecke
- Bild 4.3: Eingesetzter Laborschermischer
- Bild 4.4: Dunkelfeld -Mikroskopische Aufnahmen
a) Komposit K1.1 (= {N50/[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]₅}) und b) Komposit K1.2 (= {N50/[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]₁₀})
- Bild 4.5: Dunkelfeld -Mikroskopische Aufnahmen
a) Komposit K2.1 (= {T50/[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]₅}) und b) Komposit K2.2 (= {T50/[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]₁₀})
- Bild 4.6: Ergebnisse der Nadelpenetrationsprüfung für die PmB-Varianten (modifiziert & gealtert)
- Bild 4.7: Erweichungspunkte für die PmB-Varianten (modifiziert & gealtert)
- Bild 4.8: Ergebnisse der Kraftduktilitätsprüfung - 1. Kraftmaximum
- Bild 4.9: Schematische Darstellung des Biegebalkenrheometers (DIN EN 14771)
- Bild 4.10: Auswertung des BBR Versuchs – Biegekriechsteifigkeit $S_m(t)$ [MPa]
- Bild 4.11: Auswertung des BBR Versuchs – m-Wert
- Bild 4.12: Auswertung des BBR Versuchs – Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit $S_m(t) = 300$ MPa
- Bild 4.13: Komplexer Schubmodul G^* bei einer Temperatur von 60 °C
- Bild 4.14: Phasenwinkel δ bei einer Temperatur von 60 °C
- Bild 4.15: Aufgeschäumte NPBK Probe (oben); explosionsartig ausgetretene Tubentest-Probe (unten)
- Bild 5.1 Aktiver Alterungstisch an der Technischen Universität Dresden
- Bild 5.2 Prinzipskizze des Alterungsverfahrens nach Warmbold
- Bild 5.3 : Lagerung der Probekörper auf dem Alterungstisch, Detailansicht
- Bild 5.4: Dynamische Prüfmaschine der Technischen Universität Dresden, Hersteller: Firma APS Antriebs-, Prüf- und Steuertechnik GmbH
- Bild 5.5: Asphaltprobekörper in eingebautem Zustand; Prüfvorrichtung für den Spaltzug-Schwellversuch
- Bild 5.6: Grenzmodulfunktion des nicht aktiv gealterten Asphalttragschichtmaterials AC 22 T S
- Bild 5.7: Masterkurven der aktiv gealterten Asphalttragschichtmaterialien (AC 22 T S)
- Bild 5.8: Entwicklung des Maximalwertes des komplexen E-Moduls, AC 22 T S
- Bild 5.9: theoretischer Maximalwert des absoluten Steifigkeitsmoduls, AC 16 T S
- Bild 5.10: Masterkurven der Referenzvariante, AC 16 T S
- Bild 5.11: Masterkurven der NPBK-Variante, AC 16 T S
- Bild 5.12: Ermüdungsfunktionen der Referenzvarianten, Vergleich der gealterten und nicht gealterten Variante, AC 22 T S
- Bild 5.13: Ermüdungsfunktionen, nicht aktiv gealtert, AC 22 TS
- Bild 5.14: Ermüdungsfunktionen, aktiv gealtert, AC 22 TS
- Bild 5.15: Ermüdungsfunktionen, AC 16 TS
- Bild 5.16: Vergleich des maximalen absoluten Steifigkeitsmoduls
- Bild 5.17: Masterfunktionen der nicht aktiv gealterten Varianten, SMA 11 S
- Bild 5.18: Masterfunktionen der aktiv gealterten Varianten, SMA 11 S
- Bild 5.19: Gegenüberstellung der Masterfunktionen der Referenzvariante, SMA 11 S
- Bild 5.20: Gegenüberstellung der Masterfunktionen der Referenzvariante, SMA 11 S

- Bild 5.21: Ergebnisse Abkühlversuch – Bruchtemperatur T_F [°C]
- Bild 5.22: Ergebnisse Abkühlversuch – Bruchspannung σ_{cry} [MPa]
- Bild 5.23: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_0%_ORI
- Bild 5.24: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%A_ORI
- Bild 5.25: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%B_ORI
- Bild 5.26: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_0%_Demo_BK
- Bild 5.27: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_0%_Demo_AMG
- Bild 5.28: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_BK
- Bild 5.29: Bestimmung der Zugfestigkeitsreserve für Variante SMA_PmB(b)_5%A_Demo_AMG
- Bild 5.30: Asphaltprobekörper vor Einbau in die Triaxialprüfmaschine
- Bild 5.31: von links nach rechts: Probekörper für einen Zugversuch mit eingebauten Magneten, Probekörper für einen Druckversuch, Probekörper nach Versuchsende
- Bild 5.32: Prüfprogramm der Triaxialuntersuchungen
- Bild 5.33: Bestimmung der kumulierten plastischen Dehnungen aus den Messdaten, exemplarische Darstellung
- Bild 5.34: Messergebnisse eines Triaxialversuches mit Darstellung der ermittelten Regressionsfunktion, ungültiger Versuch
- Bild 5.35: Messergebnisse eines Triaxialversuches mit Darstellung der ermittelten Regressionsfunktion
- Bild 5.36: Verlauf der kumulierten plastischen Dehnungen innerhalb der mehrstufigen Triaxialuntersuchungen
- Bild 5.37: Rücktransformierte Impulskriechkurven
- Bild 6.1: Darstellung der Achslastklassen und die zugehörigen relativen Häufigkeiten des Auftretens (RDO Asphalt 09)
- Bild 6.2: Prognostizierte Achsübergänge innerhalb des 30-jährigen Betrachtungszeitraumes, BK 100
- Bild 6.3: Darstellung der Häufigkeitsverteilung des Auftretens bestimmter Oberflächentemperaturen in Abhängigkeit des regionalen Einflusses (RDO Asphalt 09)
- Bild 6.4: Standardtemperaturprofile von Straßenkonstruktionen mit Asphaltdeckschichten (RDO Asphalt 09)
- Bild 6.5: Schichtenaufbau, BK100 Zeile 1 RStO 12
- Bild 0.6: Dimensionierungsergebnisse für die Belastungsklasse 100
- Bild 0.7: Dimensionierungsergebnisse für die Belastungsklasse 3,2
- Bild 6.8: Funktionaler Zusammenhang zwischen der im Versuch ermittelten elastischen Anfangsdehnungen und des aus der Regressionsbetrachtung ermittelten Parameters a der Impulskriechkurve
- Bild 6.9: Funktionaler Zusammenhang zwischen der im Versuch ermittelten elastischen Anfangsdehnungen und des aus der Regressionsbetrachtung ermittelten Parameters b der Impulskriechkurve
- Bild 6.10: Darstellung aller Einzelrechnungen der NPBK-Variante sowie der quadratischen Abweichung zum mittleren Verlauf der Spurrinne
- Bild 6.11: Entwicklung der Spurrinntentiefe der untersuchten Varianten
- Bild 6.12: Darstellung der prognostizierten mittleren plastischen Verformungen an der Oberfläche der Straßenkonstruktion, Referenzvariante
- Bild 6.13: Darstellung der prognostizierten mittleren plastischen Verformungen an der Oberfläche der Straßenkonstruktion, NPBK-Variante
- Bild 6.14: Darstellung der prognostizierten mittleren plastischen Verformungen an der Oberfläche der Straßenkonstruktion, Referenzvariante, nur Druckparameter
- Bild 6.15: Entwicklung der Spurrinntentiefe der untersuchten Varianten, Vergleich des erweiterten Ansatzes (Berücksichtigung von Zug- und Druckdehnung) zum vereinfachten Ansatz (nur Druckdehnung)
- Bild 7.1: Bereitstellung der Bitumenplatten für die Zugabe in den Mischer
- Bild 7.2: Mischgutverladung in Thermobox
- Bild 7.3: Einbau der nanomodifizierten Asphalttragschicht AC 16 T S

- Bild 7.4: Fertiggestellte Demonstratorfläche
 Bild 7.5: Bohrkernentnahme (hier D = 150 mm)
 Bild 7.6: Druckschwellversuch an „gedoppelten“ Bohrkernen
 Bild 7.7: Endzustand der Probekörper nach Durchführung der Druckschwellversuche (oben: nanomodifizierter Asphalt; unten: Referenzasphalt)
 Bild 7.8: Impulskriechkurven und Dehnungsraten für Referenzasphalt SMA 8 S
 Bild 7.9: Impulskriechkurven und Dehnungsraten für Nanoasphalt SMA 8 S
 Bild 8.1: Probe 2 (SMA_PmB(b)_5%A_ORI)
 Bild 8.2: Probe 4 (SMA_PmB(b)_5%A_ORI)
 Bild 8.3: Probe B (SMA_PmB(b)_0%_ORI)
 Bild 8.4: Probe D (SMA_PmB(b)_0%_ORI)
 Bild 8.5: Probe 1 Polymer A
 Bild 8.6: Probe 2 Polymer A
 Bild 8.7: Probe 1 Polymer B
 Bild 8.8: Probe 2 Polymer B
 Bild 8.9: REM-Aufnahmen von in die Luft freigesetzten Staubpartikeln. Links: Natriumbentonit, rechts: Addukt V80/20, „Polymer 1“.
 Bild 8.10: Volumenbezogene Dichteverteilungen von sechs Schleifwasserproben im Vergleich.
 Bild 8.11: Volumenbezogene Dichteverteilungen von zwei Tribometer-Wasserproben im Vergleich

Tabellen

- Tabelle 1.1: Schwellenwerte Φ_{PT} des Scheibenvolumenanteils und kritische Exponenten ν des Skalengesetzes $\tau \sim (\Phi_P - \Phi_{PT})^\nu$
 Tabelle 2.1: Synthetisierte Decyl-Quat-Primer Polymere vom Typ I: PEI_{xQ}^{yR10}
 Tabelle 2.2: Synthetisierte Doedcyl-Quat-Primer Polymere vom Typ II: PEI_{xQ}^{yR14}
 Tabelle 2.3: Zersetzungstemperaturen und Massenverluste der PEI_{xQ}^{yRn} – Polymere (TGA-Daten, $dT/dt=10$ K/min, N_2 -Atmosphäre)
 Tabelle 2.4: Löslichkeit von 1 wt% Polymer in Lösungsmitteln (20 °C, 30 Minuten)
 Tabelle 2.5: Reaktionsbedingungen und Produktmengen der Synthese von Initiator I1 und Polystyrol NHS-Telechelen
 Tabelle 2.6: Synthetisierte Typ-III Polymere PEI_{10Q}^{zPSn} (PEI + PSA + Glycidylammoniumchlorid: 60 °C, 23h, + Aminoethanol: 60°C, 66h)
 Tabelle 2.7: Löslichkeit von 1 wt% Typ-III Polymer in Lösungsmitteln (20 °C, 30 Minuten)
 Tabelle 3.1: XRF-Elementarzusammensetzung der Na-MMT Probe B2, sowie von mit HCl (HM) und mit H_2O (WM) gewaschenem Na-MMT in [wt%]
 Tabelle 3.2: Mineralzusammensetzung der Na-MMT Probe B2, sowie von mit HCl (HM) und mit H_2O (WM) gewaschenem Na-MMT in [wt%]
 Tabelle 3.3: Synthesebedingungen von $[MMT/PEI_{xQ}^{yR}]$ durch Umsetzung von $[MMT/CTAB]$ mit Primer-Polymeren
 Tabelle 3.4: XRF-Elementarzusammensetzung der Addukte E0, E1 und E2.
 Tabelle 3.5: Repräsentative Beispiele der Eintopf – Verdrängungssynthese zur Herstellung des $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$ – Addukts aus Na-MMT und $PEI_{xQ}^{yRn(a)}$
 Tabelle 3.6: Organische Anteile der Addukte I2 und I3 nach Waschen mit MeOH : Toluol = 1 : 1 (v:v)
 Tabelle 3.7: Massenverhältnisse von „High-C“ - Ansätzen zur Synthese von $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$
 Tabelle 3.8: Zusammensetzung und Ausbeute der „High-C“ - Ansätze zur Synthese von $[MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]$
 Tabelle 4.1: Verwendete Bitumen – Bindemittel
 Tabelle 4.2: Verwendete polymermodifizierte Nanopartikel
 Tabelle 4.3: Hergestellte Bitumen – Nanokomposite
 Tabelle 4.4: Parameter der Herstellung der Bitumen - Nanokomposite durch extrusion
 Tabelle 4.5: Ergebnisse des Tubentests gemäß DIN EN 13399
 Tabelle 5.1: Ergebnisse des Haftverhaltens nach Nösler für Mischgut SMA 11 S
 Tabelle 5.2: Ergebnisse des Haftverhaltens nach Nösler für Mischgut AC 22 T S

Tabelle 5.3: Ergebnisse des Haftverhaltens nach Nösler für Mischgüter des Demonstrators

Tabelle 6.1: Schichtdicken

Tabelle 6.2: Parameter für die Spurrinnenprognose

Tabelle 7.1: Prüfparameter für den Druckschwellversuch

Tabelle 7.2: Kennwerte aus Druckschwellversuch für Referenzasphalt SMA 8 S

Tabelle 7.3: Kennwerte aus Druckschwellversuch für Nanoasphalt SMA 8 S

Tabelle 8.1: Prüfparameter für die Probe 2

Tabelle 8.2: Prüfparameter für die Proben 4, B und D

Tabelle 8.3: Prüfparameter

Tabelle 8.4: Staubzahl SR für die Staubentwicklung nach DIN 55992-1.

Tabelle 8.5: Massenanteile an einatembarer/ alveolengängiger Staubfraktion von dem Ausgangsmaterial (nach DIN EN 15051).

Anhang

A Polymersynthesen

- A.1 Alkyl-Quat-Polymere
- A.2 Polystyrol-Quat-Polymere

B Adduktsynthesen

- B.1 Zwei-Stufen Adduktsynthesen
- B.2 Ein-Stufen Adduktsynthesen
- B.3 "High-C" Adduktsynthesen

C Bitumen Nanokomposite

D Funktionsparameter

D.1 Masterkurven

- D.1.1 SMA 11 S
- D.1.2 AC 16 T S
- D.1.3 AC 22 T S

D2 Ermüdungsfunktionen

- D.2.1 AC 16 T S
- D.2.2 AC 22 T S

A Polymersynthesen

Methoden:

¹H-NMR (500 MHz) und **¹³C-NMR** (125 MHz) wurden auf einem Bruker Avance III Spektrometer, ausgerüstet mit einem Breitband – Kopf bei 30°C gemessen. Die Konzentrationen betragen 20 mg/mL für ¹H-NMR und 200 mg/mL für ¹³C-NMR Spektren. Festkörperspektren wurden mit einer HRMAS 500QSB BL4 – magic angle spinning – Einheit mit ¹H/³¹P/¹³C Tripelresonanz HR-MAS Probenkopf bei einer Proben – Rotationsfrequenz von 8 kHz gemessen. Diffusionsgeordnete **DOsy** – NMR Spektren wurden mit dem GRASP II Z-Gradientensystem AH0206 aufgenommen. Datenaufnahme und Auswertung erfolgte mittels TopSpin, Version 2.4.

ATR-FTIR Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrum Two Spektrophotometer, ausgerüstet mit einer Universal Diamond/ZnSe – ATR – Einheit in Reflexion durch Aufpressen fester Proben und Auftragen eines Films flüssiger Substanzen im Wellenzahlbereich von 4000 - 400 cm⁻¹ bei einer spektralen Auflösung von 4 cm⁻¹ gemessen.

