

# Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizie- rungsmittel in einem Ausbauasphalt

Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen

Straßenbau Heft S 168

**bast**

# Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizie- rungsmittel in einem Ausbauasphalt

von

Michael Gehrke

Ingenieurgesellschaft für Technische Analytik mbH  
Herne

Dietmar Stephan  
Sandra Weigel

Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie  
Institut Bauingenieurwesen  
Fakultät VI Planen Bauen Umwelt  
Technische Universität Berlin

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 168**

**bast**

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

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

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

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

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

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

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

## Impressum

### **Bericht zum Forschungsprojekt 07.0286**

Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel in einem Ausbausphal

### **Fachbetreuung**

Volker Hirsch

### **Referat**

Chemische Grundlagen, Umweltschutz

### **Herausgeber**

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

### **Redaktion**

Stabsstelle Presse und Kommunikation

### **Druck und Verlag**

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

ISSN 0943-9323

ISBN 978-3-95606-658-0

Bergisch Gladbach, Dezember 2021

---

## **Kurzfassung – Abstract**

### **Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel in einem Ausbauasphalt**

Da Polymer-, Gummi-, wachs- und mehrfachmodifizierte Bitumen seit Jahren im Asphaltstraßenbau eingesetzt werden, kommen diese vermehrt im Ausbauasphalt vor. Zur Bewertung des Ausbauasphalts ist es daher notwendig, die Modifizierungen an der Mischanlage zu identifizieren.

Die Ausbildung des Bindemittelsacks beim Erweichungspunkt Ring und Kugel ist charakteristisch für die Modifizierung. Hierdurch können wachsmodifizierte Bitumen (WmB) recht präzise und Polymermodifizierten Bitumen (PmB) teilweise identifiziert werden.

Mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) werden die Schmelztemperaturen der Wachse erfasst. Hierdurch können WmB identifiziert und die Wachsarten unterschieden werden.

Die Analytik mittels Dynamischem Scherrheometer (DSR) startet mit der Bestimmung der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$ . Bei  $EG^*T$  werden Frequenz-, Amplituden- und MSCRT-Tests durchgeführt. Die Grenze des LVE-Bereichs dient der Identifizierung von WmB. Anhand der Kennwerte bei 0,1 Hz können PmB erkannt werden. Die Rückformung (MSCRT) dient der Identifizierung von Mehrfachmodifizierungen. Da Gummimodifizierte Bitumen (GmB) bei der Extraktion erkannt werden, können alle Modifizierungsarten identifiziert werden.

In den FTIR-Spektren (Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie) der modifizierten Bitumen verursachen einige Polymere und Wachse charakteristische Banden, wodurch diese erkannt werden. Die Identifizierung der übrigen Additive erfolgt mithilfe einer multivariaten Auswertung, wodurch mit Ausnahme der GmB (nicht erforderlich) alle Additive erkannt werden. An Stichproben konnte zudem eine Abgrenzung von Mehrfachmodifizierungen sowie eine Abschätzung der Zugabemenge erreicht werden.

DSR und FTIR ermöglichen beide eine schnelle, einfache und zielsichere Identifizierung der Bitumenmodifizierungen. Durch die FTIR-Analytik können die Modifizierungen mit der größtmöglichen Präzision bestimmt werden. Die DSR-Analytik erlaubt dafür zusätzlich eine baupraktische Bewertung der Bindemittel.

### **Development of a test system for identifying the bitumen type and the modifier used in a reclaimed asphalt**

As polymer, rubber, wax and multi-modified bitumen are used for asphalt road construction since many years, they increasingly occur in reclaimed asphalt. To assess the reclaimed asphalt, it is therefore necessary to identify the modifications in the mixing plants.

The formation of the binder bag at softening point ring and ball is characteristic for modification. In this way, wax modified bitumen (WmB) can be identified rather precisely and to a less extent polymer modified bitumen (PmB) can also be identified.

Differential scanning calorimetry (DSC) is used to record the melting temperatures of the waxes. In this way, WmB can be identified and a differentiation can be made between the wax types.

The analysis by means of the dynamic shear rheometer (DSR) starts with the determination of the equi-stiffness temperature  $EG^*T$ . Frequency-, amplitude- and MSCRT-tests are performed at

EG\*T. The limit of the LVE range is used to identify WmB. PmB can be identified based on the characteristic values at 0.1 Hz. Creep recovery (MSCRT) is used to identify multi-modifications. As rubber modified bitumen (GmB) is identified on extraction, all types of modification can therefore be identified.

Several polymers and waxes cause characteristic bands in the FTIR spectra (Fourier Transform Infrared spectroscopy) of modified bitumen, which enables the identification of these additives. The other additives except the GmB (not necessary) can be identified by means of multivariate model. Further, due to random evaluations, the differentiation between single- and multi-modification as well as the estimation of the content of some additives is possible.

DSR and FTIR both enable fast, simple and accurate identification of the bitumen modification. The modification can be determined with the greatest possible precision by using FTIR analysis. On the other hand, DSR analysis allows additional practical assessment of the binder on site.

## Summary

### Development of a test system for identifying the bitumen type and the modifier used in a reclaimed asphalt

#### 1. Task and objective

Modified bitumen are used in asphalt road construction since many years. Due to the length of time in place, asphalt using this binder is increasingly being removed and must therefore be characterised for further use. The project objective was therefore to identify the modified bitumen widely used in reclaimed asphalt in a simple, fast and accurate way.

#### 2. Test programme

In addition to an advanced softening point ring and ball (EP RuK), the analysis was performed by means of dynamic shear rheometer (DSR), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). Firstly, the effects of the additives on fresh, aged and reclaimed binders modified in the laboratory were recorded to list the criteria for determining the type of modification. Recovered binder from practical samples were used to validate these criteria.

##### 2.1. Samples

The test was based on two paving grade bitumens (20/30 and 70/100). These were modified with different concentrations of the additives styrene butadiene copolymer (SBC), ethylene copolymer bitumen (ECB), Fischer-Tropsch wax (FT wax), amide wax (amide), montan wax (MoA, MoB) as well as rubber-modified bitumen granulate (GG). Furthermore, modified bitumen (polymer modified (PmB) and rubber modified bitumen (GmB)) were considered.

To differentiate between the additives effects on the bitumen properties from the effects of ageing as well as the asphalt extraction, selected binder samples were subjected to laboratory ageing (RTFOT + PAV) and/or were used to produce asphalt. The aged or extracted samples were also examined.

After the described laboratory variants, the findings were validated on the basis of practical samples. To do this, drill cores were taken from asphalt roads with known binders, from which the binders were also recovered and examined.

##### 2.2. Test equipment, tests and evaluations

###### Advanced softening point ring and ball:

The EP RuK were determined according to [EN 1427, 2015]. The formation of the binder bag was documented (without influencing the test sequence). The drop height of the balls was recorded throughout and assigned to the respective temperature. The two temperature differences  $\Delta T_{2-25}$  (between 2 and 25 mm drop height) and  $\Delta T_{10-25}$  (between 10 and 25 mm drop height) were selected for quantitative evaluation of the drop curve.

###### DSR analysis:

Several consecutive test steps by means of DSR are required to identify the types of modification. First, the equi-stiffness temperature (EG\*T) was determined, at which the binder has a stiffness of 15 kPa at frequency 1.59 Hz. At temperature EG\*T, the complex shear modulus

and phase angle at frequency 0.1 Hz were determined and then an amplitude test was performed to determine the limit of the linear-viscoelastic (LVE) range at 1.59 Hz. An MSCR test was then performed based on [AL DSR test (MSCRT), 2016]. The following characteristics were obtained as the results:

- Equi-stiffness temperature EG\*T
- Complex shear modulus and phase angle at EG\*T and 0.1 Hz
- Deformation of the limit of the LVE range at EG\*T and 1.59 Hz
- Compliance and creep recovery of the MSCR test at EG\*T

### **FTIR analysis:**

The investigation with FTIR were based on the ATR technique with simple reflection, whereby a wave number range between 4,000 and 400  $\text{cm}^{-1}$  was taken into consideration. To identify the additives, in a first step, characteristic peaks of the additives were identified differed from the typical bitumen peaks. These additive peaks would allow the identification of additives only based on a visual examination of the spectra. In a second step, a multivariate evaluation was carried out to identify also additives without prominent peaks. Using the factor and the discriminant analysis, an identification model for the additives were developed. Furthermore, with the Partial Least Square Regression, prediction models for the content of some additives were created.

### **DSC analysis:**

In the DSC analysis, the heat flow of a binder sample is measured during heating and cooling (temperature range -100 to +200 °C with 10 K/min each). The melting of the waxes in the binder can be seen in the thermograms as clear peaks in the same way as the crystallisation processes. The melting temperature (measured in the middle of the peak during the heating phase) is a useful characteristic for determining the wax modification.

## **3. Test results and assessment**

### **3.1. Advanced softening point ring and ball**

In general, with regard to the development of the binder bag, it is found that polymers (SBC) cause continuous, relatively slow sinking, while the waxes cause the binder lacquer to tear from a certain deformation. The formation of the binder bag – that can be read off most clearly at temperature difference  $\Delta T_{10-25}$  – thus grows the most quickly with WmB and most slowly with PmB. The behaviour of paving grade bitumen lies between these extremes. Quantitatively, the three groups paving grade bitumen, PmB and WmB were best differentiated between by the characteristic value  $EP_1$  (reciprocal of the temperature difference  $\Delta T_{10-25}$  relating to EP RuK):

$$EP_1 = \frac{EP \text{ RuK}}{\Delta T_{10-25}}$$

If  $EP_1$  is above 35, it is most likely a WmB. If the  $EP_1$  is smaller than 25 it is mostly a (in many cases highly modified) PmB.  $EP_1$  between 25 and 35, however, does not necessarily indicate that the tested sample is a paving grade bitumen, as numerous PmB and even some WmB also have values within this range (see Figure 1).

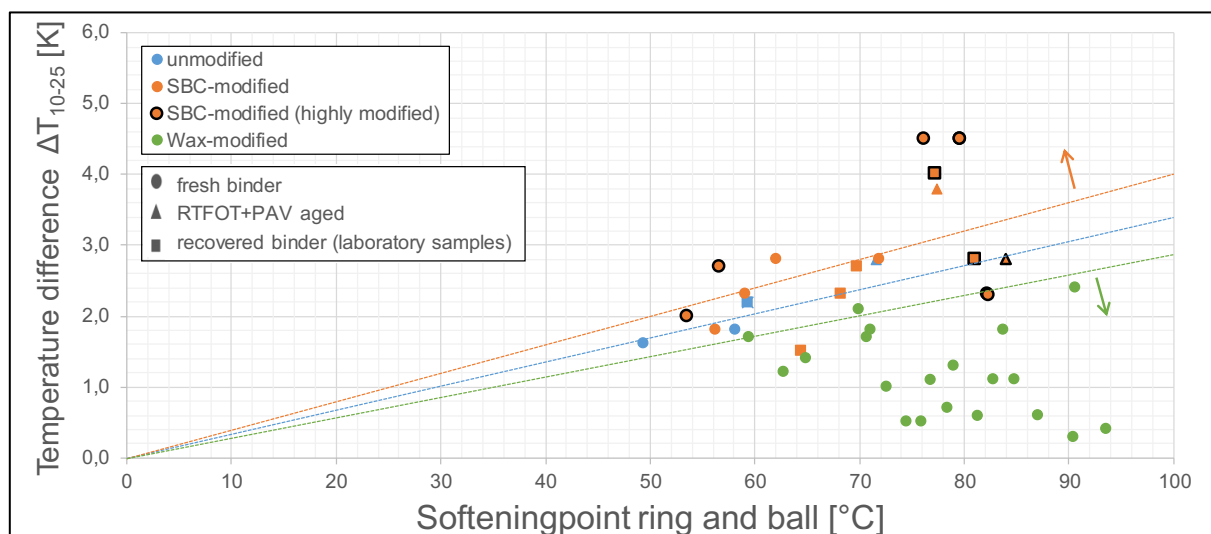


Figure 1: Comparison of EP RuK and  $\Delta T_{10-25}$

### 3.2. DSR analysis

Wax modifiers can be clearly identified based on the limit of the LVE range. As the waxes cause a clear reduction in this limit, the limit of the LVE range for WmB and PWmB is always below 10 % deformation and for the variants without wax modification, always above 10 % deformation (Figure 2, left).

Clear identification of the PmB (SBC modification) is possible using the storage modulus  $G'$  ( $G' = G^* / \cos \delta$ ) at temperature  $EG^*T$  and frequency 0.1 Hz. As the storage modulus increases with increasing stiffness, however, the “relative storage modulus”  $G'_{(EG^*T)}$  must be calculated for clear differentiation:

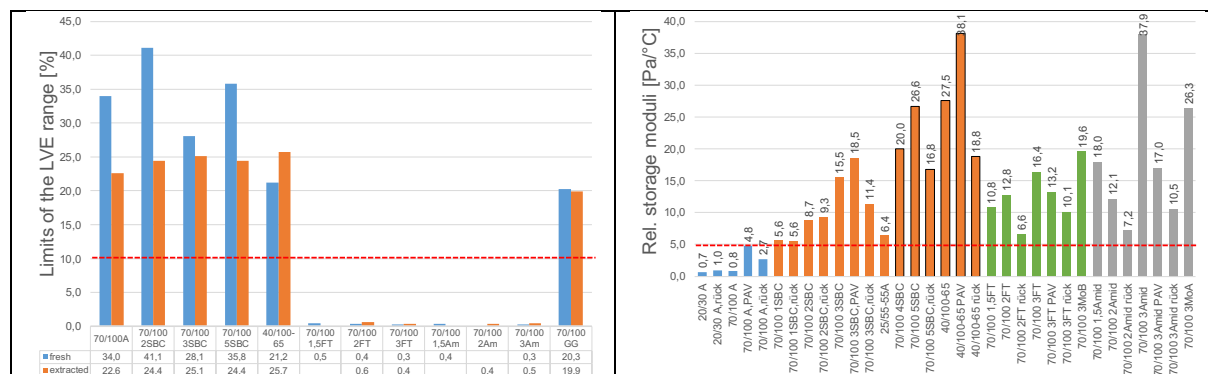
$$G'_{(EG^*T)} = \frac{G'_{(EG^*T, 0.1 \text{ Hz})}}{EG^*T}$$

where:  $G'_{(EG^*T)}$  Relative storage modulus [ $\text{Pa}/^\circ\text{C}$ ]

$G'_{(EG^*T, 0.1 \text{ Hz})}$  Storage modulus at  $EG^*T$  and 0.1 Hz

According to Figure 2 (right),  $G'_{(EG^*T)}$  for paving grade bitumen is below  $5 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$  and for PmB it is above  $5 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$ . Due to the characteristic, the effect of the polymers can also be estimated for PmB, as  $G'_{(EG^*T)}$  is mostly above  $14 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$  for highly modified PmB.

The MSCR test at temperature  $EG^*T$  helps to differentiate between WmB and PWmB. Creep recovery R above 35 % indicates that the sample is a PWmB, while with creep recovery R below 20 % the sample is generally a WmB.

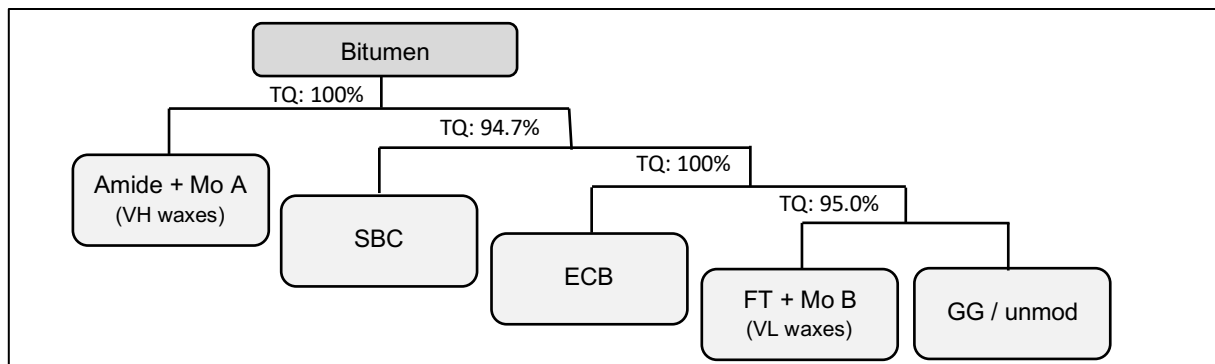




**Figure 2:** Limits of the LVE range (left) and relative storage moduli (right)

### 3.3. FTIR analysis

In the FTIR spectra of the modified bitumen, prominent peaks were determined for the additives SBC, ECB and the VH waxes (amide and MoA). Thus, these additives can be identified only based on a visual examination of the FTIR spectra. For the other additives, the additive peaks and the bitumen peaks are overlapped. Therefore, multivariate analyses were used to develop a model in the form of a binary decision tree (Figure 3). With this decision tree and a suitable pre-processing of the spectra, the different modifications except the rubber modification can be identified.



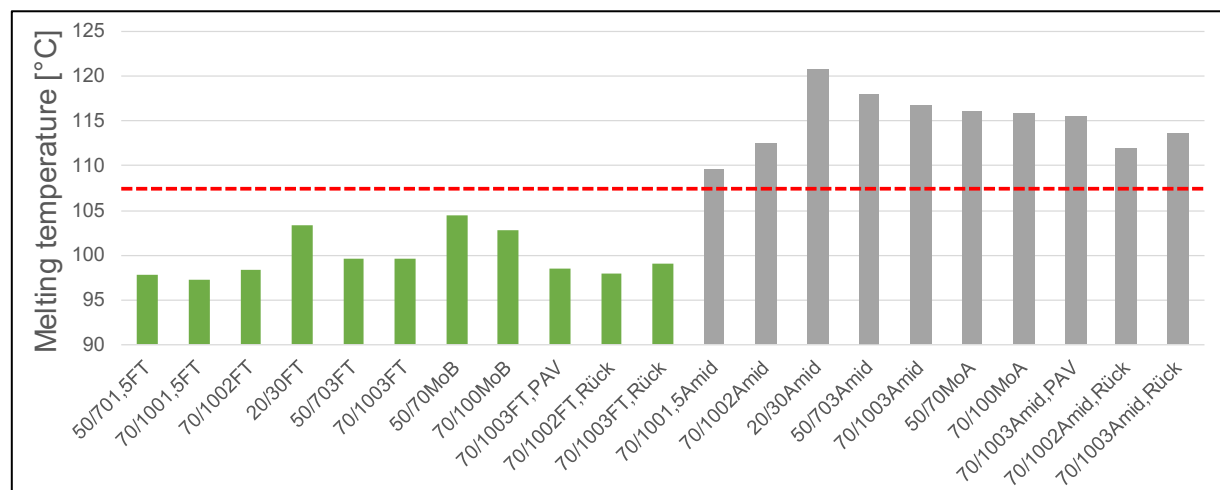
**Figure 3:** Decision tree for identification of the additives

According to some random evaluation, it is also possible to differ between single- and multi-modified bitumen (PWmB) within the additive groups.

In addition, it was possible to create models to predict the additive content of SBC and estimate the content of ECB and amide wax in the modified binder.

### 3.4. DSC analysis

Unlike the binders without wax modification, melting and crystallisation temperatures can be determined for all WmB, which means that the WmB can be clearly identified. Also, based on the melting temperature, the waxes of the VL group according to [E KvB, 2016] can be clearly differentiated from waxes of the VH group: the melting temperature of VL waxes is below 107.5 °C and of VH waxes it is above 107.5 °C (Figure 4).



**Figure 4:** Melting temperature of the WmB

### 3.5. Practical trials and comparison of the test methods

GmB cannot be adequately identified with any method, which is due on the one hand to the different types of GmB and on the other on the weak effect in bitumen. However, as GmB are identified by odour and composition on extraction, they are identified in practice without the test methods.

Wax modifiers are determined by all test methods. Only by EP RuK uncertain results were measured.

PmB (SBC modified) can be accurately determined by means of DSR and FTIR analysis. Normal and higher degrees of modification can be clearly differentiated between by means of FTIR, while with DSR analysis the binder ageing makes it difficult to differentiate between normal and higher modified PmB. The characteristics of the EP RuK allow only a few PmBs to be identified.

In general, the two physical chemistry methods FTIR and DSC provide precise results, while with the physical methods at less distinct effects of the additives, in some cases fluid transitions exist and there is no clear-cut difference. Quantitative evaluation of the added quantity is mainly possible using FTIR analysis. Otherwise, in addition to identifying the additives, the physical methods provide information for practical assessment of the binder on site.

## 4. Summary

EP RuK is an established test for evaluating the binder in reclaimed asphalt. Statements on the modification are provided by the advanced EP RuK, but only with regard to the WmB and in several cases of PmB, in particular highly modified cases.

DSC is a very suitable method for analysing WmB. However, as it does not provide information about the other modification types, it is not suitable for general determination of the modification in reclaimed asphalt.

DSR and FTIR analysis can be used to differentiate between paving grade bitumen, PmB, WmB and PWmB. As GmB is identified on extraction anyway, all relevant types of modification can thus be identified in a simple, fast and accurate way.

The advantage of FTIR analysis is greater precision of the measurement results, which in several modifications even allows to estimate the added quantity. Therefore, DSR analysis provides characteristic values, which can be used for practical assessment of the binder on site.

## 5. References

**AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016:** Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) – Teil 2: Durchführung der MSCR-Prüfung (Multiple Stress Creep and Recovery Test), FGSV, 2016

**EN 1427, 2015:** Bitumen and bituminous binders - Determination of the softening point. Ring and ball method. Published 2015 (German version published by the Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin)

**E KvB, 2016:** Empfehlungen zur Klassifizierung von viskositätsveränderten Bindemitteln, FGSV, Köln, 2016



## Inhalt

1. Einleitung.....	14
2. Aufgabenstellung und Zielsetzung .....	15
3. Theoretischer Hintergrund .....	16
3.1. Aufbau und Struktur von Bitumen .....	16
3.2. Physikalische Eigenschaften des Bitumens .....	18
3.3. Bitumenalterung.....	19
3.4. Klassifizierung und Modifizierung von Bitumen .....	20
3.5. Verfahren zur Bindemittelanalyse .....	22
3.5.1. Physikalische Prüfverfahren.....	22
3.5.1.1. Allgemeines .....	22
3.5.1.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR).....	23
3.5.2. Chemische Prüfverfahren .....	29
3.5.2.1. Allgemeines .....	29
3.5.2.2. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) .....	30
3.5.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	33
4. Konzept des Projekts.....	37
5. Untersuchungen im Rahmen des Projekts.....	40
5.1. Probenauswahl.....	40
5.2. Probenvorbereitung .....	41
5.3. Untersuchungsmethoden.....	45
5.3.1. Erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel .....	45
5.3.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR).....	46
5.3.3. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR).....	50
5.3.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	58
6. Darstellung der Ergebnisse.....	61
6.1. Erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel .....	61
6.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR).....	63
6.3. Fourier- Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) .....	67
6.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	78
7. Auswertung der Ergebnisse .....	85
7.1. Erweiterter Erweichungspunkt .....	85
7.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR).....	95
7.3. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) .....	111

7.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	121
7.5. Gegenüberstellung der verschiedenen Prüfverfahren .....	124
7.6. Vorschlag zur Bewertung der Bindemittel in der Praxis.....	129
8. Zusammenfassung .....	132
Literatur .....	134
Bilder .....	145
Tabellen.....	148

Der Anhang zum Bericht ist im elektronischen BAST-Archiv ELBA unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de> abrufbar.

## Abkürzungen

AC	Asphaltbeton
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
DA	Diskriminanzanalyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSR	Dynamisches Scherrheometer
ECB	Ethylen-Copolymer-Bitumen
EG*T	Äquisteifigkeitstemperatur (1,59 Hz, 15 kPa, 1 % Deformation, kontinuierliche Erwärmung)
EP RuK	Erweichungspunkt Ring und Kugel
FA	Faktorenanalyse
FT	Fischer-Tropsch(-Wachs)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot(-spektroskopie)
$G'_{(EG^*T)}$	Relativer Speichermodul (bei EG*T und 0,1 Hz, dividiert durch EG*T)
GmB	Gummimodifizierte Bitumen
LVE	linear-viskoelastisch
MA	Gussasphalt
Mo A	Montanwachs A
Mo B	Montanwachs B
MSCRT	Multiple Stress Creep and Recovery Test
PA	Offenporiger Asphalt
PAV	Pressure Aging Vessel
PmB	Polymermodifizierte Bitumen
PWmB	Polymer- und wachsmodifizierte Bitumen
RCAT	Rotating Cylinder Ageing Test
RFT	Rotating Flask Test
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SBC	Styrol-Butadien-Blockcopolymer
SMA	Splittmastixasphalt
SNV	Standard Normal Variate
VH	Viskositätsverändert, low phase transition temperature
VL	Viskositätsverändert, high phase transition temperature
WmB	Wachsmodifizierte Bitumen

## 1. Einleitung

Zur Verbesserung der Asphalteeigenschaften, zur Ressourcenschonung oder aus Gründen des Umwelt- bzw. Gesundheitsschutzes kommen im Asphaltstraßenbau in den letzten Jahrzehnten vermehrt modifizierte Bitumen zum Einsatz. Die häufig eingesetzten Zusätze (Polymer-, Gummi-, Wachs- und Mehrfachmodifizierungen) sind bereits in die Regelwerke der Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV) aufgenommen.

Da Asphalt unter Verwendung der verschiedenen Modifizierungsarten bereits seit einigen Jahren zur Anwendung kommt, wird dieser zunehmend auch wieder ausgebaut. Hierdurch fällt an den Mischanlagen vermehrt Ausbauasphalt mit modifizierten Bitumen an, der schnell analysiert und für die weitere Verwendung eingeteilt werden muss.

Eine einfache Analyse anhand des Erweichungspunktes Ring und Kugel reicht zur Charakterisierung solcher Bindemittel nicht aus. Stark gealterte, für den Asphaltstraßenbau möglicherweise unbrauchbare Bindemittel können allein durch diesen einfachen Kennwert nicht von hochwertigen, modifizierten Bitumen unterschieden werden. Dies kann zu einem großen Verlust an Ressourcen bei unnötigem Ausschluss der Bindemittel oder zu Schäden aufgrund einer ungeeigneten Bindemittelwahl führen.

Aufgrund der Entwicklung in den vergangenen Jahren sind verschiedene physikalische und chemische Prüfverfahren prinzipiell geeignet, die Modifizierung der im Ausbauasphalt vorhandenen Bindemittel für zukünftige Asphaltstraßen zu bewerten.

## **2. Aufgabenstellung und Zielsetzung**

Das Ziel dieses FE-Projekts ist die Erarbeitung einer Prüfsystematik, die eine möglichst einfache und schnelle Charakterisierung der Bindemittel in Ausbauasphalten erlaubt. Der Fokus dieser Charakterisierung beruht dabei auf der Bestimmung der Bitumenmodifizierung, wobei eine Identifizierung von im Bitumen vorliegenden Additiven wie Polymere, Wachse und Gummi ermöglicht werden soll.

Zur Erarbeitung dieser Prüfsystematik werden im Rahmen des FE-Projekts verschiedene physikalische und chemische Untersuchungsmethoden angewandt und auf dieses Ziel hin bewertet. Zu diesen Methoden zählen ein erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel, die Untersuchung mittels Dynamischem Scherrheometer (DSR), die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) und die Differential Scanning Calorimetry (DSC).



