

Bindemitteldesign für Asphaltstraßen

Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen

Straßenbau Heft S 123

The logo consists of the word "bast" in a bold, lowercase, green sans-serif font. The letters are slightly shadowed, giving them a 3D appearance as if they are floating above a surface. The logo is positioned in the bottom right corner of the page.

Bindemitteldesign für Asphaltstraßen

Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils

von

Dietmar Aloys Stephan
Sandra Weigel

Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie
Institut für Bauingenieurwesen
Technische Universität Berlin

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Straßenbau Heft S 123

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 Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt bei der Carl Schünemann Verlag GmbH, 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 Öffentlichkeitsarbeit.

Ab dem Jahrgang 2003 stehen die **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt)** zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BASt-Archiv ELBA zur Verfügung.
<http://bast.opus.hbz-nrw.de>

Impressum

Bericht zum Forschungsprojekt FE 07.0249/2011/BRB:
Bindemitteldesign für Asphaltstraßen durch Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils

Fachbetreuung

Volker Hirsch

Herausgeber

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

Redaktion

Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

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 978-3-95606-397-3

Bergisch Gladbach, Juli 2018

Kurzfassung – Abstract

Bindemitteldesign für Asphaltstraßen durch Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils

Das Ziel dieses Projekts war das Auffinden von Zusammenhängen zwischen den chemischen Bitumeneigenschaften und dem rheologischen Verhalten, dem Alterungsverhalten sowie dem Haftverhalten des Bindemittels. Zum Erreichen dieses Ziels wurden zwölf Bitumenproben in unterschiedlichen Alterungszuständen und vier Gesteinsproben mit verschiedenen chemischen, rheologischen, physikalischen und haftbetreffenden Methoden untersucht. Bei der Gegenüberstellung der Prüfergebnisse konnte eine Vielzahl an bilateralen Korrelationen zwischen den einzelnen Kennwerten gefunden werden. Zusätzlich zu diesen bilateralen Zusammenhängen wurden weiterhin mithilfe von multiplen Regressionsanalysen Linearkombinationen erstellt, die durch eine kombinierte Berücksichtigung der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen die Beschreibung und Prognose einer Vielzahl von Kennwerten ermöglicht. Zu diesen Kennwerten zählen neben den rheologischen Prüfgrößen, wie dem Erweichungspunkt, der Nadelpenetration sowie dem komplexen Schermodul $|G^*|$ und dem Phasenwinkel δ , auch die Alterungsindices dieser Prüfgrößen. Somit können anhand der SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand Aussagen über das Alterungsverhalten der Bitumen getroffen werden. Neben der Rheologie und dem Alterungsverhalten ist zudem eine Beschreibung des Haftverhaltens möglich, wobei neben den SARA-Fractionen als Gesteinskennwerte weiterhin der Siliziumdioxidgehalt sowie der isoelektrische Punkt zu berücksichtigen sind.

Zudem konnte durch die Umstellung der gefundenen Linearkombinationen ein synthetisches Bindemitteldesign abgeleitet werden, sodass durch die Vorgabe der angestrebten rheologischen, alterungsbedingten und haftungsbedingten Kennwerte die zum Erreichen dieser Kennwerte erforderlichen Gehalte der SARA-Fractionen ermittelt werden können. Dies ermöglicht die Modifizierung von Bitumenzusammensetzungen, um eine gezielte Beeinflussung der Bindemittelleigenschaften zu erreichen.

Binder design for asphalt roads through definition of a chemical rheological requirements profile

The aim of this project was to find relationships and dependencies between the chemical bitumen properties and the rheological, the ageing and the adhesion behaviour of the binder. Therefore, twelve pavement bitumen in different states of ageing and four aggregate samples were investigated with a great number of chemical, rheological, physical and the adhesion concerning methods. In a comparison of the measurement results, a variety of bilateral correlations between the several parameters were found. In addition to these correlations, linear regression functions were calculated by multiple regression analyses. These linear regression functions base on the contents and the molecular weights M_n of the SARA fractions and allow the description and prognosis of a great number of parameters including the softening point, the needle penetration, the complex shear modulus $\log |G^*|$ and the phase angle δ as well as the ageing indices of the test values. Therefore, the ageing behaviour of the bitumen can be predicted by the SARA fractions in the non-aged state.

In addition to the rheology and the ageing properties, the adhesion behaviour can also be described by linear regression functions whereby the SARA fractions as well as the content of silica and the isoelectric point as aggregate parameter have to be considered.

Furthermore, a synthetic binder design could be derived by converting the linear regression functions. Due to this conversion and the specification of the aspired parameters concerning the rheology, ageing or adhesion behaviour, the required modification of the SARA content can be calculated to achieve the prescribed parameters. This allows the modification of bitumen compositions to influence the binder properties.

Summary

Binder design for asphalt roads through definition of a chemical rheological requirements profile

1 Introduction and objectives

The durability of asphalt roads depends to a large extent on the used bitumen whereby the properties of the binder are affected by its chemical composition and its structure. For this reason, a detailed characterization of different bitumen was made in this project. Based on this characterization, the aim of this project was to find relationships and dependencies between the chemistry of the bitumen and the rheology, the ageing behaviour and the adhesion of the binder. To achieve this objective, in a first step twelve pavement bitumen were investigated with different chemical and rheological methods. Besides these binders, four aggregates samples with different adhesive properties towards bitumen were analysed petrographically and physically as well as the adhesion behaviour between the aggregates and the bitumen samples was investigated.

In a second step, the measurement results were compared to find bilateral correlations between the several bitumen parameters. Based on the identified relationships, in a third step a binder design should be derived allowing influencing the bitumen properties with regard to the rheology, the ageing behaviour and the adhesion behaviour.

2 Theoretical basics and level of knowledge

2.1 Composition and structure of bitumen

Bitumen is an organic binder consisting of a huge number of hydrocarbon compounds with several functional groups of sulphur, oxygen and nitrogen [1, S. 47f]. Because of the huge number the compounds are not separately identifiable, and are instead summarized in different fractions. These are the so called SARA fractions including the saturates, aromatics, resins and asphaltenes [1, S. 50]. In general, the saturates, aromatics and resins are

summarized as maltenes which differ from the asphaltenes due to their solubility in n-heptane. The individual fractions of the maltenes are separated due to various polarities [2]. Concerning the structure of the different fractions, the polarity, aromaticity and the molecular weight increase steadily from saturates to aromatics to resins to asphaltenes [1, S. 53,3, S. 48].

2.2 Level of knowledge

In previous studies relationships and correlations between the chemical and rheological properties of the bitumen were already found. In 1977, ZENKE [4] observed a positive correlation between the asphaltene content and the softening point (Ring and Ball method) of the bitumen [4]. NEUMANN [5] determined a relationship between the asphaltene content and the ageing resistance of the bitumen whereby a high asphaltene content leads to low ageing resistance [5, S. 64]. Furthermore, RADENBERG [6] established linear combinations based on 90 bitumen samples due to multiple regression analyses considering various chemical parameters at the same time to describe one rheological value. As dependent variables, different rheological parameters were used while the contents of the four SARA fractions represented the independent variables. However, the determined linear combinations achieved a coefficient of determination of only 34 to 67% and thus an unsatisfied adaption of the rheological parameters [6, S. 60].

3 Sample selection and research methods

In this project, one bitumen of natural asphalt and eleven manufactured bitumen were considered. The manufactured bitumen belonged to grade 20/30, 30/45, 50/70 and 70/100 and came from five different refineries, so that the two to three samples of each grade originated from various proveniences and thus represent different chemical compositions. The bitumen samples were analysed on the one hand chemically by CHNS analysis, X-ray fluorescence analysis (XRF), Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), acidity measurement, partition of asphaltenes, separation of maltenes and gel permeation chromatography (GPC). On the other hand the rheological characteristics were investigated by the determination of the softening

point (Ring and Ball method, DIN EN 1427), needle penetration (DIN EN 1426), Fraass breaking point (DIN EN 12593), the force ductility and deformation energy (DIN EN 13589, DIN EN 13703) as well as by the Dynamic Shear Rheometer (DIN EN 14770, TL Bitumen-StB) and the Bending Beam Rheometer (DIN EN 14771, TL Bitumen-StB). These methods were largely carried out on the bitumen in the non-aged state as well as on the binders in the short term and the long term aged states. Thereby, the short term ageing was simulated with the RFT method (DIN EN 12607-3) and the long term ageing with the combined RFT and PAV method (DIN EN 14769).

In addition to the binders, the four types of aggregate with different acidic, intermediary and basic properties were characterized by XRF and X-ray diffraction (XRD) as well as the determination of the zeta potential.

Furthermore, the adhesion properties between the bitumen and the aggregate samples were detected by the Rolling Bottle Test (DIN EN 12697-11, TP A-11) and the uniaxial tension tests (DIN EN 12697-46).

For the evaluation, multivariate analysis methods were used due to the great number of measured data whereby the cluster analysis and the multiple linear regression analysis were applied. In the run-up of the analyses, the measured values were examined for outliers. Thereby, the conspicuous different behaviour of the bitumen originated from natural asphalt was determined compared to the manufactured bitumen. For this reason, this bitumen was excluded from the analysis of finding relationships between the binder properties.

4 Bilateral correlations between the bitumen parameters

A great number of bilateral correlations could be found between the several bitumen parameters. The valuation of these correlations was made with the Pearson correlation coefficient r giving an information about the orientation and the strength of the correlation whereby correlation coefficients with values of $|r| \geq 0,8$ indicate a strong relationship [7, S. 135, 139].

With regard to the bitumen, particularly the asphaltene content and the distribution of the SARA fractions showed a significant influence on the behaviour of the binder. Some strong correlations between these chemical and various rheological parameters are summarized in Table 1.

Besides the asphaltene content, Table 1 shows the ratio of asphaltenes and resins as well as the ratio of aromatics to asphaltenes. Both respond to the solvation capacity of the bitumen. For these chemical parameters, strong correlations to various rheological test values including the softening point $t_{R\&B}$, the penetration index PI, the complex shear modulus $\log |G^*|$ and the phase angle δ inter alia at 50°C were found. By means of these correlations, it can be concluded that an increasing gel character of the bitumen, including an increasing asphaltene content, an increasing $I_{As/R}$ and an decreasing $I_{Ar/As}$, leads to an increasing viscosity (softening point), stiffness (complex shear modulus) and elastic deformation component (phase angle) while the temperature dependence of the viscosity (penetration index) decreases. These correlations

	asphaltene content [w.-%]		$I_{As/R} = \frac{\text{asphaltene content}}{\text{resin content}}$ [-]		$I_{Ar/As} = \frac{\text{asphaltene content}}{\text{resin content}}$ [-]	
	r	R ²	r	R ²	r	R ²
Softening point $t_{R\&B}$ [°C]	0.886	78.5%			-0.810	65.6%
Penetration index PI [-]	0.861	74.1%	0.842	70.9%		
Complex shear modulus $\log G^* _{50^\circ\text{C}}$ [Pa]	0.868	75.3%			-0.846	71.5%
Phase angle $\delta_{50^\circ\text{C}}$ [°]	-0.962	92.6%	-0.899	80.8%	0.868	75.3%
Ageing behaviour: Ageing index $AI = \frac{\text{parameter in state of long term ageing}}{\text{parameter in non - aged state}}$						
AI phase angle $\delta_{50^\circ\text{C}}$ [-]	-0.909	82.6%	-0.860	74.0%	0.841	70.7%

Tab. 1: Pearson correlation coefficient r and coefficient of determination R^2 of selected strong correlations between SARA fractions and rheological as well as ageing parameters; (Number of cases: 11 or 33 samples)

base on eleven bitumen samples in the three ageing states and so consequently a case number of 33.

In addition to the rheological parameters, the ageing behaviour was considered through the ageing index AI (see Table 1). These ageing indices could only be calculated for the eleven bitumen samples in the non-aged state so that the number of cases results in eleven samples. Comparing these ageing indices and the chemical parameter of the non-aged bitumen samples, some strong correlations were found particularly between the AI of the phase angle δ and the contents and ratios of the SARA fraction. The correlations in Table 1 lead to the conclusions that an increasing gel character of the non-aged bitumen causes a stronger decrease of the phase angle and thus an increasing elastic deformation component as a result of ageing. Due to this correlation, the chemical parameters in the non-aged bitumen allow predictions about the ageing behaviour of the binder.

Furthermore, some correlations could be found concerning the adhesion behaviour. The affinity

between aggregate and bitumen increases with decreasing silica content and increasing isoelectric point of the aggregate.

5 Development of a binder design

As an additional objective of the project a binder design should be derived which allows affecting several bitumen features by modifying its composition. For deriving the design, multiple regression analyses were carried out with the software IBM SPSS Statistics 22[®] to determine linear regression functions as $Y_{\text{rheological/ageing behaviour/adhesion behaviour}} = a_0 + a_1 \cdot X_{1,\text{chemical}} + a_2 \cdot X_{2,\text{chemical}} + \dots + a_n \cdot X_{n,\text{chemical}}$. These linear regression functions allow the description of different bitumen parameters due to the rheology, the ageing behaviour and the adhesion behaviour whereby the contents and molecular weights M_n of SARA fraction were used as independent parameters. Some of these parameters, which could be described with the linear regression functions, are summarised in Table 2.

	Parameter of linear regression functions in consideration , of the four SARA fractions of the						
	Rheological behaviour				Ageing behaviour		
	$t_{R\&B}$ [°C]	PEN [1/10 mm]	$\log G^* _{50^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\delta_{50^\circ\text{C}}$ [°]	AI $t_{R\&B}$ [-]	AI $\log G^* _{50^\circ\text{C}}$ [-]	AI $\delta_{50^\circ\text{C}}$ [-]
Content of saturates [wt.%]	-0.333	0.218	-0.027	0.932	0.017	-0.014	-0.015
Content of aromatics [wt.%]	-0.250	1.272	-0.033	0.539	-0.014	-0.007	-0.006
Content of resins [wt.%]	0.489	-1.279	0.029	0.260	0.004	-0.011	-0.006
Content of asphaltenes [wt.%]	1.524	-3.505	0.088	-1.319	0.016	-0.008	-0.018
$M_{n,\text{saturates}}$ [g/mol]	0.016	-0.040	0.001	-0.018	-0.00003	0.000002	0.00005
$M_{n,\text{aromatics}}$ [g/mol]	-0.041	0.088	-0.003	0.048	0.00004	0.0003	-0.0001
$M_{n,\text{resins}}$ [g/mol]	0.025	-0.112	0.002	-0.033	0.001	-0.0005	-0.0005
$M_{n,\text{asphaltenes}}$ [g/mol]	-0.003	0.006	-0.0002	0.0005	-0.00007	0.00004	0.00003
Constant [-]	32.871	139.980	3.745	65.523	-0.178	2.110	2.011
Relation between the true and the calculated parameter							
Correlation coefficient r	0.937	0.853	0.926	0.921	0.990	0.806	0.992
Coefficient of determination R ²	87.9 %	72.7 %	85.7 %	84.8 %	98.1 %	65.0 %	98.4 %

Tab. 2: Parameter of selected linear regression functions in consideration of the four SARA fractions, (Number of cases: 11 or 33 samples)

Besides the regression coefficients of the chemical parameters, Table 2 shows also the Pearson correlation coefficients and the coefficients of determination between the true and the calculated parameters. Because of the identified linear regression functions, the rheological behaviour in the form of softening point $t_{R\&B}$, the needle penetration PEN, the complex shear modulus $|G^*|$ and the phase angle δ could be described and predicted. As base of these linear functions, the eleven bitumen samples in the three ageing states were taken into account so that the number of cases results also in 33.

Concerning the ageing behaviour, the ageing indices of the rheological parameters were considered again whereby only the eleven non-aged bitumen could be taken into account to determine the linear regression functions. Nevertheless, the linear regression functions in Table 2 allow the description of the AI of the softening point $t_{R\&B}$, the complex shear modulus $\log |G^*|$ and the phase angle δ with the SARA fractions in the non-aged state of the binder.

In relation to the adhesion behaviour, the degree of bitumen coverage of the Rolling Bottle Tests (24 h loading time) could be described with a linear regression function based on the data of 88 bitumen aggregate combinations. In the linear function, both the SARA fractions (contents and molecular weights M_n) and some aggregate properties were used as independent variables concerning the silica content and the isoelectric point of the aggregate. The achieved regression coefficient and the coefficient of determination of the linear function show values of $r = 0.895$ and $R^2 = 80.1\%$.

On the base of these and additional linear regression functions identified in this project, the derivation of a binder design was possible by converting the linear functions. By this conversion and specified parameters of rheology, ageing behaviour or adhesion behaviour, the contents of the SARA fractions, which are required to achieve some prescribed parameters, can be calculated.

6 Summary

The aim of this project was to find relationships and dependencies between the chemical bitumen properties and the rheological, the ageing and the adhesion behaviour of the binder. Therefore, twelve

pavement bitumen in different states of ageing and four aggregate samples were investigated with a great number of chemical, rheological, physical and the adhesion concerning methods. In a comparison of the measurement results, a variety of bilateral correlations between the several parameters were found. In addition to these correlations, linear regression functions were calculated by multiple regression analyses. These linear regression functions base on the contents and the molecular weights M_n of the SARA fractions and allow the description and prognosis of a great number of parameters including the softening point, the needle penetration, the complex shear modulus $\log |G^*|$ and the phase angle δ as well as the ageing indices of the test values. Therefore, the ageing behaviour of the bitumen can be predicted by the SARA fractions in the non-aged state.

In addition to the rheology and the ageing properties, the adhesion behaviour can also be described by linear regression functions whereby the SARA fractions as well as the content of silica and the isoelectric point as aggregate parameter have to be considered.

Furthermore, a synthetic binder design could be derived by converting the linear regression functions. Due to this conversion and the specification of the aspired parameters concerning the rheology, ageing or adhesion behaviour, the required modification of the SARA content can be calculated to achieve the prescribed parameters. This allows the modification of bitumen compositions to influence the binder properties.

References

- [1] HUNTER R.N., A. SELF, J. READ: The Shell Bitumen Handbook, 6th ed., Shell International Petroleum Company Ltd, London, 2015.
- [2] P.G. REDELIUS: The structure of asphaltenes in bitumen, Road Materials and Pavement Design (2006) 143–162.
- [3] D. LESUEUR: The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification, Advances in colloid and interface science (2009) 42–82.
- [4] G. ZENKE: Zur Langzeit-Veränderung von Bindemitteln in Asphalt- Tragschichten, Bitumen (1977) 175–184.
- [5] H.-J. NEUMANN: Bitumen und seine Anwendung, Expert Verlag, Grafenau 1/Wurt, 1981.
- [6] M. RADENBERG: Schlussbericht Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskörnungen, 2014.
- [7] L. FAHRMEIR, R. KÜNSTLER, I. PIGEOT, G. TUTZ: Statistik - Der Weg zur Datenanalyse, 6th ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.

Inhalt

Abkürzungen	13	5.1. Zusammenhänge zwischen chemischen und rheologischen Kennwerten.....	34
1 Einleitung	15	5.2. Zusammenhänge zwischen den chemischen Kennwerten und dem Alterungsverhalten des Bitumens.....	48
2 Aufgabenstellung und Zielsetzung	15	5.3. Zusammenhänge zwischen den Gesteins-/ Bitumeneigenschaften und dem Haftverhalten	60
3 Theoretischer Hintergrund	16	6. Erarbeitung eines synthetischen Bindemitteldesigns	68
3.1. Aufbau und Struktur von Bitumen	16	6.1. Multiple lineare Regressionen – Grundlagen des Bindemitteldesigns.....	69
3.2. Alterung.....	18	6.2. Weiterführende Zusammenhänge.....	89
3.3. Hafteigenschaften des Bitumens.....	20	6.3. Ableitung eines synthetischen Bindemitteldesigns	95
3.4. Bekannte Zusammenhänge zwischen Chemie und Rheologie des Bitumens.....	20	7. Auswertung der Machbarkeitsstudie	97
4. Untersuchungsmethodik	22	8. Zusammenfassung und Ausblick	99
4.1. Probenauswahl.....	22	Literatur	101
4.1.1. Bitumen	22	Bilder	105
4.1.2. Gesteine	22	Tabellen	108
4.2. Untersuchungsmethoden	23		
4.2.1. Chemische Bindemitteluntersuchungen....	23		
4.2.2. Konventionelle rheologische Prüfverfahren.....	27		
4.2.3. Performance-orientierte rheologische Prüfverfahren.....	27		
4.2.4. Alterungsverfahren.....	29		
4.2.5. Untersuchungen der Gesteine	30		
4.2.6. Untersuchungen zum Haftverhalten von Bitumen und Gestein.....	31		
4.3. Methoden der statistischen Auswertung....	31		
4.3.1. Test auf Normalverteilung.....	31		
4.3.2. Ausreißertest.....	32		
4.3.3. Korrelationsanalyse.....	32		
4.3.4. Regressionsanalyse.....	32		
4.3.5. Clusteranalyse.....	33		
4.3.6. Bemerkung zur statistischen Auswertung	33		
5. Bilaterale Abhängigkeiten zwischen den Prüfkennwerten	34		
		Der Anhang zum Bericht ist im elektronischen BAST-Archiv ELBA unter http://bast.opus.hbz-nrw.de abrufbar.	

Abkürzungen

ATR	Attenuated Total Reflection/ abgeschwächte Totalreflektion	SHRP	Strategic Highway Research Program
BBR	Biegebalkenrheometer	SZ	Säurezahl
CHNS	Elementaranalyse (C – Kohlenstoff, H – Wasserstoff, N – Stickstoff, S – Schwefel)	TFOT	Thin Film Oven Test
DSR	Dynamisches Scherrheometer	THF	Tetrahydrofuran
FGSV	Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen	XRD	Röntgendiffraktometrie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspekt- roskopie	µm	Mikrometer
GPC	Gelpermeationschromatographie		
Hz	Hertz		
kPa	Kilopascal		
KW	Kohlenwasserstoffe		
M.-%	Masseprozent		
MPa	Megapascal		
N	Newton		
nm	Nanometer		
oA	Nicht gealterter Zustand		
Pa	Pascal		
PAV	Pressure Ageing Vessel		
RBT	Rolling Bottle Test		
RCAT	Rotating Cylinder Ageing Test		
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse		
RFT	Rotating Flask Test/ kurzzeitgealterter Zustand		
RFT+PAV	Kombinierter kurzzeit- und langzeitgealterter Zustand		
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test		
SARA	Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Erdölharze, Asphaltene		
SC	Säulenchromatographie		

1 Einleitung

Derzeit verstärkt sich die Problematik beschädigter und schlaglochbefallener Asphaltstraßen in Deutschland. Als ein möglicher Einflussfaktor auf diese Erscheinungen kann die Alterung des Bitumens innerhalb des Asphaltbelags genannt werden, die aufgrund der einsetzenden Verhärtung und Versprödung zur Rissbildung führen kann [1]. Aus diesem Grund ist die Kenntnis über die Bitumen- und insbesondere die Alterungseigenschaften von entscheidender Bedeutung.

In der Praxis werden daher die Bindemittel mithilfe unterschiedlicher Prüfverfahren charakterisiert, wozu derzeit routinemäßig ausschließlich rheologische Untersuchungen gefordert sind. Zu diesen rheologischen Untersuchungen zählen zum einen konventionelle Prüfverfahren, wie der Erweichungspunkt Ring und Kugel, die Nadelpenetration oder der Brechpunkt nach Fraaß. Zum anderen gewinnen zunehmend performance-orientierte Untersuchungsmethoden an Bedeutung, wie die Untersuchung mittels Dynamischem Scherrheometer oder Biegebalkenrheometer. Diese performance-orientierten Verfahren charakterisieren die Leistung bzw. das Gebrauchsverhalten der Bindemittel in einem breiten Temperatur- und Frequenzbereich, während die konventionellen Verfahren nur Charakterisierungen der Bitumen an einzelnen Temperaturpunkten oder definierten Belastungszeiten erlauben [2; 3].

Zusätzliche Verfahren zur Charakterisierung der chemischen Eigenschaften finden in der Praxis keine Anwendung, obwohl diese die Grundlage für das rheologische Verhalten der Bitumen bilden. Neben den rheologischen Eigenschaften bestimmt die chemische Komposition auch das Alterungsverhalten und somit die Dauerhaftigkeit des Bindemittels. Durch das Auffinden von Zusammenhängen zwischen der Chemie und der Rheologie, dem Alterungsverhalten sowie dem Haftverhalten zum Gestein können jedoch neue Erkenntnisse über den Baustoff Bitumen gefunden und darüber hinaus Aussagen über das zu erwartende Bitumenverhalten getroffen werden.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Im Rahmen dieses Projekts erfolgte eine umfassende chemische Charakterisierung verschiedener Bi-

tumenproben, die das Auffinden von Zusammenhängen zwischen der Chemie des Bitumens und dessen Eigenschaften bezüglich der Rheologie, der Alterung und der Haftung ermöglichen sollte.

Zum Erreichen dieses Ziels wurden in einem ersten Schritt verschiedene chemische und rheologische Untersuchungen an zwölf Straßenbaubitumen durchgeführt, wobei neben dem nicht gealterten Zustand auch der kurzzeitgealterte sowie der langzeitgealterte Zustand infolge entsprechender Simulationen untersucht wurden. Die analysierten Bitumenproben wiesen dabei variierende Viskositäten auf und stammten zudem aus unterschiedlichen Raffinerien und somit Provenienzen, wodurch eine möglichst große Bandbreite an in Deutschland eingesetzten Straßenbaubitumen berücksichtigt werden sollte. Zusätzlich zu den Bindemitteln wurden weiterhin vier Gesteinsproben mit unterschiedlichen adhäsiven Eigenschaften zum Bitumen petrographisch und physikalisch analysiert sowie das Haftverhalten zwischen den Gesteins- und Bitumenproben untersucht.¹

In einem zweiten Schritt wurden die gewonnenen Untersuchungsergebnisse gegenübergestellt, um unmittelbare Zusammenhänge zwischen einzelnen Bitumeneigenschaften zu finden. Dafür wurde aufgrund der umfangreichen Datenbasis die Clusteranalyse als multivariate Analyseverfahren eingesetzt, um bilaterale Korrelationen zwischen den Parametern der Chemie und der Rheologie, dem Alterungsverhalten sowie dem Haftverhalten aufzudecken.

Auf der Grundlage dieser bilateralen Korrelationen sollte in einem dritten Schritt dieses Projekts ein mögliches Bindemitteldesign abgeleitet werden, dass die Beeinflussung der Bitumeneigenschaften hinsichtlich der Rheologie, dem Alterungsverhalten und dem Haftverhalten erlaubt. Die Erstellung dieses Bindemitteldesigns beruht auf multiplen linearen Regressionen, die die Beschreibung verschiedener Bitumenparameter mithilfe mehrerer chemischer Kennwerte erlaubt.

¹ Die Durchführung der chemischen Bitumen- und Gesteinsuntersuchungen erfolgte sowohl an der TU Berlin als auch am Fachgebiet Chemie meso-skopischer Systeme des Instituts für Chemie der Universität Kassel. Die rheologischen und physikalischen Untersuchungen der Bitumen sowie des Haftverhaltens wurden vom ASPHALTA Prüf- und Forschungslaboratorium Berlin durchgeführt.

3 Theoretischer Hintergrund

Die DIN EN 12597 beschreibt Bitumen als ein „nahezu nicht flüchtiges, klebriges und abdichtendes erdölstämmiges Produkt, (...) das in Toluol vollständig oder nahezu vollständig löslich ist“ [4]. Dieses erdölstämmige Produkt ist ein dunkelfarbiges Gemisch, das sich aus verschiedenen organischen Substanzen zusammensetzt [5, S. 751; 6, S. 13]. Die Eigenschaften des Bitumens sind jedoch nicht nur von der chemischen Zusammensetzung (Aufbau) sondern auch von der Anordnung (Struktur) der Moleküle abhängig [7, S. 29].

Gewonnen wird Bitumen zum einen als Rückstand des Raffinerieprozesses bei der Aufarbeitung geeigneter Rohöle [5, S. 751; 6, S. 13; 8, S. 420]. Zum anderen kommt dieses Bindemittel auch in Naturasphalten oder in Asphaltgesteinen vor [8, S. 420].

3.1 Aufbau und Struktur von Bitumen

Aufgrund der Entstehung bzw. der Herstellung setzt sich Bitumen aus einer Vielzahl von hoch- bzw. nicht siedenden organischen Verbindungen zusammen, die sich überwiegend in Kohlenwasserstoffen mit funktionellen Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelgruppen zeigen [9, S. 47f]. Dabei bilden die Kohlenwasserstoffe nach NEUMANN [10] überwiegend sogenannte alkylsubstituierte Naphthenoaromaten, während zudem Alkylaryle, Cycloalkane (Naphthene) und Alkane vorkommen [10, S. 18]. Zur Veranschaulichung sind einige der genannten Verbindungen in Bild 1 dargestellt.

Die Schwefelverbindungen zeigen sich u. a. als Sulfide und Thiophene (z. B. polyzyklische Thiophene, Benzothiophene oder Alkylthiophene [10, S. 19; 11,

S. 229]), die zu einem Großteil sauer reagieren. Zu den im Bitumen vorkommenden Sauerstoffverbindungen zählen neben den Sulfiden die Naphthensäuren, Phenole, Ketone und Fettsäuren. Im Allgemeinen können die Sauerstoffverbindungen als freie Säuren oder als Salze vorkommen, die in beiden Formen einen erheblichen Einfluss auf die Struktur und die Oberflächeneigenschaften des Bitumens aufweisen. Die Stickstoffverbindungen liegen vorwiegend als heterocyclische, zum Großteil basisch reagierende Verbindungen vor [10, S. 19f].

Weitere Nichtmetalle wie z. B. Halogene oder Phosphor kommen im Bitumen in vernachlässigbaren Mengen vor [6, S. 16]. Zusätzlich lassen sich jedoch Spuren von Metallen, z. B. Vanadium und Nickel, nachweisen, die vorwiegend komplex gebunden in Form von Porphyrinen vorliegen (vgl. Bild 1) [9, S. 49; 10, S. 20].

Die charakteristische Zusammensetzung eines einzelnen Bitumens hängt jedoch stark von der geographischen Herkunft des Rohöls (Provenienz) ab, wobei den genannten Elementen allerdings begrenzte Massenanteile zugewiesen werden können [5, S. 752; 7, S. 30]. In Tabelle 1 sind die Massenanteile zwei verschiedener Literaturquellen angegeben, in der die teils deutlichen Diskrepanzen zwischen den Angaben die stark variierende Zusammensetzung des Bindemittels zeigen.

Dennoch weisen verschiedene Bitumen trotz unterschiedlicher Provenienzen teilweise gleiche Gebrauchseigenschaften auf, da diese nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der Moleküle, sondern auch sehr stark von deren Struktur abhängen [10, S. 20]. Diese Struktur lässt sich traditionell durch ein kolloidales System beschreiben, in dem Komponenten hoher Molmasse (Kolloidteilchen) in

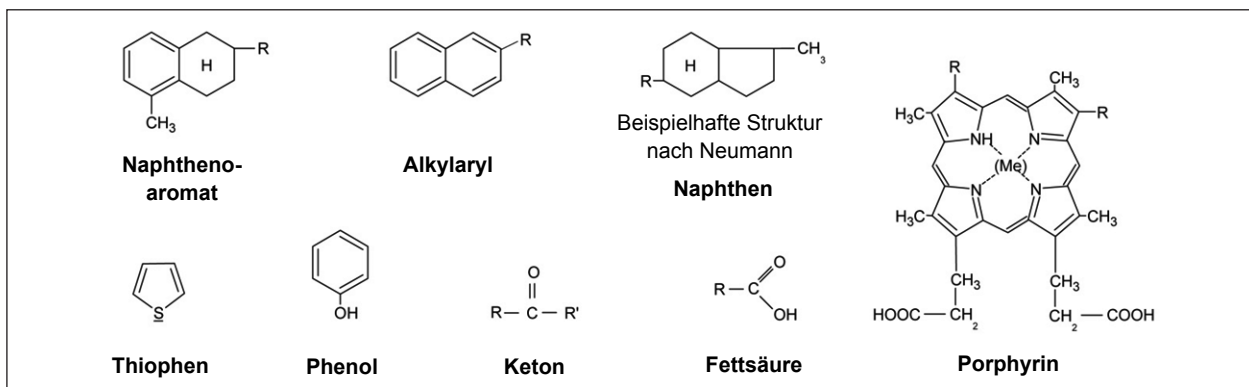


Bild 1: Strukturformeln ausgewählter Bitumenbestandteile [10, S. 19; 11, S. 229; 12, S. 76, 730, 932ff, 965, 1250; 13, S. 231, 498, 712, 721]

Chemisches Element	Massenanteil [M.-%]	
	nach NEROTH et al. [5, S. 752]	nach HUNTER et al. [9, S. 48]
Kohlenstoff C	80 – 85	82 - 88
Wasserstoff H	7 – 10	8 - 11
Sauerstoff O	2 – 9	0 - 1,5
Schwefel S	0,5 – 7	0 - 6
Stickstoff N	0,1 – 1	0 - 1
Sonstige	< 0,1	Keine Angabe

Tab. 1: Massenanteile der Hauptbestandteile des Bitumens

einer flüssigen Phase aus Bestandteilen niedriger Molmasse (Dispersionsmittel) dispergiert vorliegen. Zu den hochmolekularen Komponenten zählen die Asphaltene und Erdölharze, während sich das Dispersionsmittel aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und aromatischen Ringsystemen (Aromaten) zusammensetzt [8, S. 421]. Diese vier Substanzklassen werden im Allgemeinen als SARA-Fraktionen zusammengefasst, wobei sich dieser Begriff aus den englischen Bezeichnungen saturates, aromatics, resins und asphaltenes ableitet [9, S. 50].

Die Kolloidteilchen im Bitumen setzen sich dabei aus mehreren Asphaltmolekülen zusammen, die zur Vermeidung einer Ausflockung durch eine schützende und stabilisierende Solvatationsschicht aus Erdölharzen umgeben sind [8, S. 421; 9, S. 54]. Innerhalb dieser als inverse Micellen bezeichneten Kolloidteilchen sind die polaren Gruppen nach innen und die Alkylgruppen nach außen gerichtet [14].

Asphaltene

Bei den Asphaltene handelt es sich um in n-Heptan unlösliche, schwarzbraune, unschmelzbare Komponenten mit einer molaren Masse von 800 bis 3.500 g/mol, wobei diese sehr stark vom gewählten Messverfahren abhängt [15; 16]. Weiterhin weisen die Asphaltene einem Teilchendurchmesser nach NEROTH et al. [10] zwischen 5 und 10 nm bzw. nach HUNTER et al. [9] zwischen 2 und 5 nm auf [9, S. 52; 10, S. 31]. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten die Asphaltene zusätzlich Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, sodass diese die höhermolekularen, relativ polaren Anteile im Bitumen bilden [5, S. 753; 9, S. 52]. Weiterhin handelt es sich bei den Asphaltene um harte und spröde Bestandteile, die wasserunlöslich sind [10, S. 23; 17]. Der Asphaltengehalt liegt zwischen 5 und 25 M.-% und hat einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigen-

schaften des Bitumens, da mit wachsender Asphaltkonzentration die Härte und die Viskosität des Bitumens zunehmen [9, S. 52; 10, S. 24; 18, S.17]. Eine schematische Darstellung eines Asphaltmoleküls ist in Bild 2 zu finden.

Erdölharze

Die Erdölharze werden als in n-Heptan lösliche, rötlich bis braune, schmelzbare Bestandteile beschrieben, die eine molare Masse von 780 bis 1.400 g/mol und eine Teilchengröße von 1 bis 5 nm aufweisen [9, S. 51; 10, S. 22f; 18, S. 17]. Die Erdölharze bestehen überwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff und enthalten nur in geringeren Mengen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel [9, S. 51]. Nach NEUMANN et al. [10] werden die Harze als weich bis schmierig beschrieben [10, S. 23], während HUNTER et al. [9] die Härte als fest bis halbfest definieren und das stark klebende, adhäsive Verhalten hervorheben [9, S. 51]. Mit einem Gehalt von 30 bis 45 M.-% bilden die Erdölharze einen großen Anteil des Bitumens [19], die bezüglich der rheologischen Eigenschaften vorrangig die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmen [10, S. 24]. In Bild 2 ist eine schematische Darstellung eines Erdölharzmoleküls dargestellt.

Aromaten

Die Aromaten bilden gemeinsam mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen das Dispersionsmittel und werden als gelblich, rot oder dunkelbraune, viskose Flüssigkeit mit einer molaren Masse von 570 bis 980 g/mol beschrieben [9, S. 51; 19; 20, S. 48f]. Die Aromaten setzen sich aus naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unterschiedlichen Kondensationsgrads mit variierenden Alkylsubstituenten und Heteroatomen zusammen, wobei die Gruppe der Aromaten weiter in die Mono-, Di- und Polyaromaten unterteilt werden kann [21, S. 21, 35]. Weiterhin zeigen sich die Aromaten mit einem Gehalt von 30 bis 65 M.-% bezogen auf das Gesamtbitumen als der Hauptanteil des Dispersionsmittels [9, S. 51; 19]. Der schematische Aufbau eines Aromatenmoleküls ist in Bild 2 zu finden.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW)

Die gesättigten KW bilden eine farblose bis strohgelbe, viskose Flüssigkeit, deren molare Masse im Bereich von 470 bis 880 g/mol liegt [9, S. 51; 19; 20, S. 48]. Die gesättigten KW setzen sich aus linearen,

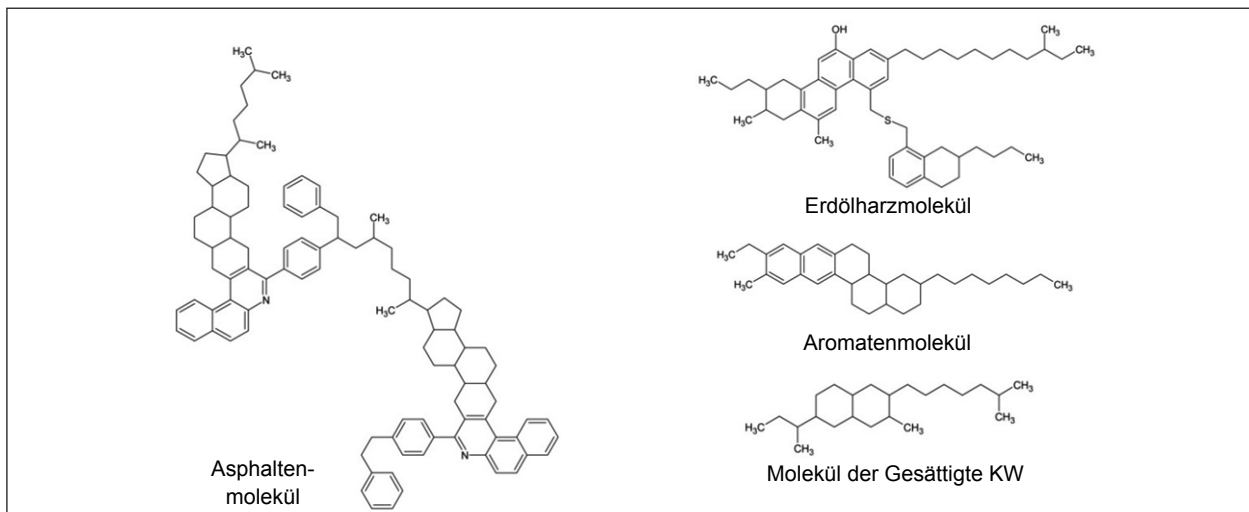


Bild 2: Schematische Darstellung der Moleküle der einzelnen SARA-Fractionen [23; 24]

verzweigten und zyklischen aliphatischen Kohlenwasserstoffketten mit einem geringen Anteil an teilweise polaren Aromaten zusammen [9, S. 51; 20, S. 48; 21, S. 20]. Die Verteilung der linearen, verzweigten und zyklischen KW variiert dabei in Abhängigkeit der Provenienz des Ausgangserdöls, sodass beispielsweise ein venezolanisches Bitumen überwiegend zyklische und weniger paraffinische KW aufweist als ein Bitumen aus Nahost [22]. Der Gehalt der gesättigten KW liegt bei 5 und 20 M.-% [9, S. 51], sodass die gesättigten KW einen deutlich geringeren Anteil am Dispersionsmittel bilden als die Aromaten. In Bild 2 ist eine schematische Darstellung eines Moleküls der gesättigten Kohlenwasserstoffe dargestellt.

In Abhängigkeit der Verhältnisse der vier Hauptbestandteile wird bei Bitumen zwischen dem Sol- und dem Gelyp unterschieden. Der Soltyp verfügt dabei über eine ausreichende Menge an Erdölharzen und Aromaten, sodass sich eine deutliche Solvatationsfähigkeit einstellt. Die Asphaltene liegen vollständig peptisiert vor, was den Micellen eine erhebliche Beweglichkeit ermöglicht. Der Soltyp stellt sich demnach bei Bitumen mit einem geringen Gehalt an Asphaltene ein und weist deutliche Eigenschaften einer Newtonschen Flüssigkeit auf [25]. Beim Gelyp ist die Solvatationsfähigkeit nicht ausreichend gegeben, wodurch sich die Asphaltene miteinander verbinden. Somit bildet sich eine unregelmäßige Struktur aus verbundenen Micellen, in deren Poren sich eine intermicellare Flüssigkeit unterschiedlicher Zusammensetzung ansammelt [9, S. 54]. Zur Bildung des Gelyps ist ein höherer Gehalt an Asphaltene erforderlich, während dieser zudem ein zunehmend elastisches und weniger duktiler Verhalten aufweist [5, S. 753; 25].

Die Ausbildung von Sol- und Gelyp hängt neben der Bitumenzusammensetzung auch von der vorherrschenden Temperatur ab. Bei abnehmender Temperatur wächst dabei der Gelcharakter eines Bitumens, da sowohl die Anzahl als auch die Größe der Micellen zunimmt. Gel-Bitumen spielen im Asphaltstraßenbau jedoch eine untergeordnete Rolle, da es sich dabei überwiegend um sehr harte Bindemittel handelt [26, S. 29].

3.2 Alterung

Der Begriff Alterung beschreibt die Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bitumens bei der Lagerung, der Verarbeitung oder dem Gebrauch [10, S. 59; 27, S. 33]. Diese Eigenschaftsänderungen können durch innere Strukturumwandlungen oder -umlagerungen sowie durch äußere Einwirkungen wie Licht, Wärme, Sauerstoff oder Feuchtigkeit hervorgerufen werden [27, S. 33]. In Abhängigkeit der Ursache lassen sich die drei Hauptarten Strukturalterung, destillative Alterung und oxidative Alterung unterscheiden [17], wobei die oxidative Alterung zu den stärksten Eigenschaftsänderungen führt [28].

Strukturalterung

Bei dieser Alterung verändern sich die Kolloidstrukturen des Bitumens in Richtung eines größeren Systems, wobei sich die Asphaltene und Erdölharze zu größeren kolloid-dispergierten Teilchen verbinden. Auf diese Weise erfolgt der sukzessive und irreversible Übergang eines Bitumen-Soltyps über ein strukturiertes Sol und ein Koagel zum Gelyp. Doch

auch nach dem Erreichen des Gelzustands altert das Bitumen durch Freisetzen der öligen Phase weiter, wodurch die koagulierten Kolloide zunehmend dichter zusammentreten. Als Folge dieser Alterung treten eine Verhärtung und eine Viskositätszunahme des Bitumens sowie der Verlust von Elastizität und Plastizität auf. Die Ursache für die Strukturalterung liegt im Bestreben des Bitumens zu einem thermodynamischen Gleichgewicht, das aufgrund der hohen freien Grenzflächenenergie der aufkonzentrierten und aggregierten Micellen nicht vorliegt [14].

Destillative oder Verdunstungsalterung

Die destillative Alterung führt durch das Verdampfen der leichter flüchtigen Komponenten zu einer Anreicherung der schwereren Bestandteile im Bitumen [27, S. 33]. Diese Aufkonzentrierung der schweren Bestandteile führt zu einer Bitumenverhärtung, einem Anstieg der Viskosität sowie zu einem Massenverlust [10, S. 61; 27, S. 33]. Im Allgemeinen verstärkt sich die destillative Alterung durch die Vergrößerung der Bitumenoberflächen, steigende Temperaturen, längere Verweilzeiten, größere Luftzutrittsmöglichkeit sowie den Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen, der bei zunehmend weicheren Bitumen wächst [5, S. 759; 29].

Oxidative Alterung

Bei der oxidativen Alterung stellen sich Radikalreaktionen zwischen den Kohlenwasserstoffen des Bitumens und dem Luftsauerstoff in Form von molekularem Sauerstoff ein [5, S. 759; 30]. Während dieser irreversiblen Reaktionen wird kontinuierlich Sauerstoff in die Bitumenbestandteile eingelagert, wobei sich als Zwischenprodukte neben Hydroperoxiden auch Ketone, Alkohole, Phenole, Aldehyde und Carbonsäuren bilden. Durch stattfindende Kondensationsreaktionen und die damit verbundene Abspaltung von Wasser und Kohlenstoffdioxid reduziert sich der Säurecharakter jedoch wieder, während gleichzeitig die mittlere Molmasse der Moleküle ansteigt [30]. Die verbliebenen polaren Heteroverbindungen werden hingegen fest in die neu gebildeten Asphaltene eingebaut. Zusätzlich können sich zwischen den sauerstoffhaltigen Zwischenprodukten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wodurch die entstandenen Assoziate ebenfalls zu kolloid-dispersen Asphaltenteilchen anwachsen können [30].

Bezogen auf das Kolloidsystem des Bitumens führt die oxidative Alterung zu einer Umwandlung der höhermolekularen Bestandteile des Dispersionsmittels zu Erdölharzen und weiter der Erdölharze zu Asphaltene [1; 31]. Nach HA und RAHIMIAN [1] kommt bei dieser Umwandlung den Erdölharzen eine entscheidende Bedeutung zu, da diese aufgrund der sogenannten naphthenoaromatischen Struktur sehr reaktionsfreudig sind. Durch die Neubildung der Asphaltene reduziert sich der Anteil an Erdölharzen, die jedoch im Gleichgewicht mit den höhermolekularen Bestandteilen des Dispersionsmittels stehen. Um dieses Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, bilden sich aus dem Dispersionsmittel beschleunigt Erdölharze [1].

Durch die stoffliche Verschiebung der Bitumenkomponenten bei der oxidativen Alterung kommt es neben der Verhärtung auch zu einer Erhöhung der Viskosität sowie der Molmassen der Moleküle und der Bitumenmasse [1; 10, S. 61]. Verstärkt wird diese Alterung u. a. durch zunehmende Temperaturen, wachsende Bitumenoberflächen, wachsende Luftzutrittsmöglichkeiten, zunehmende Verweilzeiten und einer zunehmenden Menge an zur Verfügung stehendem Sauerstoff [5, S. 759; 29; 32]. Zudem können nach ZENKE [28] im Bitumen enthaltene Vanadiumspuren eine katalytische Wirkung zeigen, da das Vanadium als Sauerstoffüberträger dient [28]. Weiterhin führt die zunehmende Exposition von UV-Strahlung zu stärkeren Zersetzungen und somit beschleunigten Radikalbildungen im Bitumen, sodass die Oxidation und die darauf folgende Verhärtung begünstigt wird [26, S. 33; 33].

Neben diesen Mechanismen wird bei der Bitumenalterung grundsätzlich zwischen der Kurz- und der Langzeitalterung unterschieden. Unter der Kurzzeitalterung werden die Alterungsprozesse zusammengefasst, die sich während der Mischgutherstellung, der Lagerung, dem Mischguttransport und dem Einbauprozess einstellen [34, S. 24]. Zur Simulation der Kurzzeitalterung im Rahmen von Laboruntersuchungen sind derzeit drei Verfahren genormt, zu denen der Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT, DIN EN 12607-1), der Thin Film Oven Test (TFOT, DIN EN 12607-2) und der Rotating Flask Test (RFT, DIN EN 12607-3) zählen. Dabei stellt das RTFOT-Verfahren die Referenzmethode für diese Simulation dar, wobei jedoch sowohl für Straßenbau- als auch für polymermodifizierte Bitumen eine direkte Vergleichbarkeit beider Verfahren festgestellt werden konnte [35; 36].

Die Langzeitalterung beschreibt dagegen die Veränderungen der Bitumeneigenschaften während der Nutzungsdauer des Asphalts [34, S. 24]. Für die Simulation der Langzeitalterung stehen die zwei genormten Verfahren Pressure Ageing Vessel (PAV, DIN EN 14769) und Rotating Cylinder Ageing Test (RCAT, DIN EN 15323) zur Verfügung, wobei das PAV-Verfahren die Referenzmethode darstellt.

3.3 Hafteigenschaften des Bitumens

Eine für die Dauerhaftigkeit des Asphalts wichtige Eigenschaft ist die Haftung zwischen dem Bindemittel und der Gesteinskörnung, wobei diese sowohl von der chemischen Zusammensetzung des Bitumens als auch sehr stark von der Beschaffenheit der Gesteinskörnung abhängt [26, S. 94; 37, S. 92].

Die Haftung selbst lässt sich zum einen in die Benetzung der Kornoberflächen und zum anderen in den Verdrängungswiderstand des Bitumenfilms auf der Gesteinskörnung unterteilen, die beide vorwiegend von der Adhäsionsfähigkeit des Bitumens und der Polarität der Gesteinsoberfläche bestimmt werden. Weitere Einflussfaktoren auf die Hafteigenschaften des Bitumens stellen u. a. die Viskosität, die Provenienz und die Kohäsion des Bindemittels dar [10, S. 57; 38, S. 8, 35].

Die Adhäsion beschreibt aus thermodynamischer Sicht die Energie, die beim Kontakt unterschiedlicher Materialien und den daraufhin einsetzenden Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen freigesetzt wird. Als Voraussetzung für eine gute Haftung ist dabei eine starke Wechselwirkung zwischen den Oberflächen erforderlich [38, S. 8].

Chemisch-physikalisch betrachtet beschreibt die Adhäsion die Wechselwirkungen zwischen den Atomen, Ionen und Molekülen des Bitumens und der Gesteine, die sich primär in van-der-Waals-Kräften zeigen [38, S. 8, 14]. Diese Wechselwirkungen stellen sich ein, da sich die grenzflächenaktiven Bitumenbestandteile an den Grenzflächen zu polaren Phasen anreichern. Durch diese Anreicherung wird die Grenzflächenspannung herabgesetzt, wobei sich diese Spannungsreduzierung sowohl bei Mineralstoffen als auch bei Wasser einstellt [39].

Die grenzflächenaktiven Stoffe bilden sich dabei durch die Zerstörung der Micellen, sodass sowohl Erdölharze als auch Asphaltene für die einsetzenden

Wechselwirkungen zur Verfügung stehen [39]. Dabei weisen die basischen bzw. sauren Mineralanteile jeweils hohe Affinitäten zu den entsprechend entgegengesetzt charakteristischen Bitumenbestandteilen auf. Im Allgemeinen zeigen sich bei Gesteinen mit einem hohen Quarzanteil vorwiegend unzureichende Verbindungen zwischen dem Bitumen und der Gesteinskörnung [26, S. 94, 96; 40, S. 12]. In einzelnen Untersuchungen konnten jedoch auch Abweichungen zu dieser Ansicht festgestellt werden [41].

3.4 Bekannte Zusammenhänge zwischen Chemie und Rheologie des Bitumens

In früheren Untersuchungen konnten bereits einige Zusammenhänge und Korrelationen zwischen chemischen und rheologischen Bitumenkennwerten gefunden werden. So stellte ZENKE [28] bereits 1977 einen deutlichen, positiven Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt und dem Erweichungspunkt Ring und Kugel der Bitumen fest [28]. NEUMANN [10] erkannte in weiteren Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt und der Alterungsbeständigkeit des Bitumens, wobei ein hoher Asphaltengehalt mit einer geringen Alterungsbeständigkeit zusammenhängt. Dies begründet NEUMANN [10] zum einen durch den höheren Anteil an reaktiven Komponenten im Bitumen, die für die oxidative Alterung zur Verfügung stehen. Zum anderen erfordert ein hoher Ge-

	Asphaltengehalt	Dichte	Mittlerer Molmassenmittelwert M_w	Gehalt an		
				Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel
EP		+0,80	+0,70			
PEN		-0,74	-0,70			
$\log G^* $ (T=64 °C)		+0,78	+0,71			
$\log \eta$ (T=135 °C)		+0,86	+0,81			
Alterungsindizes AI						
AI $\log G^* $ bei T=						
+64 °C				-0,90	-0,86	+0,91
AI $\log \eta$ (T=135 °C)	+0,90	+0,95	+0,97		-0,93	

Tab. 2: Übersicht über bisher bekannte Zusammenhänge zwischen Chemie und Rheologie des Bitumens nach STANGL [18] mit Angabe des Pearson-Korrelationskoeffizienten (Fallzahl: 12 Proben)

halt an Asphaltenen zum Erreichen einer definierten Konsistenz niederviskose Ölaneile. Aufgrund dieser niedermolekularen Anteile wird sowohl die destillative Alterung begünstigt als auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs erhöht, was wiederum die oxidative Alterung beschleunigt [10, S. 64].

Weiterhin untersuchte STANGL [18] zwölf Bitumenproben mithilfe verschiedener chemischer und rheologischer Methoden und fand eine Vielzahl von Beziehungen zwischen den unterschiedlichen Bitumenkennwerten, die in Tabelle 2 zusammengefasst sind. Bezüglich dieser Beziehungen untersuchte STANGL [18] zunächst die nicht gealterten Kennwerte, wobei sich mit zunehmender Dichte und zunehmendem mittleren Molmassenmittelwert M_w ein Anstieg des Erweichungspunktes EP, des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bei 64 °C und der Viskosität η bei 135 °C zeigte.² Für die Nadelpenetration PEN zeigte sich mit zunehmender Dichte und steigendem Molmassenmittelwert M_w eine Abnahme (vgl. Tabelle 2) [18, S. 96ff, 106ff].

Um die Veränderung der einzelnen Kennwerte in Folge der Alterung erfassen zu können, bestimmte STANGL [18] Alterungsindices durch die Berechnung von Verhältnissen eines Kennwerts nach der Langzeitalterung zu dem Kennwert im nicht gealterten Zustand. Bei der Gegenüberstellung dieser Alterungsindices ergab sich eine Vielzahl von Korrelationen, wobei im Rahmen dieses Berichts lediglich die starken Korrelationen mit einem Pearson-Korrelationskoeffizienten von $r \geq 0,8$ betrachtet werden (vgl. Kapitel 4.3.3).

Dabei zeigt sich, dass der Asphaltengehalt, die Dichte und der Molmassenmittelwert M_w im nicht gealterten Zustand im positiven Zusammenhang mit dem Alterungsindex des Logarithmus der Viskosität η bei 135 °C stehen. Somit wächst der Logarithmus der Viskosität η infolge der Alterung umso stärker an, je höher der Asphaltengehalt, die Dichte und der Molmassenmittelwert M_w im nicht gealterten Bitumen sind. Der Gehalt an Kohlenstoff im nicht gealterten Zustand steht hingegen im negativen Zusammenhang zum Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bei 64 °C. Für den Gehalt an Wasserstoff im nicht gealterten Bitumen ergibt sich weiterhin ein negativer Zusammenhang zum Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls bei 64 °C und des Logarithmus der Viskosität η bei 135 °C. Für den Schwe-

felgehalt im nicht gealterten Zustand konnte ein positiver Zusammenhang zum Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bei 64 °C festgestellt werden [18, S. 147].

Aus diesen Erkenntnissen wird deutlich, dass bereits auf der Grundlage verschiedener chemischer Kennwerte im nicht gealterten Zustand Aussagen über das Alterungsverhalten des Bitumens getroffen werden können.

LU und ISACSSON [42] konnten zudem einen Zusammenhang zwischen den Alterungsindices der mittleren Molmasse und des komplexen Schermoduls $|G^*|$ finden, wobei die Temperaturstufe des Schermoduls nicht angegeben wurde [42].

Nach den DSR-Untersuchungen von PAULI und HUANG [25] zeigt sich der durch die Alterung hervorgerufene Anstieg des komplexen Schermoduls $|G^*|$ in einer Verschiebung der Masterkurve gegenüber der des ungealterten Bitumens. Der Verschiebungsfaktor zwischen den jeweiligen Masterkurven steht dabei in einem linearen Zusammenhang zu dem Gehalt an Carbonylverbindungen im Bitumen [25].

Weiterhin untersuchten RADENBERG und LOUIS [43] den Einfluss der Bindemittelsorte auf die einsetzende Alterung. Anhand der Anstiege des Erweichungspunktes und der Asphaltengehalte vor und nach der Kurzzeit- und Langzeitalterung konnte jedoch keine Abhängigkeit zu den einzelnen Bitumensorten festgestellt werden. Anhand dieser Ergebnisse zeigte sich, dass die Alterung der Bitumensorten sehr unterschiedlich ausfallen kann ([43] nach [34, S. 26f]).

RADENBERG [37] stellte weiterhin auf der Grundlage von 90 untersuchten Bitumenproben mithilfe von multiplen linearen Regressionsanalysen Linearkombinationen auf, die zur Beschreibung einer rheologischen Kenngröße mehrere chemische Kennwerte gleichzeitig berücksichtigen. Als abhängige, rheologische Kennwerte wurden dafür der Erweichungspunkt, die Penetration, der Brechpunkt nach Fraaß, die Biegekiechsteifigkeit und der m-Wert der BBR-Untersuchung sowie der Logarithmus der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ bei 120 °C aus der DSR-Messung herangezogen. Diese rheologischen Kennwerte wurden mithilfe der Gehalte der SARA-Fractionen beschrieben, wobei sich jedoch lediglich Bestimmtheitsmaße zwischen 34 % und 67 % ergaben [37, S. 60].

² Die dynamische Viskosität wurde mithilfe eines Rotationsviskosimeters nach DIN EN 13302 bestimmt [87, S. 37].

4 Untersuchungsmethodik

Zum Erreichen der gesetzten Ziele erfolgte im Rahmen dieses Projekts zunächst eine Auswahl an Bitumen- und Gesteinsproben, die anschließend mit Hilfe verschiedener Verfahren untersucht wurden.

4.1 Probenauswahl

4.1.1 Bitumen

Bei den in diesem Projekt untersuchten Bitumenproben handelte es sich um elf technisch hergestellte Bitumen und ein aus Naturasphalt gewonnenes Bitumen. Die Probenauswahl verfolgte dabei das Ziel, möglichst die gesamte Spanne der in Deutschland eingesetzten Rohstoffe abzudecken. Aus diesem Grund wurden bei den technisch hergestellten Bitumenproben sowohl variierende Viskositäten als auch variierende Raffinerien gewählt. Bezüglich der Viskositäten handelte es sich um Proben der im Straßenbau üblichen Sorten 20/30, 30/45, 50/70 und 70/100. Zudem wurde durch die Wahl unterschiedlicher Raffinerien ein weites Feld verschiedener Provenienzen abgedeckt, die einen erheblichen Einfluss auf die Bitumeneigenschaften zeigen können.

Die zwölfte Probe stellte als eine Art Vergleichsprobe ein aus Naturasphalt gewonnenes Bitumen dar, das gegenüber den technisch hergestellten Proben teilweise sehr stark abweichende rheologische und chemische Eigenschaften zeigt.

Die einzelnen Bitumenproben sind in der Tabelle 3 zusammengefasst, wobei die Raffinerien anonymisiert durch Großbuchstaben dargestellt sind. Aus dieser Tabelle wird ersichtlich, dass alle Bitumensorten durch Proben unterschiedlicher Raffinerien und somit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung vertreten sind.

Raffinerie	Bitumensorte			
	20/30	30/45	50/70	70/100
A	x	x	x	x
B			x	x
C		x		
D			x	x
E	x	x		
F	Bitumen aus Naturasphalt (keiner Bitumensorte zugehörig)			

Tab. 3: Übersicht der Bitumenauswahl



Bild 3: Gesteinsproben

Gesteinskörnung	Rohdichte nach DIN EN 1097-6 [45]
Quarzit	2,460 g/cm ³
Granodiorit	2,652 g/cm ³
Diabas	2,869 g/cm ³
Kalkstein	2,711 g/cm ³

Tab. 4: Rohdichte der Gesteinskörnungen

Nach der Lieferung der Bitumenproben wurden diese gemäß der DIN EN 12594 [44] in einem Trockenschrank mit Luftumwälzung auf maximal 50 °C über den erwarteten Erweichungspunkt Ring und Kugel erwärmt, im Fall mehrerer Stückgüter homogenisiert und entsprechend der jeweiligen Versuchszahl in verschiedene, spezielle Bitumendosen mit einem Fassungsvermögen von 1 l gefüllt, die einen Schutz vor direkter Sonneneinstrahlung und vor Luft- und Wasserzutritt gewährleisten. Für die einzelnen Untersuchungen wurden die Proben abermals erwärmt und entsprechend den jeweiligen Verfahren präpariert.

4.1.2 Gesteine

Bezogen auf die Gesteine erfolgte die Auswahl ebenfalls mit dem Ziel, einen Großteil der Bandbreite der unterschiedlichen Charakteristiken abzudecken.

Dabei fiel die Wahl auf einen metamorphen Quarzit (Tanusquarzit) mit typischen sauren Eigenschaften.

ten, einen magmatischen Granodiorit mit typisch intermediären Eigenschaften und einen magmatischen Diabas mit typisch basischen Eigenschaften. Weiterhin erfolgte die Auswahl eines sedimentären Kalksteins, der bezogen auf das Haftverhalten zum Bitumen günstige Eigenschaften zeigt. Die Gesteinsproben lagen in der Lieferkörnung 8/11, 5/8, 2/5 und 0/2 vor und entsprachen nach Herstellerangaben den Forderungen der TL Gestein-StB. In Bild 3 sind die einzelnen Gesteinskörnungen dargestellt, während in Tabelle 4 die Rohdichten entsprechend der DIN EN 1097-6 [45] aufgeführt sind.

4.2 Untersuchungsmethoden

An den ausgewählten Proben erfolgten daraufhin chemische, physikalische, petrografische und die Hafteigenschaften betreffende Untersuchungen. Die Bitumenproben wurden dabei sowohl im nicht gealterten als auch im kurzzeit- und langzeitgealterten Zustand betrachtet. Die Simulation der Kurzzeitalterung erfolgte im Rahmen dieses Projekts mithilfe des Rotating Flask Tests (RFT, DIN EN 12607-3 [46]), während die Langzeitalterung durch eine kombinierte RFT- und PAV-Alterung (Pressure Ageing Vessel, DIN EN 14769 [47]) simuliert wurde (vgl. Kapitel 4.2.4).

In Tabelle 5 ist eine Übersicht über die durchgeführten Methoden sowie die jeweils untersuchten Alterungszustände aufgeführt, die im Folgenden kurz beschrieben werden. In Tabelle 50 im Anhang A.1. sind weiterhin die aus den einzelnen Prüfverfahren gewonnenen Kennwerte zusammengefasst.