Differential-Scanning Kalorimetrie (DSC) wurde mit einem Netzsch 204 F1 Phoenix Thermal Analyser, ausgerüstet mit T-Sensor und Netzsch Intracooler im Temperaturbereich von -80 °C bis +300 °C durchgeführt. Das System wurde mit Wismut, Quecksilber, Zinn und Zink – Standards bei Heizraten von 5 und 10 K/min kalibriert. Die Proben wurden in 25 µL Aluminiumpfännchen versiegelt und unter Stickstoff – Strom vermessen.

Thermogravimetrie (TGA) wurde mit einer Netzsch STA 449 C Jupiter Thermowaage im Temperaturbereich von 30 – 530 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter einem Heliumstrom gemessen. 8 – 16 mg der Proben wurden in Aluminiumtiegel in die Waage eingesetzt.

CHN - Elementaranalyse wurde mit einem Elementar vario MICRO cube System durchgeführt. 2.5 mg Substanz wurden eingewogen. Die Proben wurden in einem Graphitrohrföfen unter Sauerstoff-Ahmosphäre verbrannt, die Verbrennungsgase auf einer Säule absorbiert und mittels GC/MS detektiert und quantifiziert.

Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) wurde auf einer Shimadzu GCMS-QP2010 SE – Einheit, ausgerüstet mit einer Restek Rxi-5ms Säule und einem Quadrupol – Massenspektrometer (m/z = 35 - 400) in Headspace – Technik durchgeführt. 10 mg der Probe wurden in ein 22 mL Glasgefäß eingeschlossen und eine Minute lang auf 150 °C oder 220 °C erhitzt. Gas aus dem oberen Teil des Probengefäßes wurde mit einer Spritze entnommen und bei einer Einlaßtemperatur von 250°C in den Gaseinlass injiziert. Der Säulenofen wurde von 50 auf 400 °C mit einer Heizrate von 5 K/min erhitzt, bei einer Haltezeit von je einer Minute an den Endpunkten. Das Trägergas war Helium, der Gasstrom betrug 1 mL/min.

Substanzen:

Calciumchlorid (wasserfrei, Grüssing GmbH), Salzsäure (37 wt%, Sigma Aldrich), Methanol (99.8%, Sigma Aldrich), Methanol (technisch, Stockmeier Chemie GmbH), Natriumsulfat (wasserfrei, Sigma-Aldrich), Chloroform (technisch, VWR Chemicals), Dimethylformamid (99.9%, VWR Chemicals), VE-Wasser, Glycidylammoniumchlorid (50% in Wasser, Sigma-Aldrich), Polyethylenimin (50 wt% in Wasser, M_n = 1200 g/mol, M_w = 1300 g/mol, Sigma-Aldrich), Polyethylenimin (M_n = 10000 g/mol, M_w = 25000 g/mol, Sigma-Aldrich), Polyethylenimin (technisch, M_n = 10000 g/mol, M_w = 25000 g/mol, LUPASOL, BASF), 1,2-Epoxydodecan (95%, Sigma Aldrich, 98% Chemos GmbH), 1,2-Epoxyhexadecan (83.5%, Chemos GmbH)

A.1 Alkyl-Quat-Polymere

Synthese von Poly[ethylenimin-co-(ethylenimin-g-{2-hydroxypropyl-3-(N,N,N-trimethylammoniumchlorid)})], PEI(1.2kD)_{13Q}, P1

Zu 20.0 g (0.465 mol) Polyethylenimin gibt man 30 mL deionisiertes Wasser und 9.5 g (0.062 mol) Glycidyltrimethylammoniumchlorid. Nachdem die Mischung für 24h bei 60°C gerührt wurde, entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und trocknet das Produkt im Ölpumpenvakuum bei 70 °C für 48h. Man erhält ein hochviskoses, klebriges, gelb gefärbtes Material.

¹H-NMR (D₂O, δ [ppm]): 4.40 (1H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.50 – 3.40 (2H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃), 3.35 – 3.15 (9H_Q, N(CH₃)₃), 2.90 – 2.50 (4H_{PEI}, 2H_Q, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-); ¹³C-NMR (D₂O, δ [ppm]): 69.4 (-CH₂-N(CH₃)₃), 65.1 (-CH₂-CHOH-CH₂-N(CH₃)₃), 56.0 (T-CH₂-CH₂-D), 54.7 (-N(CH₃)₃), 53.3 (D-CH₂-CH₂-L), 52.7 (PEI-CH₂-CHOH-, D-CH₂-CH₂-L), 51.3 (D-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-T), 50.7 (L-CH₂-CH₂-D), 47.8 (L-CH₂-CH₂-L), 45.8 (L-CH₂-CH₂-D), 40.0 (L-CH₂-CH₂-T), 38.0 (T-CH₂-CH₂-D); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3271, 2938, 2828, 1646, 1601, 1474, 1355, 1300, 1102, 1051, 963, 917, 543; DSC: T_G = -10.6°C; Elementaranalyse, gefunden (berechnet für [C₂H₄N]_{1-x}[C₆H₁₅NO]_x, x = 0.13): C: 40.87 (44.71), H: 10.51 (7.99), N: 19.38 (19.38); Log D (in D₂O): -9.62.

Synthese von Poly[ethylenimin-co-({2-hydroxydodecyl}ethylenimin)], PEI(10kD)^{65R10}, P2

30.2 g (0.702 mol) Polyethylenimin wurden in 200 mL Methanol (99.8 %) gelöst, dann wurde 84.1 g (0.456 mol) 1,2-Epoxydodecan, gelöst in 160 mL Chloroform zugegeben. Nachdem die Mischung für 24h bei 60°C gerührt wurde, entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und trocknet das Produkt im Ölpumpenvakuum bei 70 °C für 48h. Man erhält 56.5 g (= 49.0 %d.Th.) einer hochviskosen, klebrigen, gelblich gefärbten Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 5.20 – 4.20 (4H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 3.70 – 3.50 (1H_{R10}, -CH₂-CHOH-CH₂-), 2.90 – 2.20 (4H_{PEI}, 2H_{R10}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 1.60 – 1.20 (18H_{R10}, -CHOH-(CH₂)₉-CH₃-, 1.00 – 0.80 (3H_{R10}, -(CH₂)₉-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 71.0 – 67.0 (-N-CH₂-CHOH-CH₂-CH₂-), 66.0 – 61.0 (-N-CH₂-CHOH-), 54.0 – 51.0 (-N-CH₂-CH₂-N-), 35.4 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 32.1 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.8 (-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-), 26.0 (-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 22.8 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.2 (-CH₂-CH₃); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3370, 2953, 2921, 2851, 1651, 1463, 1376, 1338, 1293, 1092, 1042, 960, 867, 754, 720, 494; DSC: T_G = -23.4°C; Elementaranalyse, gefunden (berechnet für [C₂H₄N]_{1-y}[C₁₂H₂₅O]_y, y = 0.65): C: 69.81 (37.54), H: 10.67 (6.47), N: 7.67 (7.67); Log D (in CDCl₃): -9.43

Synthese von Poly[ethylenimin-co-(ethylenimin-g-{2-hydroxypropyl-3-(N,N,N-trimethylammoniumchlorid)})-co-({2-hydroxydodecyl}ethylenimin)], PEI(10kD)_{10Q}^{80R10}, P3

26.0 g (0.609 mol) Polyethylenimin wurden in 313 mL Chloroform gelöst und 89.8 g (0.487 mol) 1,2-Epoxydodecan wurden unter Rühren zugegeben. Nachdem die Mischung 96 h lang bei 60°C gerührt wurde, gibt man 9.3 g (0.061 mol) einer wässrigen Lösung aus Glycidyltrimethylammoniumchlorid (50 wt% in H₂O), verdünnt mit 84 mL Methanol (99.8 %) hinzu. Das Reaktionsgemisch wird weitere 48 h bei 60 °C gerührt, anschließend werden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, das Polymere in 150 mL CHCl₃ aufgenommen und in 1.5 L DMF gefällt. Der Niederschlag wurde gesammelt, in 50 mL CHCl₃ gelöst und erneut in 500 mL Methanol gefällt. Nachdem der letzte Schritt fünf mal wiederholt wurde, entfernt man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck und trocknet das Produkt im Ölpumpenvakuum bei 70 °C für 48h. Man erhält 38.4 g (30.4 %d.Th.) einer hochviskosen, klebrigen, klaren, gelblich gefärbten Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 5.20 – 4.20 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.50 – 4.20 (1H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.70 – 3.55 (1H_{R10}, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.55 – 3.40 (11H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, -N(CH₃)₃), 2.90 – 2.20 (4H_{PEI}, 2H_Q, 2H_{R10}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 1.55 – 1.20 (18H_{R10}, -CHOH-(CH₂)₉-CH₃-, 1.00 – 0.80 (3H_{R10}, -(CH₂)₉-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 71.0 – 67.0 (-N-CH₂-CHOH-CH₂-CH₂-), 66.0 – 61.0 (-N-CH₂-CHOH-), 54.8 (CH₂-N(CH₃)₃), 54.7 – 51.0 (-N-CH₂-CH₂-N-), 35.4 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 32.0 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.8 (-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-), 26.0 (-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 22.8 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.2 (-CH₂-CH₃); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3369, 2953, 2921, 2851, 1656, 1555, 1464, 1376, 1338, 1293, 1092, 1066, 963, 868, 720, 564; DSC: T_G = -25.8°C; Elementaranalyse, gefunden (berechnet für [C₂H₄N]_{1-x}

ν [C₆H₁₅NO]_x[C₁₂H₂₅O]_y, x = 0.1, y = 0.8): C: 65.43 (71.2), H: 11.40 (12.51), N: 8.65 (8.65); Log D (in CDCl₃): -9.25

In analoger Weise stellt man die Polymere **P4** (PEI(10kD)_{5Q}^{67R10}) und **P5** (PEI(1.2kD)_{20Q}^{80R10}) her.

Synthese von PEI(10kD)_{10Q}^{80R10}, P6

359.2 g (1.949 mol) 1,2-Epoxydodecan wurden zu 104.0 g (2.436 mol) Polyethylenimin gegeben und mit einem kräftigen KPG – Rührer bei 80°C für 48 h lang durchmischt. Anschließend fügt man 36.9 g (0.244 mol) Glycidyltrimethylammoniumchlorid (50wt% in H₂O) hinzu und rührt weitere 24 h bei 80 °C. Man erhält in quantitativer Ausbeute eine hochviskose, klebrige, klare, farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 5.20 – 4.20 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.40 – 4.30 (1H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.70 – 3.50 (1H_{R10}, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.50 – 3.30 (11H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, -N(CH₃)₃), 2.90 – 2.20 (4H_{PEI}, 2H_Q, 2H_{R10}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 1.55 – 1.10 (18H_{R10}, -CHOH-(CH₂)₉-CH₃-), 0.95 – 0.80 (3 H_{R10}, -(CH₂)₉-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 71.0 – 67.0 (-N-CH₂-CHOH-CH₂-CH₂-), 66.0 – 61.0 (-N-CH₂-CHOH-), 54.8 (CH₂-N(CH₃)₃), 54.7 – 51.0 (-N-CH₂-CH₂-N-), 35.4 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 32.1 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.8 (-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-), 26.0 (-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 22.8 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.2 (-CH₂-CH₃); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3380, 2953, 2921, 2851, 1647, 1465, 1338, 1295, 1093, 1065, 964, 868, 720, 493; DSC: T_G = -26.3°C; Elementaranalyse, gefunden (berechnet für [C₂H₄N]_{1-x}[C₆H₁₅NO]_x[C₁₂H₂₅O]_y, x = 0.1, y = 0.8): C: 70.10 (57.32), H: 12.11 (10.07), N: 6.96 (6.96); Log D (in CDCl₃): -9.30

Synthese von Poly[ethylenimin-co-(ethylenimin-g-(2-hydroxypropyl-3-(N,N,N-trimethylammoniumchlorid))-co-(2-hydroxytetradecyl)ethylenimin)], PEI(10kD)_{10Q}^{60R14}, P7

0.4 g (0.003 mol) Glycidyltrimethylammoniumchlorid (50wt% in H₂O) wurden mit 0.5 mL Methanol verdünnt und dann zu 1.0 g (0.023 mol) Polyethylenimin, gelöst in 2 mL Methanol gegeben. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer bei 60°C für 24 h gerührt. Anschließend gab man 3.3 g (0.014 mol) 1,2-Epoxyhexadecan, gelöst in 5 mL Chloroform hinzu und rührt weitere 118h bei 60°C. Man verdünnt den Ansatz mit 2.5 mL Chloroform fällt das Polymere aus in 100 mL DMF. Das Polymere wird gesammelt, 10 mL Methanol werden zugegeben und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert. Nach dreimaligem Wiederholen dieses Schritts wird das Produkt im Ölpumpenvakuum bei 80°C über 48 h getrocknet. Man erhält 2.5 g (= 53.1 %d.Th.) eines gelblichen, festen Waxes.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 4.90 – 4.20 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, -N-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.40 – 4.30 (1 H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.80 – 3.55 (2 H_{R14(a)}, 1 H_{R14(b)}, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.55 – 3.25 (11 H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, -N(CH₃)₃), 3.20 – 2.20 (4 H_{PEI}, 2 H_Q, 2 H_{R14(b)}, 1 H_{R14(a)}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 1.70 – 1.05 (26 H_{R14}, -CHOH-(CH₂)₁₃-CH₃-), 1.00 – 0.80 (3 H_{R14}, -(CH₂)₁₃-CH₃); ¹³C-NMR (C₆D₆, δ [ppm]): 71.0 – 67.0 (-N-CH₂-CHOH-CH₂-CH₂-), 66.0 – 61.0 (-N-CH₂-CHOH-), 54.8 (CH₂-N(CH₃)₃), 54.7 – 51.0 (-N-CH₂-CH₂-N-), 36.1 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 33.5 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.9 (-CH₂-(CH₂)₉-CH₂-), 26.1 (-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-), 22.8 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.2 (-CH₂-CH₃); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3362, 2954, 2917, 2849, 1653, 1466, 1376, 1339, 1261, 1081, 965, 860, 720, 569; DSC: T_M = 21.6°C; Elementaranalyse, gefunden (berechnet für [C₂H₄N]_{1-x}[C₆H₁₅NO]_x[C₁₄H₃₃O]_y, x = 0.1, y = 0.6): C: 69.15 (27.9), H: 11.88 (4.9), N: 6.38 (6.38); Log D (in CDCl₃): -9.33

Synthese von PEI(10kD)_{10Q}^{60R14}, P8

8.8 g (0.037 mol) 1,2-Epoxyhexadecan wurden zu 2.6 g (0.061 mol) Polyethylenimin gegeben und mit einem KPG – Rührer bei 80°C für 67 h gerührt. Danach gibt man 0.9 g (0.006 mol) Glycidyltrimethylammoniumchlorid (50wt% in H₂O) hinzu und rührt weitere 24h bei 80°C. Man erhält ein farbloses Wachs in quantitativer Ausbeute.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 4.90 – 4.20 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, -N-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.40 – 4.30 (1 H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.80 – 3.55 (2 H_{R14(a)}, 1 H_{R14(b)}, PEI-CH-CH₂OH, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.55 – 3.25

(11 H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, -N(CH₃)₃), 3.20 – 2.20 (4 H_{PEI}, 2 H_Q, 2 H_{R14(b)}, 1 H_{R14(a)}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-N-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH-CH₂OH-), 1.70 – 1.05 (26 H_{R14}, -CHOH-(CH₂)₁₃-CH₃-), 1.00 – 0.80 (3 H_{R14}, -(CH₂)₁₃-CH₃); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 71.0 – 67.0 (-N-CH₂-CHOH-CH₂-CH₂-), 66.0 – 61.0 (-N-CH₂-CHOH-), 54.8 (CH₂-N(CH₃)₃), 54.7 – 51.0 (-N-CH₂-CH₂-N-), 35.3 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 32.0 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.8 (-CH₂-(CH₂)₉-CH₂-), 26.1 (-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-), 22.8 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.2 (-CH₂-CH₃); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3360, 2954, 2917, 2849, 1662, 1466, 1294, 1079, 965, 860, 720; DSC: T_M = 26.5°C; Elementaranalyse, gefunden (berechnet für [C₂H₄N]_{1-x}·[C₆H₁₅NO]_x[C₁₄H₃₃O]_y, x = 0.1, y = 0.6): C: 70.43 (28.03), H: 12.10 (4.92), N: 6.41 (6.41); Log D (in CDCl₃): -9.47

In analoger Weise zu Polymer **P8** stellt man **P9** (PEI(10kD)^{60R14}) her.