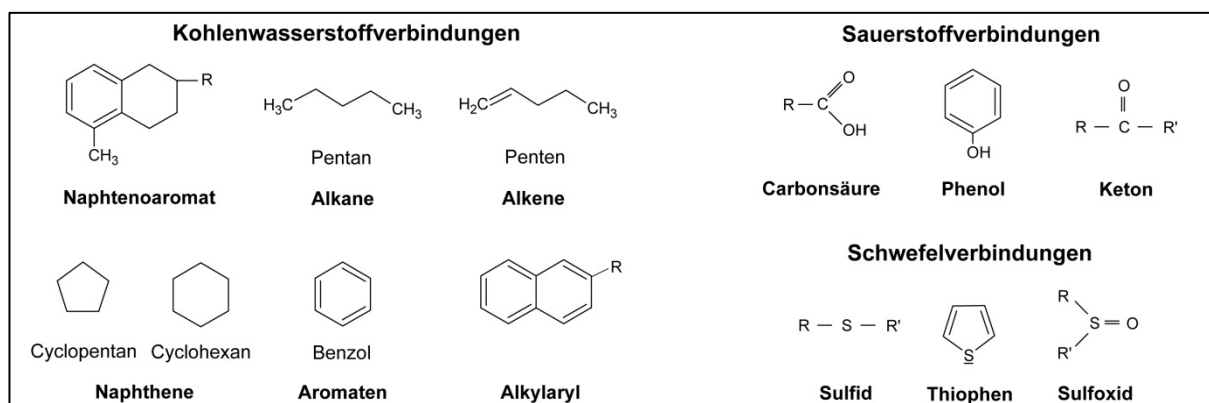
### 3. Theoretischer Hintergrund

#### 3.1. Aufbau und Struktur von Bitumen

Bei Bitumen handelt es sich um einen weit verbreiteten, erdölstämmigen Baustoff, der überwiegend im Asphaltstraßenbau eingesetzt wird. Gewonnen wird Bitumen als Rückstand des Raffinerieprozesses bei der Aufarbeitung geeigneter Rohöle. 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-, Schwefel- und Stickstoffgruppen zeigen [BRANTHAVER et al., 1993; NEUMANN et al., 1981; PETERSEN et al., 1994]. Dabei bilden die Kohlenwasserstoffe nach [NEUMANN et al., 1981] überwiegend sogenannte alkylsubstituierte Naphthenoaromaten, während zudem Alkane, Alkene, Naphthene (Cycloalkane), Aromaten und Alkylaryle vorkommen. Die Sauerstoffverbindungen zeigen sich in Carbonsäuren und Phenolen, während in geringerem Umfang auch Ester, Ketone und Ether enthalten sein können. Der Schwefel zeigt sich insbesondere in Form von Sulfiden, Thiophenen und Sulfoxiden. Stickstoff liegt nur in vergleichsweise geringen Mengen im Bitumen vor und tritt vorwiegend in Pyrrol-, Pyridin- und Porphyrinstrukturen sowie amphoteren Verbindungen wie Chinolonen auf [GORLA, ANGST, 2006; LESUEUR, 2009; NEUMANN et al., 1981; THIMM, 2009].

Neben den Nichtmetallen zeigen sich weiterhin verschiedene Metalle im Bitumen, von denen Chrom, Eisen, Magnesium, Natrium, Nickel und Vanadium zu den bedeutendsten zählen. Diese Metalle treten in Form von Salzen, als Metallseifen oder komplex gebunden vorwiegend in Porphyrinen auf [BEECKEN et al., 1994; SPEIGHT, 1999; CRUMP 1981 nach HUNTER et al., 2015].

Zur Veranschaulichung sind einige Beispielstrukturen für die genannten Verbindungen in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1:** Beispielstrukturen für die chemischen Gruppen im Bitumen [NEUMANN et al., 1981; SPEIGHT, 1999; THIMM, 2009; VOLLHARDT, SCHORE, 2011]

Die detaillierte Zusammensetzung eines Bitumens hängt stark von der geographischen Herkunft des Rohöls (Provenienz) ab, wobei den genannten Elementen jedoch begrenzte Massenanteile zugewiesen werden können [LESUEUR 2009; HUNTER et al., 2015; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011]. Eine Übersicht dieser Massenanteile der im Bitumen enthaltenen Elemente ist in Tabelle 1 dargestellt, wobei die auftretenden Spannen der Elemente eine deutliche Variation der Binderzusammensetzung zulässt.

Element	Kohlenstoff C	Wasserstoff H	Schwefel S	Sauerstoff O	Stickstoff N
Massenanteil [M.-%]	80-88	7-12	0-9	0-9	0-2

**Tabelle 1:** Massenanteile der Bitumenhauptbestandteile [HUNTER et al., 2015; LESUEUR, 2009; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011]

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 [NEUMANN et al., 1981]. Diese Strukturen werden durch ein kolloidales System beschrieben, in dem Komponenten hoher Molekülmassen (Kolloidteilchen) in einer flüssigen Phase aus Bestandteilen niedriger Molekülmassen (Dispersionsmittel) dispergiert vorliegen. Zu den hochmolekularen Komponenten zählen die Substanzklassen der Asphaltene und zum Teil der Erdölharze, während sich das Dispersionsmittel aus den Substanzklassen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Aromaten und zum Teil der Erdölharze zusammensetzt [PETERSEN et al., 1994; BENEDIX, 2011].

Bei den Asphaltene handelt es sich um in n-Heptan unlösliche, braun bis schwarze Komponenten mit einer molaren Masse von 300 bis 12.700 g/mol und einem Teilchendurchmesser von 2 bis 10 nm. Neben aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten die Asphaltene zusätzlich Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, sodass diese die höhermolekularen, relativ polaren Anteile im Bitumen bilden. Die Asphaltene liegen in einem Gehalt zwischen 5 bis 25 M.-% vor und haben einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Bitumens, da mit wachsender Asphaltkonzentration die Härte und die Viskosität des Bitumens zunehmen [NEUMANN et al., 1981; STANGL, 2010; HUNTER et al., 2015; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011].

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. Die Erdölharze zeigen gegenüber den Asphaltene eine geringere Aromatizität und enthalten geringere Mengen an Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff [LESUEUR, 2009; NEUMANN et al., 1981; STANGL, 2010]. Nach [NEUMANN et al., 1981] werden die Harze als weich bis schmierig beschrieben, während [CORBETT, 1969] diese als schwarze Feststoffe definiert. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften des Bitumens bestimmen die Erdölharze vorrangig die Temperaturabhängigkeit der Viskosität [CORBETT, 1969; NEUMANN et al., 1981].

Das Dispersionsmittel besteht aus öligen, niedermolekularen, in n-Heptan löslichen Anteilen mit einer molaren Masse von 470 bis 980 g/mol. Zu den Hauptbestandteilen zählen die Aromaten und gesättigte Kohlenwasserstoffe, wobei die Aromaten mit einem Gesamtanteil von 40 bis 65% im Bitumen den größten Teil des dispergierenden Mediums ausmachen. Der Gehalt der gesättigten Kohlenwasserstoffe liegt zwischen 5 und 20% [BENEDIX, 2011; LESUEUR, 2009; STANGL, 2010].

Das Dispersionsmittel und die Erdölharze werden im Allgemeinen als Maltene zusammengefasst [BENEDIX, 2011; HUNTER et al., 2015; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011].

Die Kolloidteilchen im Bitumen setzen sich grundsätzlich aus mehreren Asphaltmolekülen zusammen. Nach dem Modell der Asphalt-Erdölharz-Mizellen sind diese Asphaltmoleküle zur Vermeidung einer Ausflockung durch eine schützende und stabilisierende Solvatationsschicht aus Erdölharzen umgeben. Innerhalb dieser sogenannten *inversen Mizellen* sind

die polaren Gruppen nach innen und die Alkylgruppen nach außen gerichtet [PETERSEN et al., 1994; BENEDIX, 2011; NEUMANN et al., 1992]. Nach dem Yen-Mullins-Modell sind die Erdölharze für die Bildung der Kolloidteilchen hingegen irrelevant [MULLINS, 2010].

Grundsätzlich verändert sich die kolloidale Struktur des Bitumens in Abhängigkeit der Verhältnisse der vier Hauptbestandteile in Form der Asphaltene, Erdölharze, Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffe, wobei zwischen dem Sol- und dem Gelyp unterschieden wird. Der Soltyp verfügt über eine ausreichende Menge an Erdölharzen und Aromaten, sodass sich eine deutliche Solvatationsfähigkeit einstellt. Die Asphaltene liegen vollständig peptisiert vor, was den Mizellen 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. Beim Gelyp ist die Solvatationsfähigkeit nicht ausreichend gegeben, wodurch sich die Asphaltene miteinander verbinden. Somit bildet sich eine unregelmäßige Struktur aus verbundenen Mizellen. Zur Bildung des Gelyps ist ein höherer Gehalt an Asphaltene erforderlich, während dieser zudem ein zunehmend elastisches und weniger duktiles Verhalten aufweist [PETERSEN et al., 1994; HUNTER et al., 25; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011; PAULI, HUANG, 2013].

Die Ausbildung von Sol- und Gelyp hängt neben der Bitumenzusammensetzung auch von der Temperatur ab. Bei abnehmender Temperatur wächst dabei der Gelcharakter eines Bitumens, da sowohl die Anzahl als auch die Größe der Mizellen zunimmt [PETERSEN et al., 1994; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011].

### **3.2. Physikalische Eigenschaften des Bitumens**

Bedingt durch den Aufbau und die Struktur handelt es sich bei Bitumen um ein thermoviskoses und thermoplastisches Bindemittel, da die Viskosität bzw. die Konsistenz und die plastische Verformbarkeit reversibel von der Temperatur abhängt. So zeigt sich Bitumen bei tiefen Temperaturen spröde und hart, während sich beim Erwärmen ein stufenloser Übergang vom festen über den zähflüssigen bis hin zum dünnflüssigen Zustand einstellt. Zudem können in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperatur bestimmte Viskositätsbereiche eingestellt werden, die die verschiedenen Arbeitsschritte, wie das Pumpen, Spritzen, Mischen, Einbauen und Verdichten, ermöglichen. Nach dem Abkühlen des Bitumens stellt sich aufgrund der zunehmenden Viskosität eine Konsistenz ein, die für die erforderliche Steifigkeit zur Lastabtragung entscheidend ist [BEECKEN et al., 1994; BRAUN, 1991; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011].

Bezüglich des Verformungsverhaltens verfügt Bitumen zusätzlich zum viskosen auch über einen elastischen Anteil, sodass sich ein viskoelastisches Verhalten ergibt. Diese Eigenschaft führt bei einer konstanten Belastung zunächst zu einer sofortigen, elastischen und anschließend zu einer verzögerten, viskosen Deformation. Zusätzlich ergibt sich nach der Entlastung und der elastischen Rückdehnung auch eine verzögerte Rückformung, bei der jedoch eine permanente Restdeformation bleibt. Aus diesem Grund lässt sich das Bitumen bei Raumtemperatur den viskoelastischen Flüssigkeiten (VE-Flüssigkeiten) zuordnen, während das Bitumen im Bereich tiefer Temperaturen zu den viskoelastischen Festkörpern zählt [BONNOT, 1996; LESUEUR, 2009; ZENKE 1990; BRAUN, 1991; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011; MEZGER, 2010].

Für das Verformungsverhalten ergibt sich neben der Temperaturabhängigkeit auch eine Abhängigkeit von der Belastungsdauer bzw. dem Kehrwert der Frequenz, wobei mit zunehmend längerer Belastungszeit der irreversible, viskose Anteil anwächst. Zusätzlich weist Bitumen ein

Relaxationsvermögen auf, wobei mit wachsendem viskosen Anteil ein zunehmend schnellerer Spannungsabbau erfolgt [DUTHIE 1972; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011].

### 3.3. Bitumenalterung

Der Begriff *Alterung* beschreibt die Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bitumens bei der Lagerung, der Verarbeitung oder dem Gebrauch. Diese Eigenschaftsänderungen können durch innere Strukturumwandlungen oder -umlagerungen sowie durch äußere Einwirkungen wie Licht, Wärme, Sauerstoff oder Feuchtigkeit hervorgerufen werden. In Abhängigkeit der Ursache lassen sich die drei Hauptmechanismen der Strukturalterung, der destillativen Alterung und der oxidativen Alterung unterscheiden, wobei die oxidative Alterung zu den stärksten Eigenschaftsänderungen im Bitumen führt [BRAUN, 1991; NEUMANN et al., 1981; ZENKE, 1977].

**Strukturalterung** Bei dieser Alterung verändert sich die Kolloidstrukturen des Bitumens, wobei es zu einer Vergrößerung der dispergierten Teilchen und somit der Mizellen kommt. Während dieses Prozesses assoziieren die dispergierten Teilchen zu größeren Aggregaten und bilden zunehmend zusammenhängende Strukturen aus. Dieser irreversible Prozess führt zu einer Verschiebung der Solcharakteristik über ein strukturiertes Sol hin zu einer stetig zunehmenden Gelcharakteristik. Die Ursache für diese Alterungsneigung stellt ein thermodynamisches Ungleichgewicht dar, da die im Bitumen vorliegenden Mizellen eine große spezifische Grenzfläche und somit eine hohe freie Grenzflächenenergie aufweisen. Die dispergierten Teilchen streben eine Reduzierung dieser Grenzflächenenergie an und neigen daher zu Bildung von Agglomeraten. Als Folge dieser Alterung treten eine Verhärtung und eine Viskositätszunahme des Bitumens sowie der Verlust von Elastizität und Plastizität auf [NEUMANN et al., 1992].

**Destillative Alterung** Die destillative Alterung führt zu einer Anreicherung der schwereren Bestandteile im Bitumen, die sich rein physikalisch durch das Verdampfen der leichter flüchtigen Komponenten ergibt. Diese Aufkonzentrierung der schweren Bestandteile führt zu einer Bitumenverhärtung und einem Anstieg der Viskosität. Im Allgemeinen verstärkt sich die destillative Alterung durch die Vergrößerung der Luftzutrittsmöglichkeit, steigende Temperaturen, größere Bitumenoberflächen sowie den zunehmenden Gehalt an leichter flüchtigen Bestandteilen, der bei weicheren Bitumen wächst [BRAUN, 1991; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011; NEUMANN et al., 1981; RICHTER, 1989].

**Oxidative Alterung** Bei der oxidativen Alterung stellt sich eine Radikalreaktion zwischen den Kohlenwasserstoffen des Bitumens und dem Luftsauerstoff in Form von molekularem Sauerstoff ein. In einem ersten Schritt werden einzelne Molekülbindungen innerhalb des Bitumens durch den Sauerstoff aufgebrochen und Radikale gebildet. Diese Radikale rufen eine Kettenreaktion hervor, in der kontinuierlich Sauerstoffmoleküle in das Bitumen eingebunden werden und weitere Radikale entstehen. Bei dieser Alterung bilden sich verschiedene sauerstoffhaltige Verbindungen aus, zu denen im Wesentlichen Hydroxy- (OH), Carbonyl- (C=O) und Sulfoxidverbindungen (S=O) zählen [NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011; NEUMANN 1987; VALCKE et al. 2009].

Bezogen auf das kolloidale System des Bitumens kommt es bei dieser Alterung zu einer Verschiebung der Fraktionsgehalte zu den höhermolekularen Bestandteilen, wobei sich zu-

sätzliche Asphaltene aus den Erdölharzen und zusätzliche Erdölharze aus dem Dispersionsmittel bilden [HA, RAHIMIAN, 1990; HIRSCH, RIPKE, 2008; MOSCHOPEDIS, SPEIGHT, 1977].

Durch die stoffliche Verschiebung der Bitumenkomponenten kommt es zu einer Erhöhung der Viskosität des Bitumens sowie zur Erhöhung der Molmassen [HA, RAHIMIAN, 1990; NEUMANN et al., 1989]. Die oxidative Alterung wird u.a. durch Temperaturerhöhung, Luftzutritt und große Bitumenoberflächen beschleunigt. Weiterhin führt die-Exposition von UV-Strahlung aufgrund photochemischer Prozesse zu einer Beschleunigung der oxidativen Alterung und der dabei auftretenden Bindemittelverhärtung [NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011; RICHTER, 1989; WU et al., 2010; ZENKE, 1975; BRANTHAVER et al. 1993].

Bezüglich der Alterungsperioden wird bei der Bitumenalterung weiterhin 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 [ÇETINKAYA, 2011]. 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, 2015]), der *Thin Film Oven Test* (TFOT, [DIN EN 12607-2, 2015]) und der *Rotating Flask Test* (RFT, [DIN EN 12607-3, 2015]) zählen. Dabei stellt das RTFOT-Verfahren die Referenzmethode für diese Simulation dar.

Die Langzeitalterung beschreibt dagegen die Veränderungen der Bitumeneigenschaften während der Nutzungsdauer des Asphalts [ÇETINKAYA, 2011]. Für die Simulation der Langzeitalterung stehen die zwei genormten Verfahren *Pressure Ageing Vessel* (PAV, [DIN EN 14769, 2012]) und *Rotating Cylinder Ageing Test* (RCAT, [DIN EN 15323, 2007]) zur Verfügung, wobei das PAV-Verfahren zurzeit die Referenzmethode darstellt.

### **3.4. Klassifizierung und Modifizierung von Bitumen**

#### **Straßenbaubitumen**

Die Straßenbaubitumen (nach den [TL Bitumen-StB 07, 2013] die unmodifizierten Bitumen der Sorten 20/30, 30/45, 50/70, 70/100 und 160/220), die nach wie vor den Großteil der im Straßenbau verwendeten Bitumen ausmachen, sind nach den [TL Bitumen-StB 07, 2013] primär anhand ihrer physikalischen Grundeigenschaften klassifiziert.

Im Gegensatz zu den meisten modifizierten Bitumen weisen Straßenbaubitumen eine konstante Abnahme der Steifigkeit und der elastischen Verformungsanteile mit zunehmender Temperatur bzw. abnehmender Frequenz auf.

#### **Polymermodifizierte Bitumen (PmB)**

Neben den unmodifizierten Straßenbaubitumen sind die Polymermodifizierten Bitumen als zweite Gruppe in den [TL Bitumen-StB 07, 2013] klassifiziert. Die Polymermodifizierung dient in erster Linie der Erweiterung der Plastizitätsspanne. Durch die Modifizierung wird die Temperaturabhängigkeit reduziert, was zu einer Erhöhung der Kälteflexibilität und der Verformungsbeständigkeit bei warmen Temperaturen führen soll. Die elastomermodifizierten Bitumen, die neben den plastomermodifizierten Bitumen in den [TL Bitumen-StB 07, 2013] klassifiziert sind, weisen daneben ein ausgeprägtes elastisches Verformungsverhalten auf.

Die elastomermodifizierten Bitumen, die den Großteil der Polymermodifizierten Bitumen ausmachen (laut [AIREY, 2003] zu dem Zeitpunkt weltweit ca. 75 %), wirken im Bitumen derart, dass sie die aufgebrachte Verformung durch ein Strecken der Elastomere aufnehmen, um nach Entlastung eine Rückformung in die Ausgangsform zu bewirken. Die Plastomere formen dagegen ein starres, räumliches Netzwerk, durch das bereits die Entstehung von Verformungen reduziert wird. [AIREY, 2002]

Unter den Elastomermodifikationen findet das Styrol-Butadien-Blockcopolymer (SBC) die meiste Anwendung. Andere Zusätze wie beispielsweise Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) kommen dagegen in Deutschland wenig zum Einsatz. Unter den Plastomermodifikationen wird – vor allem international – das Ethylen-Vinylacetat (EVA) häufig eingesetzt. In Deutschland ist zudem der Einsatz von Ethylen-Copolymer-Bitumen (ECB) relativ verbreitet.

Bei dem Mischen von Bitumen mit SBC werden die öligen Fraktionen des Bitumens (vor allem die Aromaten) von dem SBC absorbiert. Die Polymere quellen hierdurch bis zum Neunfachen ihres Ausgangsvolumens an. Bei einer ausreichenden SBC-Konzentration entsteht so eine zusammenhängende Polymerphase, die die Eigenschaften des Basisbitumens charakteristisch verändert [BRULE, 1996].

### **Gummimodifizierte Bitumen (GmB)**

Gummimodifizierte Bitumen sind ein weiterer Ansatz zur Verbesserung der Bindemittleigenschaften. Neben der versteifenden Wirkung bei hohen Gebrauchstemperaturen soll durch den Einsatz von Gummimehl vor allem das Kälteverhalten verbessert werden. Zudem wird der Einsatz von Gummimehl zur Ressourcenschonung angestrebt, da neben speziellen Additiven vielfach Abfallprodukte wie aufbereitete Altreifen zur Modifizierung verwendet werden.

Seit dem Inkrafttreten der [E GmBA, 2012] sind Empfehlungen für die Anwendung von Gummimodifizierten Bitumen im deutschen Regelwerk verfügbar. Vergleichbar mit den Polymermodifizierten Bitumen werden hierin Klassen verschiedener Gummimodifizierter Bitumen definiert. Dabei sind in den [E GmBA, 2012] neben den klassischen Bitumenkennwerten auch quantitative Forderungen an die rheologischen Bindemittleigenschaften gestellt.

In den [E GmBA, 2012] wird zwischen der Gummimodifizierung im Nass- und im Trockenverfahren unterschieden. Während beim Trockenverfahren additiviertes Gummimehl oder Gummimodifiziertes Bitumengranulat während der Asphaltherstellung zugegeben wird, handelt es sich bei dem Nassverfahren um gebrauchsfertige Gummimodifizierte Bitumen. Derartige Gummimodifizierte Bitumen bestehen aus einem Basisbitumen, das bei einer Mischtemperatur von ca. 180 °C mit Gummimehl und ggf. weiteren Additiven modifiziert wird. Durch das Rühren bei der Temperatur von 180 °C gehen die öligen Bestandteile des Bitumens eine Verbindung mit dem Elastomeranteil der Gummipartikel ein. Hierdurch quellen die Gummiteilchen auf. Dieser Prozess, der zu einer Versteifung und zum Auftreten elastischer Verformungsanteile führt, tritt mit einer zeitlichen Verzögerung nach der Zugabe des Gummimehls auf. Dies geschieht in einer Reifungszeit von 1 bis 2 Stunden, die das Gummimodifizierte Bitumen nach dem Mischvorgang zu lagern ist. Ein Teil der Gummiteilchen reagiert nicht mit dem Bitumen und verbleibt in seiner ursprünglichen Form.

Als Zugabeanteil sehen die [E GmBA, 2012] eine Spanne von 10 bis 20 M.-% vor. Die Wirkung auf das rheologische Verhalten des Bindemittels, die trotz prinzipiell ähnlicher Beeinflussung im Detail deutlich anders ausfallen kann als die Wirkung einer Polymermodifizierung, nimmt

mit zunehmendem Gummigehalt zu. Der optimale Gehalt an Gummimehl hängt dabei von den zu erzielenden Eigenschaften des modifizierten Bitumens und ganz entscheidend von den Eigenschaften des Gummimehls ab [SEBAALY, et al., 2003].

### **Wachsmodifizierte Bitumen (WmB)**

Die auf dem deutschen Markt verbreiteten Wachsadditive für den Asphaltstraßenbau Fischer-Tropsch-Wachs, Amidwachs und Montanwachs sind in dem [M TA, 2011] aufgeführt. Alle diese Wachsadditive weisen aufgrund ihres Schmelzpunktes, ihres festen Aggregatzustands unterhalb und niedrigviskosen Verhaltens oberhalb des Schmelzpunktes grundlegend identische Einflüsse auf das Bitumen auf. Nachdem wachsmodifizierte Bindemittel für Gussasphalte zur Standardbauweise geworden sind, war die Erarbeitung eines Regelwerkes zur Klassifizierung solcher Bindemittel erforderlich geworden [E KvB, 2016].

Bei hohen Temperaturen, die in der Regel bei der Asphaltherstellung und -verarbeitung vorliegen, wird die Viskosität durch die Wachse reduziert. Bei normalen und vor allem bei hohen Gebrauchstemperaturen wird die Bindemittelsteifigkeit erhöht. Bezüglich des Kälteverhaltens ist ein Anstieg des Brechpunktes nach Fraaß festzustellen. Dieser Einfluss ist gemäß [BUTZ, 2003] bei praxisgerechten Wachsgehalten bis 3 M.-% relativ gering und ist erst bei hohen Wachsgehalten von 6 M.-% deutlich festzustellen.

Im Detail weisen die verschiedenen Wachsadditive bezüglich ihres Aufbaus, ihrer Wirkungsweise und der Eigenschaften der modifizierten Bitumen Unterschiede auf. Einen prinzipiellen Unterschied bezüglich des chemischen Aufbaus stellt die Größe der vorkommenden Moleküle dar. So handelt es sich bei den handelsüblichen Amidwachsen um chemische Verbindungen mit 15 bis 40 Kohlenstoffatomen, während die Fischer-Tropsch-Wachse aus kettenförmigen Verbindungen mit 45 bis 100 Kohlenstoffatomen bestehen [MERUSI, et al., 2013]. Die Verbindungen, die die Wachsadditive mit den Bitumen eingehen, beschreiben [POLACCO, et al., 2012] derart, dass die Fischer-Tropsch-Wachse aufgrund ihres apolaren Charakters hauptsächlich mit der Maltenephase interagieren, während die Amidwachse wohl eher Verbindungen mit den Asphaltene eingehen. Letztendlich erklären [MERUSI, et al., 2013] das Materialverhalten anhand ihrer Hypothese, wonach die Wachsadditive durch die Bildung von Netzwerkstrukturen zu einer signifikanten Veränderung der Kolloidstruktur des Bitumens führen, die sich in einer deutlichen Veränderung des rheologischen Verhaltens zeigt.

## **3.5. Verfahren zur Bindemittelanalyse**

### **3.5.1. Physikalische Prüfverfahren**

#### **3.5.1.1. Allgemeines**

Die Bindemittelcharakterisierung erfolgt bisher primär anhand der physikalischen Eigenschaften, die mit einfachen und zum Teil sehr alten Prüfverfahren ermittelt werden. So werden in den [TL Bitumen-StB 07, 2013] Anforderungen an das Kälteverhalten durch den Brechpunkt nach Fraaß [DIN EN 12593, 2015], Anforderungen an die Eigenschaften bei normalen Gebrauchstemperaturen durch die Nadelpenetration bei 25 °C [DIN EN 1426, 2015] und bei hohen Gebrauchstemperaturen durch den Erweichungspunkt Ring und Kugel [DIN EN 1427, 2015] aufgestellt. Bei Polymermodifizierten Bitumen bestehen zudem Anforderungen an die Duktilität in Form der elastischen Rückstellung [DIN EN 13398, 2010] und der Kraftduktilität [DIN EN 13589, 2010], [DIN EN 13737, 2004].

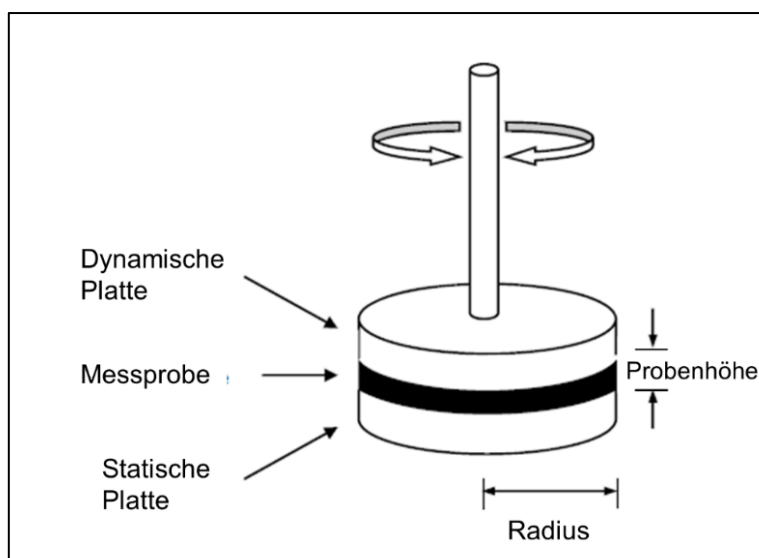
An die rheologischen Kennwerte, die mittels Biegebalkenrheometer (BBR) [DIN EN 14771, 2012] und Dynamischem Scherrheometer (DSR) [DIN EN 14770, 2012] zu bestimmen sind, werden dagegen in den [TL Bitumen-StB 07, 2013] bislang keine quantitativen Anforderungen gestellt. Grenzwerte für das Kälteverhalten anhand der Kennwerte Biegekriechsteifigkeit und  $m$ -Wert, die mittels BBR ermittelt werden und an das Verhalten bei hohen Gebrauchstemperaturen anhand der Kennwerte komplexer Schermodul und Phasenwinkel, die mittels DSR ermittelt werden, sind jedoch in den [EGmBA, 2012] für Gummimodifizierte Bitumen formuliert. Indirekt sind in den [E KvB, 2016] auch Kennwerte aus den DSR-Untersuchungen für wachsmodifizierte Bitumen enthalten.