4.2.1 Chemische Bindemitteluntersuchungen

Zur Vorbereitung der Bitumen für die chemischen Untersuchungen wurden diese zunächst auf bis zu 100 °C über den Erweichungspunkt erwärmt, in streifenförmige Probekörper (Fäden) gegossen, bis zum Zeitpunkt der Analyse bzw. mindestens 2 Stunden bei -18 °C bis -20 °C tiefgefroren und anschließend zerbrochen, sodass auch bei kleinen erforderlichen Mengen homogene Bitumenproben vorlagen.

CHNS-Elementaranalyse

In einem ersten Schritt wurden die Bitumenproben elementaranalytisch untersucht, wobei eine CHNS-Analytik mithilfe des Geräts EuroEA der Firma HEKAtech (EuroVector) zum Einsatz kam. Das

Gerät basiert auf dem Prinzip der dynamischen Spontanverbrennung und der anschließenden gaschromatographischen Trennung der Substanzen. Nach der Aufgabe der Probe in das Gerät wird diese mit Sauerstoff umspült und bei Temperaturen von 1.600 °C bis 1.800 °C oxidiert. Aufgrund dieser Temperaturen und dem Einsatz eines Oxidationskatalysators erfolgt eine spontane und quantitative Umsetzung der zu untersuchenden Substanzen in Stickstoff N₂, Kohlenstoffdioxid CO₂, Wasser H₂O und Schwefeldioxid SO₂. Diese Verbindungen werden daraufhin mithilfe eines gaschromatographischen Systems getrennt und an einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst.³

Die Analyse der Proben erfolgte in Doppelbestimmungen, wobei als Kennwerte der mittlere Gehalt an Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Stickstoff N und Schwefel S gewonnen wurde.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Weiterhin erfolgte die Untersuchung der nicht gealterten Bitumenproben zur Bestimmung der Metallgehalte mittels Röntgenfluoreszenzanalyse⁴. Bei dieser Analyse werden die Bitumenproben mithilfe von Röntgenstrahlung angeregt, wodurch es zu einer Ionisation kommt, bei der ein kernnahes Elektron aus den inneren Energieniveaus ausgeschlagen wird. Die hinterlassene Lücke auf diesem Niveau wird durch ein Elektron eines äußeren, energiereicheren Niveaus ersetzt. Beim Übergang des Elektrons vom energiereicheren zum energieärmeren Niveau wird Energie frei (Fluoreszenzstrahlung), die von einem Detektor erfasst wird. Die freigewordene Energie entspricht einem definierten Energiequant $h \cdot \nu$, wobei über die Frequenz ν bzw. über die Wellenlänge λ ein direkter Rückschluss auf das emittierende Element möglich ist [48, S. 429f].

Die ermittelten Kennwerte der RFA zeigen sich in den Gehalten an Vanadium V, Nickel Ni, Schwefel S, Calcium Ca, Titan Ti, Kupfer Cu und Zink Zn. Die Ergebnisse dieser Analyse entstammen einer halbquantitativen Auswertung, die einen Vergleich der

3 Informationen der Homepage der Firma HEKAtech <http://www.hekatech.com/> und der Produktbeschreibung des Gerätes Euro EA.

4 Für diese Analyse wurden nicht die gefrorenen Bitumenfäden sondern gewöhnlich in Aluminiumdosen gelagertes Bitumen aufgeschmolzen. Weiterhin wurden diese Untersuchungen von der GMA Gesellschaft für Mineralöl-Analytik und Qualitätsmanagement mbh und Co. KG Frankfurt durchgeführt.

		Alterungszustand		
Chemische Bitumenuntersuchungen		nicht gealtert	kurzzeit-gealtert	langzeit-gealtert
Heteroatomgehalt (CHNS)		x	x	x
Röntgenfluoreszenzanalyse RFA		x		
FT-Infrarotspektroskopie FTIR		x	x	x
Aciditätsmessungen (Säurezahl)		x	x	x
Asphaltenabtrennung		x	x	x
Maltenauftrennung		x	x	x
Gelpermeationschromatographie GPC		x	x	x
Rheologische Bitumenuntersuchungen		nicht gealtert	kurzzeit-gealtert	langzeit-gealtert
Konventionelle Prüfverfahren				
Erweichungspunkt Ring u. Kugel	DIN EN 1427	x	x	x
Nadelpenetration	DIN EN 1426	x	x	x
Brechpunkt nach Fraaß	DIN EN 12593	x		
Performance-orientierte Prüfverfahren				
Kraftduktilität	DIN EN 13589 DIN EN 13703	x	X _{50/70}	x
Kraftrückstellung		x	X _{50/70}	x
Biegebalkenrheometer BBR	DIN EN 14771 TL Bitumen-StB 07/13	x	x	x
Dynamisches Scherrheometer DSR	DIN EN 14770 TL Bitumen-StB 07/13	x	x	x
Gesteinsuntersuchungen		Ausgangs- zustand		
Röntgenfluoreszenzanalyse RFA		x		
Röntgendiffraktometrie XRD		x		
Zeta-Potential		x		
Untersuchungen zum Haftverhalten		nicht gealtert	kurzzeit-gealtert	langzeit-gealtert
Rolling Bottle Test	DIN EN 12697-11 TP A-11	x		x
Einachsiger Zugversuch	DIN EN 12697-46	X _{50/70}		X _{50/70}

Tab. 5: Übersicht der durchgeführten Untersuchungsmethoden (x – Untersuchungen an allen Proben der jeweiligen Alterungsstufe; X_{50/70} – Untersuchungen an den Bitumen der Sorte 50/70 der jeweiligen Alterungsstufe)

Proben untereinander erlaubt. Der Vergleich mit externen Proben ist jedoch nur unter Vorbehalt möglich.

FTIR-Spektroskopie

Weiterhin wurden die Bitumenproben mit der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht, um im Bindemittel vorkommende funktionelle Gruppen zu bestimmen und somit Informationen über dessen Struktur zu erhalten [49, S. 34ff]. Die Untersuchung erfolgte an dem Gerät FT-IR C 96108 der Firma Perkin Elmer, das mithilfe eines Diamants auf der Grundlage der ATR-Technik (Atte-

nuated Total Reflection/ abgeschwächte Totalreflexion) misst. Das Prinzip der Infrarotspektroskopie beruht auf Eigenschwingungen der in den Probenmolekülen enthaltenen Atome, die durch infrarotes Licht angeregt werden [48, S. 403]. Trifft die infrarote Strahlung auf ein Molekül und wird absorbiert, führt dies zu Schwingungsbewegungen der Atome bzw. Moleküle [48, S. 403f; 50, S. 9ff]. Die Frequenz dieser Schwingungen ist u. a. abhängig von der Atommasse, der Bindungsstärke zwischen den Atomen und der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül [48; 48, S. 403], sodass aufgrund der absorbierten Energiequanten der IR-Strahlung ein Rückschluss auf die Struktur des vorliegenden Mo-

$$I_{\text{Aliphaten}} = \frac{h_{\text{gesättigte KW3 1455cm}^{-1}} + h_{\text{gesättigte KW4 1377cm}^{-1}}}{h_{\text{gesättigte KW1 2921cm}^{-1}} + h_{\text{gesättigte KW2 2852cm}^{-1}}}$$

$$I_{\text{Aromaten}} = \frac{h_{\text{Aromaten 1598cm}^{-1}}}{\sum h_{\text{allerPeaks}}}$$

$$I_{\text{Sulfoxide}} = \frac{h_{\text{Sulfoxide 1030cm}^{-1}}}{\sum h_{\text{allerPeaks}}}$$

$$I_{\text{Carbonyle}} = \frac{h_{\text{Carbonyle 1705cm}^{-1}}}{\sum h_{\text{allerPeaks}}}$$

$$I_{\text{funktGruppen}} = \frac{h_{\text{Arom.1598cm}^{-1}} + h_{\text{Polyaromaten 869, 811, 745, 719cm}^{-1}} + h_{\text{Carbonyle 1705cm}^{-1}} + h_{\text{Sulfoxide 1030cm}^{-1}}}{\sum h_{\text{allerPeaks}}}$$

leküls möglich ist [48, S. 403; 50, S. 16ff]. Bei der im Rahmen dieses Projekts angewandten ATR-Technik wird die von der Probenoberfläche reflektierte Strahlung untersucht. Die Reflexionsspektroskopie ist somit unabhängig von der Schichtdicke und der Strahlungsdurchlässigkeit der Probe [49, S. 35].

Die Messung einer Probe setzt sich aus sieben Einzelmessungen zusammen, die jeweils wiederum ein Mittelwertspektrum aus je 32 Scans darstellen. Das IR-Spektrum wurde in einem Bereich zwischen 4.000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} sowie bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Die gewonnenen Spektren wurden anschließend einer Basis- sowie einer Basislinienkorrektur unterzogen und weiterhin in Extinktionsspektren umgerechnet. Die Erfassung der FTIR-Ergebnisse erfolgte durch die Bestimmung verschiedenen Peakhöhen und Peakflächen. Diese Höhen und Flächen der Peaks geben grundsätzlich eine Aussage über den relativen Gehalt der jeweiligen funktionellen Gruppen bzw. der jeweiligen Verbindungsart, während für die Bestimmung der absoluten Gehalte eine geeignete Kalibrierung erforderlich ist [51, S. 55]. BEER et al. [51] beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Gehalt einer Verbindung und den Peakhöhen eines FTIR-Spektrums, das mittels eines Zink-Selen-Kristalls aufgenommen wurde [51, S. 45, 55, 94]. Diese Annahme nach BEER et al. [51] wird im Rahmen dieses Projekts auch auf die mit einem Diamanten aufgenommenen Spektren übertragen, da auch THIMM [21] quantitative Auswertungen an FTIR-Spektren vornahm, die mittels eines Diamants aufgenommen wurden. Demnach können mithilfe der FTIR-Peakhöhen Aussagen über die relativen Gehalte der funktionellen Gruppen bzw. der Verbindungen getroffen werden.

Als zusätzliche Kennwerte wurden weiterhin aus den Peakhöhen folgende Indices berechnet und im oben stehenden Kasten zusammengefasst.

Aciditätsmessungen durch Bestimmung der Säurezahl

Die Bewertung der Acidität der Bitumen erfolgte durch die Bestimmung der Säurezahl, die mithilfe der potentiometrischen Titration bestimmt wurde. Die Säurezahl beschreibt dabei die Masse an in Isopropanol gelöstem Kaliumhydroxid (KOH), die zur Neutralisation des gelösten Bitumens erforderlich ist (nach [48, S. 191ff]). Bei dieser Methode wird die Bitumenprobe in Toluol und einem Isopropanol/Wassergemisch im Verhältnis von 99:1 gelöst und manuell mit einer Maßlösung aus $0,1 \text{ mol/l}$ KOH in Isopropanol titriert. Am Umschlagspunkt der Titration setzt eine deutliche Potentialänderung ein, die mithilfe einer Elektrode erfasst wurde.

Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich die einzelnen Bitumenproben bzgl. der Empfindlichkeit zur Maßlösung teilweise deutlich unterscheiden. Aus diesem Grund wurden für die verschiedenen Bitumenproben unterschiedliche Zugabevolumina der Maßlösung gewählt. So wurde für die Raffinerien A, D und F ein Volumen von $50 \mu\text{l}$, für die Raffinerie E ein Volumen von $25 \mu\text{l}$ und für die Raffinerien B und C ein Volumen von $10 \mu\text{l}$ verwendet, was zu einer Beeinflussung der Ergebnisse führen kann. Als Kennwerte der Aciditätsmessungen wurde die Säurezahl SZ gewonnen, die sich aus den Mittelwerten der durchgeführten Doppelbestimmungen zusammensetzt.

Asphaltenabtrennung

Weiterhin wurden die Bitumenproben einer Asphaltenabtrennung unterzogen, wobei eine Trennmethode in Anlehnung an die DIN 51595 [52] durchgeführt wurde. Dabei wurden ca. 3 g der gefrorenen Bitumenstreifen in einen Rundkolben eingewogen und mit 90 ml Heptan eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wurde daraufhin für eine Stunde bei Raumtemperatur in einem abgedunkelten Schrank gelagert und anschließend über einen Faltenfilter filtriert. Der Rückstand auf dem Faltenfilter wurde daraufhin zunächst mit 70 ml Heptan und anschließend mit 70 ml Toluol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert, wobei mithilfe des Heptans die Malten- und mithilfe des Toluols die Asphaltenrückstände zurückgewonnen wurden. Die Toluol-Asphaltenlösung wurde anschließend mithilfe eines Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingeeengt und der erhaltene Rückstand für 45 Minuten im Trockenschrank bei 115 °C getrocknet. Durch das Wiegen des getrockneten Rückstands ergab sich die Auswaage der Asphaltene, die zur Bestimmung des Asphaltengehalts auf die ursprüngliche Probenmenge bezogen wurde.

Zusätzlich zu dem in der DIN 51595 [52] beschriebenen Vorgehen wurden im Rahmen dieses Projekts die Heptanextrakte der Bitumenprobe vereinigt, mithilfe des Rotationsverdampfers bis zur Trockene eingeeengt und über Nacht im Vakuum getrocknet, sodass die Maltenphasen der Bitumen für weitere Untersuchungen zur Verfügung standen.

Die Asphaltenabtrennung erfolgte in einer parallelen Doppelbestimmung, wobei als Kennwert der mittlere Asphaltengehalt bestimmt wurde.

Säulenchromatographische Maltenauftrennung

Die aus der Asphaltenabtrennung gewonnene Maltenphase wurde mithilfe einer säulenchromatographischen Trennung nach dem Verfahren nach ŠEBOR et al. [53] weiter aufgetrennt. Dafür wurde die Maltenphase vollständig in 10 bis 25 ml Hexan gelöst und auf eine Glassäule gegeben. Als Säulenmaterial bzw. stationäre Phase wurde dabei für die untere Hälfte Aluminiumoxid Al_2O_3 -90 und für die obere Hälfte Kieselgel SiO_2 -100 verwendet, wobei das Säulenmaterial für 8 Stunden bei 50 °C und einem Druck von 4,4 kPa getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 160 °C für 48 Stunden aktiviert wurde [53]. Als mobile Phase wurden fünf Lösemittelgemische eingesetzt:

Hexan	600 ml
Hexan/ Toluol 24:1	500 ml
Hexan/ Toluol 22:3	500 ml
Toluol	500 ml
Toluol/ Diethylether/Methanol 1:1:3	500 ml

Dabei wurde mithilfe des Hexans die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe, mithilfe des Hexan/ Toluol-Gemischs (24:1) die Fraktion der Monoaromaten, mithilfe des Hexan/Toluol-Gemischs (22:3) die Fraktion der Diaromaten, mithilfe des Toluols die Fraktion der Polyaromaten und mithilfe des Toluol/ Diethylether/ Methanol-Gemischs (1:1:3) die Fraktion der polaren, aromatischen Verbindungen gewonnen [53]. Die einzelnen Substanzklassen bzw. Fraktionen wurden im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt.

In der Säule verblieb zudem ein Rest, der auch mithilfe des Toluol/ Diethylether/ Methanol-Gemischs nicht eluiert werden konnte. Dieser Rest wird im weiteren Verlauf als Rückstand bezeichnet und gilt als zusätzliche Fraktion, die nach ŠEBOR et al. [53] als eine Unterfraktion zu den polaren aromatischen Verbindungen zählt [53].

Für zuverlässige Ergebnisse der Untersuchungen wurden die einzelnen Proben einer Doppelbestimmung unterzogen. Als Kennwerte der Auftrennung wurde der mittlere Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen (KW), Monoaromaten, Diaromaten, Polyaromaten, polaren aromatischen Verbindungen und Rückstand bezogen auf das Gesamtbitumen bestimmt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung des Gesamtbitumens sowie der einzelnen Fraktionen wurden diese mithilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht, bei der die einzelnen Komponenten aufgrund der unterschiedlichen Teilchengröße beim Durchlaufen eines Gels getrennt werden. Grundlage dieses Trennverfahrens stellt das sogenannte Ausschlusskonzept dar, wonach das Gel Poren mit definierten Größen aufweist. Die größeren Moleküle können dabei nicht in die innere Gelmatrix eindringen, sodass diese direkt vom Lösemittel abgeführt werden. Die nächst kleineren Moleküle dringen in die innere Gelmatrix ein, wobei jedoch nur die Poren mit einer ausreichenden Größe für die Diffusion dieser Moleküle zur Verfügung stehen. Die kleinsten Moleküle können durch die gesamten Poren der Gelmatrix diffundieren und

weisen daher die geringste Durchlaufgeschwindigkeit durch die Säule auf. Demnach passieren zunächst die größeren Teilchen das Gel, während die Durchlaufgeschwindigkeit mit abnehmender Teilchengröße stetig wächst [48, S. 475].

Um von den Teilchengrößen auf die Molmassen schließen zu können, wurden im Rahmen dieses Projekts Polystyrole als Kalibrierstandard eingesetzt. Die Durchführung der Analyse erfolgte mit dem Gerät Viscothek GPC_{max} der Firma Malvern, das mit einem RI-Detektor sowie LT5000L-GPC-Säulen (300 x 7,8 mm) ausgestattet ist. Für diese GPC-Säulen wird als Füllmaterial poröses Styrol-Divinylbenzol-Copolymer verwendet, das eine Partikelgröße von 10 µm und eine maximale Porengröße von 5.000 Å bzw. 500 nm aufweist.⁵ Zur Durchführung der GPC wurden die Proben in Tetrahydrofuran (THF) gelöst (2 bis 5 mg/ml) und bei einer Säulenofentemperatur von 35 °C auf die Säule gegeben.

Um repräsentative Ergebnisse zu bekommen, wurde auch bei dieser Untersuchungsmethode eine Doppelbestimmung durchgeführt. Als Kennwerte wurden dabei die mittleren M-Werte bestimmt, zu denen der zahlenmittlere Molmassenmittelwert M_n , der gewichtsmittlere Molmassenmittelwert M_w , der Zentrifugen- oder z-Molmassenmittelwert M_z , die Molmasse am Peak der Verteilung M_p sowie die Polydispersität M_w/M_n zählen.

4.2.2 Konventionelle rheologische Prüfverfahren

In Bezug auf die konventionellen Verfahren erfolgte die Bestimmung des Erweichungspunkts Ring und Kugel nach DIN EN 1427 [54] mit der automatischen Apparatur RKA 5 der Firma petrotest, die Bestimmung der Nadelpenetration nach DIN EN 1426 [55] mit dem halbautomatischen PNR-10 Penetrometer der Firma petrotest und die Bestimmung des Brechpunkts nach Fraaß nach DIN EN 12593 [56] mit der automatischen Apparatur BPA 5 der Firma petrotest. Aus Erweichungspunkt und Nadelpenetration wurde weiterhin der Penetrationsindex nach DIN EN 12591 Anhang A [57] ermittelt.

Als Kennwerte der Messungen wurden jeweils der Erweichungspunkt EP, die Penetration PEN, der Brechpunkt BrP und der Penetrationsindex PI gewonnen.

4.2.3 Performance-orientierte rheologische Prüfverfahren

Kraftduktilität/ Formänderungsarbeit

Zur Bestimmung der Kraftduktilität nach DIN EN 13589 [58] und der daraus abgeleiteten Formänderungsarbeit nach DIN EN 13703 [59] der verschiedenen Bitumenproben stand das Duktilometer DDA 3 der Firma petrotest zur Verfügung. Die Prüftemperaturen der verschiedenen Bitumenproben wurden in Anlehnung an die einst gültige DIN 1995-1 [60] gewählt, die sich für die Bitumensorten 20/30 und 30/45 zu 25 °C, für die Sorte 50/70 zu 13 °C und für die Sorte 70/100 zu 9 °C ergab (nach [60]). Abweichend zu den in der DIN 1995-1 für die Sorte 70/100 geforderten 7 °C wurden im Rahmen dieses Projekts 9 °C angesetzt, da sich bei einer Prüftemperatur von 7 °C Sprödbrüche zeigten. Das Bitumen F wurde aufgrund der erheblichen Härte bei einer Temperatur von 35 °C untersucht.

Als Kennwerte zur Erfassung der Prüfergebnisse wurden zum einen die flächenbezogenen Formänderungsarbeiten $E'_{0,2}$ bis zu einer Ausziehlänge von 200 mm und $E'_{0,4-0,2}$ in dem Bereich einer Ausziehlänge zwischen 200 mm und 400 mm sowie zum anderen die maximal gemessene Kraft F_{max} und die maximale Ausziehlänge L_{max} erfasst. Diese Kennwerte stellen die Mittelwerte einer Dreifachbestimmung dar.

Krafrückstellung

Um das Relaxationsverhalten der Bitumen zu bewerten, wurde weiterhin die vorrangig für polymermodifizierte Bitumen angewandte Krafrückstellung untersucht. Die Bestimmung dieser Krafrückstellung ist jedoch nicht genormt, weshalb sich bei der angewandten Methode an die DIN EN 13589 [58] angelehnt wurde und wiederum das Duktilometer DDA 3 der Firma petrotest zu Einsatz kam.

Bei dieser Prüfung wurden nach den Vorgaben der DIN EN 13589 [58] geformte Prüfkörper auf eine definierte Länge ausgezogen und diese Länge für mindestens 200 Sekunden konstant gehalten, während zeitgleich der Kraftabfall über die Zeit aufgenommen wurde. Für jedes Bitumen wurden dabei an verschiedenen Probekörpern unterschiedliche Ausziehlängen angefahren, wobei eine 100 %ige Dehnung (30 mm Ausziehlänge), eine 333 %ige Dehnung (100 mm Ausziehlänge) und eine 667 %ige Dehnung (200 mm Ausziehlänge) betrachtet wur-

⁵ Diese Informationen sind der Homepage der Firma Malvern <http://www.malvern.de/> entnommen.

den. Für jede Dehnungsstufe wurde je Bindemittelprobe eine Doppelbestimmung durchgeführt, wobei wie bereits bei der Prüfung der Kraftduktilität für die Sorten 20/30 und 30/45 eine Temperatur von 25 °C, für die Sorte 50/70 eine Temperatur von 13 °C, für die Sorte 70/100 eine Temperatur von 9 °C und für das Bitumen F eine Temperatur von 35 °C angesetzt wurde.

Als Kennwerte dieses Prüfverfahrens wurde zum einen die Kraft zu verschiedenen Zeitpunkten in ein Verhältnis gesetzt, wozu die Verhältnisse F_{30s}/F_{20s} , F_{40s}/F_{20s} , F_{50s}/F_{20s} , F_{80s}/F_{20s} und F_{100s}/F_{20s} zählen. Zum anderen wurde der mittlere Kraftabfall in Abhängigkeit der Zeit durch eine exponentielle Abfallfunktion 2. Ordnung angepasst und deren Regressionskoeffizienten als Kennwerte herangezogen.

Biegebalkenrheometer (BBR)

Für die Untersuchungen mithilfe des BBR stand das Gerät CBBR der Firma Coesfeld zur Verfügung. Die Durchführung der BBR-Untersuchungen erfolgte entsprechend den Vorgaben der DIN EN 14771 [61] und der TL Bitumen-StB [62]. So wurden die Bitumen der Viskositäten 20/30, 30/45 und 50/70 im nicht gealterten Zustand bei den in der TL Bitumen-StB empfohlenen Prüftemperaturen 10 °C, 16 °C und -25 °C geprüft. Für die Bitumen der Viskosität 70/100 im nicht gealterten Zustand wurden die Prüftemperaturen jedoch aufgrund der geringen Härte der Probe in den Bereich niedrigerer Temperaturen verschoben, sodass diese bei -16 °C, -20 °C und -25 °C untersucht wurden. Das nicht gealterte Bitumen F wurde aufgrund der abweichenden Eigenschaftsausprägungen bei Temperaturen von -3 °C, 0 °C und 3 °C geprüft. Für die gealterten Bitumenproben wurden die Prüftemperaturen der einzelnen Proben individuell angepasst, sodass der jeweilige Messbereich stets eine Steifigkeit von $S_{60s} = 300$ MPa einschloss.

Um die Proben trotz der unterschiedlichen Prüftemperaturen vergleichen zu können, wurden als zusätzliche Kennwerte jeweils die Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa sowie der dazugehörige m-Wert (Änderung der Steifigkeit) und die Temperatur bei einem m-Wert von $m = 0,3$ bestimmt, wobei diese jeweils für die verschiedenen Belastungszeiten 8 s, 15 s, 30 s, 60 s, 120 s und 240 s betrachtet wurden. Diese Kennwerte wurden jeweils durch quadratische Anpassungen an die auf

den drei Temperaturstufen gemessenen Steifigkeiten und m-Werte bestimmt. Zur weiteren Auswertung wurden jedoch lediglich die Kennwerte herangezogen, die innerhalb der gemessenen Temperaturbereiche lagen. Auf diese Weise sollten Fehler infolge von Extrapolationen der angepassten Messwerte vermieden werden.

Dynamisches Scherrheometer (DSR)

Die DSR-Untersuchungen wurden entsprechend der DIN EN 14770 [63] und der TL Bitumen-StB [62] mit dem Gerät Smartpave 102 der Firma Anton Paar einschließlich zweier Platte-Platte-Messsysteme mit einem Durchmesser von 8 mm und 25 mm durchgeführt.

Die für die Messung erforderlichen Probekörper wurden in definierte Silikonformen gegossen und mindestens 2 bzw. maximal 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Die Untersuchungen der Bitumenproben erfolgten bei einer Verformung von $\gamma = 0,5\%$ ⁶ und mittels eines kombinierten Temperatur-Frequenzdurchlaufs in Anlehnung an die Methodik des AASTHO-Entwurfs T XXX-12: Determining the Low Temperature Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR) [64]. Dabei wurde für eine Temperaturspanne von 0 °C bis 90 °C auf jeder Temperaturstufe (10 °C-Schritte, Heizrate 2 °C/Minute) ein logarithmischer Frequenzdurchlauf von 0,1 Hz bis 100 Hz abgefahren. Die Messbedingungen für diese Untersuchung sind in Bild 4 beispielhaft für eine Stufe von 40 °C dargestellt. Die Probe durchlief zunächst eine experimentell bestimmte Gleichgewichtseinstellungszeit von 12 Minuten, damit sich über die gesamte Probe eine konstante Temperatur einstellen konnte [63]. Daraufhin folgte eine Konditionierungsphase von 5 Minuten, in der die auf die Bitumenproben wirkende Verformung dekadisch logarithmisch bis zum Erreichen der gewählten Zielwerte gesteigert wurde. Daran anschließend erfolgte die eigentliche Messung der DSR-Kennwerte ohne eine Zeitvorgabe, wobei auf jeder Temperaturstufe für jeweils 31 verschiedene Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 100 Hz ein Messwert erfasst wurde.

Bezüglich der Temperaturstufen wurde für die Bitumenproben im nicht gealterten Zustand und einen

⁶ Die Deformation wurde entsprechend dem Anhang C der DIN EN 14770 [63] mithilfe von Amplitudensweeps festgelegt, die an allen nicht gealterten Bitumenproben mit dem 8 mm-Messsystem bei 0 °C und 30 °C mit Verformungen von ca. 0,1 bis 51 % durchgeführt wurden.

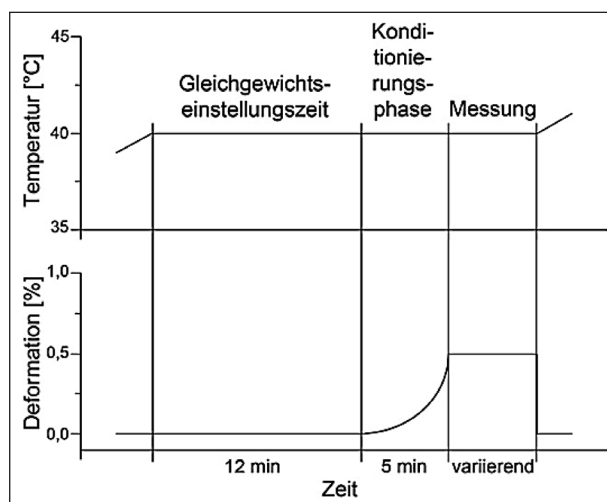


Bild 4: Bedingungen für die DSR-Messungen

Temperaturbereich von 0 °C bis 50 °C das 8 mm-Messsystem bei einem Messspalt von 2 mm verwendet, wobei aus Gründen der Praktikabilität bei einer Stufe von 50 °C begonnen und abwärts temperiert wurde. Mit dem 25 mm-Messsystem wurden dagegen bei einem Messspalt von 1 mm die Temperaturstufen 30 °C bis 90 °C betrachtet und ausgehend von 30 °C aufwärts temperiert. Für den Überlappungsbereich zwischen 30 °C und 50 °C wurden die in der DIN EN 14770 [17] angegebenen Annahmekriterien überprüft sowie in Bezug auf die Messwerte die Mittelwerte beider Messsysteme gebildet. Infolge der Alterung ergab sich aufgrund der Steifigkeitszunahme ein abweichender Überlappungsbereich, da für das 25 mm-Messsystem bei 30 °C zum Teil das maximale Drehmoment des Prüfgeräts erreicht und somit eine Messung unmöglich wurde.

Zur Auswertung der DSR-Ergebnisse wurden die Kennwerte der beiden Messsysteme für die unterschiedlichen Temperaturstufen entsprechend der Tabelle 6 berücksichtigt.

Als Kennwerte der DSR-Messung dienen im Rahmen dieses Projekts der komplexe Schermodul $|G^*|$, der Phasenwinkel δ und die daraus abgeleiteten Werte des Speichermoduls G' und des Verlustwinkels G'' sowie der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ der unterschiedlichen Temperaturstufen und Frequenzen.

Die Darstellung der ermittelten Kennwerte erfolgt in Form von Isochronen und Isothermen sowie in Black- und Cole-Cole-Diagrammen, wodurch noch eine Vielzahl weiterer Kennwerte ermittelt werden konnte (vgl. Tabelle 50 in Anhang A.1.). Zusätzlich

Temperaturbereich		Ermittlung der Kennwerte
Nicht gealterter Zustand	Gealterter Zustand	
0 °C–20 °C	0 °C–30 °C	Kennwerte des 8 mm-Messsystems
30 °C–50 °C	40 °C–50 °C	Mittelwert der Kennwerte des 8 mm- und 25 mm-Messsystems
60 °C–90 °C	60 °C–90 °C	Kennwerte des 25 mm-Messsystems

Tab. 6: Kennwerte der DSR-Messungen

werden mithilfe der Kennwerte die „temperatur-invarianten Masterkurven mit reduzierten Variablen“, kurz Master- oder Stammkurven [65], ermittelt.⁷ Diese Kurven erlauben auf der Grundlage der Zeit-Temperatur-Äquivalenz eine Aussage über die Entwicklung der Kennwerte in Abhängigkeit von der Frequenz bzw. der Temperatur, wobei zusätzlich Bindemittleigenschaften außerhalb des gemessenen Bereichs bestimmt werden können [66].

4.2.4 Alterungsverfahren

Zur Erfassung der Alterungseigenschaften der Bitumen wurden diese sowohl einer Kurzzeit- als auch einer Langzeitalterungssimulation unterzogen.

Rotating Flask Test (RFT)

Die Simulation der Kurzzeitalterung erfolgte im Rahmen dieses Projekts mithilfe des Rotating Flask Test (RFT) nach DIN EN 12607-3 [46]. Das RFT-Verfahren kam anstelle des als Referenzmethode geltenden RTFOT-Verfahrens zum Einsatz, da mithilfe der RFT-Methode deutlich größere Bindemittelmengen in einem Durchgang gealtert werden können. In früheren Untersuchungen konnte diesbezüglich sowohl für Straßenbau- als auch für polymermodifizierte Bitumen eine direkte Vergleichbarkeit zwischen dem RFT- und dem RTFOT-Verfahren festgestellt werden [35; 36].

Bei dieser Alterungssimulation wurden für die ersten und letzten drei Durchgänge die Masseänderungen der Proben bestimmt, um somit eine zusätzliche Information über das Alterungsverhalten der Bitumenproben gewinnen zu können.

⁷ Die Bestimmung der Masterkurven erfolgte in Anlehnung an den AASTHO-Entwurf T XXX-12: Determining the Low Temperature Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR) und ist im Anhang A.2. beschrieben.

Bei der Auswertung der Ergebnisse der RFT-gealterten Proben zeigte sich jedoch, dass diese Alterungssimulation nur sehr geringfügige chemische und rheologische Eigenschaftsänderungen hervorrief. Aus der Literatur ist hingegen bekannt, dass die Kurzzeitalterung deutliche Änderungen der Bitumeneigenschaften bewirkt [9, S. 579f; 26, S. 32]. Aufgrund der dieser Erkenntnis widersprechenden Untersuchungsergebnisse wurden im Rahmen dieses Projekts zum einen die Bewertung der Auswirkungen der Kurzzeitalterung und zum anderen die Unterscheidung zwischen Kurzzeit- und Langzeitalterung verworfen. Die an den RFT-gealterten Proben bestimmten Kennwerte wurden aber dennoch als zusätzliche Messwerte zum Auffinden von grundlegenden Zusammenhängen zwischen der Chemie und der Rheologie berücksichtigt.

Pressure Ageing Vessel (PAV)

Zur Simulation der Langzeitalterung kam das PAV-Verfahren (Pressure Ageing Vessel) nach DIN EN 14769 [47] zum Einsatz, wobei ein Druck von 2,1 MPa, eine Temperatur von 100 °C und eine Belastungszeit von 20 Stunden gewählt wurden. Die Simulation der Langzeitalterung erfolgt an den bereits kurzzeit- mittels RFT-gealterten Proben.

4.2.5 Untersuchungen der Gesteine

Zur Charakterisierung des Haftverhaltens wurden neben den Bitumenproben auch die Gesteine petrografisch und physikalisch untersucht.

Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Diesbezüglich erfolgte zunächst die Untersuchung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), um die Elementarzusammensetzung der Gesteine zu bestimmen.

Für die RFA-Untersuchung stand das Gerät WD-RFA PW 2400 der Firma PHILIPS zur Verfügung. Für die Messung wurde die in einer Scheibenschwingmühle gemahlene Gesteinsprobe mit Borat (Tetraborat: Lithiumtetraborat 66 %, Lithiummetaborat 34 %) vermischt und anschließend in einen Platintiegel auf ca. 1.000 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Probengemisch in einer Kokille in das RFA-Gerät gegeben. Für das Messprinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse wird an diese Stelle auf Kapitel 4.2.1 verwiesen, in dem die Methode bereits für die Untersuchung der Bitumenproben beschrieben wurde. Als Ergebnisse der RFA der Ge-

steine wurden die Gehalte an Siliziumdioxid SiO_2 , Aluminiumoxid Al_2O_3 , Eisenoxid Fe_2O_3 , Magnesiumoxid MgO , Calciumoxid CaO , Natriumoxid Na_2O , Kaliumoxid K_2O , Titandioxid TiO_2 , Phosphorpentoxid P_2O_5 und Schwefeltrioxid SO_3 bestimmt.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Weiterhin wurden die Gesteine mittels Röntgendiffraktometrie bzw. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) untersucht, die eine Identifizierung der in den Proben enthaltenen mineralischen Phasen erlaubt [67, S. 143; 68, S. 7]. Für diese Untersuchung stand das Gerät XRD EMPYREAN der Firma PANalytical zur Verfügung.

Das Prinzip dieser Methode basiert auf der Bestrahlung der fein pulverisierten Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung, in der es aufgrund der kristallinen Struktur zur Beugung⁸ der Strahlung kommt [67, S. 141]. Die Röntgenstrahlung wird dabei von den parallelen Kristallebenen in der Probe reflektiert, sodass es zur Interferenz der reflektierten Strahlungen kommt. Aus dem Interferenz-Maximum können daraufhin in Abhängigkeit der Wellenlänge der Strahlung die Abstände der Gitterebenen bestimmt und daraus Informationen über die im Gestein enthaltenen Phasen gewonnen werden [67, S. 143].

Für die XRD-Messungen im Rahmen dieses Projekts wurde ein Winkel 2θ von 5 bis 85° abgefahren. Zur Durchführung der Messungen wurden die Gesteinsproben mithilfe einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen und über ein Back-Loading-System in die Probeträger eingebracht. Als Ergebnisse der XRD-Untersuchung wurden die in den Gesteinsproben enthaltenen Phasen sowie deren Gehalte bestimmt.

Bestimmung des Zeta-Potentials

Neben der chemischen Zusammensetzung wurde weiterhin als physikalische Eigenschaft die Oberflächenladung der Gesteine bestimmt [69, S. 17], wofür das Gerät DT-310 der Firma Dispersion Technology zur Verfügung stand.

⁸ Bei der Röntgenstrahlung handelt es sich nicht, wie im Beugungsmodell angenommen, um klassische Strahlung, die an den Kristallebenen reflektiert wird. Stattdessen entsteht die Beugung der Röntgenstrahlung durch die Wechselwirkungen der Strahlung mit den Atomen, wobei diese in alle Richtungen, auch in Richtung einer reflektierten Strahlung, gestreut und gebeugt wird [67, S. 140].

Die Messung des Zeta-Potentials beruht auf der Ladungsverteilung um einen Partikel, der sich in einer Dispersion befindet. Dabei bildet sich beispielsweise auf einer negativen Partikeloberfläche zunächst eine Schicht aus positiv geladenen Gegenionen, der sich eine sogenannte diffuse Schicht anschließt. In dieser diffusen Schicht wird das Potential der negativen Partikeloberfläche durch die Anwesenheit weiterer Gegenionen abgebaut. Zur Messung des Zeta-Potentials wird der Partikel durch einen elektroakustischen Impuls in Bewegung gesetzt, wodurch ein Großteil der für den Ausgleich der Oberflächenladung erforderlichen diffusen Schicht abgestrichen wird. Somit entsteht eine wirksame Potentialdifferenz, wobei das Potential an der Scherebene als sogenanntes Zeta-Potential gemessen wird [69, S. 19ff].

Neben der Messung des Zeta-Potentials beim natürlichen pH-Wert der Gesteine wurden an unterschiedlichen Proben zudem Titrationsmessungen mit 1M Salzsäurelösung im sauren und mit 1M Natriumhydroxidlösung im basischen Bereich durchgeführt. Durch die Bestimmung des Zeta-Potentials in Abhängigkeit verschiedenen pH-Werte lässt sich der isoelektrische Punkt IEP der Gesteine bestimmen, der den pH-Wert bei einem Zeta-Potential von Null darstellt. Dieser IEP beschreibt die Oberflächeneigenschaft eines Gesteins unabhängig vom natürlichen pH-Wert, der durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird.

Zur Durchführung der Messungen wurden 12,5 g der in einer Scheibenschwingmühle gemahlene Gesteinsprobe in 112,5 g destilliertes Wasser gegeben und anschließend 2 Minuten mithilfe eines Ultraschallstabs dispergiert.

4.2.6 Untersuchungen zum Haftverhalten von Bitumen und Gestein

Neben den charakteristischen Eigenschaften der Bitumen- und Gesteinsproben wurde weiterhin das Haftverhalten beider Komponenten untersucht.

Rolling Bottle Test

Im Rahmen der Haftuntersuchungen erfolgte zunächst die Affinitätsprüfung (Rolling Bottle Test, RBT) zwischen den vier Gesteinskörnungen und den elf technisch hergestellten Bitumenproben im nicht gealterten und im kombinierten RFT- und PAV-gealterten Zustand nach DIN EN 12697-11 [70] und TP Asphalt-StB [71], wofür das Flaschenrollgerät der Firma Infratest zur Verfügung stand.

Direkte Zugversuche

Weiterhin wurde die Affinität der Asphaltkomponenten mittels einachsiger Zugversuche nach DIN EN 12697-46 [72] untersucht, wobei der direkte Zugversuch (Uniaxial Tension Stress Test, UTST) vor und nach Wasserlagerung bei einer Prüftemperatur von 5 °C angewandt wurde. Für diese Zugversuche stand das Gerät Z050/ TH3S der Firma Zwick zur Verfügung.

Die Untersuchungen wurden an einem Mischgut PA 8 durchgeführt, wobei die drei Bitumenproben der Sorte 50/70 im nicht gealterten sowie im kombinierten RFT- und PAV-gealterten Zustand jeweils mit den vier Gesteinen kombiniert wurden. Für jede Bitumenprobe wurden sechs Probekörper untersucht, wobei jeweils drei Probekörper trocken gelagert (5 °C, 24 h) und drei Probekörper in destilliertem Wasser gelagert (5 °C, 24 h) wurden.

Neben den von der DIN EN 12697-46 [72] vorgegebenen Ergebnissen in Form der Zugfestigkeit β_t und der Ausfalldehnung $\epsilon_{\text{Ausfall}}$ wurden zusätzlich die Kraft F und der zurückgelegte Weg beim Bruch sowie die Steigung der Kraftkurve zwischen einem zurückgelegten Weg von 0,05 mm und 0,2 mm bestimmt, die für die Kennwerte nach Trocken- und nach Wasserlagerung zur Verfügung standen.

4.3 Methoden der statistischen Auswertung

Um Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Bitumeneigenschaften zu finden, wurde zunächst nach bilateralen Korrelationen zwischen den unterschiedlichen Prüfkennwerten gesucht. Aufgrund der Vielzahl der in diesem Projekt berücksichtigten Untersuchungsmethoden ergaben die Ergebnisse eine große Datenmenge, sodass zu deren Auswertung neben univariaten auch multivariate Analysemethoden zum Einsatz kamen. Die angewandten Verfahren sind im Folgenden kurz beschrieben.

4.3.1 Test auf Normalverteilung

Die gewonnenen Prüfergebnisse wurden zunächst auf eine Normalverteilung hin untersucht, da diese Voraussetzung für eine Vielzahl von Ausreißertests ist. Zur Überprüfung der Normalverteilung wurde die Software IBM SPSS Statistics Premium 22[®] herangezogen, die u. a. den Kolmogorov-Smirnov-Test zur Verfügung stellt. Aufgrund der Eignung dieses

Tests für kleine Stichprobenumfänge und der vergleichsweise geringen Anzahl an Bitumenproben im Rahmen des Projekts wurde dieser Test zur Bewertung der Normalverteilung herangezogen [73, S. 122; 74, S. 226].

Bei der Durchführung des Tests zeigte sich, dass bei der Berücksichtigung aller drei Alterungszustände über 40 % der Variablen keine Normalverteilung aufwiesen.

4.3.2 Ausreißertest

Die Durchführung des Ausreißertests erfolgte mithilfe von Boxplot-Darstellungen [75, S. 242], da die Anwendung des Ausreißertests nach Davies/ Gather mit dem Hampel-Identifizierer nach dem FGSV-Merkblatts 926/2 aufgrund der fehlenden Voraussetzung einer Normalverteilung nicht möglich war (nach [76]).

Bei einem Boxplot handelt es sich um eine alternative Darstellungsform einer Verteilung, bei der der Bereich zwischen dem 25 %- und dem 75 %-Quartil durch eine Box beschrieben wird. Datenpunkte, die außerhalb der 1,5-fachen Boxlänge vom oberen bzw. unteren Quartilwert entfernt liegen, können dabei als Ausreißer identifiziert werden [75, S. 242].

4.3.3 Korrelationsanalyse

Mithilfe der Korrelationsanalyse (KA) können Zusammenhänge zwischen Variablen beurteilt werden, wobei mit der univariaten Analyse zwei Variablen und mit der multiplen Korrelationsanalyse gleichzeitig mehr als zwei Variablen betrachtet werden können. Als Maß der Zusammenhänge diente im Rahmen dieses Projekts der Pearson-Korrelationskoeffizient, der sowohl eine Aussage über die Stärke als auch über die Richtung der Beziehung erlaubt [75, S. 375f; 77, S. 135]. Die Berechnung dieses Koeffizienten zur Bewertung linearer Zusammenhänge erfolgt für die Variablen X und Y nach der folgenden Gleichung, wobei \bar{x} und \bar{y} die Mittelwerte der Variablenausprägungen darstellen [75, S. 278; 77, S. 135f]:

$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{Gl.1}$$

Ein positiver Korrelationskoeffizient $r > 0$ gibt einen positiven linearen Zusammenhang zwischen den

betrachteten Variablen an, sodass sich bei großen Werten der Variablen X auch große Werte der Variablen Y einstellen. Eine negative lineare Beziehung drückt sich in einem negativen Koeffizienten $r < 0$ aus, wobei großen Werten der Variablen X kleine Werte der Variablen Y gegenüberstehen. Ein Korrelationskoeffizient von $r = \pm 1$ beschreibt eine ideale lineare Beziehung zwischen den Variablen, während ein Koeffizient von $r = 0$ das Fehlen eines linearen Zusammenhangs verdeutlicht [75, S. 278; 77, S. 137]. Korrelationskoeffizienten von $|r| \geq 0,8$ beschreiben eine starke Korrelation, während $0,8 > |r| \geq 0,5$ Korrelationen mittlerer Stärke und $|r| < 0,5$ schwache Korrelationen bzw. Zufallsverteilungen symbolisieren [77, S. 139]. Nicht lineare Zusammenhänge z. B. in Form von ausgeprägten Parabeln oder w-förmigen Funktionen können mithilfe dieses Koeffizienten nicht identifiziert werden [77, S. 138]. Leicht gekrümmte, aber dennoch monoton steigende Funktionen sollten jedoch auch mittels dieses linearen Korrelationskoeffizienten erkannt werden, wobei allerdings nicht die maximale Korrelationsstärke erfasst wird (nach [78, S. 191f]).

4.3.4 Regressionsanalyse

Nachdem mittels der Korrelationsanalyse eine Abhängigkeit zwischen zwei oder mehreren Variablen gefunden wurde, können mithilfe der Regressionsanalyse (RA) die funktionellen Zusammenhänge zwischen den Kennwerten geschätzt werden [79, S. 65; 80, S. 56]. Weiterhin erlaubt die Regressionsanalyse die Prognose nicht erfasster Werte der abhängigen und auch der unabhängigen Variablen [80, S. 56].

Allgemein erfolgt die Bestimmung der Regressionsfunktion durch die Vorgabe eines Funktionstyps (Modell), dessen Parameter durch die Minimierung der Approximationsfehler ermittelt werden. In Abhängigkeit des Funktionstyps wird zwischen der linearen und der nicht linearen Regression unterschieden [79, S. 65; 81, S. 22], wobei nicht lineare Modelle z. B. quadratische ($y = a \cdot x_2 + b \cdot x + c$) oder Exponentialfunktionen ($y = a \cdot e^{b \cdot x}$) darstellen können.

Neben der univariaten Regressionsanalyse wurden im Rahmen dieses Projekts zudem multiple lineare Regressionsanalysen durchgeführt. Aus dieser Analyse ergeben sich Linearkombinationen, in der eine abhängige Variable Y durch mehrere unabhängige Variablen x_i beschrieben wird [80, S. 69]:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_jx_j \quad \text{Gl.2}$$

Zur Bewertung der gefundenen Funktionen wurde das Bestimmtheitsmaß R^2 herangezogen. Das Bestimmtheitsmaß beschreibt die Anpassungsgüte durch das Verhältnis der durch die Anpassungsfunktion erklärten zur ungeklärten Streuung (Varianz) und lässt sich auch durch die Quadrierung des Pearson-Korrelationskoeffizienten berechnen [80, S. 74f]. Aus diesem Grund eignet sich R^2 insbesondere für die Bewertung linearer Funktionen, kann allerdings auch zur Bewertung nicht linearer Beziehungen herangezogen werden [81, S. 38f].

4.3.5 Clusteranalyse

Die Clusteranalyse (CA) wurde im Rahmen dieses Projekts zum Auffinden von Korrelationen zwischen den verschiedenen Bitumenkennwerten eingesetzt. Das grundlegende Ziel der CA ist die Bildung von Gruppen (Clustern), in denen die eingeordneten Elemente möglichst ähnlich bzw. homogen sind. Zwischen den Gruppen sollte hingegen eine hohe Heterogenität vorliegen [80, S. 397; 82, S. 4]. Im vorliegenden Fall wurde dabei eine variablenorientierte Clusteranalyse durchgeführt, die die Variablen aufgrund von Ähnlichkeiten (Korrelationen) zu homogenen Gruppen zusammenfasst [83, S. 15f, 22].

Das prinzipielle Vorgehen zur Gruppierung der Variablen sieht dabei zunächst die Berechnung von Ähnlichkeitsmaßen (Proximitätsmaße) zwischen den Kennwerten vor, auf deren Grundlage anschließend in Abhängigkeit des gewählten Gruppierungsverfahrens (Fusionierungsalgorithmus) Cluster gebildet werden [80, S. 397].

Als Proximitätsmaß diente im Rahmen dieses Projekts der Pearson-Korrelationskoeffizient (nach [83, S. 196]), während als Fusionierungsalgorithmus das Weighted-Average-Linkage-Verfahren Anwendung fand, da dieses im Vergleich zu anderen Verfahren gegenüber Ausreißern robuster und somit weniger fehleranfällig ist [83, S. 168, 268]. Zur Festlegung der Clusteranzahl wurde der Test von Mojena nach BACKHAUS et al. [80] mit einem relativ geringen Schwellenwert von 0,5 herangezogen, um möglichst keine Korrelationen zu übergehen (nach [80, S. 439]).

Bezüglich der Variablenauswahl ist bei der Clusteranalyse zu beachten, dass hochkorrelierende Variablen den Fusionierungsprozess beeinflussen kön-

nen [80, S. 449]. Dies betrifft bei der variablenorientierten Clusteranalyse insbesondere Variablenreihen, wie z. B. den komplexen Schermodul $|G^*|$ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen, die aufgrund bestehender Korrelationen überbetont werden können. Aus diesem Grund wurden für solche Variablenreihen Repräsentanten bestimmt, die mit den übrigen Variablen der Reihe korrelieren und diese somit bei den einzelnen Analysen vertreten. Die zur Bestimmung der Repräsentanten betrachteten Variablenreihen sind im Anhang A.3. aufgeführt. In den anschließenden Clusteranalysen wurden daraufhin lediglich die Repräsentanten berücksichtigt.

Zur Vermeidung weiterer Verzerrungen wurden zudem die Ausreißer der Variablen identifiziert (vgl. Kapitel 4.3.2) [80, S. 449ff] und durch die Mittelwerte der gesamten Variablen ersetzt. Weiterhin setzt die CA einen vollständigen Datensatz voraus [80, S. 453], weshalb fehlende Werte innerhalb der Variablen ebenfalls durch die Mittelwerte der gesamten Variablen ersetzt wurden.

Zur Optimierung des Ergebnisses und dem Auffinden möglichst aller vorherrschenden Zusammenhänge, wurden zudem mehrere Analysen mit variierenden Datensätzen durchgeführt. Dabei wurden z. B. die Alterungszustände variiert, die in der Analyse berücksichtigt wurden, da die Ergebnisse der Kraftduktilität und der Krafrückstellung beispielsweise nicht nach der Kurzzeitalterung vorlagen. Zudem wurden auch Datensätze herangezogen, die nur den nicht gealterten Zustand berücksichtigten. Dafür wurde dieser Datensatz um Alterungsindices der einzelnen Variablen erweitert. Weiterhin wurden in den Datensätzen teilweise alle gemessen und berechneten Kennwerte einbezogen, während andererseits teilweise nur die direkt gemessenen Kennwerte betrachtet wurden. Bezüglich der Variablen wurde zudem teilweise die Ausreißeranzahl auf maximal 2 festgelegt, sodass alle Variablen mit mehr als 2 Ausreißern aus den Analysen ausgeschlossen werden. Zu der Festlegung der Ausreißeranzahl wurden in diesen Analysen zusätzlich nur Variablen berücksichtigt, die eine Normalverteilung aufwiesen (vgl. Kapitel 4.3.1). Durch die Kombination der genannten Faktoren wurden insgesamt mehr als 10 verschiedene Analysen durchgeführt.

4.3.6 Bemerkung zur statistischen Auswertung

Mithilfe der statistischen Auswertung sollten Korrelationen und Zusammenhänge zwischen den ver-

schiedenen Bitumenkennwerten gefunden und beschrieben werden. Dabei weist die Qualität der Prüfdaten einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse der statistischen Auswertung auf, was durch die vergleichsweise geringe Bitumenanzahl zusätzlich verstärkt wird. Beispielsweise zeigen sich Regressionsfunktionen und auch Korrelationen, insbesondere bei relativ geringen Fallzahlen, sehr anfällig gegenüber Messungenauigkeiten oder Ausreißern [78, S. 191f]. Um dieser Problematik entgegenzuwirken, wurden die einzelnen Prüfdaten u. a. Ausreißertests unterzogen und auftretende Ausreißer durch die Mittelwerte der gesamten Variablen ersetzt (vgl. Kapitel 4.3.2). Treten innerhalb einer Variablen jedoch vermehrt Ausreißer aus, die durch die Mittelwerte ersetzt werden, kann der eigentliche Informationsgehalt des Kennwerts verändert werden. Aus diesem Grund wurde in verschiedenen Analysen die Anzahl der Ausreißer auf einen Maximalwert begrenzt (vgl. Kapitel 4.3.5).

Weiterhin gelten die Ergebnisse dieser statistischen Auswertung insbesondere für die im Rahmen dieses Projekts untersuchten Bitumenproben, sodass sich durch die Berücksichtigung weiterer Proben möglicherweise auch die gefundenen Beziehungen verschieben könnten. Zusätzlich kann das Auftreten von Scheinkorrelationen⁹ nicht vollständig ausgeschlossen werden, weshalb die gefundenen Zusammenhänge anhand von Untersuchungen mit einem größeren Stichprobenumfang verifiziert werden sollten.

5 Bilaterale Abhängigkeiten zwischen den Prüfkennwerten

In diesem Kapitel sollen die gefundenen bilateralen Korrelationen zwischen den verschiedenen Kennwerten dargestellt und bezüglich des Einflusses auf die Bitumen- und Gesteinseigenschaften ausgewertet werden.¹⁰

Dabei wurden vorrangig die Zusammenhänge betrachtet, die aufgrund eines Korrelationskoeffizienten von $|r| \geq 0,8$ als stark gelten.

Grundsätzlich wurden in den Korrelationen sowohl der nicht gealterte Zustand (oA) als auch der kurzzeitgealterte Zustand (RFT) und der langzeitgealterte Zustand (RFT+PAV) der Bitumen berücksichtigt.¹¹

Die Probe F wurde von den Analysen ausgeschlossen, da diese aufgrund der Abstammung von einem

Naturasphalt deutlich abweichende Eigenschaften zu den technisch hergestellten Bitumenproben aufwies. Neben diesem Ausschluss konnte weiterhin nicht jeder Kennwert für alle Proben bestimmt werden bzw. wurden Ausreißer aus den Analysen ausgeschlossen, sodass sich die Fallzahl in Abhängigkeit der betrachteten Kennwerte unterscheidet. Daher wurde zu jeder gefundenen Korrelation die jeweils zugrunde liegende Fallanzahl angegeben.

5.1 Zusammenhänge zwischen chemischen und rheologischen Kennwerten

In Bezug auf die gefundenen Korrelationen sollen zunächst die Zusammenhänge zwischen den chemischen und den rheologischen Prüfgrößen vorgestellt werden, wobei mit der Betrachtung der konventionellen Prüfgrößen begonnen wird. Diesbezüglich hat sich zunächst die aus der Literatur bekannte, positive Korrelation zwischen dem Erweichungspunkt und dem Asphaltengehalt gezeigt, die in Bild 5 (a) dargestellt ist.

Aufgrund der positiven Korrelation steigt mit zunehmendem Asphaltengehalt auch der Erweichungspunkt an. Der Erweichungspunkt beschreibt dabei die Temperatur bei einer definierten Viskosität des Bitumens (nach [54]), sodass mit steigendem Asphaltengehalt auch die Viskosität des Bindemittels anwächst.

Neben dem Zusammenhang zum Asphaltengehalt ergibt sich weiterhin auch eine Korrelation zwischen dem Erweichungspunkt und dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$, für das sich ein negativer, eher exponentieller Zusammenhang zeigt (vgl. Bild 5 (b)). Das Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ gibt in gewisser Weise eine Aussage über die Solvatationsfähigkeit des Bitumens an, wobei die Asphaltene mit steigendem Verhältnis besser peptisiert werden. Daher zeigt sich anhand dieser Korrelation, dass der EP mit stetig schlechter

⁹ Bei Scheinkorrelationen handelt es sich um Korrelationen, die rechnerisch signifikant sind, in der Realität jedoch so nicht bestehen [84, S. 98].

¹⁰ Die zugrunde liegenden Ergebnisse der einzelnen Prüfverfahren sind in Anlage 1 zusammengestellt.

¹¹ Bei der alleinigen Betrachtung des nicht gealterten Zustands konnten ähnliche Korrelationen gefunden werden, wobei jedoch die Aussagekraft der Zusammenhänge durch eine größere Fallzahl deutlich höher ist und daher alle drei Alterszustände berücksichtigt wurden.

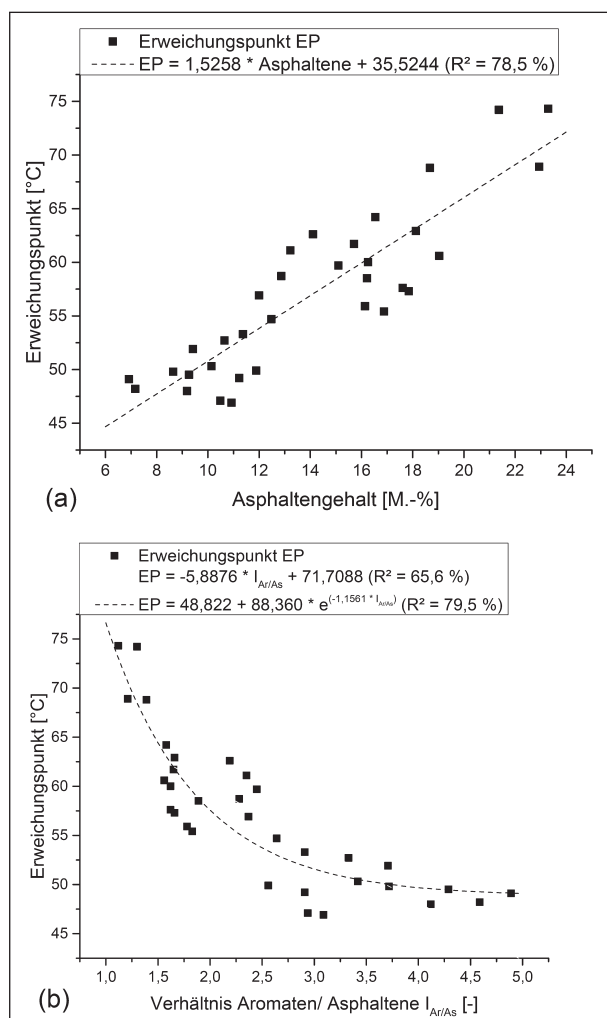


Bild 5: Zusammenhang zwischen dem Erweichungspunkt und (a) dem Asphaltengehalt ($r = 0,886$) sowie (b) dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltinen ($r = -0,810$) (Fallzahl: 33 Proben)

peptisierten Asphaltinen und somit mit einem wachsenden Gelcharakter des Bitumens steigt.

Weiterhin konnte eine positive Beziehung zwischen dem Erweichungspunkt und dem Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ aus der FTIR-Messung festgestellt werden, wobei der Index der funktionellen Gruppen die Anteile der Aromaten und Polyaromaten sowie Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den weiteren Strukturgruppen, insbesondere den Aliphaten, beschreibt (vgl. Bild 6).

Diese Abhängigkeit erlaubt eine Aussage darüber, dass die Viskosität u. a. auf diese funktionellen Gruppen des Bitumens zurückgeführt werden kann. Je größer der Anteil der betrachteten funktionellen Gruppen im Bitumen ist, desto stärker sind auch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, was auch in der Literatur wiederzufinden ist [9, S. 55].

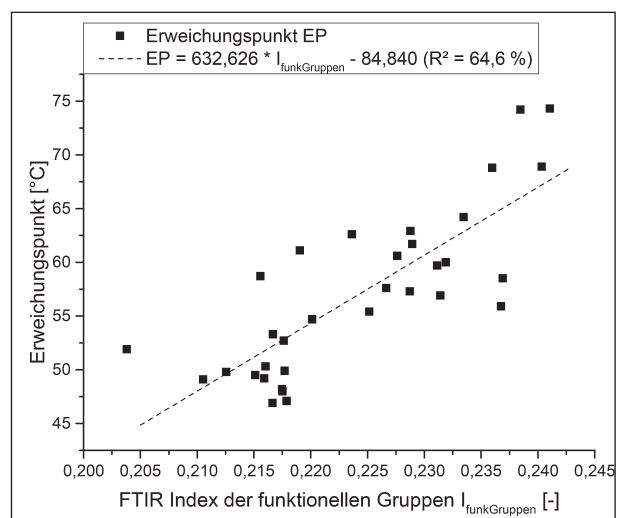


Bild 6: Zusammenhang zwischen dem Index $I_{\text{funktGruppen}}$ aus den FTIR-Untersuchungen und dem Erweichungspunkt ($r = 0,804$) (Fallzahl: 33 Proben)

Diese zunehmenden Wechselwirkungen müssen eine verstärkte Bindung zwischen den Molekülen hervorrufen, da eine höhere Temperatur erforderlich ist, um die Viskosität zu reduzieren. Somit führt ein erhöhter Anteil an Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen zu einer zunehmenden Viskosität des Bitumens.

Neben dem Erweichungspunkt haben sich weiterhin Korrelationen zum Penetrationsindex PI ergeben, wobei die Zusammenhänge zum Asphaltengehalt und zum Verhältnis von Asphaltinen zu Erdölharzen $I_{\text{Ar/H}}$ in Bild 7 dargestellt sind.

Der Penetrationsindex zeigte sich nach dessen Bestimmung vergleichsweise willkürlich, sodass weder ein Zusammenhang zur Bitumensorte noch zur Raffinerie festgestellt werden konnte. Umso überraschender erwies sich daher die starke Korrelation zwischen dem Penetrationsindex und dem Asphaltengehalt, wobei aufgrund des positiven Zusammenhangs mit wachsendem Asphaltengehalt auch der Penetrationsindex ansteigt. Bei dem Penetrationsindex handelt es sich nach der Literatur um ein Maß für die Temperaturempfindlichkeit der Viskosität des Bitumens, wobei ein höherer Penetrationsindex eine niedrigere Temperaturempfindlichkeit beschreibt [9, S. 92; 85; 86, S. 17]. Entsprechend der gefundenen Korrelation führt demnach ein zunehmender Asphaltengehalt zu einer geringeren Temperaturempfindlichkeit der Viskosität des Bitumens.