A.2 Polystyrol-Quat-Polymere

Synthese von 2-Brom-2-methylpropionsäure-2,5-dioxopyrrolidin-1-ylester (I1)

Zu einer Lösung von 56.0 g (0.335 mol) 2-Brom-2-methylpropionsäure in 57 mL Tetrahydrofuran gibt man 0.4 g (0.003 mol) 4-Dimethylaminopyridin und rührt die Lösung bei 20°C für fünf Minuten. Anschließend fügt man eine Lösung von 42.9 g (0.373 mol) N-Hydroxysuccinimid in 224 mL Tetrahydrofuran, kühlt die Reaktionsmischung mit Eiswasser auf 0°C und gibt langsam eine Lösung von 76.9 g (0.373 mol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 170 mL Tetrahydrofuran hinein. Man läßt auf 20 °C auftauen und rührt 216h lang nach ehe die Lösung vom weißen Niederschlag abgenutscht wird. Das Filtrat wird gesammelt, unter reduziertem Druck bei 30°C weitgehend vom Lösungsmittel befreit und das flüssige Rohprodukt in 1L demineralisiertem Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit 120 mL Diethylether eine Stunde lang bei Raumtemperatur verrührt, ehe man die Ether-Phase separiert, über MgSO₄ trocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Nach Trocknen im Vakuum einer Membranpumpe bei 40°C für 19h erhält man 55.4 g (62.5 %d.Th) eines weißen Pulvers.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 2.83 (H-5), 2.06 (H-1), ¹³C-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 168.7 (C-4), 167.6 (C-3), 51.4 (C-2), 30.8 (C-1), 25.7 (C-5), IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 2943, 2851, 1807, 1776, 1730, 1574, 1464, 1455, 1424, 1370, 1254, 1203, 1074, 989, 923, 856, 808, 734, 641, 598, 475, Elementaranalyse, gefunden (berechnet für C₈H₁₀N₁O₄Br₁): C: 35.99 (37.36), H: 3.98 (3.92), N: 5.45 (5.45)

Synthese von Polystyrol Aktivester (PSA1)

1035.4 g (9.941 mol) Styrol werden bei 20 °C für 20 Minuten unter stetigen Stickstoff – Strom gerührt, danach gibt man 32.9 g (0.229 mol) Kupfer(I)bromid und 39.8 g (0.229 mol) N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin unter Stickstoff – Gegenstrom hinzu und rührt noch 10 Minuten unter Stickstoff – Strom nach. 52.7 g (0.199 mol) 2-Brom-2-methylpropionsäure-2,5-dioxopyrrolidin-1-ylester werden zugegeben und das Gemisch wird wieder 10 Minuten lang unter Stickstoff-Strom gerührt. Anschließend erhitzt man auf 80 °C und rührt 8 Stunden lang unter leichtem Stickstoff-Strom, ehe man auf Raumtemperatur erkalten und die Mischung an der Luft über Nacht stehen lässt. Das Polymer wird isoliert durch Fällung in einer Mischung aus 1 L einer wässrigen NH₄Cl – Lösung und 7 L Methanol und 72 stündigem Nachrühren. Der Niederschlag wird ab- und trockengesaugt, das gesammelte Polymer in 1.7 L Toluol gelöst und erneut gefällt, diesmal aus 1.5 L einer 10 wt%igen NH₄Cl – Lösung und 2.6 L Methanol. Das Präzipitat wird danach mit 10.6 L Methanol 30 Minuten lang gerührt, vom Flüssigen abgetrennt und noch zweimal mit je 0.5 L Methanol einmal 30 Minuten und einmal 17 Stunden, mit jeweils frischem Lösungsmittel gerührt. Nach Trockensaugen des Niederschlags wird das Polymere bei 60°C über 24 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 505.4 g (46% d.Th), weißes Pulver.

¹H-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 7.20 - 6.85 (H-9, H-11), 6.85 – 6.30 (H-10), 2.80 – 2.70 (H-1), 2.10 – 1.70 (H-5, H-7), 1.70 – 1.20 (H-6), ¹³C-NMR (CDCl₃, δ [ppm]): 170.0 (C-3), 169.0 (C-2), 147.0 – 145.0 (C-8), 129.0 – 127.0 (C-9, C-10), 127.0 – 125.0 (C-11), 48.0 – 41.5 (C-6), 41.5 – 39.5 (C-7), 27.7 (C-4), 25.7 (C-1), 21.6 (C-5), IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3082, 3059, 3025, 2920, 2848, 1807, 1782, 1742, 1600, 1583, 1492, 1451, 1367, 1203, 1181, 1154, 1065, 1028, 906, 842, 755, 695, 538, 465, DSC: T_G = 82.4°C, Molekulargewicht GPC:

$M_n = 6,407$ g/mol, $M_w/M_n = 1.036$, $^1\text{H-NMR}$: $M_n = 6,005$ g/mol, Elementaranalyse C: 88.91, H: 7.46, N: 0.11, entsprechend $M_n = 12,982$ g/mol

Die Herstellung von **PSA2** erfolgte nach ähnlicher Vorschrift, jedoch wurde am Anfang mittels dreier Einfrier-Auftau-Zyklen entgast und die Reaktion wurde in einer geschlossenen Apparatur (Druckausgleich: aufgesetzter Ballon) unter Stickstoff, jedoch ohne Stickstoff – Strom ausgeführt. Es wurden 2.17g (14.6 % d.Th) eines gelb-weißen Pulvers erhalten.

Synthese von Poly[Ethylenimin-co-(Ethylenimin-g-Polystyrol)-co-(Ethylenimine-g-{2-hydroxypropyl-3-(N,N,N-trimethylammoniumchlorid)})], PEI(10kD)_{11Q}^{6.1PS(2.3kD)}, PPS1

0.5 g (10.5 mmol) Polyethylenimin wurden in 9 mL Chloroform gelöst, 0.2 g (1.1 mmol) Glycidyltrimethylammoniumchlorid und 1.5 g (0.6 mmol) Polystyrol Aktivester **PSA2** ($M_n = 2,330$ g/mol, $M_w/M_n = 1.078$), gelöst in 3.8 mL Chloroform, wurden zugegeben und das Gemisch für 23 h bei 60 °C gerührt. Danach wurden 2.3 g (37.2 mmol) 2-Aminoethanol beigefügt und für weitere 66 h rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck weitgehend entfernt und das Produkt in 15 mL VE-Wasser gefällt. Das Fällungsgemisch wurde 10 Minuten lang bei 2.800 g zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen und das Zentrifugat bei 60 °C für 19h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.2 g (51.2% d.Th), gelbes, wachsartig-festes Polymer.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ [ppm]): 7.20 - 6.85 (H-17, H-19, H-23, H-25), 6.85 – 6.30 (H-18, H-24), 4.50 – 3.10 (H-8, H-21), 3.80 – 3.60 (H-26), 3.50 – 3.30 (H-4, H-5), 3.40 – 3.20 (H-9, H-10), 3.00 – 2.80 (H-27), 3.00 – 2.40 (H-1 – H-3, H-6, H-7), 2.20 – 1.70 (H-15), 1.70 – 1.20 (H-14, H-20), 1.24 (H-13), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ [ppm]): 147.0 – 144.0 (C-16, C-20), 129.0 – 126.5 (C-17, C-18, C-23, C-24), 126.5 – 124.5 (C-19, C-25), 62.0 – 60.0 (C-27), 55.0 – 54.0 (C-26), 54.0 – 50.0 (C-1 – C-6), 48.9 (C-10), 48.9 – 41.5 (C-14, C-20), 41.5 – 39.5 (C-15, C-21), 28.0 – 24.5 (C-13), IR (ATR; ν [cm^{-1}]): 3281, 3081, 3058, 3025, 2959, 2920, 2848, 1651, 1600, 1583, 1492, 1451, 1362, 1260, 1069, 1026, 907, 866, 798, 756, 696, 538, DSC: $T_G = 60.2^\circ\text{C}$

Analog zur obigen Vorschrift wurde Polymer PEI(10kD)_{10Q}^{2.2PS(6.4kD)} (**PPS2**) aus PEI und Polystyrol-Aktivester **PSA1** hergestellt. Nur ein Aliquot des Produkts wurde wie oben beschrieben aufgereinigt und charakterisiert. Die Hauptmenge wurde nach dem Trocknen ohne weitere Aufreinigung zur Herstellung des Addukts **A6** verwendet.

B Adduktsynthesen

B.1 Zwei-Stufen Adduktsynthese

Synthese von [MMT/CTAB]

5,3L VE-Wasser wird in einem 6L Dreihalskolben vorgelegt und mit 106g (0,2942mol) Natrium-Montmorillonit versetzt. Die Lösung wird für 4h bei 65°C und 150Umdr./min (KPG-Rührer) gerührt. 158,98g (0,4362mol) Cetrimoniumbromid werden zugegeben und die Lösung weitere 24h bei 65°C und 150Umdr./min gerührt. Die Lösung wird anschließend für 10 Minuten bei 6000Umdr./min zentrifugiert, der Feststoff gesammelt und für 96h im Hochvakuum bei 80°C getrocknet.

Synthese von [MMT/PEI_{13Q}] durch Verdrängung von CTAB

4,55L VE-Wasser werden in einem 6L Dreihalskolben vorgelegt und mit 221,52g [MMT/CTAB] versetzt. Die Lösung wird mit einem KPG-Rührer für 24h bei 65°C und 150 upm gerührt. 171,56g des Primermoleküls PEI(1k)_{10Q}^{80R10} werden in 750mL Ethanol dispergiert und anschließend zur Lösung gegeben. Die Lösung wird weitere 24h bei 65°C und 150 upm gerührt. Die Reinigung des Addukts erfolgt durch Zentrifugation und anschließendem Waschen der festen Phase mit 300mL Ethanol. Nach dem Waschen wird das Addukt für 48h bei 80°C im Hochvakuum getrocknet. ¹H-NMR/MAS (D₂O, δ [ppm]): 3.27 – 3.40 (11H_Q, -N(CH₃)₃), -CH-CH₂-N(CH₃)₃), 3.00 – 2.50 (4H_{PEI}, 2H_Q, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-); TGA: Organischer Anteil: 30.3 wt.% (Theorie: 23.9 wt.%), Zersetzungstemperaturen des Polymeren: 198°C, 300°C, 380°C, XRD: Interlayer distance d₀₀₁ = 2.06 ± 0.20 nm (wide-angle); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3625, 3399, 2918, 2849, 1644, 1468, 1114, 1013, 913, 844, 517; DSC: T_M = 45.9°C; XRF (wt.%): Si (58.4), Al (15.3), Br (13.2), Fe (8.7), Mg (1.8), Ca (1.1), K (0.8), Cl (0.5), Na (0.2), S (0.02)

B.2 Zwei – Stufen Eintopf - Verdrängungssynthese

Herstellung von [MMT/PEI_{10Q}^{80R10B}]

Es wird demineralisiertes Wasser in einem 30 L Kochtopf vorgelegt. Das Na-MMT wird zugegeben und für 4 h bei 65 °C und 110 Umdr./Minute (KPG-Rührer) gerührt. Das CTAB wird anschließend zur Lösung gegeben und die Lösung weitere 24 h bei 65 °C und 110 upm gerührt. Das PEI(10 kD)_{10Q}^{80R10} wird in Ethanol dispergiert und anschließend zur Lösung gegeben. Die Reaktion wird für weitere 72 h bei 65°C und 110 Umdr./Minute fortgeführt. Die Lösung wird nach Reaktionsende zentrifugiert, der Rückstand mit Methanol / Toluol (1:1 vol : vol) aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Der Rückstand wird gesammelt und für 72 h im Hochvakuum bei 80°C getrocknet.

TGA: Organischer Anteil: 67.9 wt.% (Theorie: 65.4 wt.%), Zersetzungstemperatur des Polymeren: 240 °C, XRD: d₀₀₁₍₁₎ 4.92 ± 1.72, d₀₀₁₍₂₎ = 7.51 ± 3.26; IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3625, 3385, 2953, 2921, 2851, 1658, 1465, 1376, 1071, 1014, 915, 515; DSC: T_G = -23.2 °C; ¹H-NMRMAS (CDCl₃, δ [ppm]): 5.20 – 4.10 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.40 (1 H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.70 – 3.45 (1 H_{R10}, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.45 – 3.25 (11 H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, -N(CH₃)₃), 3.00 – 2.10 (4 H_{PEI}, 2 H_Q, 2 H_{R10}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 1.80 – 0.90 (18 H_{R10}, -CHOH-(CH₂)₉-CH₃-), 0.90 – 0.80 (3 H_{R10}, -(CH₂)₉-CH₃); ¹³C-NMRMAS (CDCl₃, δ [ppm]): 35.2 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 31.9 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.7 - 29.3 (-CHOH-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-), 25.8 (-CHOH-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 22.6 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.0 (-CH₂-CH₃); XRF (wt.%): Si (50.7), Br (25.7), Al (11.3), Fe (8.5), Mg (1.3), Cl (1.0), Ca (0.7), K (0.6), S (0.3), Na (0.1)

Herstellung von [MMT/PEI_{10Q}^{60R14}]

301.9 g Na-bentonite **B2** was stirred with a mechanical stirrer (KPG, 110 rpm) in 10.7 L deionized water for 4 h at 65 °C. Afterwards, 285.3 g (0.783 mol) CTAB was added and the mixture was stirred further for 24 h. 347.3 g (1.715 mol) PEI(10kD)_{10Q}^{60R14}, dispersed in 0.65 L isopropanol was then added and the mixture was stirred for another 92 h. Afterwards, the mixture was centrifuged at 4472 g (4472 times the acceleration due to gravity) for 10 minutes. The sediment was collected, slurried in 650 mL toluene/methanol (V/V) and again centrifuged. The sediment was collected, again slurried in 500 mL toluene/methanol (V/V) and centrifuged. The sediment was collected and dried under vacuum at 80 °C for 113 h. The substance appeared green-white after drying and gave a powder after grinding. The yield was 455.1 g (70.1 % of theory).