### 3.5.1.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR)

Seit 2006 sind die Untersuchungsbedingungen zur Bestimmung von komplexem Schermodul  $G^*$  und Phasenwinkel  $\delta$  im europäischen Regelwerk verankert. Die [DIN EN 14770, 2012] gibt hierzu die Rahmenbedingungen vor, während in der [AL DSR-Prüfung (T-Sweep), 2014] die praktische Durchführung der Versuche konkretisiert ist. Den Regelwerken sind neben Angaben zur Probenvorbereitung und dem Temperatur- und Frequenzbereich vor allem Angaben zu der geeigneten Messgeometrie und dem Messen im linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) zu entnehmen.

#### **Grundlagen rheologischer Untersuchungen mittels DSR**

Die rheologischen Untersuchungen mittels DSR erfolgen grundsätzlich durch das Aufbringen einer Beanspruchung (in der Regel einer Scherspannung) auf eine dünne Probe. Durch eine Drehbewegung des oberen Teils der Messgeometrie („dynamische Platte“ in Abbildung 2) um die Mittelpunktachse wird in der Messprobe als Verbindung zu dem unteren Teil der Messgeometrie („statische Platte“ in Abbildung 2) eine Scherspannung erzeugt.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des DSR in Anlehnung an [ZIELKE, 2008]

Die Belastung wird entweder spannungs- oder verformungskontrolliert in Form einer Scherspannung bzw. eines Verdrehwinkels aufgebracht und die jeweilige Reaktion der Probe wird gemessen.

Im Rotationsmodus wird die Belastung der Probe ausschließlich in eine Richtung aufgebracht. In belastungsfreien Intervallen können so ggf. Rückformungen entstehen. Hierdurch kann die



Steifigkeit, das Kriechverhalten und als Reaktion auf die Belastungsphase in den belastungsfreien Phasen das elastische Verhalten gemessen werden.

Im Oszillationsmodus folgt die Belastung in Form einer sinusförmigen Impulskurve, die infolge des Durchlaufens ihrer Wendepunkte eine Oszillationsbeanspruchung hervorruft. Hierdurch können die Steifigkeit (komplexer Schermodul  $G^*$ ) und das elastische Potential (Phasenwinkel  $\delta$ ) bestimmt werden.

Der komplexe Schermodul entspricht dem Widerstand der untersuchten Probe gegen eine erzwungene Verformung und wird als Quotient zwischen der Scherspannung und der Scherung definiert:

$$|G^*| = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)}$$

mit:	$ G^* $	Komplexer Schermodul	[Pa]
	$\tau(t)$	Scherspannung	[Pa]
	$\gamma(t)$	Scherung	[1]

Dabei ist die Scherung  $\gamma$  das Verhältnis zwischen der Verformung der Probe und dem Spaltabstand.

Der Phasenwinkel  $\delta$  beschreibt die zeitliche Verschiebung zwischen der eingeleiteten Scherspannung und der daraus resultierenden Verformung der Probe (Abbildung 3). Ideal-elastische Proben, die auf eine durch äußere Kräfte verursachte Formänderung nach Beendigung der Krafteinwirkung unmittelbar reversibel reagieren, weisen einen Phasenwinkel von  $\delta = 0^\circ$  auf. Rein-viskose Proben, die unter einer Belastung komplett irreversibel verformt werden, setzen die eingebrachte Energie in Form von Wärme frei. Der Phasenwinkel beträgt bei diesen Stoffen  $\delta = 90^\circ$ . Viele reale Substanzen, wie auch bitumenhaltige Bindemittel, zeigen sowohl elastische als auch viskose Verhaltenskomponenten auf. Viskoelastische Substanzen besitzen einen Phasenwinkel  $\delta < 45^\circ$ , elastoviskose Substanzen einen Phasenwinkel von  $\delta > 45^\circ$ .

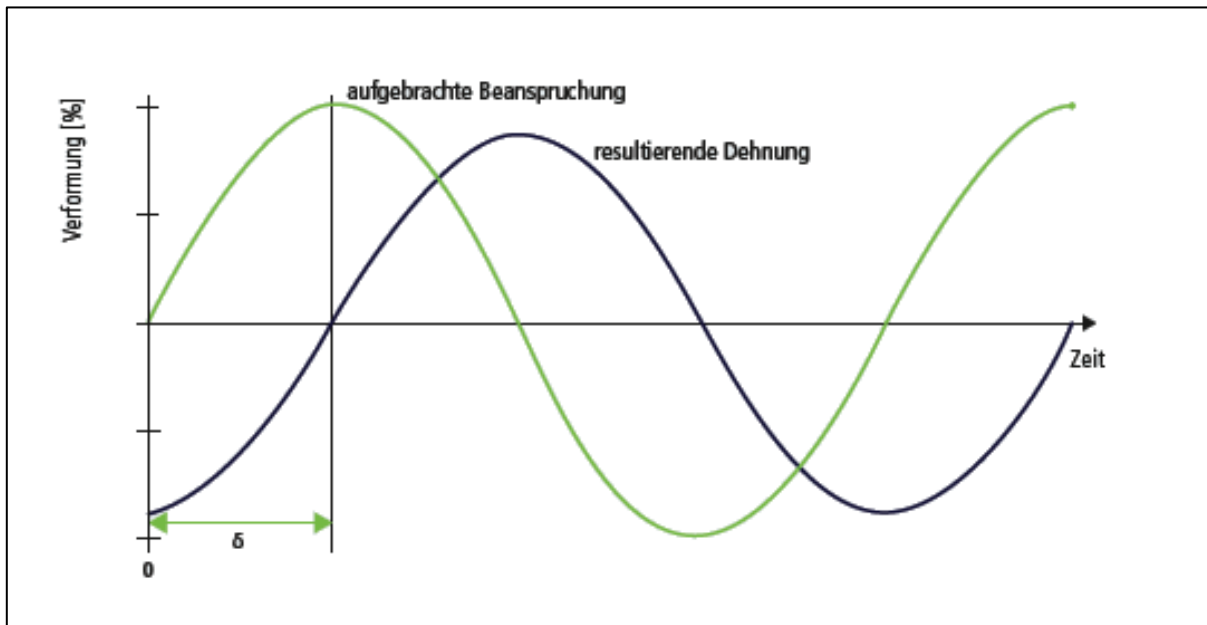


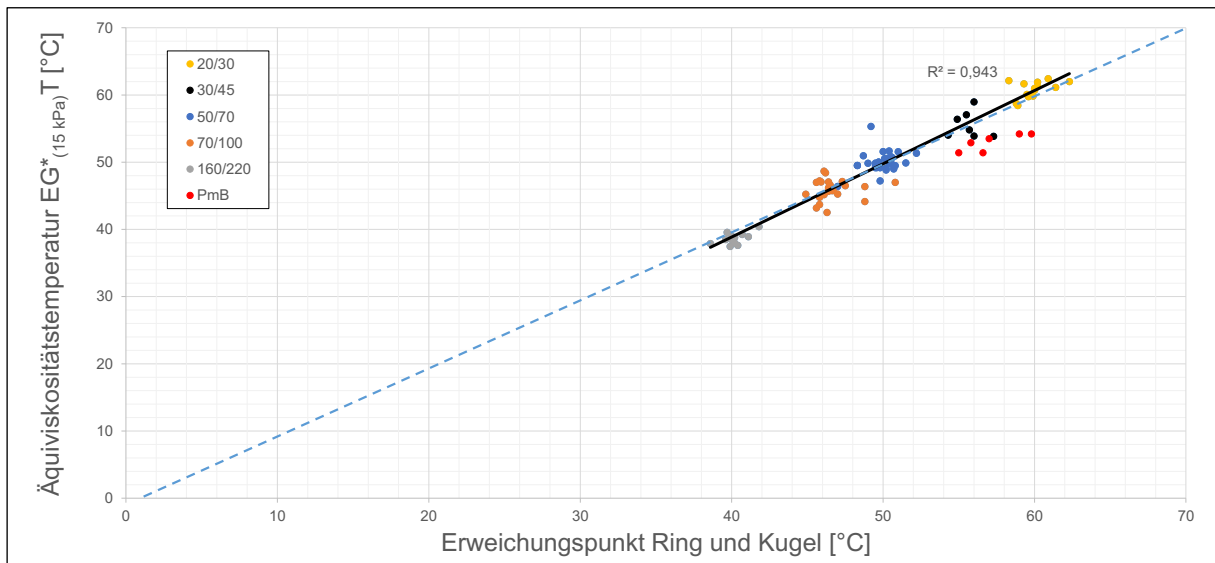
Abbildung 3: Prinzipskizze Phasenwinkel  $\delta$  [ARBIT, 2014]

Die genannten Zusammenhänge gelten nur im linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich). Der Begriff *linear* bedeutet in diesem Zusammenhang eine Proportionalität von Vorgabe- und Ergebnisparameter. Bei Untersuchungen im LVE-Bereich sind die Steifigkeit und das elastische Potenzial unabhängig von der aufgebrachten Spannung bzw. Deformation. Zudem ist die Prüfung zerstörungsfrei. Wird die Grenze des LVE-Bereichs überschritten, kann die Substanzstruktur irreversibel verändert und der Geltungsbereich der Grundgesetze der Rheologie verlassen werden [MEZGER, 2010].

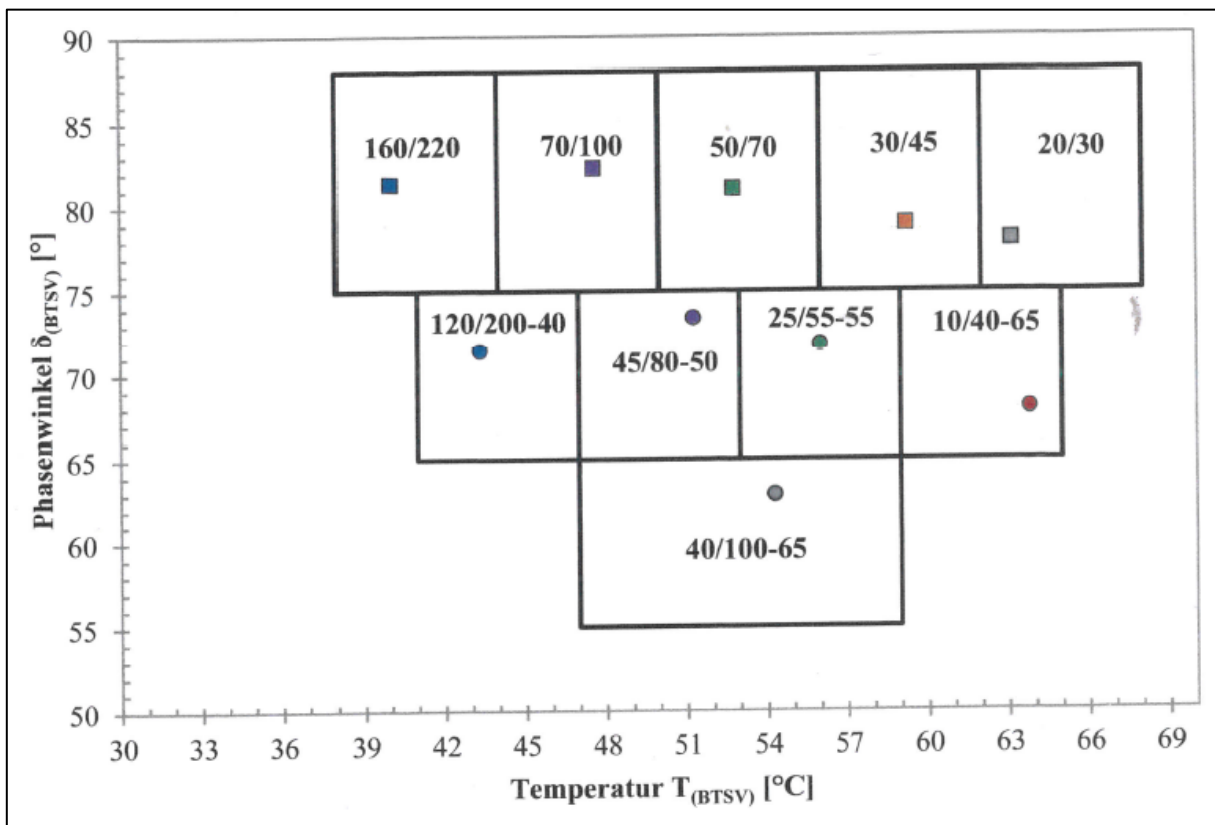
Als Messgeometrie werden bei Oszillationsversuchen in den [DIN EN 14770, 2012] bzw. [AL DSR-Prüfung (T-Sweep), 2014] Platte-Platte-Systeme mit 25 mm bzw. 8 mm Durchmesser empfohlen.

### **Eigenschaften modifizierten Bitumen und deren Bestimmung mittels DSR**

Der Erweichungspunkt Ring und Kugel definiert indirekt die Temperatur einer minimalen Verformungsbeständigkeit. Daher konnte in [RADENBERG, et al., 2014] auf der Basis von 90 unmodifizierten Bitumen festgestellt werden, dass die untersuchten Bitumen bei der Temperatur ihres jeweiligen Erweichungspunktes Ring und Kugel nahezu identische komplexe Schermoduln aufweisen (siehe Abbildung 4, in der zur Veranschaulichung neben den unmodifizierten Bitumen sechs Polymermodifizierte Bitumen dargestellt sind). Diese Erkenntnis ermöglichte in [RADENBERG, et al., 2014] die Einführung einer Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*_{15\text{kPa}T}$ , die bei unmodifizierten Bitumen dem Erweichungspunkt Ring und Kugel nahezu identisch ist. Diese Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*_{15\text{kPa}T}$  ist als die Temperatur definiert, bei der während eines nach [TL Bitumen-StB 07, 2013] durchgeführten Temperatur-Tests gemessene komplexe Schermodul 15 kPa beträgt.



**Abbildung 4:** Korrelation zwischen Erweichungspunkt Ring und Kugel und der Äquisteifigkeitstemperatur (= Temperatur, bei der der komplexe Schermodul 15 kPa beträgt) RADENBERG et al., 2014]

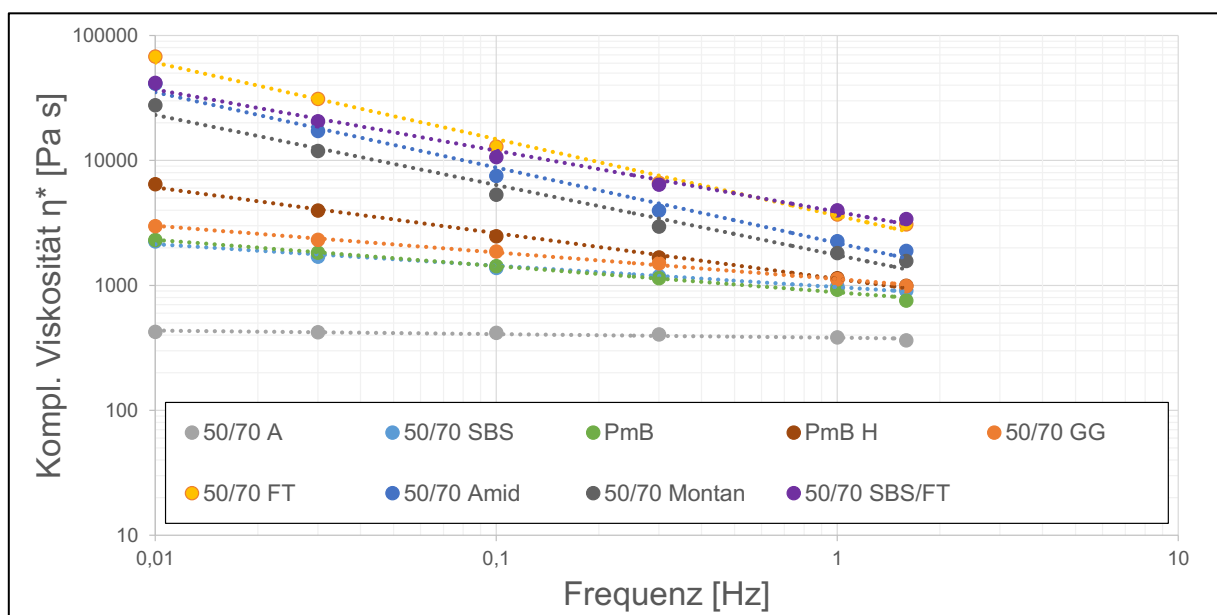


**Abbildung 5:** Mögliche Sortenspannen mit empirisch ermittelten Mittelwerten konventionell klassifizierter Bitumen [ALISOV, 2017]

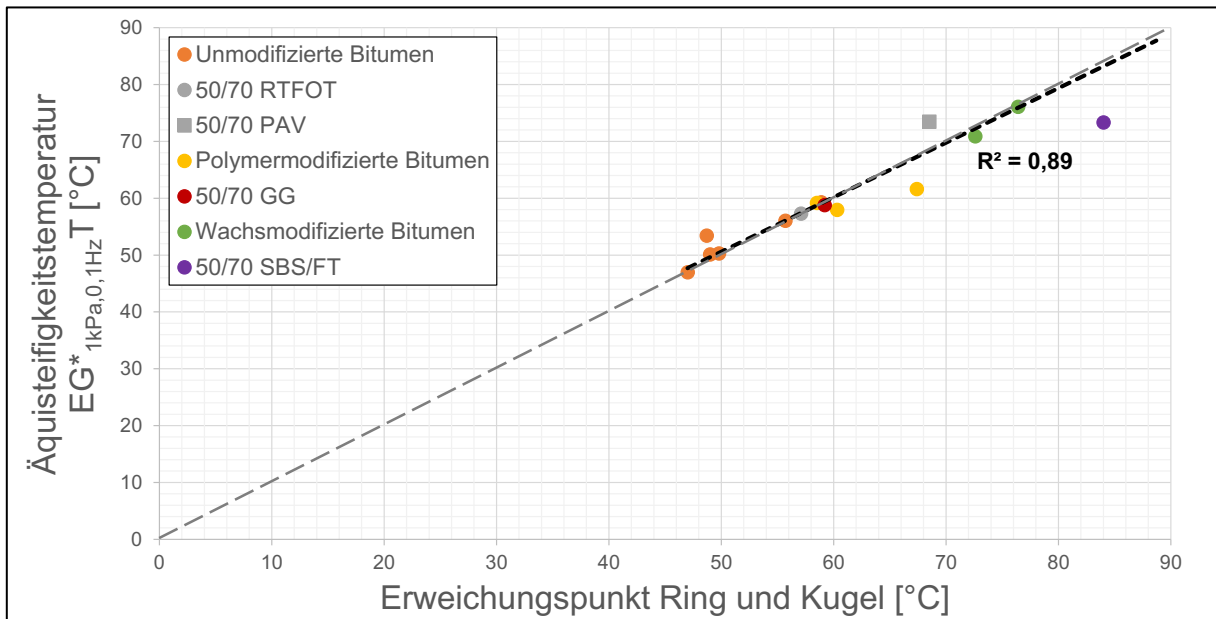
Verschiedene Untersuchungen zeigen, dass die Äquisteifigkeitstemperatur bei modifizierten Bitumen in der Regel nicht der Temperatur des Erweichungspunktes Ring und Kugel entspricht (Abbildung 4). [ALISOV, 2017] verwendet daher neben der Äquisteifigkeitstemperatur, die in der [AL DSR-Prüfung (BTSV), 2017] als  $T_{(BTSV)}$  abgekürzt wird, den Phasenwinkel  $\delta_{(BTSV)}$  bei der Temperatur  $T_{(BTSV)}$  zur Charakterisierung der unterschiedlichen Straßenbau- und Poly-

mermodifizierten Bitumen. Da eine Polymermodifizierung eine mit zunehmendem Modifizierungsgrad stetig zunehmende Elastizität bei gleicher Steifigkeit bewirkt, kann [ALISOV, 2017] mit der Gegenüberstellung von  $T_{(BTSV)}$  und  $\delta_{(BTSV)}$  typische Bereiche für die verschiedenen Bindemittel definieren (Abbildung 5).

Die Unterschiede zwischen den unmodifizierten bzw. den unterschiedlich modifizierten Bitumen treten bei einer Reduzierung der Messfrequenz in verstärktem Maße auf. Während die Bindemittelsteifigkeit – vorteilhaft anhand der komplexen Viskosität  $\eta^*$ , also dem Quotient aus komplexem Schermodul und Kreisfrequenz, beschrieben – unmodifizierter Bitumen im hohen Gebrauchstemperaturbereich nahezu frequenzunabhängig ist, nimmt die komplexe Viskosität unterschiedlich modifizierter Bitumen mit abnehmender Frequenz unterschiedlich stark zu (Abbildung 6).



**Abbildung 6:** Frequenzabhängige komplexe Viskosität unterschiedlich modifizierter Bitumen bei 60 °C [GEHRKE, 2017]



**Abbildung 7:** Zusammenhang zwischen Erweichungspunkt Ring und Kugel und Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*_{1kPa,0,1Hz} T$  [GEHRKE, 2017]

Die Äquisteifigkeitstemperaturen der unterschiedlich modifizierten Bitumen unterscheiden sich hierdurch bei niedrigeren Frequenzen deutlicher voneinander. Eine Folge hieraus ist der in Abbildung 7 dargestellte Zusammenhang zwischen Erweichungspunkt Ring und Kugel und Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*_{1kPa,0,1Hz} T$  (Temperatur, bei der der komplexe Schermodul bei der Frequenz von 0,1 Hz 1,0 kPa beträgt) der modifizierten wie unmodifizierten Bitumen.

Die Bindemittelalterung bewirkt eine Erhöhung der Steifigkeit und darüber hinaus eine Abnahme des Phasenwinkels. [ALISOV, 2017] nutzt dieses Materialverhalten und setzt die Kennwerte des BTVS ein, um den Einfluss der Alterung systematisch zu charakterisieren. Aus den Untersuchungen geht unter anderem hervor, dass sich  $T_{(BTVS)}$  und  $\delta_{(BTVS)}$  weitgehend unabhängig vom bereits vorhandenen Alterungsstatus und vom Bitumen (überprüft an Straßenbau- und Polymermodifizierten Bitumen) proportional zueinander ändern (Abbildung 8). Hierdurch zeigt [ALISOV, 2017] eine Möglichkeit auf, bei einem gealterten Bindemittel Rückschlüsse auf die Bindemittelrheologie im Frischzustand zu schließen.

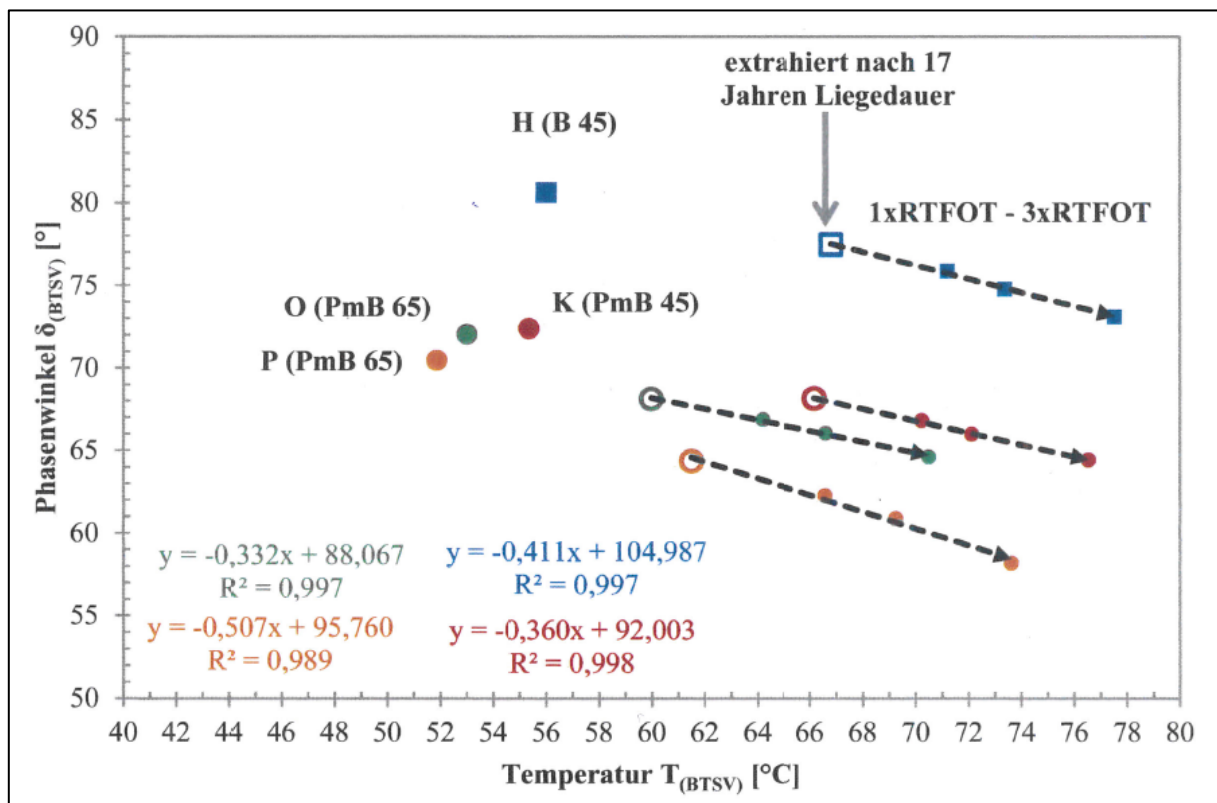


Abbildung 8: BSV-Alterungsfunktionen, abgeleitet von rückgewonnenen und anschließend mehrfach RTFOT-gealterten Bitumen [ALISOV, 2017]

### 3.5.2. Chemische Prüfverfahren

#### 3.5.2.1. Allgemeines

Im Vergleich zu den physikalischen Methoden zeigen sich die chemischen Analyseverfahren zur Bindemittelcharakterisierung wenig verbreitet, da einige Verfahren vergleichsweise kosten- und zeitintensiv sind. Dennoch bilden die mithilfe der chemischen Verfahren gewonnenen Erkenntnisse zur Zusammensetzung und der Struktur der Bindemittel die Grundlage der Materialeigenschaften, die eine Ableitung des physikalischen und auch des Alterungsverhaltens der Bindemittel erlauben. Aus diesem Grund werden insbesondere in der Forschung auch zunehmend chemische Untersuchungsmethoden verwendet, zu denen die Asphaltentrennung nach [DIN 51595, 2000], die säulenchromatographische Maltenauftrennung nach [ŠEBOR et al., 1999], die Bitumenauftrennung mittels Dünnschichtchromatographie und angeschlossener Flammenionisationsdetektion nach [IP 469, 2001], die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, die Differential Scanning Calorimetry in Anlehnung an die [DIN EN ISO 11357-3, 2013] sowie weitere chromatographische Verfahren wie die Gelpermeationschromatographie oder auch die Flüssigkeitschromatographie zählen. Im Rahmen dieses FE-Projekts liegt der Fokus auf der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie und der Differential Scanning Calorimetry.

### 3.5.2.2. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie)

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) ist eine physikalisch-chemische Analysemethode, mit der im Bindemittel enthaltene Molekülbausteine und somit Informationen über die Struktur des Bindemittels gewonnen werden können. In Bezug auf die Identifizierung von Bitumenmodifizierungen erlaubt diese Methode anhand der bestimmten Molekülbausteine einen Rückschluss auf im Bitumen vorliegende Additive.