Neben dem Asphaltengehalt zeigt sich auch ein Zusammenhang zwischen dem PI und dem Verhältnis von Asphaltinen zu Erdölharzen $I_{\text{Ar/H}}$ (vgl. Bild 7 (b)),

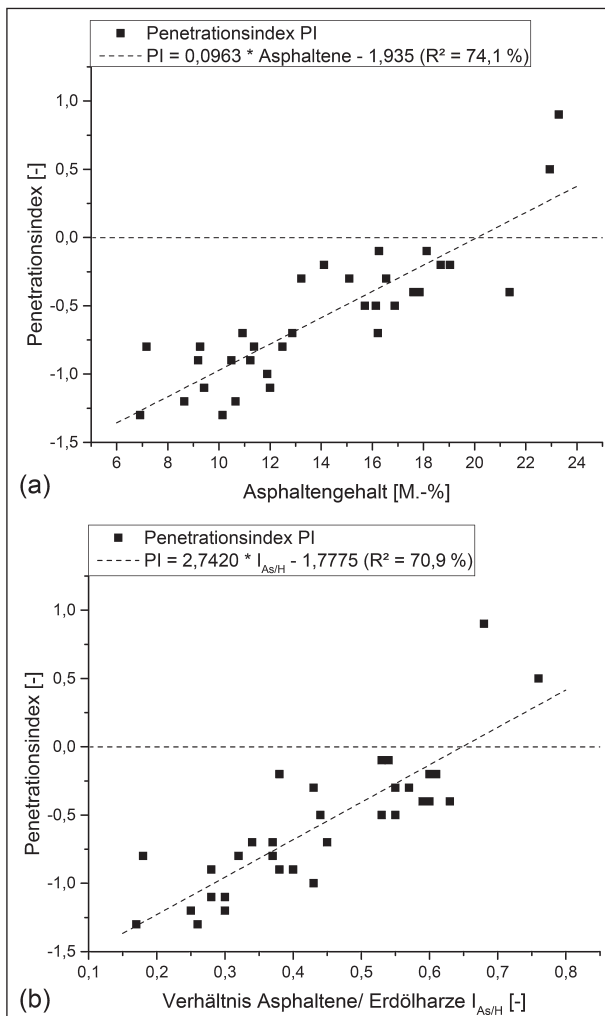


Bild 7: Zusammenhang zwischen dem Penetrationsindex und (a) dem Asphaltengehalt ($r = 0,861$) und (b) dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen ($r = 0,842$) (Fallzahl: 33 Proben)

das im Rahmen dieses Projekts durch den Quotient der Gehalte der Asphaltene und der polaren aromatischen Verbindungen berechnet wurde.¹² Das Verhältnis von Asphaltene zu den polaren aromatischen Verbindungen bzw. zu den Erdölharzen $I_{As/H}$ stellt wiederum ein Indiz für die Solvatationsfähigkeit der Bitumen dar, wobei ein hoher Gehalt an Erdölharzen und somit ein geringer Wert für das Verhältnis für besser dispergierte Asphaltene steht (nach [21, S. 40]). Anhand der gefundenen Korrelation zeigt sich mit steigendem Verhältnis $I_{As/H}$ auch ein Anstieg des Penetrationsindexes, sodass mit schlechter dispergierten Asphaltene und somit mit einem steigenden Gelcharakter eine ge-

¹² Im Rahmen dieses Projekts wurde für die Fraktion der Erdölharze der Gehalt an polaren aromatischen Verbindungen eingesetzt, die nach ŠEBOR et al. [49] die Hauptkomponente der Erdölharze darstellt. Den zweiten, deutlich geringeren Anteil der Erdölharze bildet der Rückstand, der als Rest im Säulenmaterial zurückbleibt.

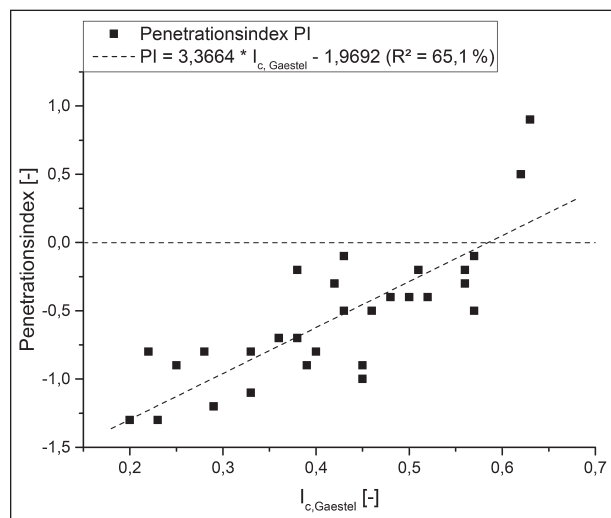


Bild 8: Zusammenhang zwischen dem Index $I_{c, Gaestel}$ und dem Penetrationsindex ($r = 0,807$); (Fallzahl: 33 Proben)

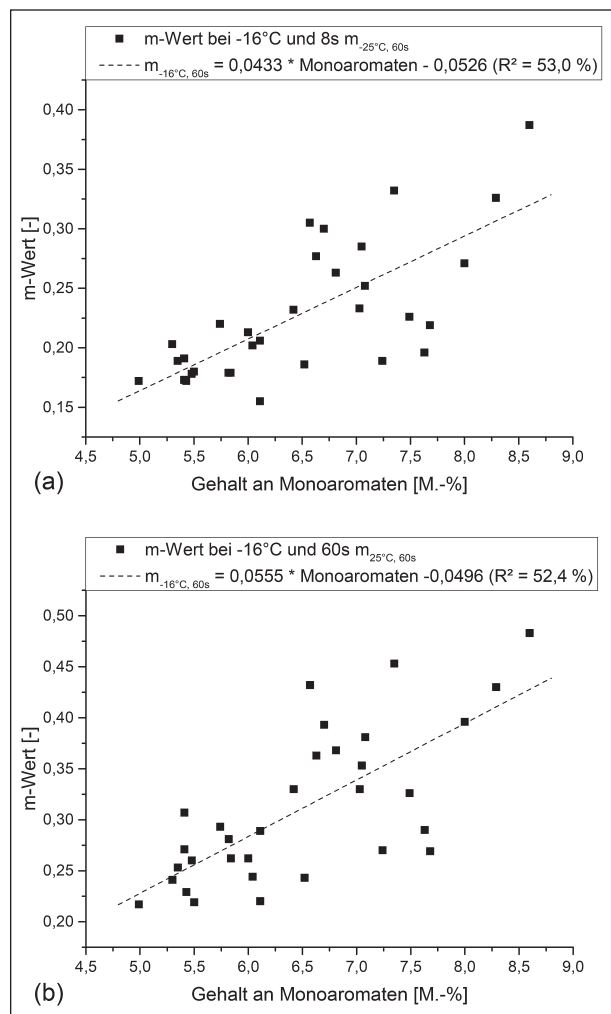


Bild 9: Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Monoaromaten und dem m-Wert bei -16°C und (a) 8s Belastungszeit ($r = 0,728$) bzw. (b) 60s Belastungszeit ($r = 0,724$) (Fallzahl: 32 Proben)

ringere Temperaturempfindlichkeit der Viskosität einhergeht.

In Bild 8 ist ein weiterer Zusammenhang zwischen dem Penetrationsindex und dem sogenannten kolloidalen Index nach Gaestel $I_{c, Gaestel}$ dargestellt. Dieser Index beschreibt die Stabilität des kolloidalen Systems im Bitumen und berechnet sich aus den Gehalten der SARA-Fractionen [87–89]:

$$I_{c, Gaestel} = \frac{\text{Asphaltene} + \text{gesättigte KW}}{\text{Aromaten} + \text{Erdölharze}}$$

Bei einem steigenden Index nimmt die Stabilität des Kolloidsystems ab, da die Asphaltene durch die Harze und das Dispersionsmittel schlechter peptisiert werden. Nimmt der Index ab, können die Asphaltene besser dispergiert werden, wodurch die kolloidale Stabilität des Systems wächst. Wird der kolloidale Index jedoch zu klein, fehlen die viskositäts erhöhenden Asphaltene und das Bitumen wird zu niederviskos (nach [87], [88]).

Für den Zusammenhang zwischen dem kolloidalen Index $I_{c, Gaestel}$ und dem Penetrationsindex ergibt sich entsprechend Bild 8 ein positiver Zusammenhang. Demnach steigt mit kolloidalem Index $I_{c, Gaestel}$ auch der Penetrationsindex an, sodass mit schlechter peptisierten Asphaltenen und somit mit zunehmendem Gelcharakter wiederum die Temperaturempfindlichkeit der Bitumenviskosität abnimmt.

Anhand der bisher dargestellten Korrelationen bezüglich der konventionellen Prüfgrößen zeigt sich grundlegend, dass der Asphaltengehalt und auch die Verhältnisse der SARA-Fractionen einen erheblichen Einfluss auf die Temperaturempfindlichkeit des Bitumens aufweisen.

Insgesamt konnten demnach einige Korrelationen zwischen den konventionellen Prüfgrößen und den chemischen Kennwerten des Bitumens gefunden werden. Weiterführend wurden auch die performance-orientierten Prüfgrößen untersucht, wobei zu den Prüfgrößen der Kraftduktilität und der Kraftrückstellung keine signifikanten Korrelationen zu den chemischen Kennwerten gefunden werden konnten.

Bezüglich der ermittelten Kennwerte der BBR-Untersuchungen ergaben sich ebenfalls keine Zusammenhänge zu den chemischen Kennwerten, die eine Korrelationsstärke von $|r| \geq 0,8$ aufwiesen. Dennoch zeigte sich eine tendenzielle Abhängigkeit zwischen dem m-Wert der Messungen und dem Gehalt an Monoaromaten, die zu keiner weiteren

Fraktion gefunden werden konnte. Diese Abhängigkeit ist in Bild 9 für eine Temperaturstufe von -16 °C und einer Belastungszeit von 8 s bzw. 60 s dargestellt.

In diesem Bild ist der positive Trend zwischen den angesprochenen Kennwerten zu erkennen, sodass mit steigendem Gehalt an Monoaromaten auch der m-Wert anwächst. Der m-Wert kann grundsätzlich als ein Maß für die Empfindlichkeit der Steifigkeit in Abhängigkeit der Belastungszeit betrachtet werden, wobei diese Steifigkeit S nach den gefundenen tendenziellen Trends mit steigendem Monoaromatengehalt empfindlicher gegenüber der Belastungszeit und somit der Frequenz wird.

Weiterhin wurden eine Vielzahl an Korrelationen zwischen den Bitumenkennwerten und den gemessenen Prüfgrößen der DSR-Untersuchung gefunden. Zunächst wurden diesbezüglich die Isochronen der Kennwerte herangezogen, bei denen die Prüfgrößen auf den verschiedenen Temperaturstufen betrachtet werden. Dabei hat sich ein Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und dem Asphaltengehalt der Bitumenproben gezeigt, der in Bild 10 dargestellt ist.

In Bild 10 werden die positiven Zusammenhänge zwischen dem Asphaltengehalt und dem Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ deutlich, sodass mit steigendem Asphaltengehalt auch die Steifigkeit des Bitumens wächst. Weiterhin ist anhand der Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße zu erkennen, dass die Stärke des Zusammenhangs mit abnehmender Temperatur sinkt. Nach der Darstellung der Zusammenhänge Bild 10 bleiben die Abweichungen zwischen den Messwerten und den bestimmten Regressionsgeraden auf den unterschiedlichen Temperaturstufen jedoch nahezu gleich. Aus diesem Grund ist die abnehmende Korrelationsstärke auf die zunehmend konstanteren Werte des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bei niedrigeren Temperaturen zurückzuführen, die zu einer stärkeren Gewichtung der Abweichungen und folglich zu einer geringeren rechnerischen Korrelationsstärke führen.

Ähnlich starke Korrelationen konnten auch zwischen dem Logarithmus des Speichermoduls G' und des Verlustmoduls G'' und dem Asphaltengehalt gefunden werden (vgl. Tabelle 52 in Anhang A.4.1), sodass der Asphaltengehalt ebenfalls sowohl einen erhöhenden Einfluss auf den elastischen als auch auf den viskosen Anteil des komplexen

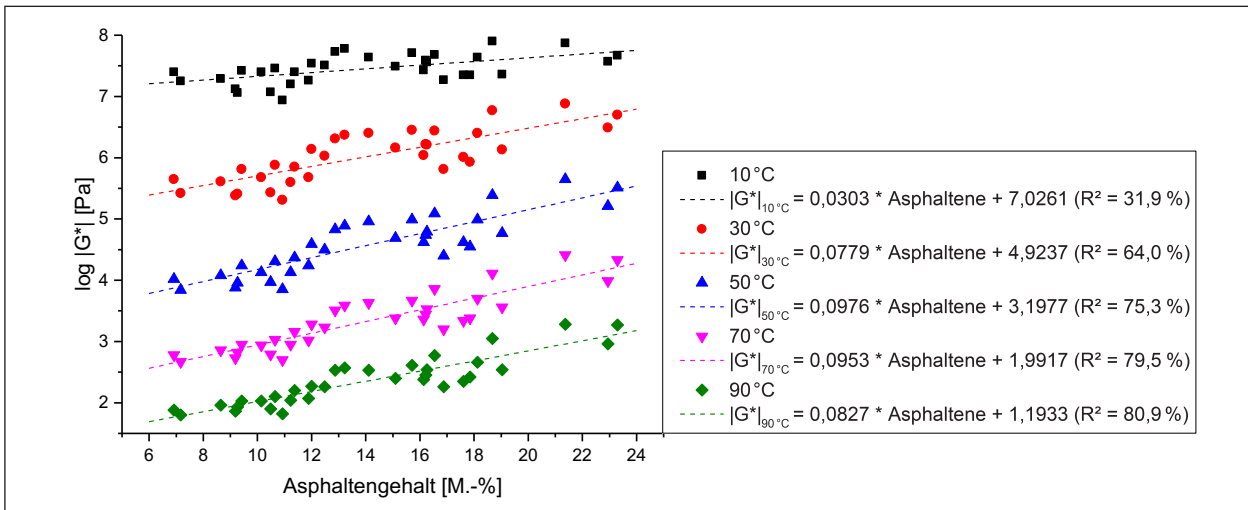


Bild 10: Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und dem Asphaltengehalt (10 °C: $r = 0,565$; 30 °C: $r = 0,800$; 50 °C: $r = 0,868$; 70 °C: $r = 0,892$; 90 °C: $r = 0,900$); (Fallzahl: 33 Proben)

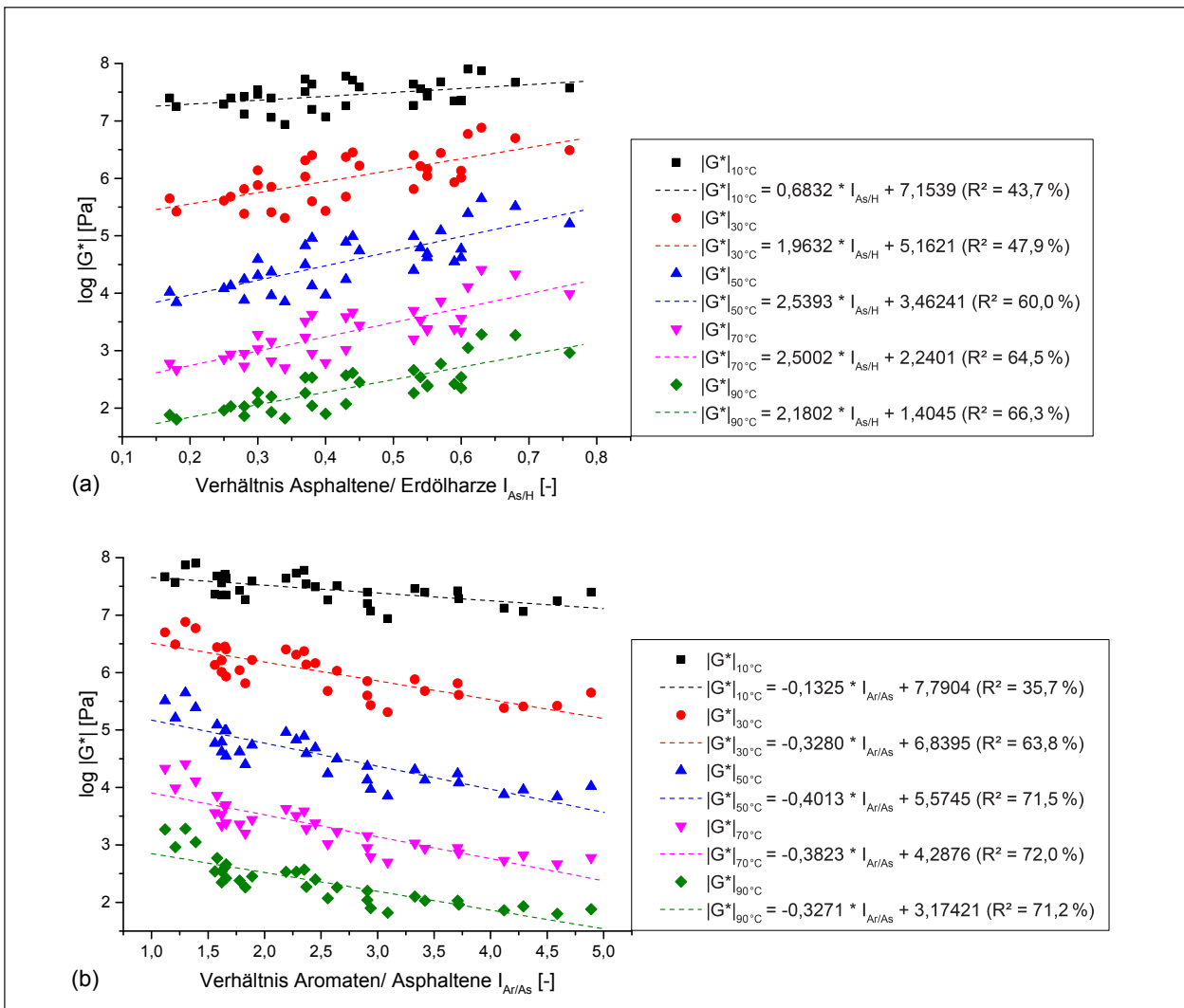


Bild 11: Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und (a) dem Verhältnis I_{Ar}/I_{As} (10 °C: $r = -0,598$; 30 °C: $r = -0,799$; 50 °C: $r = -0,846$; 70 °C: $r = -0,849$; 90 °C: $r = -0,844$) und (b) dem Verhältnis I_{As}/I_H (10 °C: $r = 0,437$; 30 °C: $r = 0,692$; 50 °C: $r = 0,775$; 70 °C: $r = 0,803$; 90 °C: $r = 0,814$); (Fallzahl: 33 Proben)

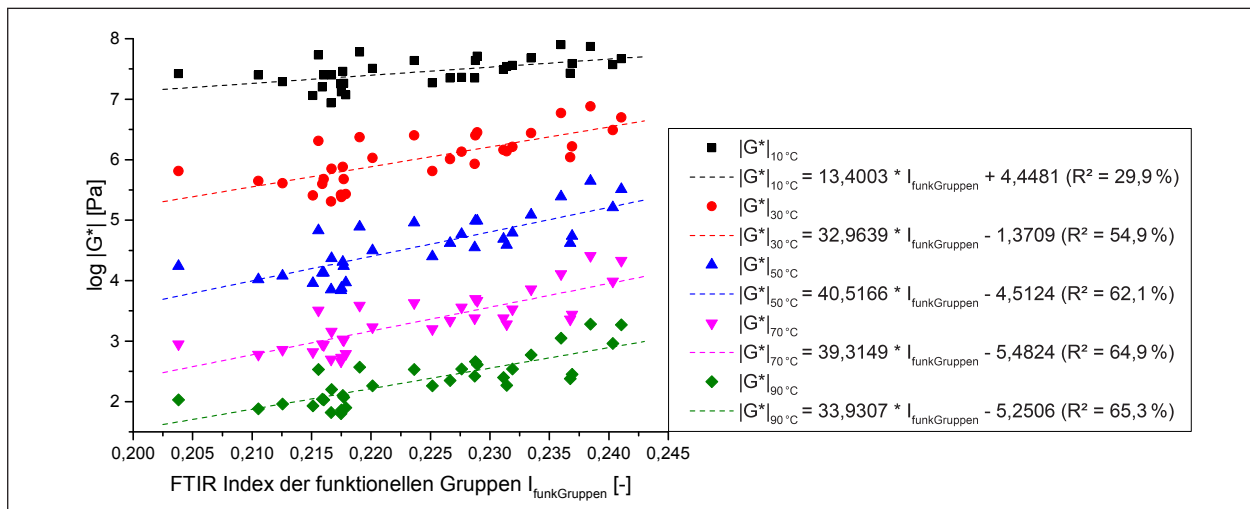


Bild 12: Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul $|G^*|$ und dem FTIR-Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funkGruppen}}$ (10 °C: $r = 0,547$; 30 °C: $r = 0,741$; 50 °C: $r = 0,788$; 70 °C: $r = 0,805$; 90 °C: $r = 0,808$); (Fallzahl: 33 Proben)

Schermoduls $|G^*|$ aufweist. Zusätzlich korreliert auch der Logarithmus der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ mit dem Asphaltengehalt, wobei mit steigendem Asphaltengehalt auch die Viskosität zunimmt.

Weiterhin haben sich bezüglich des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ Zusammenhänge zum Verhältnis verschiedener SARA-Fractionen gezeigt, wobei das Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{\text{Ar/As}}$ sowie von Asphaltene zu den Erdölharzen $I_{\text{As/H}}$ bedeutend ist. In Bild 11 wird deutlich, dass sich für den Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ ein negativer Zusammenhang zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{\text{Ar/As}}$ und ein positiver Zusammenhang zum Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{\text{As/H}}$ einstellt. Beide betrachteten Verhältnisse sprechen wiederum die Solvatationsfähigkeit des Bitumens und somit den Peptisierungsgrad der Asphaltene an. Dabei verstärkt ein wachsender Asphaltengehalt den Gelcharakter, während durch zunehmende Gehalte an Erdölharzen und Aromaten der Solcharakter begünstigt wird [9, S. 54f; 90].

Die gefundenen Korrelationen verdeutlichen daher, dass mit schlechter peptisierten Asphaltene und somit mit steigendem Gelcharakter auch der Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und folglich die Steifigkeit des Bitumens wächst. Grundsätzlich zeigt sich dabei für das Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{\text{Ar/As}}$ eine stärkere Korrelation, wobei sich aufgrund der zunehmend konstanteren Werte des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auch an dieser Stelle geringere Korrelationsstärken für die tieferen Temperaturen zeigen.

Diese Zusammenhänge konnten wiederum auch für den Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ festgestellt werden (vgl. Tabelle 52 im Anhang A.4.1.). Anhand der gefundenen Korrelationen lässt sich demnach festhalten, dass neben den Asphaltene auch die übrigen SARA-Fractionen bzw. die Verhältnisse der SARA-Fractionen einen Einfluss auf die Steifigkeit sowie aufgrund der Korrelationen zu der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ auch auf die Viskosität des Bitumens haben. Dabei kann den Asphaltene eine viskositätserhöhende und den Erdölharzen sowie den Aromaten eine viskositätserniedrigende Wirkung nachgesagt werden.

Neben dem Einfluss der verschiedenen Substanzklassen zeigt sich weiterhin auch ein Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und dem Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funkGruppen}}$ aus den FTIR-Untersuchungen (vgl. Bild 12), der die Intensität der Aromaten, Polyaromaten, Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen gegenüber den Aliphaten beschreibt (vgl. Kapitel 4.2.1).

Anhand der positiven Korrelationen zwischen dem Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und dem Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funkGruppen}}$ zeigt sich, dass mit zunehmender Intensität der Aromaten, Polyaromaten, Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen gegenüber den Aliphaten auch die Steifigkeit des Bitumens wächst. Somit weisen die funktionellen Gruppen einen steifigkeitserhöhenden Einfluss auf das Bitumen auf.

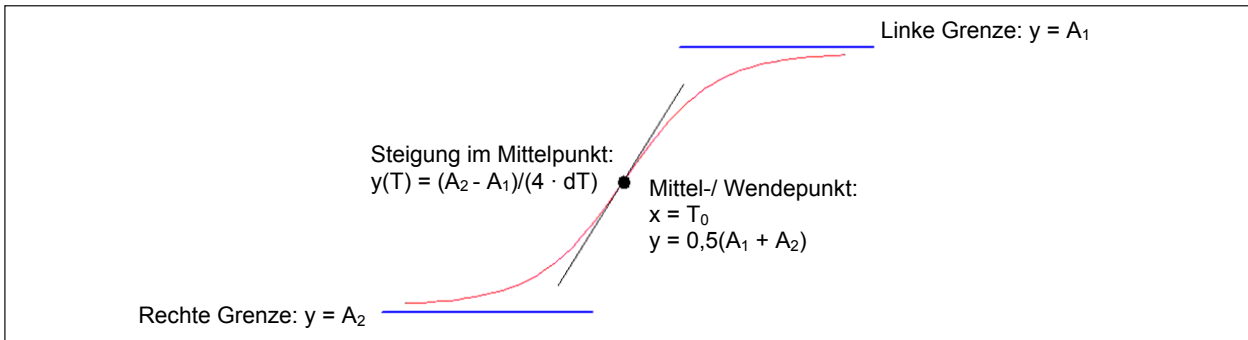


Bild 13: Beispielkurve einer Boltzmann-Sigmoidfunktion (nach [83])

Die abnehmende Korrelationsstärke mit tieferen Temperaturen ist auch an dieser Stelle wieder den zunehmend konstanteren Werten des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ zuzuschreiben.

Weiterhin wurde neben dem Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auch die Temperaturempfindlichkeit der Module und der Viskosität betrachtet. Dafür wurde die Steigung der Isochronendarstellung herangezogen, sodass die Veränderung der Kennwerte in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst werden konnte. Dafür wurde zum einen die Steigung m der linearen Anpassung und zum anderen der Steigungsterm der Boltzmann-Anpassung herangezogen, wobei die Boltzmann-Anpassung lautet:

$$\log y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{T - T_0}{dT}}} \quad \text{Gl.3}$$

Die einzelnen Parameter dieser Anpassungsfunktion beschreiben unterschiedliche Eigenschaften der Kurve, die in Bild 13 dargestellt sind. Die Parameter A stellen demnach die Grenzen der S-Kurve dar, wobei A_1 die vom Mittelpunkt aus linke und A_2 die vom Mittelpunkt aus rechte Grenze beschreibt. Der Koeffizient T_0 kennzeichnet die Lage des Wendepunkts auf der Abszisse, während dieser auf der Ordinate durch den Term $0,5(A_1 + A_2)$ festgelegt wird. Die Steigung am Wendepunkt wird durch den Steigungsparameter dT erfasst, der zudem die Berechnung des Steigungsterms $(A_2 - A_1)/(4 \cdot dT)$ ermöglicht [91, S. 16]. Dabei spricht ein zunehmender Steigungsparameter dT bzw. ein abnehmender Steigungsterm $(A_2 - A_1)/(4 \cdot dT)$ für einen stetig flacheren Verlauf der Funktion und somit für eine geringere Temperaturempfindlichkeit.

Zu beiden Kennwerten, der Steigung m der linearen Anpassung und dem Steigungsterm $(A_2 - A_1)/(4 \cdot dT)$ der Boltzmann-Anpassung konnten Korrelationen zum Asphaltgehalt, zu verschiedenen Verhältnissen der SARA-Fractionen und dem Index der

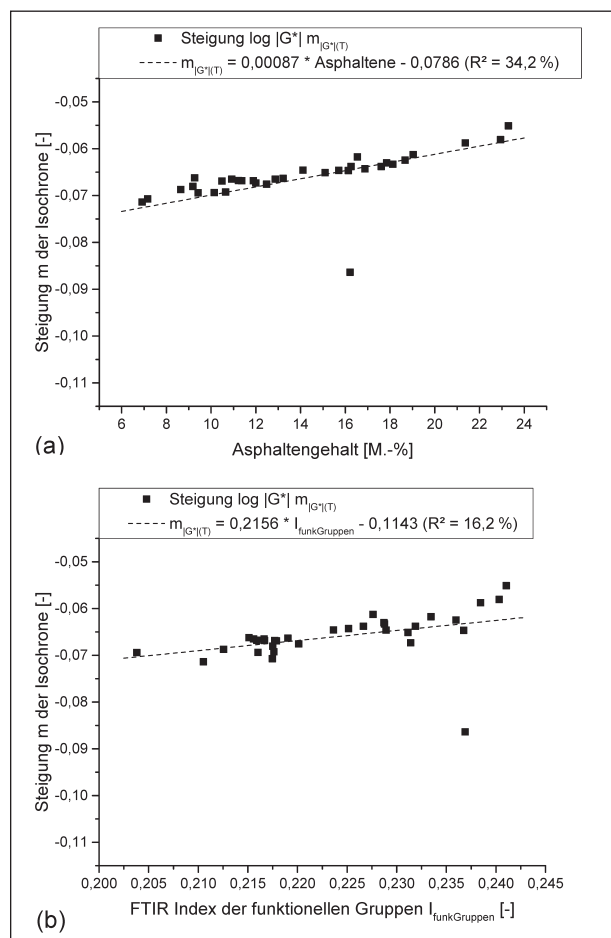


Bild 14: Zusammenhang zwischen der Steigung m der linearen Anpassungen der Isochrone des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und (a) dem Asphaltgehalt ($r = 0,585$; ohne Ausreißer $r = 0,953$) und (b) dem FTIR-Index $I_{funktGruppen}$ ($r = 0,403$; ohne Ausreißer $r = 0,846$); (Fallzahl: 32 bzw. 33 Proben)

funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ aus der FTIR-Untersuchung gefunden werden. Die Zusammenhänge für die Steigung m der linearen Anpassung für den Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und dem Asphaltgehalt sowie dem Index der funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ sind in Bild 14 dargestellt. In diesem Bild sind relativ starke Korrelatio-

	Steigung m der linearen Anpassung				Steigungsterm der Boltzmann-Anpassung: ($A_2 - A_1$)/(4 · dT)			
	$ G^* ^{13}$	G'	G''	$ \eta^* $	$ G^* $	G'	G''	$ \eta^* $
Asphaltengehalt	0,942	0,954	0,956	0,943	0,963		0,963	0,963
$I_{Ar/As}$	-0,871	-0,934	-0,861	-0,846	-0,918		-0,898	-0,915
$I_{As/H}$	0,924	0,918	0,911	0,921	0,936	0,528	0,941	0,934
$I_{c,Gaestel}$	0,835	0,891	0,856	0,878	0,893	0,581	0,890	0,885
FTIR $I_{funktGruppen}$	0,846	0,502	0,835	0,822	0,841		0,838	0,828

Tab. 7: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Steigungsverhalten der Isochronen und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 29 bis 33 Proben)

nen zwischen den Kennwerten festzustellen, wobei jedoch aufgrund eines Ausreißers nur geringe Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße erreicht werden. Bei diesem Ausreißer handelt es sich um die Probe 20/30 E im nicht gealterten Zustand, die auch mittels Ausreißertest als solcher identifiziert wurde. Durch die Eliminierung dieser Probe verbessert sich der Korrelationskoeffizient deutlich, wobei für den Zusammenhang zum Asphaltengehalt ein Koeffizient von $r = 0,953$ ($R^2 = 90,8 \%$) und für den Index $I_{funktGruppen}$ von $r = 0,846$ ($R^2 = 71,6 \%$) erreicht wird. Demnach liegen zwischen diesen Prüfgrößen starke bis sehr starke Korrelationen vor.

Bei den gefundenen Zusammenhängen handelt es sich um positive Korrelationen, sodass mit steigendem Asphaltengehalt und steigendem Index $I_{funktGruppen}$ auch die Steigung m der Isochrone zunimmt. Bei der Steigung m handelt es sich jedoch um eine negative Steigung, sodass mit steigendem Asphaltengehalt bzw. steigendem Index $I_{funktGruppen}$ die Steigung flacher und somit die Temperaturempfindlichkeit der Steifigkeit geringer wird.

Neben dem komplexen Schermodul $|G^*|$ konnten die gezeigten Korrelationen auch für die Steigungen der Isochronen des Speichermoduls G', des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ gefunden werden. Zudem bestehen zwischen den Steigungen der Isochronen weitere Zusammenhänge zu verschiedenen Verhältnissen der SARA-Fraktionen, die für die Steigung m der linearen Anpassung und den Steigungsterm $(A_2 - A_1)/(4 \cdot dT)$ der Boltzmann-Anpassung in Tabelle 7 zusammengefasst sind. Für den komplexen Schermodul $|G^*|$ sind die Korrelationsstärken der Steigung m der linearen Anpassung unter Ausschluss des Ausreißers 20/30 E im nicht gealterten Zustand angegeben.

In der Tabelle sind die starken und sehr starken Korrelationen fett dargestellt, während schwächere Zu-

¹³ Korrelationsstärken nach Eliminierung des Ausreißers 20/30 E im nicht gealterten Zustand.

sammenhänge mit $|r| < 0,8$ grau gehalten und Korrelationen mit Stärken unter $|r| = 0,5$ nicht angegeben sind. Die Betrachtung der bestimmten Korrelationsstärken zeigt, dass die Temperaturempfindlichkeit neben dem Asphaltengehalt und den funktionellen Gruppen weiterhin auch von den übrigen Substanzklassen des Bitumens abhängt. Durch die Verhältnisse der SARA-Fraktionen wird auch an dieser Stelle die Solvatationsfähigkeit des Bindemittels angesprochen, wobei mit schlechter peptisierten Asphaltenen und somit mit steigendem Gelcharakter die Temperaturempfindlichkeit der Module und der Viskosität abnimmt. Dieser Zusammenhang bestätigt somit die Korrelationen, die zum Penetrationsindex PI gefunden wurden.

Weiterhin zeigt sich ein positiver Zusammenhang zwischen dem Index der funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ und den Steigungen des komplexen Schermoduls $|G^*|$, des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$, wobei mit steigender Intensität der funktionellen Gruppen (Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen) eine abnehmende Temperaturempfindlichkeit festzustellen ist. Die betrachteten funktionellen Gruppen zeigen demnach wiederum einen Einfluss auf die Wechselwirkungen der Bitumenmoleküle, die für die Temperaturempfindlichkeit eine wesentliche Rolle spielen.

Anhand der gefundenen Korrelationen wird grundsätzlich deutlich, dass die Steifigkeit, der elastische sowie der viskose Anteil und auch die Viskosität vom chemischen Aufbau des Bitumens und insbesondere von den Gehalten und Verhältnissen der SARA-Fraktionen beeinflusst werden, wobei der Asphaltengehalt eine entscheidende Rolle einnimmt.

Neben den Zusammenhängen zu den Modulen und der Viskosität wurden in Bezug auf die DSR-Untersuchungen weitere Abhängigkeiten zwischen den chemischen Kennwerten und dem Phasenwinkel δ

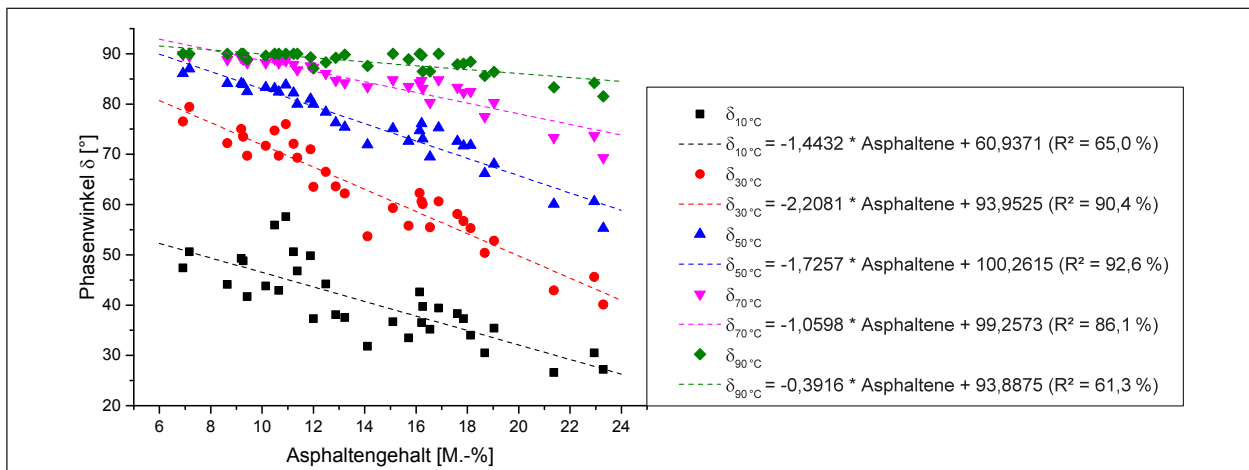


Bild 15: Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel δ und dem Asphaltgehalt (10 °C: $r = -0,802$; 30 °C: $r = -0,951$; 50 °C: $r = -0,962$; 70 °C: $r = -0,928$; 90 °C: $r = -0,783$); (Fallzahl: 33 Proben)

gefunden. Der Phasenwinkel stellt dabei ein Maß für das Verformungsverhalten bzw. für den elastischen und viskosen Verformungsanteil des Bitumens dar. Für den Phasenwinkel δ hat sich zunächst ein Zusammenhang zum Asphaltgehalt des Bindemittels ergeben, der für unterschiedliche Temperaturstufen in Bild 15 dargestellt ist.

Zwischen dem Phasenwinkel δ und dem Asphaltgehalt stellt sich dabei ein negativer Zusammenhang ein, sodass mit steigendem Asphaltgehalt ein abnehmender Phasenwinkel δ festzustellen ist. Somit wachsen mit steigendem Asphaltgehalt der elastische Verformungsanteil und das elastische Verhalten des Bitumens. Weiterhin ist bis zu einer Temperatur von 50 °C ein Anstieg der Korrelationsstärke festzustellen, während diese ab einer Temperaturstufe von 70 °C wieder abnimmt. Diese abnehmende Korrelationsstärke bei höheren Temperaturen ist darauf zurückzuführen, dass sich der Phasenwinkel δ bei steigenden Temperaturen zunehmend einem Wert von 90° annähert. Somit wird der Phasenwinkel δ mit steigenden Temperaturen zunehmend konstant und die Korrelationsstärke nimmt stetig ab. Bei tieferen Temperaturen scheint die abnehmende Korrelationsstärke hingegen auf den geringer werdenden Einfluss der Asphaltene auf das Verformungsverhalten zurückzugehen. Möglicherweise ergeben sich die abnehmende Korrelationsstärke und die damit verbundene zunehmende Streuung der Messwerte jedoch auch durch auftretende Messungenauigkeiten der DSR-Messung bei tiefen Temperaturen.

Bezüglich des Phasenwinkels δ ist in der Literatur zu finden, dass dieser am Erweichungspunkt einen mittleren Wert von ca. 80° aufweist [37, S. 50f]. Aus

diesem Grund wurde auch im Rahmen dieses Projekts der Phasenwinkel δ am Erweichungspunkt bestimmt, der im Mittel über die drei betrachteten Alterungszustände bei 80,0° liegt. Die Spanne des Phasenwinkels erstreckt sich jedoch von 72 bis 86°. Bei einer Gegenüberstellung des Phasenwinkels δ am Erweichungspunkt einerseits und des Asphaltgehalts andererseits zeigt sich, dass zwischen diesen Kennwerten ein sehr starker, negativer Zusammenhang besteht. Somit handelt es sich beim Phasenwinkel δ am Erweichungspunkt um keinen konstanten, sondern einen vom Asphaltgehalt des Bitumens abhängigen Wert. Am Erweichungspunkt liegt demnach für verschiedene Bitumenproben ein variierendes Verhältnis von elastischem zu viskosem Verformungsanteil vor, wobei mit steigendem Asphaltgehalt der elastische Anteil wächst. Der Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel δ am Erweichungspunkt und dem Asphaltgehalt ist in Bild 16 dargestellt.

Neben dem Phasenwinkel δ am Erweichungspunkt ist in Bild 16 weiterhin der Zusammenhang zwischen der Temperatur bei einem Phasenwinkel von $\delta = 45^\circ$ und dem Asphaltgehalt dargestellt. Der Punkt bei einem Phasenwinkel von $\delta = 45^\circ$ entspricht dabei dem Sol-Gel-Übergang, an dem der Speicher- und der Verlustmodul und somit der elastische und viskose Anteil der Steifigkeit gleich groß sind. An diesem Punkt geht der vorherrschend elastische Bereich in den vorherrschend viskosen Bereich des Bitumens über [65, S. 143, 171; 92]. Die zum Erreichen dieses Punkts erforderliche Temperatur variiert zwischen den Bitumen, wobei diese Temperatur mit steigendem Asphaltgehalt wächst. Somit muss das Bitumen bei zunehmenden Asphaltgehalten und somit ausgeprägterem elas-

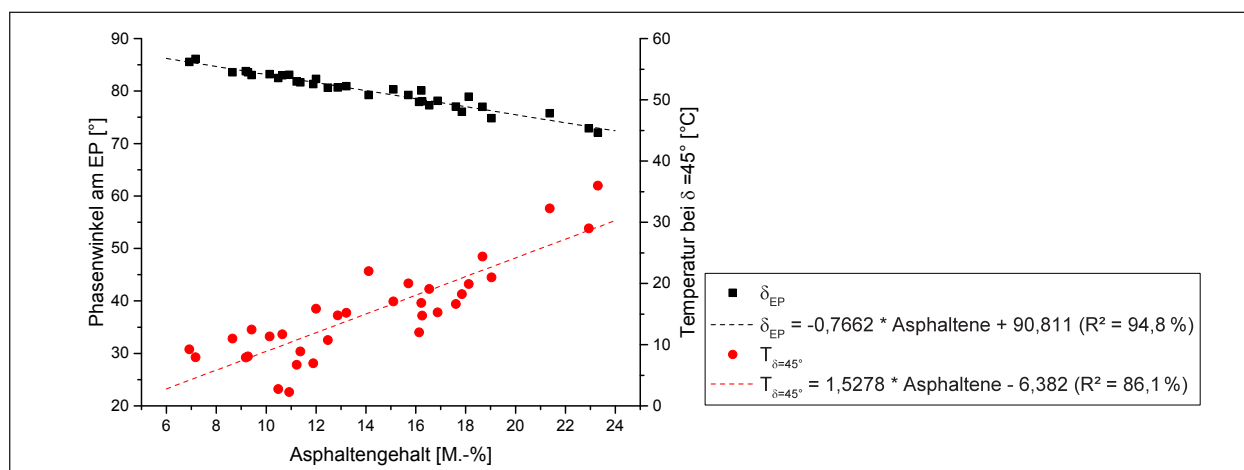


Bild 16: Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel δ am Erweichungspunkt sowie der Temperatur bei $\delta = 45^\circ$ und dem Asphaltgehalt (δ_{EP} : $r = -0,974$; $T_{\delta=45^\circ}$: $r = 0,861$); (Fallzahl: 33 Proben)

	$\delta_{10^\circ\text{C}}$	$\delta_{30^\circ\text{C}}$	$\delta_{50^\circ\text{C}}$	$\delta_{70^\circ\text{C}}$	$\delta_{90^\circ\text{C}}$	δ_{EP}	$T_{\delta=45^\circ}$
$I_{Ar/As}$	0,744	0,882	0,868	0,798	0,651	0,908	-0,728
$I_{As/H}$	-0,680	-0,868	-0,899	-0,858	-0,694	-0,952	0,736
$I_{c,Gaestel}$	-0,572	-0,787	-0,838	-0,799	-0,683	-0,906	0,628
FTIR $I_{\text{funktGruppen}}$	-0,720	-0,831	-0,830	-0,803	-0,690	-0,809	0,758

Tab. 8: Korrelationskoeffizienten¹⁴ nach Pearson zwischen dem Phasenwinkel δ bei unterschiedlichen Temperaturen und der Temperatur bei $\delta = 45^\circ$ und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 29 bis 33 Proben)

tischen Verformungsverhalten stärker erwärmt werden, bevor ein Übergang aus dem vorherrschend elastischen in den vorherrschend viskosen Bereich eintritt.

Neben dem Asphaltgehalt zeigt der Phasenwinkel δ weiterhin Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Verhältnissen der SARA-Fractionen und dem Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ aus der FTIR-Untersuchung, die in der Tabelle 8 zusammengefasst sind.

In Tabelle 8 sind die starken und sehr starken Korrelationen wiederum fett und die schwächeren Zusammenhänge mit $|r| < 0,8$ grau dargestellt, während die Korrelationen mit Stärken unter $|r| = 0,5$ nicht angegeben sind.

Anhand der Tabelle wird ersichtlich, dass sich die stärksten Korrelationen zwischen den betrachteten Kennwerten insbesondere im mittleren Temperaturbereich zwischen 30°C und 50°C sowie am Erweichungspunkt zeigen. Zu den höheren und tieferen Temperaturen ist hingegen eine tendenzielle Abnahme zu erkennen, wobei im Bereich höherer

Temperaturen wiederum der zunehmend konstante Phasenwinkel δ zu einer verminderten Korrelationsstärke führt. Bei den tieferen Temperaturen könnten die geringeren Korrelationskoeffizienten wiederum darauf hindeuten, dass der direkte Einfluss der betrachteten Prüfgrößen auf den Phasenwinkel δ tatsächlich abnimmt. Möglicherweise kann die wachsende Streuung jedoch auch auf erhöhte Messgenauigkeiten der DSR-Untersuchung bei tiefen Temperaturen zurückzuführen sein.

Aufgrund der positiven Korrelationen des Phasenwinkels δ zum Verhältnis der Aromaten zu den Asphaltene $I_{Ar/As}$ sowie den negativen Korrelationen zu dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ und dem kollektiven Index $I_{c,Gaestel}$ zeigt sich, dass mit schlechter peptisierten Asphaltene und somit mit zunehmendem Gelcharakter des Bitumens der Phasenwinkel δ geringer und daher der elastische Verformungsanteil des Bitumens zunimmt. In Bezug auf den Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ ergibt sich ein negativer Zusammenhang zum Phasenwinkel δ , sodass mit wachsendem Verhältnis von Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den übrigen Verbindungen, insbesondere den Aliphaten, auch der elastische Verformungsanteil des Bitumens ansteigt. Somit scheinen diese Verbindungen

¹⁴ Die Korrelationskoeffizienten zwischen dem Phasenwinkel δ und den chemischen Kennwerten sind in Tabelle 52 in Anhang A.4.1. für alle Temperaturstufen von 0°C bis 90°C dargestellt.

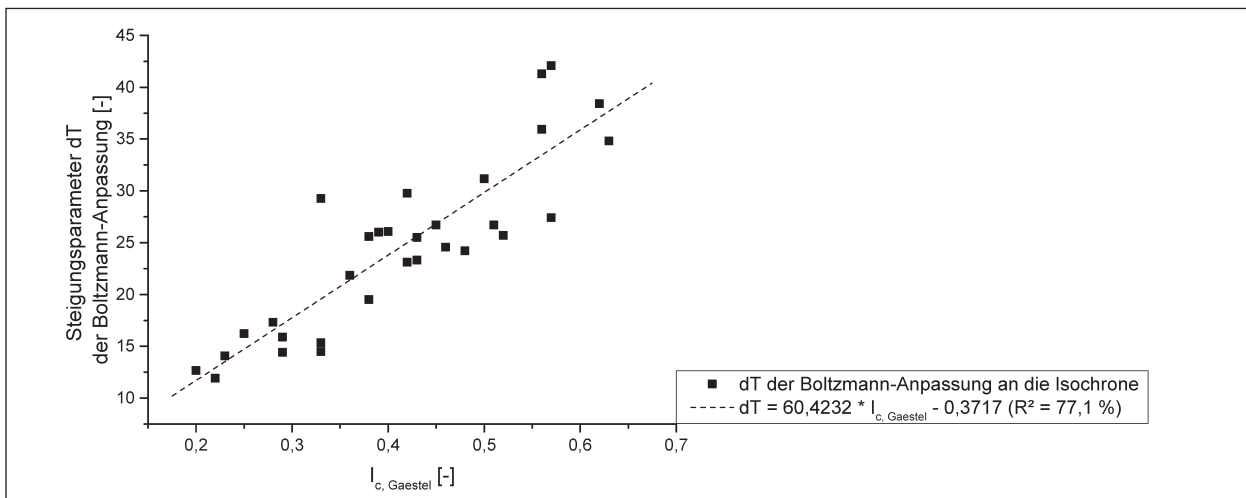


Bild 17: Zusammenhang zwischen dem Steigungsparameter dT der Boltzmann-Anpassung der Isochrone des Phasenwinkels δ und dem kolloidalen Index $I_{c, \text{Gaestel}}$ ($r = 0,878$) (Fallzahl: 31 Proben)

	Phasenwinkel δ am Brechpunkt nach Fraaß
Asphaltengehalt	0,115
$I_{\text{Ar/As}}$	-0,330
$I_{\text{As/H}}$	0,097
$I_{c, \text{Gaestel}}$	0,311
FTIR $I_{\text{funkGruppen}}$	-0,228
$M_{p, \text{gesKW}}$	-0,853
$M_{p, \text{Gesamtaromaten}}$	-0,810
$M_w / M_n, \text{pol. arom. Verb.}$	0,829
$M_w / M_n, \text{Asphaltene}$	0,713

Tab. 9: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Phasenwinkel am Brechpunkt und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 8 bis 11 Proben)

dungen in einem direkten Zusammenhang zum Verformungsverhalten des Bitumens zu stehen.

Weiterhin wurde für die elf nicht gealterten Bindemittelproben auch der Phasenwinkel δ am Brechpunkt nach Fraaß bestimmt und verschiedenen chemischen Kennwerten gegenübergestellt, die in Tabelle 9 aufgeführt sind.¹⁵

Nach diesen Erkenntnissen zeigen weder die Asphaltene noch die verschiedenen Verhältnisse der SARA-Fractionen einen direkten Einfluss auf den Phasenwinkel δ bei tiefen Temperaturen, was für die zuvor festgestellten abnehmenden Korrelationsstärken im Bereich der tieferen Temperaturen spricht. Ebenfalls nimmt in Bezug auf die Ergebnisse der FTIR-Untersuchungen die Bedeutung des Indexes der funktionellen Gruppen $I_{\text{funkGruppen}}$ bei diesen Temperaturen ab, während jedoch ein deut-

¹⁵ Für einige der Kennwerte konnten die Korrelationen zum Phasenwinkel δ erst nach der Eliminierung der Ausreißer aufgedeckt werden, weshalb sich die zugrunde liegende Fallzahl zwischen 8 und 11 Proben bewegt.

licher Einfluss der Molmasse auf das Verformungsverhalten bei tiefen Temperaturen festzustellen ist. Dabei scheinen insbesondere die Molmassen der gesättigten KW und der Gesamtaromaten von Bedeutung zu sein, die durch die Molmasse am Peak der Molmassenverteilung erfasst wurden. Während sich für die Molmasse M_p des Dispersionsmittels negative Korrelationen zeigen, kann zwischen dem Phasenwinkel δ und der Polydispersität M_w / M_n , d. h. der Breite der Molmassenverteilung, der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene ein positiver Zusammenhang gefunden werden. Nach diesen Ergebnissen wächst somit der elastische Verformungsanteil des Bitumens mit zunehmenden Molmassen des Dispersionsmittels und einer geringeren Variation der Molmassen der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene (Polydispersität). Anhand dieser Erkenntnisse ist festzustellen, dass bei tieferen Temperaturen der direkte Einfluss der Molmassen auf das Verformungsverhalten des Bitumens deutlich ansteigt.

Weiterhin wurde für den Phasenwinkel δ wie auch für die Module und die Viskosität die Temperaturempfindlichkeit des Kennwerts betrachtet. Zur Beschreibung der Isochronen des Phasenwinkels δ wurde u. a. die Boltzmann-Funktion herangezogen, sodass auch an dieser Stelle der Steigungsparameter dT bzw. der Steigungsterm $(A_2 - A_1)/(4 \cdot dT)$ zur Erfassung der Temperaturempfindlichkeit herangezogen wurde. Zum Steigungsparameter dT konnte ein positiver Zusammenhang zum kolloidalen Index $I_{c, \text{Gaestel}}$ gefunden werden, der in Bild 17 dargestellt ist. Nach diesem Zusammenhang führt ein steigender kolloidaler Index $I_{c, \text{Gaestel}}$ zu einem wachsenden Steigungsparameter dT , sodass nach dieser Korre-

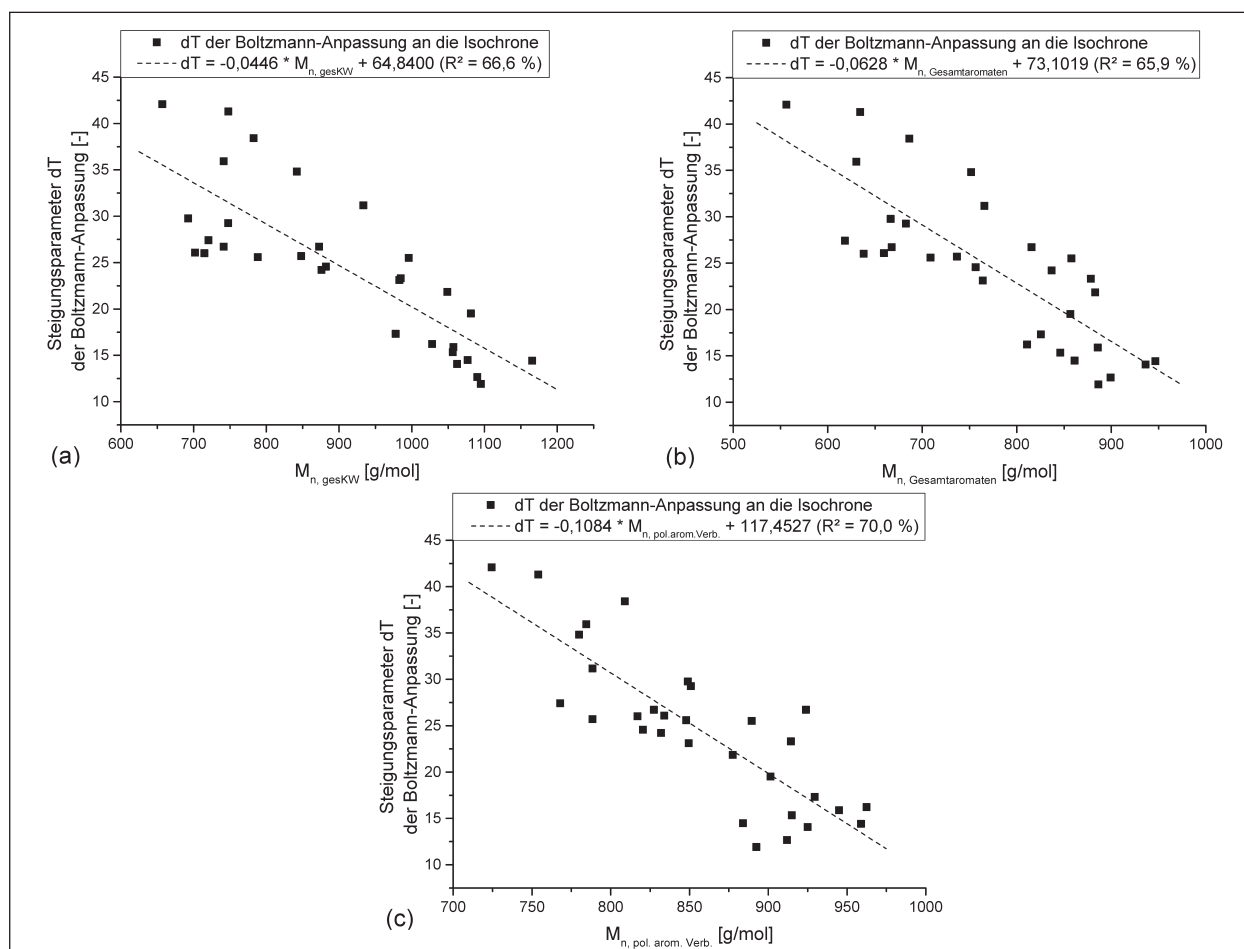


Bild 18: Zusammenhang zwischen dem Steigungsparameter dT der Boltzmann-Anpassung der Isochrone des Phasenwinkels δ und (a) dem M_n der gesättigten KW ($r = -0,816$), (b) dem M_n der Gesamtaromaten ($r = -0,812$) und (c) dem M_n der polaren aromatischen Verbindungen ($r = -0,836$); (Fallzahl: 31 Proben)

lation mit besser peptisierten Asphaltenen bzw. einem stabilen kolloidalen System auch eine höhere Temperaturempfindlichkeit besteht. Im Umkehrschluss bestätigt diese Korrelation die zuvor gefundenen Zusammenhänge bezüglich der Module, nach denen die Temperaturempfindlichkeit mit steigendem Gelcharakter, d. h. mit schlechter peptisierten Asphaltenen, abnimmt.

Neben dem kolloidalen Index $I_{c, Gaestel}$ konnten weitere Korrelationen bezüglich des Steigungsparameters dT der Isochrone des Phasenwinkels δ und den Molmassen der Maltenfraktionen festgestellt werden, wobei die Molmassen durch die zahlenmittleren Molmassenmittelwerte M_n erfasst sind. Die Zusammenhänge sind in Bild 18 dargestellt, die für alle drei Fraktionen negative Abhängigkeiten zeigen. Somit nimmt der Steigungsparameter dT mit steigender Molmasse der Maltenfraktionen ab, sodass mit steigender Molmasse der Malte auch die Temperaturempfindlichkeit des Phasenwinkels δ und somit des Verformungsverhaltens wächst.

Neben den Isochronen der Module, der Viskosität und auch des Phasenwinkels wurden weiterhin auch die Isothermen betrachtet, in denen die jeweiligen Kennwerte eine Temperaturstufe über die Frequenz aufgetragen werden. Bezüglich dieser Isothermen zeigen sich, wie zu erwarten, vergleichbare Korrelationen zu den chemischen Kennwerten, wie dies für die Isochronen der Fall war.

Weiterführend wurde analog zu den Isochronen auch für die Isothermen die Empfindlichkeit der Kennwerte von der Frequenz betrachtet, wofür die Steigung $m_{0,1-10\text{Hz}}$ im Bereich zwischen 0,1 und 10 Hz herangezogen wurde. Zu dieser Steigung $m_{0,1-10\text{Hz}}$ wurden Korrelationen zum Asphaltengehalt, den verschiedenen Verhältnissen der SA-RA-Fraktionen und dem Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funkGruppen}}$ aus der FTIR-Untersuchung gefunden, die für die Frequenzempfindlichkeit des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$, des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und

	Steigung $m_{0,1-10\text{Hz}}$			
	$\log G^* $	$\log G'$	$\log G''$	$\log \eta^* $
Asphaltengehalt	-0,882	-0,923	-0,891	-0,882
$I_{Ar/As}$	0,827	0,889	0,837	-0,692
$I_{As/H}$	-0,793	-0,852	-0,799	0,827
FTIR $I_{\text{funktGruppen}}$	-0,805	-0,827	-0,812	-0,805

Tab. 10: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Steigungsverhalten der Isothermen und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 29 bis 33 Proben)

	Steigung $m_{\text{Black},30-60\text{ }^\circ\text{C}, G^* }$
Asphaltengehalt	-0,937
$I_{Ar/As}$	0,805
$I_{As/H}$	-0,916
$I_{c,Gaestel}$	-0,825

Tab. 11: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen der Steigung $m_{30-60\text{ }^\circ\text{C}}$ im Blackdiagramm des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 33 Proben)

der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ in der Tabelle 10 zusammengefasst sind.

Anhand der gefundenen negativen Korrelationen zwischen der Steigung $m_{0,1-10\text{Hz}}$ und dem Asphaltengehalt und dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ sowie der positiven Abhängigkeit zwischen der Steigung und dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ zeigt sich auch bezüglich der Isotherme, dass mit schlechter peptisierten Asphaltene, d.h. mit steigendem Gelcharakter, die Frequenzempfindlichkeit abnimmt. Zudem sinkt die Frequenzempfindlichkeit mit steigenden Gehalten der Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den Aliphaten, was durch den Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ beschrieben wird. Somit zeigt sich für die Frequenzempfindlichkeit eine vergleichbare Abhängigkeit zu den chemischen Kennwerten wie bereits die Temperaturempfindlichkeit.

Neben den Modulen und der Viskosität wurden weiterhin die Isothermen des Phasenwinkels δ betrachtet, wobei zur Anpassung dieser Isotherme die quadratische Funktion $\delta = a \cdot (\log f)^2 + b \cdot \log f + c$ gewählt wurde. Zur Beschreibung des Steigungsverhaltens wurde dabei der Regressionskoeffizient a betrachtet, wobei dieser Koeffizient negativ ist und mit zunehmend negativeren Werten eine wachsende Steigung und somit eine wachsende Frequenzempfindlichkeit verdeutlicht. Zu diesem Regressionskoeffizienten a ergab sich ein positiver Zusam-

menhang zum Asphaltengehalt ($r = 0,839$) und zum Verhältnis der Aromaten zu den Asphaltene $I_{Ar/As}$ ($r = -0,806$), wobei beide Korrelation wiederum eine abnehmende Frequenzempfindlichkeit mit steigendem Gelcharakter des Bitumens verdeutlichen.

In einem weiteren Schritt wurden die Ergebnisse der DSR-Untersuchung in einem Blackdiagramm dargestellt, in dem der Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ über den Phasenwinkel δ aufgetragen wird. Mit diesem Diagramm kann demnach der Zusammenhang zwischen der Steifigkeit und dem Verformungsverhalten dargestellt werden, wobei zur Beschreibung dieses Zusammenhangs u. a. die Steigung $m_{30-60\text{ }^\circ\text{C}}$ zwischen den Messwerten auf den Temperaturstufen $30\text{ }^\circ\text{C}$ und $60\text{ }^\circ\text{C}$ betrachtet wurde. Diese Steigung gibt grundsätzlich an, wie stark sich der komplexe Schermodul $|G^*|$ bei Variation des Phasenwinkels δ ändert bzw. wie stark sich die Steifigkeit in Abhängigkeit des Verformungsverhaltens ändert und umgekehrt. Bei dem Kennwert $m_{30-60\text{ }^\circ\text{C}}$ handelt es sich um eine negative Steigung, sodass mit zunehmend negativeren Werten für die Steigung $m_{30-60\text{ }^\circ\text{C}}$ eine stärkere Empfindlichkeit zwischen der Steifigkeit und dem Verformungsverhalten besteht.

Zu der Steigung $m_{30-60\text{ }^\circ\text{C}}$ konnten Korrelationen zu den verschiedenen Verhältnissen der SARA-Fraktionen gefunden werden, die in Tabelle 11 zusammengefasst sind.

In der Tabelle zeigen sich negative Korrelationen zwischen der Steigung $m_{30-60\text{ }^\circ\text{C}}$ und dem Asphaltengehalt, dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ und dem kolloidalen Index $I_{c,Gaestel}$ sowie eine positive Korrelation zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$, sodass mit steigendem Gelcharakter des Bitumens auch die Empfindlichkeit zwischen Steifigkeit und Verformungsverhalten steigt. Somit zeigen die SARA-Fraktionen einen deutlichen Einfluss auf das Zusammenspiel von Steifigkeit und Verformungsverhalten des Bitumens, was für die Eigenschaften des Bindemittels von entscheidender Bedeutung ist.

Neben dem klassischen Blackdiagramm des komplexen Schermoduls $|G^*|$ konnten die gefundenen Zusammenhänge auch für die erweiterten Blackdiagramme des Logarithmus des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ festgestellt werden (vgl. Tabelle 53 in Anhang A.4.1.).