Calcination: Organic material: 60.6 wt.% (theory: 53.5 wt.%); XRD: Interlayer distance $d_{001} = 4.01 \pm 0.40$ (wide-angle); IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3625, 3370, 2954, 2917, 2849, 1651, 1467, 1069, 1007, 912, 839, 512, DSC: $T_M = 16.9$ °C; ¹H-HRMAS (CDCl₃, δ [ppm]): 5.10 – 4.10 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.30 (1 H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.90 – 3.50 (2 H_{R14(a)}, 1 H_{R14(b)}, PEI-CH-CH₂OH, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.50 – 3.20 (11 H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, 3.00 – 2.10 (4 H_{PEI}, 2 H_Q, 2 H_{R14(b)}, 1 H_{R14(a)}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-CH₂-CHOH-, PEI-CH-CH₂OH-), 1.80 – 0.95 (26 H_{R14}, -CHOH-(CH₂)₁₃-CH₃-), 0.90 – 0.40 (3 H_{R14}, -(CH₂)₁₃-CH₃); ¹³C-HRMAS (CDCl₃, δ [ppm]): 53.3 (CTAB, -N-(CH₃)₃), 31.8 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.6 - 29.2 (-CHOH-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-CH₂-), 25.8 (-CHOH-CH₂-CH₂-(CH₂)₉-), 22.5 (-CH₂-CH₂-CH₃), 13.9 (-CH₂-CH₃); XRF (wt.%): Si (42.0), Br (29.9), Al (10.0), Fe (9.1), Ca (4.0), Mg (1.8), Cl (1.7), K (1.1), S (0.4), Na (0.1)

B.3 „High-C“ - Synthese von [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]

a) Labormaßstab

2,54 g Na-Bentonit werden in einem 250 mL Dreihalskolben vorgelegt und mit 2,5 mL VE-Wasser versetzt. 3,88 g CTAB werden mit 3,9 mL VE-Wasser aufgeschlämmt und zum Bentonit gegeben. 4,75 g PEI_{10Q}^{80R10}, mit 5 mL Ethanol versetzt werden für 5 Minuten im Ultraschallbad dispergiert und zum MMT/CTAB – Gemisch gegeben, anschließend wird 66 h lang bei 65 °C mit einem KPG-Rührer bei 150 upm gerührt. Die Mischung wird nach Reaktionsende mit 6000 upm für 10 Minuten zentrifugiert und die flüssige Phase verworfen. Der Feststoff wird mit 7,2 mL Toluol/Methanol (1:1 vol : vol) versetzt, für 30 Minuten verrührt und erneut zentrifugiert. Der Reinigungsschritt wird anschließend zwei weitere Male wiederholt. Das Addukt wird für 68 h bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Ausbeute: 3,74 g = 51,3 % d.Th.

Kalziniierung: Organisches Material: 65.9 wt.% (Theorie: 65.8 wt.%), XRD: $d_{001} = 4.27 \pm 0.51$; IR (ATR; ν [cm⁻¹]): 3625, 3381, 2953, 2920, 2851, 1653, 1465, 1377, 1067, 1009, 913, 514; DSC: $T_G = -25.0$ °C; ¹H-HRMAS (CDCl₃, δ [ppm]): 5.20 – 4.10 (4 H_{PEI}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 4.40 (1 H_Q, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.70 – 3.45 (1 H_{R10}, -CH₂-CHOH-CH₂-), 3.45 – 3.25 (11 H_Q, -CH-CH₂-N(CH₃)₃, -N(CH₃)₃), 3.00 – 2.10 (4 H_{PEI}, 2 H_Q, 2 H_{R10}, D-CH₂-CH₂-D, D-CH₂-CH₂-L, D-CH₂-CH₂-T, L-CH₂-CH₂-D, L-CH₂-CH₂-L, L-CH₂-CH₂-T, T-CH₂-CH₂-D, T-CH₂-CH₂-L, PEI-NH-CH₂-CHOH-, PEI-N-CH₂-CHOH-), 1.80 – 0.90 (18 H_{R10}, -CHOH-(CH₂)₉-CH₃-), 0.90 – 0.80 (3 H_{R10}, -(CH₂)₉-CH₃); ¹³C-HRMAS (CDCl₃, δ [ppm]): 35.2 (-CHOH-CH₂-CH₂-), 31.9 (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 29.7 - 29.3 (-CHOH-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-CH₂-), 25.8 (-CHOH-CH₂-CH₂-(CH₂)₅-), 22.6 (-CH₂-CH₂-CH₃), 14.0 (-CH₂-CH₃); XRF (wt.%): Si (45.0), Br (24.1), Al (10.6), Fe (10.1), Ca (4.8), Mg (2.0), Cl (1.5), K (1.3), S (0.4), Na (0.3)

b) ProduktionsmaßstabDurchführung Charge 1:

44,7 g Polyethylenimin ($M_n = 10 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 2,5$) werden in einem 6 L – Dreihalskolben mit 1692,6 g 1,2-Epoxydedecan (90%, Sigma-Aldrich) gemischt und anschließend bei 80°C für 48 Stunden lang kontinuierlich mit einem KPG – Rührer gerührt. Anschließend wurden 156,6 g Glycidoltrimethylammoniumchlorid zugegeben und weitere 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Zugabe von 2,3 L Ethanol wurde kräftig durchgerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 24 Stunden lang nachgerührt. Man erhielt eine trübe Dispersion von PEI_{10Q}^{80R10} in Ethanol.

Parallel dazu wurden in einem elektrisch beheizbaren 30 L Metallgefäß, ausgerüstet mit einem Blattrührer oder zwei Stahl-Hakenrührern, 1136 g Na-Bentonit bei Raumtemperatur mit 1,7 L deionisiertem Wasser und einer Aufschlammung von 1735,6 g N,N,N-Trimethyl-N-hexadecylammoniumbromid (= CTAB, technisch, BSAF) gemischt. Die PEI_{10Q}^{80R10} / Ethanol – Dispersion wurde zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur sechs Tage lang stetig durchgerührt (80 Umdr. / Minute). Man kühlte dann auf 20 °C ab und rührte weitere 24 Stunden lang nach. Das Gemisch wurde für 2 Stunden stehen gelassen, die überstehende Flüssigkeit wurde anschließend abdekantiert. Die feste Phase wird mit 500 mL Methanol versetzt, 10 Minuten lang gerührt und – nach Absetzen des Feststoffs – erneut dekantiert. Zur Aufreinigung wird der nun lehmartige Feststoff mit zwei Litern Ethanol gewaschen und das Ethanol abdekantiert. Man verrührt den Rückstand dann mit zwei Litern Toluol und giesst in die entstandene Dispersion einen Liter Methanol, rührt 20 Minuten lang durch und läßt dann erneut stehen. Das Gemisch separiert in eine leichte, flüssige und eine viskos – trübe schwere Phase. Die flüssige Phase wird abgetrennt und verworfen. Danach wird erneut 1 L Methanol zugegeben, aufgerührt, absitzen gelassen und das Solvenz abdekantiert. Der gesamte Vorgang der Toluol / Methanol – Behandlung wird zwei mal wiederholt, wobei die viskose Phase bei jedem Schritt zäher wird. Abschließend wird das Produkt mit drei Litern Methanol bedeckt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Nach Zugabe von zwei weiteren Litern Methanol rührt man die Dispersion 24 Stunden lang, wodurch ein halbfestes Produkt entsteht, welches mit einem Sieb vom flüssigen Extrakt abgetrennt werden kann. Das erhaltene Produkt wird im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C für 48 Stunden getrocknet.

Tabelle A2.1: Eingesetzte Substanzmengen und Ausbeuten an [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}]-Addukt
(Rührer: Heidolph RZR 2021, 50 W Nennlast, 27 W Abgabelast)

	mPEI [g]	mEDD [g]	mQuat [g]	mNaB [g]	mCTAB [g]	mAddukt [kg]	Ausb. [%d.Th]	X _{MMT} [wt%]	Bemerkung
C1	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6	2.78	81.1	32.48	80 rpm, (a) (b)
C2	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6	3.20	93.2	32.43	80 rpm, (a) (c)
C3	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6	2.85	83.1	31.56	80 rpm, (d)
C4	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6	2.97	86.6	33.06	80 rpm, (d) (e)
C5	444.7	1692.6	156.6	1136.2	1735.6	2.70	78.6	32.14	80 rpm, (d)
C6	889.4	3385.2	313.2	2272.4	3471.2	5.08	74.1	n.d.	60 rpm, (d)(f)(g)
C7	640.4	2369.6	225.5	1636.1	2499.3	4.14	83.8	n.d.	60 rpm, (d)(f)

PEI = Polyethylenimin, EDD = 1,2-Epoxydodecan, Quat = Glycidoltrimethylammoniumchlorid, Na-B = Natrium-Bentonit, Addukt = [MMT/PEI_{10Q}^{80R10}], X_{MMT} = Feststoffgehalt lt. Verbrennungsanalyse

(a) Durchführung in Gussasphalt – Mischer (48 rpm / 24 rpm Haupt- und Planetenachse)

(b) Dunkelfärbung des Produkts durch Bitumen-Reste aus Mischwerk

(c) Gussasphalt – Mischer am Ende der Synthese defekt

(d) Durchführung in beheizbaren 30L – Einweckkesseln mit 2 KPG – Rührern mit Stahlhaken, Zugabe von zusätzlich 4 L Wasser und 1 L Ethanol während der Synthese.

(e) KPG – Rührer während Synthese defekt. Der Ersatz durch einen schwächeren Rührer

verhinderte das Rührern sehr zäher Massen. Der Toluol/Methanol – Waschgang wurde nur zwei mal durchgeführt

(f) Die Umsetzung PEI + EDD + Quat erfolgte im 30L – Rührkessel, nicht im 6L Dreihalskolben.

(g) Defekt des KPG – Rührers während der Synthese führte zur Rot-Braunfärbung des Produkts

C Kompositherstellung

Methoden:

Optische Mikroskopie wurde an einem Zeiss Axio Imager A1m, ausgerüstet mit der Zeiss AxioCam Mrc Kamera (4 MPixels) im Dunkelfeld oder in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Polarisatoren durchgeführt. Die Probenpräparation von Bitumen erfolgte, indem eine kleine Substanzmenge auf einen Objektträger aufgebracht wurde, auf dem an den Rändern 3.5 µm dicke Mylar C – Polymerfilme als Abstandhalter angebracht waren. Die Probe wurde mit einem zweiten Objektträger bedeckt, auf 90 °C erwärmt und mit einem 10 kg Gewischt beschwert für 30 Minuten stehengelassen.

Rheologische Messungen wurden mit Hilfe eines spannungskontrollierten TA Instruments AR 2000ex Schwingungsrheometers mit paralleler Platte – Platte Geometrie (Radius = 20 mm), ausgerüstet mit einer TA – Heizeinheit (= nur Erhitzung der Bodenplatte), ausgeführt. Die Proben wurden mit einem Heißluftföhn auf etwa 60°C erhitzt und auf die vorgeheizte (60°C) untere Platte des Rheometers aufgegeben. Anschließend wurde die obere Platte auf den gewünschten Plattenabstand abgesenkt und nach dem Abkühlen wurden die überstehenden Probenränder mit einem Skalpell getrimmt.

Zum **Mischen und Extrudieren** von Kompositen wurde ein Brabender Stand-Alone KE 19 Einschnecken – Laborextruder, ausgerüstet mit einer Dispergierschnecke 644244 (Durchmesser D = 19 mm, Länge = 47.5 cm, Kompressionsverhältnis 4:1, Igel – Mischteil und Maddock-Scherteil, segmentiert, Förderzone = 12D, Kompressionszone=2D, Meteringzone = 3D, Dekompressionszone = 1D) verwendet. Der Extruder war ausgerüstet mit einer Zugabeeinheit bestehend aus einem heizbaren Eingabetrichter (Brabender, Typ 628351.003) und einer motorgetriebenen Schneckenzwangsdosierung, die Steuerung erfolgte computerkontrolliert mittels CANfig – Software.

Substanzen:

Bitumen 70/100 (AMO), Bitumen 30/45 (Shell), Bitumen 50/70 (Nynas), Azalt 50/70 (Total), Cariphalte 25/55-55 (Shell), Olexobit 45 (BP)

Herstellung von Kompositen aus Bitumen und MMT – Addukten

Das Bitumen – Bindemittel wird in einem geschlossenen Blechbehälter eine Stunde lang auf 90°C erhitzt, das Addukt wurde – falls nötig, unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff - zu einem feinen Pulver zerrieben und in das flüssige Bindemittel grob eingerührt. Die Mischung wurde in den vorgeheizten Trichter des Extruders gefüllt und die Schneckenzwangsdosierung mit 45 upm betrieben. Die Extruderschnecke rotierte mit 30 – 150 upm.

D Funktionsparameter

D.1 Masterkurven

Tabelle A.1 Parameterübersicht der ermittelten Masterfunktionen

NPBK-Variante	Alterung	b_0	b_1	m	E_{min}	E_{max}	T_{ref}
AC 22 T S							
AC_Ref	gealtert (WA)	-0,582	1,542	22573	0	41359	20
	nicht gealtert	-0,657	1,599	21476	0	37019	20
AC_5%A	gealtert (WA)	-0,737	1,616	22798	0	28161	20
	nicht gealtert	-0,709	1,773	23106	0	28455	20
AC_10%A	gealtert (WA)	-0,779	1,725	20846	0	28381	20
	nicht gealtert	-0,722	2,410	24931	0	26630	20
AC_5%B	gealtert (WA)	-0,806	1,628	23028	0	32417	20
	nicht gealtert	-0,819	1,563	19112	0	30080	20
AC 16 T S							
AC16_Ref	in situ	-0,699	1,315	18000	0	22215	20
	Labor	-0,522	1,087	20499	0	22625	20
AC16_5%A	In situ	-0,775	1,325	18723	0	21264	20
	Labor	-0,622	1,000	19305	0	26515	20
SMA 11 S							
SMA_Ref	in situ	-0,800	1,635	20406	0	21058	20
	gealtert (WA)	-0,525	1,644	24509	0	36674	20
	nicht gealtert	-0,689	1,564	21866	0	28626	20
SMA_5%A	gealtert (WA)	-0,527	2,070	24869	0	34044	20
	nicht gealtert	-0,512	2,133	23253	0	36208	20
SMA_10%A	in situ	-0,680	1,526	18000	0	20543	20
	gealtert (WA)	-0,624	2,140	21380	0	29715	20
	nicht gealtert	-0,712	2,212	24307	0	23626	20
SMA_5%B	gealtert (WA)	-0,699	1,552	20151	0	23575	20
	nicht gealtert	-0,562	1,995	24030	0	29779	20