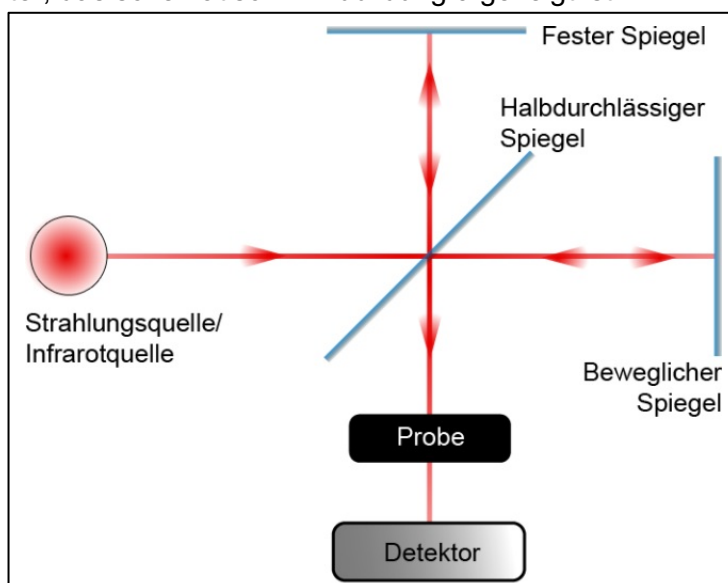
#### **Prinzip der Infrarotspektroskopie**

Das Prinzip der Infrarotspektroskopie basiert auf Wechselwirkungen zwischen infraroter Strahlung im Wellenlängenbereich von 0,75 bis 500  $\mu\text{m}$  und den Molekülen der zu untersuchenden Probe. In der Infrarotspektroskopie wird anstelle der Wellenlänge jedoch üblicherweise die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  herangezogen, die sich aus dem Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$  berechnet zu  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 10.000 / \lambda [\mu\text{m}]$  [GOTTWALD, WACHTER, 1997].

Trifft die infrarote Strahlung auf ein Molekül, wird diese teilweise absorbiert und das Molekül zu Eigenschwingungen angeregt. Die Wellenlänge und die Menge der absorbierten Energie hängen dabei vom Aufbau des jeweiligen Moleküls ab, was insbesondere die Bindungsstärke und die Molmasse betrifft. Die nicht absorbierte Strahlung wird anschließend detektiert und erlaubt anhand der Intensität und der Wellenlänge eine Aussage über die in der Probe enthaltenen Strukturen und funktionellen Gruppen. In Abhängigkeit des Aufbaus der Strukturen bzw. funktionellen Gruppen können verschiedene Schwingungsarten der Moleküle auftreten, wobei grundsätzlich zwischen der Valenzschwingung  $\nu$  (Veränderungen der Bindungslängen) und der Deformationsschwingung  $\delta$  (Veränderung der Bindungswinkel) unterschieden wird [GOTTWALD, WACHTER, 1997; LATSCHA et al., 2004].

#### **Aufbau eines Spektrometers**

Der Aufbau eines klassischen FTIR-Spektrometers basiert auf einem Michelson-Interferometer, das schematisch in Abbildung 9 gezeigt ist.

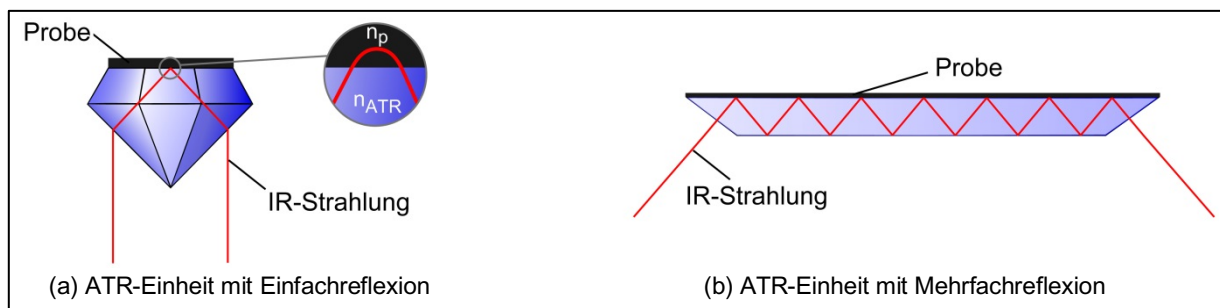


**Abbildung 9:** Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers (nach [GORLA, ANGST, 2006])

Das Michelson-Interferometer setzt sich im Wesentlichen aus einer Strahlungsquelle, diversen Spiegeln zur Strahlenteilung und -reflexion und einem Detektor zusammen. Durch die Anordnung dieser Elemente wird die ursprüngliche Strahlung in zwei Teilstrahlen aufgetrennt, auf einem festen bzw. einem beweglichen Spiegel reflektiert und anschließend wieder zusammengeführt und durch die Probe geleitet. In Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels werden die beiden Teilstrahlen unterschiedlich überlagert, sodass die Probe mit einer Strahlung unterschiedlicher Intensitäten und Wellenlängen durchstrahlt wird. Nach dem Passieren der Probe wird die nicht absorbierte Strahlung im Detektor gemessen, wobei die Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Position des beweglichen Spiegels erfasst wird. Als Ergebnis der Analyse ergibt sich ein Interferogramm, das mithilfe der Fourier-Transformation in Transmissionsspektren umgerechnet wird [GORLA, ANGST, 2006; GOTTWALD, WACHTER, 1997; OTTO, 2000].

In Bezug auf den Kontakt zwischen der infraroten Strahlung und dem Probenmaterial erfolgt in der klassischen Infrarotspektroskopie eine Durchstrahlung der Proben, wofür jedoch eine spezielle Probenvorbereitung erforderlich ist und zudem Probleme bei Proben mit geringer Durchlässigkeit auftreten [GORLA, ANGST, 2006; GOTTWALD, WACHTER, 1997; OTTO, 2000]. Alternativ findet die Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR – Attenuated Total Reflection) eine zunehmende Verbreitung. Bei dieser Technik wird die Probe nicht durchstrahlt, sondern die von der Probenoberfläche reflektierte Strahlung untersucht. Dafür wird die Probe auf eine ATR-Einheit gebracht, in der aufgrund der vorliegenden Brechungsindizes eine Totalreflexion der Strahlung an der Grenze der Einheit erfolgt. Trotz dieser Totalreflexion dringt die Strahlung geringfügig in die Probe ein (Evanescenz), sodass die in der Probe enthaltenen Moleküle die Strahlung absorbieren können [GORLA, ANGST, 2006; GOTTWALD, WACHTER, 1997; HARRICK, 1987; OTTO, 2000; VAN DEN BERGH, 2011].

Abbildung 10 zeigt zwei ATR-Einheiten, die sich in der Anzahl der Reflexionen unterscheiden. Gegenüber der Einfachreflexion weisen Messungen auf Grundlage der Mehrfachreflexion eine längere Messzeit sowie eine aufwendigere Probenvorbereitung auf. Grundsätzlich erlauben die Messungen auf Basis der Mehrfachreflexion jedoch eine Verbesserung der Spektrqualität, da durch die mehrfache Energieabsorption die Intensität der Banden verstärkt wird und sich somit ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis ergibt [GOTTWALD, WACHTER, 1997; OTTO, 2000].



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung verschiedener ATR-Einheiten [GORLA, ANGST, 2006; GOTTWALD, WACHTER, 1997; HARRICK, 1987]

### **FTIR-Spektren von Bitumen und Additiven**

Als Ergebnis der FTIR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich ein Spektrum, in dem die Transmission  $T$  über die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  aufgetragen wird. Die Transmission beschreibt dabei den Anteil der IR-Strahlung, der nicht vom Molekül absorbiert wird. Üblicherweise wird die

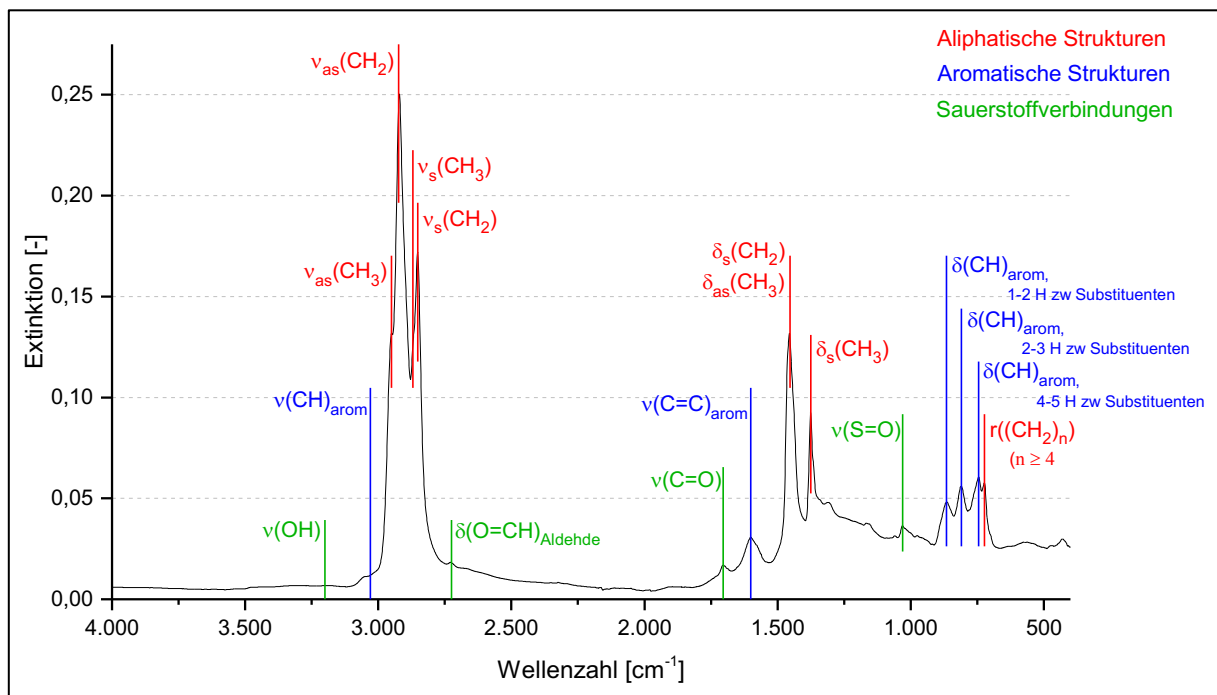


Transmission als Prozentwert angegeben und berechnet sich aus den Intensitäten der Strahlungsflüsse vor dem Probendurchgang bzw. der Reflexion  $I_0$  und nach dem Probendurchgang bzw. der Reflexion  $I$  zu  $T = I / I_0$  [GOTTWALD, WACHTER, 1997; OTTO, 2000]. Zur quantitativen Auswertung der IR-Spektren müssen die Transmissions- in Extinktionsspektren umgerechnet werden, da sich nur in diesen ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration einer absorbierenden Substanz und der absorbierten Energie ergibt. Die Berechnung der Transmission basiert auf dem Lambert-Beerschen Gesetz [GOTTWALD, WACHTER, 1997; GÜNZLER, GREMLICH, 2003; KESSLER, 2007; OTTO, 2000]:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

mit:	E	Extinktion [-]
	$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient [l/(mol · cm)]
	c	Konzentration [mol/l]
	d	Schichtdicke [cm]
	$I_0$	Intensität vor dem Probendurchgang
	I	Intensität nach dem Probendurchgang
	T	Durchlässigkeit [%]

Für die Analyse einer Bitumenprobe ergibt sich das in Abbildung 11 dargestellte Spektrum, mit dem die im Bitumen vorliegenden Molekülbausteine bestimmt werden können.

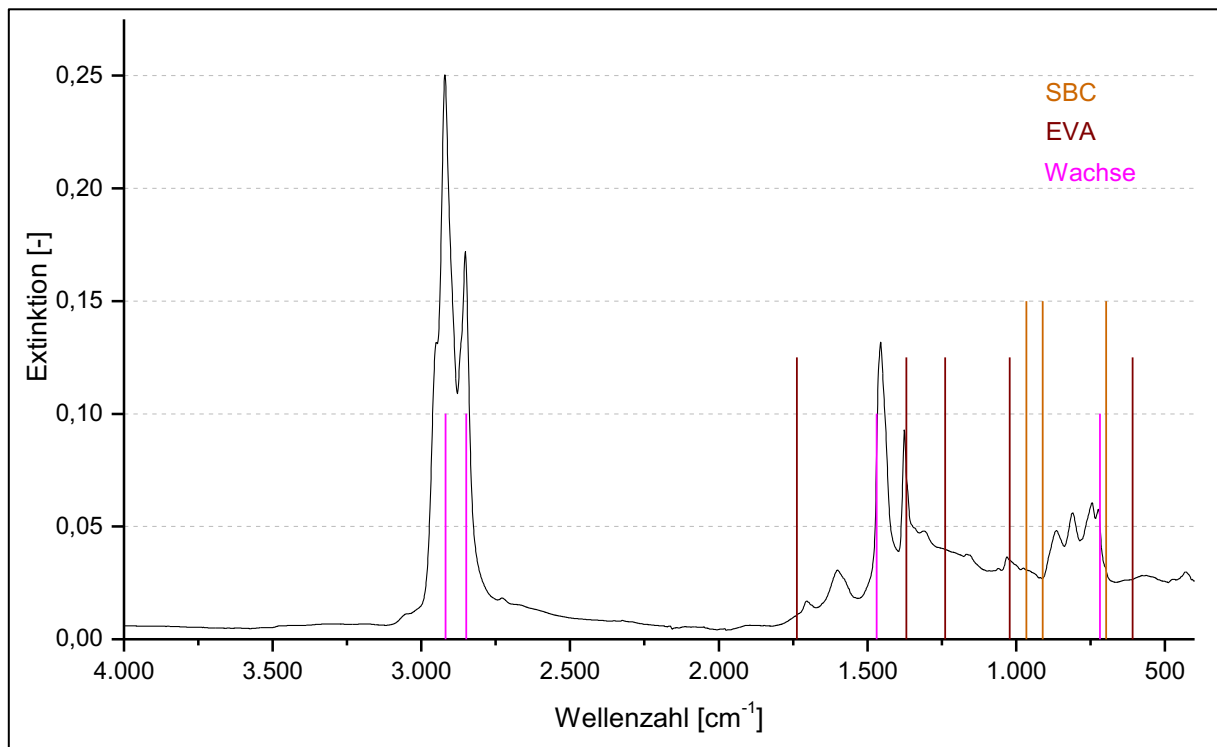


**Abbildung 11:** Zuordnung der Funktionalitäten zu Spektrenbanden eines Bitumens ((s – symmetrische Schwingung, as – antisymmetrische Schwingung; nach [GOTTWALD, WACHTER, 1997; GÜNZLER, GREMLICH, 2003; PIERI et al., 1996; OTTO, 2000; VAN DEN BERGH, 2011])

Die im Bitumen vorliegenden Verbindungen lassen sich grundsätzlich in drei Gruppen unterteilen, zu denen die aliphatischen, die aromatischen und die sauerstoffhaltigen Verbindungen zählen. Die aliphatischen Strukturen werden durch verschiedene Schwingungen der Methyl- ( $\text{CH}_3$ ) und der Methylengruppe ( $\text{CH}_2$ ) charakterisiert. Diese zeigen sich in den Bereichen zwischen  $2.990$  und  $2.770 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1.480$  und  $1.350 \text{ cm}^{-1}$  sowie bei ca.  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Die aromatischen Strukturen lassen sich anhand der Schwingungen der aromatischen Kohlenstoffdoppelbindungen ( $\text{C}=\text{C}$ ) und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen ( $\text{CH}$ ) identifizieren, die bei ca.  $3.030$ ,  $1.600$  und im Bereich zwischen  $910$  und  $730 \text{ cm}^{-1}$  zu finden sind.

Die sauerstoffhaltigen Verbindungen zeigen sich in Form der Hydroxygruppe (OH) bei ca.  $3.200\text{ cm}^{-1}$ , den Aldehyden (O=CH) bei ca.  $2.730\text{ cm}^{-1}$ , den Carbonylen (C=O) bei ca.  $1.700\text{ cm}^{-1}$  und den Sulfoxiden (S=O) bei ca.  $1.030\text{ cm}^{-1}$ .

Weiterhin wurden in verschiedenen Studien auch Zusatzstoffe im Bitumen untersucht, sodass neben den bitumentypischen Banden auch die Peaklagen verschiedener Additive bekannt sind. Zu diesen Additiven zählen bspw. Polymere in Form von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren und Ethylen-Vinylacetat sowie verschiedene Wachse. Die Positionen der Banden dieser Additive sind in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12:** Bandenposition der Additive Styrol-Butadien-Copolymer (SBC), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und eines Hartwachses (nach [BEER et al., 2000])

Weisen die Additive Banden auf, die sich nicht mit denen des Bitumens überschneiden, können diese direkt zur Identifizierung der Zusatzstoffe herangezogen werden. Dies trifft für die gezeigten Beispiele auf die Polymere SBC und EVA zu. Für die Wachse zeigen sich hingegen Überschneidungen der Additivbanden mit den Peaks des Bitumens, wodurch eine Identifizierung erschwert wird. Grundsätzlich addiert sich bei der Überlagerung verschiedener Banden jedoch die Extinktion bei der entsprechenden Wellenzahl, sodass durch die Zugabe der Additive dennoch Veränderungen in den Spektren auftreten (nach [GOTTWALD, WACHTER, 1997; GÜNZLER, GREMLICH, 2003]).

### 3.5.2.3. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der Differential Scanning Calorimetry (DSC) handelt es sich ebenfalls um ein physikalisch-chemisches Analyseverfahren, mit dem Kristallisationsvorgänge (Glasübergangstemperatur) und Schmelzvorgänge (Schmelztemperatur) in der Bitumenstruktur bzw. enthaltener Additive gemessen werden können [GORLA, ANGST, 2006].

### Prinzip der Differential Scanning Calorimetry

Die DSC zählt zu den thermischen Analysen, mit denen physikalische Eigenschaften wie beispielsweise der Schmelzpunkt einer Substanz und auch die Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden können. Dafür durchläuft die Probe ein definiertes Temperaturprogramm, während in Abhängigkeit der Methode unterschiedliche Veränderungen der Substanz wie beispielsweise die Masse oder der Wärmestrom bestimmt werden [EYERER et al., 2008; OTTO, 2000].

Bei der Differential Scanning Calorimetry wird der Wärmestrom gemessen, wobei neben der Probe auch eine Referenzprobe betrachtet wird. Beide Proben werden dem gleichen Temperaturprogramm unterworfen und dabei kontinuierlich die Temperatur beider Substanzen gemessen. Treten in der Probe Phasenumwandlungen auf, zeigen sich diese als endo- bzw. exotherme Prozesse. Diese Prozesse werden als Temperaturdifferenzen festgestellt und führen zu einem nicht konstanten Wärmestrom [EYERER et al., 2008].

Als Ergebnis der DSC-Analyse wird der Wärmestrom über die Temperatur des vorgegebenen Temperaturprogramms aufgetragen, wobei Phasenübergänge als Sprünge, Tiefpunkte, Hochpunkte oder Abnahmen sichtbar werden [EYERER et al., 2008]. Abbildung 13 zeigt einige Beispiele möglicher Phasenübergänge.

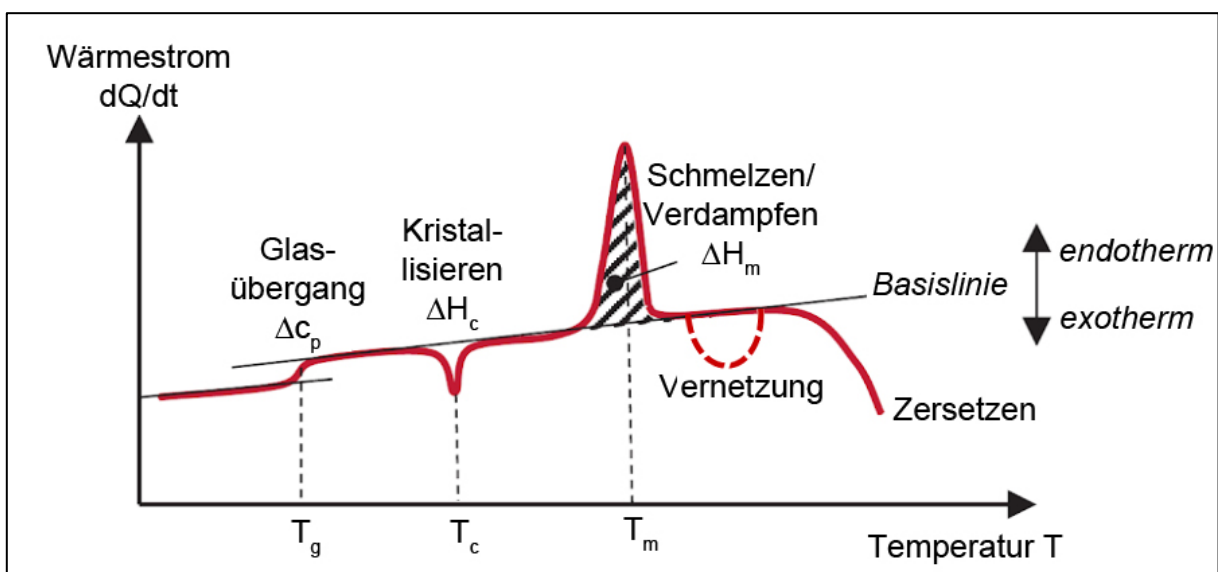


Abbildung 13: Beispiele für mögliche thermische Effekte im Thermogramm (nach [FRICK, STERN, 2013, 2017])

Nach dieser Darstellung verläuft der Wärmestrom grundsätzlich entlang einer Basislinie. Von dieser Basislinie aus gehen Sprünge, Peaks oder Wölbungen ab. Positive Veränderungen in Bezug auf die Basislinie entsprechen energieaufnehmenden Prozessen (endotherm) und negative Veränderungen energieabgebenden Prozessen (exotherm) [FRICK, STERN, 2013]. Sprunghafte Veränderungen des Wärmestroms verdeutlichen den Glasübergang. Unterhalb dieses Glasübergangs sind die Makromoleküle der Probe nahezu unbeweglich, sodass sich diese als starrer und spröder Festkörper zeigt. Oberhalb des Glasübergangs werden die Moleküle hingegen beweglicher, wodurch sich ein weichelastischer, gummiartiger Zustand einstellt [FRICK, STERN, 2013; MEZGER, 2010].

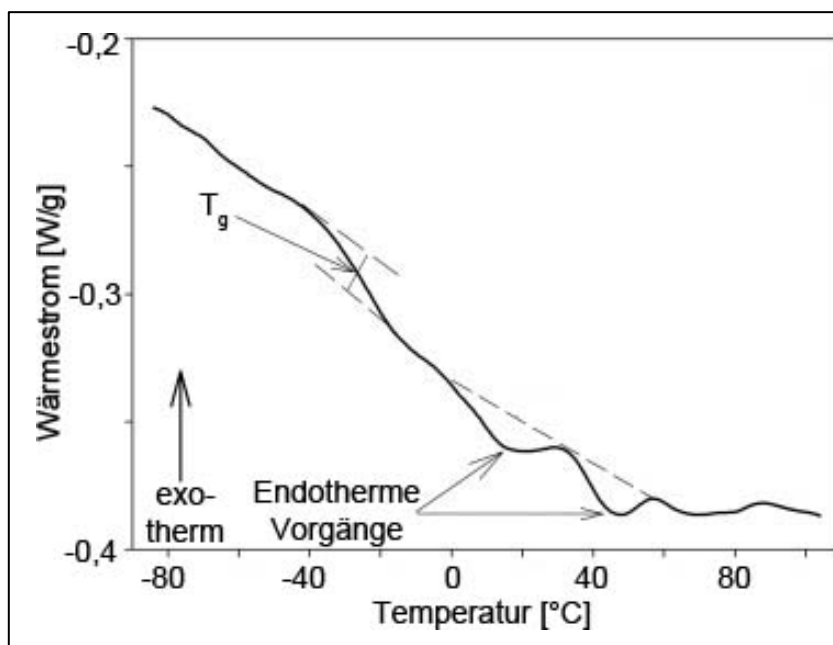
Kristallisationsvorgänge zeigen sich hingegen als exotherme Prozesse in Form von negativen Peaks. Bei diesen Vorgängen erfolgt der Übergang vom ungeordneten in einen zunehmend

geordneten Zustand, was sowohl im Festkörperzustand (Nachkristallisationen) als auch beim Wechsel vom flüssigen in den festen Zustand erfolgen kann. Weiterhin bilden auch Vernetzungsvorgänge exotherme Peaks, wobei diese insbesondere bei reaktiven oder bspw. bei oxidativen Zersetzungsreaktionen auftreten. Endotherm zeigen sich hingegen die Schmelz- und Verdampfungsvorgänge, da zur Auflösung molekularer Ordnungszustände die Zufuhr von Energie erforderlich ist [FRICK, STERN, 2013].

Die beschriebenen Effekte lassen sich insbesondere bei teilkristallinen oder vernetzungsfähigen Proben feststellen. Bei amorphen Proben zeigen sich hingegen weniger eindeutige Erkenntnisse, da sich die thermischen Effekte überlagern [FRICK, STERN, 2013].

### **Thermogramme von unmodifizierten und wachsmodifizierten Bitumen**

Für unmodifizierte Bitumen lassen sich vereinzelte, temperaturabhängige Vorgänge feststellen, was anhand eines typischen Bitumenthermogramms in Abbildung 14 gezeigt ist.

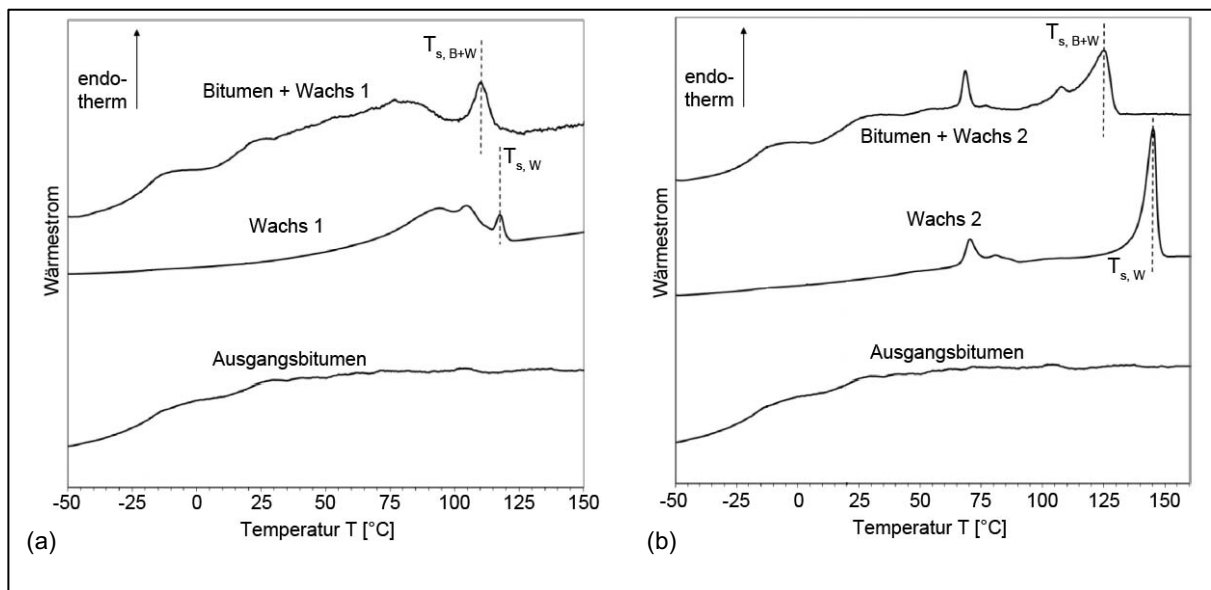


**Abbildung 14:** Thermogramm eines reinen Bitumens (nach [DEHOUCHE et al., 2016])

Abweichend zu den allgemeinen Beschreibungen nach Abbildung 13 zeigen sich in dieser Abbildung aufgrund der negativen Skalierung exotherme Prozesse von der Basislinie aus nach oben und endotherme Prozesse nach unten gehend.