Weiterhin konnten in Bezug auf das Blackdiagramm des komplexen Schermoduls $|G^*|$ noch vereinzelte

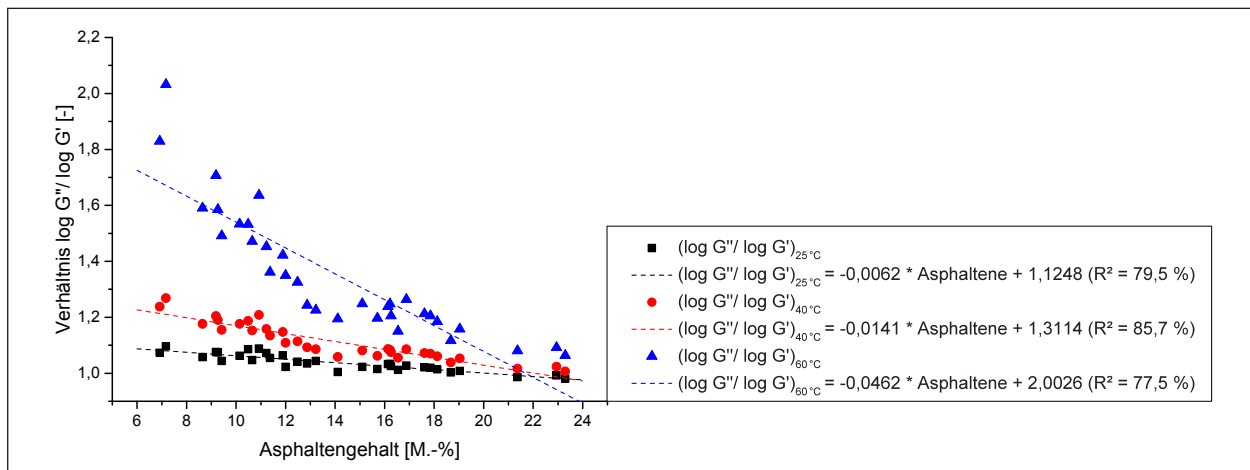


Bild 19: Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt und dem Verhältnis $\log G''/\log G'$ auf unterschiedlichen Temperaturstufen (25 °C: $r = -0,891$; 40 °C: $r = -0,926$; 60 °C: $r = -0,881$); (Fallzahl: 33 Proben)

Korrelationen zu den SHRP-Kriterien $\log |G^*|/\sin \delta$ sowie $\log |G^*| \cdot \sin \delta$ gefunden werden. Die gefundenen Korrelationen zu diesen SHRP-Kriterien spiegeln dabei jedoch vorwiegend die bereits gefundenen Korrelationen zum komplexen Schermodul $\log |G^*|$ bzw. zum Phasenwinkel δ wider, weshalb diese lediglich im Anhang A.4.1 aufgeführt sind.

Eine weitere Darstellungsform der DSR-Ergebnisse erlaubt das Cole-Cole-Diagramm, in dem der Logarithmus des Verlustmoduls G'' dem Logarithmus des Speichermoduls G' gegenübergestellt ist.¹⁶ Zur Erfassung des Zusammenspiels zwischen Verlust- und Speichermodul und somit zwischen viskosem und elastischem Anteil des Bitumens wurde das Verhältnis $\log G''/\log G'$ auf unterschiedlichen Temperaturstufen (25 °C, 40 °C, 60 °C) bestimmt, zu dem eine Korrelation zum Asphaltengehalt festgestellt wurde. In Bild 19 sind negative Korrelationen zwischen den genannten Kennwerten zu erkennen, sodass mit steigendem Asphaltengehalt das Verhältnis $\log G''/\log G'$ abnimmt. Somit stellt sich mit steigendem Asphaltengehalt ein wachsender elastischer gegenüber dem viskosen Anteil ein, was auch bereits in zuvor beschriebenen Korrelationen festgestellt wurde.

Bezüglich der Verhältnisse $\log G''/\log G'$ zeigt sich bei der Betrachtung von Bild 19 eine Entwicklung der Kurvenform. Während auf einer Temperaturstufe von 20 °C noch ein linearer Zusammenhang besteht, ähnelt dieser auf einer Temperaturstufe 60 °C eher einem exponentiellen Verlauf. Aufgrund dieser variierenden Verläufe und den damit verbundenen Stei-

gungen deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die Asphaltene im Bereich höherer Temperaturstufen einen größeren Einfluss auf das Steifigkeitsverhalten zeigen als bei geringeren Temperaturen.

Eine weitere Darstellungsform der DSR-Ergebnisse zeigt sich in den Masterkurven, in denen die Isothermen bzw. Isochronen zu einer einheitlichen Kurve hin verschoben wurden.

In den Masterkurven auf Basis der Isothermen können die DSR-Kennwerte für eine jeweils betrachtete Referenztemperatur in Abhängigkeit eines über den Messbereich hinausgehenden Frequenzbereichs dargestellt werden. Grundsätzlich ergeben sich für die Masterkurven auf Basis der Isothermen vergleichbare Korrelationen zu den chemischen Kennwerten, wie diese bereits für die Isothermen selbst gefunden wurden.

Die Masterkurven auf der Basis der Isochronen erlauben demgegenüber die Darstellung der DSR-Kennwerte bei einer Referenzfrequenz über die Temperatur, wobei der dazugehörige Temperaturbereich über die ursprünglich gemessene Temperaturspanne hinausgeht. Bezüglich dieser Masterkurven konnten wiederum vergleichbare Zusammenhänge zu den chemischen Kennwerten gefunden werden, wie dies bereits bei den Isochronen der Kennwerte der Fall war.

Zudem wurden zur Erstellung der Masterkurven sogenannte Verschiebungsfaktoren a_{Ti} bestimmt, die ein Maß für die erforderliche Verschiebung der Einzelkurven zu einer kontinuierlichen Masterkurve darstellen (vgl. Anhang A.2.). Diese Verschiebungsfaktoren bilden ein weiteres Maß zur Bewertung der Temperatur- bzw. Frequenzempfindlichkeit der ver-

¹⁶ Die klassische Darstellung des Cole-Cole-Diagramms erfolgt in einem linearen Maßstab der Achsen, wobei diese lineare Skalierung in der Literatur nicht mehr empfohlen wird [65, S. 167f].

Wesentliche Erkenntnisse zu Korrelationen zwischen der Chemie und der Rheologie des Bitumens
Asphaltgehalt und übrige SARA-Fractionen haben entscheidenden Einfluss auf Rheologie des Bitumens
Einfluss der SARA-Fractionen scheint temperaturabhängig zu sein
Weitere Einflussfaktoren auf die Rheologie sind Gehalte an aromatischen und polyaromatischen sowie Sulfoxid- und Carbonylverbindungen

Tab. 12: Zusammenfassung der Erkenntnisse

schiedenen Kennwerte, wobei mit wachsenden Verschiebungsfaktoren auch die Empfindlichkeiten steigen. Bei der Gegenüberstellung mit den chemischen Kennwerten konnte in Bezug auf die Masterkurven auf Basis der Isochronen der bereits beschriebene Zusammenhang bestätigt werden, dass die Temperaturempfindlichkeit der Kennwerte mit steigendem Gelcharakter des Bitumens stetig abnimmt (vgl. Tabelle 55 in Anhang A.4.1.). Auffällig zeigte sich wiederum, dass die SARA-Fractionen insbesondere in einem Temperaturbereich oberhalb von 40 °C starke Einflüsse aufwiesen, während im Bereich niedrigerer Temperaturen keine signifikanten Korrelationen gefunden wurden. Somit deuten auch diese Ergebnisse darauf hin, dass der Einfluss der SARA-Fractionen auf die rheologischen Eigenschaften des Bitumens temperaturabhängig ist.

Zusammenfassend lässt sich bezüglich der chemischen und rheologischen Eigenschaften des Bitumens sagen, dass insbesondere der Asphaltgehalt sowie auch die weiteren SARA-Fractionen in Form unterschiedlicher Verhältnisse eine entscheidende Rolle auf das rheologische Verhalten des Bindemittels aufweisen. Der Einfluss der SARA-Fractionen scheint darüber hinaus jedoch auch eine Temperaturabhängigkeit zu zeigen, da insbesondere für den Phasenwinkel δ , aber teilweise auch für die Module sowie die Viskosität, ein schwächer werdender Zusammenhang zu den Fractionen bei tieferen Temperaturen festgestellt wurde. Bezüglich der tieferen Temperaturen konnte jedoch in unterschiedlichen Korrelationen ein stärker werdender Einfluss der Molmasse der Bitumenbestandteile festgestellt werden.

Neben den SARA-Fractionen konnten ebenfalls Abhängigkeiten der rheologischen Eigenschaften des Bitumens zu den aus der FTIR-Untersuchung erhaltenen Gehalten der Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den

Gehalten der aliphatischen Verbindungen gefunden werden.

In Tabelle 12 sind die wesentlichen Erkenntnisse aus den in diesem Abschnitt betrachteten Korrelationen zwischen der Chemie und der Rheologie des Bitumens nochmals zusammengefasst.

5.2 Zusammenhänge zwischen den chemischen Kennwerten und dem Alterungsverhalten des Bitumens

Neben dem Auffinden von Zusammenhängen zwischen den direkt gemessenen Kennwerten der chemischen und rheologischen Prüfverfahren wurde weiterhin untersucht, ob mithilfe der chemischen Kennwerte Aussagen über das Alterungsverhalten des Bitumens getroffen werden können. Zur Erfassung des Alterungsverhaltens wurden für alle ermittelten, rheologischen Kennwerte der folgende Alterungsindex AI bestimmt:

$$AI = \frac{\text{Kennwert nach der Langzeitalterung}}{\text{Kennwert im nicht gealterten Zustand}} \quad \text{Gl.4}$$

Dieser Alterungsindex erlaubt eine Aussage über die relative Veränderung des Kennwerts in Bezug auf den Ausgangszustand. Dabei weist ein Wert unter 1 auf eine Abnahme des Kennwerts infolge der Alterung hin, während bei einem AI über 1 eine Zunahme des Kennwerts infolge der Alterung einsetzt. Zur Berechnung der Alterungsindices wurde ausschließlich der langzeitgealterte Zustand der Proben herangezogen, da infolge der mittels RFT-Verfahren simulierten Kurzzeitalterung lediglich geringfügige Änderungen in den Bitumenkennwerten festzustellen waren und die Alterungsindices somit keine signifikanten Werte annahmen.

Die berechneten Alterungsindices wurden den chemischen Kennwerten im nicht gealterten Zustand gegenübergestellt, um mithilfe der gefundenen Korrelationen Aussagen zum Alterungsverhalten treffen zu können. Den durchgeführten Korrelationsanalysen liegen jedoch lediglich elf Bitumenproben zugrunde, da lediglich für die Bitumen im Originalzustand die Alterungsindices bestimmt werden konnten. Aufgrund dieser vergleichsweise geringen Fallzahl bieten die gefundenen Korrelationen vorrangig tendenzielle Aussagen, weshalb wiederum lediglich Zusammenhänge mit einer Korrelationsstärke von $|r| \geq 0,8$ als relevant erachtet wurden.

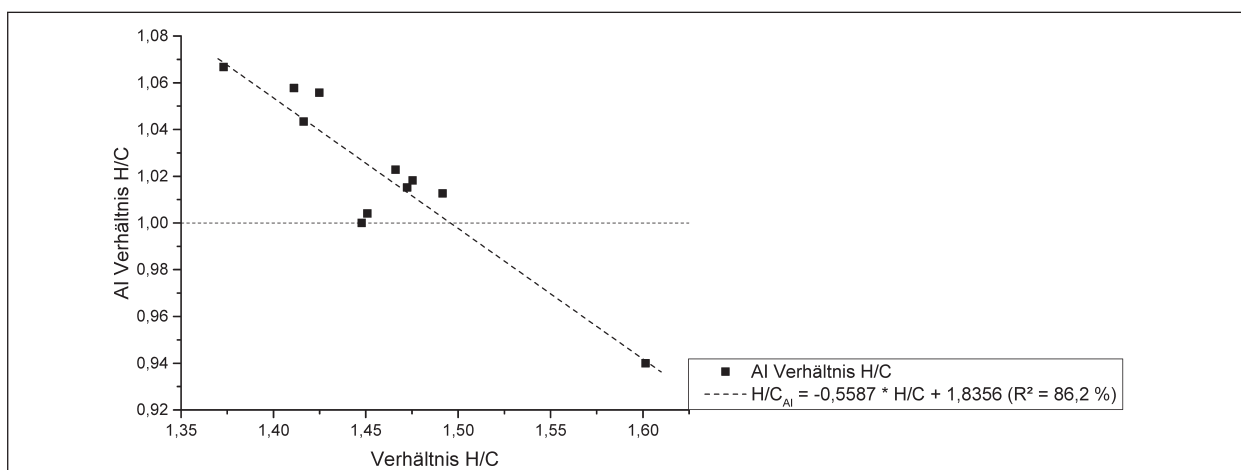


Bild 20: Zusammenhang zwischen dem H/C-Verhältnis im nicht gealterten Zustand und dem Alterungsindex AI des H/C-Verhältnisses ($r = -0,929$); (Fallzahl: 11 Proben)

Bezüglich des Alterungsverhaltens sollen zunächst einige Korrelationen zwischen den chemischen Kennwerten betrachtet werden, wobei direkt ein Zusammenhang zwischen dem H/C-Verhältnis der Bitumen im nicht gealterten Zustand und dem H/C-Verhältnis infolge der Alterung festgestellt wurde. In Bild 20 ist auf der Abszisse das H/C-Verhältnis im nicht gealterten Zustand aufgetragen, während die Ordinate den Alterungsindex AI des H/C-Verhältnisses angibt. Zudem ist in der Darstellung bei einem Wert für den Alterungsindex von 1 eine gestrichelte Linie eingezeichnet, wobei Kennwerte oberhalb dieser Linie infolge der Alterung eine Zunahme und Kennwerte unterhalb der Linie eine Abnahme erfahren haben. Je weiter die einzelnen Kennwerte von dieser gestrichelten Linie entfernt liegen, desto stärker sind die Auswirkungen infolge der simulierten Alterung.

Überraschenderweise wird aus Bild ersichtlich, dass bei den untersuchten Bitumen lediglich eine Probe (70/100 B) eine Abnahme des H/C-Verhältnisses infolge der Alterung zeigt, während für die übrigen Proben eine Zunahme des H/C-Verhältnisses festzustellen ist. Ein zunehmendes H/C-Verhältnis deutet dabei auf eine abnehmende Aromatizität des Bitumens infolge der Alterung hin, was jedoch gegen die bisher bekannten Alterungsprozesse spricht. So kommt es nach den derzeitigen Erkenntnissen während der Alterung zu einer Verschiebung der Bitumenkomponenten in den Bereich höher aromatischer Verbindungen [31]. Diese zunehmende Aromatizität ist auf eine bei der Alterung stattfindende Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe zurückzuführen, die sich durch die Freisetzung von Wasser (H_2O) auszeichnet [30]. Aus diesem Grund nimmt der Gehalt an Wasser-

stoff im Bitumen infolge der Alterung tendenziell ab. Gleichzeitig läuft während der Alterung des Bitumens auch eine Decarboxylierung ab, bei der es zur Freisetzung von Kohlenstoffdioxid CO_2 kommt [30]. Diese Reaktion verläuft jedoch sehr langsam, sodass nach den derzeitigen Erkenntnissen zur Bitumenalterung eine Abnahme des H/C-Verhältnisses und somit eine Zunahme der Aromatizität zu erwarten wären [20, S. 59; 93].

MOSCHOPEDIS und SPEIGHT [93] bestätigten mit Untersuchungen an unterschiedlichen Bitumenproben, dass infolge der Alterung das H/C-Verhältnis nahezu aller SARA-Fractionen abnimmt [93].¹⁷ Die Ursache für die im Rahmen dieses Projekts aufgetretene Problematik liegt vermutlich in den CHNS-Messungen der nicht gealterten Bitumen, deren Ergebnisse nicht plausibel sind.¹⁸ Diese sind möglicherweise auf Messfehler des Geräts oder eine Kontamination der Proben mit Restwasser zurückzuführen.

Überraschenderweise zeigen Untersuchungen von STANGL [18] jedoch ebenfalls Zunahmen des H/C-Verhältnisses verschiedener Bitumen infolge der Alterung, auf die STANGL [18] jedoch nicht weiter eingeht [18, S. 68f].

Im Rahmen dieser Auswertung werden die Ergebnisse der CHNS-Analyse jedoch als nicht

¹⁷ Eine Ausnahme bilden dabei lediglich die Erdölharze, was durch die Neubildung der Erdölharze aus den Aromaten begründet wird, die vermutlich einen höheren Aliphatenanteil aufweisen als die ursprünglichen Erdölharze [93].

¹⁸ Bei den Ergebnissen der nicht gealterten Proben zeigten sich vier Proben, deren Summe an Kohlenstoff C, Wasserstoff H, Stickstoff N und Schwefel S deutlich unter 100 M.-% lagen (vgl. Anlage 1).

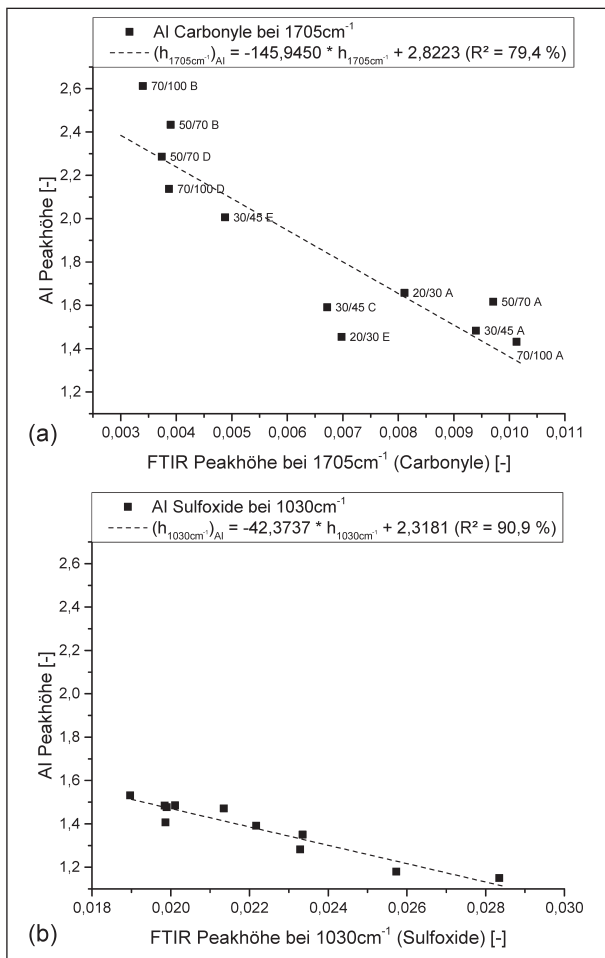


Bild 21: Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex AI der Peakhöhen der FTIR-Untersuchung und den jeweiligen Peakhöhen im nicht gealterten Zustand für (a) die Carbonyl ($r = -0,891$) sowie (b) die Sulfoxide ($r = -0,953$); (Fallzahl: 11 Proben)

plausibel eingestuft und daher auftretende Korrelationen zu übrigen Kennwerten nicht weiter betrachtet.

Demgegenüber ergibt sich ein belastbarer Zusammenhang stattdessen für die FTIR-Banden der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen, die im nicht gealterten Zustand einen Hinweis auf die zu erwartende Intensität der Extinktionsbanden nach der Alterung erlauben (vgl. Bild 21). Diese Banden der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen werden üblicherweise zur Bewertung der Alterung eingesetzt [20, S. 59; 42].

Grundsätzlich zeigen sich für die Alterungsindices beider funktioneller Gruppen Werte über 1, was auf eine Zunahme der Extinktionsbanden infolge der Alterung spricht. Zudem ergeben sich in beiden Fällen negative Korrelationen, sodass bei zunehmenden Peakhöhen im nicht gealterten Zustand ein geringerer Anstieg der Banden infolge der Alterung festzustellen ist. Ist demnach die Intensität bzw. der

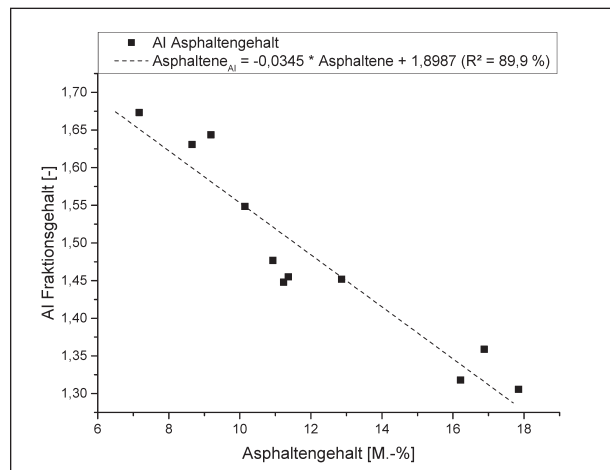


Bild 22: Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt im nicht gealterten Zustand und dem Alterungsindex AI des Asphaltengehalts ($r = -0,948$); (Fallzahl: 11 Proben)

Gehalt an Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen des ungealterten Bitumens hoch, wächst dieser infolge der Alterung weniger stark an.

Bezüglich der Carbonylverbindungen ergeben sich nach Bild 21 (a) zwei verschiedene Gruppen, wobei in der Gruppe der höheren Carbonylbanden die Bitumen der Raffinerie A sowie die Proben 20/30 E und 30/45 C zu finden sind. Von den Proben der Raffinerie A ist dabei bekannt, dass es sich bei diesen um nicht angeblasene bzw. nach dem Destillationsprozess nicht weiter behandelte Proben (Straight Run) handelt. Diese Bitumen müssen demnach von Natur aus einen vergleichsweise hohen Gehalt an Carbonylverbindungen aufweisen. Für die Proben 20/30 E und 30/45 C wäre hingegen denkbar, dass diese bereits vorgealtert sind. So könnten die Proben zum Erreichen der Spezifikationsgrenzen der vergleichsweise harten Sorten 20/30 und 30/45 möglicherweise angeblasen sein. In Bezug auf die Sulfoxidbanden ist eine solche Gruppierung nicht zu erkennen.

Weiterhin zeigt sich ein starker, negativer Zusammenhang zwischen den Asphaltgehalten im nicht gealterten Bitumen und den AI des Asphaltengehalts, der in Bild 22 dargestellt ist.

Mit einem Wert für den Alterungsindex von über 1 nimmt der Asphaltengehalt infolge der Alterung zu, was auch bereits aus früheren Forschungsarbeiten bekannt ist [18, S. 29, 60ff; 31]. Aufgrund der negativen Korrelation zwischen dem Asphaltengehalt im nicht gealterten Bitumen und dessen Alterungsindex führt ein hoher Asphaltengehalt im nicht gealterten Bitumen zu geringeren, relativen Zunahmen dieser Komponente. Dies widerspricht der Annahme

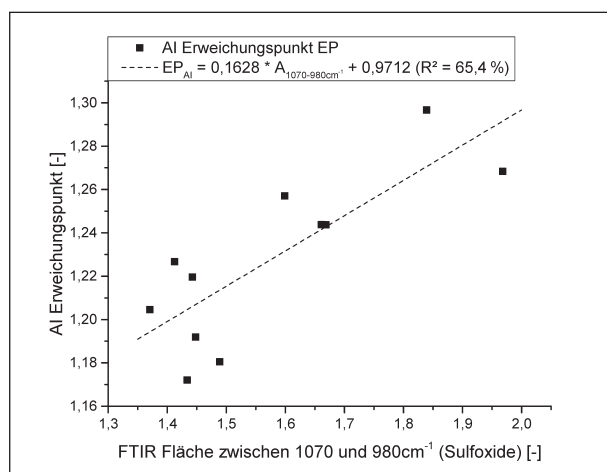


Bild 23: Zusammenhang zwischen der Fläche der Sulfoxide (1070 bis 980cm⁻¹) des FTIR-Spektrums und dem Alterungsindex des Erweichungspunktes ($r = 0,809$); (Fallzahl: 11 Proben)

NEUMANN [10], dass asphaltreiche Bitumen u. a. aufgrund der hohen Reaktivität der Asphaltene eine verstärkte oxidative Alterung zeigen [10, S. 64]. Als Begründung für diese widersprüchlichen Ergebnisse wäre denkbar, dass weniger die Asphaltene selbst an Bildung neuer Asphaltmoleküle beteiligt sind als vielmehr die Erdölharze. Dabei liegt bei einem Bitumen mit einem geringen Asphaltengehalt ein größerer Anteil an Dispersionsmittel und Erdölharzen vor, sodass in diesen Bitumen eine verstärkte Bildung von Erdölharzen aus höhermolekularen Bestandteilen des Dispersionsmittels und aus diesen wiederum von Asphaltene möglich ist.

Neben der Betrachtung der chemischen Kennwerte wurden weiterhin auch Zusammenhänge zwischen den chemischen Kennwerten und den Alterungsindices der rheologischen Prüfgrößen gefunden. Diesbezüglich sollen zunächst wiederum die konventionellen Prüfgrößen herangezogen werden, wobei sich ein tendenzieller Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex des Erweichungspunktes und der Fläche der Sulfoxide im FTIR-Spektrum ergab (vgl. Bild 23).

Anhand des AI zeigt sich, dass der Erweichungspunkt infolge der Alterung zunimmt. Bei der Betrachtung von Bild 23 kann zudem aufgrund der positiven Korrelation festgestellt werden, dass sich die Auswirkungen der Alterung auf den Erweichungspunkt mit zunehmender Sulfoxidfläche des nicht gealterten Bitumens verstärken. Je höher demnach der Sulfoxidgehalt im nicht gealterten Bitumen ist, desto größer ist der Anstieg des Erweichungspunktes infolge der Alterung.

Demnach führt ein hoher Gehalt an Sulfoxidverbindungen im nicht gealterten Bitumen zwar zu einer geringeren relativen Zunahme der Sulfoxide nach der Alterung (Bild 21 (b)), während jedoch die Auswirkungen der Alterung auf den Erweichungspunkt zunehmen.

Zusätzlich zu den konventionellen Kennwerten wurden weiterhin die Alterungsindices der performance-orientierten Prüfgrößen betrachtet. Für die Alterungsindices der Kraftduktilität, der Formänderungsarbeit und der Krafrückstellung konnten keine signifikanten Korrelationen zu den chemischen Kennwerten gefunden werden.

Bezüglich der BBR-Untersuchungen ergaben sich hingegen Korrelationen zwischen den chemischen und dem AI der performance-orientierten Prüfgrößen. Dabei wurden aus den BBR-Untersuchungen neben den direkt übernommenen Kennwerten der Steifigkeit S und des m -Wertes weiterhin zusätzliche Kennwerte gebildet, wozu u. a. die Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa für die unterschiedlichen Belastungszeiten zählt. Für den Alterungsindex dieser Temperatur konnten Korrelationen zu den zahlenmittleren Molmassenmittelwerten M_n der Maltenfraktionen und den Gehalten an Vanadium V und Calcium Ca gefunden werden, wobei die gefundenen Korrelationskoeffizienten in Tabelle 13 dargestellt sind.

Der Alterungsindex der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa weist einen Wert unter 1 auf, wobei es sich bei der betrachteten Temperatur jedoch um einen negativen Kennwert handelt. Somit steigt die Temperatur infolge der Alterung an, sodass die Bitumen bereits bei einer höheren Temperatur eine Steifigkeit von 300 MPa erreichen und daher insgesamt steifer werden.

Aus Tabelle 13 wird deutlich, dass sich in Abhängigkeit der Belastungszeiten überwiegend starke und teilweise sehr starke Korrelationen zwischen den betrachteten Kennwerten zeigen. Für die Belastungszeiten von 15 s und 60 s konnten hingegen lediglich schwache Zusammenhänge gefunden werden. Grundsätzlich ergeben sich für die Abhängigkeiten zu den Molmassen negative Korrelationen, sodass mit steigender Molmasse der Maltene im nicht gealterten Zustand der AI der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa sinkt und somit das Bitumen infolge der Alterung stärker versteift. Somit wird auch an dieser Stelle deutlich, dass die Molmassen im Bereich tiefer Temperatu-

	AI T _{300MPa,15s}	AI T _{300MPa,30s}	AI T _{300MPa,60s}	AI T _{300MPa,120s}	AI T _{300MPa,240s}
M _{n,geskW}	-0,740	-0,856	-0,687	-0,912	-0,747
M _{n,Gesamtaromaten}	-0,822	-0,887	-0,679	-0,888	-0,829
M _{n,pol.arom.Verb.}	-0,782	-0,881	-0,678	-0,879	-0,836
Gehalt an V	0,685	0,749	0,623	0,859	0,920
Gehalt an Ca	0,736	0,803	0,757	0,898	0,834

Tab. 13: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex AI der Temperatur bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa und den zahlenmittleren Molmassenmittelwerten M_n der Maltenfraktionen im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 8 bis 11 Proben)

	AI _{m300MPa,15s}	AI _{m300MPa,30s}	AI _{m300MPa,60s}	AI _{m300MPa,120s}	AI _{m300MPa,240s}
Gehalt Diaromaten	-0,810	-0,814	-0,853	-0,848	-0,702

Tab. 14: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex AI des m-Wertes bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa und dem Gehalt an Diaromaten im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 8 bis 11 Proben)

ren einen erheblichen Einfluss auf die Alterungs- und daher auf die Bitumeneigenschaften zeigen.

Weiterhin bestehen Korrelationen zwischen der Temperatur bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa und den Gehalten an Vanadium V und Calcium Ca, wobei sich diesbezüglich positive Zusammenhänge zeigen (vgl. Tabelle 13). Somit wächst mit steigenden Metallgehalten auch der Alterungsindex an, sodass mit steigenden Metallgehalten im nicht gealterten Bitumen geringere Auswirkungen auf die Steifigkeit des Bitumens bei tiefen Temperaturen festzustellen sind. Nach diesen Erkenntnissen führen hohe Metallgehalte in Bezug auf die Alterungsempfindlichkeit der Steifigkeit S bei tiefen Temperaturen zu einer geringeren Alterungsempfindlichkeit des Bitumens, was der Annahme ZENKES [28] über eine katalysierende Wirkung des Vanadiums widerspricht.

Ein weiterer, starker Zusammenhang hat sich in Bezug auf die BBR-Kennwerte zwischen dem m-Wert bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa und dem Gehalt an Diaromaten gezeigt (vgl. Tabelle 14). Der m-Wert beschreibt dabei die Abhängigkeit bzw. die Empfindlichkeit der Steifigkeit von der Belastungszeit, wobei hohe m-Werte eine hohe Empfindlichkeit verdeutlichen (nach [61]).

Bezüglich dieses Zusammenhangs zeigen sich für nahezu alle Belastungszeiten starke, negative Korrelationen, sodass mit steigendem Gehalt an Diaromaten der AI des m-Werts bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa abnimmt. Grundsätzlich weisen die Alterungsindices des m-Werts Werte kleiner 1 auf, sodass dieser infolge der Alterung geringer wird. Nach den gefundenen Korrelationen zeigt sich demnach, dass bei stetig höheren Gehalten an Diaromaten im nicht gealterten Bitumen eine kontinu-

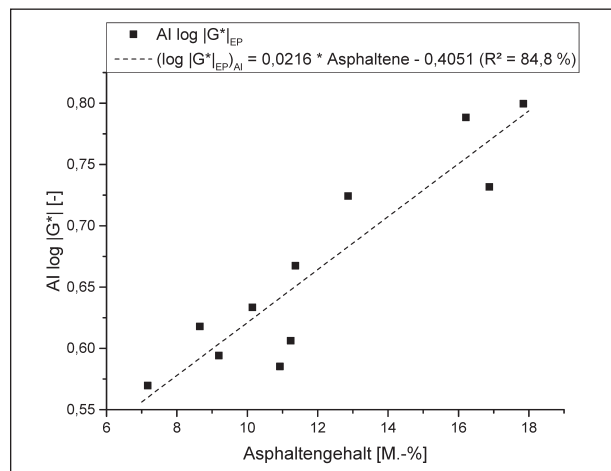


Bild 24: Zusammenhang zwischen dem AI des komplexen Schermoduls log |G*| am Erweichungspunkt und dem Asphaltengehalt ($r = 0,921$) im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 11 Proben)

ierlicher Abnahme der m-Werte und somit eine geringere Empfindlichkeit der Steifigkeit von der Belastungszeit infolge der Alterung festzustellen ist. Diese Korrelationen konnte bezogen auf die Fraktionen des Bitumens nur für die Diaromaten gefunden werden, sodass diese einen besonderen Einfluss auf die Empfindlichkeit der Steifigkeit bei tiefen Temperaturen zu haben scheint.

Weiterhin wurden bezüglich der performance-orientierten Kennwerte auch die Prüfgrößen der DSR-Untersuchung betrachtet, wobei zunächst die Isochronen bzw. die direkt gemessenen Kennwerte herangezogen wurden. Dabei hat sich ein positiver, starker Zusammenhang zwischen dem Alterungsverhalten des komplexen Schermoduls log |G*| am Erweichungspunkt und dem Asphaltengehalt im nicht gealterten Zustand gezeigt, der in Bild 24 dargestellt ist.

Aus Bild 24 wird deutlich, dass der Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ am Erweichungspunkt Werte unter 1 annimmt. Somit ergibt sich infolge der Alterung eine Verringerung des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ am EP, sodass demnach Bitumen in unterschiedlichen Alterungszuständen verschiedene Steifigkeiten am Erweichungspunkt aufweisen.

Für den Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ und dem Asphaltengehalt im nicht gealterten Zustand zeigt sich eine positive Korrelation, sodass mit steigendem Asphaltengehalt im nicht gealterten Zustand die Auswirkungen auf den komplexen Schermodul $|G^*|$ am Erweichungspunkt infolge der Alterung geringer sind. Somit bestätigt sich an dieser Stelle die Annahme, dass höhere Asphaltengehalte im nicht gealterten Bitumen zu schwächeren Alterungsauswirkungen führen als geringere Asphaltengehalte.

Für die Alterungsindices des Logarithmus des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ am Erweichungspunkt konnte diese Korrelation nicht bestätigt werden. Weiterhin konnten auch zu den Alterungsindices aller Module und der komplexen Viskosität auf den unterschiedlichen Temperaturstufen von 0 °C bis 90 °C keine Zusammenhänge zum Asphaltengehalt gefunden werden.

Dagegen hat sich für das Alterungsverhalten des Speichermoduls G' eine Auffälligkeit gezeigt, da dieser mit steigender Temperatur eine stärker werdende Korrelation zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ zeigt (vgl. Tabelle 15).

Der Alterungsindex des Logarithmus des Speichermoduls G' nimmt dabei einen Wert von über 1 an, sodass der Speichermodul G' auf den verschiedenen Temperaturstufen und somit der elastische Anteil des Bitumens infolge der Alterung ansteigt. Für den Zusammenhang zwischen dem AI des Speichermoduls G' und dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ im nicht gealterten Zustand ergeben sich positive Korrelationen, deren Stärke mit zunehmender Temperaturstufe wächst. Somit steigt mit zunehmendem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$, d. h. mit wachsendem Solcharakter, auch der Alterungsindex des Speichermoduls $\log G'$ und somit der elastische Anteil des Bitumens infolge der Alterung an. Vergleichbare Korrelationen zu den übrigen Modulen und der komplexen Viskosität konnten nicht gefunden werden. Demnach

	$I_{Ar/As}$ = Aromaten/ Asphaltene
AI $\log G'$ bei 10 °C	0,382
AI $\log G'$ bei 20 °C	0,603
AI $\log G'$ bei 25 °C	0,757
AI $\log G'$ bei 30 °C	0,814
AI $\log G'$ bei 40 °C	0,831
AI $\log G'$ bei 50 °C	0,834
AI $\log G'$ bei 60 °C	0,877
AI $\log G'$ bei 70 °C	0,890

Tab. 15: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Verhältnis der Fraktionsgehalte $I_{Ar/As}$ im nicht gealterten Bitumen und dem Alterungsindex AI des Speichermoduls $\log G'$ auf unterschiedlichen Temperaturstufen; (Fallzahl: 11 Proben)

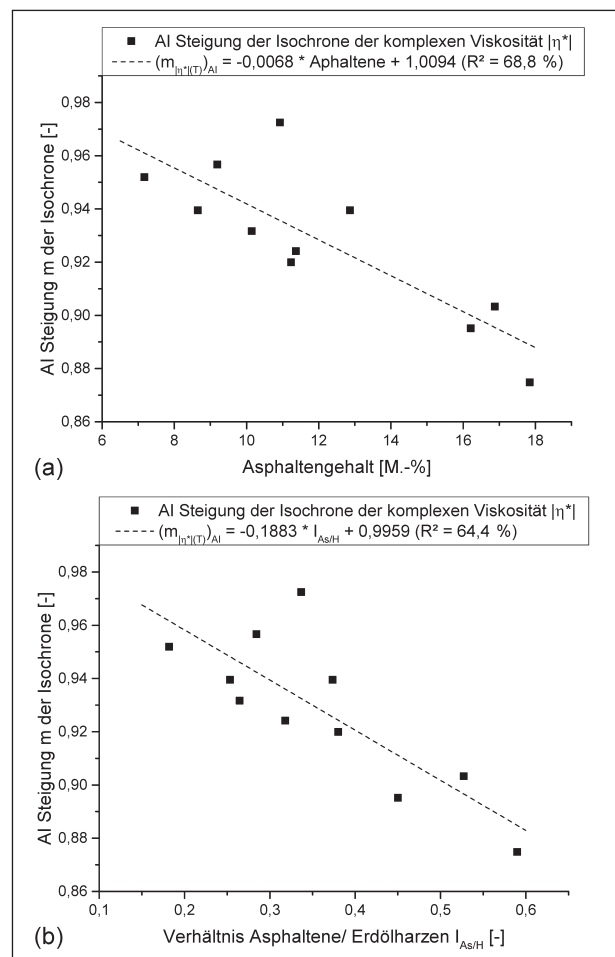


Bild 25: Zusammenhang zwischen dem AI der Steigung m der Isochrone der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ und (a) dem Asphaltengehalt ($r = -0,829$) und (b) dem Verhältnis von Asphaltene und Harzen $I_{As/H}$ ($r = -0,803$) im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 11 Proben)

führt ein zunehmender Gelcharakter der nicht gealterten Bitumen lediglich bezogen auf den elastischen Anteil des Bitumens zu einer verringerten Alterungsempfindlichkeit, was die zuvor getroffene

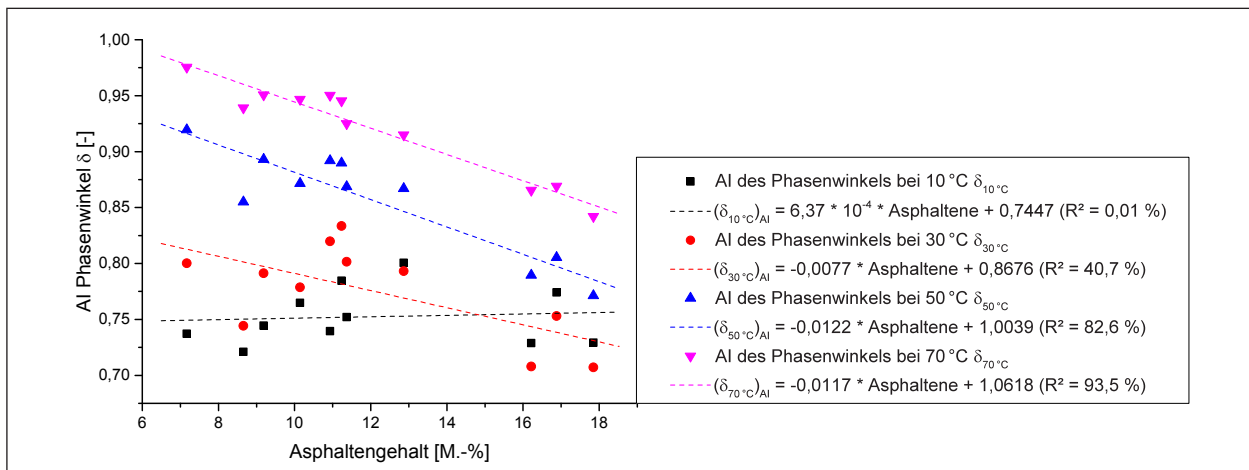


Bild 26: Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf unterschiedlichen Temperaturstufen und dem Asphaltgehalt (10 °C: $r = 0,088$; 30 °C: $r = -0,638$; 50 °C: $r = -0,909$; 70 °C: $r = -0,967$), (Fallzahl: 11 Proben)¹⁹

Annahme einer geringeren Alterungsempfindlichkeit bei asphaltreichen Bitumen unterstützt.

Grundsätzlich zeigt sich anhand der gefundenen Korrelationen zudem, dass der Einfluss des Verhältnisses von Aromaten zu Asphaltene $I_{\text{Ar/As}}$ des nicht gealterten Bitumens auf die Alterungseigenschaften des elastischen Bitumenanteils eine Temperaturabhängigkeit aufweist. Dabei wächst der Einfluss mit steigender Temperatur, da die Korrelationsstärke in gleicher Richtung zunimmt (vgl. Tabelle 15).

Ein weiterer Zusammenhang konnte zwischen dem AI der Temperaturempfindlichkeit der komplexen Viskosität $\log |\eta^*|$ und dem Asphaltgehalt sowie dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{\text{As/H}}$ festgestellt werden (vgl. Bild 25), wobei die Temperaturempfindlichkeit der Viskosität wiederum u. a. über die Steigung m der linearen Anpassung der Isochrone erfasst wurde (vgl. Kapitel 5.1).

Aufgrund des Alterungsindex mit Werten unter 1, nimmt die Steigung der Isochrone und somit auch die Temperaturempfindlichkeit der komplexen Viskosität $\log |\eta^*|$ ab, sodass sich infolge der Alterung eine abnehmende Temperaturempfindlichkeit der Viskosität einstellt.

Zum AI der Temperaturempfindlichkeit ergeben sich bezüglich der betrachteten chemischen Kennwerte nach Bild 25 negative Korrelationen. Somit sinkt der Alterungsindex der Temperaturempfindlichkeit mit steigendem Asphaltgehalt, sowie mit steigendem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{\text{As/H}}$.

Demnach stellt sich mit zunehmendem Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens eine abnehmende

Temperaturempfindlichkeit der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ infolge der Alterung ein. Für die Alterungsindices der Temperaturempfindlichkeit der Module konnten diese Korrelationen nur in deutlich geringeren Stärken festgestellt werden.

Neben den Modulen und der Viskosität wurden weiterhin auch die Alterungsindices des Phasenwinkels δ betrachtet. Dabei konnte für diesen Alterungsindex auf den unterschiedlichen Temperaturstufen ein Zusammenhang zum Asphaltgehalt festgestellt werden (vgl. Bild 26), wobei dieser bereits auch für den Phasenwinkel δ selbst gefunden werden konnte (vgl. Kapitel 5.1).

Grundsätzlich zeigt sich für den Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen ein Wert von unter 1, sodass sich der Phasenwinkel δ infolge der Alterung verringert und somit der elastische Anteil zunimmt. In Bild 26 sind die Zusammenhänge zwischen dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ und dem Asphaltgehalt im nicht gealterten Bitumen für verschiedene Temperaturstufen dargestellt, wobei mit zunehmender Temperaturstufe auch eine steigende Korrelationsstärke festzustellen ist. Demnach ist bei einer Temperatur von 10 °C kein signifikanter Zusammenhang zwischen den betrachteten Kennwerten zu erkennen, während dieser mit zunehmender Temperatur jedoch kontinuierlich ansteigt.

Generell zeigt sich für die Korrelationen ein negativer Zusammenhang, sodass mit steigendem As-

¹⁹ Die Korrelationskoeffizienten für den Zusammenhang zwischen dem AI des Phasenwinkels und dem Asphaltgehalt sowie den weiteren chemischen Kennwerten sind in Tabelle 56 in Anhang A.4.2. nochmals für δ alle Temperaturstufen aufgeführt.

phaltengehalt im nicht gealterten Bitumen ein geringerer Phasenwinkel δ infolge der Alterung einstellt.

Mit steigendem Asphaltgehalt im nicht gealterten Zustand steigt demnach auch der elastische Verformungsanteil des Bitumens infolge der Alterung. Demnach führen hohe Asphaltgehalte im nicht gealterten Bitumen zu einer erhöhten Alterungsempfindlichkeit des Verformungsverhaltens, wobei diese Aussage insbesondere für den mittleren bis hohen Temperaturbereich gilt. Diese Korrelation widerspricht somit einigen zuvor dargestellten Zusammenhängen bezüglich der Module und der Viskosität, nach denen die Alterungsempfindlichkeit mit steigendem Asphaltgehalt abnimmt.

Ein ähnliches Bild der beschriebenen Temperaturabhängigkeit zeigt sich auch für die Korrelationen zwischen dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ und dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ sowie dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$, deren Korrelationskoeffizienten in Tabelle 16 zusammengefasst sind. In der Tabelle sind schwache Korrelationen mit $|r| < 0,5$ nicht, $|r| < 0,8$ grau und $|r| \geq 0,8$ fett dargestellt. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass auch die betrachteten Verhältnisse $I_{Ar/As}$ und $I_{As/H}$ erst bei höheren Temperaturen einen signifikanten Zusammenhang zum Alterungsindex des Phasenwinkels δ aufweisen, wobei sich für das Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ ein positiver und für das Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ ein negativer Zusammenhang einstellt. Anhand dieser Korrelationen lässt sich somit festhalten, dass der Phasenwinkel δ mit zunehmendem Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens infolge der Alterung stärker abnimmt und somit der elastische Anteil stärker anwächst.

Ein weiterer Zusammenhang stellt sich zwischen dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ und dem Index der funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ aus den FTIR-Untersuchungen ein, wobei auch für diesen Index eine steigende Korrelationsstärke mit zunehmender Temperatur festzustellen ist. Grundsätzlich zeigt sich für den Index der funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ eine negative Korrelation zum Alterungsindex des Phasenwinkels δ , sodass mit steigendem Verhältnis von Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ein abnehmender Alterungsindex festzustellen ist. Somit führt ein wachsender Gehalt an Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen im nicht gealterten

	AI δ bei 10 °C	AI δ bei 30 °C	AI δ bei 50 °C	AI δ bei 70 °C
$I_{Ar/As}$ = Aromaten/ Asphaltene		0,519	0,841	0,906
$I_{As/H}$ = Asphaltene/ Erdölharze		-0,557	-0,860	-0,927
FTIR-Index $I_{funktGruppen}$		-0,742	-0,804	-0,811

Tab. 16: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen AI des Phasenwinkels δ auf unterschiedlichen Temperaturstufen und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 11 Proben)

	M_p , gesKW	M_p , Gesamtaromaten
AI δ bei 5,01 Hz	-0,654	-0,800
AI δ bei 6,31 Hz	-0,721	-0,844
AI δ bei 7,94 Hz	-0,722	-0,843
AI δ bei 10,0 Hz	-0,684	-0,794
AI δ bei 12,6 Hz	-0,828	-0,831
AI δ bei 15,8 Hz	-0,831	-0,837
AI δ bei 20,0 Hz	-0,834	-0,833
AI δ bei 25,1 Hz	-0,808	-0,808
AI δ bei 31,6 Hz	-0,817	-0,816

Tab. 17: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem GPC-Wert M_p der gesättigten KW sowie der Gesamtaromaten im nicht gealterten Zustand und dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf unterschiedlichen Frequenzstufen; (Fallzahl: 11 Proben)

Bitumen zu einer Abnahme des Phasenwinkels δ und somit zu einem zunehmenden elastischen Anteil infolge der Alterung.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass der Alterungsindex des Phasenwinkels δ auch einen Zusammenhang zur Molmassenverteilung aufweist. Diese Korrelationen sind jedoch im Wesentlichen bei der Betrachtung der Isothermen aufgefallen, in denen der Phasenwinkel δ bei einer einheitlichen Temperatur über die gemessene Frequenz aufgetragen wird.

Für verschiedene Frequenzen ergaben sich dabei überwiegend starke Korrelationen zur Molmasse M_p der gesättigten KW und der Gesamtaromaten, wobei M_p der Molmasse am Maximum der Molmassenverteilung entspricht. Die gefundenen Korrelationen sind in Tabelle 17 zusammengefasst. Aus der Tabelle wird deutlich, dass es sich bei den Zusammenhängen um negative Korrelationen handelt. Somit nimmt der Alterungsindex des Phasenwinkels δ mit steigender Molmasse der gesättigten KW und Gesamtaromaten im nicht gealterten Zustand ab, sodass der elastische Anteil infolge der

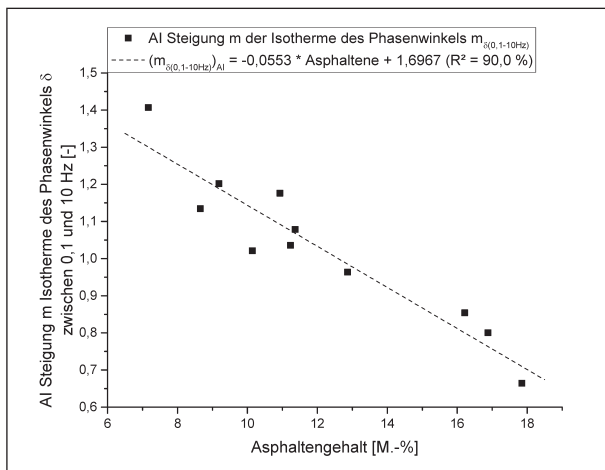


Bild 27: Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex der Steigung m der Isotherme des Phasenwinkels δ und dem Asphaltgehalt ($r = -0,943$); (Fallzahl: 11 Proben)

Alterung mit zunehmend kleineren Molekülen des Dispersionsmittels im nicht gealterten Zustand wächst.

Weiterhin wurden für den Phasenwinkel δ Korrelationen zwischen dem Alterungsindex der Frequenzempfindlichkeit und verschiedenen chemischen Kennwerten gefunden, wobei der Zusammenhang zum Asphaltgehalt in Bild 27 dargestellt ist. Die Frequenzempfindlichkeit wurde dabei wiederum über die Steigung der Isotherme $m_{0,1-10\text{Hz}}$ erfasst, wobei die Steigung zwischen den Frequenzen 0,1 und 10 Hz gebildet wurde.

Aus dem Bild wird deutlich, dass der Alterungsindex der Steigung sowohl Werte über als auch unter 1 annimmt, sodass es infolge der Alterung sowohl zu Abnahmen als auch zu Zunahmen der Frequenzempfindlichkeit des Phasenwinkels δ kommt.

Grundsätzlich stellt sich zwischen den betrachteten Kennwerten eine negative Korrelation ein, sodass geringere Asphaltgehalte im nicht gealterten Bitumen zu einer Zunahme des AI der Steigung und hohe Asphaltgehalte zu einer Abnahme des AI der Steigung führen. Somit neigen Bitumen mit einem geringen Asphaltgehalt im nicht gealterten Zustand zu einer Erhöhung der Steigung und daher der Frequenzempfindlichkeit des Verformungsverhaltens infolge der Alterung. Weisen die nicht gealterten Bitumen höhere Asphaltgehalte auf, erfolgt vorrangig eine Abnahme der Steigung und somit eine Abnahme der Frequenzempfindlichkeit des Verformungsverhaltens infolge der Alterung.

Weitere Korrelationen zum AI der Frequenzempfindlichkeit des Phasenwinkels δ konnten für das Ver-

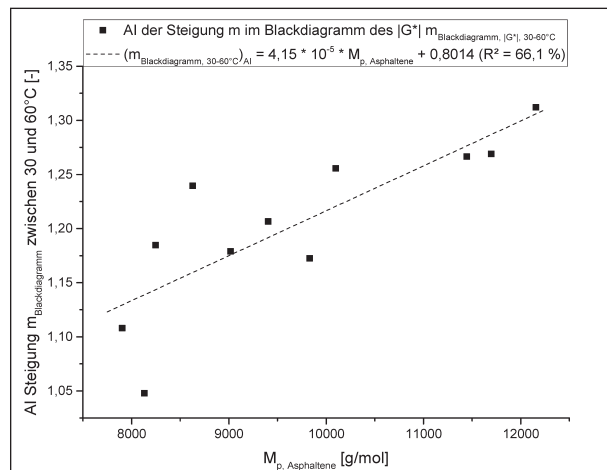


Bild 28: Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex der Steigung m des Blackdiagramms des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und dem M_p der Asphaltene ($r = 0,813$); (Fallzahl: 11 Proben)

hältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ ($r = 0,935$) und das Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ ($r = -0,928$) gefunden werden. Anhand dieser Korrelationen zeigt sich, dass mit zunehmendem Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens vorrangig eine Abnahme der Frequenzempfindlichkeit des Verformungsverhaltens infolge der Alterung eintritt.

Neben den Isochronen und Isothermen der Module, der komplexen Viskosität und des Phasenwinkels wurden weiterhin auch die Alterungsindices aus der Darstellung im Blackdiagramm betrachtet. Dafür wurde wiederum die Steigung in einem Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C $m_{30-60\text{°C}}$ herangezogen, deren Alterungsindex einen Zusammenhang zu den Molmassen der Asphaltene zeigt. Die Molmassen wurden dabei durch den Wert M_p erfasst, der der Molmasse am Maximum der Verteilung entspricht. Der Zusammenhang zwischen den genannten Kennwerten ist in Bild 28 dargestellt.

Im Bild sind für den betrachteten Alterungsindex der Steigung Werte über 1 festzustellen, sodass die Steigung des Blackdiagramms im Bereich zwischen 30 °C und 60 °C infolge der Alterung zunimmt. Somit wächst infolge der Alterung die Empfindlichkeit zwischen dem komplexen Schermodul $|G^*|$ und dem Phasenwinkel δ des Bitumens.

Der gefundene Zusammenhang zur Molmasse der Asphaltene zeigt sich in einer positiven Korrelation, sodass mit steigender Molmasse der Asphaltene im nicht gealterten Zustand auch die Steigung im Blackdiagramm und somit die Empfindlichkeit zwischen den Kennwerten in einem Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C wächst. Vergleichbare

	AI Steigung $m_{\text{Black}, 75-85\text{ °C}}$			
	$\log G^* $	$\log G'$	$\log G''$	$\log \eta^* $
Asphaltengehalt	-0,833	-0,938	-0,872	-0,865
$I_{Ar/As}$	0,819	0,933	0,881	0,873
$I_{As/H}$	-0,806	-0,937	-0,877	-0,871
$I_{c, Gaestel}$	-0,715	-0,878	-0,811	-0,805

Tab. 18: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex der Steigung m des Blackdiagramms zwischen 75 °C und 85 °C und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 11 Proben)

Korrelationen konnten auch für die Steigung $m_{30-60\text{ °C}}$ im Blackdiagramm des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$, nicht jedoch für den Speichermodul G' gefunden werden (vgl. in Tabelle 57 Anhang A.4.2.).

Neben der Steigung in einem Bereich zwischen 30 °C und 60 °C wurde für die Darstellung im Blackdiagramm noch eine weitere Steigung im Bereich zwischen 75 °C und 85 °C $m_{75-85\text{ °C}}$ betrachtet, um das Zusammenspiel von Steifigkeit und Verformungsverhalten auch auf höheren Temperaturstufen zu erfassen. Auch zum Alterungsindex dieser Steigung $m_{75-85\text{ °C}}$ konnten Korrelationen zu verschiedenen chemischen Kennwerten festgestellt werden, wobei es sich in diesem Fall um den Asphaltengehalt und verschiedene Verhältnisse der SARA-Fractionen handelt. Die gefundenen, überwiegend starken bis sehr starken Korrelationen sind für das Blackdiagramm des komplexen Schermoduls $|G^*|$, des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ in Tabelle 18 aufgeführt.

Grundsätzlich zeigt die Steigung des Blackdiagramms zwischen 75 °C und 85 °C Alterungsindices unter 1, wobei lediglich die Probe 70/100 B einen Wert über 1 aufweist. Dennoch wurde diese Probe in den durchgeführten Tests nicht als Ausreißer identifiziert und ist daher in den Korrelationen mitberücksichtigt. Aufgrund der negativen Korrelationen zum Asphaltengehalt, dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ und dem kolloidalen Index $I_{c, Gaestel}$ sowie der positiven Korrelation zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ zeigt sich, dass sich mit steigendem Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens stärkere Alterungsauswirkungen auf die Steigung im Blackdiagramm zwischen 75 °C und 85 °C einstellen, sodass die Steigung infolge der Alterung stärker abnimmt und somit die Empfindlichkeit zwischen den Modulen sowie der Viskosität einerseits und dem Phasenwinkel andererseits geringer wird.

Anhand dieser gefundenen Korrelationen kann auch an dieser Stelle die Annahme unterstrichen werden, dass der Einfluss der SARA-Fractionen überwiegend in höheren Temperaturbereichen vorherrscht.

Weiterhin wurden in Bezug auf das Blackdiagramm wiederum die SHRP-Kriterien $\log |G^*| / \sin \delta$ sowie $\log |G^*| \cdot \sin \delta$ betrachtet, wobei die gefundenen Korrelationen abermals größtenteils mit den bereits beschriebenen Korrelationen zum Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bzw. zum Phasenwinkel δ übereinstimmen. Aus diesem Grund sind die bestehenden Korrelationen zwischen den SHRP-Kriterien und den chemischen Kennwerten wiederum lediglich im Anhang A.4.2. aufgeführt.

Neben der Darstellung in Form des Blackdiagramms wurden weiterhin auch die Alterungsindices aus der Cole-Cole-Darstellung betrachtet. Dabei konnten Zusammenhänge zwischen den Alterungsindices der Verhältnisse $\log G'' / \log G'$ bei 25 °C sowie 60 °C und dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ und der Polydispersität M_w / M_n des Gesamtbitumens im nicht gealterten Zustand festgestellt werden, die in Bild 29 dargestellt sind.

In Bild 29 wird deutlich, dass die AI der Verhältnisse $\log G'' / \log G'$ bei Werten unter 1 liegen und dieses somit infolge der Alterung abnimmt, wodurch der Anstieg des elastischen Anteils verdeutlicht wird. Diese alterungsbedingte Elastizitätserhöhung steht zum einen im Zusammenhang mit dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$, wobei aufgrund der negativen Korrelation mit steigendem Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens ein geringerer Alterungsindex und somit eine stärkere Zunahme des elastischen Anteils infolge der Alterung festzustellen ist (vgl. Bild 29 (a)).

Eine weitere Korrelation ergibt sich zwischen dem alterungsbedingten Elastizitätsanstieg und der Polydispersität M_w / M_n des Gesamtbitumens, die die Breite der Molmassenverteilung im nicht gealterten Bitumen angibt. Zu der Polydispersität ergibt sich ein positiver Zusammenhang, sodass mit zunehmend breiter Molmassenverteilung im nicht gealterten Bitumen eine geringere Zunahme des elastischen Anteils infolge der Alterung einsetzt (vgl. Bild 29 (b)).

Weiterhin wurden bezüglich der Alterungsbetrachtungen auch die Masterkurven der Module, der komplexen Viskosität und des Phasenwinkels auf Basis der Isothermen und Isochronen herangezogen.

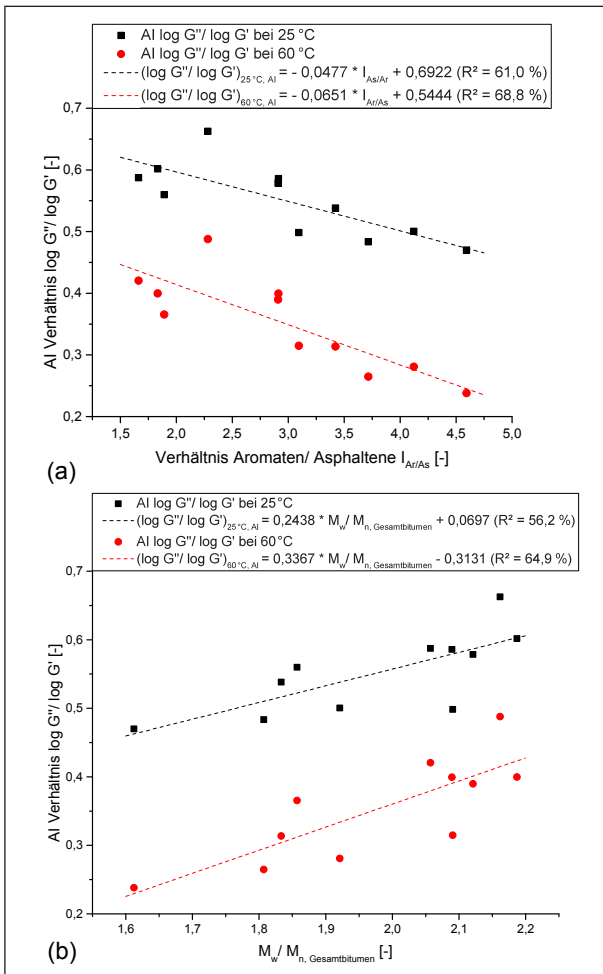


Bild 29: Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex des Verhältnisses von Verlust- zu Speichermodul aus dem Cole-Cole-Diagramm und (a) dem Verhältnis der Fraktionsgehalte $I_{Ar/As}$ (25 °C: $r = -0,781$; 60 °C: $r = -0,830$) sowie (b) der Polydispersität M_w/M_n des Gesamtbitumens (25 °C: $r = 0,749$; 60 °C: $r = 0,805$) im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 11 Proben)

gen. Bezüglich der Masterkurve des Phasenwinkels δ auf der Basis der Isothermen konnten wie auch bereits bei den Isothermen des Phasenwinkels δ selbst Korrelationen zwischen den Alterungsindices der Steigungen und dem Asphaltengehalt bzw. dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ und dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ im nicht gealterten Bitumen gefunden werden, wobei auch an dieser Stelle bei einem zunehmenden Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens eine Abnahme der Frequenzempfindlichkeit infolge der Alterung festzustellen ist.

Für die Alterungsbetrachtung der Masterkurven der Module sowie der komplexen Viskosität auf Basis der Isothermen und weiterhin auch für die Masterkurven der Module, der komplexen Viskosität und des Phasenwinkels auf Basis der Isochronen sowie für die einzelnen Verschiebungsfaktoren und die

Materialkonstanten konnten keine Zusammenhänge zu den chemischen Kennwerten gefunden werden.

Bei der Betrachtung der Masterkurven in den verschiedenen Alterungszuständen zeigte sich, dass sich diese in Abhängigkeit vom Bitumen unterschiedlich stark in deren Lagen verschieben. Zur Erfassung dieser Verschiebungen wurden im Rahmen dieses Projekts alterungsbedingte Verschiebungsfaktoren Ageing Shift Ratios (ASR) an den Masterkurven des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bestimmt, wobei, wie auch bei der Berechnung der Alterungsindices, der nicht gealterte und der langzeitgealterte Zustand betrachtet wurden. Die Berechnung der Ageing Shift Ratios erfolgte durch die Differenzbildung der komplexen Schermodule $|G^*|$ an verschiedenen Frequenzen, sodass die frequenzabhängigen Verschiebungen der Masterkurven erfasst werden konnten.