D.1.1 SMA 11 S

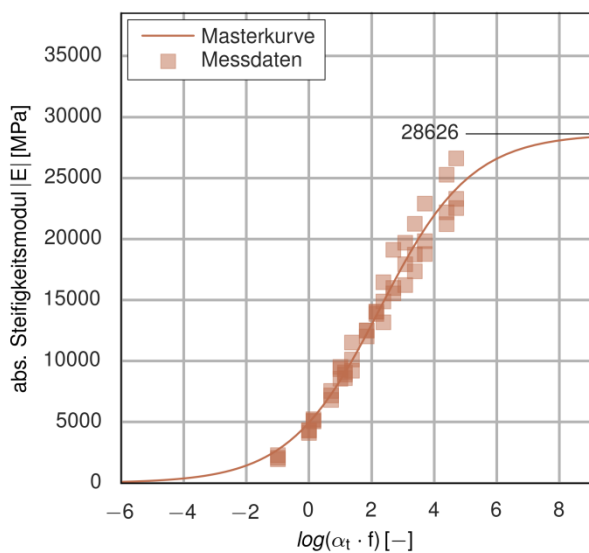


Bild A.1 Masterfunktion, SMA_Ref

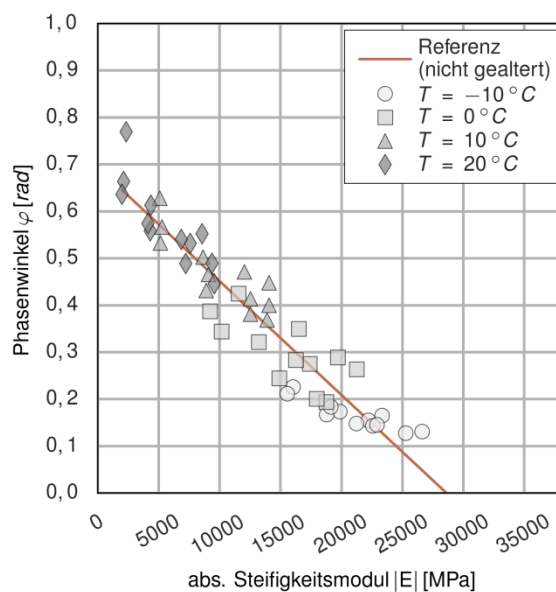


Bild A.2 Grenzmodulfunktion, SMA_Ref

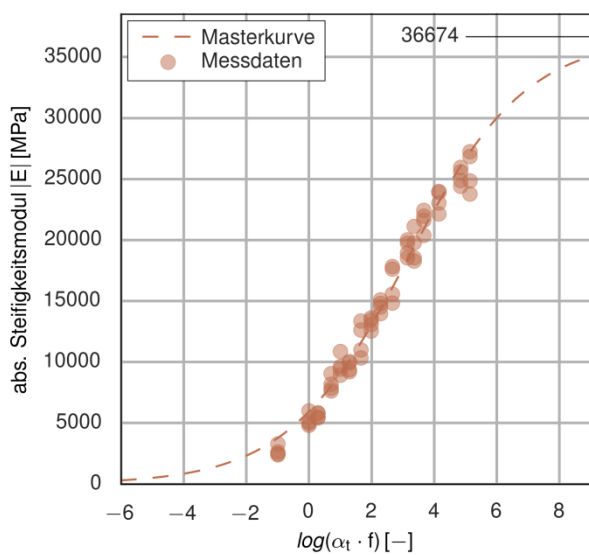


Bild A.3 Masterfunktion, SMA_Ref(WA)

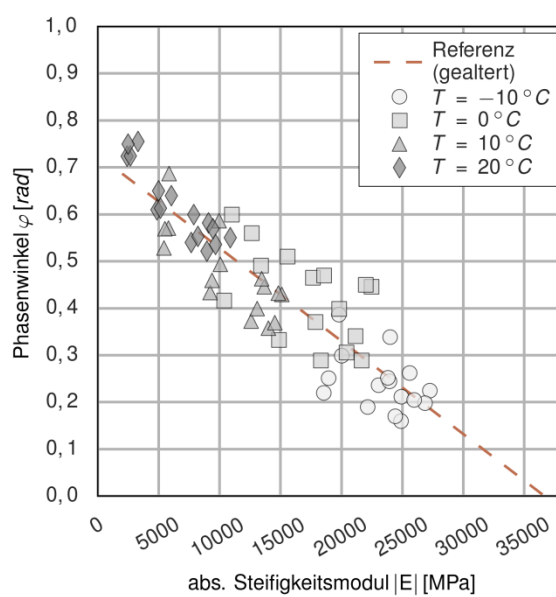


Bild A.4 Grenzmodulfunktion, SMA_Ref(WA)

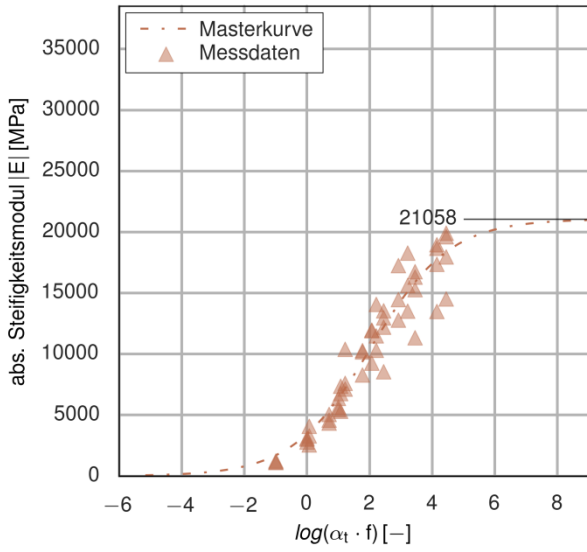


Bild A.5 Masterfunktion, SMA_Ref(in situ)

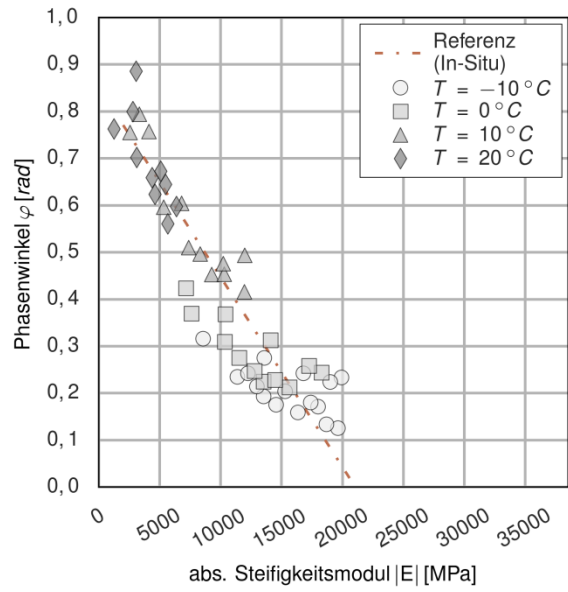


Bild A.6 Grenzmodulfunktion, SMA_Ref(in situ)

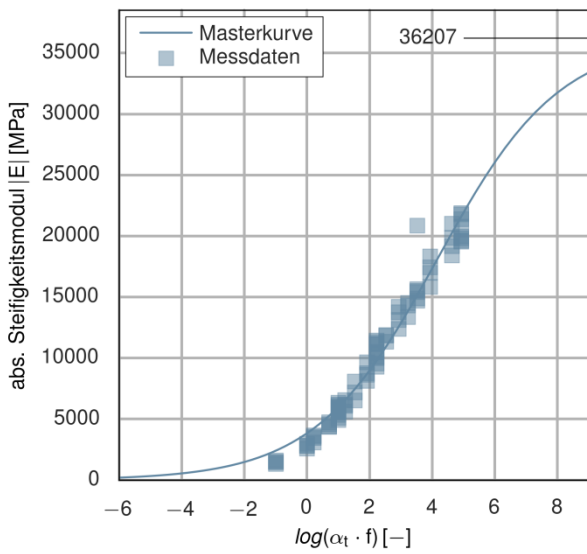


Bild A.7 Masterfunktion, SMA_5%A

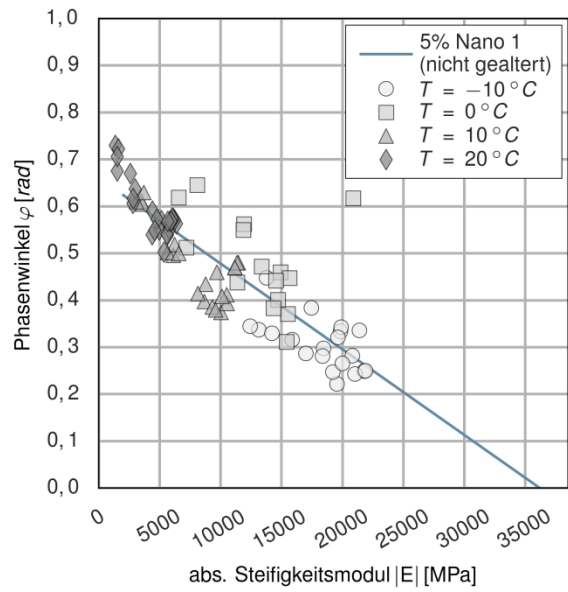


Bild A.8 Grenzmodulfunktion, SMA_5%A

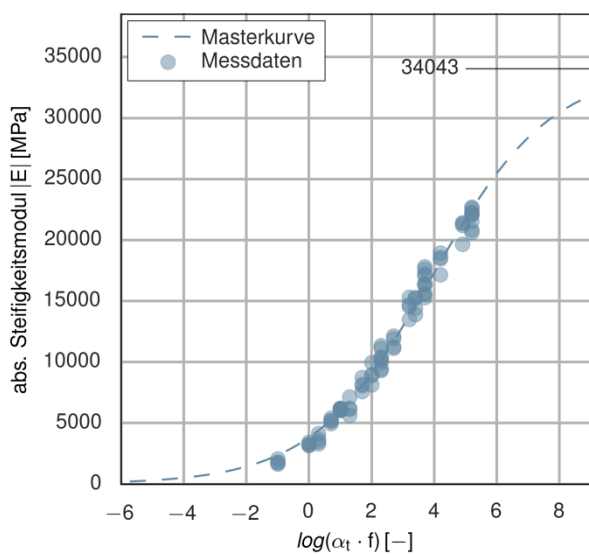


Bild A.9 Masterfunktion, SMA_5%A(WA)

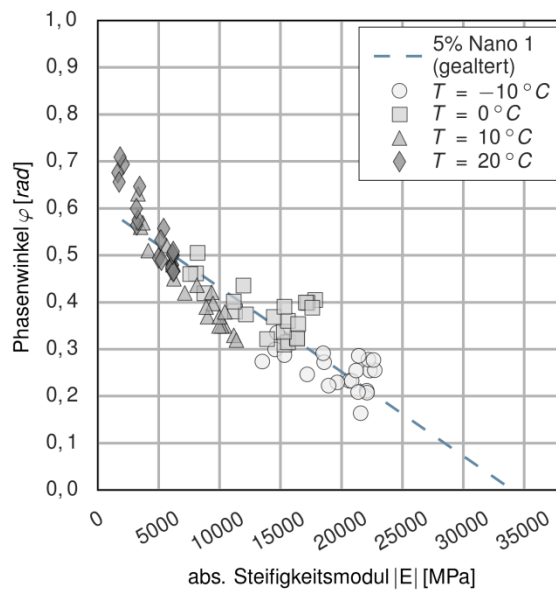


Bild A.10 Grenzmodulfunktion, SMA_5%A(WA)

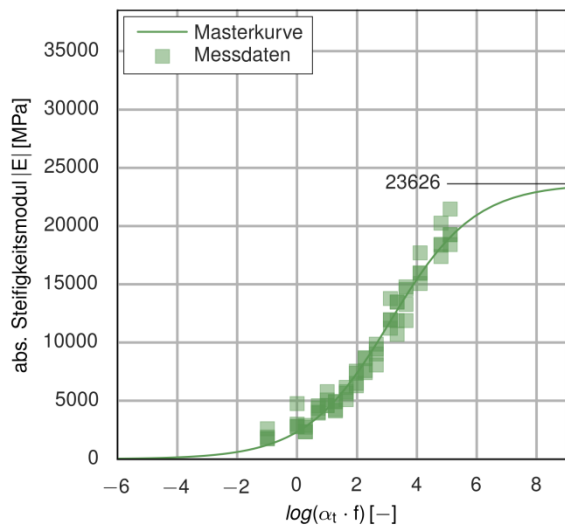


Bild A.11 Masterfunktion, SMA_10%A

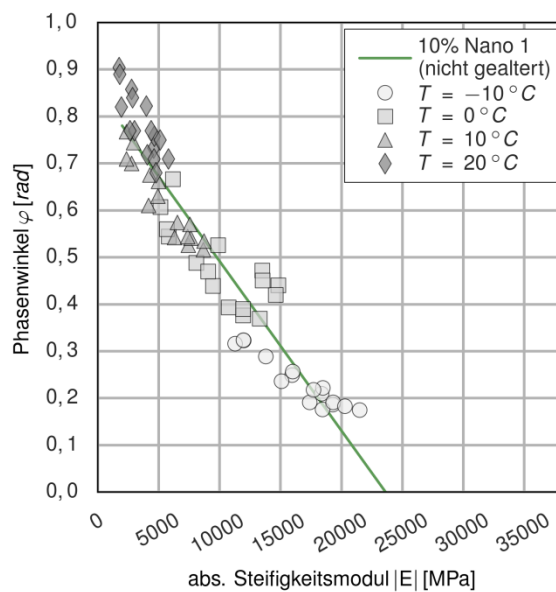


Bild A.12 Grenzmodulfunktion, SMA_10%A

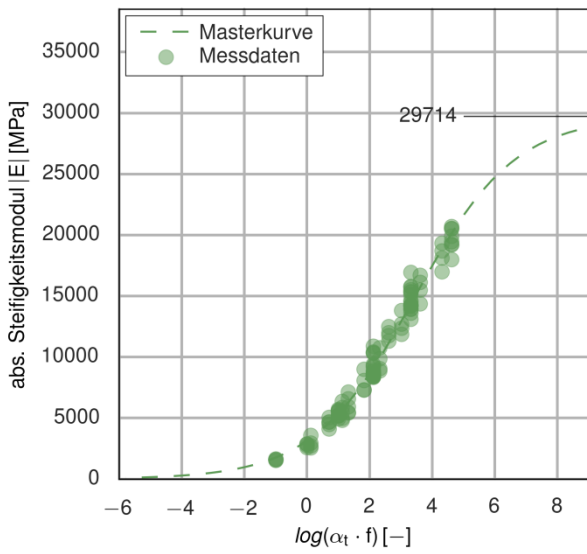


Bild A.13 Masterfunktion, SMA_10%A(WA)

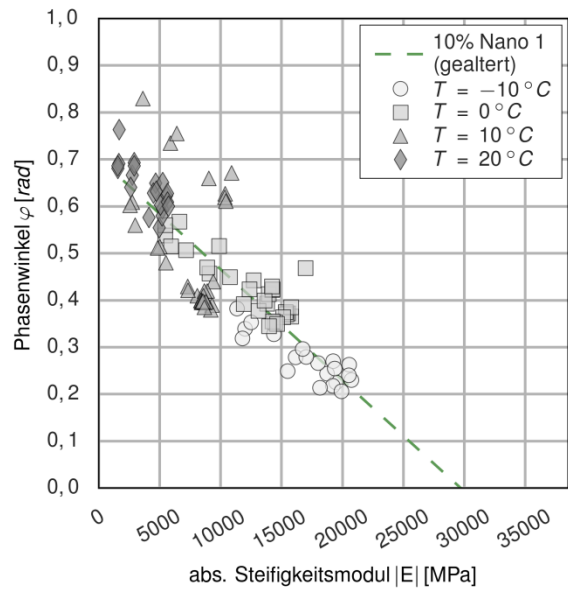


Bild A.14 Grenzmodulfunktion, SMA_10%A(WA)

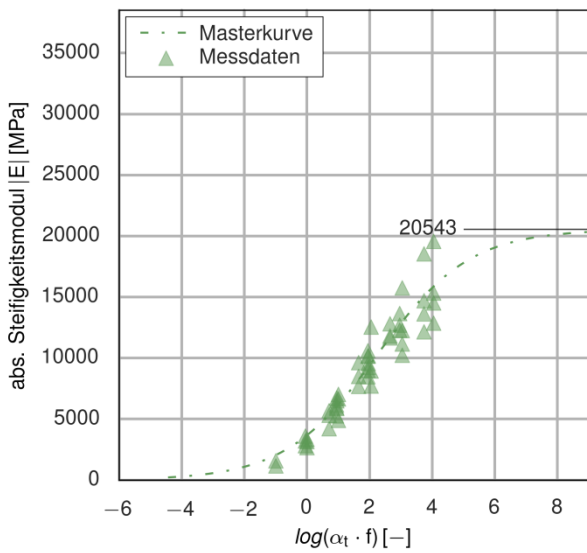


Bild A.15 Masterfunktion, SMA_10%A(in situ)