In dem Thermogramm lässt sich zum einen bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  ein Sprung im Verlauf feststellen, der den Glasübergang charakterisiert. Infolge zunehmender Temperatur zeigen sich zudem zwei endotherme Prozesse, die den Schmelzvorgängen der Maltenphase zugeschrieben werden. In Abhängigkeit des Bitumens können die festgestellten Vorgänge jedoch auch deutlich geringer ausgeprägt sein, sodass diese im Verlauf des Thermogramms kaum zu erkennen sind [MASSON, POLOMARK, 2001; MERUSI et al., 2017].

Wachse zeigen in den Thermogrammen hingegen deutlich ausgeprägte Kristallisations- und Schmelzeffekte, die auf die Struktur der Wachse zurückzuführen sind. Diese Vorgänge treten im Bereich zwischen dem Glasübergang und einer Temperatur von ca.  $90^{\circ}\text{C}$  auf [LESUEUR, 2009]. Aufgrund dieser deutlichen Effekte lassen sich Wachse mithilfe der DSC im Bitumen wiederfinden, was beispielsweise in Abbildung 15 gezeigt ist.



**Abbildung 15:** Thermogramme eines mit (a) Wachs 1 und (b) Wachs 2 modifizierten Bitumens und den jeweiligen Schmelztemperaturen  $T_s$  (nach [MERUSI et al., 2017])

Die Abbildung 15 zeigt die Thermogramme eines mit zwei unterschiedlichen Wachsen modifizierten Ausgangsbitumens sowie zusätzlich die Verläufe des Ausgangsbitumens und der reinen Wachse. Für die reinen Wachs thermogramme ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen Anzahl und Positionen der Peaks ein unterschiedliches Schmelzverhalten, sodass es sich um zwei unterschiedliche Produkte handelt. In den Thermogrammen der modifizierten Bitumen spiegelt sich dieses unterschiedliche Schmelzverhalten wider, da auch in diesen eine unterschiedliche Anzahl und Position der Peaks festzustellen ist. Gegenüber den reinen Wachs thermogrammen sind die Peaks im Thermogramm des modifizierten Bitumens jedoch leicht zu den tieferen Temperaturen hin verschoben.

Mithilfe der DSC lassen sich somit grundsätzlich Wachse im Bitumen feststellen, da in den Thermogrammen modifizierter Bitumen zusätzliche Schmelz- bzw. Kristallisationspeaks auftreten. Weiterhin ist anhand der Anzahl und vor allem der Position der Peaks eine Unterscheidung verschiedener Wachse möglich. Hiermit handelt es sich bei der DSC-Analytik neben der [AL DSR-Prüfung (konstante Scherrate), 2016] ebenfalls um ein Verfahren zur Bestimmung der Wachsart im Bitumen. Darüber hinaus stellten [MASSON et al., 2005] fest, dass die Verschiebung der Glasübergangs- und Schmelztemperaturen der reinen Wachse und der modifizierten Bitumen vom Gehalt des Additivs abhängt.

#### 4. Konzept des Projekts

Das Ziel des FE-Projektes bestand darin, die in Deutschland gebräuchlichen Bitumenmodifizierungen im Ausbauasphalt mit einem Untersuchungsverfahren oder einer Kombination geeigneter Verfahren auf möglichst einfache Weise zu bestimmen. Eine schematische Darstellung des Konzepts ist Abbildung 16 zu entnehmen.

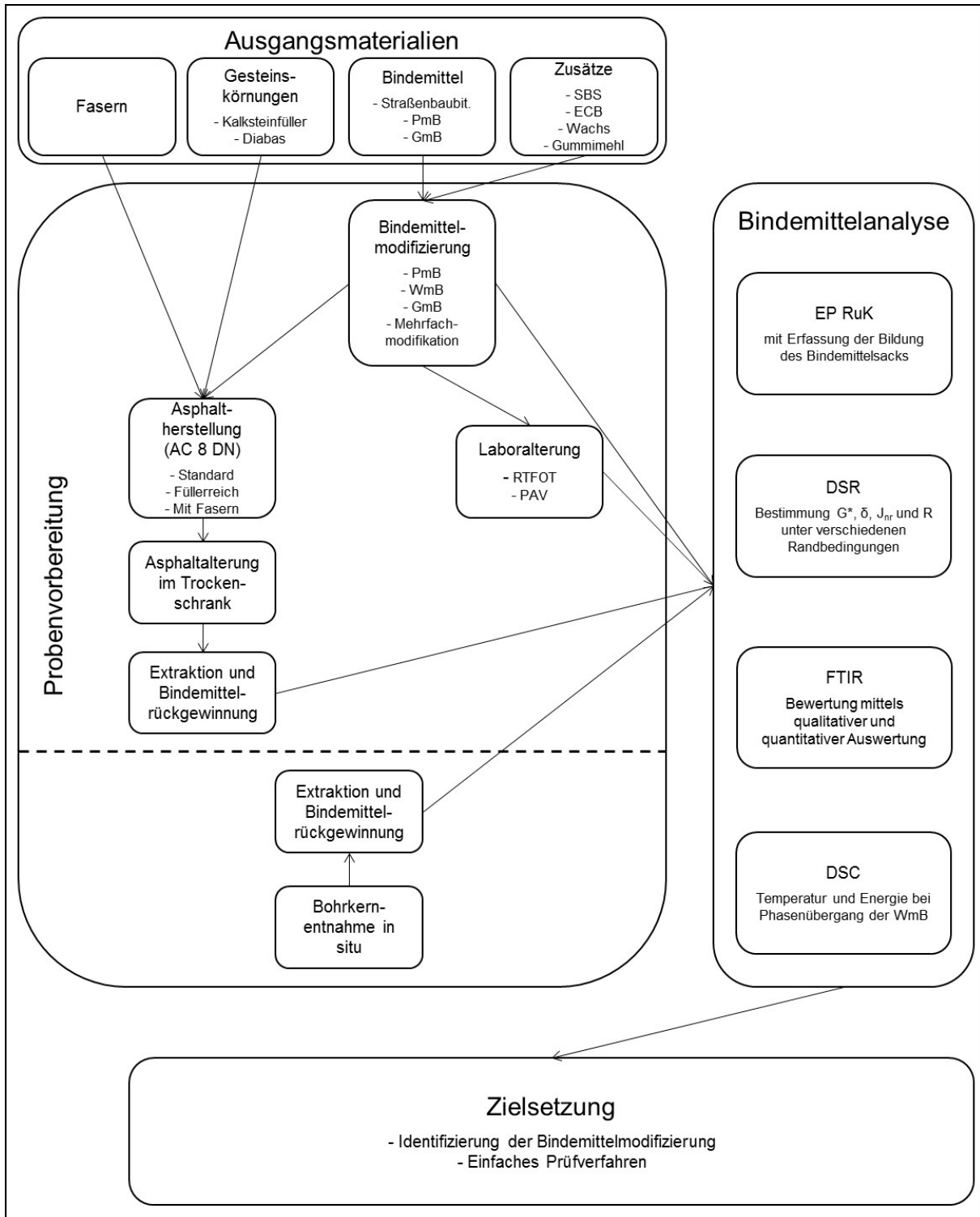


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Projektablaufs

**Ausgangsmaterialien:**

Als Ausgangsmaterialien wurden ein hartes und ein weiches Straßenbaubitumen sowie gebräuchliche fertigmodifizierte Polymer- und Gummimodifizierte Bitumen von verschiedenen Herstellern bereitgestellt. Darüber hinaus wurden als Zusätze zur gezielten Bindemittelmodifizierung im Labor folgende Additive bereitgestellt:

- ein zur Herstellung von elastomermodifizierten Bitumen gebräuchliches Styrol-Butadien-Copolymer (SBC),
- ein zur Herstellung von plastomermodifizierten Bitumen einzusetzendes Ethylen-Copolymer-Bitumen (ECB),
- die viskositätsverändernden: Additive Fischer-Tropsch-Wachs (FT-Wachs), Amidwachs (Amid) und Montanwachs A (MoA) und B (MoB) nach [M TA, 2011],
- ein zur Herstellung von Gummimodifizierten Bitumen gebräuchliches gummimodifiziertes Bitumengranulat (GG).

Zur Herstellung von Asphaltproben im Labor wurden feine und grobe Gesteinskörnungen aus Diabas sowie Kalksteinfüller beschafft. Zudem wurden die üblicherweise zur Herstellung von Offenporigem Asphalt oder Splittmastixasphalt verwendeten Fasern bereitgestellt (nähere Informationen zu den Materialien sind in Abschnitt 5.1 beschrieben).

**Probenvorbereitung:**

Aus den Straßenbaubitumen und den verschiedenen Zusätzen wurden Polymer-, Gummi-, wachs- und mehrfachmodifizierte Bitumen hergestellt. Hierbei erfolgte die Modifizierung mit den gebräuchlichen Additiven in unterschiedlichen Zugabeanteilen. Dies betrifft die Wachsmodifizierung mit FT- und Amidwachs, die Polymermodifizierung mit ECB und vor allem mit fünf abgestuften Zugabeanteilen die Herstellung von PmB mittels SBC. Weitere Ausführungen zu den Bindemittelvarianten und den Modifizierungsverfahren sind Abschnitt 5.1 zu entnehmen.

Ausgewählte Bindemittelvarianten wurden nach deren Herstellung einer künstlichen Alterung im Labor unterzogen. Hierzu erfolgte eine Kurzzeitalterung mittels RTFOT nach [DIN EN 12607-1, 2013] und eine Langzeitalterung nach dem PAV-Verfahren entsprechend [DIN EN 14769, 2012].

In einem weiteren Schritt zur Probenvorbereitung wurden Asphaltproben mit den frischen, unterschiedlich modifizierten Bitumen hergestellt. Hierzu wurde jeweils mit feiner und grober Gesteinskörnung aus Diabas und Kalksteinfüller ein Asphaltbeton AC 8 DN hergestellt. Um den Einfluss der Rückstände unterschiedlicher Füllergehalte bzw. von Fasern im Bindemittel auf die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie zu analysieren, wurden zusätzlich Asphaltproben AC 8 DN mit einem deutlich erhöhten Füllergehalt bzw. unter Zugabe von Fasern hergestellt. Die Asphaltproben wurden im Trockenschrank künstlich gealtert, um die Liegezeit in situ zu simulieren. Im Anschluss wurden die Asphaltproben extrahiert und die Bindemittel zurückgewonnen. Ausführungen zur Asphaltherstellung, -alterung und -rückgewinnung sind Abschnitt 5.2 zu entnehmen.

Ein weiterer Ansatz bestand darin, Praxisproben mit unterschiedlich modifizierten Bitumen aus den Straßen zu entnehmen. Hierzu wurden Bohrkerne bzw. Fräsgut aus Straßen mit bekann-

ter Nutzungsdauer entnommen, bei denen die Modifizierung des jeweiligen Bindemittels bekannt war. Die relevanten Asphaltsschichten wurden extrahiert und die Bindemittel rückgewonnen. Nähere Informationen hierzu sind ebenfalls in Abschnitt 5.2 wiedergegeben.

### **Bindemittelanalyse:**

Alle zuvor beschriebenen Proben wurden mit physikalischen und chemisch-analytischen Prüfverfahren untersucht. Zu den physikalischen Prüfverfahren sind eine erweiterte Variante des Erweichungspunktes Ring und Kugel und die DSR-Analytik zu zählen. Als chemisch-analytische Prüfverfahren gelten die FTIR- und die DSC-Analytik.

Die Temperatur des Erweichungspunktes Ring und Kugel ist als alleiniges Kriterium zur Bewertung der Bindemittelmodifizierung oftmals nicht geeignet. Daher wurde bei der Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel zusätzlich die Bildung des Bindemittelsacks optisch bezüglich des zeitlichen Verlaufs dokumentiert. So wurde die Bewertung der Bindemittel(modifizierung) auf Basis der Temperatur des Erweichungspunktes Ring und Kugel und der zeitlichen Entwicklung des Bindemittelsacks erprobt. Das Ziel eines einfachen Prüfverfahrens wäre durch einen solchen erweiterten Erweichungspunkt Ring und Kugel gegeben. Weitere Angaben hierzu sind Abschnitt 5.3.1 zu entnehmen.

Die DSR-Analytik erfolgte im Temperaturbereich zwischen 40 und 140 °C, da die verschiedenen Modifizierungen im hohen Gebrauchstemperaturbereich besonders starke Auswirkungen auf die Bindemittelrheologie zeigen. Erprobt wurden Ansätze unter Variation der Temperatur, Frequenz und Deformationsamplitude. Zur Identifikation der Bindemittelmodifizierung wurden die Parameter Steifigkeit und Phasenwinkel bei variierender Temperatur, Frequenz und/oder Deformation sowie die Nachgiebigkeit bzw. Rückformung im MSCR-Test genutzt, um die Bindemittel zu identifizieren. In Abschnitt 5.3.2 sind die Untersuchungsverfahren mittels DSR näher erläutert.

Die FTIR-Spektroskopie erlaubt grundsätzlich eine Analyse der Bindemittelstruktur und eine Identifizierung der im Bindemittel enthaltenen Molekülbausteine. Liegen Additive im Bitumen vor, führen diese im FTIR-Spektrum des Bitumens zu zusätzlichen Banden bzw. zu Veränderungen der Bandenverhältnisse. Zeigen die Additive zusätzliche Banden, können diese unmittelbar anhand der Positionen identifiziert werden. Zur Bewertung von Veränderungen der Bandenverhältnisse ist hingegen eine multivariate Auswertung der Spektren erforderlich, wofür im Rahmen dieses FE-Projekts eine Kombination aus Diskriminanz- und Faktorenanalyse herangezogen wurde. Zudem wurde in Voruntersuchungen zunächst eine geeignete Messmethodik für die FTIR-Untersuchungen bestimmt. Abschnitt 5.3.3 sind nähere Informationen zur durchgeführten FTIR-Analytik zu entnehmen.

Mithilfe der Differential Scanning Calorimetry können Kristallisations- und Schmelzvorgänge im Bindemittel gemessen werden. Bei vorhandenem Wachs im Bitumen entstehen, bzw. verändern und verschieben sich diese Vorgänge, sodass auf die verschiedenen Wachse im Bitumen geschlossen werden kann. Zur Identifizierung der Kristallisations- und Schmelzvorgänge wurden die Bindemittelproben einem Temperaturbereich von -100 bis +200°C ausgesetzt und die in den gewonnenen Thermogrammen auftretenden Peaks durch eine Lagebestimmung und eine Flächenberechnung ausgewertet. In Abschnitt 5.3.4 sind die DSC-Untersuchungen näher beschrieben.



## 5. Untersuchungen im Rahmen des Projekts

### 5.1. Probenauswahl

Als Probenmaterial wurden Straßenbaubitumen der Sorten 20/30 und 70/100 gewählt. Das 20/30 und ein 70/100 stammten von der gleichen Raffinerie, während das zweite 70/100 von einer anderen Raffinerie bezogen wurde. Die Auswahl fiel auf diese beiden Sorten, da zum einen Wachse vorwiegend der Sorte 20/30 zugegeben werden und zum anderen die Sorte 70/100 häufig zur Polymer- und Gummimodifizierung eingesetzt wird. Zudem wird durch die Berücksichtigung von zwei deutlich abweichenden Sorten ansatzweise die Streuung zwischen verschiedenen Bitumenhärten erfasst.

Als Polymermodifizierte Bitumen wurden zwei 25/55-55 A und ein höherpolymermodifiziertes 40/100-65 A gewählt. Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, stammen das 40/100-65 A und ein 25/55-55 A von demselben Lieferanten (Raffinerie A), während das zweite 25/55-55 A von einem anderen Hersteller (Raffinerie B) geliefert wurde.

In das Untersuchungsprogramm wurde zudem ein Gummimodifiziertes Bitumen der Sorte GmB 25/55-65 aufgenommen.

Neben den Fertigbindemitteln wurden verschiedene Polymer- und Additivproben gewählt. Dabei handelte es sich um ein Styrol-Butadien-Copolymer (SBC), ein Ethylen-Copolymer-Bitumen (ECB), ein gummimodifiziertes Bitumengranulat sowie vier Wachse: ein Fischer-Tropsch-Wachs (FT-Wachs), ein Amidwachs (Amid), ein Montanwachs zur Herstellung von Gussasphalt (Mo A) und ein Montanwachs zur Herstellung von Walzasphalt (Mo B). In Anlehnung an die [E KvB, 2016] werden die Wachse im Folgenden in die Gruppen VL (FT-Wachs und Mo B) und VH (Amid und Mo A) unterschieden. Zusätzlich wurde Schwefel als Vernetzer bei der Polymermodifizierung eingesetzt.

Zur Herstellung der Asphaltproben wurden feine und grobe Gesteinskörnungen aus Diabas und ein Kalksteinfüller verwendet. Zudem wurden Zellulosefasern für die Herstellung von Offenporigem Asphalt oder Splittmastixasphalt verwendet.

In der folgenden Tabelle 2 sind alle eingesetzten Komponenten zusammengefasst.

Gruppe	Bezeichnung
Bindemittel	20/30 (Raffinerie A)
	70/100 (Raffinerie A)
	70/100 (Raffinerie B)
	25/55-55 A (Raffinerie A)
	25/55-55 A (Raffinerie B)
	40/100-65 A (Raffinerie A)
	GmB 25/55-65 (Raffinerie B)
Additiv	SBC
	ECB
	FT-Wachs
	Amidwachs
	Montanwachs A
	Montanwachs B
	Gummimod. Bitumengranulat
Vernetzer	Schwefel, > 99,5 %, gemahlen
Gesteinskörnung	Diabas 0/2
	Diabas 2/5
	Diabas 5/8
	Kalksteinfüller
Bindemittelträger	Zellulosefasern

**Tabelle 2:** Eingesetzte Komponenten

## 5.2. Probenvorbereitung

Von den unmodifizierten bzw. gebrauchsfertigen Polymermodifizierten Bitumen wurden zunächst bei dem ersten Erwärmen kleine Gebinde in der ausreichenden Anzahl abgegossen, um sämtliche Untersuchungen bzw. im Fall der zur Modifizierung vorgesehenen Bitumen 20/30 und 70/100<sub>A</sub> sämtliche Modifizierungen mit nur einem weiteren Erwärmen durchführen zu können. Die modifizierten bzw. gealterten Bindemittel wurden unmittelbar nach der Modifizierung bzw. der Alterung ebenfalls in kleine Gebinde gegeben, sodass zu Prüfzwecken auch hier nur eine weitere Erwärmung durchgeführt werden musste.

### Herstellung Polymermodifizierter Bitumen – SBC

Zur Herstellung der SBC-modifizierten Bitumen wurden die Polymere in das auf 190 °C temperierte Basisbitumen 30 Minuten mit Hilfe eines Hochschemischers bei einer Geschwindigkeit von ca. 8.500 Umdrehungen/Minute eingemischt. Anschließend wurde zusätzlich Schwefel (pro M.-% SBC 0,03 M.-% Schwefel) für 30 Minuten eingemischt. Abschließend wurde das Gemisch 3 Stunden bei 190 °C mit einem Flügelrührer bei ca. 100 Umdrehungen pro Minute gerührt. Um die Temperatur von 190 °C über diesen Zeitraum halten zu können, wurde das Bitumen mit einer Heizplatte erhitzt und mit einem gedämmten Metalldeckel abgedeckt.

Die Stabilität gegen Entmischung bei Heißlagerung Polymermodifizierter Bitumen wurde gemäß [DIN EN 13399 2010] durch das Tubenverfahren nachgewiesen.

### **Herstellung Polymermodifizierter Bitumen – ECB**

Die Herstellung der ECB-modifizierten Bitumen erfolgte mit Hilfe eines Flügelrührers. Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 100 Umdrehungen/Minute wurde das ECB in das konstant auf 170 °C temperierte Bitumen eingerührt. Die Proben wurden 60 Minuten lang gemischt, um ein vollständiges Lösen und eine homogene Verteilung des ECB sicherzustellen.

### **Herstellung Gummimodifizierter Bitumen**

Die Gummimodifizierten Bitumen wurden nach den Empfehlungen der [TL RmB-StB By, 2010], unter Verwendung eines Flügelrührers hergestellt. Dafür wurde das Bitumen auf 180 °C erhitzt und das gummimodifizierte Bitumengranulat 5 Minuten eingemischt. Anschließend wurde das modifizierte Bitumen eine Stunde im Trockenschrank bei 180 °C gelagert (Reifeprozess).

Bei der Rückgewinnung von Gummimodifiziertem Bitumen durch Asphaltextraktion werden die ungelösten Gummipartikel mit der Gesteinskörnung von dem Bitumen getrennt. Das rückgewonnene Gummimodifizierte Bitumen enthält somit keine ungelösten Gummipartikel. Um eine Vergleichbarkeit der Versuche mit Frischbitumen und dem rückgewonnenen Bitumen herzustellen, wurden die Gummipartikel auch im Frischbitumen entfernt. Das Gummimodifizierte Bitumen wurde dafür nach dem Reifeprozess homogenisiert und in ein Sieb mit der Maschweite von 0,71 mm gefüllt. Als Siebdurchgang entstand Gummimodifiziertes Bitumen, ohne größere Gummipartikel.

### **Herstellung wachsmodifizierter Bitumen**

Zur Herstellung von Wachsmodifikationen wurden die Basisbitumen auf einer Heizplatte erhitzt und während des 30-minütigen Mischvorgangs bei 160°C temperiert. Unter Verwendung eines Flügelrührers lassen sich die Wachse bei dieser Temperatur gut einmischen.

### **Bindemittelvarianten**

In Tabelle 3 sind die im Labor modifizierten bzw. die fertigmodifizierten Bitumen zusammengefasst. Die mit \* gekennzeichneten Varianten wurden sowohl im frischen als auch im labor-technisch gealterten Zustand untersucht. Hierzu wurden Kurzzeitalterungen nach RTFOT gemäß [DIN EN 12607-1, 2013] und Langzeitalterungen nach dem PAV-Verfahren gemäß [DIN EN 14769, 2012] durchgeführt.

Polymer-modifizierungen	Wachsmodifizierungen	Gummimodifizierungen	Mehrfach-modifizierungen
70/100 + 1 M.-% SBC	70/100 + 1,5 M.-% FT	70/100 + 20 M.-% GG*	70/100 + SBC + FT*
70/100 + 2 M.-% SBC	70/100 + 2 M.-% FT	GmB 25/55-65	70/100 + SBC + Amid
70/100 + 3 M.-% SBC*	70/100 + 3 M.-% FT*		70/100 + GG + FT
70/100 + 4 M.-% SBC	70/100 + 1,5 M.-% Amid		70/100 + GG + Amid
70/100 + 5 M.-% SBC	70/100 + 2 M.-% Amid		
70/100 + 2 M.-% ECB	70/100 + 3 M.-% Amid*		
70/100 + 3,5 M.-% ECB	70/100 + Mo A		
70/100 + 5 M.-% ECB*	70/100 + Mo B		
25/55-55 A (A)	20/30 + 3 M.-% FT		
25/55-55 A (B)	20/30 + 3 M.-% Amid		
40/100-65 A*			
20/30 + 3 M.-% SBC			
SBC Styrol-Butadien-Blockcopolymer	Mo A	Montanwachs zur Herstellung von Gussasphalt	
ECB Ethylen-Copolymer-Bitumen	Mo B	Montanwachs zur Herstellung von Walzasphalt	
FT Fischer-Tropsch-Wachs	GG	Gummimodifiziertes Bitumengranulat	
Amid Amidwachs	*	Laboralterung unterzogen	

**Tabelle 3:** Bindemittelmodifizierungen

Über die Bitumenmodifikationen hinaus wurden Asphaltproben hergestellt, um rückgewonnene Bindemitteln untersuchen zu können. Für alle zu analysierenden Bitumen-Additiv-Kombinationen wurden Asphalt AC 8 DN hergestellt. Dabei wurde jeweils eine einheitliche Gesteinskörnung (Diabas) und ein einheitlicher Kalksteinfüller verwendet. Ein Überblick zu den betrachteten Asphaltproben ist in Tabelle 4 dargestellt.

AC 8 DN			
20/30	70/100 + 1 M.-% SBC	70/100 + 2 M.-% FT	70/100 + 20 M.-% GG
70/100	70/100 + 2 M.-% SBC	70/100 + 3 M.-% FT	
	70/100 + 3 M.-% SBC	70/100 + 2 M.-% Amid	
	70/100 + 5 M.-% SBC	70/100 + 3 M.-% Amid	
	70/100 + 5 M.-% ECB		
	40/100-65 A		
70/100 + SBC + FT			
70/100 + SBC + Amid			

**Tabelle 4:** Asphaltproben

Um den Einfluss von Fasern (übliche Verwendung in PA bzw. SMA) und höheren Füllergehalten (üblich in MA) auf die Untersuchungsergebnisse zu analysieren, wurden ergänzend Proben folgender Variationen des AC 8 DN hergestellt:

- AC 8 DN mit Zellulosefasern
- AC 8 DN mit 25 M.-% Füllergehalt

Die Zusammensetzung des AC 8 DN blieb ansonsten erhalten, um überlagernde Einflüsse auszuschließen.

Nach der Asphaltherstellung wurden die Proben künstlich gealtert, um die Liegedauer des Asphalts in situ zu simulieren. Hierzu wurden die Proben nach Fertigstellung des Asphaltmischguts granuliert und gealtert. Zur Alterung wurde das granuliertemischgut auf einem Blech gleichmäßig verteilt und bei einer Temperatur von 80 °C für 96 Stunden gelagert.

Nach Alterung des Asphalts wurde das Bindemittel mit Hilfe einer Extraktionsanlage und anschließender Destillation rückgewonnen. Die Extraktion erfolgte in einer geschlossenen Anlage unter Verwendung von Trichlorethen als Lösemittel. Es wurden jeweils acht Waschgänge durchgeführt, um eine einheitliche, möglichst vollständige Rückgewinnung der Bindemittel zu erreichen.

Die Entnahme der Praxisproben erfolgte im Herbst 2018. Hierbei wurden an insgesamt 17 Stellen Asphaltproben mit unmodifizierten bzw. unterschiedlich modifizierten Bindemitteln entnommen. Der folgenden Tabelle 5 sind die Liegedauern, die Schichten, die verwendeten Bindemittel und die gewählten Probenbezeichnungen zu entnehmen.

Liegedauer	Schicht	Bindemittel	Bezeichnung
> 10 Jahre	Asphalttragschicht	50/70	BK 1
>> 10 Jahre	Asphaltbeton-Deckschicht	Straßenbau-bitumen	BK 2
ca. 18 Jahre	SMA	45/80-50 A	BK P 1
		25/55-55 A	BK P 2
		45/80-50 A	BK P 3
		25/55-55 A	BK P 4
ca. 10 Jahre	PA	40/100-65 A	BK P 5
min. 10 Jahre	MA	Vermutung: WmB	BK W 1
ca. 5 Jahre	MA	15/25 VL	BK W 2
		15/25 VL	BK W 3
		15/25 VL	BK W 4
ca. 5 Jahre	PMA	25/35 VH	BK W 5
		25/35 VL	BK W 6
		PmB 10/25 VL	BK PW 1
		PmB 10/25 VL	BK PW 2
		GmB	BK G 1
unbekannt	PA	GmB	BK G 2

**Tabelle 5:** Praxisproben

Zur Gewinnung der Proben wurden in den meisten Fällen jeweils drei Bohrkern entnommen. Lediglich die gummimodifizierte Probe aus dem Offenporigen Asphalt (BK G 2) wurde in Form von Fräsgut bereitgestellt.

Die entnommenen Asphaltproben wurden im Labor getrennt, sodass jeweils der zu untersuchende Asphalt ungestört vorlag. Diese Proben wurden extrahiert und die Bindemittel wurden rückgewonnen. Analog zu den Laborproben erfolgten die Extraktionen in einer geschlossenen Anlage unter Verwendung von Trichlorethen als Lösemittel. Es wurden jeweils acht Waschgänge durchgeführt.