Zu den ASR der Masterkurve auf Basis der Isothermen konnten anschließend Zusammenhänge zum Asphaltengehalt sowie zu verschiedenen Kennwerten der FTIR-Untersuchung gefunden werden, die in Tabelle 19 zusammengefasst sind. In dieser Tabelle sind Korrelationen mit einem Korrelationskoeffizienten von $|r| < 0,5$ nicht eingetragen, während schwächere Korrelationsstärken von $|r| = 0,5$ bis $|r| = 0,8$ grau und hohe sowie sehr hohe Korrelationsstärken von $|r| \geq 0,8$ fett dargestellt sind. Grundsätzlich handelt es sich bei den ASR der Masterkurven auf Basis der Isothermen um positive Werte im Bereich von 200 bis $5,4 \cdot 10^7$ Pa, die die deutliche Zunahme des komplexen Schermoduls $|G^*|$ verdeutlichen. Für den Asphaltengehalt zeigt sich für die geringen Frequenzen noch eine starke Korrelation zu den ASR, während diese jedoch mit wachsender Frequenz und somit mit zunehmender Ansprache des elastischen Verhaltensbereichs abnimmt. Bei diesen Korrelationen handelt es sich um positive Zusammenhänge, sodass mit steigendem Asphaltengehalt im nicht gealterten Zustand die Verschiebung der Masterkurve im viskosen Bereich verstärkt wird. Für die schwächeren Zusammenhänge zwischen den ASR der Masterkurven auf Basis der Isothermen und dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ sowie dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ zeigt sich ebenfalls eine abnehmende Korrelationsstärke mit zunehmender Frequenz, sodass auch an dieser Stelle die Frequenzabhängigkeit des Einflusses der SA-RA-Fractionen deutlich wird. Aus den gefundenen Korrelationen lässt sich schließen, dass mit steigen-

	ASR _{MA} Isothermen, vertikal, Differenz				ASR _{MA} Isochronen, vertikal, Differenz			
	10 ⁻³ Hz	10 ⁻¹ Hz	101 Hz	103 Hz	17 °C	47 °C	77 °C	107 °C
Asphaltengehalt	0,826	0,783	0,710		0,586	0,800	0,840	0,919
$I_{Ar/As}$	-0,778	-0,761	-0,712		-0,633	-0,764	-0,791	-0,844
$I_{As/H}$	0,725	0,665	0,575			0,688	0,752	0,845
FTIR $h_{Aromaten}$	0,910	0,900	0,884	0,750	0,788	0,919	0,934	0,889
FTIR $h_{Sulfoxide}$	0,803	0,754	0,686		0,569	0,782	0,790	0,605
$I_{funktGruppen}$	0,894	0,843	0,765	0,507	0,647	0,874	0,893	0,809

Tab. 19: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem vertikalen Ageing Shift Ratio (ASR) der Masterkurve der Isothermen (Differenz) sowie der Masterkurven der Isochronen und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 9 bis 11 Proben)

dem Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens zunehmende Auswirkungen der Alterungen auf die Steifigkeit festzustellen sind, die jedoch vorrangig im viskosen Bereich vorherrschen. Somit stellt sich nach diesen Korrelationen der Masterkurven eine Zunahme der Alterungsauswirkung mit zunehmendem Asphaltengehalt im nicht gealterten Bitumen ein, was den zuvor gefundenen Zusammenhängen der Isothermen und Isochronen der Module und der Viskosität widerspricht.

Weiterhin zeigen sich zu diesen Verschiebungsfaktoren Zusammenhänge zu verschiedenen Kennwerten des FTIR-Spektrums, zu denen der Peak der Aromaten bei 1598 cm^{-1} sowie der Sulfoxide bei 1030 cm^{-1} und der Index der funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ zählen. Auch für diese Korrelationen ist jedoch eine abnehmende Stärke mit zunehmender Frequenz festzustellen, sodass diese ebenfalls vorrangig im viskosen Bereich des Bitumens gelten. Grundsätzlich zeigen sich für die Zusammenhänge wiederum positive Korrelationen, sodass mit steigenden Peakhöhen und einem steigenden Index der funktionellen Gruppen $I_{funktGruppen}$ auch die Auswirkungen auf die Alterung zunehmen. Mit steigendem Gehalt an Aromaten und Sulfoxidverbindungen sowie mit einem steigenden Verhältnis von Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den aliphatischen KW im nicht gealterten Bitumen wächst demnach die Auswirkung der Alterung auf die Steifigkeit des Bitumens, wobei dies vorrangig im viskosen Bereich gilt. Somit steht die alterungsbedingte Verschiebung der Masterkurve nicht nur mit den Carbonylverbindungen in Zusammenhang, wie dies PAULI und HUANG [25] zeigten, sondern zudem auch mit weiteren funktionellen Gruppen in Form der Aromaten, der Polyaromaten und der Sulfoxidverbindungen.

Weiterhin wurden auch die Ageing Shift Ratios der Masterkurven auf Basis der Isochronen betrachtet, wobei auch an dieser Stelle wiederum die Master-

kurven des komplexen Schermoduls $|G^*|$ herangezogen wurden. Zur Bestimmung dieser Ageing Shift Ratios wurden erneut die Differenzen des komplexen Schermoduls $|G^*|$ gebildet, wobei für diese Masterkurven unterschiedliche Temperaturstufen betrachtet wurden. Dabei ergaben sich Ageing Shift Ratios im Bereich von 167 bis $7,8 \cdot 10^7$ Pa. Die gefundenen Korrelationen zu den chemischen Kennwerten sind ebenfalls in Tabelle 19 aufgeführt. Tendenziell konnten für die ASR der Masterkurven auf Basis der Isochronen stärkere Korrelationen zu den verschiedenen chemischen Kennwerten gefunden werden, wobei jedoch auch an dieser Stelle eine Abhängigkeit der Stärke von der Temperaturstufe zu erkennen ist. So nehmen die Korrelationen mit steigender Temperatur in deren Stärke zu, sodass diese ebenfalls im vorherrschend viskosen Bereich des Bitumens gelten.

Aufgrund der positiven Korrelationen zum Asphaltengehalt und zum Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ sowie dem negativen Zusammenhang zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ kann auch an dieser Stelle eine verstärkte Alterungsauswirkung auf die Steifigkeit des Bitumens bei steigendem Gelcharakter im nicht gealterten Zustand festgestellt werden. Zudem wächst mit steigendem Gehalt an Aromaten und Sulfoxidverbindungen sowie mit steigendem Verhältnis von Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid- und Carbonylverbindungen gegenüber den Aliphaten im nicht gealterten Zustand die Alterungsauswirkung auf die Steifigkeit des Bitumens. Diese Korrelationen gelten jedoch vorrangig im viskosen Bereich des Bindemittels.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mithilfe der chemischen Kennwerte im nicht gealterten Zustand des Bitumens Aussagen über das Alterungsverhalten des Bindemittels möglich sind. Zur Quantifizierung dieser Aussagen wurden Alterungsindizes bestimmt, die sich aus dem Verhältnis des

Chemischer Kennwert im nicht gealterten Zustand	Alterungsindex des abhängigen rheologischen Kennwerts
Gehalt an Sulfoxidverbindungen	Erweichungspunkt
Molmasse Maltene	Steifigkeit S bei tieferen Temperaturen
Asphaltene/ SARA-Fractionen	Steifigkeit ($ G^* $) und Verformungsverhalten (δ) bei höheren Temperaturen

Tab. 20: Überblick über chemische Kennwerte mit Aussagekraft über rheologisches Alterungsverhalten

Kennwerts nach der Langzeitalterung zum Kennwert im nicht gealterten Zustand berechnen lassen. Zum Auffinden von Zusammenhängen wurden diese Alterungsindices anschließend den chemischen Kennwerten gegenübergestellt. Dabei zeigte sich, dass auf der Grundlage der chemischen Kennwerte im nicht gealterten Zustand eine Abschätzung der alterungsbedingten Veränderungen der rheologischen Kennwerte möglich ist. So konnten beispielsweise Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an Sulfoxiden im nicht gealterten Zustand und der alterungsbedingten Änderung des Erweichungspunkts, zwischen der Molmasse der Maltene-Fractionen im nicht gealterten Zustand und der Steifigkeit bei tiefen Temperaturen sowie zwischen dem Asphaltengehalt und den SARA-Fractionen einerseits und der Steifigkeit und dem Verformungsverhalten bei höheren Temperaturen andererseits gefunden werden (vgl. Tabelle 20). Zudem konnte festgestellt werden, dass die SARA-Fractionen im vorherrschend viskosen Bereich des Bitumens einen deutlicheren Einfluss auf die Bindemittleigenschaften aufweisen.²⁰

Weiterhin hat sich gezeigt, dass das Verhältnis der SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand einen unterschiedlichen Einfluss auf das Alterungsverhalten der verschiedenen rheologischen Eigenschaften des Bitumens aufweisen kann. Bezüglich der Steifigkeit und der Viskosität, ausgedrückt durch die Isothermen und Isochronen der Module und der komplexen Viskosität aus den DSR-Messungen, führt ein zunehmender Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens zu einer geringeren Auswirkung der Alterung. Auf das Verformungsverhalten, ausgedrückt durch den Phasenwinkel, zeigt ein zunehmender Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens hingegen eine stärkere Auswirkung der Alterung.

²⁰ Infolge der Alterung zeigten sich teilweise unterschiedlich starke Auswirkungen auf die verschiedenen rheologischen Kennwerte. Aus diesem Grund wurden in weiteren Untersuchungen die Kennwerte identifiziert, an denen die Alterung der Bitumen am deutlichsten sichtbar wird. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Anhang A.4.3. zu finden.

5.3 Zusammenhänge zwischen den Gesteins-/ Bitumeneigenschaften und dem Haftverhalten

In diesem Kapitel sollen die Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der Gesteine und der Bitumen einerseits und dem Haftverhalten andererseits gezeigt werden, wobei zunächst die Eigenschaften der Gesteine betrachtet werden. Im Rahmen dieses Projekts wurden vier verschiedene Gesteine untersucht, weshalb die Fallzahl für die folgenden Korrelationen lediglich bei vier Proben liegt. Aufgrund dieser geringen Fallzahl ist die Aussagekraft der gefundenen Korrelationen begrenzt, sodass an dieser Stelle vorrangig tendenzielle Zusammenhänge aufgedeckt werden. Diese sollten daher in weiteren Untersuchungen mit einer größeren Probenanzahl verifiziert werden.

Bezüglich der Abhängigkeiten des Haftverhaltens wurden die Eigenschaften der Gesteine zunächst den Ergebnissen des Rolling Bottle Tests (RBT) gegenübergestellt. Der Rolling Bottle Test wurde dabei ausschließlich im nicht gealterten und im langzeitgealterten Zustand der Bitumen durchgeführt, weshalb lediglich diese beiden Alterungszustände betrachtet werden.

Zunächst zeigte sich ein Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad (UG) des RBT und dem Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 im Gestein, der für das Bitumen 50/70 A im nicht gealterten und im langzeitgealterten Zustand sowie nach einer Beanspruchungszeit von 6 h und 24 h in Bild 30 dargestellt ist. In Bild sind negative Korrelationen zu erkennen, sodass der UG für beide Alterungsstufen sowie beide Belastungszeiten mit steigendem Gehalt an SiO_2 im Gestein abnimmt. Dieser Zusammenhang ist neben dem 50/70 A weiterhin auch für die übrigen Bitumenproben zu erkennen, wobei sich ein mittlerer Korrelationskoeffizient von $r = -0,856$ einstellt. Anhand der gefundenen Korrelationen zeigt sich demnach, dass mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt im Gestein die Affinität zum Bitumen sinkt. Diese Abhängigkeit zwischen dem Gestein und dem Haftverhalten zum Bitumen ist auch bereits aus der Literatur bekannt [26, S. 94, 96; 40, S. 12].

Ein weiterer Zusammenhang konnte zwischen dem Umhüllungsgrad und dem Gehalt an Gesamtsilikaten im Gestein festgestellt werden, wobei der Gehalt an Silikaten mittels XRD bestimmt wurde. Bei den Silikaten handelt es sich um die Salze der Kieselsäure [94, S. 7], die somit in einem engen Zusammen-

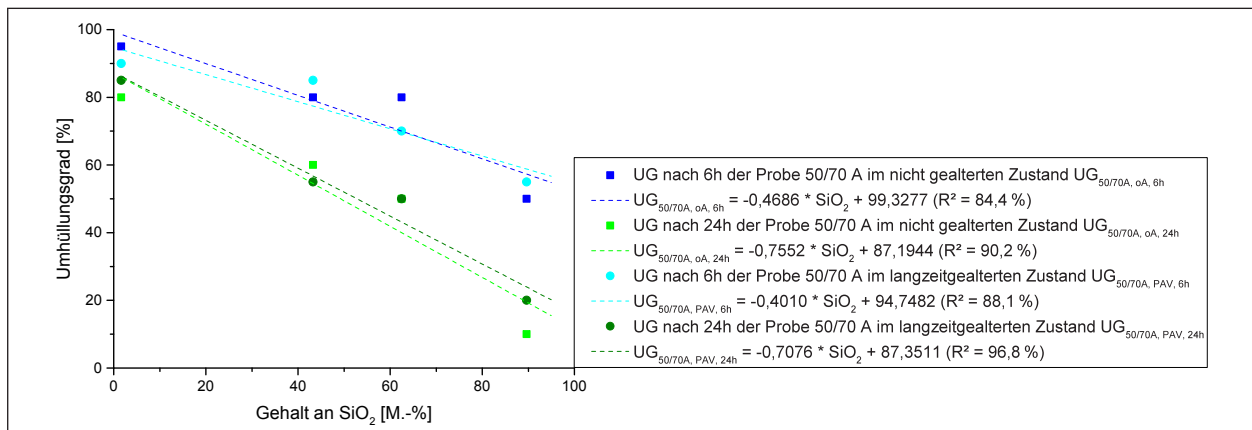


Bild 30: Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad der Probe 50/70 A und dem SiO_2 -Gehalt des jeweiligen Gesteins (oA, 6h: $r = -0,919$; oA, 24h: $r = -0,950$; PAV, 6h: $r = -0,939$; PAV, 24h: $r = -0,968$); (Fallzahl: 4 Proben)

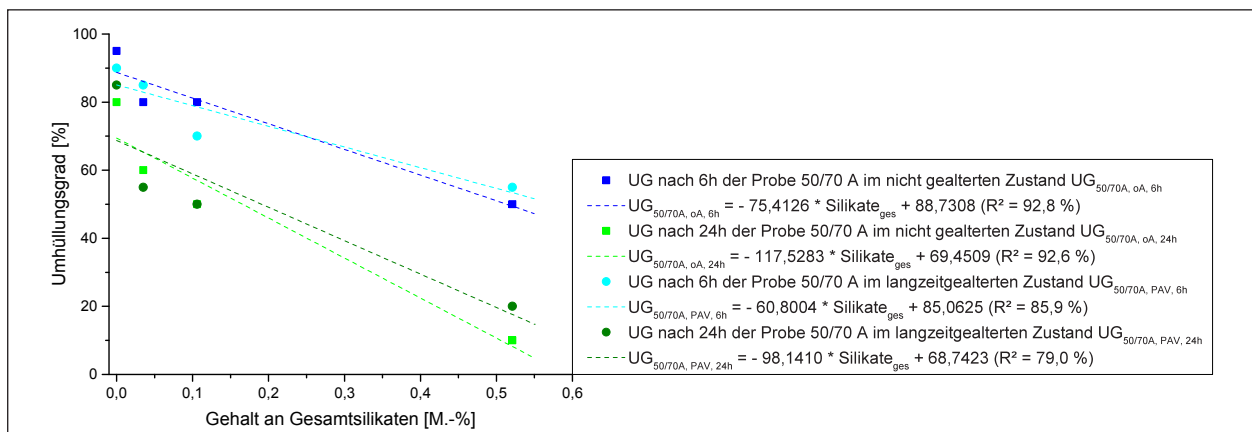


Bild 31: Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Probe 50/70 A und dem Silikatgehalt des jeweiligen Gesteins (oA, 6h: $r = -0,963$; oA, 24h: $r = -0,962$; PAV, 6h: $r = -0,927$; PAV, 24h: $r = -0,889$); (Fallzahl: 4 Proben)

hang mit dem Gehalt an Siliziumdioxid stehen. Daher ergibt sich auch für diese Kennwerte eine negative Korrelation, die in Bild 31 wiederum für das Bitumen 50/70 A dargestellt ist. Anhand dieser Bild wird der abnehmende Umhüllungsgrad mit steigendem Silikatgehalt der Gesteine deutlich, der den zuvor beschriebenen Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad und dem Gehalt an SiO_2 bestärkt. Auch für die übrigen Bitumenproben konnte eine Abhängigkeit zwischen dem Umhüllungsgrad und dem Silikatgehalten des Gesteins festgestellt werden, wobei der mittlere Korrelationskoeffizient bei $r = -0,926$ liegt.

Weiterhin konnte bezogen auf die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie neben dem Zusammenhang zum Silikatgehalt eine Korrelation zwischen dem Umhüllungsgrad und dem Gehalt an Natronfeldspat festgestellt werden. Der Natronfeldspat stellt eine Untergruppe der Silikate dar, wobei neben Silizium Si und Sauerstoff O auch Aluminium Al und Natrium Na in dieser Phase enthalten sind [94, S. 7f]. Der gefundene Zusammenhang ist in Bild 32

für das Bitumen 50/70 A dargestellt. Entsprechend den zuvor beschriebenen Zusammenhängen zum Gehalt an SiO_2 sowie den Gesamtsilikaten, stellt sich auch für den Gehalt an Natronfeldspat eine negative Korrelation zum Umhüllungsgrad ein. Somit führt ein steigender Gehalt an Natronfeldspat im Gestein zu einem abnehmenden Umhüllungsgrad und somit zu einem abnehmenden Haftvermögen zum Bitumen. Für die weiteren Bitumenproben konnte dieser Zusammenhang ebenfalls festgestellt werden, wobei sich ein mittlerer Korrelationskoeffizient von $r = -0,875$ ergibt.

Neben der Zusammensetzung konnte weiterhin ein Zusammenhang zwischen dem Haftverhalten und der Oberflächenbeschaffenheit des Gesteins gefunden werden. Dieser zeigt sich in einer Korrelation zwischen dem Umhüllungsgrad und dem isoelektrischen Punkt, der dem pH-Wert bei einem Zeta-Potential von Null entspricht. Dieser Zusammenhang ist wiederum für das Bitumen 50/70 A in Bild 33 dargestellt.

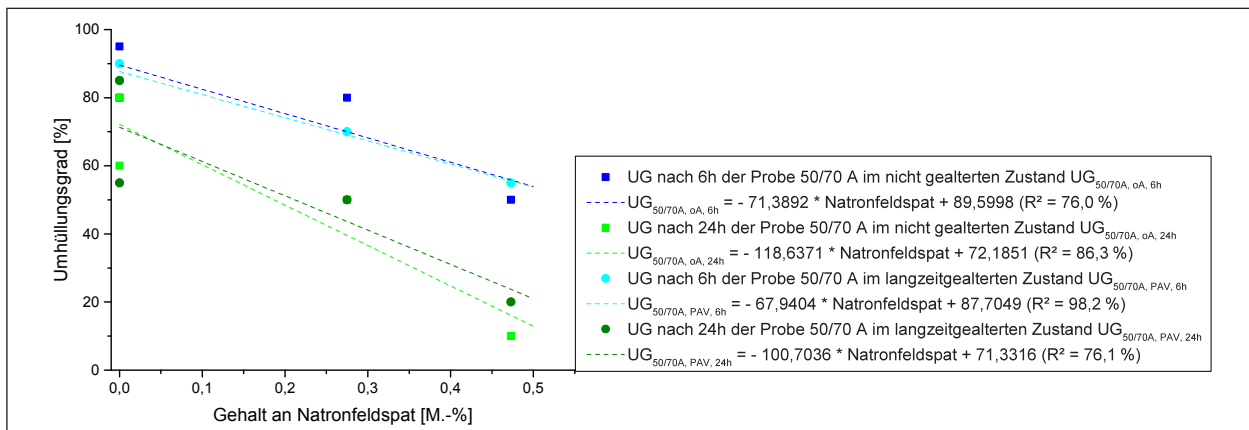


Bild 32: Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Probe 50/70 A und dem Gehalt an Natronfeldspat des jeweiligen Gesteins (oA, 6h: $r = -0,872$; oA, 24h: $r = -0,929$; PAV, 6h: $r = -0,991$; PAV, 24h: $r = -0,872$); (Fallzahl: 4 Proben)

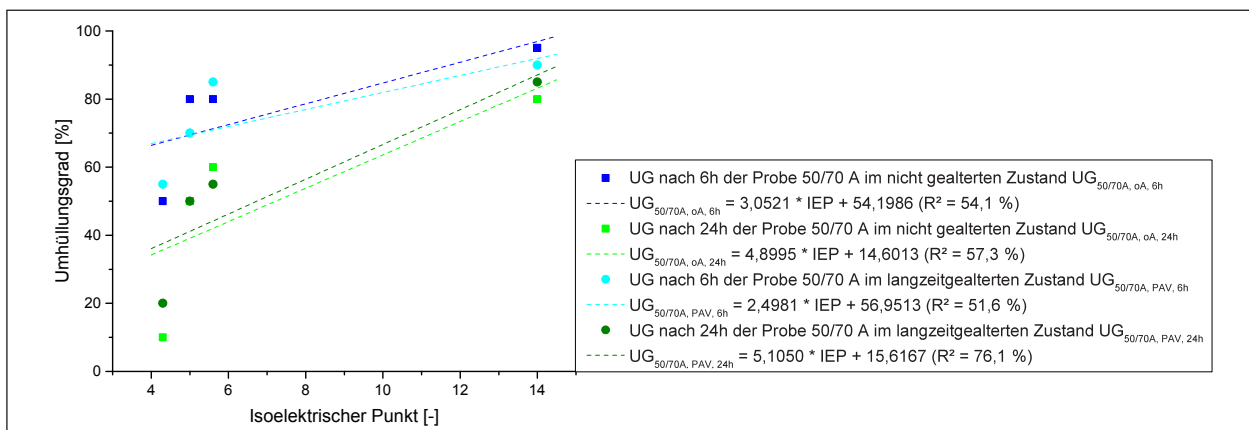


Bild 33: Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Probe 50/70 A und dem isoelektrischen Punkt IEP (oA, 6h: $r = 0,735$; oA, 24h: $r = 0,757$; PAV, 6h: $r = 0,719$; PAV, 24h: $r = 0,872$); (Fallzahl: 3 Proben)

In Bild 33 wird eine positive Korrelation zwischen den betrachteten Kennwerten deutlich, sodass mit steigendem isoelektrischen Punkt, d.h. mit steigendem pH-Wert bei einem Zeta-Potential von Null, auch der Umhüllungsgrad zwischen Gestein und Bitumen ansteigt. Nach diesen Erkenntnissen deuten somit hohe isoelektrische Punkte des Gesteins auf ein besseres Haftverhalten zum Bitumen hin.

Neben dem Bitumen 50/70 A konnten diese Korrelationen auch für die übrigen Bitumenproben gefunden werden, wobei sich ein mittlerer Korrelationskoeffizient von $r = 0,916$ einstellt.

Die Grundlage dieser Korrelation bilden jedoch lediglich drei Gesteine, da der Kalkstein u. a. in Bezug auf das Zeta-Potential deutlich abweichende Eigenschaften gegenüber den übrigen Gesteinen aufweist. Während der Quarzit, der Granodiorit und auch der Diabas über einen weiten pH-Bereich überwiegend negative Zeta-Potentiale zeigen, wurde für den Kalkstein ein überwiegend positiver Verlauf des Zeta-Po-

tentials im gleichen pH-Bereich detektiert. Daher weist der Kalkstein mit einem Wert von ca. 13 auch einen deutlich höheren isoelektrischen Punkt auf. Aufgrund dieses hohen pH-Werts und den hohen Umhüllungsgraden zu den verschiedenen Bitumenproben bestätigt der Kalkstein den gefundenen Zusammenhang in Bild 33 jedoch qualitativ. Quantitativ passt der untersuchte Kalkstein hingegen nicht zu den gefundenen Regressionsgeraden, sodass zur allgemeinen Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Umhüllungsgrad und dem isoelektrischen Punkt möglicherweise eine nicht lineare Anpassung zu wählen ist. Diese ist jedoch auf der Grundlage von vier Fällen nicht umzusetzen.

Neben dem Rolling Bottle Test wurde das Haftverhalten zwischen dem Gestein und dem Bitumen auch mithilfe von einachsigen Zugversuchen nach Trocken- und Wasserlagerung untersucht, wobei zwischen den beiden Verfahren teilweise deutliche Unterschiede im Haftverhalten der Gesteine festgestellt wurden. Bezüglich der Zugversuche ist zudem auch

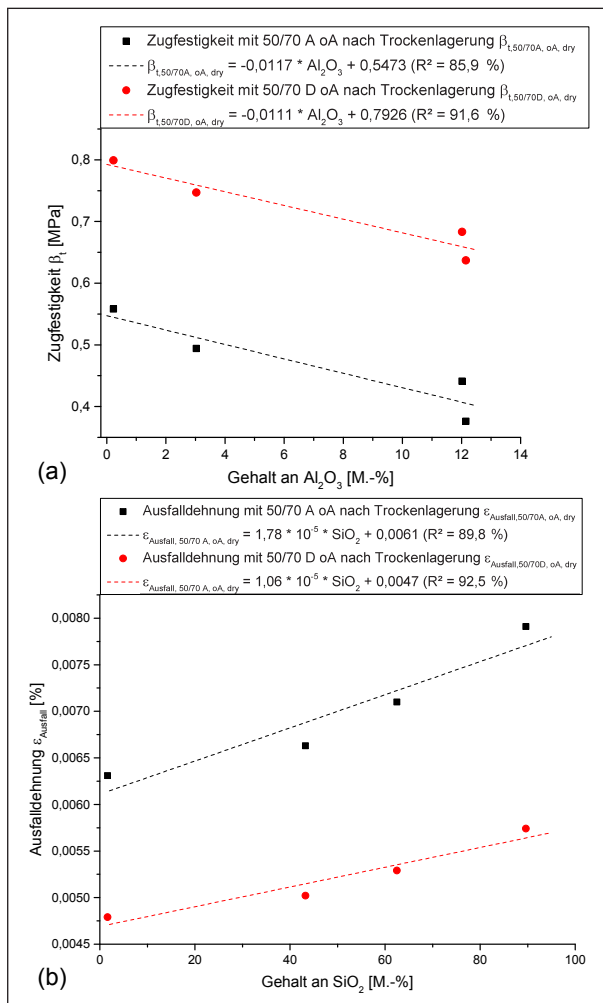


Bild 34: Zusammenhang zwischen (a) der Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid (50/70 A: $r = -0,927$; 50/70 D: $r = -0,959$) sowie (b) der Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$ und dem Gehalt an Siliziumdioxid (50/70 A: $r = 0,947$; 50/70 D: $r = 0,962$) für die Kombinationen der Gesteine mit den Bitumen 50/70 A und 50/70 D im nicht gealterten Zustand und nach Trockenlagerung; (Fallzahl: 4 Proben)

zu beachten, dass diese lediglich an Kombinationen aus den vier Gesteinen und den drei Bitumen der Sorte 50/70 im nicht gealterten und im langzeitgealterten Zustand bestimmt und somit gegenüber dem Rolling Bottle Test eine deutlich geringere Anzahl an Probenkombinationen untersucht wurde.

Für die Betrachtung der Ergebnisse wurden zunächst der nicht gealterte Zustand sowie die Trockenlagerung der Probekörper herangezogen, wobei sich für die drei Bitumen der Sorte 50/70 teilweise Unterschiede ergaben. In Bild 34 ist zum einen der Zusammenhang zwischen der ermittelten Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid Al_2O_3 des Gesteins und zum anderen der Zusammenhang zwischen der ermittelten Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$ und dem

Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 im Gestein für die Bitumenproben 50/70 A und 50/70 D dargestellt.

Bezüglich des Zusammenhangs zwischen der Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid Al_2O_3 zeigt sich eine negative Korrelation (vgl. Bild 34 (a)), sodass die Zugfestigkeit β_t mit steigendem Gehalt an Aluminiumoxid Al_2O_3 im Gestein sinkt. Somit führen hohe Aluminiumoxidgehalte im Gestein zu einem geringeren Haftvermögen zum Bitumen, was vorrangig für die Bindemittel der Raffinerie A und D gilt. Für das Bitumen der Raffinerie B stellt sich für die beiden betrachteten Kennwerte lediglich ein Korrelationskoeffizient von $r = -0,530$ ein, sodass es sich an dieser Stelle um keinen signifikanten Zusammenhang handelt. Somit ergeben sich anhand dieser Ergebnisse deutliche Unterschiede zwischen den Bitumenproben. Für die gealterten Bitumen zeigen sich bezüglich des betrachteten Zusammenhangs vergleichbare Unterschiede in den Korrelationsstärken.

In Bild 34 (b) ist für den Zusammenhang zwischen der Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$ und dem Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 eine positive Korrelation zu erkennen, wobei an dieser Stelle nochmals auf die geringe Fallzahl und die somit möglicherweise wenig repräsentativen Korrelationen hingewiesen sei.

Nach dieser ermittelten Korrelation steigt mit zunehmendem SiO_2 -Gehalt im Gestein auch die Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$, sodass mit steigendem SiO_2 -Gehalt eine größere maximale Dehnung der Bitumen-Gesteinskombination erreicht und somit das Haftverhalten verbessert wird. Diese Abhängigkeit steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen des Rolling Bottle Tests sowie den Erkenntnissen aus der Literatur, nach denen sich mit steigendem SiO_2 -Gehalt der Gesteine eine geringere Haftbeständigkeit ergibt [26, S. 94, 96; 40, S. 12]. Weiterhin zeigt sich für das Bitumen der Raffinerie B lediglich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,219$ für diese Abhängigkeit, sodass sich für dieses Bindemittel wiederum keine signifikante Beziehung ergibt. In Bezug auf die gealterten Proben konnte die betrachtete Korrelation lediglich noch für das Bitumen der Raffinerie D ($r = 0,913$) gefunden werden.

Neben der Trockenlagerung der Probekörper wurden diese weiterhin in Wasser gelagert und anschließend die Zugfestigkeit β_t und die Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$ bestimmt, wobei sich an dieser Stelle selbst zwischen den drei Bitumen widersprüchliche Zusammenhänge ergeben. In Bild 35 sind daher

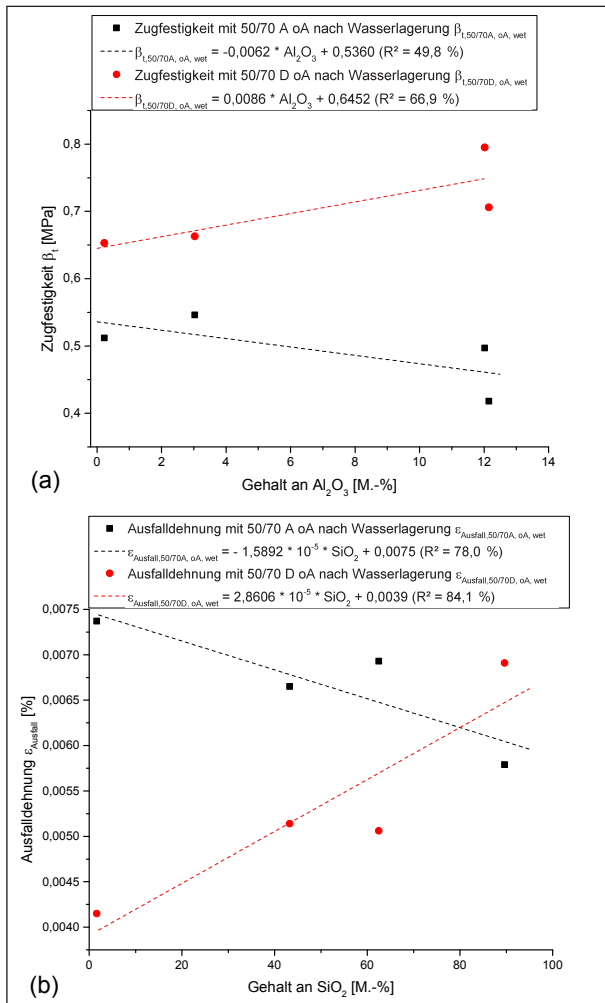


Bild 35: Zusammenhang zwischen (a) der Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid (50/70 A: $r = -0,706$; 50/70 D: $r = 0,818$) sowie (b) der Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$ und dem Gehalt an Siliziumdioxid (50/70 A: $r = -0,883$; 50/70 D: $r = 0,917$) für die Kombinationen der Gesteine mit den Bitumen 50/70 A und 50/70 D im nicht gealterten Zustand und nach Wasserlagerung; (Fallzahl: 4 Proben)

wiederum die Korrelationen zwischen der Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid Al_2O_3 sowie der Ausfalldehnung $\epsilon_{Ausfall}$ und dem Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 für die Bitumen der Raffinerien A und D im nicht gealterten Zustand dargestellt. In Bild 35 (a) und (b) wird deutlich, dass sich für die Zusammenhänge zu den chemischen Kennwerten für die Bitumen der verschiedenen Raffinerien sowohl positive als auch negative Korrelationen einstellen. Für das Bitumen der Raffinerie B sind hingegen keine signifikanten Zusammenhänge für die betrachteten Kennwerte gefunden wurden. Somit sind keine eindeutigen Tendenzen für die Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Kennwerten festzustellen. Um präzisere Aussagen über die Tendenzen treffen zu können, wäre die Untersuchung ein-

nes größeren Stichprobenumfangs erforderlich. Aufgrund der teilweise widersprüchlichen Ergebnisse der durchgeführten Zugversuche werden diesen im Rahmen dieses Projekts eine untergeordnete Rolle zugewiesen, da die Ergebnisse zum Auffinden von allgemeinen Zusammenhängen zwischen den Gesteins- und Bitumeneigenschaften sowie dem Haftverhalten wenig Aussagekraft aufweisen. Im Anhang A.4.4. sind die gefundenen Korrelationen zwischen den einzelnen Kennwerten dennoch der Vollständigkeit halber aufgeführt.

Neben den Gesteinseigenschaften wurde zudem nach Zusammenhängen zwischen den chemischen Bitumeneigenschaften und den Hafteigenschaften zwischen den beiden Komponenten gesucht. Aufgrund des deutlich größeren Stichprobenumfangs und den bisherigen Erkenntnissen zu den durchgeführten Zugversuchen wurde zur Bewertung des Haftverhaltens lediglich der Umhüllungsgrad des Rolling Bottle Tests herangezogen.

In Bezug auf die Abhängigkeiten zwischen den chemischen Bitumeneigenschaften und dem Haftverhalten konnten im Wesentlichen Zusammenhänge für die Affinität zum Kalkstein gefunden werden. Diese Zusammenhänge weisen jedoch zum Teil lediglich geringere Korrelationsstärken von $|r| < 0,8$ auf, werden jedoch aufgrund der gegenüber den übrigen Gesteinen deutlich auffallenden Korrelationen dennoch als signifikant erachtet. Als Grundlage für die gefundenen Korrelationen dienen die 22 Bitumenproben im nicht sowie im langzeitgealterten Zustand.

Bezüglich des Umhüllungsgrads des Kalksteins konnte zunächst eine Beziehung zum Carbonylindex ICarbonyle aus den FTIR-Untersuchungen gefunden werden (vgl. Bild 36), wobei der Carbonylindex ICarbonyle die Intensität bzw. den Gehalt der Carbonylverbindungen gegenüber den übrigen Verbindungen im Bitumen repräsentiert (vgl. Kapitel 4.2.1).

Bild 36 zeigt die positiven Zusammenhänge zwischen dem Umhüllungsgrad des Kalksteins nach 6 h sowie 24 h Belastungszeit und dem Carbonylindex ICarbonyle der FTIR-Untersuchung. Während der Korrelationskoeffizient für eine Belastungszeit von 6 h lediglich einen Wert von $r = 0,582$ annimmt, wächst dieser für eine Belastungszeit von 24 h auf einen Wert von $r = 0,819$ an. Der Grund für die geringe Korrelationsstärke nach einer Belastungszeit von 6 h scheinen auch an dieser Stelle wiederum die konstanteren Werte des Umhüllungsgrads nach

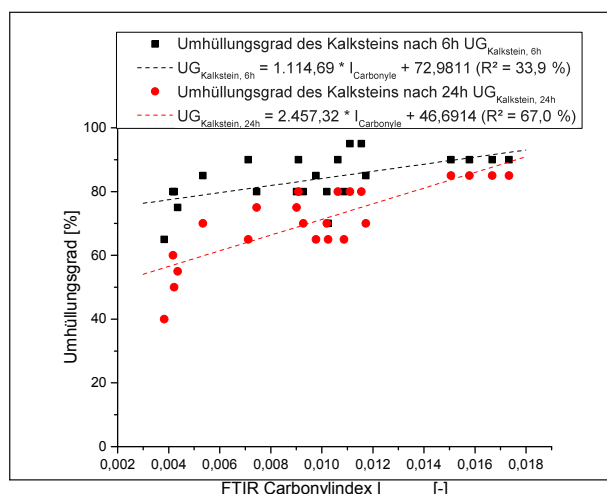


Bild 36: Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Kalksteins und dem Carbonylindex I_{Carbonyl} (6h: $r = 0,582$; 24h: $r = 0,819$) der FTIR-Untersuchung; (Fallzahl: 22 Proben)

	UG des Kalksteins	
	6 h	24 h
Gehalt an gesättigten KW	0,618	0,728
M_n, gesKW	-0,776	-0,780
$M_w / M_n, \text{gesKW}$	0,669	0,724
$M_n, \text{Monoaromaten}$	-0,754	-0,753
$M_w / M_n, \text{Monoaromaten}$	0,820	0,754
$M_n, \text{Diaromaten}$	-0,800	-0,805
$M_w / M_n, \text{Diaromaten}$	0,812	0,792
$M_n, \text{Polyaromaten}$	-0,747	-0,814
$M_w / M_n, \text{Polyaromaten}$	0,789	0,770
Säurezahl	0,752	0,786

Tab. 21: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen Umhüllungsgrad UG des Kalksteins und verschiedenen chemischen Kennwerten; (Fallzahl: 22 Proben)

dieser geringen Beanspruchungszeit zu sein, da die Streuungen der Messwerte um die Regressionsgerade bei beide Belastungszeiten ähnlich zu sein scheinen.

Weiter zeigt sich aufgrund der positiven Korrelationen bei einem zunehmenden Carbonylindex ein ansteigender Umhüllungsgrad des Kalksteins, sodass mit steigendem Gehalt an Carbonylverbindungen im Bitumen auch der Umhüllungsgrad zum Kalkstein anwächst. Somit verstärken diese polaren Gruppen in den Bitumenmolekülen die Haftung zum Kalkstein, was in allgemeinerer Form auch in der Literatur zu finden ist [39].

Weiterhin konnten in Bezug auf den Umhüllungsgrad des Kalksteins zusätzliche Korrelationen zum

Gehalt der Fraktion der gesättigten KW, den Molmassen der gesättigten KW und der Aromaten sowie zur Säurezahl gefunden werden, die in Tabelle 21 zusammengefasst sind. In der Tabelle zeigen sich die vergleichsweise geringen Korrelationsstärken, die sich jedoch deutlich von den Korrelationen der übrigen Gesteine abheben.

Für den Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Kalksteins und dem Gehalt an gesättigten KW zeigt sich ein positiver Zusammenhang, sodass mit steigendem Gehalt an gesättigten KW auch der Umhüllungsgrad und somit das Haftvermögen zum Kalkstein ansteigt. Diese Korrelation ist relativ überraschend, da die Fraktion der gesättigten KW den geringsten Anteil an funktionellen Gruppen und somit polaren Verbindungen aufweist, die jedoch für das Haftverhalten ausschlaggebend sind. Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang könnte im Aufbau des Kalksteins zu finden sein, der an der Oberfläche vergleichsweise große unpolare Bereiche aufweist. An diesen Bereichen würde eine Adsorption der unpolaren, gesättigten KW aus dem Bitumen begünstigt werden, sodass ein zunehmender Gehalt dieser unpolaren KW zu einem verbesserten Haftverhalten führen könnte.

Zu den Kennwerten der Molmassen ergeben sich insgesamt stärkere Korrelationen zum Umhüllungsgrad des Kalksteins, wobei zum zahlenmittleren Molmassenmittelwert M_n negative Zusammenhänge und zur Polydispersität M_w / M_n positive Zusammenhänge festgestellt wurden. Aufgrund der negativen Korrelationen zum Molmassenmittelwert M_n ergibt sich mit zunehmenden Molmassen der gesättigten KW und der Aromaten ein stetig abnehmender Umhüllungsgrad zum Kalkstein. Demgegenüber führt eine zunehmende Polydispersität, d.h. eine breitere Verteilung der Molmassen, zu einem anwachsenden Umhüllungsgrad zum Kalkstein. Somit führen kleinere Molmassen und zudem in der Molmasse stärker variierende Moleküle der gesättigten KW und der Aromaten zu einer besseren Haftung zwischen dem Bitumen und dem Kalkstein.

Weiterhin ergaben sich für den Umhüllungsgrad des Kalksteins Zusammenhänge zur Säurezahl des Bitumens, wobei aufgrund der positiven Korrelation mit steigender Säurezahl auch der Umhüllungsgrad ansteigt. Somit wächst mit steigendem Säurecharakter des Bitumens die Haftbeständigkeit zum Kalkstein, was auf die den Säurecharakter hervorruhenden funktionellen Gruppen zurückgeführt werden kann.

Zu den übrigen Gesteinen, dem Quarzit, Granodiorit und Diabas, konnten diese oder vergleichbare Korrelationen nicht gefunden werden, sodass sich die Zusammenhänge lediglich auf das Haftverhalten zum Kalkstein beziehen.

Die zuvor dargestellten Korrelationen wurden, wie bereits beschrieben, auf der Grundlage der nicht gealterten sowie der langzeitgealterten Bitumenproben gefunden. Möglicherweise ergeben sich jedoch insbesondere in Bezug auf das Haftverhalten des Bitumens zum Gestein veränderte Zusammenhänge durch die bei der Alterung entstehenden Komponenten bzw. Verbindungen. Aus diesem Grund werden im Folgenden zusätzlich Korrelationen zwischen den chemischen Bitumenkennwerten und dem Haftverhalten auf der alleinigen Grundlage des nicht gealterten Zustands der Bitumen vorgestellt, die bei der gemeinsamen Betrachtung des nicht gealterten und des langzeitgealterten Zustands nicht gefunden wurden.

Diesbezüglich hat sich zunächst ein Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt im Bitumen

und dem Umhüllungsgrad zum Granodiorit gezeigt, der in Bild 37 dargestellt ist.

Anhand Bild 37 wird deutlich, dass der gezeigte Zusammenhang nach einer Belastungszeit von 6 h stark ausgeprägt ist, während dieser nach einer Belastungszeit von 24 h merklich abnimmt. Grundsätzlich ist dabei eine positive Korrelation zu erkennen, sodass mit steigendem Asphaltengehalt im nicht gealterten Bitumen auch das Haftvermögen zum Granodiorit zunimmt. Werden neben den nicht gealterten auch die langzeitgealterten Proben herangezogen, reduziert sich der Korrelationskoeffizient für eine Belastungszeit von 6 h auf $r = 0,036$ und für eine Belastungszeit von 24 h auf $r = 0,178$. Diese starke Reduzierung der Korrelationsstärke verdeutlicht, dass der Einfluss der Asphaltene auf das Haftverhalten infolge der Alterung sehr stark abnimmt.

In Tabelle 22 sind weitere Korrelationen zu den Umhüllungsgraden der verschiedenen Gesteine aufgeführt, die nur für die Bitumen im nicht gealterten Zustand gefunden wurden. In dieser Tabelle sind Korrelationen mit einem Korrelationskoeffizienten von $|r| < 0,5$ nicht eingetragen, während schwächere Korrelationsstärken von $|r| = 0,5$ bis $|r| = 0,8$ grau und hohe sowie sehr hohe Korrelationsstärken von $|r| \geq 0,8$ fett dargestellt sind. Anhand der Tabelle wird die tendenziell begünstigende Wirkung von zunehmenden Gehalten an Vanadium, Nickel und Calcium auf den Umhüllungsgrad deutlich, wobei der Quarzit und der Diabas vorrangig Abhängigkeiten zum Nickelgehalt und der Kalkstein insbesondere Korrelationen zum Vanadium- und Calciumgehalt aufweisen. Da die genannten Elemente eine gewisse Polarität in den dazugehörigen Molekülen verursachen, ist der begünstigende Einfluss auf das Haftverhalten durch die zunehmenden Wechselwirkungen mit dem Gestein grundsätzlich erklärbar.

Neben der Betrachtung der verschiedenen Alterungszustände wurden weiterhin auch die Alterungsindices des Umhüllungsgrads betrachtet, wobei das Verhältnis des Umhüllungsgrads nach der Langzeitalterung zum Kennwert im nicht gealterten

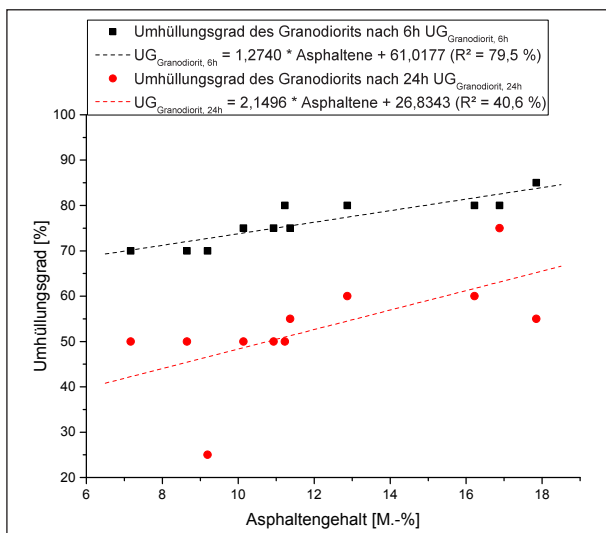


Bild 37: Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Granodiorits und Asphaltengehalt der nicht gealterten Bitumen (6h: $r = 0,891$; 24h: $r = 0,637$); (Fallzahl: 11 Proben)

	Umhüllungsgrad des Quarzits		Umhüllungsgrad des Diabas		Umhüllungsgrad des Kalksteins	
	6 h	24 h	6 h	24 h	6 h	24 h
Vanadium V					0,710	0,695
Nickel Ni	0,607	0,569	0,862	0,761		0,647
Calcium Ca					0,886	0,803

Tab. 22: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen Umhüllungsgrad des Quarzits, des Diabas sowie des Kalksteins und verschiedenen chemischen Kennwerten der nicht gealterten Bitumen; (Fallzahl: 11 Proben)

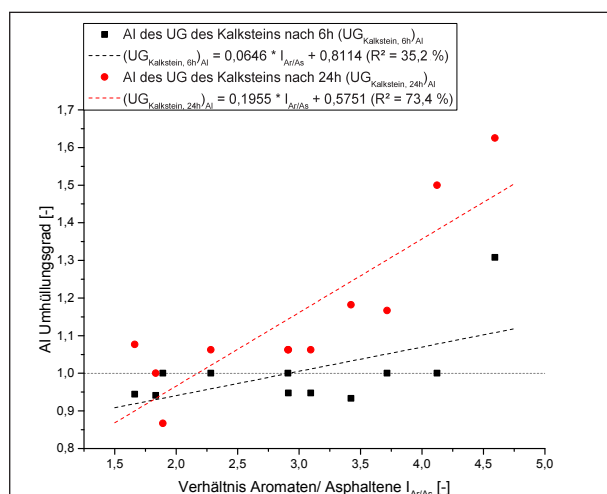


Bild 38: Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex AI des Umhüllungsgrads des Kalksteins und dem Verhältnis von Aromaten- und Asphaltengehalt $I_{Ar/As}$ (6h: $r = 0,593$; 24h: $r = 0,857$); (Fallzahl: 11 Proben)

AI des Umhüllungsgrads von		Gehalt an Nickel Ni
Quarzit	6 h	-0,816
	24 h	-0,667
Granodiorit	6 h	
	24 h	-0,818
Diabas	6 h	-0,726
	24 h	-0,736
Kalkstein	6 h	
	24 h	-0,601

Tab. 23: Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex AI des Umhüllungsgrads der vier Gesteine und dem Gehalt an Nickel Ni des Bitumens; (Fallzahl: 11 Proben)

Zustand gebildet wurde. Dieser Alterungsindex wurde anschließend den chemischen Kennwerten im nicht gealterten Zustand gegenübergestellt, um somit eine Aussage über die Veränderungen des Haftverhaltens infolge der Alterung treffen zu können.

Dabei wurde zunächst ein Zusammenhang zwischen dem AI des Umhüllungsgrads des Kalksteins und dem Verhältnis von Aromaten- zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ im nicht gealterten Bitumen gefunden, der in Bild 38 dargestellt ist.

Für den AI des Umhüllungsgrads zeigen sich dabei sowohl Werte über als auch unter 1, sodass infolge der Alterung sowohl Zunahmen als auch Abnahmen des Umhüllungsgrads des Kalksteins festzustellen sind. Insbesondere für eine Belastungszeit von 24 h ergeben sich jedoch hauptsächlich Alterungsindizes über 1, sodass infolge der Alterung vorwiegend eine Zunahme des Umhüllungsgrads des Kalk-

steins einsetzt. Bezüglich der beiden betrachteten Belastungszeiten weist zudem die Korrelation zwischen den Kennwerten bei einer Belastungszeit von 24 h eine deutlich höhere Korrelationsstärke auf, während nach einer Belastungszeit von 6 h lediglich eine sehr schwache Korrelation besteht.

Grundsätzlich liegen für die Zusammenhänge positive Korrelationen vor, sodass mit geringen Verhältnissen von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ eher abnehmende bzw. gleichbleibende Umhüllungsgrade erreicht werden, während mit steigenden Verhältnissen von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ zunehmende Umhüllungsgrade des Kalksteins infolge der Alterung erreicht werden. Somit führt ein zunehmender Solcharakter des nicht gealterten Bitumens zu einem ansteigenden UG des Kalksteins infolge der Alterung.

Weiterhin ergaben sich bezüglich der AI des Umhüllungsgrads weitere Korrelationen zwischen den vier Gesteinen und dem Nickelgehalt Ni des nicht gealterten Bitumens, die in Tabelle 23 zusammengefasst sind.

Anhand dieser Tabelle sind wiederum deutliche Unterschiede zwischen den Gesteinsproben zu erkennen. Bezüglich des AI des Umhüllungsgrads des Kalksteins zeigt sich neben dem zuvor dargestellten Zusammenhang zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ lediglich eine schwache Korrelation zum Nickelgehalt des Bitumens. Für den Diabas, den Granodiorit und den Quarzit können hingegen stärkere Zusammenhänge zwischen dem AI des Umhüllungsgrads und dem Nickelgehalt im nicht gealterten Bitumen gefunden werden, wobei sich teilweise deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Belastungsdauer zeigen. Die gefundenen Korrelationen zeigen sich dabei negativ, sodass mit zunehmenden Gehalten an Nickel im nicht gealterten Bitumen eher eine Abnahme des Alterungsindex und somit eine Abnahme des Umhüllungsgrads eintritt. Somit führt ein hoher Gehalt an funktionellen Gruppen nicht ohne weiteres zu einem hohen Haftverhalten zwischen Bitumen und Gestein.

Zusammenfassend konnten in diesem Abschnitt Zusammenhänge zwischen dem Haftverhalten und den Bitumen- und Gesteinseigenschaften gefunden werden, wobei das Haftverhalten vorrangig durch den beim Rolling Bottle Test ermittelten Umhüllungsgrad nach 6 h und 24 h Belastungszeit erfasst wurde. Bezüglich des Einflusses der Gesteinseigenschaften führen ein geringerer Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 und somit auch an Gesamtsilikaten

Gestein	Bitumen
Haftvermögen verbessert durch: <ul style="list-style-type: none"> • Geringeren Gehalt an SiO₂, Gesamtsilikaten und Natronfeldspat 	Einfluss des Bitumens: <ul style="list-style-type: none"> • abhängig vom Alterungszustand • abhängig von Gesteinseigenschaften

Tab. 24: Überblick über Einflüsse der Gesteins- und Bitumeneigenschaften auf das Haftvermögen

und an Natronfeldspat sowie ein zunehmender isoelektrischer Punkt zu einer Erhöhung des Umhüllungsgrads. Neben der Gegenüberstellung der Gesteinseigenschaften zum Umhüllungsgrad wurden diesbezüglich auch die Ergebnisse der einachsigen Zugversuche herangezogen, wobei sich bei diesen Ergebnissen zum einen teilweise widersprüchliche Zusammenhänge zwischen den untersuchten Bitumenproben der Sorte 50/70 und zum anderen widersprüchliche Zusammenhänge zu den Ergebnissen des Rolling Bottle Tests ergaben. Da zudem die untersuchte Bitumenzahl bei den Zugversuchen deutlich unterhalb der Fallzahl des RBT lag, wurde den Ergebnissen der Zugversuche eine untergeordnete Rolle zugewiesen.

Neben den Gesteinseigenschaften wurden weiterhin auch Abhängigkeiten zwischen dem Umhüllungsgrad und den chemischen Bitumeneigenschaften gesucht, wobei diese für eine kombinierte Betrachtung des nicht gealterten und des langzeitgealterten Zustands lediglich für den Kalkstein gefunden werden konnten. Dabei zeigte sich ein zunehmender Umhüllungsgrad mit steigendem Gehalt an Carbonylverbindungen, steigendem Gehalt an der Fraktion der gesättigten KW und steigender Säurezahl sowie mit abnehmendem zahlenmittleren Molmassenmittelwert M_n und einer zunehmenden Polydispersität M_w/M_n der gesättigten KW und der Aromaten. Zudem konnten teilweise zusätzliche Korrelationen zwischen dem Umhüllungsgrad und den chemischen Eigenschaften gefunden werden, die jedoch nur für den nicht gealterten Zustand der Bitumen gelten. Somit verändern sich die Zusammenhänge bzgl. des Haftverhaltens durch die bei der Alterung entstehenden Komponenten bzw. Verbindungen im Bindemittel. Für diese Korrelationen im nicht gealterten Zustand konnten unterschiedliche Korrelationen für die verschiedenen Gesteine gefunden werden, wobei der Gehalt der Asphaltene sowie der Gehalt an den Heteroatomen Vanadium, Nickel und Calcium von Bedeutung sind.

In einem zusätzlichen Schritt wurden weiterhin die Alterungsindices des Umhüllungsgrads den chemi-

schen Kennwerten des nicht gealterten Bitumens gegenübergestellt, um möglicherweise bereits aus den Eigenschaften im nicht gealterten Zustand Informationen über die Alterungseigenschaften in Bezug auf das Haftverhalten zu bekommen. An dieser Stelle haben sich insbesondere Zusammenhänge zum Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene $I_{Ar/As}$ und dem Nickelgehalt des nicht gealterten Bitumens gezeigt.

Die wesentlichen Erkenntnisse dieses Abschnitts sind in Tabelle 24 nochmals zusammengefasst.

6 Erarbeitung eines synthetischen Bindemitteldesigns

Neben dem Auffinden von Zusammenhängen zwischen den chemischen Eigenschaften des Bitumens einerseits und den rheologischen, alterungsbedingten und haftbedingten Eigenschaften andererseits stellt ein weiteres Ziel dieses Projekts die Ableitung eines synthetischen Bindemittels dar, dass eine Beeinflussung der einzelnen Eigenschaften durch eine gezielte Modifizierung der Zusammensetzung erlauben soll. Die theoretische Idealvorstellung dieses Bindemitteldesigns besteht somit darin, ein Bitumen mit definierten Eigenschaften herzustellen. Zum Erreichen dieses Ziels soll ein Design entsprechend Bild 39 erarbeitet werden, in dem definierte Anforderungen an das Bindemittel, bspw. in Form verschiedener Kennwerte, vorgegeben werden und mithilfe eines optimierten Bindemitteldesigns die theoretisch erforderliche Zusammensetzung des Bitumens ermittelt wird.

Zur Erstellung eines solchen Bindemitteldesigns sind zunächst spezifizierte Zusammenhänge zwischen den einzelnen Kennwerten und der Zusammensetzung des Bitumens zu ermitteln. Diesbezüglich hat sich bereits in den vorherigen Abschnitten gezeigt, dass eine Vielzahl von Zusammenhängen zwischen der Chemie einerseits und der Rheologie, dem Alterungsverhalten sowie dem Haftverhalten andererseits bestehen. Aufgrund der Komplexität des Bitumens ist die Beschreibung der Eigenschaften durch die dargestellten bilateralen, linearen Korrelationen jedoch nicht ausreichend, da vermutlich auch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen chemischen Parametern einen Einfluss auf das Verhalten des Bindemittels zeigen. Aus diesem Grund wurden in weiteren Untersuchungen multiple lineare Regressionsanalysen durchgeführt, deren



Bild 39: Grundlegende Idee des synthetischen Bindemitteldesigns

Ergebnisse die Grundlage für die Ableitung des synthetischen Bindemitteldesigns darstellen.

6.1 Multiple lineare Regressionen – Grundlagen des Bindemitteldesigns

Bei der multiplen linearen Regressionsanalyse (MLR) handelt es sich um eine multivariate Analyse-methode, bei der zur Beschreibung und Prognose einer abhängigen Variablen gleichzeitig mehrere unabhängige Variablen herangezogen werden können (vgl. Kapitel 4.3.4). Im Rahmen dieses Projekts wurden als abhängige Variablen Kennwerte zur Erfassung der Rheologie, des Alterungsverhaltens oder Haftverhaltens eingesetzt, die durch mehrere chemische Kennwerte des Bitumens beschrieben wurden. Zur Ermittlung der entscheidenden chemischen Kennwerte dienten zum einen die im Kapitel 5 dargestellten bilateralen Korrelationen. Zum anderen wurden weiterhin auch chemische Kennwerte mit geringeren Korrelationsstärken zu den rheologischen, alterungsbedingten und haftbedingten Kennwerten herangezogen, die jedoch aufgrund der Häufung der Korrelationen auffielen. In einer großen Anzahl von Regressionsanalysen wurden verschiedenen Kombinationen von chemischen Kennwerten zur Beschreibung der rheologischen, alterungsbedingten und haftbedingten Kennwerten geprüft.²¹ Als Grundlage dieser Analysen dienten die 33 Bitumenproben, wobei es sich um die elf technisch hergestellten Bitumenproben im nicht gealterten, im kurzzeitgealterten und im langzeitgealterten Zustand handelte. Das aus dem Naturasphalt gewonnene Bitumen F wurde wie auch bereits bei den bilateralen Korrelationen aufgrund der teilweise deutlich abweichenden Eigenschaften zu den übr-

gen Bitumenproben für die Bestimmung der Linearkombinationen nicht berücksichtigt.

Weiterhin wurden für die Analysen sowohl die abhängigen als auch die unabhängigen Variablen einem Ausreißertest unterzogen und die identifizierten Ausreißer durch die Mittelwerte der Gesamtvariablen ersetzt. Durch dieses Vorgehen konnten alle untersuchten Fälle für die Analysen berücksichtigt und zudem ausreißerbedingte Ergebnisverzerrungen vermieden werden, sodass möglichst repräsentative Zusammenhänge bestimmt wurden.²²

Bei den Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Bitumenkennwerte der Rheologie, des Alterungsverhaltens und des Haftverhaltens sehr gut durch die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fraktionen beschrieben werden können. Zur Darstellung der gewonnenen Ergebnisse wurde als abhängiger, rheologischer Kennwert zunächst der Erweichungspunkt als konventionelle Prüfgröße betrachtet. Dabei lautet die zur Berechnung des Erweichungspunkts bestimmte Linearkombination:

$$\begin{aligned}
 EP_{SARA} [^{\circ}C] = & - 0,333 \cdot \text{gesKW} [M.-%] \\
 & - 0,250 \cdot \text{Aromaten} [M.-%] \\
 & + 0,489 \cdot \text{pol. arom. V.} [M.-%] \\
 & + 1,524 \cdot \text{Aphaltene} [M.-%] \\
 & + 0,016 \cdot M_{n, \text{gesKW}} [g/mol] \\
 & - 0,041 \cdot M_{n, \text{Aromaten}} [g/mol] \\
 & + 0,025 \cdot M_{n, \text{pol. arom. V.}} [g/mol] \\
 & - 0,003 \cdot M_{n, \text{Asphaltene}} [g/mol] \\
 & + 32,871
 \end{aligned}$$

Gl. 5

In den ersten vier Zeilen dieser Linearkombination sind die Gehalte der SARA-Fraktionen mit den dazugehörigen Regressionskoeffizienten dargestellt, während in den darauffolgenden vier Zeilen die Molmassen der SARA-Fraktionen in Form der zahlenmittleren Molmassenmittelwerte M_n mit den jeweils dazugehörigen Regressionskoeffizienten enthalten sind. In der letzten Zeile ist schließlich ein konstanter Term enthalten, der beim Vergleich zur einfa-

21 Die Durchführung der MLR erfolgte mithilfe der Software IBM SPSS Statistics Premium 22®.

22 Aufgrund der geringen Anzahl an Proben schien die Abgrenzung eines Validierungsdatensatzes nicht sinnvoll, da die Fallzahl bereits für die Modellerstellung vergleichsweise gering war.

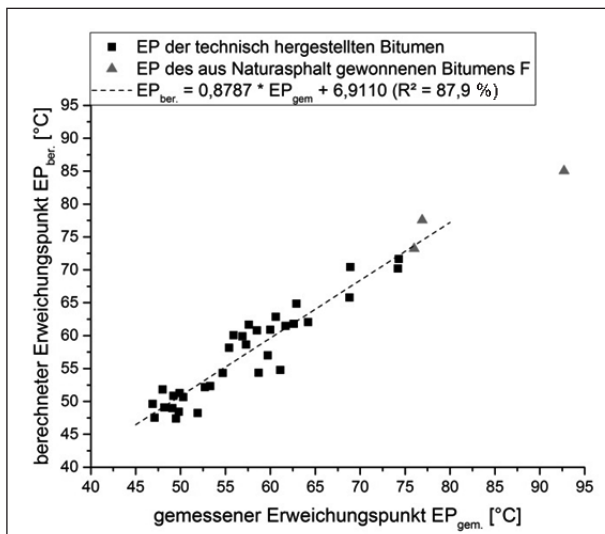


Bild 40: Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombination EP_{SARA} berechneten Erweichungspunkts ($r = 0,937$); (Fallzahl: 33 Proben)

chen linearen Regressionsanalyse dem y-Achsenabschnitt entspricht.

Zur Bewertung der ermittelten Linearkombination wurden anschließend die berechneten Erweichungspunkte den tatsächlich gemessenen Werten gegenübergestellt und für diese der Korrelationskoeffizient nach Pearson r und das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt (vgl. Bild 40).