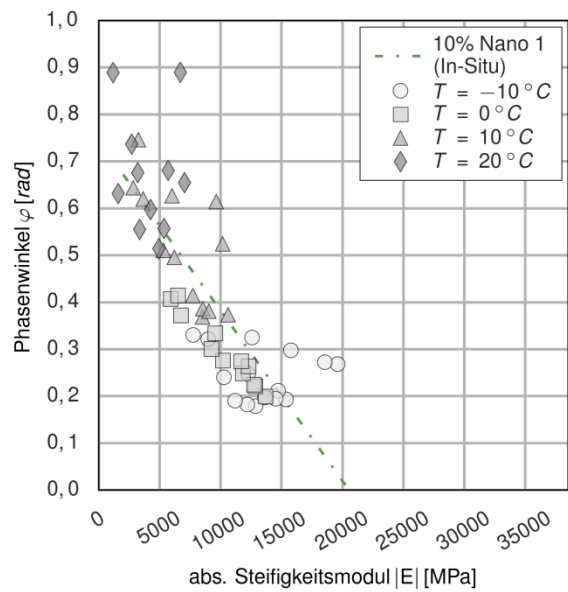


Bild A.16 Grenzmodulfunktion, SMA_10%A(in situ)

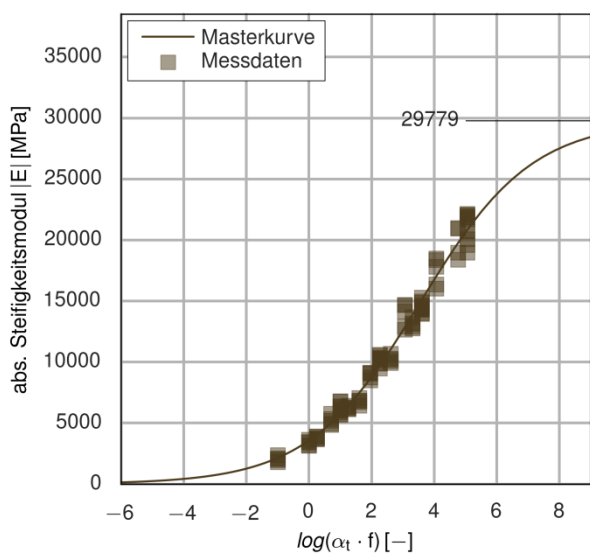


Bild A.17 Masterfunktion, SMA_5%B

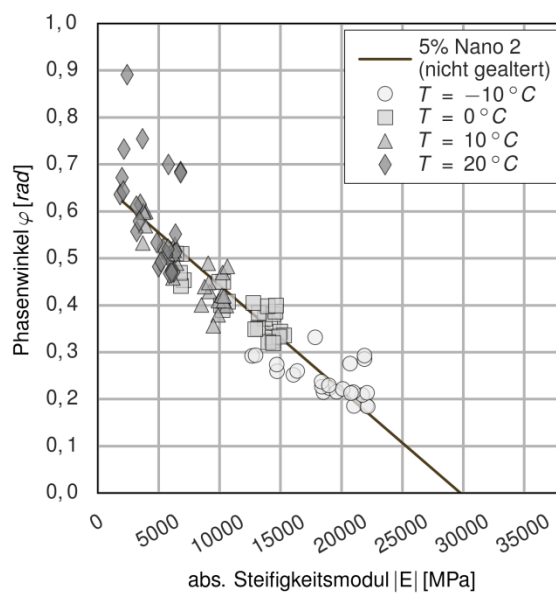


Bild A.18 Grenzmodulfunktion, SMA_5%B

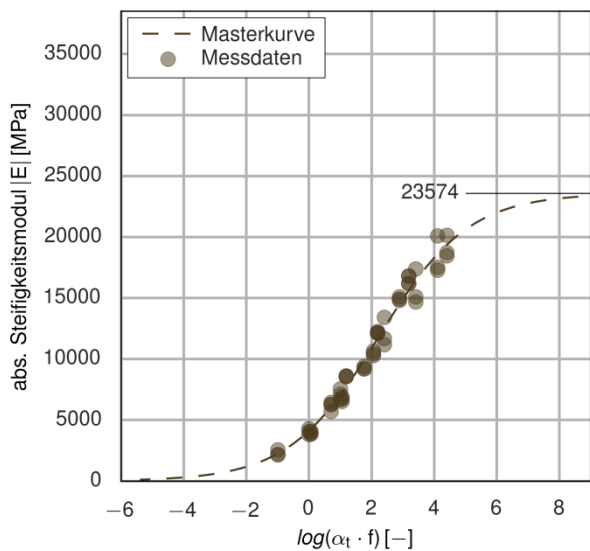


Bild A.19 Masterfunktion, SMA_5%B(WA)

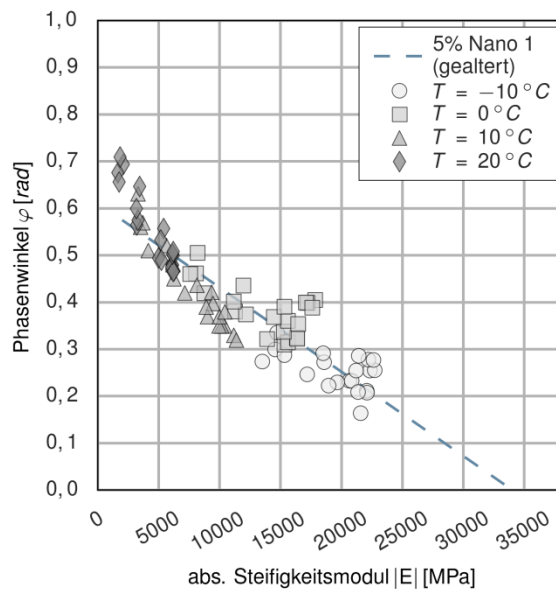


Bild A.20 Grenzmodulfunktion, SMA_5%B(WA)

D.1.2 AC 16 T S

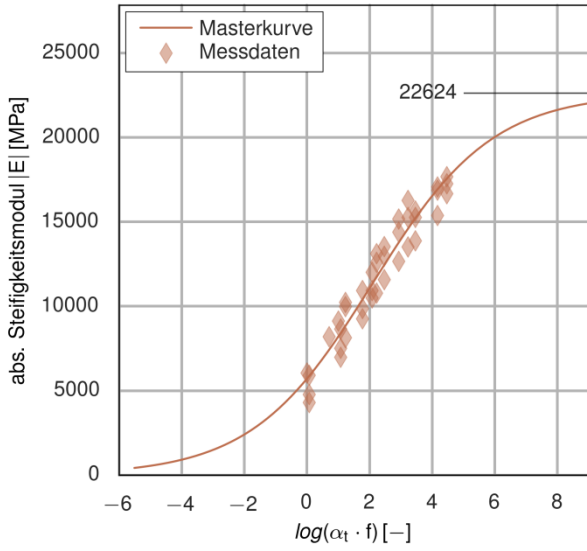


Bild A.21 Masterfunktion, AC16_Ref

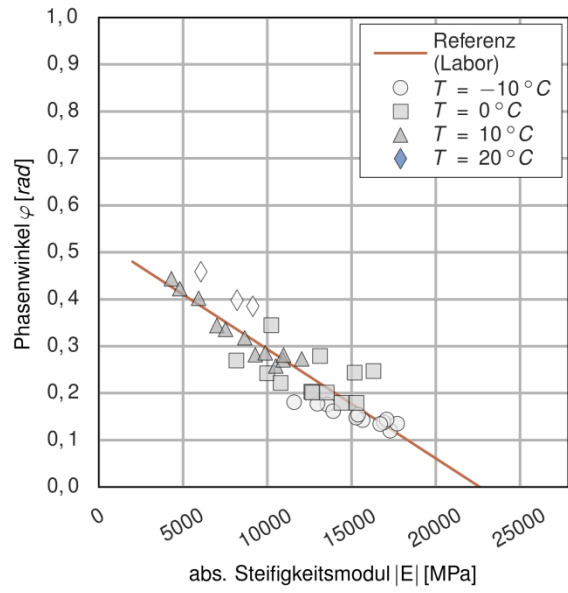


Bild A.22 Grenzmodulfunktion, AC16_Ref

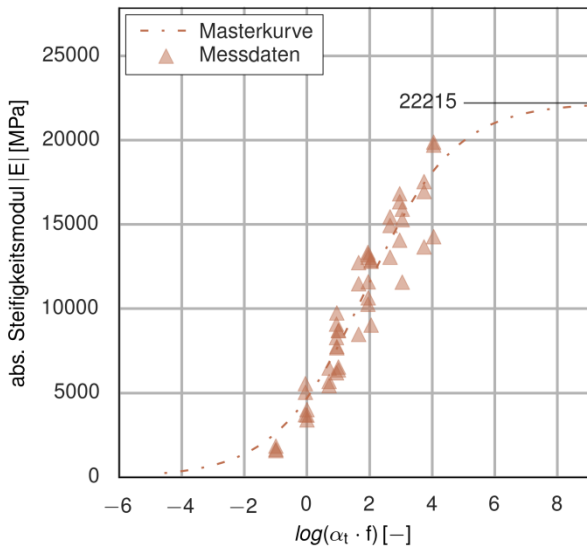


Bild A.23 Masterfunktion , AC16_Ref(in situ)

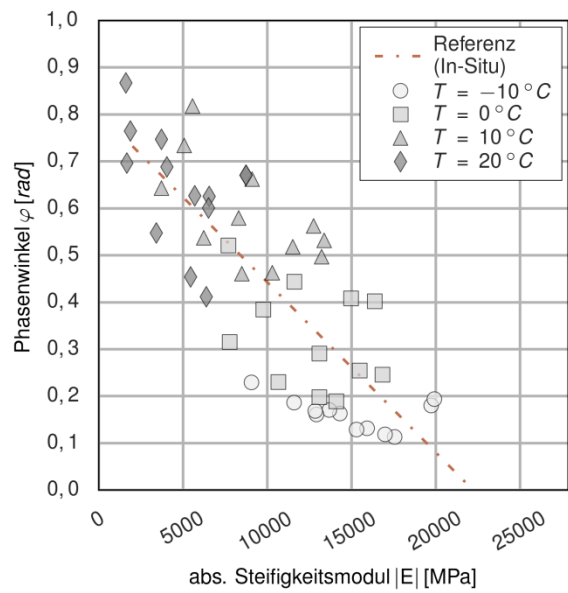


Bild A.24 Grenzmodulfunktion, AC16_Ref(in situ)

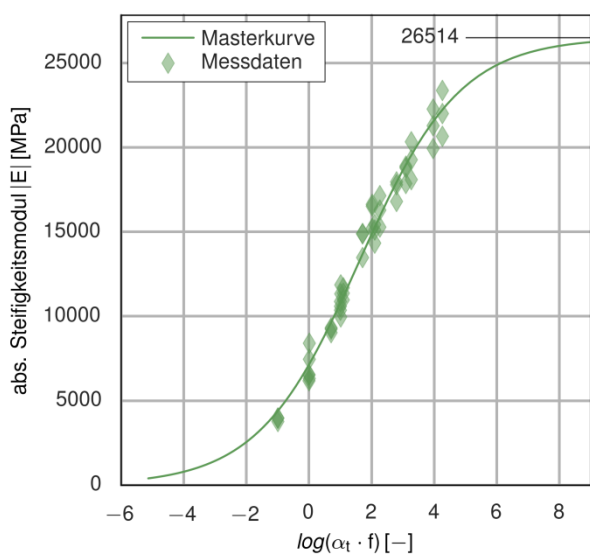


Bild A.25 Masterfunktion, AC16_5%A

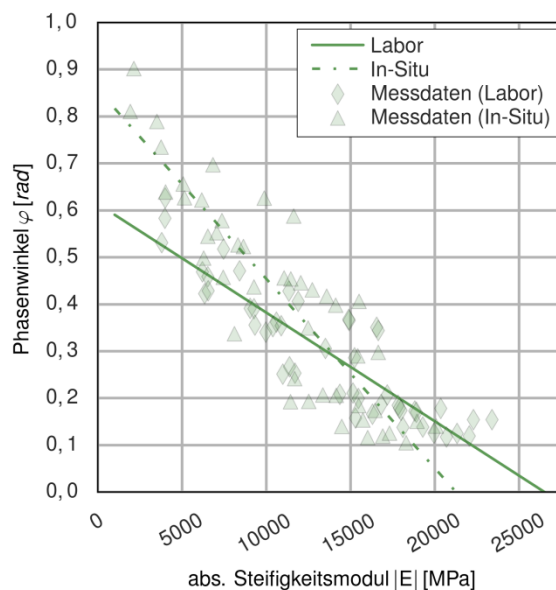


Bild A.26 Grenzmodulfunktion, AC16_5%A

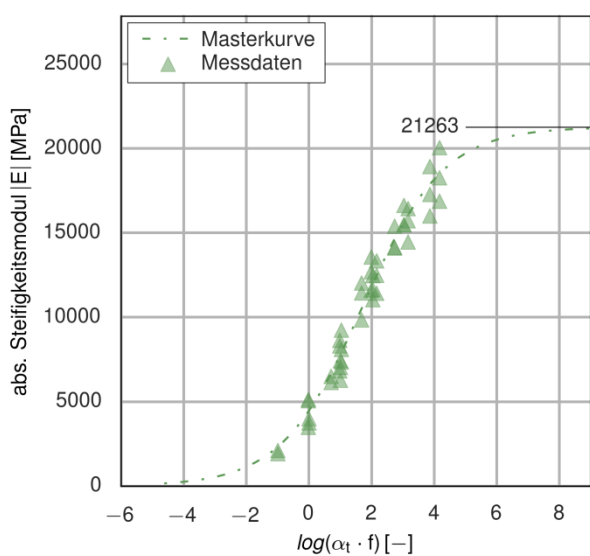


Bild A.27 Masterfunktion, AC16_5%A(in situ)

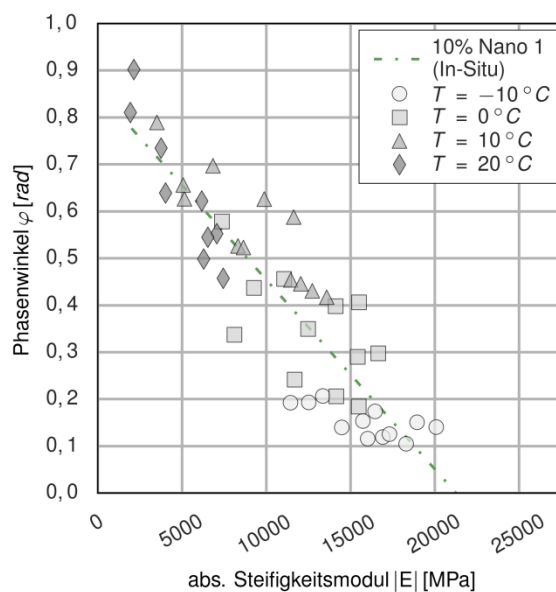


Bild A.28 Grenzmodulfunktion, AC16_5%A(in situ)