Eine Übersicht sämtlicher Bindemittelvarianten mit der jeweiligen Kurzbezeichnung ist dem Anhang A1 zu entnehmen.

### 5.3. Untersuchungsmethoden

#### 5.3.1. Erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel

Die Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel erfolgte entsprechend [DIN EN 1427, 2015]. Ergänzend hierzu und ohne Einfluss auf die normgerechte Durchführung wurde der zeitliche Verlauf des Absinkens des Bindemittelsacks gemessen. Die Messung erfolgte durch eine Sensorleiste, mit der die Formänderung (Ausbildung des Bindemittelsacks) hoch aufgelöst erfasst wird. So konnten neben der Temperatur des Erweichungspunktes die zeitliche Entwicklung des Bindemittelsacks und die Absinkgeschwindigkeit der Kugel gemessen werden. In einigen Fällen wurde der zeitliche Verlauf durch die Aufzeichnung eines Videos inkl. Auswertung während der Ausbildung des Bindemittelsacks erfasst und ausgewertet.

Zur Auswertung der Fallkurven wurden die Temperaturen bei drei verschiedenen Fallhöhen bezogen auf die Ausgangsposition genutzt:

- Position 1: 2 mm
- Position 2: 10 mm
- Position 3: 25 mm

Position 1 markiert den Beginn des Absinkens der Kugeln. Da sich als Folge der Temperierung kleine Luftblasen unter den mit Bindemittel gefüllten Ringen bilden können, kann die Lichtschranke in den obersten 2 mm bereits vor dem eigentlichen Sinken der Kugeln ausgelöst werden. Durch das gewählte Kriterium können durch die Luftblasen entstehende Verfälschungen der Untersuchungsergebnisse vermieden werden.

Position 3 stellt mit dem Absinken der Kugeln um die Fallhöhe von 25 mm gegenüber der Ausgangsposition nach Definition der [DIN EN 1427, 2015] den Endpunkt des Versuchs dar. Der Erweichungspunkt Ring und Kugel ist nach dem Absinken der Kugeln um 25 mm erreicht.

Durch die Bestimmung der Temperatur in Position 2, also nach dem Absinken der Kugeln um 10 mm, kann neben der durch die Positionen 1 und 3 bereits definierten Gesamtspanne des Absinkens der Verlauf des Absinkens quantitativ beschrieben werden.

Abbildung 17 zeigt exemplarisch am Beispiel der Probe 20/30<sub>3SBC</sub> die Fallkurve des Bindemittelsacks. Die für eine quantitative Auswertung herangezogenen Temperaturdifferenzen zwischen den Fallhöhen von 2 bis 25 mm ( $\Delta T_{2-25}$ ) bzw. 10 bis 25 mm ( $\Delta T_{10-25}$ ) sind ebenfalls in Abbildung 17 veranschaulicht.

Zusätzlich wurde bei einigen Proben die Ausbildung des Bindemittelsacks unmittelbar nach Erreichen des Erweichungspunktes durch Fotos aufgezeichnet.

Anhand der Kombination aus der Bestimmung des Erweichungspunktes sowie der zeitlichen Veränderung des Bindemittelsacks wurde die Möglichkeit einer eindeutigen Bestimmung der Modifizierungsart überprüft.

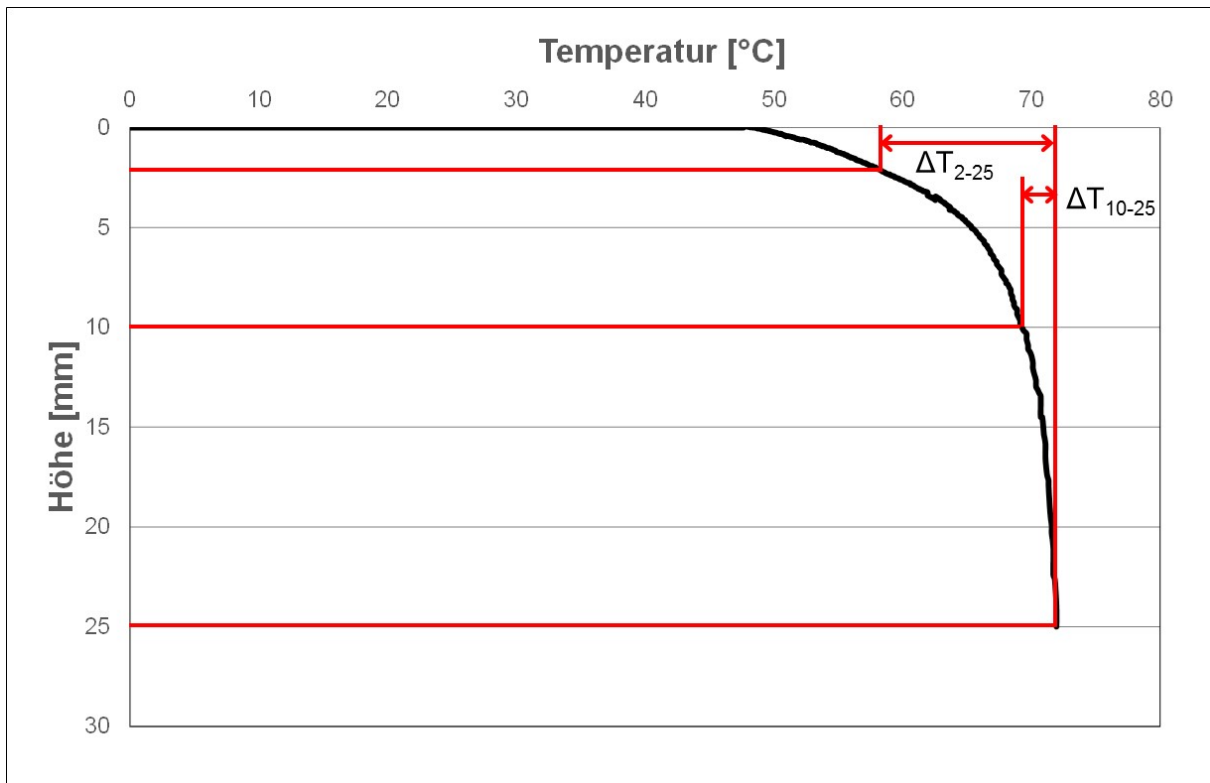


Abbildung 17: Fallkurve der Kugeln am Beispiel des 20/30<sub>3SBC</sub>

### 5.3.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR)

Die Bindemittel wurden mit dem DSR (Modell *MCR 502 von Anton Paar*) durch verschiedene, zur Charakterisierung der unterschiedlichen Modifizierungsarten angepasste Versuche untersucht. Die Auswertung der durchgeführten Untersuchungen erfolgte mit der zu dem DSR dazugehörigen Software *Rheoplus*.

Zur Bindemittelanalyse wurden Oszillationsversuche zur Bestimmung der temperatur-, frequenz-, belastungs- und temperierungsabhängigen komplexen Schermoduln  $G^*$  und Phasenwinkel  $\delta$  durchgeführt. Diese Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an [DIN EN 14770, 2015], [AL DSR-Prüfung (T-Sweep), 2014] und [AL DSR-Prüfung (BTSV), 2017]. Das erfasste Temperaturspektrum erstreckte sich von +40 °C bis +140 °C. Ergänzend wurden MSCRT-Tests in Anlehnung an [AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016] durchgeführt. Um eine einfache Umsetzung der Untersuchungen des FE-Projektes in der Praxis zu ermöglichen, wurde ausschließlich das Platte/Platte-Messsystem mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet.

Die im Rahmen des FE-Projektes durchgeführten DSR-Untersuchungen umfassen drei Stufen: In der ersten Stufe erfolgten Versuche zur Optimierung des Prüfablaufs und damit der allgemeinen Ansprache der unterschiedlichen Bindemittel. Die zweite Stufe diente der systematischen Ansprache der charakteristischen Eigenschaften der unterschiedlichen Modifizierungsarten. In der dritten Stufe wurden die zuvor erarbeiteten Versuchsabläufe erprobt und die aufgestellten Kriterien an Praxisproben validiert.

In der ersten Stufe wurden zunächst Amplitudentests zur Bestimmung der Grenzen des LVE-Bereichs durchgeführt.

Mit der Kenntnis der Grenzen der LVE-Bereiche erfolgten Untersuchungen, die der Optimierung des Versuchsablaufs und der Gewinnung grundlegender Erkenntnisse über das rheologische Verhalten der unterschiedlichen Modifizierungsarten diente. Hierfür wurden Untersuchungen mit unterschiedlicher Temperierungsrichtung und -art sowie mit unterschiedlichen Frequenzen durchgeführt. Zudem wurde der Einfluss einer Temperierung nach dem Erreichen der Zieltemperatur analysiert.

Auf den Ergebnissen der ersten Stufe aufbauend wurden in der zweiten Stufe bei der bindemittelabhängigen Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T^1$  systematische Untersuchungen zum Einfluss der unterschiedlichen Modifizierungsarten auf die Prüffrequenzen und die Deformation durchgeführt. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch die Bestimmung der Nachgiebigkeit  $J_{nr}$  und der Rückformung  $R$  mittels MSCR-Test in Anlehnung an die [AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016]. Zugleich diente die zweite Stufe der gezielten Bestimmung der Modifizierungsart.

Bei dem Versuchsablauf zur Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften und damit auch der Modifizierungsart selbst wird zunächst die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  der (modifizierten) Bitumen ermittelt. Bei dieser Temperatur ist die Steifigkeit des Basisbitumens gering, wodurch sich die Wirkung der Modifizierung sehr deutlich zeigt. Daher wurde bei  $EG^*T$  der Einfluss der Frequenz und der Einfluss der Deformation bestimmt. Zudem wurde ein MSCR-Test durchgeführt. Auf Basis der so ermittelten Daten wurden in Stufe 2 erste Kriterien zur Bestimmung der Modifizierungsart festgelegt.

Die abschließende Stufe 3 diente der Validierung der Kriterien zur Bewertung der Bindemittelmodifizierung, die an unterschiedlich modifizierten Praxisproben erfolgte.

In Abbildung 18 ist die Prüfsystematik der DSR-Untersuchungen dargestellt.

---

<sup>1</sup> Definition  $EG^*T$ : Äquisteifigkeitstemperatur für  $G^* = 15$  kPa unter den Bedingungen: Frequenz = 1,59 Hz, Deformation = 1 %, kontinuierliche Erwärmung



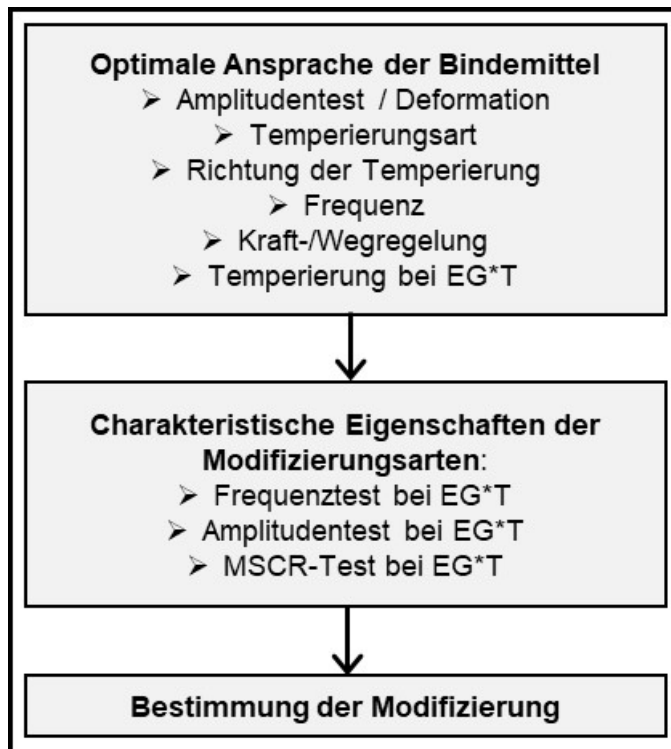


Abbildung 18: Prüfsystematik der DSR-Untersuchungen

### Versuche zur optimalen Ansprache der Bindemittel

Die Beschreibung der Untersuchungen zur optimalen Ansprache der Bindemittel(-modifizierungen) sind den Ausführungen in Anlage A3 zu entnehmen.

### Versuche zur Analyse der charakteristischen Eigenschaften der Modifizierungsarten

Die Analyse der charakteristischen Eigenschaften der Modifizierungsarten erfolgte grundsätzlich bei der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  des jeweiligen Bindemittels. Die Bestimmung der  $EG^*T$  wurde stets bei kontinuierlicher Erwärmung der Probe durchgeführt. Die Frequenz während der Temperierungsphase wurde zu 1,59 Hz und die Zielsteifigkeit zu 15 kPa gewählt. Als Deformation wurde durchgehend 1,0 % festgelegt.

Die Untersuchungen erfolgten mit einem Prüfprogramm, das vier unmittelbar aufeinander folgende Schritte umfasste.

Messgeometrie	Platte/Platte
Prüfart	weggesteuert/oszillierend
Probendurchmesser	25 mm
Spaltbreite	1 mm
Temperaturtest	
Prüffrequenz	1,59 Hz
Deformation	1 %
Prüftemperaturbereich	+40 bis EG*T
Heizrate	± 0,02 K/s
Frequenztest	
Zeit der Temperierung	10 min
Prüffrequenz	1,59 Hz bis 0,1 Hz
Deformation	1 %
Amplitudentest	
Prüffrequenz	1,59 Hz
Deformation	0,1 % bis 15 % <sup>2</sup>
MSCR-Test	
Belastungsdauer	1 s
Entlastungsdauer	9 s
Spannung bei Belastung	3,2 kPa
Anzahl der Belastungszyklen	10

**Tabelle 6:** Prüfparameter der DSR-Analysen

Zunächst erfolgt die Bestimmung der Äquisteifigkeitstemperatur EG\*T wie zuvor beschrieben.

Im Anschluss daran folgt eine zehn Minuten dauernde Temperierungsphase zur Erzielung der konstanten Äquisteifigkeitstemperatur in der Probe. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts erfolgt ein Frequenztest. Dieser wird bei 1,59 Hz gestartet und umfasst acht logarithmisch abnehmende Schritte bis zu der Zielfrequenz von 0,1 Hz.

Im dritten Schritt wird ein Amplitudentest bei der Äquisteifigkeitstemperatur durchgeführt. Zwischen den Deformationen von 0,1 und 10 bzw. 100 % erfolgt hierbei eine logarithmische Zunahme der Deformation. Die maximale Amplitude von 100 % wurde gewählt, um die Grenze des LVE-Bereichs quantitativ zu erfassen. Da eine derartige Belastung die Ergebnisse des MSCR-Tests jedoch signifikant beeinflussen kann, wurde die maximale Amplitude bei den Ver-

<sup>2</sup> Zur exakten Bestimmung der Grenze des LVE-Bereichs wurde die maximale Amplitude alternativ zu 50 bzw. 100 % gewählt, wenn der abschließende MSCR-Test nicht durchgeführt wurde.

suchen, bei denen ein abschließender MSCR-Test durchgeführt wurde, zu 15 % gewählt. Hierdurch wird die potenzielle Schädigung der Bindemittelstruktur möglichst gering gehalten. Die Prüffrequenz während des Amplitudentests betrug 1,59 Hz.

Im letzten Schritt erfolgte bei den Versuchen mit einer maximalen Deformation von 15 % im Amplitudentest ein MSCR-Test. Gemäß [AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016] wurde die Nachgiebigkeit  $J_{nr}$  und die Rückformung  $R$  als Mittelwert aus zehn Belastungszyklen mit einer eine Sekunde andauernden Belastungsspannung von 3,2 kPa und einer darauf jeweils folgenden Entlastungsphase von neun Sekunden Dauer bestimmt.

In Tabelle 6 ist der geschilderte Ablauf der Versuche zur Analyse der charakteristischen Eigenschaften zusammengefasst. Sämtliche Untersuchungen werden automatisiert unmittelbar aufeinander folgend mit jeweils einer Probe durchgeführt. Sämtliche Proben wurden in Doppelbestimmung untersucht.

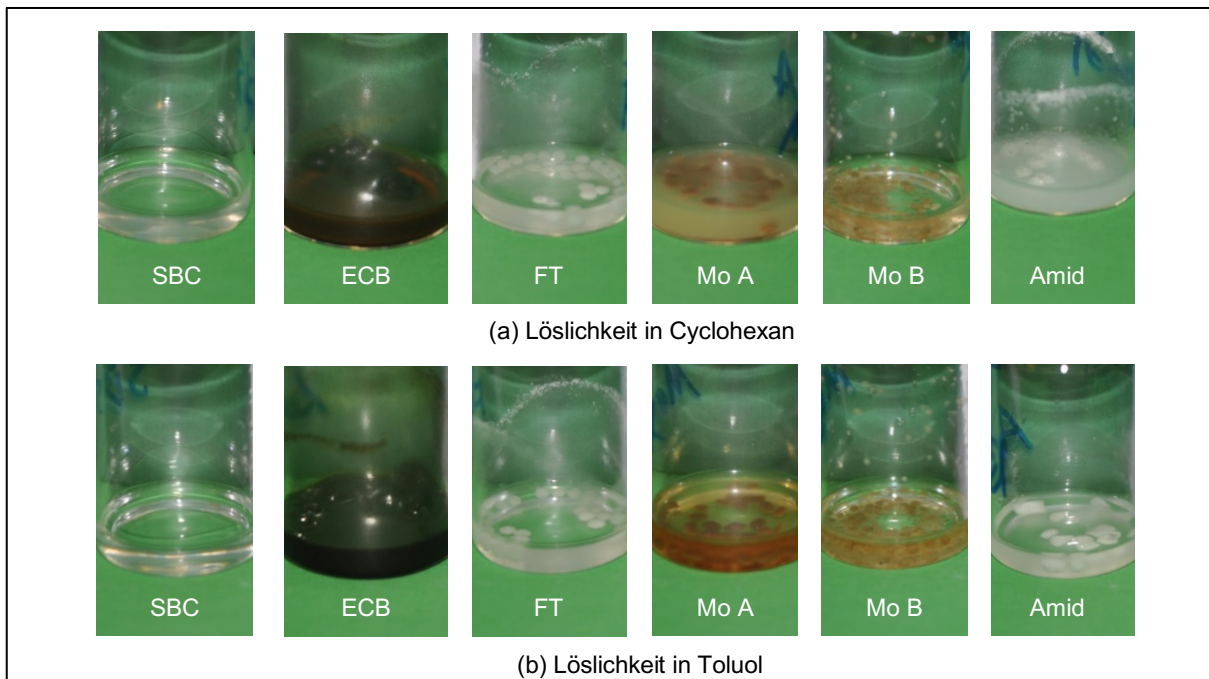
### **Bestimmung der Modifizierungsart**

Prüftechnisch entsprach der Versuchsablauf zur Bestimmung der Modifizierungsart der Praxisproben im Wesentlichen dem zuvor geschilderten Ablauf zur Analyse der charakteristischen Eigenschaften der Modifizierungsarten. Abweichend wurde jedoch im zweiten Schritt anstelle des Frequenztests die Untersuchung bei den beiden Frequenzen 0,1 bzw. 1,59 Hz durchgeführt. Die Prüfparameter sind Tabelle 6 zu entnehmen.

### **5.3.3. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)**

Zur Analyse der modifizierten Bitumenproben mithilfe der FTIR-Spektroskopie erfolgte zunächst die Bewertung verschiedener Untersuchungsmethoden, um die Strukturen der Proben bestmöglich erfassen zu können. Dafür standen zwei verschiedene ATR-Einheiten zur Verfügung, die sich in der Anzahl der Reflexionen unterschieden. Zum einen wurde ein Diamant auf der Grundlage einer Einfachreflexion herangezogen. Der Vorteil dieser ATR-Einheit zeigt sich darin, dass die Probe ohne eine weitere Probenvorbereitung analysiert werden kann. Zum anderen erfolgte die Analyse mithilfe eines Zink-Selenid-Kristalls (ZnSe-Kristall), bei dem die Messungen auf einer Anzahl von 25 Reflexionen basieren. Als Vorteil dieser Messmethode ergibt sich ein merklich intensiveres Spektrum mit einem verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis. Nachteilig zeigt sich jedoch, dass die Proben vor der Analyse zunächst gelöst und als gleichmäßiger Film auf die Einheit aufgebracht werden müssen.

In Bezug auf die Additive und die modifizierten Bitumen ergab sich an dieser Stelle die Frage, ob sich diese vollständig lösen lassen und somit grundsätzlich eine Messung mittels ZnSe-Kristall möglich ist. Um dieser Frage nachzugehen, erfolgten in einem ersten Schritt Löseversuche mit den verschiedenen Additiven. Dafür wurden die Additive in einem Verhältnis von ca. 1:4 sowohl in Toluol als auch in Cyclohexan gelöst, da diese beiden Lösemittel üblicherweise zum Lösen von Bitumenproben genutzt werden. Anschließend wurden die Additiv-Lösemittel-Gemische für eine Stunde im Horizontalschüttler gelagert und daraufhin die Löslichkeit der Additive überprüft. Nach dieser Lagerung zeigte sich jedoch ein Großteil der Additive ungelöst, weshalb die Proben weitere 23 Stunden stehend gelagert wurden und anschließend erneut eine Bewertung der Löslichkeit der Additive erfolgte. Doch auch nach 24 Stunden wurden für fast alle Additive mit Ausnahme des Polymers SBC noch ungelöste Rückstände festgestellt. Abbildung 19 zeigt die Additiv-Lösemittel-Gemische für beide Lösemittel nach einer Gesamtlagerungsdauer von 24 Stunden.



**Abbildung 19:** Löslichkeit verschiedener Additive in Cyclohexan und Toluol

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde vermutet, dass sich auch bei der Lösung der additivmodifizierten Bitumen unlösliche Rückstände zeigen würden. Für eine Messung mithilfe des ZnSe-Kristalls ist jedoch eine gleichmäßige Verteilung der Additive innerhalb der Probenlösung erforderlich, um ein repräsentatives Spektrum aufnehmen zu können und einen entsprechenden Zusammenhang zwischen den Bandenintensitäten und dem jeweiligen Gehalt der Additive zu bekommen.

Anhand dieser Vorversuche ließ sich demnach feststellen, dass sich die FTIR-Spektroskopie mithilfe des ZnSe-Kristalls auf Basis der Mehrfachreflexionen für die Analyse der additivmodifizierten Bitumen nicht eignet. Aus diesem Grund wurde die FTIR-Spektroskopie im Rahmen dieses FE-Projekts mithilfe des Diamants auf Basis der Einfachreflexion durchgeführt.

Nach der Wahl der ATR-Einheit erfolgte mithilfe der FTIR-Spektroskopie zunächst eine Grundcharakterisierung der Bitumen- und der Additivproben. Daraufhin folgte eine Analyse der im Labor hergestellten modifizierten Bitumenproben und der modifizierten Bitumenproben, die aus im Labor hergestellten Asphalten und aus Ausbaupasphalten rückgewonnen wurden. Dafür stand das Gerät *FT-IR C 96108* und die Anwendungssoftware *Spectrum Version 10.4.00* der Firma Perkin Elmer zur Verfügung. Die Untersuchungen umfassten einen Wellenzahlbereich von  $4.000$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$ , während die Auflösung bei  $4\text{ cm}^{-1}$  lag. Für die Messung einer Probe wurden jeweils sieben Einzelmessungen durchgeführt, wobei pro Einzelmessung 32 Probenscans mit einer Scangeschwindigkeit von  $0,2\text{ cm/s}$  erfolgten.

Anhand der ermittelten Extinktionsspektren wurde zunächst qualitativ überprüft, welche Additive sich aufgrund der charakteristischen Bandenlage direkt im Bitumen identifizieren lassen und für welche Additive sich Bandenüberschneidungen mit dem Bitumen ergeben.

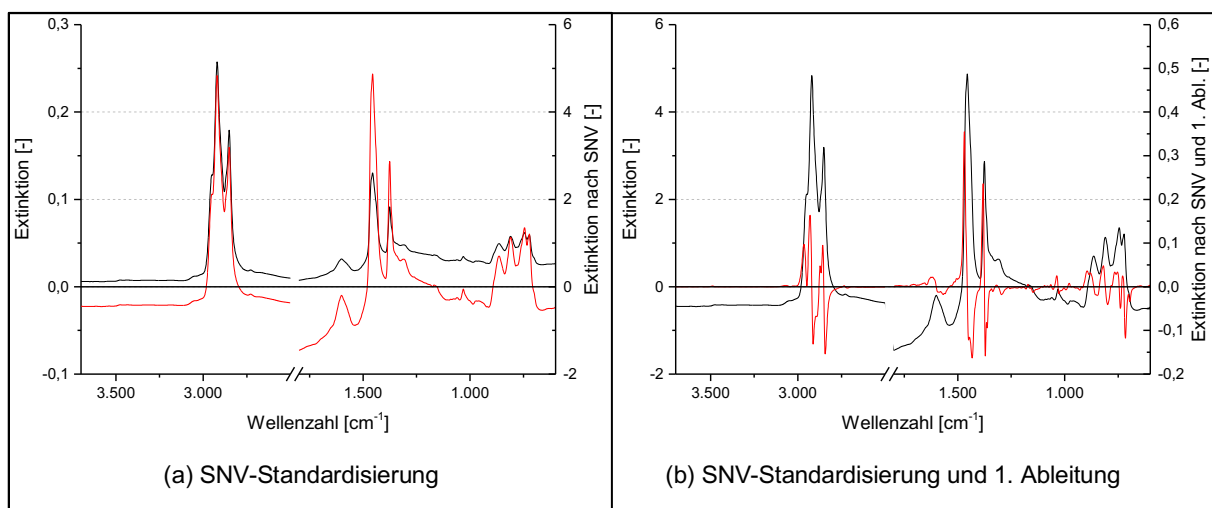
Weiterhin wurde eine Unterscheidung der Modifizierungen mithilfe multivariater Analysemethoden untersucht, wofür eine Diskriminanzanalyse angewandt wurde. Für eine vorherige Datenreduktion wurde zudem eine Faktorenanalyse auf Basis der Hauptkomponentenanalyse (*Principle Component Analysis PCA*) durchgeführt. Für die Anwendung dieser Methoden

wurden die FTIR-Spektren zunächst vorverarbeitet, um mögliche Störeffekte zu eliminieren. Dafür wurden in einem ersten Schritt die für diese Auswertung relevanten Wellenzahlbereiche identifiziert, sodass Bereiche, in denen keine Banden auftreten, ausgeschlossen wurden. Dabei ergaben sich zwei relevante Teilspektren, die im Wellenzahlbereich zwischen 3.700 und 2.500  $\text{cm}^{-1}$  sowie zwischen 1.800 und 600  $\text{cm}^{-1}$  liegen. In einem zweiten Schritt wurden diese beiden Teilspektren getrennt voneinander weiter vorverarbeitet, wobei eine *Standard Normal Variate (SNV) Transformation* und die Bildung der 1. Ableitung erfolgte. Die SNV-Transformation stellt eine Standardisierungsmethode dar, bei der der Extinktionswert jeder Wellenzahl durch den Mittelwert  $\bar{x}$  und die Standardabweichung  $s$  des gesamten Spektrums normiert wird [KESSLER, 2007]:

$$x_{i,\text{SNV}} = \frac{(x_i - \bar{x})}{s}$$

Mithilfe dieser SNV-Transformation können Streueffekte eliminiert und zudem möglicherweise bei der Messung auftretende Intensitätsunterschiede ausgeglichen werden [KESSLER, 2007]. Zusätzlich zu dieser Standardisierung wurde die 1. Ableitung der Spektren gebildet, wofür eine *Savitzky-Golay-Ableitung* mit einem Polynom 2. Grades über jeweils neun Wellenzahlen angewandt wurde. Die Bildung der Ableitung führt zu einer Eliminierung von Basislinieneffekten und einer verstärkten spektralen Auflösung [KESSLER, 2007]. Die Spektrenvorverarbeitung erfolgte mithilfe der Software *The Unscrambler X 10.3*®.