In Bild 40 sind die gemessenen Erweichungspunkte auf der Abszisse und die berechneten Werte auf der Ordinate aufgetragen. Weiterhin handelt es sich bei den durch schwarze Rechtecke dargestellten Fällen um die technisch hergestellten Bitumenproben, während das aus dem Naturasphalt gewonnene Bitumen F durch graue Dreiecke symbolisiert ist. Für die in die Berechnung eingegangenen technisch hergestellten Bitumenproben zeigt sich mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,937$ und einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 87,9 \%$ eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Erweichungspunkt, sodass diese rheologische Kenngröße tatsächlich durch die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen beschrieben und prognostiziert werden kann.

Bezüglich dieser Prüfgröße zeigt auch das Bitumen F vergleichbare Eigenschaften zu den technisch hergestellten Proben.

In Bezug auf die in der Linearkombination berücksichtigten chemischen Kennwerte erfolgte in weiteren Untersuchungen eine Variation, wobei zum einen sowohl der Gehalt als auch der Molmassenmit-

telwert M_n der Gesamtaromaten in die Mono-, Di- und Polyaromaten aufgetrennt wurde und zum anderen nur der Molmassenmittelwert M_n des Gesamtbitumens sowie der Gehalt und der Molmassenmittelwert M_n der Asphaltene berücksichtigt wurden.

In beiden Fällen wird weiterhin eine sehr starke Korrelation zwischen den tatsächlichen und den berechneten Erweichungspunkten erreicht, wobei durch die Auftrennung der Gesamtaromaten in die Mono-, Di- und Polyaromaten eine geringe Erhöhung der Anpassungsgüte auftritt. Durch die Reduzierung der Kennwerte auf den Gehalt der Asphaltene sowie die Molmassenmittelwerte des Gesamtbitumens und der Asphaltene wurde dagegen eine geringe Reduzierung der Korrelationsstärke und des Bestimmtheitsmaßes festgestellt. Die bestimmten Regressionskoeffizienten sowie die erreichten Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße für die verschiedenen Linearkombinationen sind in Tabelle 25 aufgeführt. In dieser Tabelle wird deutlich, dass mit zunehmend differenzierter Betrachtung der einzelnen Bitumenfraktionen auch die Anpassungsgüte zwischen den tatsächlichen und den berechneten Erweichungspunkten ansteigt. Für die Betrachtung der weiteren Ergebnisse werden im Folgenden lediglich die Parameter der Linearkombination unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen angegeben, da mit den dazugehörigen acht Variablen eine hohe Anpassungsgüte bei einer nicht zu hohen Anzahl an unabhängigen Variablen erreicht wird.

Neben dem Erweichungspunkt wurden mithilfe der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen auch die Linearkombinationen der weiteren konventionellen Prüfgrößen in Form der Nadelpenetration PEN, des Penetrationsindex PI und des Brechpunkts nach Fraaß bestimmt, deren Regressionskoeffizienten sowie Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße in Tabelle 26 zusammengefasst sind. Die in der Tabelle aufgeführten Parameter verdeutlichen, dass auch für die Nadelpenetration und den Penetrationsindex eine Beschreibung durch die chemischen Kennwerte möglich ist. Insgesamt sind die Anpassungen jedoch schwächer als die des Erweichungspunkts, wobei diese aufgrund der Korrelationskoeffizienten von $r > 0,8$ dennoch starke Korrelationen zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten aufweisen. Durch die Beschreibung dieser konventionellen Prüfgrößen mit sechs statt mit vier SARA-Fractionen, d. h. mit einer Auftrennung der Aro-

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen zur Berechnung des Erweichungspunktes [°C]		
		3 Variablen	8 Variablen	12 Variablen
Gehalt an gesKW	[M.-%]		-0,333	-0,570
Gehalt an Monoaromaten	[M.-%]			-1,886
Gehalt an Diaromaten	[M.-%]			0,852
Gehalt an Polyaromaten	[M.-%]			0,179
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]		-0,250	
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]		0,489	0,429
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	1,412	1,524	1,484
$M_{n, gesKW}$	[g/mol]		0,016	0,011
$M_{n, Monoaromaten}$	[g/mol]			0,009
$M_{n, Diaromaten}$	[g/mol]			-0,021
$M_{n, Polyaromaten}$	[g/mol]			-0,022
$M_{n, Gesamtaromaten}$	[g/mol]		-0,041	
$M_{n, pol.arom.Verb.}$	[g/mol]		0,025	0,013
$M_{n, Asphaltene}$	[g/mol]	-0,002	-0,003	-0,003
$M_{n, Gesamtbitumen}$	[g/mol]	0,017		
Konstante	[-]	26,514	32,871	43,307
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,916	0,937	0,948
Bestimmtheitsmaß R ²		83,9 %	87,9 %	89,9 %

Tab. 25: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Erweichungspunktes Ring und Kugel; (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)

maten in Mono-, Di- und Polyaromaten, wachsen der Korrelationskoeffizient und das Bestimmtheitsmaß der Penetration auf $r = 0,913$ und $R^2 = 83,3 \%$ sowie für den Penetrationsindex auf $r = 0,840$ und $R^2 = 70,6 \%$ an. Somit zeigt sich für die Penetration ein deutlicher Anstieg der Anpassungsgüte, der zu der Annahme führt, dass zur Beschreibung dieses Kennwerts die Betrachtung der Gesamtaromaten nicht ausreichend und vielmehr die getrennte Betrachtung der Mono-, Di- und Polyaromaten erforderlich wird.

Für den Penetrationsindex ändert sich die Anpassungsgüte infolge der Auftrennung der Gesamtaromaten nur geringfügig, sodass möglicherweise die alleinige Berücksichtigung der SARA-Fractionen zur noch differenzierteren Beschreibung des PI nicht ausreichend ist. Somit sind eventuell weitere chemische Kennwerte erforderlich, um den Penetrationsindex genauer beschreiben und prognostizieren zu können. Eine alternative Erklärung für die vergleichsweise geringe Anpassungsgüte der Linearkombination könnte der PI selbst darstellen, da für diesen Kennwert weder eine Abhängigkeit zur Bitumensorte noch zur Raffinerie festgestellt werden konnte und dieser daher vergleichsweise beliebig scheint.

Für den Brechpunkt zeigt sich durch die in Tabelle 26 angegebenen Parameter, dass dieser durch die vier SARA-Fractionen nicht zuverlässig beschrieben werden kann. Für die Ermittlung dieser Linearkombination ist jedoch auch zusätzlich zu beachten, dass aufgrund der ausschließlichen Bestimmung des Brechpunkts an den nicht gealterten Bitumenproben lediglich elf Fälle zugrunde lagen. Eine mögliche Erklärung der geringen Anpassungsgüte könnte somit die geringe Fallzahl sein, durch die die sowieso bei dieser Methode auftretenden starken Streuungen der Ergebnisse noch stärker gewichtet werden. Eine alternative Erklärung könnte in dem durch den Brechpunkt angesprochenen Tieftemperaturverhalten liegen, das eventuell nicht allein durch die SARA-Fractionen beschrieben werden kann.

Neben den konventionellen Prüfgrößen wurden auch die Kennwerte der performance-orientierten Prüfverfahren betrachtet, wobei zunächst die Kennwerte der Kraftduktilität bzw. der Formänderungsarbeit herangezogen wurden. In Bezug auf diese Ergebnisse ist zu beachten, dass die einzelnen Bitumenproben auf unterschiedlichen Temperaturstufen untersucht wurden und diese die Voraussetzung für die gefundenen Linearkombinationen darstellen. Trotz der unterschiedlichen Temperaturstufen konn-

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/ des		
		PEN [1/10 mm]	PI [-]	Brechpunkt [°C]
Gehalt an gesKW	[M-%]	0,218	-0,028	-0,426
Gehalt Gesamtaromaten	[M-%]	1,272	-0,003	-0,477
Gehalt pol. arom. Verb.	[M-%]	-1,279	-0,012	0,092
Gehalt Asphaltene	[M-%]	-3,505	0,075	-0,018
$M_{n, gesKW}$	[g/mol]	-0,040	0,001	-0,004
$M_{n, Gesamtaromaten}$	[g/mol]	0,088	-0,003	0,002
$M_{n, pol.arom.Verb.}$	[g/mol]	-0,112	0,002	0,006
$M_{n, Asphaltene}$	[g/mol]	0,006	0,000	0,001
Konstante	[-]	139,980	-1,091	4,479
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,853	0,834	0,653
Bestimmtheitsmaß R ²		72,7 %	69,5 %	42,7 %

Tab. 26: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Nadelpenetration PEN, des Penetrationsindex PI und des Brechpunkts nach Fraaß; (Fallanzahl: 11 bzw. 33 Bitumenproben)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/ des			
		$E'_{0,2}$ [J/cm ²]	$E'_{0,4-0,2}$ [J/cm ²]	F_{max} [N]	L_{max} [m]
Gehalt an gesKW	[M-%]	-0,032	-0,111	1,118	0,009
Gehalt Gesamtaromaten	[M-%]	-0,051	-0,052	-0,450	0,0003
Gehalt pol. arom. Verb.	[M-%]	0,062	-0,064	1,177	-0,029
Gehalt Asphaltene	[M-%]	-0,148	-0,081	-2,156	-0,012
$M_{n, gesKW}$	[g/mol]	0,007	0,001	0,111	-0,0004
$M_{n, Gesamtaromaten}$	[g/mol]	-0,008	0,000	-0,100	0,002
$M_{n, pol.arom.Verb.}$	[g/mol]	-0,0002	-0,003	0,001	-0,001
$M_{n, Asphaltene}$	[g/mol]	-0,001	0,000	-0,020	0,0004
Konstante	[-]	6,687	7,503	39,213	-0,136
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen					
Korrelationskoeffizient r		0,831	0,950	0,843	0,904
Bestimmtheitsmaß R ²		69,1 %	90,3 %	71,0 %	81,8 %

Tab. 27: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung ausgewählter Kennwerte der Kraftduktilität sowie der Formänderungsarbeit; (Fallanzahl: 14 bis 25 Bitumenproben; Prüftemperaturen: 20/30, 30/45: 25 °C; 50/70: 13 °C; 70/100: 7 °C)

ten mithilfe der Linearkombinationen einige gute bis sehr gute Anpassungen zwischen den tatsächlichen und den gemessenen Kennwerten der Kraftduktilitätsmessung bestimmt werden. Als Grundlage für diese Linearkombinationen lagen 25 Bitumenproben vor, da die Untersuchung der Kraftduktilität im kurzzeitgealterten Zustand lediglich an den Proben der Sorte 50/70 durchgeführt wurde. Die Formänderungsarbeit $E'_{0,4-0,2}$ konnte zudem aufgrund der zu geringen maximalen Ausziehlängen für die langzeitgealterten Bitumenproben nicht bestimmt werden, sodass für die Bestimmung der

Linearkombination dieser Prüfgröße lediglich 14 Proben berücksichtigt werden konnten.

In der Tabelle 27 sind die Parameter der Linearkombinationen für die Formänderungsarbeiten $E'_{0,2}$ und $E'_{0,4-0,2}$, die maximal erreichte Kraft F_{max} und die maximale Ausziehlänge L_{max} zusammengefasst.

Für alle vier betrachteten Kennwerte konnten Korrelationskoeffizienten von $r > 0,8$ erreicht werden, sodass sich zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten mindestens starke Kor-

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/des				
		$S_{-16\text{ °C}, 60\text{s}}$ [MPa]	$m_{-16\text{ °C}, 60\text{s}}$ [-]	$T_{S=300\text{MPa}, 60\text{s}}$ [°C]	$m_{S=300\text{MPa}, 60\text{s}}$ [-]	$T_{m=0,3, 60\text{s}}$ [°C]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-7,959	-0,012	-0,642	-0,011	0,175
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-15,010	0,002	-0,485	-0,003	-0,215
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	8,933	-0,006	0,272	-0,001	0,516
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	1,562	-0,008	0,069	-0,004	0,607
$M_{n, \text{gesKW}}$	[g/mol]	0,128	0,00002	0,011	0,0001	0,003
$M_{n, \text{Gesamtaromaten}}$	[g/mol]	-0,911	0,0001	-0,043	-0,0003	-0,027
$M_{n, \text{pol. arom. Verb.}}$	[g/mol]	1,034	-0,001	0,027	-0,0002	0,045
$M_{n, \text{Asphaltene}}$	[g/mol]	-0,056	0,00008	-0,002	0,00007	-0,007
Konstante	[-]	306,075	1,067	-1,528	0,718	-44,160
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen						
Korrelationskoeffizient r		0,687	0,786	0,666	0,767	0,817
Bestimmtheitsmaß R ²		47,2 %	61,7 %	44,4 %	58,8 %	66,8 %

Tab. 28: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung ausgewählter Kennwerte der BBR-Untersuchung; (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)

relationen zeigen. Für die Formänderungsarbeit $E'_{0,4-0,2}$ und die maximale Ausziehlänge L_{\max} wird mithilfe der Linearkombinationen sogar ein Korrelationskoeffizient von $r > 0,9$ und somit eine sehr hohe Anpassungsgüte erreicht.

Demnach lassen sich mithilfe der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen auch die Kennwerte der Kraftduktilität bzw. der Formänderungsarbeit vorhersagen, wobei diesen Linearkombinationen definierte Prüftemperaturen für die unterschiedlichen Bitumensorten zugrunde liegen.

Weiterhin wurden zur Charakterisierung der Bitumen Krafrückstellversuche durchgeführt, wobei für die verschiedenen Bitumensorten wiederum unterschiedliche Prüftemperaturen angesetzt wurden. Zur Erfassung der Ergebnisse der Krafrückstellversuche wurden, wie bereits im Kapitel 4.2.3 beschrieben, Kraftverhältnisse zu unterschiedlichen Zeitpunkten gebildet sowie die Regressionskoeffizienten einer Anpassung mithilfe einer exponentiellen Abfallfunktion herangezogen. Für die drei betrachteten Dehnungsstufen der Krafrückstellversuche konnten jedoch keine gleichbleibend zufriedenstellenden Beschreibungen der jeweiligen Kennwerte erreicht werden. Zur Beschreibung der Krafrückstellung sind die Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen demnach nicht geeignet bzw. nicht ausreichend. Zudem ist die Durchführung von Krafrückstellversuchen an nicht polymermodifizierten Bitumenproben jedoch auch wenig zielführend.

Bezüglich der performance-orientierten Prüfverfahren wurde weiterhin versucht, die Kennwerte der BBR-Untersuchung mithilfe von Linearkombinationen unter Berücksichtigung der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen zu beschreiben. Dafür wurden zum einen die direkt aus der Prüfung ermittelte Steifigkeit S sowie der m -Wert bei -16 °C betrachtet.²³ Zum anderen wurden weiterhin die Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300\text{ MPa}$ sowie bei einem m -Wert von $m = 0,3$ und der m -Wert bei einer Steifigkeit von $S = 300\text{ MPa}$ bestimmt. In Tabelle 28 sind die Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der genannten Kennwerte aufgeführt, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich eine Belastungszeit von 60 s betrachtet wird. Anhand der aufgeführten Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße wird deutlich, dass sich für nahezu alle betrachteten Kennwerte der BBR-Untersuchung eine unbefriedigende Anpassungsgüte zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten einstellt. Eine mögliche Erklärung für diese unbefriedigenden Anpassungen könnte wiederum darin bestehen, dass die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens des Bitumens nicht ausreichend sind. Bei diesen Temperaturen scheinen weitere chemische Kennwerte für die Eigenschaften des Bitumens maßgebend zu sein, worauf im Kapitel 6.2 nochmals eingegangen wird.

²³ An dieser Stelle wurde eine Temperaturstufe von -16 °C gewählt, da alle Bitumenproben unabhängig von der Sorte und dem Alterungszustand bei dieser Temperatur geprüft wurden.

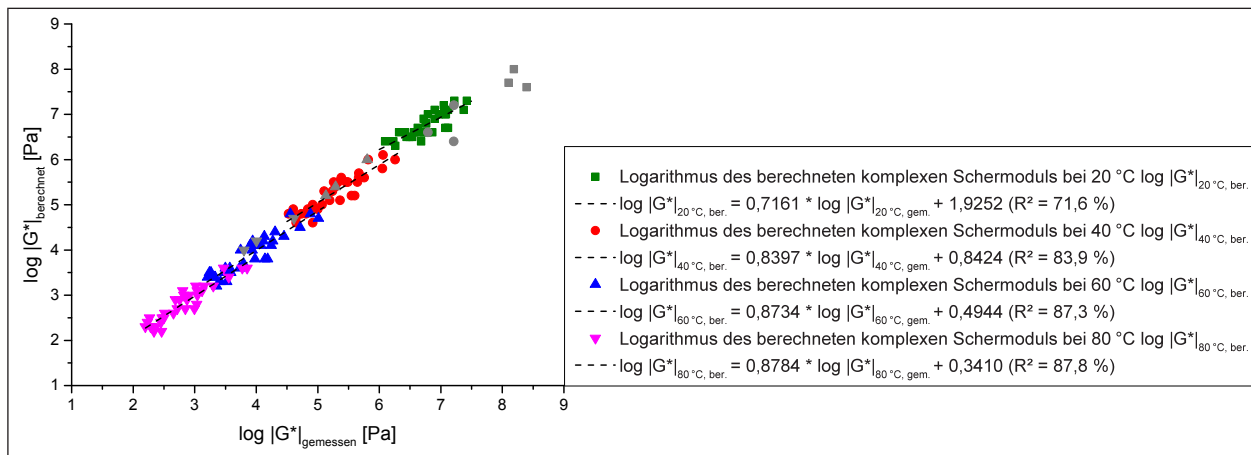


Bild 41: Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 29 berechneten Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 20 °C ($r = 0,846$), 40 °C ($r = 0,839$), 60 °C ($r = 0,873$) und 80 °C ($r = 0,878$); (Fallzahl: 33 Proben; Bitumen F: grau)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/ des			
		$\log G^* _{20^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\log G^* _{40^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\log G^* _{60^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\log G^* _{80^\circ\text{C}}$ [Pa]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,028	-0,035	-0,035	-0,031
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-0,032	-0,038	-0,032	-0,026
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	0,027	0,027	0,025	0,022
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	0,046	0,080	0,089	0,082
$M_{n, \text{gesKW}}$	[g/mol]	0,001	0,001	0,001	0,001
$M_{n, \text{Gesamtaromaten}}$	[g/mol]	-0,002	-0,003	-0,003	-0,002
$M_{n, \text{pol. arom. Verb.}}$	[g/mol]	0,001	0,002	0,002	0,002
$M_{n, \text{Asphaltene}}$	[g/mol]	-0,0001	-0,0002	-0,0002	-0,0001
Konstante	[-]	6,511	4,789	3,403	2,348
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen					
Korrelationskoeffizient r		0,846	0,916	0,934	0,937
Bestimmtheitsmaß R^2		71,6 %	83,9 %	87,3 %	87,9 %

Tab. 29: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)²⁴

Neben den bisher beschriebenen Prüfverfahren wurden weiterhin auch für die Kennwerte der DSR-Untersuchung Linearkombinationen auf der Grundlage der vier SARA-Fractionen ermittelt. Für die Bestimmung der Linearkombinationen wurden die einzelnen Temperaturstufen separat betrachtet, sodass für jede Temperaturstufe unterschiedliche Regressionskoeffizienten bestimmt wurden. Mit den gefundenen Linearkombinationen konnten dabei für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ in Abhängigkeit von der Temperatur gute bis sehr gute Anpassungen zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten festgestellt werden. In Bild 41 sind die tatsächlichen und mithilfe der Linearkombinationen berechneten Werte für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ auf den Temperaturstufen 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C gegenübergestellt,

während in Tabelle 29 die Regressionskoeffizienten sowie Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße aufgeführt sind. In Bild 41 sind die Werte des Bitumens F wiederum grau dargestellt, wobei die für die technisch hergestellten Bitumen gefundenen Zusammenhänge auch für das aus dem Naturasphalt gewonnenen Bitumen zutreffen.

Aus Tabelle 29 werden die guten bis sehr guten Anpassungen für den Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ deutlich, sodass dieser auf den betrachteten Temperaturstufen mithilfe der Gehalte

²⁴ Die Parameter der Linearkombinationen des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' , der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ sowie des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf allen Temperaturstufen von 0 °C bis 90 °C sind in Tabelle 63 und Tabelle 64 im Anhang A.5.1. zusammengefasst.

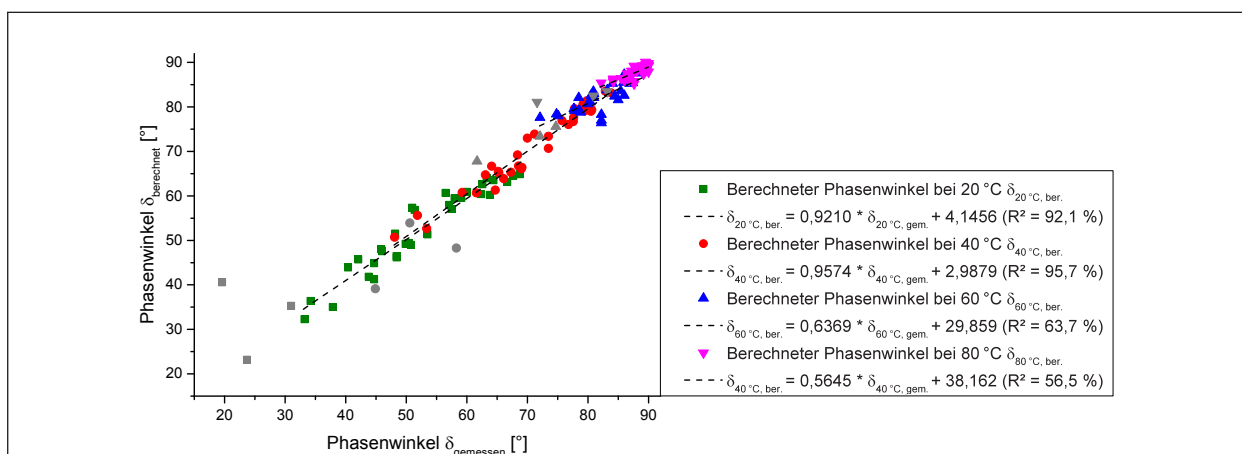


Bild 42: Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 30 berechneten Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 20 °C ($r = 0,960$), 40 °C ($r = 0,979$), 60 °C ($r = 0,798$) und 80 °C ($r = 0,751$) (Fallzahl: 33 Bitumenproben; Bitumen F: grau)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/ des			
		$\delta_{20\text{ °C}}$ [°]	$\delta_{40\text{ °C}}$ [°]	$\delta_{60\text{ °C}}$ [°]	$\delta_{80\text{ °C}}$ [°]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,137	-0,181	0,220	0,139
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	0,303	0,124	0,481	0,208
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	-0,388	-0,300	0,218	0,054
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-2,115	-2,025	-0,427	-0,159
$M_{n, \text{gesKW}}$	[g/mol]	-0,021	-0,009	0,005	0,005
$M_{n, \text{Gesamtaromaten}}$	[g/mol]	0,023	0,018	0,003	-0,001
$M_{n, \text{pol. arom. Verb.}}$	[g/mol]	-0,030	-0,019	-0,021	-0,007
$M_{n, \text{Asphaltene}}$	[g/mol]	0,002	0,002	0,002	0,001
Konstante	[-]	110,236	113,525	70,689	79,832
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen					
Korrelationskoeffizient r		0,960	0,979	0,798	0,751
Bestimmtheitsmaß R^2		92,1 %	95,7 %	63,7 %	56,5 %

Tab. 30: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C ; (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)²⁵

und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen beschrieben und prognostiziert werden kann. In Tabelle 29 ist jedoch auch ein tendenzieller Abfall der Anpassungsgüte mit abnehmender Temperatur festzustellen, sodass sich auf einer Temperaturstufe von 0 °C lediglich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,655$ ($R^2 = 42,9\%$) einstellt. Somit wird auch an dieser Stelle die Theorie bestätigt, dass der Einfluss der vier SARA-Fractionen auf die Eigenschaften des Bitumens bei tiefen Temperaturen vermutlich abnimmt, worauf im Kapitel 6.2 nochmals eingegangen wird.

Neben dem komplexen Schermodul $|G^*|$ konnten weiterhin auch für den Speichermodul G' , den Verlustmodul G'' und die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ im mittleren bis hohen Temperaturbereich gute bis sehr

gute Anpassungen zwischen den tatsächlichen und berechneten Kennwerten gefunden werden, sodass sich auch diese Kennwerte durch die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen beschreiben und prognostizieren lassen.

Weiterhin zeigt sich auch für den Phasenwinkel δ die Möglichkeit, diesen mithilfe der vier SARA-Fractionen zu beschreiben und zu prognostizieren. Die Anpassungen der Linearkombinationen sind in Bild 42 und Tabelle 30 für die Temperaturstufen 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C dargestellt. Das Bitumen F ist auch in diesem Diagramm wiederum durch graue Symbole dargestellt, wobei sich die zum Teil abwei-

²⁵ Die Parameter der Linearkombinationen des Phasenwinkels δ sind für alle Temperaturstufen von 0 °C bis 90 °C in Tabelle 65 in Anhang A.5.1. aufgeführt.

chenden Eigenschaften des aus dem Naturasphalt gewonnenen Bindemittels zeigen.

Anhand der Tabelle wird deutlich, dass die höchste Güte der Anpassung auf einer Temperaturstufe von 40 °C erreicht wird. Oberhalb der 40 °C ist ein abnehmender Trend zu erkennen, was durch die bei zunehmenden Temperaturen zu beobachtende Annäherung des Phasenwinkels δ an einen Wert von 90° begründet werden kann. Durch diese Annäherungen nimmt der Phasenwinkel δ auf den höheren Temperaturstufen stetig konstanter werdende Werte an, wodurch der Korrelationskoeffizient und das Bestimmtheitsmaß abnehmen. Der zunehmend konstantere Phasenwinkel δ auf den höheren Temperaturstufen ist auch in Bild 42 gut zu erkennen, da die Messwerte bei 60 °C und 80 °C nur noch sehr geringe Spannweiten aufweisen.

Von einer Temperatur von 40 °C ausgehend ist auch bei geringeren Temperaturen ein tendenzieller Abfall der Anpassungsgüte zu erkennen, wobei bei 0 °C lediglich noch ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,779$ ($R^2 = 60,7\%$) erreicht wird. Somit sprechen auch diese Ergebnisse dafür, dass im Bereich tieferer Temperaturen möglicherweise weitere chemische Kennwerte neben den vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Bitumeneigenschaften erforderlich sind (vgl. Kapitel 6.2).

Neben der Beschreibung und der Prognose der rheologischen Kennwerte erlauben die chemischen Eigenschaften des nicht gealterten Bitumens weiterhin auch Aussagen bezüglich des Alterungsverhaltens des Bitumens. Zur Quantifizierung dieser Aussagen wurden wiederum Linearkombinationen berechnet, wobei als abhängige Variable in Bezug auf die Alterungsbetrachtung die Alterungsindices der verschiedenen rheologischen Kennwerte dienen. Dabei ist zu beachten, dass die Alterungsindices jeweils lediglich für die elf Bitumen im nicht gealterten und somit im Ausgangszustand bestimmt werden konnten und die Fallzahl somit lediglich bei elf Proben liegt. Daher stellen die nachfolgend vorgestellten Beziehungen vorwiegend Tendenzen dar, die mithilfe weiterer Untersuchungen bestätigt werden sollten.

Als unabhängige Variablen wurden wiederum die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen berücksichtigt, wobei für diese Analysen jedoch lediglich der nicht gealterte Zustand herangezogen werden konnte.

Die Linearkombinationen wurden zunächst wieder für die konventionellen Prüfgrößen bestimmt, wobei

sich für den Alterungsindex des Erweichungspunkts eine sehr gute Anpassung zwischen dem tatsächlichen und dem berechneten Alterungsindex einstellt. Die bestimmte Linearkombination lautet diesbezüglich:

$$\begin{aligned} \text{AI EP}_{\text{SARA}} [-] &= 0,017 \cdot \text{gesKW} [\text{M.-%}] \\ &- 0,014 \cdot \text{Aromaten} [\text{M.-%}] \\ &+ 0,004 \cdot \text{pol.arom.V.} [\text{M.-%}] \\ &+ 0,016 \cdot \text{Aphaltene} [\text{M.-%}] \\ &- 0,00003 \cdot M_{n, \text{gesKW}} [\text{g/mol}] \\ &+ 0,00004 \cdot M_{n, \text{Aromaten}} [\text{g/mol}] \\ &+ 0,001 \cdot M_{n, \text{pol.arom.V.}} [\text{g/mol}] \\ &- 0,00007 \cdot M_{n, \text{Asphaltene}} [\text{g/mol}] \\ &- 0,178 \end{aligned} \quad \text{Gl. 6}$$

In Bild 43 sind die tatsächlichen und die berechneten Alterungsindices des Erweichungspunkts gegenübergestellt.

Anhand des Bildes sowie des Korrelationskoeffizienten von $r = 0,990$ und dem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 98,1\%$ verdeutlicht sich die sehr hohe Güte der betrachteten Anpassung. Somit zeigt sich, dass das Alterungsverhalten des Bitumens tatsächlich mithilfe der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben und prognostiziert werden kann.

Für das Bitumen F, das in Bild 43 durch das graue Rechteck dargestellt ist, zeigt sich an dieser Stelle ein deutlich abweichendes Alterungsverhalten.

Für die weiteren konventionellen Prüfgrößen ergibt sich für die Anpassungen der Alterungsindices eine zum Teil deutlich geringere Güte (vgl. Tabelle 31), die lediglich eine gröbere Abschätzung des Alterungsverhaltens erlaubt. Für die Penetration wird jedoch ein Korrelationskoeffizient von $r > 0,8$ und somit eine starke Korrelation zwischen dem tatsächlichen und dem berechneten Alterungsindex erreicht. Möglicherweise wäre für den Alterungsindex der Penetration wie auch für die Penetration selbst eine Verbesserung der Anpassung durch die getrennte Betrachtung der Aromaten in Mono-, Di- und Polyaromaten denkbar. Im Rahmen dieser Untersuchungen kann darüber jedoch keine verlässliche Aussage getroffen werden, da bei Berücksichtigung der Mono-, Di- und Polyaromaten anstelle der Gesamtaromaten die Anzahl der unabhängigen Variablen auf 12 ansteigen würde. Demgegenüber ständen jedoch lediglich 11 untersuchte Bitumenproben, sodass keine vertraulichen Ergebnisse mehr erzielt werden.

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des	
		AI PEN [-]	AI PI [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,016	-0,079
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-0,004	0,018
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	-0,023	-0,006
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-0,005	0,009
$M_{n, gesKW}$	[g/mol]	-0,0002	0,001
$M_{n, Gesamtaromaten}$	[g/mol]	0,001	-0,001
$M_{n, pol.arom.Verb.}$	[g/mol]	-0,0004	-0,003
$M_{n, Asphaltene}$	[g/mol]	0,0001	0,00006
Konstante	[-]	1,303	3,420
Zusammenhang zwischen ber. und tats. AI der Prüfgrößen			
Korrelationskoeffizient r		0,877	0,748
Bestimmtheitsmaß R ²		77,0 %	55,9 %

Tab. 31: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex der Penetration AI PEN und des Penetrationsindex AI PI; (Fallanzahl: 11 Bitumenproben)

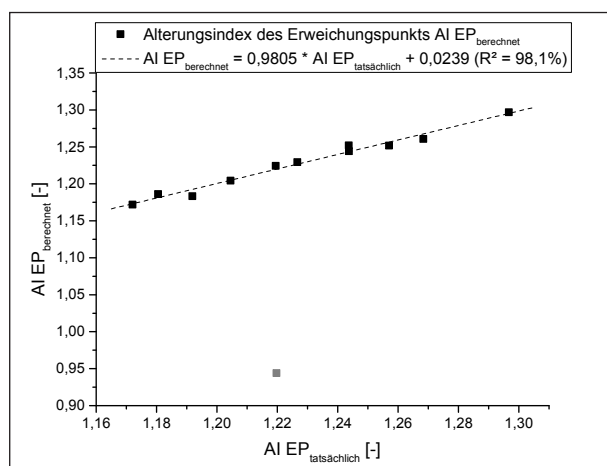


Bild 43: Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombination AI EP_{SARA} berechneten Alterungsindex des Erweichungspunkts ($r = 0,990$); (Fallzahl: 11 Proben; Bitumen F: grau)

Für den Alterungsindex des Penetrationsindex wird nach Tabelle 31 lediglich ein Korrelationskoeffizient von $r < 0,8$ und somit auch lediglich eine schwächere Korrelation zwischen dem tatsächlichen und dem berechneten Alterungsindex erreicht. Eine Erklärung ergibt sich an dieser Stelle möglicherweise durch die geringe zugrundeliegende Fallzahl, weshalb auftretende Streuungen stärker ins Gewicht fallen könnten.

Zusätzlich zu den konventionellen Prüfgrößen wurden weiterhin auch die Alterungsindices der performance-orientierten Kennwerte untersucht, wobei zunächst wiederum die Duktilitätsprüfung betrachtet wurde. Bezüglich der Kraftduktilität und der Formänderungsarbeit ergaben sich sehr gute An-

passungen zwischen den tatsächlichen und den berechneten Alterungsindices, wobei die berechneten Alterungsindices wiederum auf Linearkombinationen mit den Gehalten und den Molmassenmittelwerten M_n der vier SARA-Fractionen beruhen (vgl. Tabelle 32). Lediglich für die maximale Ausziehlänge L_{max} ergab sich ein Korrelationskoeffizient von $r < 0,8$ und somit ein schwacher Zusammenhang zwischen den tatsächlichen und den berechneten Alterungsindices, was möglicherweise durch die geringe Probenanzahl oder durch die vergleichsweise geringe Reproduzierbarkeit dieses Kennwerts hervorgerufen sein könnte.

Grundsätzlich zeigt sich jedoch, dass auch der Alterungseinfluss auf das Duktilitätsverhalten des Bitumens mithilfe der vier SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben und prognostiziert werden kann.

Der Alterungsindex der Formänderungsarbeit $E'_{0,4-0,2}$ konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht bestimmt werden, da für die langzeitgealterten Bitumenproben eine Ausziehlänge von 40 cm nicht mehr erreicht wurde.

Weiterhin ist auch an dieser Stelle zu beachten, dass die verschiedenen Bitumensorten bei unterschiedlichen Temperaturen geprüft wurden und somit die variierenden Prüftemperaturen die Basis für die Ergebnisse darstellen.

Neben der Kraftduktilität und der Formänderungsarbeit wurden weiterhin auch die Alterungsindices

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des		
		AI E _{0,2} [-]	AI F _{max} [-]	AI L _{max} [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	1,119	0,812	0,009
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	0,704	0,561	-0,002
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	0,893	0,695	0,002
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	1,087	0,934	0,000005
M _{n, gesKW}	[g/mol]	0,015	0,015	-0,001
M _{n, Gesamtaromaten}	[g/mol]	-0,037	-0,032	0,001
M _{n, pol.arom.Verb.}	[g/mol]	0,043	0,033	0,0005
M _{n, Asphaltene}	[g/mol]	-0,002	-0,0004	-0,00002
Konstante	[-]	-92,363	-74,691	-0,236
Zusammenhang zwischen ber. und tats. AI der Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,980	0,993	0,769
Bestimmtheitsmaß R ²		96,0 %	98,5 %	59,2 %

Tab. 32: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Alterungsindices ausgewählter Kennwerte der Kraftduktilitätsuntersuchung sowie der Formänderungsarbeit; (Fallanzahl: 11 Bitumenproben; Prüftemperaturen: 20/30, 30/45: 25 °C; 50/70: 13 °C; 70/100: 7 °C)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des		
		AI (F _{80s} /F _{20s}) _{100 %Dehnung} [-]	AI (F _{80s} /F _{20s}) _{333 %Dehnung} [-]	AI (F _{80s} /F _{20s}) _{667 %Dehnung} [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	0,146	0,093	-0,200
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	0,033	0,070	-0,052
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	0,071	0,075	-0,146
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	0,031	0,128	-0,101
M _{n, gesKW}	[g/mol]	-0,001	0,004	-0,0003
M _{n, Gesamtaromaten}	[g/mol]	-0,002	-0,007	0,005
M _{n, pol.arom.Verb.}	[g/mol]	0,007	0,009	-0,009
M _{n, Asphaltene}	[g/mol]	-0,0003	-0,00006	0,0003
Konstante	[-]	-6,921	-11,595	13,812
Zusammenhang zwischen ber. und tats. AI der Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,944	0,875	0,931
Bestimmtheitsmaß R ²		89,1 %	76,6 %	86,7 %

Tab. 33: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Alterungsindices ausgewählter Kennwerte der Krafrückstellversuche (Fallanzahl: 11 Bitumenproben; Prüftemperaturen: 20/30, 30/45: 25 °C; 50/70: 13 °C; 70/100: 7 °C)

der Krafrückstellung betrachtet, wobei an dieser Stelle die Kraftverhältnisse zu unterschiedlichen Zeitpunkten herangezogen wurden. In diesen Verhältnissen wurde die abfallende Kraft während der konstanten Dehnung zu unterschiedlichen Zeitpunkten gegenübergestellt, wobei bei abnehmenden Verhältnissen ein stärkerer Abfall der Kraft in der betrachteten Zeitspanne einsetzt. In Tabelle 33 sind die Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Alterungsindices für das Kraftverhältnis von 80 s zu 20 s auf allen drei Dehnungsstu-

fen angegeben, wobei auch an dieser Stelle wiederum die für die verschiedenen Bitumensorten variierenden Prüftemperaturen zu beachten sind. Nach den in Tabelle 33 aufgeführten Ergebnissen zeigen sich für die Linearkombinationen gute bis sehr gute Anpassungen an die tatsächlichen Alterungsindices der Kräfteverhältnisse. Somit lassen sich auch die Alterungsindices verschiedener Kennwerte der Krafrückstellversuche mithilfe der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen im nicht gealterten Bitumen beschreiben.

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des				
		AI $S_{-16\text{ °C}, 60\text{ s}}$ [-]	AI $m_{-16\text{ °C}, 60\text{ s}}$ [-]	AI $T_{S=300\text{ MPa}, 60\text{ s}}$ [-]	AI $m_{S=300\text{ MPa}, 60\text{ s}}$ [-]	AI $T_{m=0,3, 60\text{ s}}$ [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,207	0,006	0,018	-0,038	-0,010
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	0,099	-0,015	0,008	-0,015	0,017
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	-0,094	-0,007	-0,001	-0,018	-0,006
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-0,048	0,005	0,006	-0,007	-0,004
M_n , gesKW	[g/mol]	0,003	0,00009	-0,0002	0,001	0,001
M_n , Gesamtaromaten	[g/mol]	-0,001	0,0002	-0,00003	-0,0002	-0,001
M_n , pol. arom. Verb.	[g/mol]	-0,012	0,0001	0,001	-0,001	-0,001
M_n , Asphaltene	[g/mol]	-0,0003	0,00009	0,000009	0,0001	0,00001
Konstante	[-]	14,381	0,674	-0,046	2,883	1,257
Zusammenhang zwischen tats. und tats. AI der Prüfgrößen						
Korrelationskoeffizient r		0,965	0,973	0,807	0,983	0,953
Bestimmtheitsmaß R ²		93,1 %	94,7 %	65,2 %	96,6 %	90,8 %

Tab. 34: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex ausgewählter Kennwerte der BBR-Untersuchung; (Fallanzahl: 11 Bitumenproben)

Weiterhin wurden in Bezug auf die performance-orientierten Prüfverfahren auch die Alterungsindices der BBR-Untersuchungen betrachtet, wobei wiederum die Steifigkeit und der m-Wert bei -16 °C , die Temperatur bei $S = 300\text{ MPa}$ und $m = 0,3$ sowie der m-Wert bei $S = 300\text{ MPa}$ bei einer Belastungszeit von 60 s herangezogen wurden. Die ermittelten Parameter der Linearkombinationen sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Anhand der Tabelle 34 wird deutlich, dass auch für die Alterungsindices der BBR-Kennwerte überwiegend Korrelationskoeffizienten von $r > 0,9$ und somit starke Anpassungen der Linearkombinationen an die tatsächlichen Alterungsindices gefunden wurden. Lediglich beim Alterungsindex der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300\text{ MPa}$ liegt der Korrelationskoeffizient bei $r = 0,807$, der jedoch einen gerade noch starken Zusammenhang zwischen den tatsächlichen und den berechneten Alterungsindices verdeutlicht.

Somit erlauben die Gehalte und Molmassenmittewerte M_n der vier SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand auch in Bezug auf die BBR-Kennwerte eine Aussage über das Alterungsverhalten der Bitumen. Aufgrund dieser Ergebnisse scheinen die Veränderungen infolge der Alterung auch im Bereich tiefer Temperaturen von den SARA-Fractionen abzuhängen, während bei der absoluten Betrachtung der BBR-Kennwerte allein durch die Berücksichtigung der SARA-Fractionen lediglich eine geringe

Anpassungsgüte zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten erreicht wurde. Die gefundenen Zusammenhänge zwischen den Alterungsindices und den SARA-Fractionen sollte aufgrund dieser etwas widersprüchlichen Ergebnisse durch weitere Untersuchungen mit einer größeren Probenanzahl verifiziert werden.

Neben den Duktilitäts- und BBR-Untersuchungen wurden weiterhin auch die Alterungsindices der DSR-Prüfung betrachtet, wobei auch an dieser Stelle wiederum die separate Betrachtung der einzelnen Temperaturstufen erfolgte.

In Bild 44 bzw. Tabelle 35 sind die Linearkombinationen der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Alterungsindices des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ für die Temperaturstufen 10 °C , 20 °C , 40 °C , 60 °C und 80 °C dargestellt bzw. die Parameter der Linearkombinationen zusammengefasst.

In Bild 44 sind die Werte des aus dem Naturasphalt gewonnenen Bitumens F wiederum grau dargestellt, wobei sich das gegenüber den technisch hergestellten Bitumen deutlich abweichende Alterungsverhalten verdeutlicht.

Die in Tabelle 35 aufgeführten Bestimmtheitsmaße und Korrelationskoeffizienten zeigen auf nahezu allen Temperaturstufen eine mindestens starke Anpassung zwischen den tatsächlichen und den berechneten Alterungsindices des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$, wobei für die geringeren Tempera-

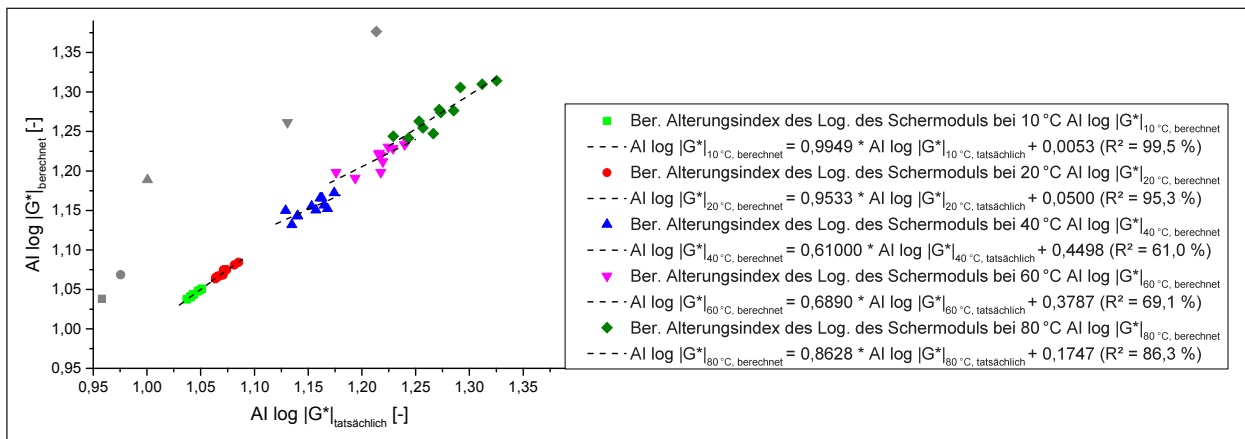


Bild 44: Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 35 berechneten Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 10 °C ($r = 0,998$), 20 °C ($r = 0,976$), 40 °C ($r = 0,779$), 60 °C ($r = 0,829$) und 80 °C ($r = 0,929$); (Fallzahl: 11 Bitumenproben; Bitumen F: grau)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der/ des				
		AI $\log G^* _{10^\circ C}$ [-]	AI $\log G^* _{20^\circ C}$ [-]	AI $\log G^* _{40^\circ C}$ [-]	AI $\log G^* _{60^\circ C}$ [-]	AI $\log G^* _{80^\circ C}$ [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,002	-0,002	-0,010	-0,007	-0,006
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-0,001	-0,002	-0,006	-0,005	-0,004
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	-0,003	-0,002	-0,008	-0,006	-0,004
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-0,002	-0,002	-0,008	-0,004	0,003
$M_{n, \text{gesKW}}$	[g/mol]	-0,000002	0,00003	-0,000002	0,00001	0,0001
$M_{n, \text{Gesamtaromaten}}$	[g/mol]	0,00003	-0,00002	0,0002	0,0003	0,0001
$M_{n, \text{pol. arom. Verb.}}$	[g/mol]	-0,00005	-0,00003	-0,0004	-0,0003	-0,0004
$M_{n, \text{Asphaltene}}$	[g/mol]	0,000006	0,000002	0,00004	0,00003	0,00003
Konstante	[-]	1,239	1,272	1,905	1,712	1,621
Zusammenhang zwischen ber. und tats. AI der Prüfgrößen						
Korrelationskoeffizient r		0,998	0,976	0,779	0,829	0,929
Bestimmtheitsmaß R^2		99,5 %	95,3 %	60,7 %	68,8 %	86,2 %

Tab. 35: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C (Fallzahl: 11 Bitumenproben)

turen die höchsten Korrelationskoeffizienten bestimmt werden. Die Temperaturstufe von 0 °C wurde in Bezug auf diese Untersuchungen nicht betrachtet, da die DSR-Messungen der Bitumen der Sorte 20/30 im langzeitgealterten Zustand auf dieser Temperaturstufe nicht mehr möglich war. Somit konnten die entsprechenden Alterungsindices nicht berechnet werden und die Fallanzahl zur Bestimmung der Linearkombinationen wäre noch geringer geworden. Dennoch zeigt sich auch bereits für eine Temperaturstufe bei 10 °C, dass das Alterungsverhalten des Bitumens auch bei geringeren Temperaturen sehr gut durch die SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben werden können. Im Gegensatz dazu führ-

te die Beschreibung der absoluten Werte für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ bei den geringeren Temperaturen zu kontinuierlich abnehmenden Korrelationskoeffizienten zwischen den tatsächlichen und den berechneten Kennwerten. Somit scheint sich, wie bereits bei den Kennwerten der BBR-Prüfung, auch an dieser Stelle zu zeigen, dass das Alterungsverhalten bei tiefen Temperaturen stärker von den SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand abhängt als die absoluten Werte der Prüfgrößen. Auch in Bezug auf die DSR-Ergebnisse sollten die gefundenen Zusammenhänge jedoch durch weitere Untersuchungen mit einem größeren Stichprobenumfang verifiziert werden.

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des		
		AI log G' _{50 °C} [-]	AI log G'' _{50 °C} [-]	AI log η* _{50 °C} [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	0,012	-0,015	-0,021
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	0,023	-0,007	-0,011
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	0,003	-0,011	-0,017
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-0,010	-0,009	-0,014
M _{n, gesKW}	[g/mol]	0,001	0,00001	0,00003
M _{n, Gesamtaromaten}	[g/mol]	-0,0003	0,0003	0,0004
M _{n, pol.arom.Verb.}	[g/mol]	-0,001	-0,001	-0,001
M _{n, Asphaltene}	[g/mol]	-0,0001	0,00005	0,00007
Konstante	[-]	1,004	2,164	2,729
Zusammenhang zwischen ber. und tats. AI der Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,962	0,817	0,802
Bestimmtheitsmaß R ²		92,5 %	66,8 %	64,3 %

Tab. 36: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex des Logarithmus des Speichermoduls G', des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität |η*| auf einer Temperaturstufe von 50 °C (Fallzahl: 11 Bitumenproben)

Zudem ergibt sich bei einer Temperaturstufe von 40 °C lediglich eine schwache Korrelationsstärke von $r < 0,8$ zwischen den tatsächlichen und den berechneten Alterungsindices, was jedoch aufgrund der hohen Korrelationsstärken auf den übrigen Temperaturstufen auf die geringe Fallzahl und die dadurch stärker gewichteten Streuungen zurückgeführt wurde.

Grundsätzlich konnte anhand der Ergebnisse gezeigt werden, dass auch der Alterungsindex des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ und somit das Alterungsverhalten in Bezug auf die Steifigkeit mithilfe der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben und prognostiziert werden kann.

Zusätzlich zum komplexen Schermodul $\log |G^*|$ wurden weiterhin auch für die Alterungsindices des Speichermoduls $\log G'$, des Verlustmoduls $\log G''$ und der komplexen Viskosität $\log |\eta^*|$ Linearkombinationen der vier SARA-Fractionen gebildet, die beispielhaft für eine mittlere Temperaturstufen von 50 °C in Tabelle 36 gezeigt sind. Anhand der darin aufgeführten Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße wird die ebenfalls starke bis sehr starke Anpassungsgüte der Linearkombinationen an die tatsächlichen Alterungsindices deutlich.

Somit kann auch das Alterungsverhalten in Bezug auf den elastischen Anteil, den viskosen Anteil und die Viskosität des Bitumens anhand der SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben und prognostiziert werden.

Als weitere Prüfgröße der DSR-Untersuchung wurden auch die Alterungsindices des Phasenwinkels δ betrachtet, deren Linearkombinationen mit den dazugehörigen Parametern für die Temperaturstufen 10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C in Bild 45 und Tabelle 37 dargestellt und zusammengefasst sind. In Bild 45 sind anhand der grauen Rechtecke wiederum das teilweise stark abweichende Alterungseigenschaften des aus dem Naturasphalt gewonnenen Bitumens F zu erkennen.

Die Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der Tabelle 37 zeigen, dass für nahezu alle betrachteten Temperaturstufen eine gute bis sehr gute Anpassungsgüte der Linearkombinationen an die tatsächlichen Alterungsindices erreicht wird. Gleichzeitig ist an dieser Stelle jedoch wiederum die tendenzielle Abnahme der Korrelationsstärke mit abnehmender Temperatur festzustellen, sodass auf einer Temperaturstufe von 10 °C lediglich ein Korrelationskoeffizient von $r = 0,796$ vorliegt. Somit scheinen im Bereich tieferer Temperaturen wiederum zusätzliche chemische Eigenschaften erforderlich zu sein, um alterungsbedingte Veränderungen in Bezug auf das Verformungsverhalten genauer erfassen zu können. Die Notwendigkeit von zusätzlichen chemischen Eigenschaften zur Beschreibung der Bitumeneigenschaften wurde bereits bei der Betrachtung der absoluten Phasenwinkel δ festgestellt, wobei die Auswirkungen auf die absoluten Werte des Phasenwinkels δ deutlich stärker ausgeprägt waren.

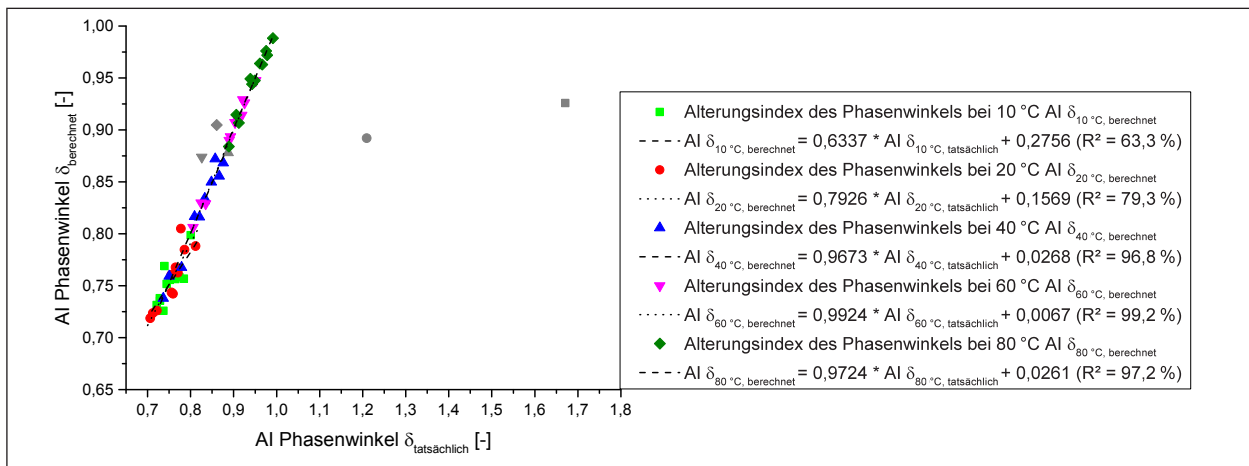


Bild 45: Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 37 berechneten Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 10 °C ($r = 0,796$), 20 °C ($r = 0,891$), 40 °C ($r = 0,983$), 60 °C ($r = 0,996$) und 80 °C ($r = 0,986$); (Fallzahl: 11 Bitumenproben; Bitumen F: grau)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des				
		AI $\delta_{10\text{ °C}}$ [-]	AI $\delta_{20\text{ °C}}$ [-]	AI $\delta_{40\text{ °C}}$ [-]	AI $\delta_{60\text{ °C}}$ [-]	AI $\delta_{80\text{ °C}}$ [-]
Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,024	-0,024	-0,012	-0,015	-0,013
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-0,011	-0,006	-0,005	-0,004	-0,002
Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	-0,015	-0,014	-0,005	-0,008	-0,006
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-0,010	-0,013	-0,016	-0,018	-0,012
$M_{n, \text{gesKW}}$	[g/mol]	-0,00005	-0,00009	0,00009	0,00006	0,00007
$M_{n, \text{Gesamtaromaten}}$	[g/mol]	0,0001	0,0001	-0,0002	-0,00006	-0,000001
$M_{n, \text{pol. arom. Verb.}}$	[g/mol]	-0,001	-0,001	-0,0004	-0,0005	-0,0003
$M_{n, \text{Asphaltene}}$	[g/mol]	0,0001	0,00007	0,00002	0,00003	0,00004
Konstante	[-]	2,124	2,217	1,916	1,990	1,631
Zusammenhang zwischen ber. und tats. AI der Prüfgrößen						
Korrelationskoeffizient r		0,796	0,891	0,983	0,996	0,986
Bestimmtheitsmaß R^2		63,3 %	79,3 %	96,7 %	99,2 %	97,2 %

Tab. 37: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C; (Fallzahl: 11 Bitumenproben)

Die sehr hohe Anpassungsgüte der Linearkombinationen an die tatsächlichen Alterungsindices im Bereich hoher Temperaturen ist höchstwahrscheinlich den zunehmend konstanter werdenden Phasenwinkeln δ geschuldet, die zu stetig geringeren Schwankungen der Alterungsindices in diesem Bereich führen.

Grundsätzlich zeigt sich für das Alterungsverhalten des Phasenwinkels δ und somit des Verformungsverhaltens, dass dieses im Bereich der mittleren und hohen Temperaturen ebenfalls durch die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand beschrieben und prognostiziert werden kann.

Nach der Betrachtung der Zusammenhänge zwischen der Chemie und der Rheologie sowie dem

Alterungsverhalten sollte weiterhin auch eine quantitative Abhängigkeit zwischen dem chemischen Aufbau der Bitumen und dem Haftverhalten zum Gestein gefunden werden. Für die Betrachtung des Haftverhaltens wurden als unabhängige Variablen zum einen wiederum die chemischen Bitumenkennwerte eingesetzt, die sich in den Gehalten und den Molmassenmittelwerten M_n der SARA-Fractionen zeigen. Zum anderen wurden in den Linearkombinationen jedoch auch Gesteinskennwerte berücksichtigt, da diese einen entscheidenden Einfluss auf das Haftvermögen zwischen den beiden Komponenten aufweisen [37, S. 92]. Aufgrund der im Kapitel 5.3 gefundenen Korrelationen wurden zur Beschreibung der Gesteinscharakteristik der Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 und der isoelektrische Punkt

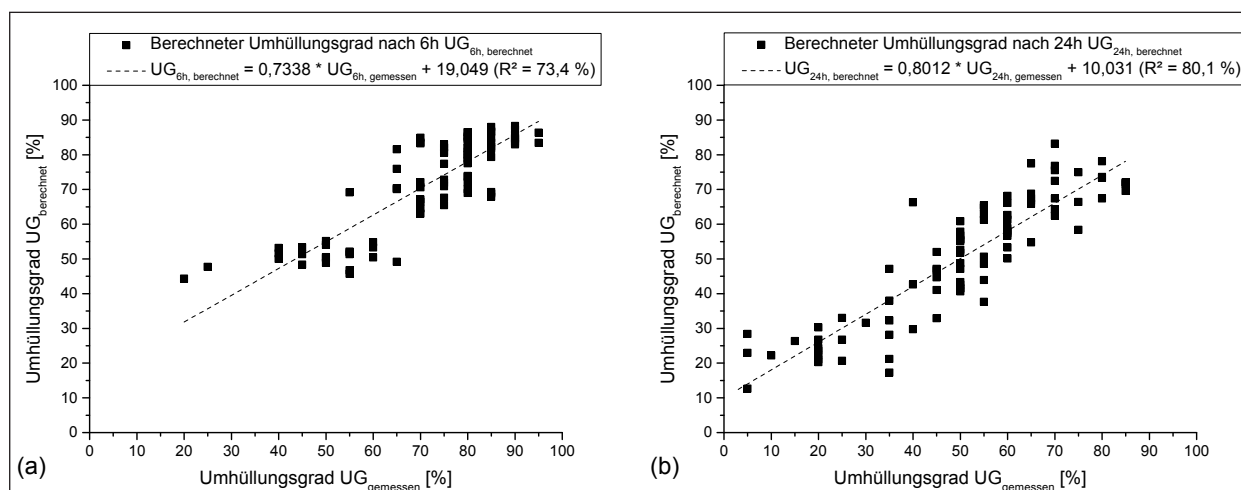


Bild 46: Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 38 berechneten Umhüllungsgrads UG des Rolling Bottle Tests nach (a) 6 h ($r = 0,857$) und nach (b) 24 h ($r = 0,895$) Belastungszeit (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)

			Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen und zwei Gesteinskennwerte zur Beschreibung des	
			UG _{6h} [%]	UG _{24h} [%]
Bitumen	Gehalt an gesKW	[M.-%]	0,274	0,573
	Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-0,254	-0,555
	Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	0,271	0,012
	Gehalt Asphaltene	[M.-%]	0,339	0,928
	M _{n, gesKW}	[g/mol]	0,002	0,053
	M _{n, Gesamtaromaten}	[g/mol]	-0,006	-0,040
	M _{n, pol. arom. Verb.}	[g/mol]	-0,010	-0,054
	M _{n, Asphaltene}	[g/mol]	0,005	0,014
Gestein	Gehalt an SiO ₂	[M.-%]	-0,787	-0,823
	Isoelektrischer Punkt	[-]	-3,717	-2,804
Konstante			128,113	105,340
Zusammenhang zwischen ber. und tats. Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r			0,857	0,895
Bestimmtheitsmaß R ²			73,4 %	80,1 %

Tab. 38: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen und einiger Gesteinskennwerte zur Beschreibung des Umhüllungsgrads des Rolling Bottle Test nach 6 h und nach 24 h Belastungszeit (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)

als zusätzliche unabhängige Variablen in den Analysen berücksichtigt.

Als abhängige Variable diente zur Bewertung des Haftverhaltens der Umhüllungsgrad aus dem Rolling Bottle Test nach 6 h und nach 24 h Beanspruchungszeit. Weiterhin wurden als Fälle zur Bestimmung der Linearkombinationen jeweils die Kombinationen zwischen den elf Bitumen im nicht gealterten sowie im langzeitgealterten Zustand und den vier Gesteinen herangezogen, sodass sich insge-

samt eine Fallzahl von 88 Probenkombinationen ergab. Die ermittelten Linearkombinationen sowie deren Parameter sind in Bild 46 dargestellt und Tabelle 38 zusammengefasst.

Anhand Bild 46 und der in Tabelle 38 aufgeführten Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße wird deutlich, dass der Umhüllungsgrad durch die berücksichtigten Bitumen- und Gesteinskennwerte gut beschrieben und prognostiziert werden kann. Grundsätzlich sind jedoch noch teilweise deutliche

Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Umhüllungsgraden zu erkennen. Dies kann u. a. darauf zurückgeführt werden, dass die Auswertung des Umhüllungsgrads visuell erfolgt und somit jeweils auch ein subjektiver Faktor in die Ergebnisse einfließt. Weiterhin werden die Umhüllungsgrade auf Werte im Abstand von 5 %-Schritten gerundet, sodass zum einen durch den subjektiven Faktor und zum anderen durch das Runden der Messergebnisse Ungenauigkeiten in die Ergebnisse eingetragen werden können. Möglicherweise verbessern sich die Effektivität des Verfahrens und somit auch die Anpassung der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der Bitumen- und Gesteinskennwerte durch die Einführung von bildgebenden Auswertungsverfahren, die eine objektivere und rundungsfreie Erfassung des Umhüllungsgrads erlauben.

Das Haftverhalten zwischen Bitumen und Gestein wird grundsätzlich sehr stark von der Viskosität des Bitumens beeinflusst [37, S. 79; 40, S. 13]. Zur Überprüfung dieses Einflusses wurden ergänzende Analysen durchgeführt, in denen die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ auf unterschiedlichen Temperaturstufen (20 °C, 50 °C, 80 °C) als zusätzliche unabhängige Variable berücksichtigt wurde. Die Berücksichtigung der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ führte jedoch zu einer maximalen Erhöhung des Korrelationskoeffizienten von $\Delta r = +0,017$ bzw. das Bestimmtheitsmaßes von $\Delta R^2 = +0,0003$ %, sodass die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ keine signifikante Verbesserung der Anpassungsgüte bewirkt. Da der Einfluss der Bitumenviskosität auf das Haftverhalten jedoch bekannt ist, scheint dieser bereits durch die verwendeten chemischen Kennwerte erfasst zu sein.

Weiterhin weisen die Gesteine nach den Literaturangaben einen größeren Einfluss auf das Haftverhalten zum Bitumen auf als das Bindemittel selbst [37]. Diese Aussage wurde auch anhand der im Rahmen dieses Projekts ermittelten Linearkombination überprüft, wofür die sogenannten Beta-Koeffizienten der multiplen linearen Regressionsanalyse betrachtet wurden. Bei diesen Beta-Koeffizienten handelt es sich um die standardisierten Regressionskoeffizienten der Linearkombination, wobei aufgrund der Standardisierung ein direkter Vergleich der Regressionskoeffizienten und somit eine direkte Bewertung des Einflusses der einzelnen unabhängigen Variablen auf die abhängige Variable möglich ist [75, S. 406f]. Bei der Betrachtung der Beta-Koeffizienten der zum Haftverhalten ermittelten Linearkombinationen nach Tabelle 38 zeigt sich, dass die

Eigenschaften der Gesteine mit Werten für die Beta-Koeffizienten von 0,5 bis 1,6 deutlich mehr Gewicht in Bezug auf den Umhüllungsgrad aufweisen als die Bitumeneigenschaften mit Werten für die Beta-Koeffizienten zwischen 0,002 bis 0,42. Demnach bestätigen diese Ergebnisse, dass die Gesteine einen größeren Einfluss auf das Haftverhalten aufzeigen als die Bitumen selbst.