D.1.3 AC 22 T S

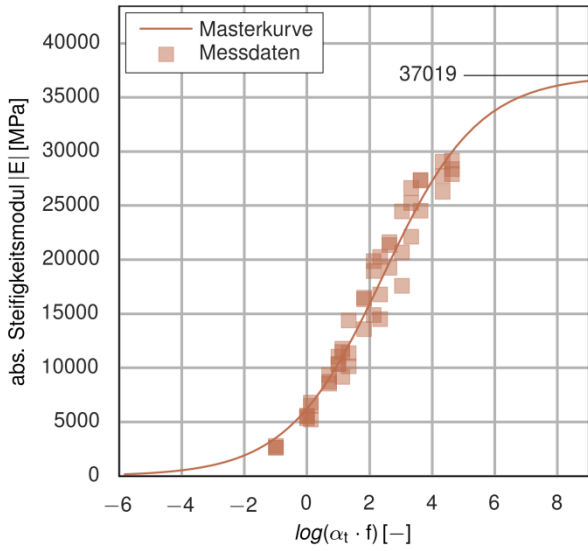


Bild A.29 Masterfunktion, AC_Ref

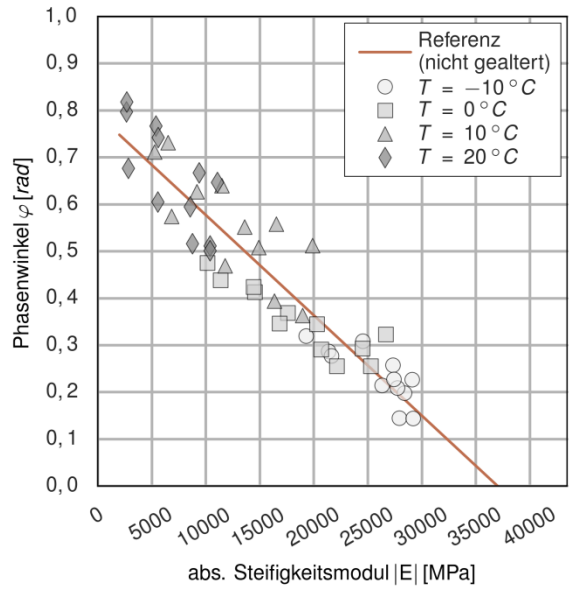


Bild A.30 Grenzmodulfunktion, AC_Ref

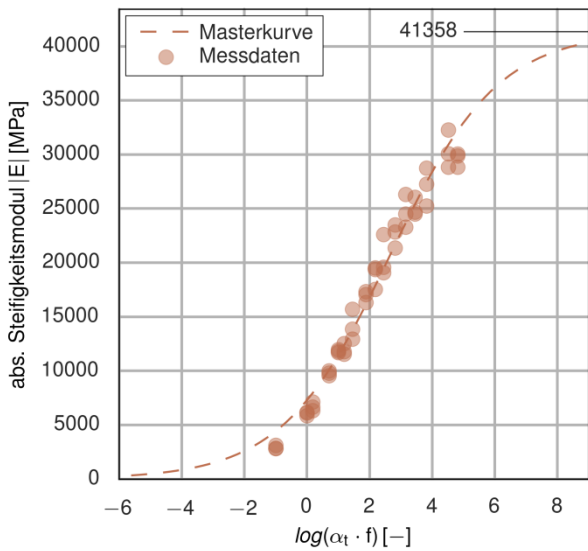


Bild A.31 Masterfunktion, AC_Ref(WA)

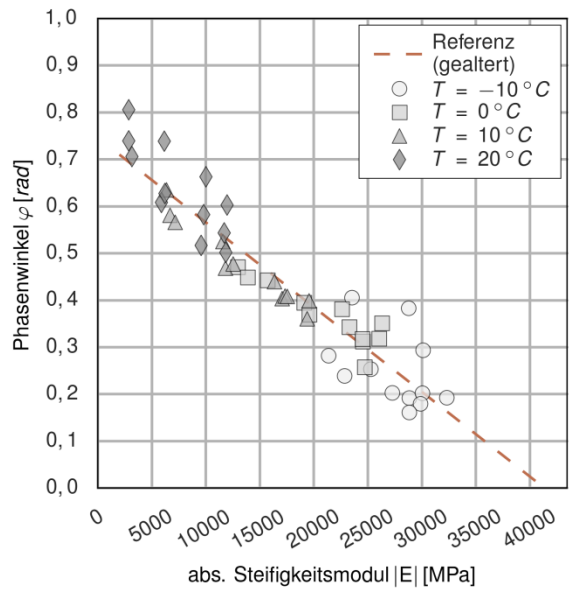


Bild A.32 Grenzmodulfunktion, AC_Ref(WA)

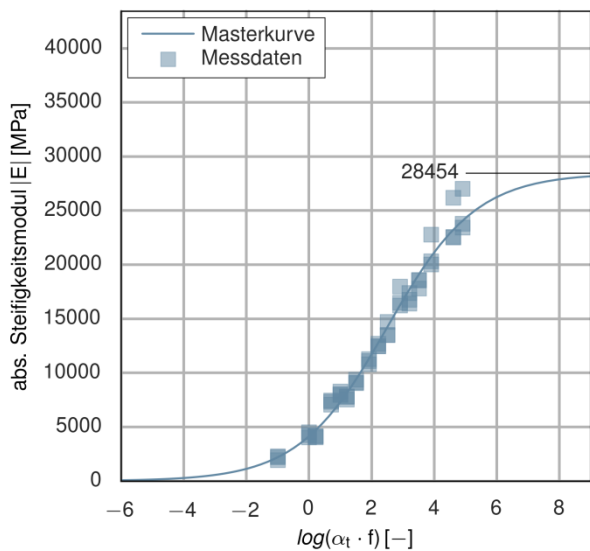


Bild A.33 Masterfunktion, AC_5%A

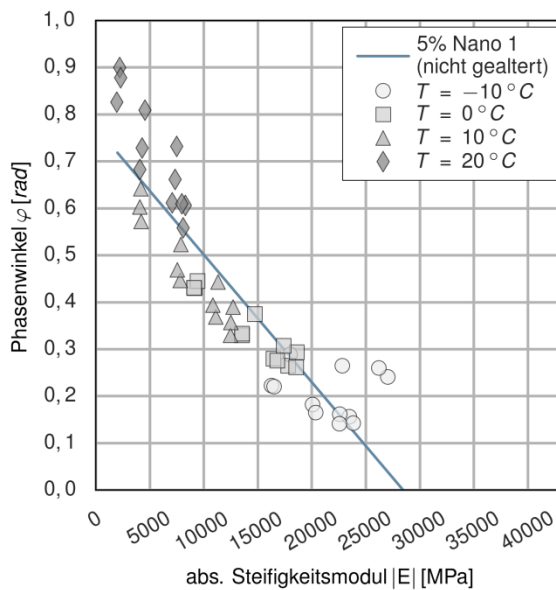


Bild A.34 Grenzmodulfunktion, AC_5%A

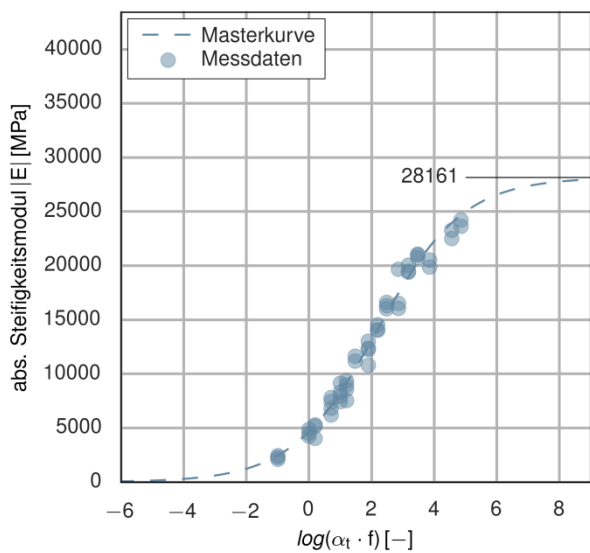


Bild A.35 Masterfunktion, AC_5%A(WA)

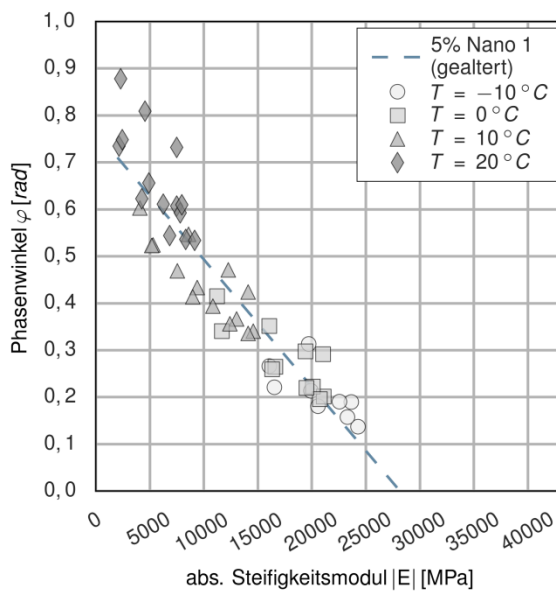


Bild A.36 Grenzmodulfunktion, AC_5%A(WA)

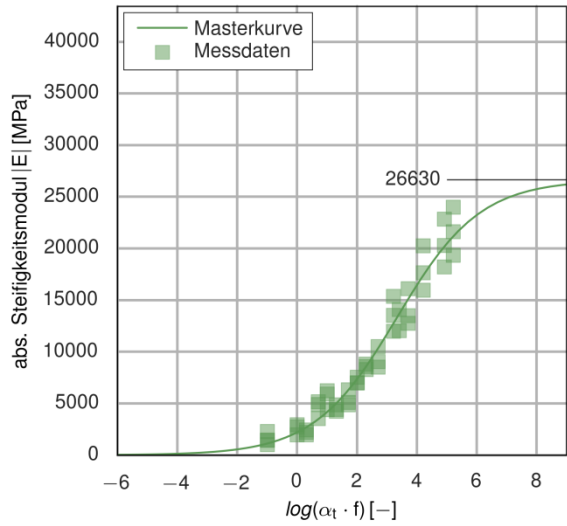


Bild A.37 Masterfunktion, AC_10%A

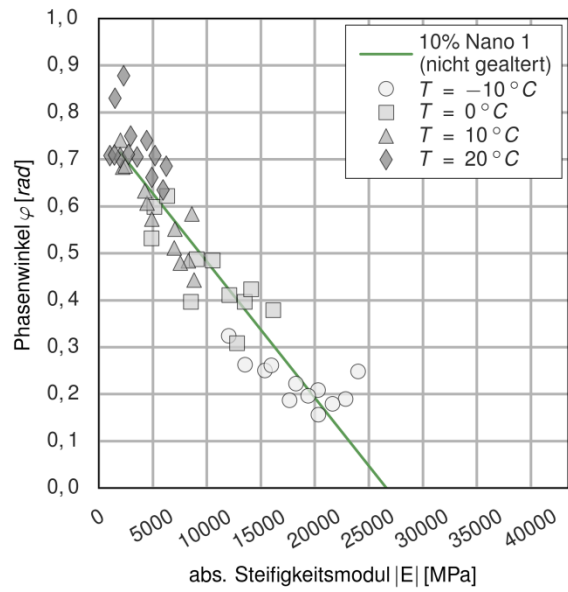


Bild A.38 Grenzmodulfunktion, AC_10%A

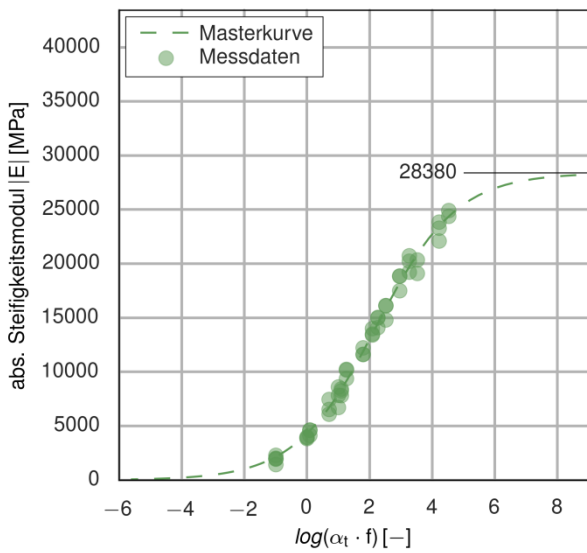


Bild A.39 Masterfunktion, AC_10%A(WA)

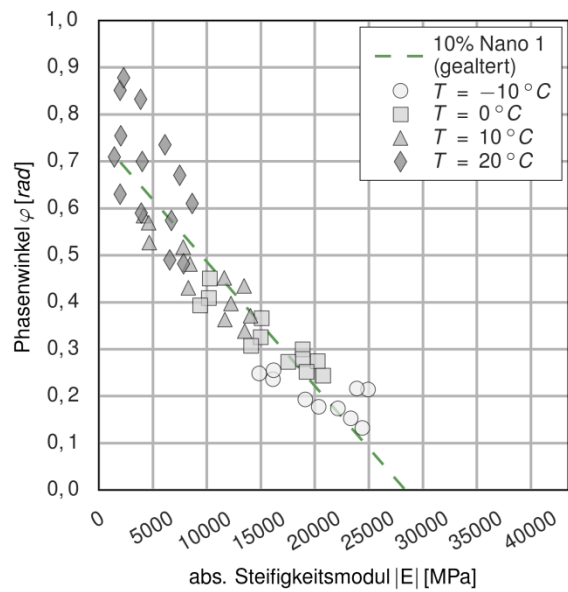


Bild A.40 Grenzmodulfunktion, AC_10%A(WA)

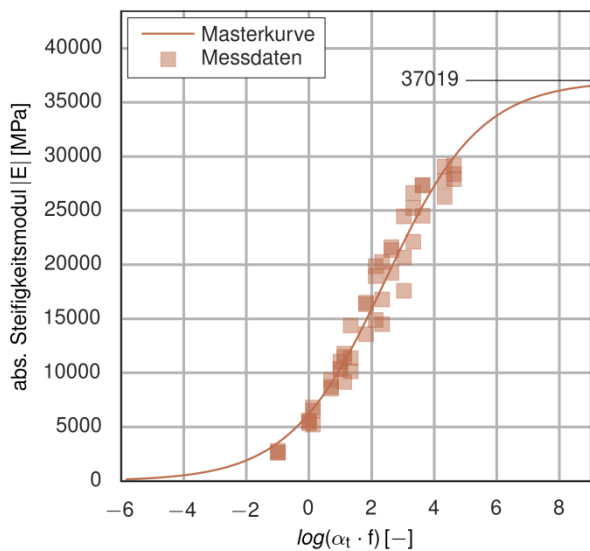


Bild A.41 Masterfunktion, AC_5%B

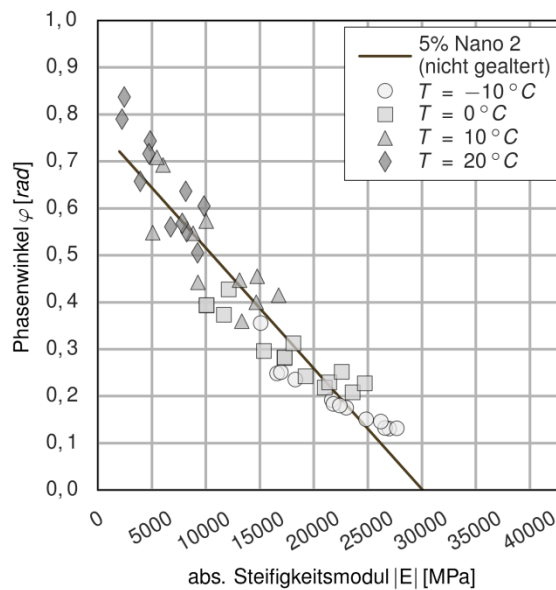


Bild A.42 Grenzmodulfunktion, AC_5%B

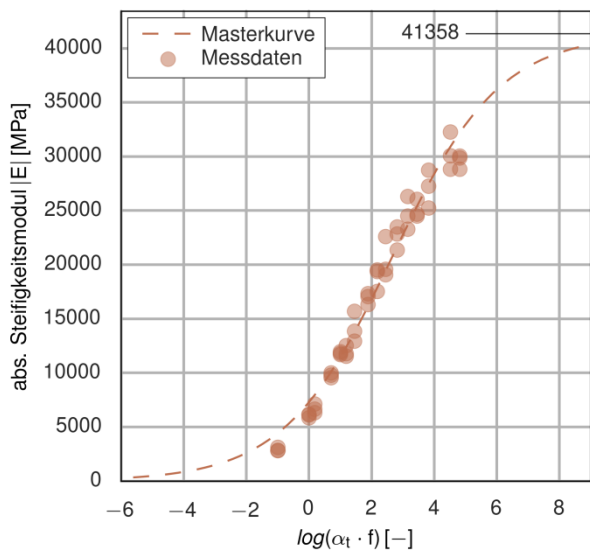


Bild A.43 Masterfunktion, AC_5%B(WA)