Abbildung 20 zeigt die Veränderung der Spektren infolge der Vorverarbeitung am Beispiel der Probe 70/100<sub>A</sub>, wobei Abbildung 20 (a) die Auswirkungen der SNV-Standardisierung und Abbildung 20 (b) das abgeleitete Spektrum zeigt.



**Abbildung 20:** Mittelwertspektren der unmodifizierten Bitumenprobe 70/100<sub>A</sub> im nicht gealterten Zustand

In Abbildung 20 (b) ist zu erkennen, dass durch die Bildung der 1. Ableitung die ursprüngliche spektrale Form verloren geht. Durch diese veränderte Form wird die Interpretation der Spektren erheblich erschwert, weshalb die abgeleiteten Spektren ausschließlich als Eingangsvariablen der multivariaten Analysemethoden verwendet wurden. Zur Interpretation oder Darstellung einzelner Spektren oder Spektralbereiche wurden in diesem Bericht hingegen die SNV-standardisierten Spektren herangezogen.

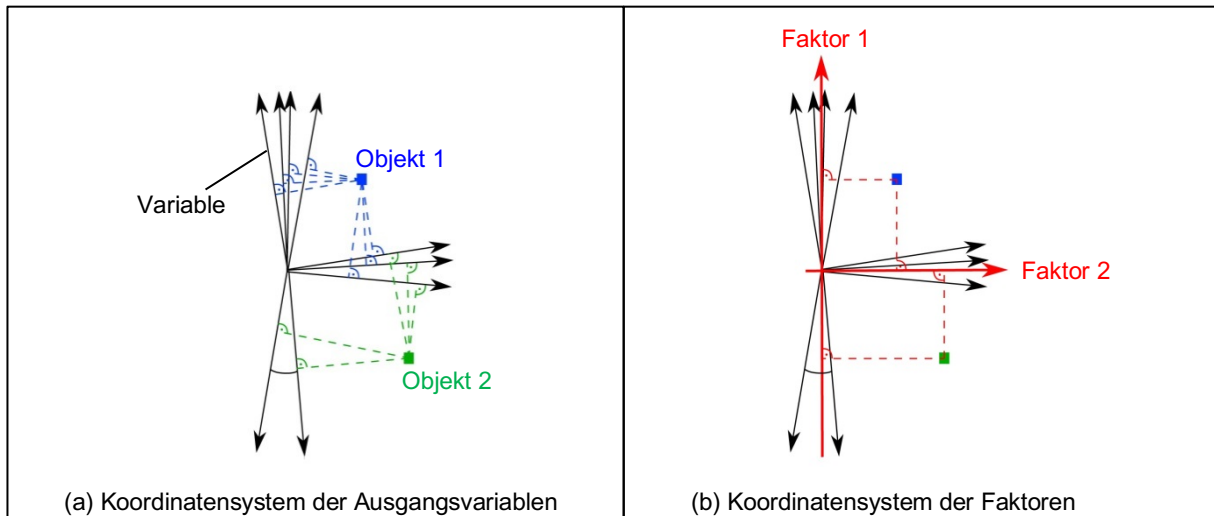
Die vorverarbeiteten Spektren dienten als Eingangsgrößen für die Faktorenanalyse (FA). Das Ziel der Faktorenanalyse ist grundsätzlich das Auffinden von Zusammenhängen in großen

Datenmengen und die Reduzierung von Daten bei möglichst geringem Informationsverlust. Das Prinzip der angewandten explorativen FA beruht darauf, dass sich mit steigender Anzahl an Variablen in einem Datensatz auch deren Informationsgehalt zunehmend überschneidet. Aus statistischer Sicht handelt es sich bei diesen Überschneidungen um Korrelationen bzw. Kovarianzen. Basierend auf den vorliegenden Korrelationen werden die Daten durch die FA strukturiert, wobei Gruppen hoch korrelierender Variablen identifiziert werden. Diese Gruppen werden durch latente Variablen beschrieben, die als Faktoren bezeichnet werden [BACKHAUS et al., 2011; BÜHNER; 2006; KESSLER, 2007].

Zur Veranschaulichung der Faktorwerte und -ladungen kann man sich die Ausgangsvariablen der FA als eine Art vieldimensionales Koordinatensystem vorstellen, in dem jede Variable eine eigene Dimension beschreibt. In dieses vieldimensionale Koordinatensystem können die einzelnen Objekte bzw. Proben anhand der Ausgangsdaten eingezeichnet werden. Da die Variablen jedoch zum Teil stark korrelieren, stehen die Achsen bzw. Vektoren nicht rechtwinklig, sondern in beliebigen Winkeln aufeinander (vgl. Abbildung 21 (a)). Dabei beschreiben die Winkel zwischen den Achsen die Korrelationsstärke zwischen den Vektoren, sodass kleine Winkel hohe Korrelationsstärken und hohe Winkel geringere Korrelationsstärken verdeutlichen [BACKHAUS et al., 2011; BÜHNER; 2006; KESSLER, 2007].

Die ermittelten Faktoren bilden in diesem Datenraum ein neues Koordinatensystem, wobei aufgrund der Datenreduktion eine geringere Anzahl an Dimensionen als bei den Ausgangsvariablen vorliegt (vgl. Abbildung 21 (b)). Innerhalb des neuen Koordinatensystems lassen sich die Objekte bzw. Proben mithilfe der sogenannten Faktorwerte beschreiben, während der Zusammenhang zwischen den Ausgangsvariablen und den Faktoren mithilfe der Faktorladungen beschrieben wird. Die Faktorwerte entsprechen dabei den Werten, die die Objekte bzw. Proben in dem neu gebildeten Koordinatensystem der Faktoren annehmen. Mit den Faktorladungen werden hingegen die Korrelationen zwischen den Faktoren und den Ausgangsvariablen erfasst, die sich wiederum durch Winkel zwischen den Faktoren und den Vektoren darstellen lassen [BACKHAUS et al., 2011; BÜHNER; 2006; KESSLER, 2007].

Für den zweidimensionalen Fall ist das beschriebene Vorgehen grafisch in Abbildung 21 dargestellt. Für die mathematischen Hintergründe zur Bestimmung der Faktorwerte und -ladungen sei auf Anhang A.2 sowie [BACKHAUS et al., 2011], [BÜHNER, 2006] und [KESSLER, 2007] verwiesen.



**Abbildung 21:** Grafische Veranschaulichung der Faktoren (nach [BACKHAUS et al., 2011])

Neben der Bestimmung der Faktorwerte und -ladungen ist weiterhin die Anzahl der Faktoren festzulegen, die zur Beschreibung der im Datensatz enthaltenen Objekte bzw. Proben erforderlich ist. Für die Auswertung spektraler Daten erfolgt diese Festlegung üblicherweise anhand des erklärten Varianzanteils, wobei mithilfe der Faktoren mindestens 90% bis 95% der Gesamtvarianz des Datensatzes erklärt werden sollten [BACKHAUS et al., 2011; BÜHNER; 2006; KESSLER, 2007].

Durch die Anwendung der Faktorenanalyse im Rahmen dieses FE-Projekts konnte eine erhebliche Reduktion der spektralen Daten erreicht werden, sodass für die Beschreibung der einzelnen Proben nicht mehr das gesamte Spektrum mit der Vielzahl an Wellenzahlen erforderlich war. Stattdessen ließen sich die Proben durch sieben Faktoren beschreiben, mit denen ca. 95% der Gesamtvarianz der Spektren erklärt werden konnte. Mit den Faktorwerten dieser sieben Faktoren wurde anschließend die Diskriminanzanalyse durchgeführt.

Bei der Diskriminanzanalyse (DA) handelt es sich um ein Verfahren, mit dem eine bestehende Gruppenstruktur analysiert und beschrieben werden kann. Für die Ziele im Rahmen dieses FE-Projekts wurden unter der Gruppenstruktur die verschiedenen Modifizierungen verstanden, sodass bspw. die SBC-modifizierte Bitumen oder die FT-Wachs-modifizierte Bitumen jeweils eine eigene Gruppe bildeten. Die DA erlaubt eine mathematische Beschreibung dieser Gruppen, die wiederum eine Zuordnung unbekannter Objekte bzw. Proben in die bestehenden Gruppen ermöglicht [BACKHAUS et al., 2011; JANSSEN, LAATZ, 2013].

Das Prinzip der DA basiert auf der Bildung einer Linearkombination aller Ausgangsvariablen, die als *Diskriminanzfunktion* bezeichnet wird [BACKHAUS et al., 2011; JANSSEN, LAATZ, 2013]:<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Die Bestimmung der Diskriminanzkoeffizienten basiert grundsätzlich auf dem sogenannten *Diskriminanzkriterium*, nachdem das Verhältnis der Streuung zwischen den Gruppen zu der Streuung innerhalb der Gruppen möglichst maximiert werden sollte. Für eine detaillierte Beschreibung sowie die mathematischen Hintergründe der DA sei auf [BACKHAUS et al., 2011] und [JANSSEN, LAATZ, 2013] verwiesen.

$$Y_k = b_0 + b_1 \cdot x_{k1} + b_2 \cdot x_{k2} + \dots + b_J \cdot x_{kJ}$$

mit:	$Y_k$	Diskriminanzvariable des Objekts bzw. der Probe k
	$x_{kj}$	Wert der Ausgangsvariable j des Objekts bzw. der Probe k
	$b_j$	Diskriminanzkoeffizient für Ausgangsvariable j
	$b_0$	Konstanter Term

Anhand der Ausgangsvariablen kann somit für jedes Objekt bzw. jede Probe die Diskriminanzvariable  $Y$  berechnet werden, sodass sich die Objekte bzw. Proben durch lediglich einen Kennwert erfassen lassen. Objekte bzw. Proben einer Gruppe weisen dabei ähnliche Werte für die Diskriminanzvariable auf, während zwischen den Elementen verschiedener Gruppen möglichst große Distanzen liegen sollten. Zur Beschreibung einer Gruppe wird daher die gruppenmittlere Diskriminanzvariable (Zentroid) über alle in der Gruppe vorliegenden Objekte bzw. Proben bestimmt (vgl. Anhang A.2). Die Zentroide dienen zudem der Zuordnung unbekannter Proben, wobei die Zuordnung einer Probe aufgrund der Nähe der jeweiligen Diskriminanzvariablen zu einem der Gruppenzentroide erfolgt. Aus mathematischer Sicht lässt sich diese Zuordnung durch das *Wahrscheinlichkeitskonzept* umsetzen, dass die Klassifizierung eines unbekanntes Objekts bzw. einer unbekanntes Probe als ein statistisches Entscheidungsproblem behandelt [BACKHAUS et al., 2011; JANSSEN, LAATZ, 2013].

Zur Bewertung eines ermittelten Diskriminanzmodells kann zum einen die erreichte Trefferquote herangezogen werden, die für eine hohe Modellgüte über der Trefferquote liegen sollte, die bei einer zufälligen Zuordnung der Objekte bzw. Proben zu erreichen wäre [BACKHAUS et al., 2011]. Zum anderen kann das Kriterium *Wilks' Lambda*  $\Lambda$  bestimmt werden, dass sich aus dem Verhältnis der nicht erklärten Streuung zur Gesamtstreuung der Diskriminanzfunktion berechnet. Bei dem Wilks' Lambda  $\Lambda$  handelt es sich somit um ein inverses Gütemaß, sodass zunehmend kleinere Werte eine verbesserte Trennkraft symbolisieren [BACKHAUS et al., 2011; JANSSEN, LAATZ, 2013]. Zudem kann auf der Basis des Wilks' Lambda  $\Lambda$  eine Signifikanzprüfung der Diskriminanzfunktion durchgeführt werden, da der Kennwert in eine an  $\chi^2$  angenäherte Variable transformiert werden kann (vgl. Anhang A.2) [BACKHAUS et al., 2011; JANSSEN, LAATZ, 2013].

$$\chi^2_{\text{Näherung}} = - \left[ K - \frac{J + G}{2} - 1 \right] \ln \Lambda$$

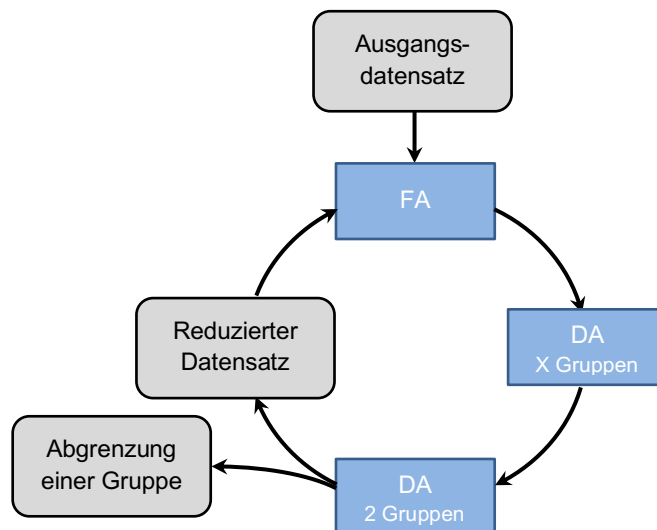
mit:	K	Anzahl der Objekte bzw. Proben
	J	Anzahl der Variablen
	G	Anzahl der Gruppen
	$\Lambda$	Wilks' Lambda

Im Rahmen dieser Auswertung wurden grundsätzlich mehrere Schritte aus Diskriminanzanalysen und Faktorenanalysen aneinandergereiht, was schematisch in Abbildung 22 dargestellt ist (nach [WEIGEL, 2018]). Entsprechend dieser Abbildung wurde zunächst eine FA basierend auf allen berücksichtigten Proben und anschließend mit sieben der ermittelten Faktoren eine erste DA durchgeführt. In Bezug auf die Proben wurden dabei jeweils alle sieben Einzelmessungen eingeschlossen, um in dem Modell auch die Streuungen des Messverfahrens zu berücksichtigen. Bei dieser ersten DA wurde zunächst jedes Additiv als eigene Gruppe betrachtet. Auf diese Weise konnte überprüft werden, welche Gruppe den größten Abstand zu den übrigen Gruppen aufwies und welche Proben sich somit am stärksten von den übrigen Proben unterschied. Diese Gruppe mit dem größten Abstand wurde weiterhin als eigenständige



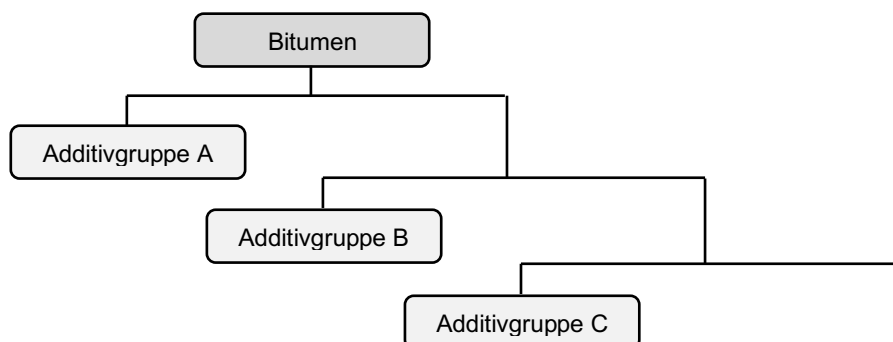
Gruppe betrachtet, während die übrigen Modifizierungsgruppen zu einer zweiten Gruppe zusammengefasst wurden. Mit diesen zwei Gruppen wurde erneut eine DA mit den sieben Faktoren der FA durchgeführt. Durch dieses Vorgehen wurde die Abgrenzung eines Additivs bzw. einer übergeordneten Additivgruppe mit nur einer Diskriminanzfunktion möglich, wodurch sich die Anwendung des Modells auf unbekannte Proben erheblich vereinfachte und zudem eine höhere Trennwirkung erreicht wurde.

Konnte die Modifikationsgruppe mit dem größten Abstand zu den übrigen Additiven zufriedenstellend abgegrenzt werden, wurden die zu dieser Modifikation gehörenden Proben in einem nächsten Schritt aus dem Datensatz ausgeschlossen. Anschließend erfolgte mithilfe des reduzierten Datensatzes eine erneute Faktorenanalyse und mit den ermittelten Faktoren wiederum eine Diskriminanzanalyse, wobei der in Abbildung 22 gezeigte Kreislauf für die Trennung jedes Additivs einmal durchlaufen wurde. Die Durchführung der Faktoren- und Diskriminanzanalysen erfolgte mithilfe der Software *IBM SPSS Statistics 24*<sup>®</sup>.



**Abbildung 22:** Schema der Modellerstellung zur Unterscheidung verschiedener Modifizierungen

Als Ergebnis dieses Vorgehens ergab sich zur Trennung der einzelnen Gruppen ein binärer Entscheidungsbaum, wie in Abbildung 23 gezeigt.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung eines binären Entscheidungsbaums

Bei einem binären Entscheidungsbaum sind auf jeder Entscheidungsebene lediglich zwei verschiedene Zuordnungen möglich, die sich entweder in *Bitumen gehört zu der betrachteten Gruppe* oder *Bitumen gehört nicht zu der betrachteten Gruppe* zeigen. Die Entscheidung für

eine Zuordnung basiert auf den Diskriminanzfunktionen, wobei auf jeder Ebene eine eigene Diskriminanzfunktion gilt.

Dieser Entscheidungsbaum dient als Modell für die Zuordnung unbekannter Proben zu den einzelnen Modifizierungsgruppen. Zur Anwendung des Modells wird für eine unbekannte Probe zunächst das FTIR-Spektrum aufgenommen und mithilfe der SNV-Standardisierung und der 1. Ableitung vorverarbeitet, während anschließend die Diskriminanzvariable  $Y$  für die erste Entscheidungsebene berechnet wird. Passt die Diskriminanzvariable zu den Variablen der übrigen Proben der Gruppe A, wird diese der Gruppe A zugeordnet. Ist dies nicht der Fall, wird auf der zweiten Entscheidungsebene die Diskriminanzvariable für die unbekannte Probe bestimmt und eine Zuordnung in die Gruppe B überprüft. Auf diese Weise durchläuft die unbekannte Probe den binären Entscheidungsbaum, bis diese einer Gruppe zugeordnet werden kann. Lässt sich die Probe keiner der vorliegenden Gruppen zuordnen, gilt diese als nicht zuordenbar. Dies kann beispielsweise passieren, wenn das in dem Bitumen vorliegende Additiv in dem Modell nicht berücksichtigt wurde oder das Additiv in einer zu geringen Konzentration vorliegt. Für die Praxis lassen sich sowohl die Vorverarbeitung als auch das Durchlaufen des Entscheidungsbaums automatisieren, sodass für die Anwendung des Modells lediglich das FTIR-Spektrum aufgenommen und dieses in ein entsprechendes Programm eingelesen werden muss.

Zur Bewertung des Modells wurde der vorliegende Datensatz in ein Kalibrier- und ein Validierdatenset aufgeteilt. Die Kalibrierdaten wurden dabei zur Erstellung des Modells herangezogen, während durch die unbekannt Proben des Validierdatensets eine Überprüfung des Entscheidungsbaums möglich wurde. Entsprechend der Empfehlungen von [KESSLER 2007] erfolgte die Festlegung von Kalibrier- und Validierdatenset mithilfe der Faktorenanalyse, wobei nach der üblicherweise angesetzten Verteilung zwei Drittel der Proben zur Kalibrierung und ein Drittel zur Validierung genutzt wurde (vgl. Anhang A.2).

Neben der Identifizierung wurde in einem weiteren Ansatz die Quantifizierung der im Bitumen vorliegenden Additive mithilfe der FTIR-Spektren überprüft. Dafür wurde eine dritte multivariate Auswertemethode herangezogen, die sich in der Partial Least Square Regression (PLSR) zeigte. Diese Regressionsmethode erlaubt das Auffinden von funktionalen Zusammenhängen zwischen mehreren unabhängigen Variablen und davon abhängigen Variablen  $y$ . Grundsätzlich basiert die PLSR auf der Erstellung folgender Linearkombination [KESSLER 2007]:

$$y = d_0 + d_1 \cdot x_1 + d_2 \cdot x_2 + \dots + d_j \cdot x_j$$

mit:	$y$	Abhängige Zielgröße
	$x_j$	Wert der Ausgangsvariable $j$
	$d_j$	Regressionskoeffizient für Ausgangsvariable $j$
	$d_0$	Konstanter Term

Im Rahmen dieser Auswertung stellte die Zielgröße  $y$  jeweils den Gehalt des Additivs dar, während die Ausgangsvariablen  $x$  den spektralen Daten entsprachen. Der große Vorteil der PLSR zeigt sich darin, dass sich diese zum einen aus einer datenreduzierenden Faktorenanalyse und zum anderen einer multiplen linearen Regressionsanalyse zusammensetzt. Durch die vorgeschaltete Faktorenanalyse werden die vorliegenden und im Fall von spektralen Daten teilweise hoch korrelierenden  $x$ -Variablen zunächst zu unabhängigen Faktoren zusammengefasst. Diese Faktoren dienen daraufhin als Eingangsgrößen für die multiple Regressionsanalyse, sodass die geforderte Unabhängigkeit der Eingangsgrößen einer Regressionsanalyse eingehalten wird. Die anhand der Faktoren ermittelte Regressionsgleichung wird anschließend

mithilfe der Faktorladungen in die genannte Linearkombination überführt [KESSLER 2007]. Für die mathematischen Hintergründe der PLSR sei an dieser Stelle auf [KESSLER 2007] verwiesen.

Zur Bewertung der ermittelten Linearkombination in Bezug auf die Abschätzung des Additivgehalts können verschiedene Kriterien herangezogen werden. So erlaubt beispielsweise eine grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Additivkonzentrationen eine erste Bewertung der auftretenden Abweichungen.

Weiterhin lässt sich mithilfe des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  eine Aussage über die durch das Modell erklärbare Varianz gegenüber der Gesamtvarianz der Daten treffen, wobei in Anlehnung an [KESSLER 2007] Bestimmtheitsmaße von  $R^2 > 81 \%$  sehr hohe Zusammenhänge und somit einen hohen erklärten Varianzanteil verdeutlichen [KESSLER 2007]. Als wesentliches Kriterium zur Bewertung von PLSR-Ergebnissen wird jedoch der *Root Mean Square Error* (RMSE) herangezogen, der den mittleren Fehler einer Anpassung wiedergibt (vgl. Anhang A.2) [KESSLER 2007].

Weiterhin wurde zur Bewertung der erstellten Linearkombination eine Validierung in Form einer Kreuzvalidierung durchgeführt, bei der grundsätzlich die gleichen Proben für die Kalibrierung und die Validierung verwendet werden. Zur Validierung wird zunächst ein Kalibriermodell erstellt, wobei eine Probe bei der Kalibrierung unberücksichtigt bleibt. Diese Probe wird anschließend zur Validierung herangezogen, sodass diese Validierprobe als unbekannte Probe verstanden werden kann. Dieses Vorgehen wird so oft wiederholt, bis jede Probe mindestens einmal zur Validierung herangezogen wurde. Anschließend wird basierend auf den Einzelmodellen ein mittlerer Validierfehler für das Gesamtmodell bestimmt [KESSLER 2007]. Die Kreuzvalidierung bildet eine weit verbreitete Alternative zu einer getrennten Betrachtung von Kalibrier- und Validierdatenset, wenn die Aufteilung wie im Fall der Gehaltsbestimmung aufgrund der vergleichsweise geringen Probenanzahl wenig sinnvoll ist.

Im Rahmen dieses FE-Projekts wurden mithilfe dieser drei beschriebenen multivariaten Analysemethoden Modelle erstellt, die eine Identifizierung und Quantifizierung der im Bitumen vorliegenden Additive ermöglichen sollten.

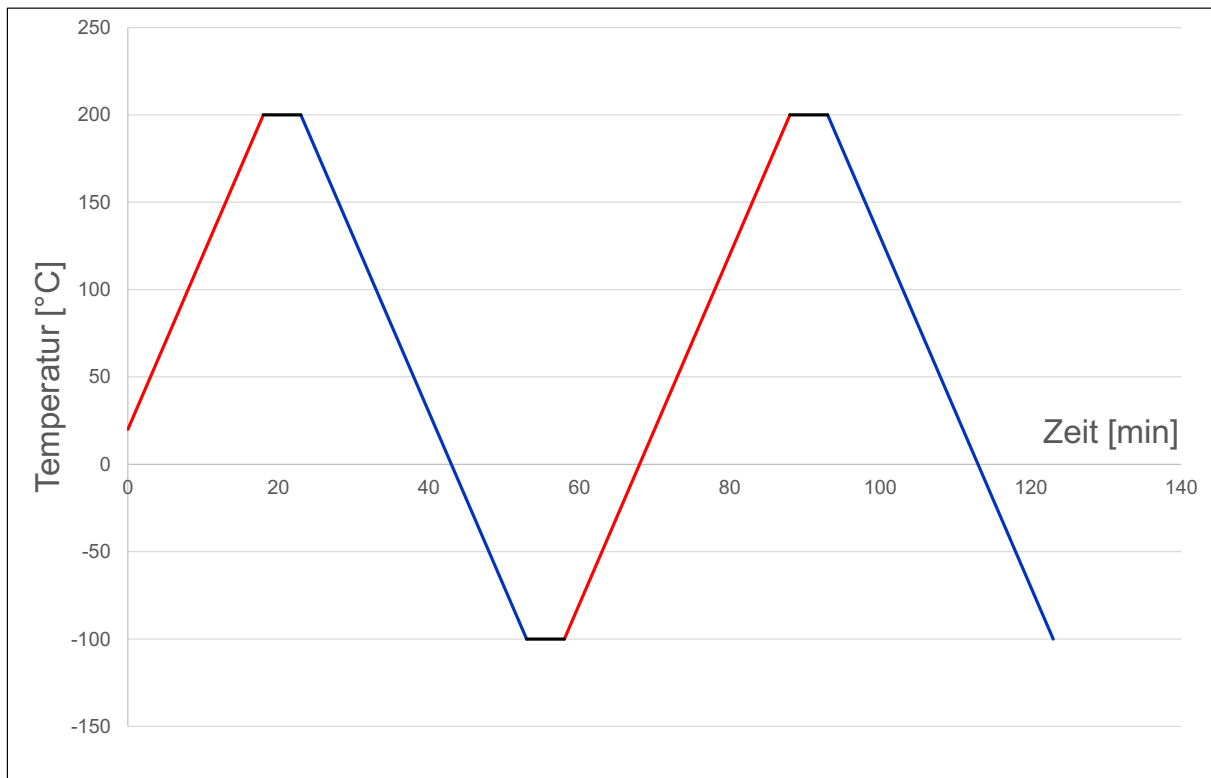
#### **5.3.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)**

Die Wachs-Additive sowie sämtliche wachsmodifizierten Bitumen wurden neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Verfahren zusätzlich mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) untersucht. Die Untersuchungen erfolgten in Anlehnung an [DIN EN ISO 11357-3, 2013]. Hierzu wurde ein nach dem Wärmestromprinzip arbeitendes DSC (*Netsch DSC 200 F3 Maia*) verwendet.

Die gemäß Abschnitt 5.2 modifizierten, ggf. gealterten bzw. rückgewonnenen Bindemittel wurden zur Probenvorbereitung auf 160 bis 180 °C erwärmt und erneut homogenisiert. In einen DSC-Aluminium-Tiegel wurde dann eine Menge von 10 bis 15 mg (auf 0,001 mg genau gemessen) des jeweils zu untersuchenden Bindemittels eingewogen und der Tiegel mit einem Presswerkzeug verschlossen.