Zur Verbesserung der Beschreibung bzw. der Prognose des Umhüllungsgrads wurden weiterhin Analysen unter Berücksichtigung zusätzlicher Bitumen- und Gesteinskennwerte durchgeführt. Diese zusätzlichen Kennwerte zeigen sich bezüglich des Bitumens in Form des Aliphatenindex $I_{\text{Aliphaten,ges}}$, des Carbonylindex I_{Carbonyl} und des Sulfoxidindex $I_{\text{Sulfoxide}}$ aus den FTIR-Untersuchungen. Bezüglich der Gesteinseigenschaften führt die Berücksichtigung des Gehalts an Natronfeldspat zu einer weiteren Erhöhung der Anpassungsgüte. In Bild 47 sind die tatsächlichen und die berechneten Umhüllungsgrade nach 6 h und 24 h Belastungszeit dargestellt, während in Tabelle 39 die Parameter der Linearkombinationen aufgeführt sind.

Durch die Berücksichtigung der zusätzlichen Kennwerte kann die Anpassungsgüte an den tatsächlichen Umhüllungsgrad in Form des Korrelationskoeffizienten der Linearkombination sowohl nach 6 h als auch nach 24 h um bis zu 4 % gesteigert werden. Somit zeigt der Umhüllungsgrad bezogen auf die Bitumeneigenschaften neben den SARA-Fractionen weitere Abhängigkeiten zu den funktionellen Gruppen des Bitumens in Form der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen, deren haftverbessernde Eigenschaften bereits bekannt sind (nach [39]). Überraschenderweise zeigt sich auch ein Zusammenhang zu den unpolaren Aliphaten des Bitumens, der für den Kalkstein jedoch bereits bei den bilateralen Korrelationen im Kapitel 5.3 aufgefallen war. Der in der Linearkombination berücksichtigte Aliphatenindex $I_{\text{Aliphaten,ges}}$ berechnet sich dabei in Anlehnung an FENG et al. [95] aus dem Verhältnis der Summe der Höhen der Aliphatenpeaks bei 1455 cm^{-1} und 1377 cm^{-1} zu der Summe der Höhen der Aliphatenpeaks bei 2921 cm^{-1} und 2852 cm^{-1} (vgl. Kapitel 4.2.1) und beinhaltet auf diese Weise Informationen über den Aufbau der im Bitumen enthaltenen Aliphaten. Somit geht durch diesen Index der Aufbau der Aliphaten des Bitumens in die Berechnung des zu erwartenden Umhüllungsgrads ein.

Bezüglich der Relevanz der unabhängigen Variablen ist bei dieser Analyse eine Verschiebung der Be-

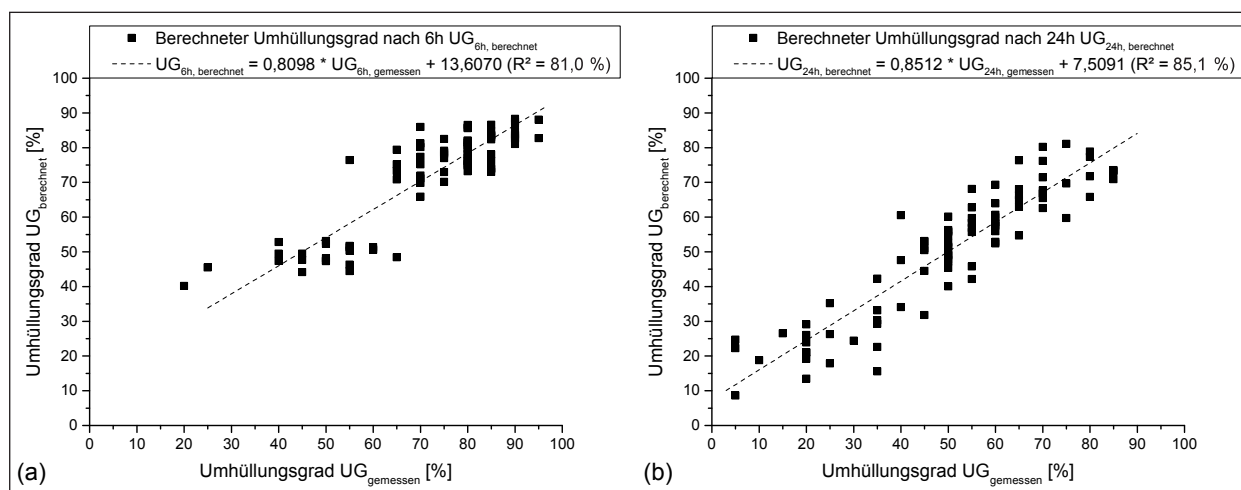


Bild 47: Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 39 berechneten Umhüllungsgrads UG des Rolling Bottle Tests nach (a) 6 h ($r = 0,900$) und nach (b) 24 h ($r = 0,923$) Belastungszeit; (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)

			Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung von 12 Bitumen- und drei Gesteinskennwerte zur Beschreibung des	
			UG _{6h} [%]	UG _{24h} [%]
Bitumen	Gehalt an gesKW	[M.-%]	-0,075	1,522
	Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	-0,141	0,810
	Gehalt pol. arom. Verb.	[M.-%]	0,041	0,155
	Gehalt Asphaltene	[M.-%]	0,087	1,945
	M _{n, gesKW}	[g/mol]	0,002	0,058
	M _{n, Gesamtaromaten}	[g/mol]	0,003	0,036
	M _{n, pol.arom.Verb.}	[g/mol]	-0,024	-0,011
	M _{n, Asphaltene}	[g/mol]	0,010	0,017
	FTIR Aliphatenindex I _{Aliphaten, ges}	[-]	-112,530	278,700
	FTIR Carbonylindex I _{Carbonyle}	[-]	1267,558	782,685
FTIR Sulfoxidindex I _{Sulfoxide}	[-]	156,999	296,327	
Gestein	Gehalt an SiO ₂	[M.-%]	-1,830	-1,759
	Gehalt an Natronfeldspat	[M.-%]	91,012	81,708
	Isoelektrischer Punkt	[-]	-8,531	-7,125
Konstante			237,011	-151,237
Zusammenhang zwischen ber. und tats. Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r			0,882	0,916
Bestimmtheitsmaß R ²			77,8 %	84,0 %

Tab. 39: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen, zusätzlicher Bitumenkennwerte und einiger Gesteinskennwerte zur Beschreibung des Umhüllungsgrads des Rolling Bottle Test nach 6 h und nach 24 h Belastungszeit; (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)

ta-Koeffizienten festzustellen, wobei jedoch weiterhin der SiO₂-Gehalt sowie der isoelektrische Punkt und somit die Gesteinseigenschaften den größten Einfluss auf den Umhüllungsgrad zeigen. Der Gehalt des Natronfeldspats vermischt sich in seiner Relevanz hingegen mit den Eigenschaften des Bitumens.

Zusammenfassend konnte in Bezug auf die Grundlagen des Bindemitteldesigns gezeigt werden, dass

die Eigenschaften des Bitumens zu einem Großteil mithilfe der SARA-Fractionen beschrieben werden können. Als Kennwerte der vier SARA-Fractionen sind dabei zum einen die Gehalte und zum anderen die zahlenmittleren Molmassenmittelwerte M_n entscheidend, die als unabhängige Variablen in die multi-plen linearen Regressionsanalysen eingehen und somit auch eine Art Fingerprint des Bitumens erlauben.

Bezüglich der Zusammenhänge zwischen der Chemie und der Rheologie können mithilfe der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen verschiedene Kennwerte berechnet werden, zu denen die Folgenden zählen: ²⁶

- Erweichungspunkt EP
- Nadelpenetration PEN
- Penetrationsindex PI
- Formänderungsarbeit $E'_{0,2}$ und $E'_{0,4-0,2}$
- Maximale Kraft F_{max} aus Duktilitätsmessungen
- Maximale Ausziehlänge L_{max} aus Duktilitätsmessungen
- Komplexer Schermodul $\log |G^*|$
- Speichermodul $\log G'$
- Verlustmodul $\log G''$
- Komplexe Viskosität $\log |\eta^*|$
- Phasenwinkel δ

Für die DSR-Kennwerte bei tiefen Temperaturen unter ca. 10 °C bis 20 °C sowie für den Brechpunkt und die BBR-Kennwerte konnte jedoch keine zufriedenstellende Anpassungsgüte der Linearkombination an die tatsächlichen Kennwerte erreicht werden. Aus diesem Grund besteht die Vermutung, dass die Eigenschaften des Bitumens bei tiefen Temperaturen nicht allein durch die SARA-Fractionen beschrieben werden können.

Weiterhin erlauben die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen im nicht gealterten Zustand des Bitumens Aussagen über das Alterungsverhalten des Bindemittels, da mithilfe der chemischen Kennwerte folgende Alterungsindices berechnet werden können:

- AI Erweichungspunkt EP
- AI Nadelpenetration PEN
- AI Formänderungsarbeit $E'_{0,2}$
- AI F_{max} aus Duktilitätsmessungen

- AI verschiedener Kraftverhältnisse aus Kraftrückstellversuchen
- AI der Steifigkeit S bei -16 °C
- AI des m-Wertes bei -16 °C
- AI des m-Werts bei S = 300 MPa
- AI der Temperatur bei m = 0,3
- AI des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$
- AI des Speichermoduls $\log G'$
- AI des Verlustmoduls $\log G''$
- AI der komplexen Viskosität $\log |\eta^*|$
- AI des Phasenwinkels δ

Für die Linearkombinationen der Alterungsindices zeigte sich die Problematik einer geringen Anpassungsgüte bei tieferen Temperaturen lediglich noch für den Phasenwinkel δ , sodass demnach nach diesen Ergebnissen das Alterungsverhalten der Steifigkeit auch bei tiefen Temperaturen allein durch die vier SARA-Fractionen erfasst werden kann.

Neben den rheologischen und den alterungsbedingten Eigenschaften erlauben die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen weiterhin auch eine Beschreibung und Prognose des Haftverhaltens zum Gestein, das durch den Umhüllungsgrad nach 6 h und nach 24 h erfasst wurde. Zusätzlich zu den Bitumenkennwerten sind zur Beschreibung jedoch weiterhin auch die für die Affinität wichtigen Gesteinseigenschaften erforderlich, zu denen der Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 und der isoelektrische Punkt zählen. Durch die weitere Berücksichtigung des Gehalts an Natronfeldspat sowie bezogen auf das Bitumen des Gehalts an Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen sowie eine Information über den Aufbau der im Bitumen enthaltenen aliphatischen KW kann die Anpassungsgüte der Linearkombination zur Beschreibung des Umhüllungsgrads noch gesteigert werden.

In Tabelle 40 sind die Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße ausgewählter, relevanter Kennwerte nochmals zusammengefasst, die zwischen den gemessenen und den mit den jeweiligen Linearkombinationen berechneten Werten erreicht wurden.

In Bezug auf die ermittelten Linearkombinationen ist neben der erreichten Anpassungsgüte auch der Einfluss der verschiedenen chemischen Kennwerte auf den rheologischen, alterungsbedingten oder

²⁶ Die Linearkombinationen in Bezug auf den komplexen Schermodul $|G^*|$ und den Phasenwinkel δ wurden mithilfe von Bestätigungsexperimenten überprüft, wobei aufgrund des gewählten Mischvorgangs vermutlich keine ausreichende Homogenität der Proben erreicht und somit keine repräsentativen Ergebnisse erzielt wurden. Die Ergebnisse dieser Bestätigungsexperimente sind dennoch im Anhang A.5.2. beschrieben.

Kennwert	Linearkombination zur Beschreibung des absoluten Kennwerts		Linearkombination zur Beschreibung des Alterungsindex des Kennwerts	
	Korrelationskoeffizient r	Bestimmtheitsmaß R ²	Korrelationskoeffizient r	Bestimmtheitsmaß R ²
Erweichungspunkt	0,937	87,9 %	0,990	98,1 %
Nadelpenetration	0,853	72,7 %	0,877	77,0 %
Penetrationsindex	0,834	69,5 %	0,748	55,9 %
Brechpunkt nach Fraaß	0,653	42,7 %	/	/
Formänderungsarbeit E _{0,2}	0,831	69,1 %	0,980	96,0 %
Formänderungsarbeit E _{0,4-0,2}	0,950	90,3 %	/	/
F _{max} aus Duktilitätsprüfung	0,843	71,0 %	0,993	98,5 %
L _{max} aus Duktilitätsprüfung	0,904	81,8 %	0,769	59,2 %
S _{-16 °C, 60s}	0,687	47,2 %	0,965	93,1 %
m _{-16 °C, 60s}	0,786	61,7 %	0,973	94,7 %
T _{S=300MPa, 60s}	0,666	44,4 %	0,804	65,2 %
m _{S=300MPa, 60s}	0,767	58,5 %	0,983	96,6 %
T _{m0,3, 60 s}	0,817	66,8 %	0,953	90,8 %
log G* _{20 °C}	0,846	71,6 %	0,976	95,3 %
log G* _{60 °C}	0,934	87,3 %	0,829	68,8 %
δ _{20 °C}	0,960	92,1 %	0,891	79,3 %
δ _{60 °C}	0,798	63,7 %	0,996	99,2 %
UG nach 6h Belastungszeit	0,857	73,4 %	/	/
UG nach 24 Belastungszeit	0,895	80,1 %	/	/

Tab. 40: Überblick der Anpassungsgüte relevanter Linearkombinationen auf Basis der 4 SARA-Fractionen

haftbedingten Kennwert interessant, da auf diese Weise die für die abhängige Variable maßgebenden chemischen Parameter identifiziert werden können. Aus diesem Grund wurden für die berechneten Linearkombinationen mit einem Korrelationskoeffizienten von $r > 0,8$ die Beta-Koeffizienten in Tabelle 41 (Rheologie), Tabelle 42 (Alterung) und Tabelle 43 (Haftung) zusammengefasst, wobei die vier Variablen mit dem jeweils höchsten absoluten Beta-Koeffizienten und somit dem größten Einfluss fett dargestellt sind. Neben dem absoluten Einfluss geben die Beta-Koeffizienten anhand des Vorzeichens zudem eine Aussage über die erhöhende bzw. reduzierende Wirkung des Kennwerts auf die abhängige Variable.

Anhand der Beta-Koeffizienten in Tabelle 41 zeigt sich bezüglich der rheologischen Eigenschaften des Bitumens, dass sowohl der bereits als eigenschaftsbestimmend geltende Asphaltengehalt aber auch die Molmasse der gesättigten KW und der Aromaten in nahezu allen ermittelten Linearkombinationen einen entscheidenden Einfluss auf die jeweils betrachtete Kenngröße aufweisen. Die viert einflussreichste Variable zeigt sich häufig in der Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen, wobei teilweise dessen Gehalt und teilweise dessen Molmassenmittelwert M_n entscheidend ist.

In Bezug auf das Alterungsverhalten und die Beta-Koeffizienten in Tabelle 42 wechseln die einflussreichsten chemischen Kennwerte sehr stark in Abhängigkeit des betrachteten Alterungsindex. Vergleichsweise häufig weisen jedoch die Molmassenmittelwerte M_n der Gesamtaromaten und der polaren aromatischen Verbindungen sowie der Gehalt der polaren aromatischen Verbindungen einen großen Einfluss auf die berechneten Alterungsindices auf. Diese Beobachtung stimmt mit den in der Literatur zu findenden Alterungsvorgängen überein, nach denen sich während des Alterungsprozesses zunächst aus den höhermolekularen Bestandteilen des Dispersionsmittels, d. h. den Aromaten, Erdölharze bilden und anschließend diese Erdölharze weiter zu Asphaltene reagieren [1; 31].

Für das Haftverhalten verdeutlichen die Beta-Koeffizienten der Tabelle 43, wie bereits beschrieben, dass der Einfluss der Gesteinseigenschaften in Form des Siliziumdioxidgehalts SiO_2 und des isoelektrischen Punkts die Auswirkungen der Bitumeneigenschaften übersteigt. Lediglich der Gehalt des Natronfeldspats scheint aufgrund der geringeren Beta-Koeffizienten eine untergeordnete Rolle aufzuweisen, wobei der Gehalt an Natronfeldspat auch mit dem Gehalt an Siliziumdioxid SiO_2 in Verbindung steht und somit weniger zusätzliche Informa-

Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fraktionen zur Beschreibung des										
	EP	PEN	PI	$E'_{0,2}$	$E'_{0,4+0,2}$	F_{max}	L_{max}	$\log G^* _{50} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\delta_{50} \text{ } ^\circ\text{C}$	
Bitumen	Gehalt an gesKW	0,107	0,027	-0,163	-0,065	-1,451	0,151	-0,132	0,327	
	Gehalt Gesamtaromaten	-0,118	0,232	-0,023	-0,153	-0,757	0,004	-0,242	0,279	
	Gehalt pol. arom. Verb.	0,234	-0,235	-0,106	0,181	-1,265	0,226	-0,377	0,209	0,136
	Gehalt Asphaltene	0,885	-0,781	0,800	-0,545	-1,539	-0,520	-0,195	0,784	-0,834
	$M_{n, gesKW}$	0,338	-0,320	0,229	0,960	1,126	0,962	-0,215	0,276	-0,408
	$M_{n, Gesamtaromaten}$	-0,589	0,489	-0,740	-0,744	-0,221	-0,626	1,021	-0,621	0,760
	$M_{n, pol.arom. Verb.}$	0,209	-0,366	0,374	-0,011	-0,997	0,005	-0,220	0,271	-0,307
	$M_{n, Asphaltene}$	-0,166	0,122	-0,121	-0,565	0,287	-0,498	0,726	-0,169	0,030

Tab. 41: Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung der rheologischen Kennwerte unter Berücksichtigung der vier SARA-Fraktionen²⁷

Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der SARA-Fraktionen zur Beschreibung des Alterungsindex des/ der													
	EP	PEN	$E'_{0,2}$	F_{max}	F_{80s}/F_{20s} bei 100 %	F_{80s}/F_{20s} bei 333 %	F_{80s}/F_{20s} bei 667 %	$S_{-16} \text{ } ^\circ\text{C}, 60s$	$m_{-16} \text{ } ^\circ\text{C}, 60s$	$T_{m=0,3}$	$\log G^* _{50} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\delta_{50} \text{ } ^\circ\text{C}$	
Bitumen	Gehalt an gesKW	0,901	-0,782	1,470	1,103	1,242	0,580	-1,066	0,237	-1,967	-1,522	-0,667	
	Gehalt Gesamtaromaten	0,623	-0,171	0,758	0,625	0,229	0,360	0,420	-0,492	-0,614	0,407	-0,204	
	Gehalt pol. arom. Verb.	0,303	-1,633	1,788	1,438	0,922	0,716	-1,733	-0,461	-1,394	-0,249	-0,387	
	Gehalt Asphaltene	1,424	-0,398	2,450	2,176	0,446	1,374	-1,351	0,332	-0,627	-0,185	-1,330	
	$M_{n, gesKW}$	-0,143	-0,627	1,597	1,648	-0,783	1,879	-0,172	1,160	2,573	1,667	0,019	0,191
	$M_{n, Gesamtaromaten}$	0,131	1,362	-2,792	-2,458	-1,000	-2,619	2,376	-0,306	0,497	-1,795	1,840	-0,353
	$M_{n, pol.arom. Verb.}$	1,158	-0,532	1,688	1,326	1,817	1,693	-2,112	1,887	-2,289	-0,782	-1,607	-0,599
	$M_{n, Asphaltene}$	-0,638	1,118	-0,374	-0,097	-0,471	-0,064	0,438	-0,293	0,622	1,106	0,055	0,832

Tab. 42: Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung des Alterungsverhaltens unter Berücksichtigung der vier SARA-Fraktionen

²⁷ Für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$, den Phasenwinkel δ sowie den Speichermodul $\log G'$, den Verlustmodul $\log |n^*|$ und die komplexe Viskosität $\log |n^*|$ sind die Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen aller Temperaturstufen nochmals in Tabelle 66, Tabelle 67 und Tabelle 68 in Anhang A.5.1. dargestellt.

		Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung von 8 Bitumen- und zwei Gesteinskennwerte zur Beschreibung des		Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung von 12 Bitumen- und drei Gesteinskennwerte zur Beschreibung des	
		UG6h	UG24h	UG6h	UG24h
Bitumen	Gehalt an gesKW	0,043	0,071	-0,223	0,061
	Gehalt Gesamtaromaten	-0,056	-0,097	-0,316	-0,030
	Gehalt pol. arom. Verb.	0,059	0,002	-0,331	-0,178
	Gehalt Asphaltene	0,094	0,204	-0,153	0,320
	M_n , gesKW	0,020	0,412	0,924	0,988
	M_n , Gesamtaromaten	-0,043	-0,227	-1,743	-0,862
	M_n , pol.arom.Verb.	-0,044	-0,180	0,024	0,039
	M_n , Asphaltene	0,157	0,343	0,359	0,449
	Gehalt an Stickstoff N			0,541	0,326
	FTIR Aliphatenindex $I_{\text{Aliphaten, ges}}$			-1,357	-0,276
	FTIR Carbonylindex I_{Carbonyl}			0,495	0,264
	FTIR Sulfoxidindex $I_{\text{Sulfoxide}}$			-0,230	-0,096
Gestein	Gehalt an SiO_2	-1,589	-1,323	-3,695	-2,828
	Gehalt an Natronfeldspat			1,145	0,818
	Isoelektrischer Punkt	-0,922	-0,554	-2,117	-1,408

Tab. 43: Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung des Haftverhaltens unter Berücksichtigung der verschiedener Bitumen- und Gesteinskennwerte

tionen in die Linearkombination einbringt. Für die Betrachtung der Bitumeneigenschaften zeigen sich in Abhängigkeit der berücksichtigten chemischen Kennwerte sehr unterschiedliche Ausprägungen der Einflussfaktoren auf den Umhüllungsgrad, wobei bei der alleinigen Betrachtung der vier SARA-Fractionen insbesondere die Molmasse der Asphaltene von Bedeutung ist. Werden hingegen zusätzliche chemische Bitumenkennwerte in die Linearkombination mit einbezogen, weist die Molmasse der Gesamtaromaten einen größeren Einfluss auf das Haftverhalten auf. Somit unterscheiden sich die einflussreichsten Bitumeneigenschaften im Hinblick auf das Haftverhalten in Abhängigkeit davon, welche chemischen Kennwerte in der Analyse berücksichtigt werden. An dieser Stelle könnten durch weitere Untersuchungen mit größeren Stichprobenumfängen sowohl in Bezug auf die Bitumen- als auf die Gesteinsproben möglicherweise einheitlichere Ergebnisse gewonnen werden.

6.2 Weiterführende Zusammenhänge

Im Kapitel 6.1 wurde eine Reihe von Linearkombinationen vorgestellt, mit denen auf der Grundlage der Gehalte und der Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen eine Vielzahl von Bitumenkennwerten in Bezug auf die Rheologie, das Alterungsverhalten und das Haftverhalten beschrieben

und prognostiziert werden können. Diese gefundenen Linearkombinationen stellen somit die erforderliche Grundlage zur Ableitung eines Bindemitteldesigns dar. Für verschiedene rheologische Kennwerte, insbesondere für die Kennwerte zur Erfassung des Tieftemperaturverhaltens des Bitumens, konnten jedoch keine Linearkombinationen mit einer zufriedenstellenden Anpassungsgüte ermittelt werden, weshalb allein die Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung dieser Kennwerte nicht ausreichend zu sein scheinen. Bei diesen Kennwerten handelt es sich um den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und den Phasenwinkel δ bei Temperaturen unterhalb von 10 °C bis 20 °C, um die Kennwerte der BBR-Untersuchung in Form der Steifigkeit und des m-Werts bei -16 °C, der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa sowie bei einem m-Wert von $m = 0,3$ und des m-Werts bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa sowie um den Brechpunkt nach Fraaß.

Aufgrund der bisher wenig zufriedenstellenden Anpassungen der genannten rheologischen Kennwerte, wurde im Rahmen weiterführender Untersuchungen nach Linearkombinationen höherer Anpassungsgüte gesucht. Für den Brechpunkt bereitete dieses Vorgehen jedoch Probleme, da durch die Berücksichtigung weiterer chemischer Kennwerte in der Linearkombination die Anzahl der unabhängigen Variablen zunehmend der Anzahl der

untersuchten elf Fälle entsprach. Aus diesem Grund wurden die ermittelten Parameter der Linearkombination unzuverlässig, sodass für den Brechpunkt nach Fraaß keine weiterführende Anpassung ermittelt werden konnte.

Für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ haben die weiterführenden Untersuchungen hingegen gezeigt, dass für dessen Beschreibung im Bereich tieferer Temperaturen gegenüber den SARA-Fraktionen abweichende bzw. zusätzliche chemische Kennwerte des Bitumens erforderlich sind. Grundsätzlich sind für diese Beschreibungen auch Kennwerte in Bezug auf die Verteilung und die Molmasse der SARA-Fraktionen notwendig, wobei sich jedoch zu den Gehalten und den zahlenmittleren Molmassenmittelwerten M_n abweichende Kennwerte zielführender zeigten. Neben den Kennwerten zur Erfassung der SARA-Fraktionen sind weiterhin auch Kennwerte erforderlich, die den Gehalt bzw. die Intensität der im Bitumen auftretenden funktionellen Gruppen beschreiben.

Die durch die weiterführenden Linearkombinationen erreichte Anpassung zwischen dem tatsächlichen und dem berechneten komplexen Schermodul $|G^*|$ für die Temperaturstufen von 0 °C bis 20 °C sind in Bild 48 dargestellt, während die dazugehörigen Parameter der Linearkombinationen in Tabelle 44 zusammengefasst sind. In Bild sind die Werte des aus dem Naturasphalt gewonnenen Bitumens F wiederum grau symbolisiert, wobei die teilweise stark von den technisch hergestellten Bitumenproben abweichenden Eigenschaften deutlich werden. Lediglich drei Werte des Bitumens F zeigen ein ähnliches Verhalten zu den übrigen Proben, wobei

es sich um das Bitumen F im nicht gealterten Zustand handelt. Somit deutet dieses Ergebnis darauf hin, dass sich das Bitumen F in Bezug auf die Alterungseigenschaften im Bereich der betrachteten Temperaturen deutlich von denen der technisch hergestellten Proben unterscheidet.

Anhand Bild 48 und den in Tabelle 44 aufgeführten Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaßen zeigt sich, dass mithilfe der gewählten Kennwerte eine sehr gute Beschreibung des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ bei den betrachteten tieferen Temperaturen erreicht werden kann. Abweichend zu den Linearkombinationen aus Kapitel 6.1 werden die SARA-Fraktionen an dieser Stelle nicht mehr durch die Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n der gesättigten KW, der Gesamtaromaten, der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene erfasst. Stattdessen werden zum einen bezüglich der Gehalte lediglich die Gehalte der Asphaltene und der Monoaromaten sowie der kolloidale Index $I_{c,Gaestel}$ berücksichtigt. Demnach weisen die Asphaltene des Bitumens auch im Bereich tiefer Temperaturen einen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften auf, während die absoluten Gehalte der übrigen Fraktionen keine entscheidende Rolle zeigen. Vielmehr gewinnt das Verhältnis der SARA-Fraktionen an Bedeutung, wobei der kolloidale Index $I_{c,Gaestel}$ die Stabilität der kolloidalen Struktur bzw. die Solvatation der Asphaltene bewertet. Außerdem ist zusätzlich auch der Gehalt an Monoaromaten zu berücksichtigen, da die Anpassungsgüte der Linearkombination an die tatsächlichen Werte des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ bei der Eliminierung des Monoaromatengehalts deutlich abnimmt.

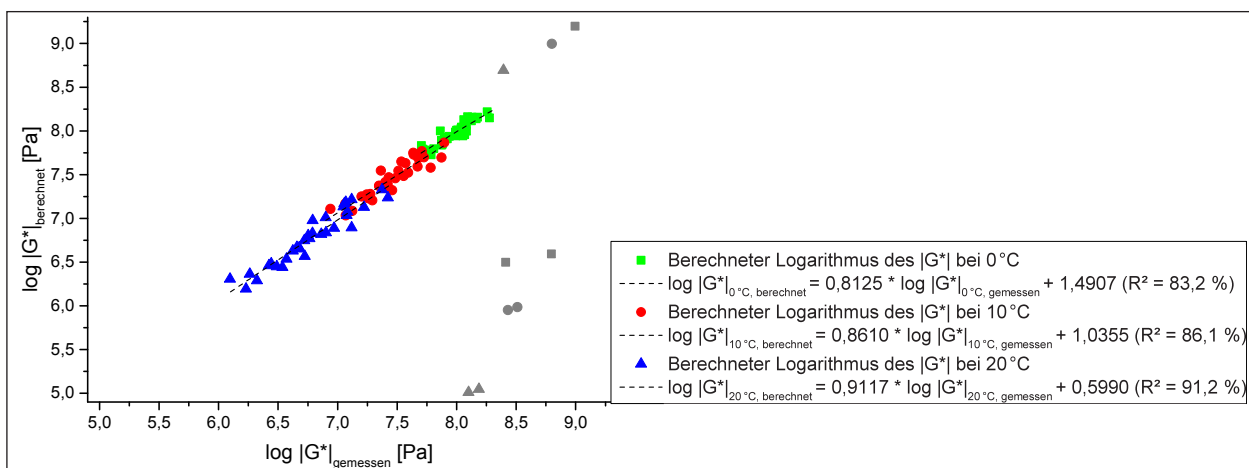


Bild 48: Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 44 berechneten Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C; (Fallzahl: 31 bis 33 Bitumenproben; Bitumen F: grau)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung des		
		$\log G^* _{0\text{ °C}}$ [Pa]	$\log G^* _{10\text{ °C}}$ [Pa]	$\log G^* _{20\text{ °C}}$ [Pa]
Gehalt Monoaromaten	[M.-%]	-0,071	-0,116	-0,134
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	0,047	0,086	0,122
$I_{c, \text{Gaestel}}$	[-]	-2,721	-3,763	-4,359
$M_n, \text{Asphaltene}$	[g/mol]	-0,00009	-0,0001	-0,0001
$M_n, \text{Gesamtbittumens}$	[g/mol]	-0,001	-0,001	-0,001
$M_w / M_n, \text{Gesamtbittumens}$	[-]	0,365	0,490	0,520
FTIR I_{Aromaten}	[-]	77,465	76,926	87,083
FTIR $I_{\text{Sulfoxide}}$	[-]	25,817	35,596	47,612
FTIR $I_{\text{funktGruppen}}$	[-]	-28,100	-33,785	-42,515
Konstante	[-]	12,649	13,032	13,538
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,912	0,928	0,955
Bestimmtheitsmaß R ²		83,2 %	86,1 %	91,2 %

Tab. 44: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung verschiedener chemischer Kennwerte zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C; (Fallanzahl: 31 bis 33 Bitumenproben)

Zum anderen weisen bezüglich der Molmasse der zahlenmittlere Molmassenmittelwert M_n der Asphaltene und des Gesamtbittumens sowie die Polydispersität M_w / M_n und somit die Breite der Molmassenverteilung des Gesamtbittumens einen entscheidenden Einfluss auf den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ bei tieferen Temperaturen auf. Daher zeigen die Asphaltene auch in Bezug auf die Molmassenverteilung eine entscheidende Auswirkung auf die Steifigkeit des Bitumens bei tieferen Temperaturen, während anstelle der einzelnen Maltenfraktionen eine Betrachtung des Gesamtbittumens ausreichend ist.

Zusätzlich zu den genannten Kennwerten in Bezug auf die SARA-Fraktionen spielen bei den tieferen Temperaturen auch die funktionellen Gruppen im Bitumen eine entscheidende Rolle für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und somit die Steifigkeit des Bindemittels. Diese werden durch verschiedene Indices der FTIR-Messung erfasst, zu denen der Index der Aromaten I_{Aromaten} , der Sulfoxide $I_{\text{Sulfoxide}}$ und der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ zählt. Der Index der Aromaten I_{Aromaten} und der Sulfoxide $I_{\text{Sulfoxide}}$ stellte dabei jeweils das Verhältnis der Höhe des Aromatenpeaks bei 1598 cm^{-1} bzw. des Sulfoxidpeaks bei 1030 cm^{-1} zu der Summe der Peakhöhen aller im Spektrum aufgetretenen Banden dar, so dass die aromatischen und die Sulfoxidverbindungen für die Steifigkeit bei den tieferen Temperaturen von Bedeutung zu sein scheinen. Neben diesen Indices zeigt sich zudem der Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ als relevant, der wiederum die Peakhöhen der Aromaten, Polyaromaten, Sulfoxid-

und Carbonylverbindungen den übrigen Banden, insbesondere denen der aliphatischen KW, gegenüberstellt und somit die Intensität dieser funktionellen Gruppen beschreibt. Somit unterstreicht die Relevanz des Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ zum einen den Einfluss der Aromaten und der Sulfoxide, während zum anderen auch den Polyaromaten und den Carbonylverbindungen ein Einfluss auf die Steifigkeit bei tieferen Temperaturen nachgesagt werden kann.

Unter Berücksichtigung der beschriebenen chemischen Kennwerte konnte für die drei betrachteten Temperaturstufen eine sehr hohe Anpassungsgüte der Linearkombination an die tatsächlichen Werte des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ erreicht werden. Dennoch ist auch an dieser Stelle weiterhin eine tendenziell abnehmende Anpassungsgüte mit tieferen Temperaturen festzustellen.

Bei zusätzlichen Untersuchungen hat sich zudem gezeigt, dass mithilfe der gewählten chemischen Kennwerte nach Tabelle 44 auch im Bereich höherer Temperaturen eine zufriedenstellende Anpassungsgüte an den tatsächlichen komplexen Schermodul $\log |G^*|$ erreicht wird. Anhand der Beta-Koeffizienten konnte jedoch festgestellt werden, dass für diese Anpassungen bei höheren Temperaturen der Einfluss der SARA-Fraktionen in Form des Asphaltengehalts sowie des kolloidalen Indexes $I_{c, \text{Gaestel}}$ deutlich zunimmt. Aus diesem Grund zeigt sich die Beschreibung des komplexen Schermoduls $|G^*|$ bei den hohen Temperaturen mithilfe der Gehalte und

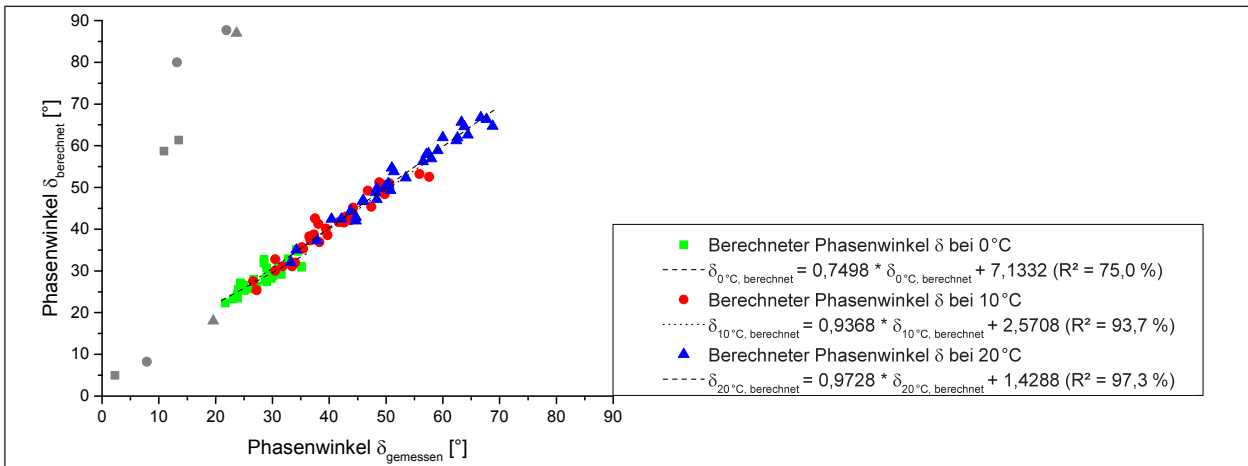


Bild 49: Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 45 berechneten Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C; (Fallzahl: 33 Proben; Bitumen F: grau)

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung des		
		$\delta_{0^\circ\text{C}}$ [°]	$\delta_{10^\circ\text{C}}$ [°]	$\delta_{20^\circ\text{C}}$ [°]
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	-1,851	-3,250	-3,563
$I_{\text{As/H}}$	[-]	25,894	27,502	20,948
$M_{\text{n, gesKW}}$	[g/mol]	0,006	-0,010	-0,005
$M_w / M_{\text{n, gesKW}}$	[g/mol]	44,619	99,970	72,939
$M_{\text{n, Gesamtaromaten}}$	[g/mol]	-0,009	0,0002	-0,002
$M_{\text{n, Gesamtbitumens}}$	[g/mol]	0,013	0,001	-0,002
$M_w / M_{\text{n, Gesamtbitumens}}$	[-]	-1,584	-7,733	-4,485
FTIR I_{Aromaten}	[-]	-883,636	-1069,377	-938,143
FTIR $I_{\text{Sulfoxide}}$	[-]	-954,058	-1174,872	-1275,669
FTIR $I_{\text{funktGruppen}}$	[-]	708,221	1043,876	1048,368
Konstante	[-]	-126,913	-196,648	-153,318
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen				
Korrelationskoeffizient r		0,866	0,968	0,986
Bestimmtheitsmaß R^2		75,0 %	93,7 %	97,3 %

Tab. 45: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung verschiedener chemischer Kennwerte zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C; (Fallanzahl: 31 bis 33 Bitumenproben)

Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen weiterhin als sehr gut geeignet. Zudem erlaubt die Anpassung mithilfe der vier SARA-Fractionen gegenüber den gewählten chemischen Kennwerten nach Tabelle 44 eine günstigere Ableitung eines Bindemitteldesigns (vgl. Kapitel 6.3).

Neben dem komplexen Schermodul $\log |G^*|$ wurde weiterhin auch der Phasenwinkel δ im Bereich der tieferen Temperaturen betrachtet, wobei für die Linearkombinationen mit der höchsten Anpassungsgüte an die tatsächlichen Werte des Phasenwinkels δ gegenüber dem komplexen Schermodul $\log |G^*|$ abweichende chemische Kennwerte zu berücksichtigen sind. Die Ergebnisse der weiterführenden Un-

tersuchungen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen von 0 °C bis 20 °C sind in Bild 49 und Tabelle 45 dargestellt bzw. zusammengefasst.

In Bild 49 sind die Werte für das Bitumen F wiederum grau dargestellt, wobei sich das Bitumen abermals im nicht gealterten Zustand an den gefundenen Zusammenhang für die technisch hergestellten Bitumenproben anpasst. Für das Alterungsverhalten des Bitumens F zeigen sich jedoch auch in Bezug auf das Verformungsverhalten deutlich abweichende Eigenschaften gegenüber den technisch hergestellten Bitumen.

Der Phasenwinkel δ bei einer Temperatur von 20 °C lag für die kurzzeitgealterte Probe des Bitumens F mit einem Wert von über 90° außerhalb des zulässigen Bereichs, weshalb dieser in Bild 49 nicht berücksichtigt wurde.

Anhand der Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der Tabelle 45 zeigt sich auch für diese Linearkombinationen eine hohe bis sehr hohe Anpassungsgüte an den tatsächlichen Phasenwinkel δ bei 0 °C bis 20 °C, wobei wiederum eine Abnahme der Korrelationskoeffizienten mit sinkender Temperatur festzustellen ist.

Als chemische Kennwerte zur Beschreibung des Verformungsverhaltens bei den tieferen Temperaturen spielen wiederum die Gehalte und Molmassen verschiedener SARA-Fractionen sowie die im Bitumen enthaltenen funktionellen Gruppen eine entscheidende Rolle. Bezüglich der SARA-Fractionen zeigt der Asphaltengehalt abermals einen starken Einfluss auf das Verformungsverhalten bei tieferen Temperaturen, wobei zudem auch das Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen $I_{As/H}$ und somit die Solvatation der Asphaltene relevant ist. Weiterhin spielen die Molmassenmittelwerte M_n und die Polydispersität M_w/M_n der gesättigte KW und des Gesamtbitumens sowie der Molmassenmittelwert M_n der Gesamtaromaten eine entscheidende Rolle, während die Molmassen der Asphaltene in Bezug auf das Verformungsverhalten bei tieferen Temperaturen keinen entscheidenden Einfluss zeigt.

Bezüglich der funktionellen Gruppen des Bitumens ergeben sich für das Verformungsverhalten Abhängigkeiten zum Index der Aromaten $I_{Aromaten}$, der Sulfoxidverbindungen $I_{Sulfoxide}$ und der funktionellen Gruppen $I_{funkGruppen}$, wie dies bereits für den komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und somit für die Steifigkeit des Bitumens bei tieferen Temperaturen der Fall war.

Auch für den Phasenwinkel δ konnte in zusätzliche Analysen festgestellt werden, dass mithilfe der ermittelten chemischen Kennwerte nach Tabelle 45 ebenfalls höhere Temperaturstufen mit einer zufriedenstellenden Anpassungsgüte beschrieben werden können. Doch auch an dieser Stelle bieten die Linearkombinationen auf der Basis der SARA-Fractionen eine geeignetere Grundlage zur Ableitung eines Bindepitteldesigns (vgl. Kapitel 6.3).

Neben den DSR-Kennwerten bei tieferen Temperaturen wurden im Rahmen dieser weiterführenden Untersuchungen auch die BBR-Kennwerte betrachtet, da mit diesen direkt das Tieftemperaturverhalten des Bitumens angesprochen wird. Für die Prüfgrößen der BBR-Untersuchung wurde die höchste Anpassungsgüte an die tatsächlichen Werte abermals durch chemische Kennwerte bzgl. der SARA-Fractionen und der funktionellen Gruppen erreicht, wobei jedoch gegenüber der Betrachtung des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ und des Phasenwinkels δ wiederum abweichende Kennwerte entscheidend waren. Die Parameter der Linearkombinationen einschließlich der Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße für

		Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung der/ des				
		$S_{-16\text{ °C}, 60\text{ s}}$ [MPa]	$m_{-16\text{ °C}, 60\text{ s}}$ [-]	$T_{S=300\text{ MPa}, 60\text{ s}}$ [°C]	$m_{S=300\text{ MPa}, 60\text{ s}}$ [-]	$T_{m=0,3, 60\text{ s}}$ [°C]
Gehalt Monoaromaten	[M.-%]	-66,874	0,041	-2,143	0,011	-3,044
Gehalt Gesamtaromaten	[M.-%]	11,931	-0,018	0,330	-0,009	0,758
Gehalt Asphaltene	[M.-%]	17,878	-0,016	0,972	-0,003	1,099
$I_{c, Gaestel}$	[-]	-457,839	-0,448	-27,688	-0,567	-8,712
$M_{n, gesKW}$	[g/mol]	-0,443	0,0001	-0,021	-0,00003	-0,014
$M_w/M_{n, gesKW}$	[-]	-1953,656	2,205	-76,560	1,176	-94,835
$M_{n, Asphaltene}$	[g/mol]	0,033	-0,000005	0,001	0,00003	-0,003
FTIR $I_{Aromaten}$	[-]	35442,769	-28,733	934,105	-7,719	1277,090
FTIR $I_{Sulfoxide}$	[-]	28863,038	-21,672	1156,026	-4,214	988,391
FTIR $I_{funkGruppen}$	[-]	-16534,539	15,902	-637,458	4,397	-593,105
Konstante	[-]	4928,459	-4,007	179,399	-1,375	173,407
Zusammenhang zwischen ber. und gem. Prüfgrößen						
Korrelationskoeffizient r		0,916	0,945	0,888	0,832	0,911
Bestimmtheitsmaß R ²		84,0 %	89,3 %	78,9 %	69,2 %	82,9 %

Tab. 46: Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung verschiedener chemischer Kennwerte zur Beschreibung ausgewählter Kennwerte der BBR-Untersuchung; (Fallanzahl: 32 bis 33 Bitumenproben)

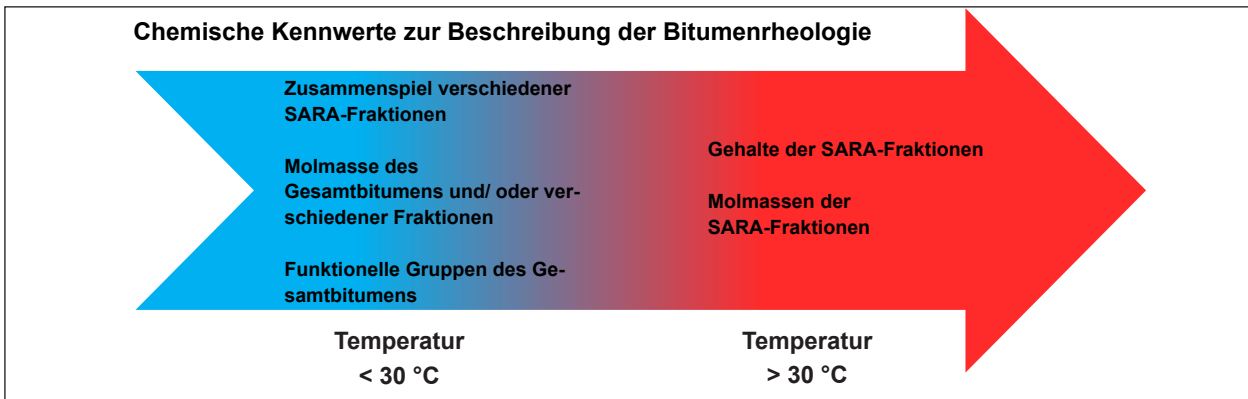


Bild 50: Chemische Kennwerte zur Beschreibung der im Rahmen dieses Projekts betrachteten rheologischen Bitumenkennwerte in Abhängigkeit von der Temperatur

Kennwert	Linearkombination zur Beschreibung des absoluten Kennwerts	
	Korrelationskoeffizient r	Bestimmtheitsmaß R ²
log G* _{0 °C}	0,912	83,2 %
log G* _{10 °C}	0,928	86,1 %
log G* _{20 °C}	0,955	91,2 %
δ _{0 °C}	0,866	75,0 %
δ _{10 °C}	0,968	93,7 %
δ _{20 °C}	0,986	97,3 %
S _{-16 °C, 60 s}	0,916	84,0 %
m _{-16 °C, 60 s}	0,945	89,3 %
T _{S=300MPa, 60 s}	0,888	78,9 %
m _{S=300MPa, 60 s}	0,832	69,2 %
T _{m=0,3, 60 s}	0,911	82,9 %

Tab. 47: Überblick der Anpassungsgüte der Linearkombinationen für tiefere und tiefe Temperaturen

die Steifigkeit und den m-Wert bei einer Temperatur von -16 °C, die Temperatur bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa sowie einem m-Wert von m = 0,3 und den m-Wert bei einer Steifigkeit von S = 300 MPa sind in Tabelle 46 zusammengefasst.

Anhand der Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße wird die hohe bis sehr hohe Anpassungsgüte der Linearkombinationen an die tatsächlichen BBR-Kennwerte deutlich. Für diese Linearkombinationen wurden in Bezug auf die SARA-Fractionen zum einen die Gehalte der Monoaromaten, der Gesamtaromaten und der Asphaltene sowie der kolloidale Index I_{c,Gaestel} und zum anderen die Molmassenmittelwerte M_n der gesättigten KW und der Asphaltene sowie die Polydispersität M_w/ M_n der gesättigten KW berücksichtigt. Bezüglich der funktionellen Gruppen wurden, wie auch bei den bisherigen weiterführenden Linearkombinationen, der Index der Aromaten I_{Aromaten}, der Sulfoxidverbindun-

gen I_{Sulfoxide} und der funktionellen Gruppen I_{funkGruppen} aus der FTIR-Untersuchung herangezogen.

Zusammenfassend lässt sich in Bezug auf die weiterführenden Untersuchungen sagen, dass auch die Eigenschaften des Bitumens im Bereich tieferer (0 °C bis 20 °C) bzw. tiefer (< -10 °C) Temperaturen durch die chemischen Kennwerte des Bindemittels beschrieben und prognostiziert werden können. Abweichend zu den Gehalten und den Molmassenmittelwerten M_n der gesättigten KW, der Aromaten, der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene der in Kapitel 6.1 dargestellten Linearkombinationen sind für den Tieftemperaturbereich lediglich die Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n bzw. die Polydispersitäten M_w/ M_n einzelner SARA-Fractionen respektive des Gesamtbitumens oder verschiedene Verhältnisse der SARA-Fractionen ausschlaggebend. Gleichzeitig ist jedoch die Berücksichtigung von Kennwerten zur Beschreibung der im Bitumen enthaltenen funktionellen Gruppen erforderlich, wobei insbesondere Aromaten und Sulfoxidverbindungen, aber auch die Polyaromaten und Carbonylverbindungen eine wesentliche Rolle spielen.

In Tabelle 47 sind die Korrelationskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der betrachteten Kennwerte bei tiefen Temperaturen nochmals zusammengefasst, die zwischen den gemessenen und den mit den jeweiligen Linearkombinationen berechneten Werten erreicht wurden.

Somit zeigt sich anhand der dargestellten Ergebnisse, dass die rheologischen Eigenschaften des Bitumens in Abhängigkeit der vorherrschenden Temperatur durch unterschiedliche chemische Kennwerte beschrieben werden können. Während sich dabei im Bereich hoher Temperaturen insbesondere die Gehalte und die Molmassenmittelwerte M_n der

Bitumen	Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des										
	$\log G^* _{10^\circ\text{C}}$	$\log G^* _{10^\circ\text{C}}$	$\log G^* _{20^\circ\text{C}}$	$\delta_{0^\circ\text{C}}$	$\delta_{10^\circ\text{C}}$	$\delta_{20^\circ\text{C}}$	$S_{-16^\circ\text{C}, 60\text{s}}$	$m_{-16^\circ\text{C}, 60\text{s}}$	$T_{S=300\text{MPa}, 60\text{s}}$	$m_{S=300\text{MPa}, 60\text{s}}$	$T_{m=0,3, 60\text{s}}$
Gehalt Monoaromaten	-0,464	-0,477	-0,396				-0,715	0,534	-0,642	0,210	-0,542
Gehalt Gesamtaromaten							0,474	-0,851	0,367	-0,617	0,501
Gehalt Asphaltene	1,395	1,600	1,633	-2,090	-1,815	-1,609	0,869	-0,942	1,324	-0,220	0,889
I_{AsH}				1,012	0,524	0,323					
$I_{\text{c, Gaestel}}$	-2,169	-1,887	-1,567				-0,597	-0,710	-1,012	-1,274	-0,189
$M_{n, \text{gesKW}}$				0,257	-0,190	-0,083	-0,764	0,290	-1,008	-0,092	-0,389
$M_w / M_{n, \text{gesKW}}$				0,400	0,425	0,251	-0,722	0,990	-0,793	0,749	-0,583
$M_{n, \text{Gesamtaromaten}}$				-0,279	0,003	-0,026					
$M_{n, \text{Asphaltene}}$	-0,251	-0,193	-0,154				0,156	-0,012	0,148	0,285	-0,216
$M_{n, \text{Gesamtbitumens}}$	-0,469	-0,274	-0,194	0,283	0,012	-0,013					
$M_w / M_{n, \text{Gesamtbitumens}}$	0,804	0,678	0,517	-0,133	-0,320	-0,150					
FTIR I_{Aromaten}	1,213	0,758	0,615	-0,545	-0,315	-0,223	0,908	-0,894	0,671	-0,341	0,545
FTIR $I_{\text{Sulfoxide}}$	0,877	0,761	0,730	-1,226	-0,750	-0,659	1,604	-1,463	1,801	-0,404	0,914
FTIR $I_{\text{funktGruppen}}$	-1,827	-1,382	-1,247	1,755	1,276	1,036	-1,759	2,055	-1,901	0,806	-1,050

Tab. 48: Beta-Koeffizienten der weiterführenden Linearkombinationen zur Beschreibung der rheologischen Kennwerte im Bereich tieferer und tiefer Temperaturen

SARA-Fractionen geeignet zeigen, sind für die tieferen und tiefen Temperaturen verschiedene Kennwerte zur Erfassung der Gehalte oder Verhältnisse der SARA-Fractionen, zur Erfassung der Molmassen einzelner SARA-Fractionen oder des Gesamtbitumens und zudem Kennwerte zur Beschreibung der im Bitumen enthaltenen funktionellen Gruppen erforderlich. In Bild 50 ist dieser Zusammenhang grafisch dargestellt.

Weiterhin zeigen sich auch für diese weiterführenden Linearkombinationen die Einflüsse der einzelnen chemischen Kennwerte auf die jeweilige rheologische Prüfgröße als interessant, wobei eine Bewertung dieses Einflusses wiederum mithilfe der Beta-Koeffizienten erfolgte. Diese Beta-Koeffizienten sind in Tabelle 48 für die in diesem Abschnitt betrachteten Prüfgrößen zusammengefasst, wobei die vier Variablen mit dem höchsten Einfluss wiederum fett dargestellt sind. Anhand der Tabelle wird deutlich, dass den größten Einfluss auf das Tieftemperaturverhalten des Bitumens der Asphaltengehalt, der Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funktGruppen}}$ und der Index der Sulfoxidverbindungen $I_{\text{Sulfoxide}}$ aus den FTIR-Untersuchungen sowie die durch unterschiedliche Kennwerte ausgedrückte Solvatationsfähigkeit des Bitumens zeigen. Demnach wird

das Tieftemperaturverhalten des Bitumens vorrangig durch die Asphaltene sowie den Sol-/ Gelcharakter und die im Bitumen enthaltenen funktionellen Gruppen in Form der Sulfoxidverbindungen sowie die Aromaten, Polyaromaten und Carbonylverbindungen bestimmt.

6.3 Ableitung eines synthetischen Bindemitteldesigns

Auf der Grundlage der gefundenen Zusammenhänge bzw. der ermittelten Linearkombinationen erfolgte die Ableitung eines synthetischen Bindemitteldesigns, mit dessen Hilfe die theoretisch erforderliche Bitumenzusammensetzung zur Erreichung definierter Anforderungen ermittelt werden kann. Für die Ableitung dieses Bindemitteldesigns wurde auf die Linearkombinationen des Kapitels 6.1 zurückgegriffen, nach denen die Beschreibung und Prognose der rheologischen, alterungsbedingten und haftbedingten Kennwerte mithilfe der Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen erfolgte (vgl. Bild 51 (a)). Durch die Umkehrung bzw. Umstellung dieser Linearkombinationen besteht nun die Möglichkeit, die jeweiligen rheologischen, alte-

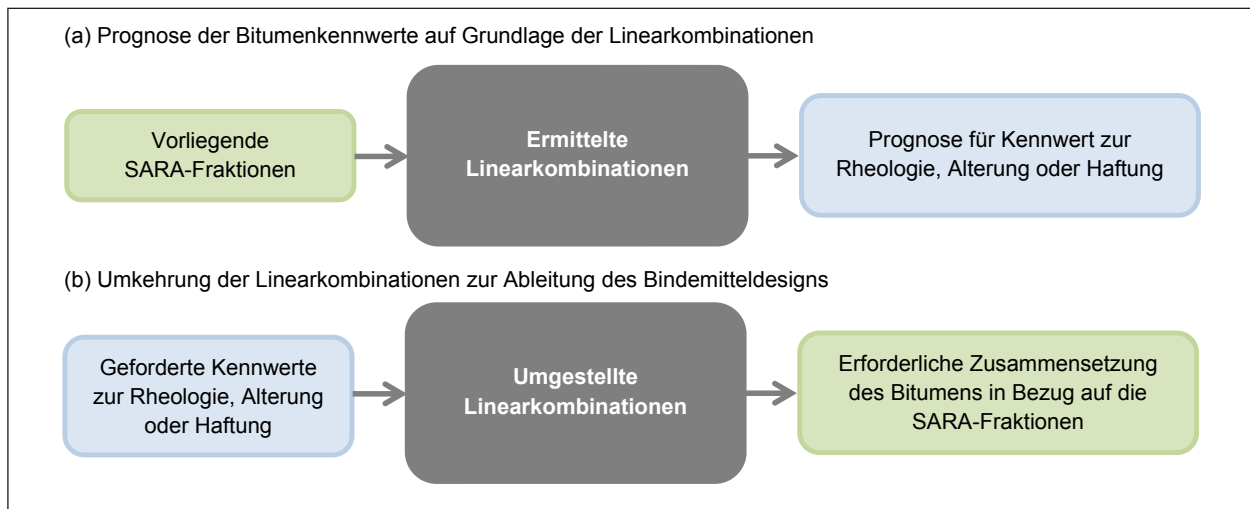


Bild 51 Ableitung des Bindemitteldesigns auf der Grundlage der umgekehrten Linearkombinationen

	Ursprüngliche Zusammensetzung des 50/70 D oA (EP = 49,8 °C)		Mögliche Modifizierungen des 50/70 D oA zur Erreichung eines EP von 55,0 °C	
	Gehalt [M.-%]	Molmassenmittelwert M_n [g/mol]	Variation des Gehalts [M.-%]	Gesamtgehalt [M.-%]
Gesättigte KW	10,4	1166	-19,7	/
Aromaten	32,2	947	-26,3	5,9
Pol. arom. Verb.	34,2	959	+13,4	47,6
Asphaltene	8,7	2428	+4,3	13,0

Tab. 49: Beispielhafte, theoretische Modifizierung des Bitumens 50/70 D im nicht gealterten Zustand

rungsbedingten oder haftbedingten Kennwerte vorgeben und die zum Erreichen dieser Kennwerte erforderlichen Gehalte der SARA-Fractionen zu ermitteln, was in Bild 51 grafisch dargestellt ist.

Das grundlegende Vorgehen dieser Umkehrung der Linearkombinationen soll anhand eines Beispiels verdeutlicht werden. Dafür wird das Bitumen 50/70 D im nicht gealterten Zustand (oA) betrachtet, wobei die ursprünglichen Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n der SARA-Fractionen dieser Probe in Tabelle 49 (Spalten 2 und 3) aufgeführt sind.

Durch die ursprüngliche Verteilung der SARA-Fractionen im Bitumen 50/70 D ergibt sich für das Bindemittel im nicht gealterten Zustand ein Erweichungspunkt von 49,8 °C, wobei dieser in einem fiktiven Beispiel auf einen Wert von 55 °C erhöht werden soll. Zur Berechnung der für diese Erhöhung des EP erforderlichen Veränderungen der SARA-Fraktionsgehalte wird die Linearkombination des EP nach Formel F 6.1 im Kapitel 6.1 herangezogen. Durch die Umstellung dieser Linearkombination kann durch die Vorgabe des erwarteten Erweichungspunkts der Gehalt jeder Fraktion ermittelt werden, der bei alleiniger Variation einer einzelnen

Fraktion zum Erreichen eines Erweichungspunkts von EP = 55 °C erforderlich ist. Diese erforderlichen Veränderungen der Fraktionsgehalte sowie die sich daraus ergebenden Gesamtgehalte des Bitumens 50/70 D im nicht gealterten Zustand sind ebenfalls in Tabelle 49 (Spalten 4 und 5) dargestellt. Wird demnach einer der Fraktionsgehalte des Bitumens entsprechend der in Tabelle 49 aufgeführten Vorgaben verändert, ergibt sich für das Bindemittel ein Erweichungspunkt von 55 °C.

Aus der Tabelle wird deutlich, dass eine Erhöhung des Erweichungspunkts um ca. 5 °C bezogen auf die Modifizierung des Dispersionsmittels nur durch eine Reduzierung der Gehalte an gesättigten KW oder Aromaten zu erreichen ist. Vom Aufbau des Bitumens scheint dieses Ergebnis sinnvoll, da die durch einen Anstieg des Erweichungspunkts hervorgerufene Steifigkeitserhöhung zum einen durch einen geringeren Gehalt des Dispersionsmittels erreicht werden kann. Dennoch ist eine solche theoretisch erforderliche Reduzierung der Gehalte in der Praxis nicht durchzuführen, da zum Erhalt geringerer Gehalte der gesättigten KW oder der Aromaten die Gehalte der übrigen Fraktionen erhöht werden müssten und somit sehr große Modifizie-

rungsmengen der Fraktionen erforderlich wären. Zudem liegt die geforderte Reduzierung der gesättigten KW über dem ursprünglich im Bitumen enthaltenen Gehalt an gesättigten KW, sodass eine Umsetzung dieser Modifizierung in der Realität nicht möglich wäre.

Zum anderen lässt sich die Erhöhung des Erweichungspunkts jedoch auch durch die Zugabe von polaren aromatischen Verbindungen oder Asphaltene verwirklichen. Dabei liegt die erforderliche Zugabemenge der polaren aromatischen Verbindungen mit 13,4 M.-% deutlich über der erforderlichen Zugabemenge der Asphaltene mit 4,3 M.-%, sodass auch an dieser Stelle der starke Einfluss der Asphaltene auf die Bitumeneigenschaften deutlich wird.

Somit zeigt dieses Beispiel grundsätzlich, dass durch die Umstellung der Linearkombinationen die theoretisch erforderlichen Variationen der SARA-Fraktionen zur Erreichung eines definierten Erweichungspunkts berechnet werden können. Neben dem Erweichungspunkt kann aufgrund der Vielzahl der gefundenen Linearkombinationen auch die erforderliche Bitumenzusammensetzung zur Erreichung weiterer rheologischer, alterungsbedingter oder haftbedingter Kennwerte ermittelt werden. In Bild 52 ist eine Zusammenfassung der Kennwerte dargestellt, die aufgrund der im Rahmen dieses Projekts gefundenen Linearkombinationen in dem abgeleiteten Bindemitteldesign betrachtet werden können.

Aus diesem Bild geht hervor, dass durch die Veränderung der Gehalte der SARA-Fraktionen Einfluss auf die rheologische Eigenschaften, das Alterungsverhalten und das Haftverhalten des Bitumens genommen werden kann. Durch das Umkehren der Linearkombinationen und die damit verbundene Ableitung eines Bindemitteldesigns ist somit ein erster, theoretischer Schritt zur Beeinflussung der Bitumeneigenschaften durch eine gezielte Modifizierung der Zusammensetzung erreicht worden.

Werden jedoch verschiedene Eigenschaften bzw. verschiedene Kennwerte für das Bindemittel vorgegeben, könnten gegenläufige Variationen der einzelnen SARA-Fraktionen gefordert werden. Aus diesem Grund ist nach der Verifizierung der gefundenen Linearkombinationen als nächster Schritt eine Verknüpfung dieser Linearkombinationen erforderlich, sodass bei der Vorgabe mehrerer Kennwerte ein theoretisches Optimum der Zusammensetzung entsprechend den gegebenen Anforderungen erzielt werden kann.