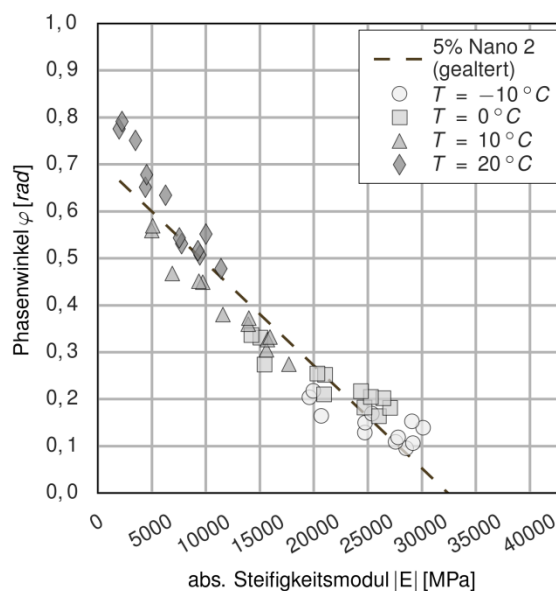


Bild A.44 Grenzmodulfunktion, AC_5%B(WA)

D.2 Ermüdungsfunktionen

Tabelle A.2 Parameterübersicht Ermüdungsfunktionen

NPBK-Variante	Alterung	Parameter C1	Parameter C2
AC 22 T S			
AC_Ref	gealtert (WA)	1,949	-3,355
	nicht aktiv gealtert	0,815	-3,486
AC_5%A	gealtert (WA)	1,243	-3,430
	nicht aktiv gealtert	1,863	-3,071
AC_10%A	gealtert (WA)	1,741	-3,468
	nicht aktiv gealtert	6,113	-2,733
AC_5%B	gealtert (WA)	1,164	-3,766
	nicht aktiv gealtert	2,343	-3,490
AC 16 T S			
AC16_Ref	in situ	34,154	-2,141
	Labor	2,350	-3,392
AC16_5%B	in situ	14,933	-2,639
	Labor	1,087	-3,857

D.2.1 AC 16 T S

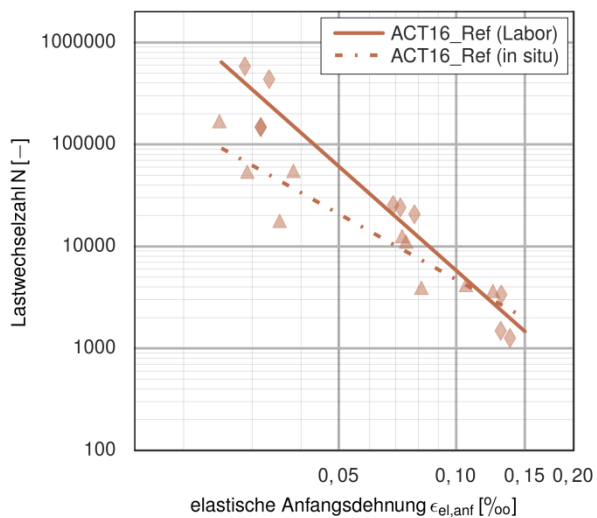


Bild A.45 Ermüdungsfunktionen, AC16_Ref

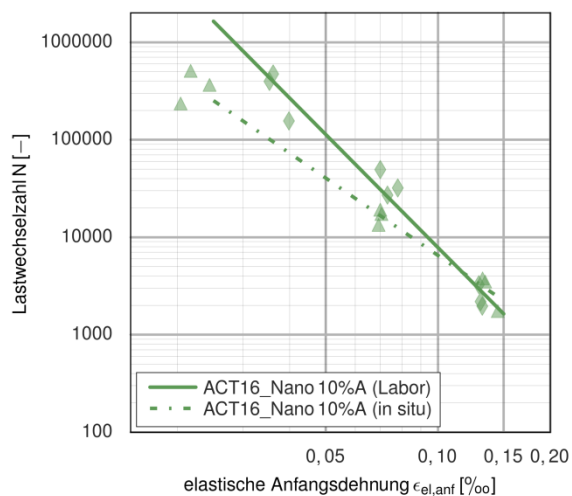


Bild A.46 Ermüdungsfunktionen, AC16_5%B

D.2.2 AC 22 T S

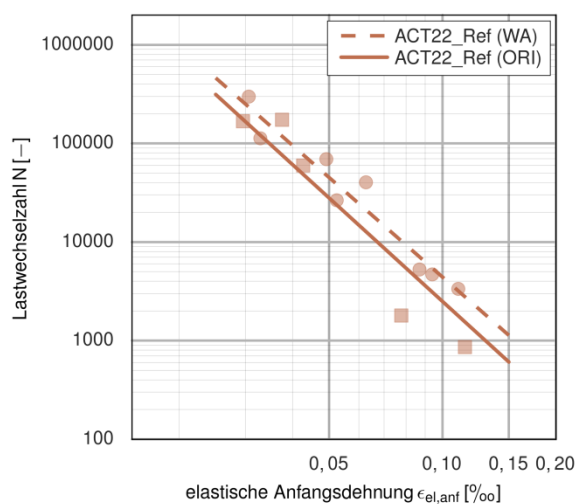


Bild A.47 Ermüdungsfunktion, AC_Ref

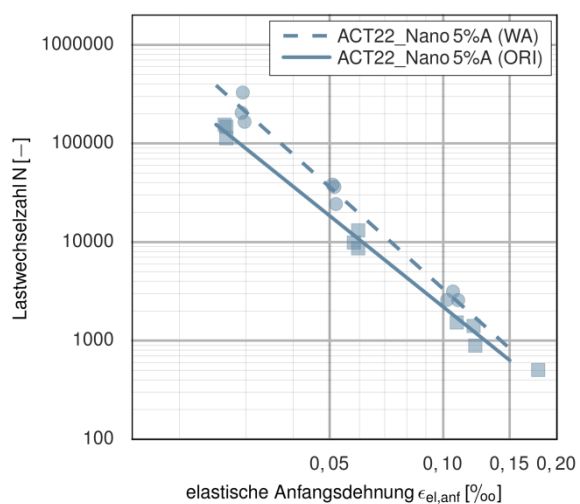


Bild A.48 Ermüdungsfunktion, AC_5%A

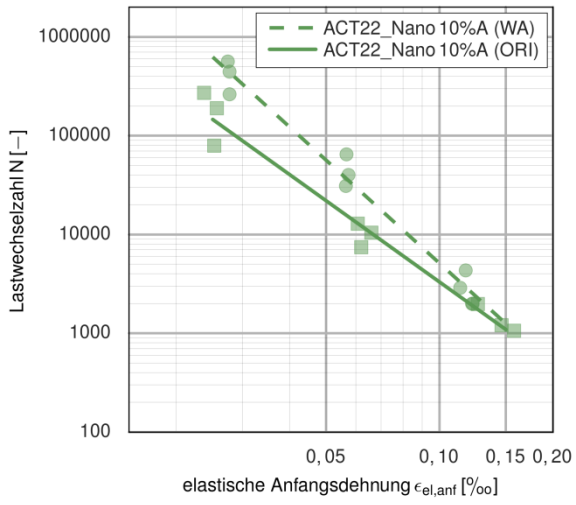


Bild A.49 Ermüdungsfunktion, AC_10%A

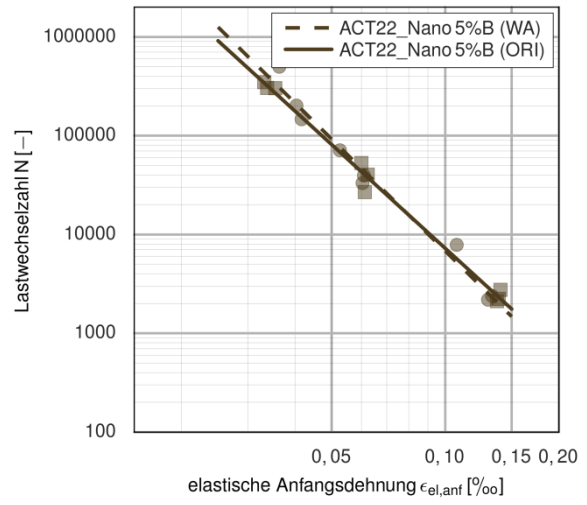


Bild A.50 Ermüdungsfunktion, AC_5%B

Schriftenreihe

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Unterreihe „Straßenbau“

2019

S 129: Verfahren zur Prognose des Alterungsverhaltens von Asphalt

Hase, Beyersdorf, Hase, Rademacher
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 130: Entwicklung einer Prüfsystematik für Porous Mastic Asphalt (PMA)

Radenberg, Holzwarth
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 131: Einfluss viskositäts- verändernder Zusätze auf den Zeitpunkt der Verkehrsfreigabe

Radenberg, Gehrke
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 132: Temperierte Straße Untersuchungen zur Realisierung eines Demonstrators auf dem duraBAST

Oeser, Carreño, Renken, Kemper, Kneer, Höfler, Al-Sibai, Hess, Gouya, zu Dohna, Steins € 15,50

S 133: Beanspruchung der Straßeninfrastruktur durch Lang-Lkw – Stufe 2: Nacherhebung

Wolf, Uhlig
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 134: Temperatureinfluss auf die Sichtbarkeit von Substanzmerkmalen (Oberfläche)

Skakuj, Balck, Beckedahl, Schrödter, Koppers, Ramadan
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 135: Eignung von Boden-Bindemittel-Gemischen als Baustoff für den Hinterfüllbereich von Bauwerken

Botor, Tost € 15,50

S 136: KiST-Zonen-Karte RDO und RSO Asphalt

Augter, Kayser € 16,50

S 137: Ressourcenschonung Bedingungen für die Verwendung organogener und weicher Böden sowie von Sekundärbaustoffen als Massenbaustoffe im Erdbau

Cudmani, Heyer, Engel, Schoenherr € 22,50

S 138: Entwicklung eines scannenden Prüfgeräts zur Detektion von Delaminationen in Betonfahrbahndecken

Groschup, Große, Eger, Freudenstein
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 139: Unterhaltung und Sanierung des Straßennetzes – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 17. und 18. September 2018 in Bonn

Durner
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 140: Erfahrungssammlung Bitumendaten – Frischbitumen

Radenberg, Flottmann, Drewes
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 141: Ermittlung des Bindemittelgehaltes von Asphalt mit gummimodifiziertem Bindemittel

Radenberg, Manke
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2020

S 142: Untersuchungen zur Verbesserung der Methode zum fachgerechten Schließen von Bohrkernentnahmestellen

Beckedahl, Koppers, Schrödter € 15,50

S 143: s/v-Wert beim dynamischen Plattendruckversuch

Bräu, Vogt
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 144: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Beurteilung des Kälteverhaltens von Bitumen

Radenberg, Staschkiewicz € 17,50

S 145: Schadenskategorie-spezifische Bewertung von AKR-Prüfverfahren

Weise, Werner, Maier, Wilsch
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 146: Untersuchungen zur Möglichkeit der Verarbeitung von Gussasphalt bei maximal 230 °Celsius ohne viskositätsverändernde Zusätze

Radenberg, Gehrke
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2021

S 147: Numerische Modellierung der Lysimeteruntersuchungen der BAST

Birle, Cudmani, Melsbach
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 148: Ermittlung und Prognose von Spannungszuständen in Betonfahrbahndecken

Freudenstein, Eger, Pichottka, Riwe, K. Villaret, S. Villaret, Frohböse
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 149: Untersuchungen zur Durchsickerung von RC-Baustoffen und industriellen Nebenprodukten bei Bauweisen für technische Sicherungsmaßnahmen

Koukoulidou, Birle, Cudmani
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 150: Abschätzung des Restwerts im PMS am Ende des Bewertungszeitraums

Stöckner, Sagnol, Brzuska, Wellner, Blasl, Sommer, Krause, Komma € 19,50

S 151: Prognose der Griffigkeitsentwicklung von Waschbetonfahrbahndecken mit der Prüfanlage nach Wehner/Schulze

Klein, Gehlen, Kränkel
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 152: Wiederverwendung von RC-Baustoffen aus AKR-geschädigten Betonfahrbahndecken

Mielich
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 153: Optimierung von Fugensystemen in Betonfahrbahndecken – Messtechnische Grundlage zur Ermittlung realer Beanspruchungen in situ

Recknagel, Spitzer, Hoppe, Wenzel, Pirskawetz € 23,00

S 154: Prozessoptimierung der Asphaltextraktion mit Oktansäuremethylester (OME)

Büchler, Wistuba

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 155: KiST-Zonen-Karte RDO und RSO Beton – Verteilungsfunktion und Extremwerte

Villaret, Augter, Kayser, Riwe

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 156: Asphaltoberbau und extreme Temperaturen

Beckedahl, Schrödter, Koppers, Mansura, Reutter, Thelen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 157: Erfassung von Bäumen mittels Laserscan-Daten zur Expositionsanalyse entlang des Bundesfernstraßennetzes in NRW

Schipek, Steffen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 158: Anforderungen an Baustoffe für schwach durchlässige, dauerhaft tragfähige, ungebundene Bankette

Cudmani, Henzinger, Birle, Barka

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 159: Dauerhafte Betondecken – Optimierung der Fahrbahnoberfläche durch Texturierung mittels Grinding-Verfahren

Villaret, Alte-Teigeler, Altreuther, Beckenbauer, Frohböse, Gehlen, Oeser, Skarabis, Tulke, Wang

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 160: Untersuchungen zur Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Beton

Rigo, Unterderweide

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 161: Ermittlung der realistischen Verkehrsverteilung auf mehrstreifigen Bundesfernstraßen als Eingangsgröße für die rechnerische Dimensionierung und Bewertung der strukturellen Substanz

Kathmann, Schroeder

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 162: Beurteilung von Betonfahrbahndecken hinsichtlich deren in-situ AKR-Potenzial bei Gesteinskörnungen nach dem ARS Nr. 04/2013

Böhm, Eikschen, Hermerschmidt, Müller, Perkes

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

S 163: NANOASPHALT – Optimierung der Gebrauchseigenschaften und der Beständigkeit von Asphaltstraßen unter Nutzung der Nanotechnologie

Beginn

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

Fachverlag NW in der Carl Ed. Schünemann KG
Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen
Tel.+(0)421/3 69 03-53 · Fax +(0)421/3 69 03-48

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

www.schuenemann-verlag.de

Alle Berichte, die nur in digitaler Form erscheinen, können wir auf Wunsch als »Book on Demand« für Sie herstellen.