Grundsätzlich zeigen sich die SARA-Fraktionen für die Ableitung des Bindemitteldesigns und somit zur Beschreibung der erforderlichen Bitumenzusammensetzung als sehr geeignet, da diese Fraktionen sinnvolle und insbesondere erfassbare chemische Eigenschaften des Bitumens darstellen. Zudem ist eine Auftrennung des Bitumens in diese Fraktionen im labortechnischen Maßstab bereits durchführbar, sodass bei einer möglichen Übertragung auf den großtechnischen Maßstab und die damit verbundene Gewinnung größerer Fraktionsmengen ein Design bzw. eine Modifizierung der Bitumen zum Erreichen definierter Eigenschaften vorstellbar wäre. Dabei ergibt sich für die Praxis zunächst ein vermutlich fiktiv bleibendes Szenario, in dem die Bitumen bei einer großtechnischen Auftrennung vollständig in die SARA-Fraktionen aufgetrennt und anschließend ein von Grund auf neues Bitumen mit definierten Eigenschaften aus den vier Substanzklassen modelliert werden würde. Ein alternatives, möglicherweise realistischeres Szenario wäre die teilweise Auftrennung des Bitumens in die vier SARA-Fraktionen, die anschließend zur gezielten Modifizierung ausgewählter Eigenschaften dem Grundbitumen zugegeben werden könnten. Das vermutlich realistischste Szenario ergibt sich jedoch in einer Bitumenmodifikation mit synthetischen Substanzklassen, sodass eine großtechnische Auftrennung der Bindemittel nicht erforderlich wäre. Diese synthetischen Substanzklassen sollten dabei von den SARA-Fraktionen abgeleitet werden, sodass sich diese in deren Aufbau und insbesondere auch in den Molmassen den SARA-Fraktionen annähern und somit vergleichbare Eigenschaftsveränderungen wie die ursprünglichen Bitumenfraktionen hervorgerufen.

7 Auswertung der Machbarkeitsstudie

Zur Bewertung des abgeleiteten Bindemitteldesigns in Bezug auf eine mögliche Umsetzung in die Praxis wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt. Diese Machbarkeitsstudie erfolgte in Form einer Umfrage, für die ein Fragebogen erstellt und an verschiedene in Deutschland ansässige Raffinerien verteilt wurde (vgl. Anhang A.6.). In dieser Umfrage wurde neben allgemeinen Fragen zur Art der teilnehmenden Unternehmen zunächst nach der grundlegenden Be-

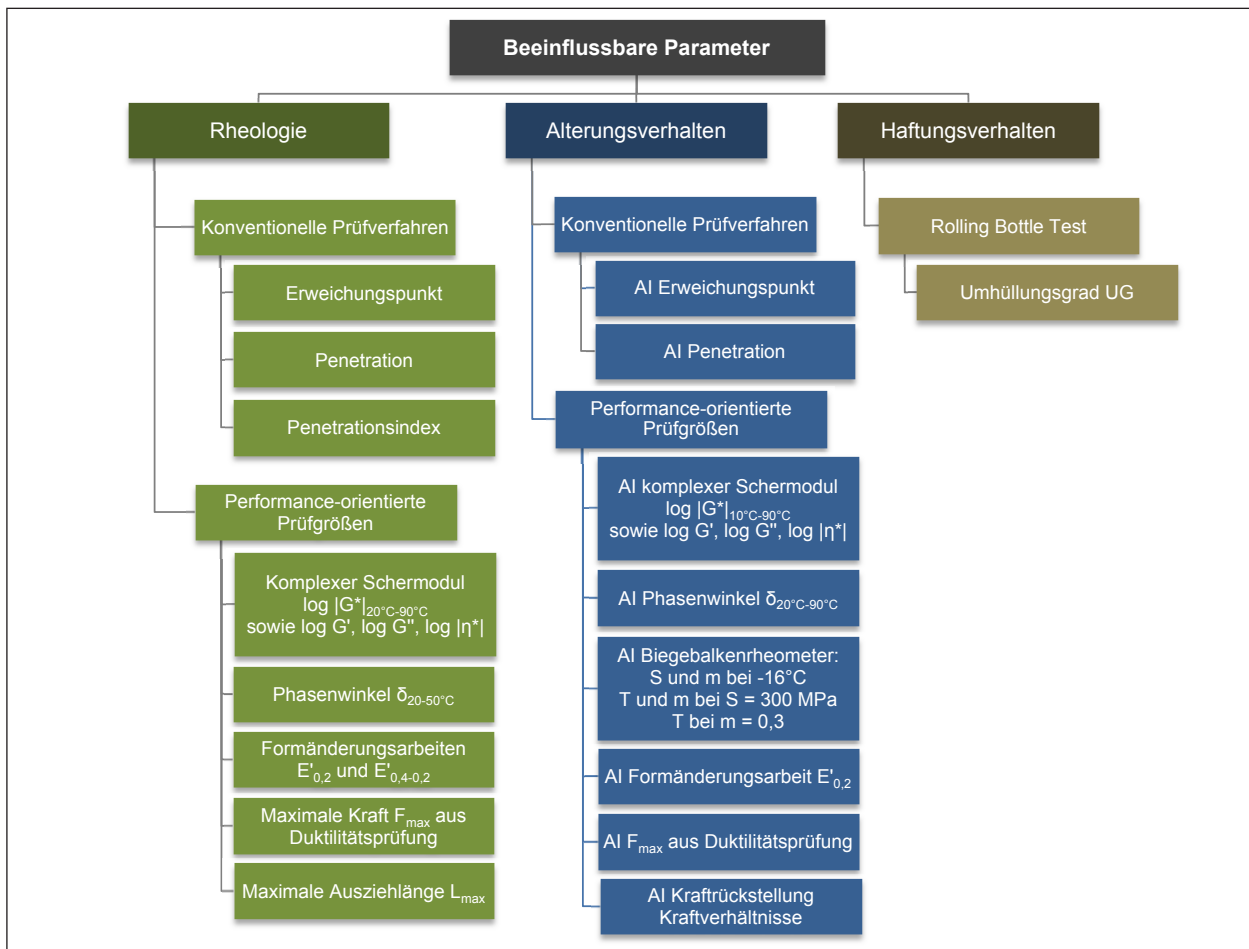


Bild 52: Überblick der mittels der SARA-Fractionen beeinflussbaren Parameter des Bitumens

reitschaft zur Anwendung chemischer Verfahren zur Bewertung der Bitumenqualität im routinemäßigen Betrieb gefragt. Anschließend wurden den Teilnehmern unterschiedliche Szenarien vorgeschlagen, die sich auf die Umsetzung des Bindemitteldesigns beziehen und bereits im Kapitel 6.3 beschrieben wurden. Diese Szenarien sollten hinsichtlich der Praxistauglichkeit bewertet werden.

Insgesamt wurde die Machbarkeitsstudie bzw. der Fragebogen an elf verschiedene Raffinerien bzw. die entsprechenden Ansprechpartner der Raffinerien versendet, während für die Auswertung vier Rückmeldung zur Verfügung standen. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Umfrage zusammengefasst, wobei die Auswertung unter der vollständigen Anonymisierung der Raffinerien erfolgte.

Bei den an der Umfrage beteiligten Raffinerien handelt es sich zum einen um Betriebe zur alleinigen Herstellung von Straßenbaubitumen sowie um Betriebe mit einer zusätzlichen Weiterverarbeitung der Straßenbaubitumen bspw. in Oxidationsbitumen oder polymermodifizierte Bitumen.

Bezüglich der Kontrolle bzw. der Charakterisierung der Straßenbaubitumen gaben drei der vier teilnehmenden Raffinerien an auch chemische Prüfverfahren einzusetzen, wobei neben der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung auch teilweise Analysen zum strukturellen Aufbau des Bitumens erfolgen. In zwei der vier teilnehmenden Raffinerien werden die Ergebnisse der chemischen Prüfverfahren auch zur Steuerung des Herstellungsprozesses bestimmter Bitumensorten herangezogen.

Aufgrund dieser Bereitschaft zur chemischen Charakterisierung des Bitumens sehen zwei der vier teilgenommenen Betriebe die chemischen Untersuchungen auch grundsätzlich als sinnvoll zur Kontrolle bzw. zur Bewertung der Bindemittel an, während die übrigen beiden Raffinerien die derzeit routinemäßig eingesetzten rheologischen Verfahren als ausreichend zur Bewertung des Bitumens einschätzen.

Weiterhin wurden in der Umfrage verschiedenen Szenarien vorgestellt, die sich aus dem abgeleiteten Bindemitteldesign ergeben. Im ersten Szenario war eine großtechnische Auftrennung der Bitumen

in die SARA-Fraktionen und die anschließende Herstellung einer beliebigen Bitumenkomposition auf der Basis der vier Fraktionen beschrieben, was von allen vier teilnehmenden Raffinerien als nicht realisierbar eingestuft wurde. Als Gründe für die fehlende Realisierbarkeit nannten die Teilnehmer zu hohe Kosten, zu großen technischen Aufwand, logistische Probleme sowie eine nicht umsetzbare großtechnische Auftrennung der Bitumen und Probleme bei der Lagerung der chemisch instabilen Komponenten. Auch die Abwandlung des Szenarios, dass anstelle einer vollständig neuen Bitumenkomposition lediglich einzelne SARA-Fraktionen zu einem Grundbitumen hinzugegeben werden, wurde von drei der vier teilnehmenden Betriebe als nicht realisierbar eingeschätzt, während lediglich eine Raffinerie die Umsetzung als denkbar ansieht. Gründe für die fehlende Realisierbarkeit sind auch an dieser Stelle wiederum die hohen Kosten, die logistischen Probleme sowie die nicht umsetzbare großtechnische Auftrennung der Bitumen, eine möglicherweise auftretende mangelnde Verfügbarkeit einzelner SARA-Fraktionen und die problematische Lagerung der chemisch instabilen Komponenten.

Zuletzt wurde das Szenario dahingehend abgewandelt, dass anstelle einzelner SARA-Fraktionen synthetische, den SARA-Fraktionen ähnelnde Additive zum Bitumen dazugegeben werden. Die Realisierung dieses Szenarios sehen alle vier teilnehmenden Betriebe als denkbar an, was nach diesen Umfrageergebnissen somit den praxisnahsten Ansatz zur Umsetzung des abgeleiteten Bindemitteldesigns darstellt.

Zusammenfassend zeigt sich anhand der im Rahmen dieses Projekts erhaltenen Umfrageergebnisse, dass in der Praxis bereits verschiedene chemische Verfahren zur Charakterisierung der Bitumen eingesetzt und im Hinblick auf die Qualität des Bindemittels ausgewertet werden. Dennoch sieht nur die Hälfte der an der Umfrage teilgenommenen Raffinerien die chemische Charakterisierung des Bitumens als sinnvolles Element zur Erfassung der Bindemittelleigenschaften an, während die übrigen Betriebe die derzeit routinemäßig eingesetzten rheologischen Verfahren als dafür ausreichend einschätzen. Somit zeigt sich trotz der kleinen Teilnehmeranzahl an der Umfrage, dass die Meinungen in Bezug auf die Notwendigkeit der chemischen Charakterisierung des Bitumens divergieren.

Bezüglich der Praxistauglichkeit des erarbeiteten Bindemitteldesigns wird sowohl die Umsetzung ei-

ner vollständig neuen Bitumenkomposition aus den vier SARA-Fraktionen als auch die Zugabe einzelner SARA-Fraktionen zu einem Grundbitumen als nicht realisierbar eingeschätzt, wobei als Gründe zu hohen Kosten, logistische Probleme sowie die nicht umsetzbare großtechnische Auftrennung der Bitumen, eine möglicherweise auftretende mangelnde Verfügbarkeit einzelner SARA-Fraktionen und die problematische Lagerung der chemisch instabilen Komponenten genannt wurden. Dagegen wird die Umsetzung eines abgewandelten Bindemitteldesigns als denkbar angesehen, bei dem anstelle der bitumeneigenen SARA-Fraktionen synthetische, den Bitumenkomponenten ähnliche Additive zu einem Grundbitumen zugegeben werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieses Projekts war das Auffinden von Zusammenhängen zwischen den chemischen Bitumeneigenschaften und dem rheologischen Verhalten, dem Alterungsverhalten sowie dem Haftverhalten des Bindemittels. Zum Erreichen dieses Ziels wurden zwölf Bitumenproben in unterschiedlichen Alterungszuständen und vier Gesteinsproben mit einer Vielzahl von chemischen, rheologischen, physikalischen und haftbetreffenden Methoden untersucht, die im Folgenden aufgezählt sind:

- CHNS-Analyse
- Röntgenfluoreszenzanalyse
- FT-Infrarotspektroskopie
- Bestimmung der Säurezahl
- Asphaltentrennung
- Maltenauftrennung
- Gelpermeationschromatographie
- Bestimmung des Erweichungspunkts Ring und Kugel
- Bestimmung der Nadelpenetration
- Bestimmung des Brechpunkts nach Fraaß
- Prüfung der Kraftduktilität
- Prüfung der Kraftrückstellung
- Untersuchung mittels Dynamischem Scherrheometer
- Untersuchung mittels Biegebalkenrheometer

- Röntgendiffraktometrie
- Bestimmung des Zeta-Potentials
- Rolling Bottle Test
- Einachsige Zugversuche

Die gewonnenen Prüfergebnisse wurden daraufhin gegenübergestellt, um bilaterale Korrelationen zwischen den einzelnen Prüfkennwerten zu finden. Dabei konnte eine Vielzahl von Zusammenhängen festgestellt werden, wobei bezüglich der Abhängigkeiten zwischen den chemischen und den rheologischen Eigenschaften des Bitumens insbesondere der Asphaltgehalt und auch die weiteren SARA-Fraktionen bzw. die Verteilung der SARA-Fraktionen einen wesentlichen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Bitumens aufweisen. Dieser Einfluss der SARA-Fraktionen scheint im Bereich tiefer Temperaturen jedoch abzunehmen, während sich eine zunehmende Beeinflussung durch die Molmassen der Bitumenbestandteile zeigt.

Weiterhin erlauben einige chemische Eigenschaften des nicht gealterten Bindemittels eine Aussage über das zu erwartende Alterungsverhalten, das mithilfe von Alterungsindices erfasst wurde. Dabei wiesen wiederum die Molmassen der einzelnen Fraktionen sowie der Asphaltgehalt und die Verteilung der vier SARA-Fraktionen einen entscheidenden Einfluss auf, wobei sich dieser wiederum im vorherrschend viskosen Verhaltensbereich des Bitumens zeigte. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass sich für die verschiedenen rheologischen Eigenschaften des Bitumens in Abhängigkeit der Verteilung der SARA-Fraktionen unterschiedliche Alterungsauswirkungen ergeben können. So führt ein zunehmender Gelcharakter des nicht gealterten Bitumens zu einer geringeren Auswirkung der Alterung auf die Steifigkeit des Bindemittels, während sich für das Verformungsverhalten eine verstärkte Alterungsempfindlichkeit zeigt.

Bezüglich des Haftverhaltens zwischen Bitumen und Gesteinskörnung haben sich einige Abhängigkeiten zu den Eigenschaften der Komponenten gezeigt, wobei die Haftbeständigkeit mit abnehmendem Siliziumdioxidgehalt, abnehmendem Gehalt an Gesamtsilikaten und Natronfeldspat sowie zunehmendem isoelektrischen Punkt des Gesteins ansteigt. In Bezug auf die chemischen Eigenschaften wurden vorrangig schwächere Korrelationen gefunden, die sich ausschließlich für den Kalkstein zeigten. Dabei führen ein steigender Gehalt an Carbonylverbindungen, ein steigender Gehalt der Frakti-

on der gesättigten KW und eine steigende Säurezahl sowie eine abnehmende Molmasse der gesättigten KW und der Aromaten zu einer steigenden Haftbeständigkeit.

In einem weiteren Schritt der Auswertung sollte anhand der gefundenen Zusammenhänge zudem ein synthetisches Bindemitteldesign abgeleitet werden, dass durch eine gezielte Modifizierung der Bitumenzusammensetzung eine Beeinflussung der Eigenschaften des Bindemittels ermöglicht soll. Als Grundlage für dieses Bindemitteldesign wurden jedoch nicht die bilateralen Korrelationen zwischen einzelnen Bitumenkennwerten herangezogen, sondern zusätzlich multiple lineare Regressionsanalysen durchgeführt. Durch diese multiplen Regressionsanalysen konnten Linearkombinationen bestimmt werden, die die Beschreibung und Prognose verschiedener rheologischer, alterungsbedingter und haftbedingter Kennwerte durch die kombinierte Betrachtung der Gehalte und Molmassenmittelwerte M_n der vier SARA-Fraktionen ermöglicht. So können mithilfe der gefundenen Linearkombinationen beispielsweise der Erweichungspunkt, die Nadelpenetration sowie der komplexe Schermodul $|G^*|$ und der Phasenwinkel δ in einem Temperaturbereich von 20 °C und 90 °C beschrieben und vorhergesagt werden. Zusätzlich erlauben die Linearkombinationen auf der Basis der vier SARA-Fraktionen im nicht gealterten Bitumen eine Aussage über das Alterungsverhalten des Bindemittels, da sich weiterhin auch verschiedene Alterungsindices beschreiben und prognostizieren lassen. Dazu zählen beispielsweise wiederum der Alterungsindex des Erweichungspunkts, der Nadelpenetration sowie der Alterungsindex des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und des Phasenwinkels δ auf den verschiedenen Temperaturstufen. Diese Erkenntnis verdeutlicht, dass anhand der chemischen Eigenschaften im nicht gealterten Bitumen Aussagen über das Alterungsverhalten des Bindemittels getroffen werden können.

Neben der Rheologie und dem Alterungsverhalten ist zusätzlich auch eine Beschreibung bezüglich des Haftverhaltens möglich, wobei neben den SARA-Fraktionen weiterhin auch der Siliziumdioxidgehalt und der isoelektrische Punkt des Gesteins in der Linearkombination berücksichtigt werden sollten.

Auf der Grundlage dieser Linearkombinationen konnte anschließend ein synthetisches Bindemitteldesign abgeleitet werden, wofür die Linearkombinationen umgedreht bzw. umgestellt wurden. Durch

diese Umstellung der Linearkombinationen und der Vorgabe der angestrebten rheologischen, alterungsbedingten oder haftbedingten Kennwerte können die erforderlichen Veränderungen der SARA-Gehalte ermittelt werden, sodass durch die entsprechende Modifizierung des Bitumens die vorgegebenen Kennwerte erreicht werden können.

In auf dieses Projekt folgenden Untersuchungen sollten die gefundenen Korrelationen und Linearkombinationen auf der Basis eines größeren Stichprobenumfangs verifiziert und ggf. modifiziert werden. Zudem sollten die verifizierten Linearkombinationen auf der Grundlage weiterer Untersuchungen miteinander verknüpft werden, sodass bei der Vorgabe mehrerer rheologischer, alterungsbedingter oder haftbedingter Kennwerte die theoretisch optimale Bindemittelzusammensetzung bestimmt werden kann.

Eine zusätzliche Erweiterung der Linearkombinationen ist zudem in Bezug auf das Mischungsverhältnis der Bitumenfraktionen erforderlich. Diesbezüglich sollte in weiteren Untersuchungen analysiert werden, welche Verhältnisse der SARA-Fraktionen für eine zufriedenstellende Vermischung und Homogenisierung der modifizierten Bitumen erforderlich sind. Diese Mischungsverhältnisse sollten durch geeignete Faktoren ebenfalls in die Linearkombinationen integriert werden.

Grundsätzlich konnte im Rahmen dieses Projekts jedoch bereits gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften des Bitumens in Bezug auf die Rheologie, das Alterungsverhalten und das Haftverhalten mithilfe der chemischen Eigenschaften in Form der Gehalte und der Molmassen der SARA-Fraktionen im nicht gealterten Zustand beschreiben und auch prognostizieren lassen.

Literatur

- [1] HA, T. B., RAHIMIAN, I.: Über den Einfluß der Erdölharze auf das Alterungsverhalten von Bitumen. *Bitumen* (1990), S. 111–114.
- [2] RADENBERG, M., GEHRKE, M.: Rheologische Charakterisierung bitumenhaltiger Bindemittel im Temperaturbereich von -10 bis 150 °C. *Straße + Autobahn* (2012), S. 417–424.
- [3] BELLIN, P.: Die Ergebnisse der Bitumen- und Asphaltforschung des Strategie Highway Research Program SHRP. Teil 1: Bindemittel-Spezifikationen. *Bitumen* (1995), S. 50–56.
- [4] DIN EN 12597: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Terminologie (2012).
- [5] ENGELFRIED, R., GERHARDT, U., GROSS-KURTH, K. P., KRAMPE, P., NEROTH, G., RAUPACH, M., WELLER, B., ZANDER, U.: *Wendehorst Baustoffkunde Grundlagen - Baustoffkunde - Oberflächenschutz*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag 2011.
- [6] BEECKEN, G., HÖPPEL, H. E., METELMANN, P., RUDOLPH, F., SCHÖNIAN, E., SPRINGER, E., VONDENHOF, M.: *Shell Bitumen für den Straßenbau und andere Anwendungsgebiete* 1994.
- [7] READ, J., WHITEOAK, D.: *The Shell Bitumen Handbook*. London: Thomas Telford Publishing 2003.
- [8] BENEDIX, R.: *Bauchemie. Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2011.
- [9] HUNTER R.N., A. SELF, READ, J.: *The Shell Bitumen Handbook*. London: Shell International Petroleum Company Ltd 2015.
- [10] NEUMANN, H.-J.: *Bitumen und seine Anwendung*. Grafenau 1/Wurt: Expert Verlag 1981.
- [11] SPEIGHT, J. G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York: CRC Press 1999.
- [12] VOLLHARDT, K., SCHORE, N. E.: *Organische Chemie*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag 2011.
- [13] BEYER, H., WALTER, W.: *Lehrbuch der Organischen Chemie* 1991.
- [14] NEUMANN, H.-J., RAHIMIAN, I., Paczynska-Lahme, B.: Zur Strukturalterung von Bitumen. *Bitumen* (1992), S. 54–56.
- [15] TANAKA, R., SATO, S., TAKANOHASHI, T., HUNT, J. E., WINANS, R. E.: Analysis of the Molecular Weight Distribution of Petroleum Asphaltene Using Laser Desorption-Mass Spectrometry. *Energy and Fuel* (2004), S. 1405–1413.

- [16] GROENZIN, H., MULLINS, O. C.: Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy and Fuel* (2000), S. 677–684.
- [17] NEUMANN, H.-J.: Was ist Bitumen? Ab-schiedsvorlesung, gehalten am 31. Oktober 1995 im Institut für Erdöl- und Erdgasfor-schung. *Bitumen* (1995), S. 146–151.
- [18] STANGL, K.: Verknüpfung chemischer und physikalischer Eigenschaften mit Parametern zur Beschreibung des Gebrauchsverhaltens von Bitumen (Diss.): Professur für Straßen- und Flugbetriebsflächenbau TU Wien 2010.
- [19] CORBETT, L. W.: Composition of asphalt ba-sed on generic fractionation, using solvent de-asphalting, elution-adsorption chromatogra-phy, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry* (1969), S. 576–579.
- [20] LESUEUR, D.: The Colloidal Structure of Bitu-men: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Ad-vances in colloid and interface science* (2009), S. 42–82.
- [21] THIMM, L.: FT-IR und FT-NIR spektroskopi-sche Untersuchungen in Kombination mit che-mometrischen Auswertalgorithmen zur Cha-rakterisierung der chemischen Zusammenset-zung von Straßenbaubitumen (Diss.). Disserta-tion. Duisburg-Essen 2009.
- [22] LETTERS, K.: Bericht über das Rilem-Sympo-sium 1968. *Bitumen - Teere - Asphalte - Peche und verwandte Stoffe* (1969), S. 134–143.
- [23] SUZUKI, T., ITOH, M., TAKEGAMI, Y., WATA-NABE, Y.: Chemical structure of tar-sand bitu-mens by ^{13}C and ^1H n.m.r. spectroscopic meth-ods. *Fuel* (1982), S. 402–410.
- [24] ALSHAREEF, A. H., SCHERER, A., TAN, X., AZYAT, K., STRYKER, J. M., TYKWINSKI, R. R., GRAY, M. R.: Formation of Archipelago Structures during Thermal Cracking Implicates a Chemical Mechanism for the Formation of Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuel* (2011), S. 2130–2136.
- [25] PAULI, A. T., HUANG, S.-C.: Relationship bet-ween Asphalt Compatibility, Flow Properties, and Oxidative Aging. *International Journal of Pavement Research and Technology* 6 (2013), S. 1–7.
- [26] HUTSCHENREUTHER, J., WÖRNER, T.: As-phalt im Straßenbau. Bonn: Kirschbaum Ver-lag, Fachverlag für Verkehr und Technik 2010.
- [27] BRAUN, E.: *Bitumen*. Köln: Müller 1991.
- [28] ZENKE, G.: Zur Langzeit-Veränderung von Bindemitteln in Asphalt- Tragschichten. *Bitu-men* (1977), S. 175–184.
- [29] RICHTER, E.: Zur Verhärtung des Bitumens und deren Auswirkung auf die Lebensdauer von Asphaltbetondeckschichten. *Bitumen* (1989), S. 13–18.
- [30] NEUMANN, H.-J.: Oxidationsverhalten von Bi-tumen bei Gebrauchstemperaturen. *Erdöl Er-gas Kohle* 103 (1987), S. 131–133.
- [31] HIRSCH, V., RIPKE, O.: Lernen von den Stra-ßen - Offenporige Asphalte. *Straße und Auto-bahn* (2008), S. 12–19.
- [32] ZENKE, G.: Modellversuche zum Ablauf der thermischen Alterung von Bitumen. *Bitumen* (1975), S. 44–48.
- [33] WU, S., PANG, L., LIU, G., ZHU, J.: Laboratory Study on Ultraviolet Radiation Aging of Bitu-men. *Journal of Materials in Civil Engineering* 22 (2010), S. 767–772.
- [34] CETINKAYA, R.: Bewertung der Einflussgrö-ßen auf die thermisch-oxidative Alterung von Bitumen im Asphalt (Diss.). Bochum: Europäi-scher Universitätsverlag 2011.
- [35] METZ, G., WÖRNER, T.: Veränderung der Ei-genschaften von PmB nach Alterung mit dem RTFOT- und RFT-Verfahren und nach Rückge-winnung aus Asphalt. *Wissenschaftlicher Kurz-bericht Nr. 3*. München 2005.
- [36] HÖPPEL, H.-E., KRUPPA, S. B., PFAU, P.: Vergleich des Rolling Thin Film Oven Testes mit der thermischen Beanspruchung im rotie-renden Kolben nach DIN 52016. *Bitumen* (1991), S. 39–41.
- [37] RADENBERG, M.: Schlussbericht Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen

- auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskörnungen 2014.
- [38] HIRSCH, V., FRIEMEL-GÖTTLICH, B.: Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode. [Bericht zum Forschungsprojekt F1100.3604001 des Arbeitsprogramms der Bundesanstalt für Straßenwesen]. Bremerhaven: Wirtschaftsverl. NW, Verl. für neue Wissenschaft 2009.
- [39] NEUMANN, H.-J.: Über die Grundlagen des Haftens von Bitumen an Mineralstoffen. Bitumen (1971), S. 238–240.
- [40] NÖSLER, I.: Beitrag zur prüftechnischen Ansprache des Haftverhaltens zwischen Mineralstoff und Bitumen (Diss.). Dissertation. Wuppertal 2000.
- [41] VOGLER, H.: Untersuchungen über die Haftung von Bitumen an verschiedenen Gesteinsarten. Bitumen (1980), S. 18–24.
- [42] LU, X., ISACSSON, U.: Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. Construction and Building Materials 16 (2002), S. 15–22.
- [43] RADENBERG, M., LOUIS, H.-P.: Veränderungen der Bindemittleigenschaften während längerer Liegezeiten von Asphalten: Forschungsbericht des BMVBM 1999.
- [44] DIN EN 12594: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Vorbereitung von Untersuchungsproben (2013).
- [45] DIN EN 1097-6: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften der Gesteinskörnung - Teil 6: Bestimmung der Rohdichte und der Wasseraufnahme (2013).
- [46] DIN EN 12607-3: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft - Teil 3: RFT-Verfahren (Juni 2007).
- [47] DIN EN 14769: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeit-Alterung mit einem Druckalterungsbehälter (PAV) (2012).
- [48] LATSCHA, H. P., LINTI, G. W., KLEIN, H. A.: Analytische Chemie. Chemie-Basiswissen III. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2004.
- [49] GORLA, F., ANGST, C.: Screening moderner chemisch-physikalischer Analysemethoden für bituminöse Baustoffe. Oberbuchseiten: IMP Bautest AG, Institut für Materialprüfung 2006.
- [50] GOTTWALD, W., WACHTER, G.: IR-Spektroskopie für Anwender. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH 1997.
- [51] BEER, F., KROTMANN, E., FRIEMEL-GÖTTLICH, B., PETERS, A.: Chemisch-physikalische Charakterisierung von Normbitumen und polymermodifizierten Bitumen - Teil 1: Entwicklung und Anwendung von Methoden zur chemischen Charakterisierung von Normbitumen und polymermodifizierten Bitumen. Bergisch-Gladbach: Bundesanstalt für Straßenwesen 2000.
- [52] DIN 51595: Bestimmung des Gehalts an Asphaltenen - Fällung mit Heptan (2000).
- [53] ŠEBOR, G., BLAŽEK, J., NEMER, M. F.: Optimization of the preparative separation of petroleum maltenes by liquid adsorption chromatography. Journal of Chromatography A (1999), S. 323–330.
- [54] DIN EN 1427: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunktes - Ring- und Kugel-Verfahren (2007).
- [55] DIN EN 1426: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadelpenetration (2007).
- [56] DIN EN 12593: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß (2007).
- [57] DIN EN 12591: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Anforderungen an Straßenbaubitumen (2009).
- [58] DIN EN 13589: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Streckeigenschaften von modifizierten Bitumen mit dem Kraft-Duktilitäts-Verfahren (Juni 2008).
- [59] DIN EN 13703: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Formänderungsarbeit (2003).
- [60] DIN 1995-1: Bitumen und Steinkohlenteerpech - Anforderungen an die Bindemittel - Straßenbaubitumen.

- [61] DIN EN 14771: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Biegekiechsteifigkeit - Biegebalkenrheometer (BBR) (2012).
- [62] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen FGSV: TL Bitumen-StB (2007).
- [63] DIN EN 14770: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels - Dynamisches Scherrheometer (DSR) (August 2012).
- [64] AASTHO-Draft T XXX-12: Determining the Low Temperature Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR).
- [65] MEZGER, T.: Das Rheologie-Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. Hannover: Vincentz Network 2010.
- [66] HAGNER, T.: Untersuchung und Bewertung von bitumenhaltigen Bindemitteln für Asphalt mittels Dynamischem Scher-Rheometer. Dissertation. Braunschweig 2003.
- [67] WEST, A. R.: Grundlagen der Festkörperchemie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft 1992.
- [68] ERMERICH, M., OPPER, D.: X-Ray Powder Diffraction - XRD for the analyst. Kassel: PANalytical GmbH 2011.
- [69] MÜLLER, R. H., HILDEBRAND, G. E.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH 1996.
- [70] DIN EN 12697-11: Asphalt - Prüfverfahren für Heißasphalt - Teil 11: Bestimmung der Affinität von Gesteinskörnung und Bitumen (2012).
- [71] TP Asphalt-StB - Technische Prüfvorschriften für Asphalt - Teil 11: Haftverhalten zwischen Gestein und Bitumen (2012).
- [72] DIN EN 12697-46: Asphalt - Prüfverfahren für Heißasphalt - Teil 46: Widerstand gegen Kälterisse und Tieftemperaturverhalten bei einachsigen Zugversuchen (2012).
- [73] DULLER, C.: Einführung in die nichtparametrische Statistik mit SAS und R. Heidelberg: Physica-Verlag 2008.
- [74] BORTZ, J., LIENERT, G. A.: Kurzgefasste Statistik für die klinische Forschung - Leitfaden für die verteilungsfreie Analyse kleiner Stichproben. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2003.
- [75] JANSSEN, J., LAATZ, W.: Statistische Datenanalyse mit SPSS. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2013.
- [76] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen FGSV: Merkblatt über die statistische Auswertung von Prüfergebnissen - Teil 2: Erkennen und Behandeln von Ausreißern (2003).
- [77] FAHRMEIR, L., KÜNSTLER, R., PIGEOT, I., TUTZ, G.: Statistik - Der Weg zur Datenanalyse. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2007.
- [78] BÜHNER, M.: Einführung in die Test- und Fragebogenkonstruktion. München: Pearson Studium 2006.
- [79] RUNKLER, T. A.: Data-Mining. Methoden und Algorithmen intelligenter Datenanalyse ; mit 7 Tabellen. Wiesbaden: Vieweg + Teubner 2010.
- [80] BACKHAUS, K., ERICHSON, B., PLINKE, W., WEIBER, R.: Multivariate Analysemethoden. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2011.
- [81] BACKHAUS, K., ERICHSON, B., WEIBER, R.: Fortgeschrittene Multivariate Analysemethoden. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2011.
- [82] ESTER, M., SANDER, J.: Knowledge Discovery in Databases - Techniken und Anwendungen. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag 2000.
- [83] BACHER, J., PÖGE, A., WENZIG, K.: Clusteranalyse - Anwendungsorientierte Einführung in Klassifikationsverfahren. München: Oldenbourg Verlag 2010.
- [84] KESSLER, R. W.: Prozessanalytik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH 2006.
- [85] SYBILSKI, D.: Zone der optimalen rheologischen Eigenschaften des Straßenbaubitumens. Bitumen (1991), S. 73–77.
- [86] BRAUN, E.: Bitumen. Köln: Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH 1991.
- [87] LOEBER, L., MULLER, G., MOREL, J., SUTTON, O.: Bitumen in colloid science: a chemi-

- cal, structural and rheological approach. Fuel (1998), S. 1443–1450.
- [88] HIRSCH, V., MAYERL-RAMPP, L.: Ansprache von Bindemitteln mit chemischen Untersuchungsverfahren. Straße und Autobahn (2014), S. 23–29.
- [89] GAESTEL, C., SMADJA, R., LAMMINAN, K. A.: Contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers. Revue générale des routes et des aérodromes (1971), S. 85–97.
- [90] PFEIFFER, J. P., SAAL, R.: Asphaltic bitumen as colloid system. Physical Chemistry (1940), S. 139–149.
- [91] MEINTRUP, D.: Nichtlineare Regression - (Graphpad Prism). Witzenhausen: StatCon 2007.
- [92] BONNOT, J.: Rheologische Eigenschaften von Bitumen - Interpretation der Prüfergebnisse (Teil 1). Bitumen (1996), S. 162–172.
- [93] MOSCHOPEDIS, A. E., SPEIGHT, J. G.: The effect of air blowing on the properties and constitutions of a natural bitumen. Journal of Materials Science (1977), S. 990–998.
- [94] SEBASTIAN, U.: Gesteinskunde - Ein Leitfaden für Einsteiger und Anwender. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 2009.
- [95] FENG, Z.-G., YU, J.-Y., ZHANG, H.-L., KUAN, D.-L., XUE, L.-H.: Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet adsorber modified bitumen. Materials and Structures (2013), S. 1123–1132.
- Ximus porerorro dition et eatiur, et quas unt essit res et ut que plabo. Et plab il moluptatur magistrum fugitaes quia que nonsequae non perspedis qui temolut ratquam, ut mosapisciis
- Bild 3 Gesteinsproben
- Bild 4 Bedingungen für die DSR-Messungen
- Bild 5 Zusammenhang zwischen dem Erweichungspunkt und (a) dem Asphaltengehalt ($r = 0,886$) sowie (b) dem Verhältnis von Aromaten zu Asphaltene ($r = -0,810$) (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 6 Zusammenhang zwischen dem Index $I_{\text{funkGruppen}}$ aus den FTIR-Untersuchungen und dem Erweichungspunkt ($r = 0,804$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 7 Zusammenhang zwischen dem Penetrationsindex und (a) dem Asphaltengehalt ($r = 0,861$) und (b) dem Verhältnis von Asphaltene zu Erdölharzen ($r = 0,842$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 8 Zusammenhang zwischen dem Index $I_{c, \text{Gaestel}}$ und dem Penetrationsindex ($r = 0,807$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 9 Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Monoaromaten und dem m-Wert bei -16 °C und (a) 8s Belastungszeit ($r = 0,728$) bzw. (b) 60s Belastungszeit ($r = 0,724$) (Fallzahl: 32 Proben)
- Bild 10 Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und dem Asphaltengehalt (10 °C : $r = 0,565$; 30 °C = $0,800$; 50 °C : $r = 0,868$; 70 °C : $r = 0,892$; 90 °C : $r = 0,900$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 11 Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul $\log |G^*|$ und (a) dem Verhältnis $I_{\text{Ar/As}}$
- Bild 12 Zusammenhang zwischen dem komplexen Schermodul $|G^*|$ und dem FTIR-Index der funktionellen Gruppen $I_{\text{funkGruppen}}$ (10 °C : $r = 0,547$; 30 °C = $0,741$; 50 °C : $r = 0,788$; 70 °C : $r = 0,805$; 90 °C : $r = 0,808$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 13 Beispielkurve einer Boltzmann-Sigmoidfunktion (nach [83])
- Bild 14 Zusammenhang zwischen der Steigung m der linearen Anpassungen der Isochrone des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und (a) dem Asphaltengehalt ($r = 0,585$; ohne Ausreißer $r = 0,953$) und (b) dem FTIR-Index $I_{\text{funkGruppen}}$ ($r = 0,403$; ohne Ausreißer $r = 0,846$); (Fallzahl: 32 bzw. 33 Proben)
- Bild 15 Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel δ und dem Asphaltengehalt (10 °C :

Bilder

- Bild 1 Strukturformeln ausgewählter Bitumenbestandteile
- Bild 2 Schematische Darstellung der Moleküle der einzelnen SARA-Fraktionen

- $r = -0,802$; 30 °C: $r = -0,951$; 50 °C: $r = -0,962$; 70 °C: $r = -0,928$; 90 °C: $r = -0,783$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 16 Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel δ am Erweichungspunkt sowie der Temperatur bei $\delta = 45^\circ$ und dem Asphaltengehalt (δ_{EP} : $r = -0,974$; $T_{\delta=45^\circ}$: $r = 0,861$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 17 Zusammenhang zwischen dem Steigungsparameter dT der Boltzmann-Anpassung der Isochrone des Phasenwinkels δ und dem kolloidalen Index I_c , Gaestel ($r = 0,878$); (Fallzahl: 31 Proben)
- Bild 18 Zusammenhang zwischen dem Steigungsparameter dT der Boltzmann-Anpassung der Isochrone des Phasenwinkels δ und (a) dem M_n der gesättigten KW ($r = -0,816$), (b) dem M_n der Gesamtaromaten ($r = -0,812$) und (c) dem M_n der polaren aromatischen Verbindungen ($r = -0,836$); (Fallzahl: 31 Proben)
- Bild 19 Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt und dem Verhältnis $\log G'' / \log G'$ auf unterschiedlichen Temperaturstufen (25 °C: $r = -0,891$; 40 °C: $r = -0,926$; 60 °C: $r = -0,881$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 20 Zusammenhang zwischen dem H/C-Verhältnis im nicht gealterten Zustand und dem Alterungsindex AI des H/C-Verhältnisses ($r = -0,929$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 21 Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex AI der Peakhöhen der FTIR-Untersuchung und den jeweiligen Peakhöhen im nicht gealterten Zustand für (a) die Carbonyle ($r = -0,891$) sowie (b) die Sulfoxide ($r = -0,953$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 22 Zusammenhang zwischen dem Asphaltengehalt im nicht gealterten Zustand und dem Alterungsindex AI des Asphaltengehalts ($r = -0,948$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 23 Zusammenhang zwischen der Fläche der Sulfoxide (1070 bis 980cm⁻¹) des FTIR-Spektrums und dem Alterungsindex des Erweichungspunktes ($r = 0,809$) (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 24 Zusammenhang zwischen dem AI des komplexen Schermoduls $\log |G^*|$ am Erweichungspunkt und dem Asphaltengehalt ($r = 0,921$) im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 25 Zusammenhang zwischen dem AI der Steigung m der Isochrone der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ und (a) dem Asphaltengehalt ($r = -0,829$) und (b) dem Verhältnis von Asphaltene und Harzen IAs/H ($r = -0,803$) im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 26 Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf unterschiedlichen Temperaturstufen und dem Asphaltengehalt (10 °C: $r = 0,088$; 30 °C: $r = -0,638$; 50 °C: $r = -0,909$; 70 °C: $r = -0,967$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 27 Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex der Steigung m der Isotherme des Phasenwinkels δ und dem Asphaltengehalt ($r = -0,943$) (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 28 Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex der Steigung m des Blackdiagramms des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und dem M_p der Asphaltene ($r = 0,813$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 29 Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex des Verhältnisses von Verlust- zu Speichermodul aus dem Cole-Cole-Diagramm und (a) dem Verhältnis der Fraktionsgehalte $I_{Ar/As}$ (25 °C: $r = -0,781$; 60 °C: $r = -0,830$) sowie (b) der Polydispersität M_w / M_n des Gesamtbitumens (25 °C: $r = 0,749$; 60 °C: $r = 0,805$) im nicht gealterten Zustand; (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 30 Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad der Probe 50/70 A und dem SiO₂-Gehalt des jeweiligen Gesteins (oA, 6h: $r = -0,919$; oA, 24h: $r = -0,950$; PAV, 6h: $r = -0,939$; PAV, 24h: $r = -0,968$); (Fallzahl: 4 Proben)
- Bild 31 Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Probe 50/70 A und dem Silikatgehalt des jeweiligen Gesteins (oA, 6h: $r = -0,963$; oA, 24h: $r = -0,962$; PAV, 6h: $r = -0,927$; PAV, 24h: $r = -0,889$); (Fallzahl: 4 Proben)
- Bild 32 Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Probe 50/70 A und dem Gehalt an Natronfeldspat des jeweiligen Gesteins (oA, 6h: $r = -0,872$; oA, 24h: $r = -0,929$; PAV, 6h: $r = -0,991$; PAV, 24h: $r = -0,872$); (Fallzahl: 4 Proben)
- Bild 33 Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Probe 50/70 A und dem iso-

- elektrischen Punkt IEP (oA, 6h: $r = 0,735$; oA, 24h: $r = 0,757$; PAV, 6h: $r = 0,719$; PAV, 24h: $r = 0,872$); (Fallzahl: 3 Proben)
- Bild 34 Zusammenhang zwischen (a) der Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid (50/70 A: $r = -0,927$; 50/70 D: $r = -0,959$) sowie (b) der Ausfalldehnung $\epsilon_{\text{Ausfall}}$ und dem Gehalt an Siliziumdioxid (50/70 A: $r = 0,947$; 50/70 D: $r = 0,962$) für die Kombinationen der Gesteine mit den Bitumen 50/70 A und 50/70 D im nicht gealterten Zustand und nach Trockenlagerung; (Fallzahl: 4 Proben)
- Bild 35 Zusammenhang zwischen (a) der Zugfestigkeit β_t und dem Gehalt an Aluminiumoxid (50/70 A: $r = -0,706$; 50/70 D: $r = 0,818$) sowie (b) der Ausfalldehnung $\epsilon_{\text{Ausfall}}$ und dem Gehalt an Siliziumdioxid (50/70 A: $r = -0,883$; 50/70 D: $r = 0,917$) für die Kombinationen der Gesteine mit den Bitumen 50/70 A und 50/70 D im nicht gealterten Zustand und nach Wasserlagerung; (Fallzahl: 4 Proben)
- Bild 36 Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Kalksteins und dem Carbonylindex I_{Carbonyl} (6h: $r = 0,582$; 24h: $r = 0,819$) der FTIR-Untersuchung; (Fallzahl: 22 Proben)
- Bild 37 Zusammenhang zwischen dem Umhüllungsgrad des Granodiorits und Asphaltengehalt der nicht gealterten Bitumen (6h: $r = 0,891$; 24h: $r = 0,637$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 38 Zusammenhang zwischen dem Alterungsindex AI des Umhüllungsgrads des Kalksteins und dem Verhältnis von Aromaten- und Asphaltengehalt $I_{\text{Ar}}/I_{\text{As}}$ (6h: $r = 0,593$; 24h: $r = 0,857$); (Fallzahl: 11 Proben)
- Bild 39 Grundlegende Idee des synthetischen Bindemitteldesigns
- Bild 40 Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombination EP_{SARA} berechneten Erweichungspunkts ($r = 0,937$); (Fallzahl: 33 Proben)
- Bild 41 Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 29 berechneten Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 20 °C ($r = 0,846$), 40 °C ($r = 0,839$), 60 °C ($r = 0,873$) und 80 °C ($r = 0,878$); (Fallzahl: 33 Proben; Bitumen F: grau)
- Bild 42 Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 30 berechneten Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 20 °C ($r = 0,960$), 40 °C ($r = 0,979$), 60 °C ($r = 0,798$) und 80 °C ($r = 0,751$); (Fallzahl: 33 Bitumenproben; Bitumen F: grau)
- Bild 43 Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombination AI EPSARA berechneten Alterungsindex des Erweichungspunkts ($r = 0,990$); (Fallzahl: 11 Proben; Bitumen F: grau)
- Bild 44 Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 35 berechneten Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 10 °C ($r = 0,998$), 20 °C ($r = 0,976$), 40 °C ($r = 0,779$), 60 °C ($r = 0,829$) und 80 °C ($r = 0,929$); (Fallzahl: 11 Bitumenproben; Bitumen F: grau)
- Bild 45 Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 37 berechneten Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 10 °C ($r = 0,796$), 20 °C ($r = 0,891$), 40 °C ($r = 0,983$), 60 °C ($r = 0,996$) und 80 °C ($r = 0,986$); (Fallzahl: 11 Bitumenproben; Bitumen F: grau)
- Bild 46 Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 38 berechneten Umhüllungsgrads UG des Rolling Bottle Tests nach (a) 6 h ($r = 0,857$) und nach (b) 24 h ($r = 0,895$) Belastungszeit; (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)
- Bild 47 Gegenüberstellung des tatsächlichen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 39 berechneten Umhüllungsgrads UG des Rolling Bottle Tests nach (a) 6 h ($r = 0,900$) und nach (b) 24 h ($r = 0,923$) Belastungszeit; (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)
- Bild 48 Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Tabelle 44 berechneten Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C; (Fallzahl: 31 bis 33 Bitumenproben; Bitumen F: grau)
- Bild 49 Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombinationen aus Ta-

- belle 45 berechneten Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C; (Fallzahl: 33 Proben; Bitumen F: grau)
- Bild 50 Chemische Kennwerte zur Beschreibung der im Rahmen dieses Projekts betrachteten rheologischen Bitumenkennwerte in Abhängigkeit von der Temperatur
- Bild 51 Ableitung des Bindemitteldesigns auf der Grundlage der umgekehrten Linearkombinationen
- Bild 52 Überblick der mittels der SARA-Fractionen beeinflussbaren Parameter des Bitumens

Tabellen

- Tabelle 1 Massenanteile der Hauptbestandteile des Bitumens
- Tabelle 2 Übersicht über bisher bekannte Zusammenhänge zwischen Chemie und Rheologie des Bitumens nach STANGL [18] mit Angabe des Pearson-Korrelationskoeffizienten (Fallzahl: 12 Proben)
- Tabelle 3 Übersicht der Bitumenauswahl
- Tabelle 4 Rohdichte der Gesteinskörnungen
- Tabelle 5 Übersicht der durchgeführten Untersuchungsmethoden (x – Untersuchungen an allen Proben der jeweiligen Alterungsstufe; x50/70 – Untersuchungen an den Bitumen der Sorte 50/70 der jeweiligen Alterungsstufe)
- Tabelle 6 Kennwerte der DSR-Messungen
- Tabelle 7 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Steigungsverhalten der Isochronen und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 29 bis 33 Proben)
- Tabelle 8 Korrelationskoeffizienten¹⁴ nach Pearson zwischen dem Phasenwinkel δ bei unterschiedlichen Temperaturen und der Temperatur bei $\delta = 45^\circ$ und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 29 bis 33 Proben)
- Tabelle 9 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Phasenwinkel am Brech-
- punkt und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 8 bis 11 Proben)
- Tabelle 10 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Steigungsverhalten der Isothermen und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 29 bis 33 Proben)
- Tabelle 11 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen der Steigung $m_{30-60\text{ °C}}$ im Blackdiagramm des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 33 Proben)
- Tabelle 12 Zusammenfassung der Erkenntnisse
- Tabelle 13 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex AI der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa und den zahlenmittleren Molmassenmittelwerten M_n der Maltenfraktionen im nicht gealterten Zustand (Fallzahl: 8 bis 11 Proben)
- Tabelle 14 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex AI des m-Wertes bei einer Steifigkeit von $S = 300$ MPa und dem Gehalt an Diaromaten im nicht gealterten Zustand (Fallzahl: 8 bis 11 Proben)
- Tabelle 15 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Verhältnis der Fraktionsgehalte $I_{Ar/As}$ im nicht gealterten Bitumen und dem Alterungsindex AI des Speichermoduls $\log G'$ auf unterschiedlichen Temperaturstufen (Fallzahl: 11 Proben)
- Tabelle 16 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen AI des Phasenwinkels δ auf unterschiedlichen Temperaturstufen und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 11 Proben)
- Tabelle 17 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem GPC-Wert M_p der gesättigten KW sowie der Gesamtaromaten im nicht gealterten Zustand und dem Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf unterschiedlichen Frequenzstufen (Fallzahl: 11 Proben)
- Tabelle 18 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex der Stei-

- gung m des Blackdiagramms zwischen 75 °C und 85 °C und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 11 Proben)
- Tabelle 19 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem vertikalen Ageing Shift Ratio (ASR) der Masterkurve der Isothermen (Differenz) sowie der Masterkurven der Isochronen und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 9 bis 11 Proben)
- Tabelle 20 Überblick über chemische Kennwerte mit Aussagekraft über rheologisches Alterungsverhalten
- Tabelle 21 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen Umhüllungsgrad UG des Kalksteins und verschiedenen chemischen Kennwerten (Fallzahl: 22 Proben)
- Tabelle 22 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen Umhüllungsgrad des Quarzits, des Diabas sowie des Kalksteins und verschiedenen chemischen Kennwerten der nicht gealterten Bitumen (Fallzahl: 11 Proben)
- Tabelle 23 Korrelationskoeffizienten nach Pearson zwischen dem Alterungsindex AI des Umhüllungsgrads der vier Gesteine und dem Gehalt an Nickel Ni des Bitumens (Fallzahl: 11 Proben)
- Tabelle 24 Überblick über Einflüsse der Gesteins- und Bitumeneigenschaften auf das Haftvermögen
- Tabelle 25 Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Erweichungspunkts Ring und Kugel (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)
- Tabelle 26 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Nadelpenetration PEN, des Penetrationsindex PI und des Brechpunkts nach Fraaß (Fallanzahl: 11 bzw. 33 Bitumenproben)
- Tabelle 27 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung ausgewählter Kennwerte der Kraftduktilität sowie der Formänderungsarbeit (Fallanzahl: 14 bis 25 Bitumenproben; Prüftemperaturen: 20/30, 30/45: 25 °C; 50/70: 13 °C; 70/100: 7 °C)
- Tabelle 28 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung ausgewählter Kennwerte der BBR-Untersuchung (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)
- Tabelle 29 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)
- Tabelle 30 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C (Fallanzahl: 33 Bitumenproben)
- Tabelle 31 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex der Penetration AI PEN und des Penetrationsindex AI PI (Fallanzahl: 11 Bitumenproben)
- Tabelle 32 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Alterungsindices ausgewählter Kennwerte der Kraftduktilitätsuntersuchung sowie der Formänderungsarbeit (Fallanzahl: 11 Bitumenproben; Prüftemperaturen: 20/30, 30/45: 25 °C; 50/70: 13 °C; 70/100: 7 °C)
- Tabelle 33 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung der Alterungsindices ausgewählter Kennwerte der Krafrückstellversuche (Fallanzahl: 11 Bitumenproben; Prüftemperaturen: 20/30, 30/45: 25 °C; 50/70: 13 °C; 70/100: 7 °C)
- Tabelle 34 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex ausgewählter Kennwerte der BBR-Untersuchung (Fallanzahl: 11 Bitumenproben)

- Tabelle 35 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C (Fallzahl: 11 Bitumenproben)
- Tabelle 36 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex des Logarithmus des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ auf einer Temperaturstufe von 50 °C (Fallzahl: 11 Bitumenproben)
- Tabelle 37 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen zur Beschreibung des Alterungsindex des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 10 °C, 20 °C, 40 °C, 60 °C und 80 °C (Fallzahl: 11 Bitumenproben)
- Tabelle 38 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen und einiger Gesteinskennwerte zur Beschreibung des Umhüllungsgrads des Rolling Bottle Test nach 6 h und nach 24 h Belastungszeit (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)
- Tabelle 39 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen, zusätzlicher Bitumenkennwerte und einiger Gesteinskennwerte zur Beschreibung des Umhüllungsgrads des Rolling Bottle Test nach 6 h und nach 24 h Belastungszeit (Fallzahl: 88 Probenkombinationen)
- Tabelle 40 Überblick der Anpassungsgüte relevanter Linearkombinationen auf Basis der 4 SARA-Fractionen
- Tabelle 41 Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung der rheologischen Kennwerte unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen
- Tabelle 42 Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung des Alterungsverhaltens unter Berücksichtigung der vier SARA-Fractionen
- Tabelle 43 Beta-Koeffizienten der Linearkombinationen zur Beschreibung des Haftverhaltens unter Berücksichtigung der verschiedenen Bitumen- und Gesteinskennwerte
- Tabelle 44 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung verschiedener chemischer Kennwerte zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls $|G^*|$ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C (Fallanzahl: 31 bis 33 Bitumenproben)
- Tabelle 45 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung verschiedener chemischer Kennwerte zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den Temperaturstufen 0 °C, 10 °C und 20 °C (Fallanzahl: 31 bis 33 Bitumenproben)
- Tabelle 46 Parameter der Linearkombinationen unter Berücksichtigung verschiedener chemischen Kennwerte zur Beschreibung ausgewählter Kennwerte der BBR-Untersuchung (Fallanzahl: 32 bis 33 Bitumenproben)
- Tabelle 47 Überblick der Anpassungsgüte der Linearkombinationen für tiefere und tiefe Temperaturen
- Tabelle 48 Beta-Koeffizienten der weiterführenden Linearkombinationen zur Beschreibung der rheologischen Kennwerte im Bereich tieferer und tiefer Temperaturen
- Tabelle 49 Beispielhafte, theoretische Modifizierung des Bitumens 50/70 D im nicht gealterten Zustand

Schriftenreihe

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Unterreihe „Straßenbau“

2012

S 75: Abschätzung der Risiken von Hang- und Böschungsrutschungen durch die Zunahme von Extremwetterereignissen
Krauter, Kumerics, Feuerbach, Lauterbach € 15,50

S 76: 42. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau
Maerschalk, Ueckermann, Heller € 18,50

S 77: Netzplanung – Netzbildung – Netzbereinigung
Durner € 16,50

S 78: Untersuchung des Einflusses der Grobtextur auf Messergebnisse mit dem SKM-Verfahren
Bürckert, Gauterin, Unrau € 16,50

2013

S 79: Gussasphalt ohne Abstreuerung
Ripke € 9,00

S 80: Entwicklung einer neuen Versuchstechnik zur Bestimmung der Grenze zwischen halbfestem und festem Boden
Vogt, Birle, Heyer, Etz € 17,50

S 81: Das straßenrechtliche Nutzungsregime im Umbruch – Aktuelle Fragen des Planungsrechts
Durner € 15,00

2014

S 82: Qualitätskontrolle PWS – Wehner/Schulze Quality Control
Teil 1: Auswertung der Kenndaten der PWS Prüfung
Teil 2: Auswertung von Vergleichsuntersuchungen zur Prüfung der Poliereinheit mittels Schleifpapier
Jansen
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 83: Die Stellung der Gemeinden im Straßenrecht – aktuelle Probleme des Umweltrechts – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 23./24. September 2013 in Bonn
Durner € 17,00

S 84: Anforderungen an die Erhaltung von Radwegen
Maerschalk, Oertelt € 19,00

S 85: Kornformbeurteilung mit dem optischen Partikelmessgerät Camsizer®
Kunz
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2015

S 86: Einfluss des Asphaltgranulates auf die bemessungs- und ermüdungsrelevanten Materialeigenschaften einer zwangs-gemischten, kaltgebundenen und bitumendominanten Tragschicht
Radenberg, Miljković, Schäfer
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

S 87: Untersuchungen zur Ermittlung von Präzisionswerten für zwei AKR-Schnelltests Durchführung und Auswertung
Müller, Seidel, Böhm
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 88: Verwendung von AKR-geschädigtem Betonaufbruch für hydraulisch gebundene Tragschichten
Hüniger, Börner
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 89: Ermittlung von repräsentativen Substanzwerten in homogenen Abschnitten
Villaret, Frohböse, Jähnig, Karcher, Niessen, Buch, Zander
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 90: AKR-Untersuchungen für Fahrbahndecken aus Beton mit Waschbetonoberfläche
Müller, Seidel, Böhm, Stark, Ludwig, Seyfarth
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 91: Straßen im Gesamtsystem der Verkehrsträger
Durner
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 92: Längsebenheitsmesssysteme – Überprüfung der Signalverarbeitungsverfahren nach dem Prinzip der Mehrfachabtastung (HRM)
Neubeck, Wiesebrock
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2016

S 93: Bewertung und Optimierung der Hydrophobierung zur Verminderung des AKR-Schädigungsfortschrittes in Fahrbahndeckenbetonen
Weise, Schrang € 19,50

S 94: Beanspruchung und Entfernbarkeit temporärer Fahrbahnmarkierung
Kemper, Schacht, Klaproth, Oeser, Beyer € 16,50

S 95: Bezugsgröße für den Verdichtungsgrad von Schichten ohne Bindemittel
Bialucha, Merkel, Motz, Demond, Schmidt, Ritter, Haas € 14,50

S 96: Bewertungshintergrund für den Widerstand gegen Polieren von Gesteinskörnungen nach dem PWS-Verfahren
Dudenhöfer, Rückert
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 97: Einheitliche Bewertungs- kriterien für Elemente der Straßenverkehrsinfrastruktur im Hinblick auf Nachhaltigkeit – Straße und Tunnel
Fischer, Sauer, Jungwirth, Baumgärtner, Hess, Ditter, Roth, Xalter
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 98: Verifikation eines Europäischen Prüfverfahrens zur Beurteilung der Dauerhaftigkeit von Asphalt
Böhm, Beara
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 99: Ansprache und Steuerung von Healing-Effekten bei Asphalt
Wistuba, Alisov, Isailović
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 100: Probekörperherstellung für performance-basierte Asphaltprüfungen
R. Roos, C. Karcher, A. Wittenberg
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 101: Belastungseinrichtung Mobile Load Simulator MLS10 Sensorik zur Beanspruchungsdetektion im ersten gemeinsamen Versuchsbetrieb
Wacker, Scherckenbach, Rabe, Golkowski
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 102: Effizienz technischer Sicherungsmaßnahmen im Erdbau – Lysimeteruntersuchungen unter Laborbedingungen – Teil 1: Bodenmaterial
Kellermann-Kinner, Bürger, Marks € 16,50

S 103: Effizienz technischer Sicherungsmaßnahmen im Erdbau – Untersuchungen von Bauweisen in Freilandlysimetern – Teil 1: Untersuchungszeitraum 2010 - 2013
Brand, Tiffert, Endres, Schnell, Marks, Kocher € 19,50

S 104: Nachhaltige und effiziente Sanierung von Schlaglöchern
Thienert, Beckedahl, Koppers, Paffrath, Nafe € 15,00

2017

S 105: Untersuchungen zur Überprüfung des Luftporenanteils als Verdichtungsanforderung bei feinkörnigen Böden und bindigen Mischböden
Lypp, Birle, Heyer, Vogt € 20,50

S 106: Zusammenhang zwischen Bitumenchemie und straßenbautechnischen Eigenschaften
Radenberg, Nytus, Gehrke
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 107: Baustoffe für standfeste Bankette
Koukoulidou, Birle, Heyer € 15,50

S 108: Neue Wege zur Finanzierung des Straßenbaus – Entwicklungen des europäischen Umweltrechts – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 21./22. September 2015 in Bonn
Durner
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 109: RIVA – Risikoanalyse wichtiger Verkehrsachsen des Bundesfernstraßennetzes im Kontext des Klimawandels
Korn, Leupold, Mayer, Kreienkamp, Spekat € 15,50

S 110: Vergleichbarkeit der Auslaugraten von Materialien mit und ohne Sandzumischung nach dem Säulenkurzverfahren (DIN 19528)
Lin, Linnemann, Vollpracht € 16,50

S 111: Bitumenextraktion aus Asphalt mit dem nachwachsenden Rohstoff Octansäuremethylester (Kokosester)
Alisov, Wistuba
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 112: Nachweis der flächendeckenden Verdichtungskontrolle von Asphalt
Zander, Buch, Birbaum
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 113: Einfluss der Temperatur auf die Probekörperherstellung bei Niedrigtemperaturgussasphalt im Rahmen der Kontrollprüfungen
Schellenberg
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 114: Studie zum Anwendungspotenzial von werksgemischtem Kaltbauweisen – Asphalt
Mollenhauer
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2018

S 115: Performance-orientierte Asphaltspezifikation – Entwicklung eines praxisingerechten Prüfverfahrens zur Ansprache des Verformungswiderstandes
Wistuba, Isailović
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 116: Weiterführende Untersuchungen zur Beurteilung des Adhäsionsverhaltens zwischen Bitumen und Gestein
Radenberg, Nytus, Boetcher, Diedel, Miehl
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 117: Bauzeitenverkürzung durch optimierten Asphalteinbau
Böhm, Tielmann, Ulrich, Verges, Muschalla
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 118: Untersuchung der Dauerhaftigkeit unterschiedlicher Asphaltbinderkonzepte
Renken, Wistuba
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 119: Grundfragen des straßenrechtlichen Nutzungsregimes – Straßenrecht im Zeichen des Klimawandels
Durner in Vorbereitung
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 120: Temperaturuntersuchungen am und im Mobile Load Simulator MLS30 – Analyse des Temperatureinflusses während eines Dauerversuchs für weitere Versuchsprogramme
Wacker, Scherckenbach, Jansen in Vorbereitung
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 121: Repräsentative Ermittlung der performance-relevanten Asphalteeigenschaften als Grundlage neuer Vertragsbedingungen
Roos, Plachkova-Dzhurova, Grafmüller, Milch, Hase, Schindler, Schröter, Zumsande, Wörner, Kazakova, Patzak in Vorbereitung
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 122: Ermittlung neuer Zuordnungswerte zur Einteilung bindiger Böden in Fest- und Lockergesteine
Möller, Bundschuh, Birle, Heyer in Vorbereitung

S 123: Bindemitteldesign für Asphaltstraßen – Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils
Stephan, Weigel € 19,00

Fordern Sie auch unser kostenloses Gesamtverzeichnis aller lieferbaren Titel an! Dieses sowie alle Titel der Schriftenreihe können Sie unter der folgenden Adresse bestellen:

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 03-63

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

www.schuenemann-verlag.de