Die so vorbereitete Probe wurde in den Probenraum des DSC eingesetzt und unter Stickstoffatmosphäre (200 ml/min) thermisch beansprucht. Dies erfolgte für jede Probe in den in Abbildung 24 illustrierten Schritten:

1. Starttemperatur 20 °C
2. Lineares Heizen auf 200 °C mit einer Rate von 10 K/min
3. Halten der Temperatur von 200 °C für eine Dauer von 5 Minuten
4. Lineares Abkühlen der Probe auf -100 °C mit einer linearen Abkühlrate von 10 K/min
5. Halten der Temperatur von -100 °C für eine Dauer von 5 Minuten
6. Lineares Heizen auf 200 °C mit einer Rate von 10 K/min
7. Halten der Temperatur von 200 °C für eine Dauer von 5 Minuten
8. Lineares Abkühlen der Probe auf -100 °C mit einer linearen Abkühlrate von 10 K/min



**Abbildung 24:** Thermischer Verlauf der DSC-Prüfungen

Während der thermischen Beanspruchung wurde der Wärmestrom bzw. der auf die Masse des Prüfmediums bezogene spezifische Wärmestrom kontinuierlich erfasst.

Das Schmelzen der im Bindemittel enthaltenen Wachse zeigte sich in den Thermogrammen als endothermer Prozess ebenso in deutlichen Peaks wie der exotherme Prozess der Kristallisationsvorgänge (= Erstarrung). Diese Peaks fallen bei reinen Wachsen sehr deutlich und bei wachsmodifizierten Bitumen geringer aus. Aber selbst bei geringer Wachskonzentration (geringster Modifizierungsgrad innerhalb dieses FE-Projektes beträgt 1,5 M.-%) sind die Peaks eindeutig festzustellen (siehe Abschnitt 6.4 bzw. 7.4).

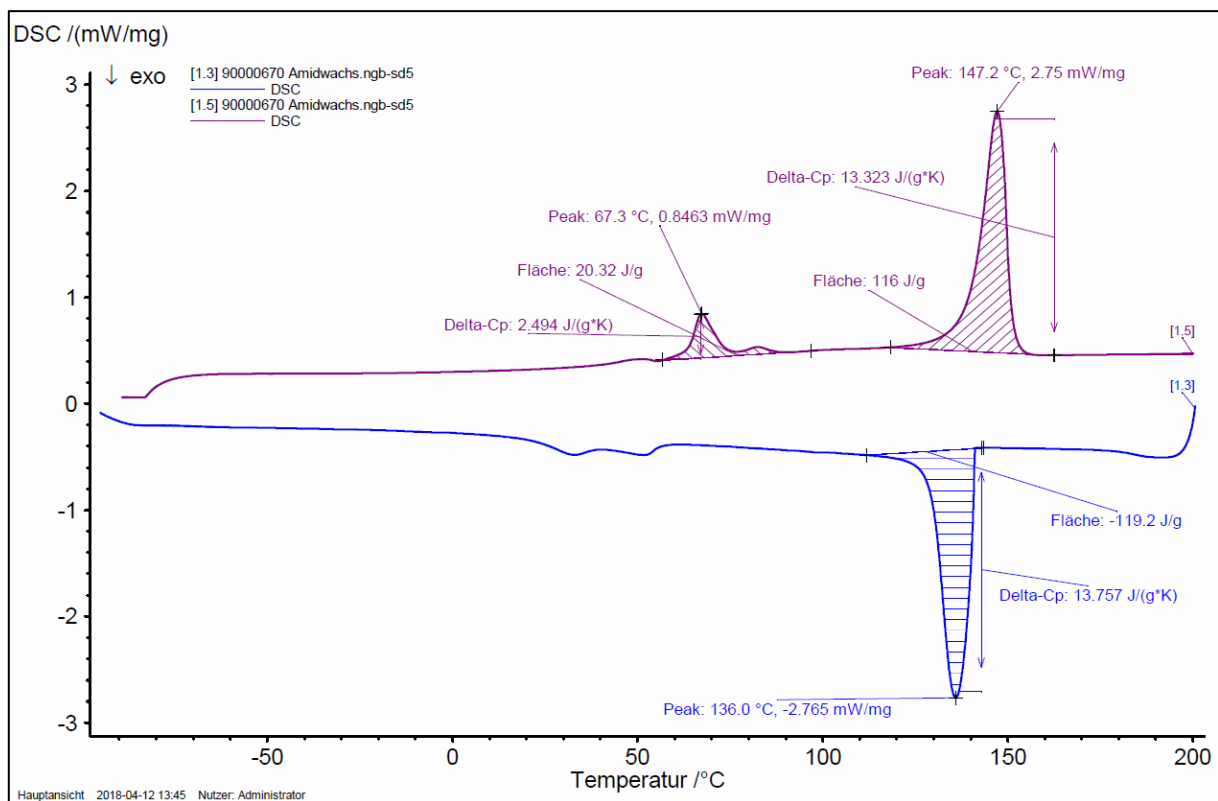
Die quantitative Auswertung der DSC-Analytik erfolgte durch die Ermittlung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie die Schmelz- und Kristallisationsenthalpie des in dem Bitumen vorhandenen Wachses. Die Erfassung der Temperaturen und Enthalpien erfolgte mit Hilfe des zum DSC dazugehörigen Programms *Proteus*.

Das erste Erwärmen diente dazu, dass sich die im aufgewärmten Zustand fließfähige Bindemittelprobe gleichmäßig verteilt, um die Messung an einer solchen, gleichmäßigen Probe

durchzuführen. Maßgebend für die Auswertung sind die Messwerte der Schritte 6 und 8 – also des zweiten Erwärmens und Abkühlens.

Die Schmelztemperatur wurde im Mittelpunkt des Peaks in der Erwärmungsphase gemessen (147,2 °C am Beispiel des reinen Amidwachses in Abbildung 25). Analog dazu wurde die Kristallisationstemperatur in dem während der Abkühlung aufgezeichneten Peak (136,0 °C in Abbildung 25) bestimmt.

Die Enthalpie der jeweils untersuchten Probe wurde durch Integration der Fläche unterhalb des Peaks berechnet. Die Anfangs- und Endtemperatur des Peaks wurde hierbei mathematisch durch die Ermittlung des Nulldurchgangs der jeweiligen Funktion bestimmt. Mit der Verbindungslinie der so bestimmten Anfangs- und Endpunkte als Basislinie und dem Funktionsverlauf selber wurde die Fläche zwischen den beiden Temperaturen integriert. Diese Integrale definieren jeweils die Enthalpie während des Schmelzens und der Kristallisation des Wachses.



**Abbildung 25:** Thermogramm zur Bestimmung der Kennwerte der DSC-Analytik am Beispiel des reinen Amidwachses (obere Kurve; Erwärmung; untere Kurve; Abkühlung)

## 6. Darstellung der Ergebnisse

### 6.1. Erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel

In den folgenden Tabellen 7a bis 7e sind die Erweichungspunkte Ring und Kugel und die in Abschnitt 5.3.1 definierten Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{2-25}$  bzw.  $\Delta T_{10-25}$  zur Ausbildung des Bindemittelsacks zusammengefasst. In der Tabelle 7a stehen die Kennwerte der frischen unmodifizierten und im Labor hergestellten modifizierten Bitumen. In Tabelle 7b sind die Kennwerte der frischen fertigmodifizierten Bitumen und in Tabelle 7c die Kennwerte der laborgealterten Bindemittel zusammengefasst. In Tabelle 7d sind die Kennwerte der rückgewonnenen Bindemittel und in Tabelle 7e die Kennwerte der Praxisproben dargestellt.

Probe	Erweichungspunkt RuK	Temperaturdifferenz $\Delta T_{2-25}$	Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$
	°C	K	K
<b>Frische Bindemittel</b>			
70/100 <sub>A</sub>	49,4	8,4	1,6
70/100 <sub>1SBC</sub>	53,6	14,0	2,0
70/100 <sub>2SBC</sub>	56,6	15,6	2,7
70/100 <sub>3SBC</sub>	62,1	15,3	2,8
70/100 <sub>4SBC</sub>	79,6	30,1	4,5
70/100 <sub>5SBC</sub>	82,3	18,4	2,3
70/100 <sub>2ECB</sub>	51,2	10,3	1,7
70/100 <sub>3,5ECB</sub>	53,3	9,6	2,0
70/100 <sub>5ECB</sub>	58,3	13,8	2,9
70/100 <sub>1,5FT</sub>	62,8	12,3	1,2
70/100 <sub>2FT</sub>	78,4	12,9	0,7
70/100 <sub>3FT</sub>	76,0	6,9	0,5
70/100 <sub>1,5Amid</sub>	71,1	15,6	1,8
70/100 <sub>2Amid</sub>	65,0	15,6	1,4
70/100 <sub>3Amid</sub>	87,1	24,7	0,6
70/100 <sub>MoA</sub>	79,0	17,8	1,3
70/100 <sub>MoB</sub>	74,5	2,3	0,5
70/100 <sub>20GG</sub>	53,3	11,4	2,1
70/100 <sub>SBC/FT</sub>	59,5	11,2	1,7
70/100 <sub>SBC/Amid</sub>	93,6	26,2	0,4
70/100 <sub>GG/FT</sub>	78,2	7,9	0,4
70/100 <sub>GG/Amid</sub>	75,5	12,6	X
20/30	58,2	10,3	1,8
20/30 <sub>SBC</sub>	71,9	14,1	2,8
20/30 <sub>ECB</sub>	61,8	12,5	2,0
20/30 <sub>FT</sub>	82,8	5,9	1,1
20/30 <sub>Amid</sub> *	72,6	9,6	1,0
20/30 <sub>GG</sub>	60,2	11,9	1,5

**Tabelle 7a:** Erweichungspunkt RuK bzw. Temperaturdifferenz  $T_{2-25}$  bzw.  $T_{10-25}$  der frischen Bindemittel

Probe	Erweichungspunkt RuK	Temperaturdifferenz $\Delta T_{2-25}$	Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$
	°C	K	K
<b>Frische fertigmodifizierte Bindemittel</b>			
25/55-55A	56,3	9,0	1,8
25/55-55B	59,1	11,1	2,3
40/100-65	76,2	20,4	4,5
GmB	67,9	15,7	1,4

**Tabelle 7b:** Erweichungspunkt RuK bzw. Temperaturdifferenz  $T_{2-25}$  bzw.  $T_{10-25}$  der fertigmodifizierten frischen Bindemittel

Probe	Erweichungspunkt RuK	Temperaturdifferenz $\Delta T_{2-25}$	Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$
	°C	K	K
<b>RTFOT- und PAV-gealterten Bindemittel</b>			
70/100	71,6	14,7	2,8
70/100 <sub>3SBC</sub> *	77,4	19,3	3,8
70/100 <sub>ECB</sub>	78,2	15,4	2,6
70/100 <sub>3FT</sub>	84,8	7,7	1,1
70/100 <sub>3Amid</sub> *	90,6	20,0	X
70/100 <sub>GG</sub>	72,4	15,5	2,3
70/100 <sub>SBC/FT</sub>	90,6	12,0	2,4
40/100-65 A	84,0	14,5	2,8

**Tabelle 7c:** Erweichungspunkt RuK bzw. Temperaturdifferenz  $T_{2-25}$  bzw.  $T_{10-25}$  der RTFOT- und PAV-gealterten Bindemittel

Probe	Erweichungspunkt RuK	Temperaturdifferenz $\Delta T_{2-25}$	Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$
	°C	K	K
<b>Rückgewonnene Bindemittel</b>			
70/100	59,3	10,1	2,2
70/100 <sub>1SBC</sub>	64,5	11,8	1,5
70/100 <sub>2SBC</sub>	68,3	11,9	2,3
70/100 <sub>3SBC</sub>	69,8	13,3	2,7
70/100 <sub>5SBC</sub>	81,1	16,5	2,8
70/100 <sub>5ECB</sub>	70,1	11,1	2,1
70/100 <sub>2Amid</sub> *	69,9	13,1	2,1
70/100 <sub>3Amid</sub>	90,4	22,8	0,3
70/100 <sub>2FT</sub>	76,8	5,5	1,1
70/100 <sub>3FT</sub>	81,3	4,6	0,6
70/100 <sub>20GG</sub>	64,1	11,6	2,4
40/100-65	77,3	17,2	4,0
70/100 <sub>SBC/FT</sub>	70,8	10,0	1,7
70/100 <sub>SBC/Amid</sub>	83,8	13,1	1,8

**Tabelle 7d:** Erweichungspunkt RuK bzw. Temperaturdifferenz  $T_{2-25}$  bzw.  $T_{10-25}$  der rückgewonnenen Bindemittel (Laborproben)

Probe	Erweichungspunkt RuK	Temperaturdifferenz $\Delta T_{2-25}$	Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$
	°C	K	K
<b>Rückgewonnene Bindemittel</b>			
BK 1 <sup>+</sup>	57,2	7,4	1,8
BK 2 <sup>+</sup>	86,7	15,1	2,9
BK P 1	63,2	13,3	2,3
BK P 2	87,9	11,6	2,7
BK P 3	76,0	12,3	2,7
BK P 4	79,6	14,2	4,9
BK P 5	95,6	14,5	2,7
BK W 1*	69,5	12,3	2,2
BK W 2 <sup>+</sup>	68,2	9,6	1,7
BK W 3 <sup>+</sup>	70,1	6,9	2,0
BK W 4 <sup>+</sup>	75,1	8,1	1,4
BK W 5 <sup>+</sup>	65,8	8,9	2,2
BK W 6 <sup>+</sup>	78,4	8,4	1,7
BK PW 1	90,7	10,7	2,3
BK PW 2	82,4	16,0	2,9
BK G 1	77,3	13,8	2,7
BK G 2	71,7	13,3	2,2

**Tabelle 7e:** Erweichungspunkt RuK bzw. Temperaturdifferenz  $T_{2-25}$  bzw.  $T_{10-25}$  der Praxisproben

In den Tabellen 7a bis 7e sind die Proben bzw. Ergebnisse in kursiver Schrift dargestellt, bei denen sich kein dem Regelwerk entsprechender Bindemittelsack ausgebildet hat (vergleiche Fotos im Anhang A2). Zudem sind die Proben mit einem \* gekennzeichnet, bei denen aufgrund nicht plausibler Einzelwerte der durchgeführten Doppelbestimmungen das Ergebnis der einen plausiblen Messung angegeben ist. Die Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{10-25}$ , die mit einem X angegeben sind, ließen sich aufgrund des abrupten Sinkens der Kugeln nicht quantitativ erfassen. Mit einem + sind die Proben gekennzeichnet, deren Temperaturdifferenzen auf der Basis von Video-Aufzeichnungen ermittelt wurden.

In Anhang A2 sind die zeitlichen Verläufe des Absinkens der Kugeln ggf. neben den Fotos des Bindemittelsacks am Versuchsende abgebildet.

## 6.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR)

### Ergebnisse zur optimalen Ansprache der Bindemittel

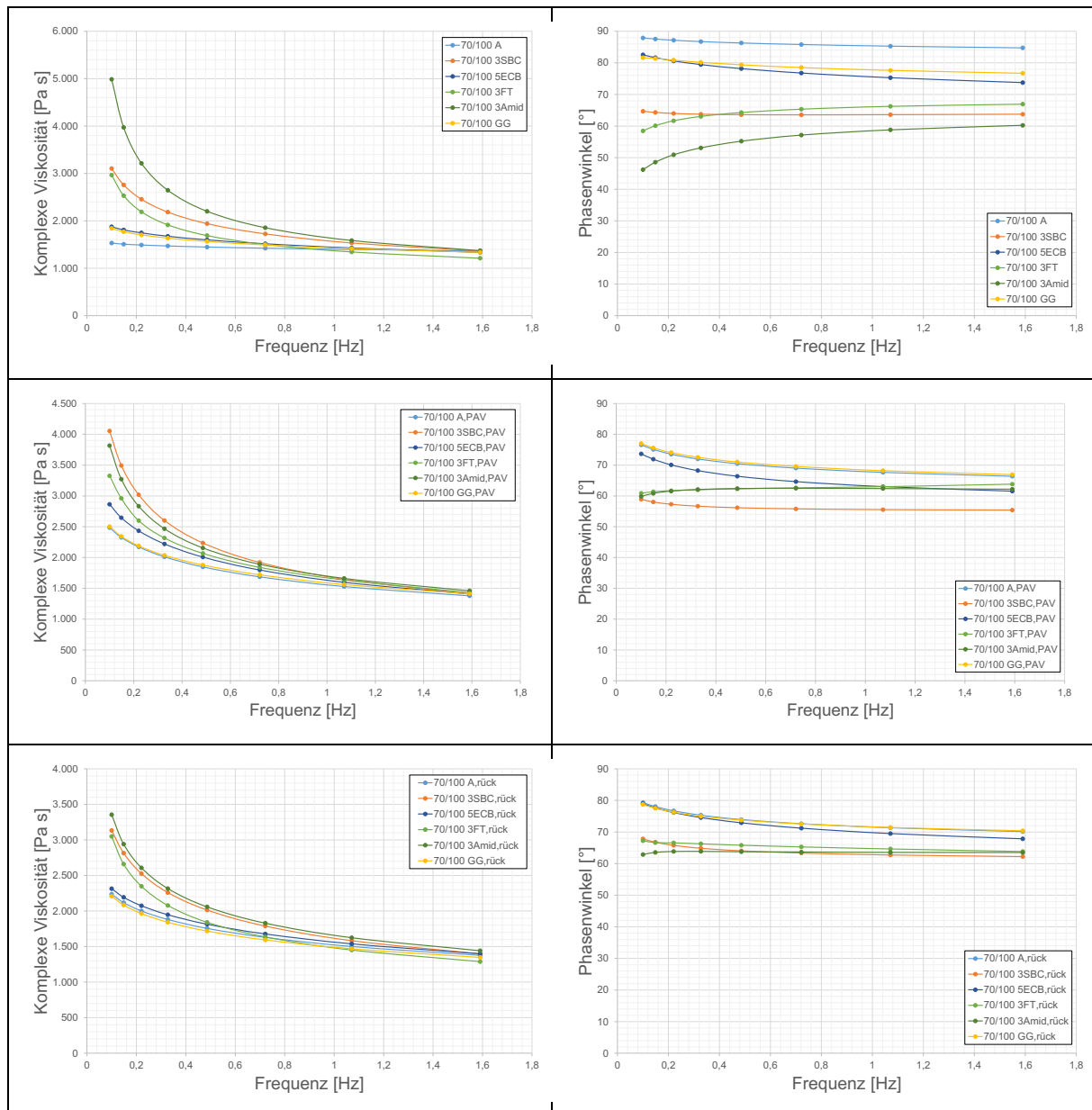
Die Ergebnisse der Untersuchungen zur optimalen Ansprache der Bindemittel (Amplitudentests, Untersuchungen zur Temperierungsart und -richtung, Variation der Frequenz und Zielsteifigkeit sowie Einfluss einer Kraft-Wegregelung und der Temperierung bei EG\*T) sind Anlage A3 zu entnehmen.

### Ergebnisse zu den charakteristischen Eigenschaften der Modifizierungsarten

Bei der materialspezifischen Äquisteifigkeitstemperatur EG\*T wurden Frequenztests von 0,1 bis 1,59 Hz nach einer zehninütigen Temperierung bei EG\*T durchgeführt. In Abbildung 26 sind beispielhaft die komplexen Viskositäten und Phasenwinkel für die Proben 70/100<sub>A</sub>, 70/100<sub>3SBC</sub>, 70/100<sub>5ECB</sub>, 70/100<sub>3FT</sub>, 70/100<sub>3Amid</sub> und 70/100<sub>GG</sub> jeweils im frischen Zustand, nach

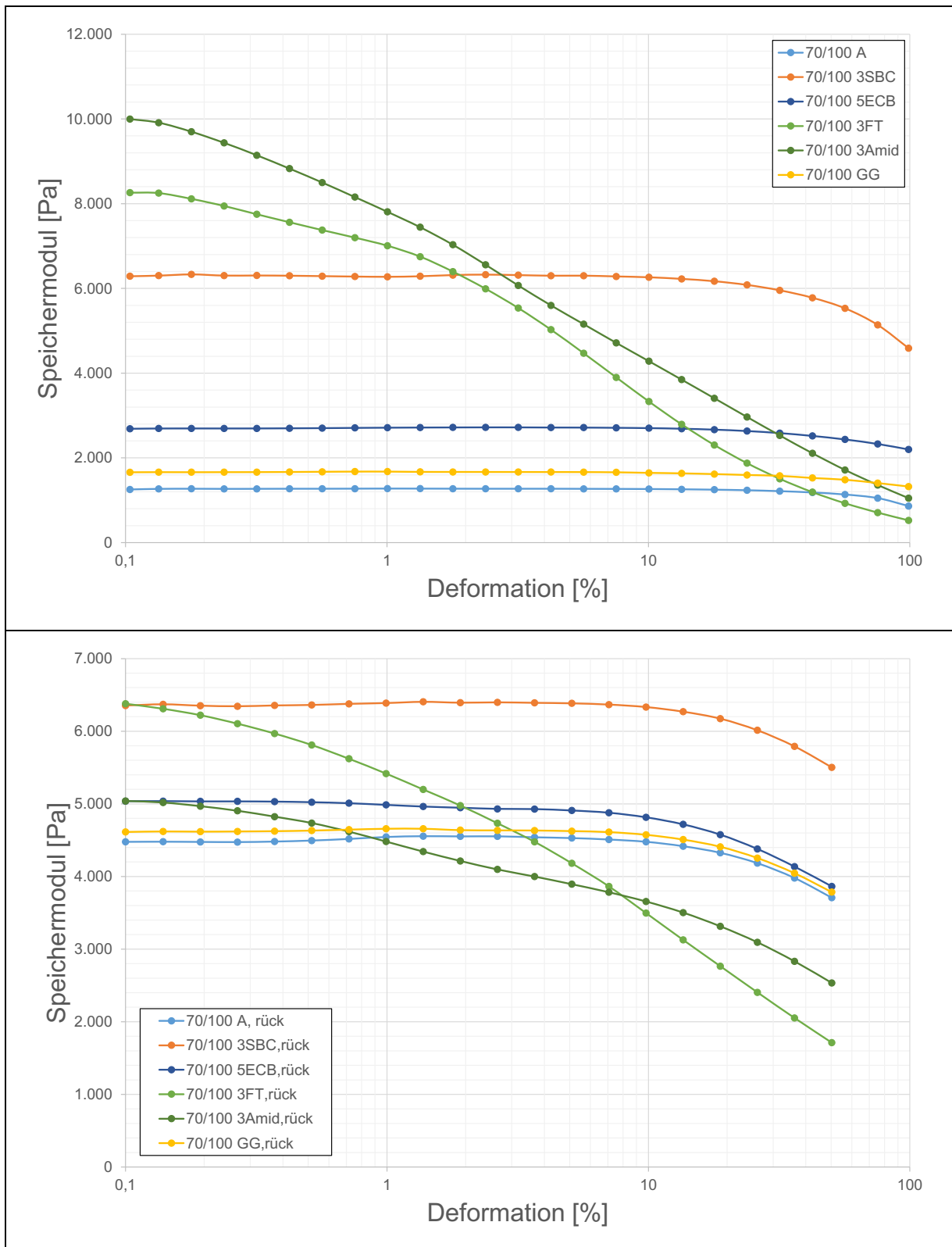


der RTFOT- und PAV-Alterung bzw. nach Rückgewinnung aus den gealterten Asphalten dargestellt. In Anlage A3 sind die Ergebnisse sämtlicher Frequenztests zusammengefasst.



**Abbildung 26:** Komplexe Viskosität (links) und Phasenwinkel (rechts) der Frequenztest bei EG\*T ausgewählter Bindemittel im frischen (oben) gealterten (Mitte) und rückgewonnenen (unten) Zustand

Bei der Äquisteifigkeitstemperatur EG\*T wurden zudem Amplitudentests durchgeführt. Diese begannen bei 0,1 % Deformation und endeten bei 15 %, 50 % bzw. 100 % Deformation. In Abbildung 27 sind für die ausgewählten Varianten die deformationsabhängigen Speichermoduln abgebildet. Eine Zusammenfassung sämtlicher Ergebnisse der Amplitudentests ist Anlage A3 zu entnehmen.



**Abbildung 27:** Speichermoduln der Amplitudentests bei  $EG^*T$  ausgewählter Bindemittel im frischen (oben) und rückgewonnenen (unten) Zustand

Die Bestimmung der Nachgiebigkeit  $J_{nr}$  und der Rückformung  $R$  des MSCR-Tests bei der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  diene primär der Unterscheidung von wachsmodifizierten Bitumen auf der einen und den mehrfachmodifizierten (wachs- und polymermodifiziert) Bitumen

auf der anderen Seite. Daher sind der folgenden Tabelle 8 die Ergebnisse der MSCR-Tests für ausgewählte wachsmodifizierte sowie mehrfachmodifizierte (wach- und Polymermodifizierte) Bitumen zu entnehmen.

Probe	$J_{nr}$	R
	$kPa^{-1}$	%
70/100 <sub>A</sub>	0,70	3,1
70/100 <sub>5ECB</sub>	0,42	32,0
70/100 <sub>1SBC</sub>	0,56	28,7
70/100 <sub>2SBC</sub>	0,40	61,2
70/100 <sub>3SBC</sub>	0,30	88,8
70/100 <sub>3FT</sub>	2,73	2,7
70/100 <sub>3Amid</sub>	1,19	10,9
70/100 <sub>SBC/FT</sub>	0,73	25,6
70/100 <sub>SBC/Amid</sub>	0,44	63,0
70/100 <sub>A_PAV</sub>	0,47	27,5
70/100 <sub>3FT_PAV</sub>	0,61	21,6
70/100 <sub>3Amid_PAV</sub>	0,69	18,7
70/100 <sub>SBC/FT_PAV</sub>	0,34	56,1
70/100 <sub>3FT_Rück</sub>	0,73	13,7
70/100 <sub>3Amid_Rück</sub>	0,54	24,2
70/100 <sub>SBC/FT_Rück</sub>	0,54	27,8
70/100 <sub>SBC/Amid_Rück</sub>	0,39	45,3

**Tabelle 8:** Nachgiebigkeit  $J_{nr}$  sowie Rückformung R des MSCRT bei EG\*T

### Ergebnisse zur Bestimmung der Modifizierung

Bei den Bindemitteln, die aus den Bohrkernen bzw. dem Fräsgut zurückgewonnen wurden (Praxisproben), wurde entsprechend dem Vorgehen aus Tabelle 6 zunächst die Äquisteifigkeitstemperatur EG\*T ermittelt. Bei dieser Temperatur folgte nach einer 10 Minuten dauernden Thermostatisierung die Ermittlung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels bei der Prüffrequenz von 1,59 und 0,1 Hz. Anschließend folgte die Bestimmung der Grenze des LVE-Bereichs bei 1,59 Hz, die bei ausgewählten Bindemitteln bei einer Deformation von 15 % abgebrochen wurde (ansonsten Deformationen bis 100 %). Bei den ausgewählten Bindemitteln folgte nach dem Amplitudentest bis 15 % die Durchführung eines MSCR-Tests. In der folgenden Tabelle 9 sind die so ermittelten Kennwerte zusammengefasst.

Probe	T	$G^*_{1,59\text{Hz}}$	$\delta_{1,59\text{Hz}}$	$G^*_{0,1\text{Hz}}$	$\delta_{0,1\text{Hz}}$	$\gamma_{1,59\text{Hz}}$	$J_{nr}$	R
	°C	Pa	°	Pa	°	%	kPa <sup>-1</sup>	%
BK 1	57,2	13600	71,5	1115	84,8	62,5	-	-
BK 2	86,6	13680	69,1	1398	79,4	22,2	-	-
BK P1	56,5	13850	67,4	1703	71,1	34,1	-	-
BK P2	83,4	13940	67,7	1661	74,1	33,1	-	-
BK P3	66,7	14180	61,4	2036	66,6	13,8	-	-
BK P4	67,8	14000	59,9	2125	64,8	19,7	-	-
BK P5	89,2	14020	63,3	1821	71,8	34,2	-	-
BK W1	67,2	13620	78,2	1100	85,0	31,3	-	-
BK W2	71,2	12670	69,1	1685	63,3	0,4	0,84	8,1
BK W3	70,1	12310	67,0	1788	60,5	0,4	0,82	9,2
BK W4	69,8	12250	68,9	1633	63,8	0,4	1,04	7,5
BK W5	74,8	13140	69,6	1413	72,5	1,0	0,70	10,1
BK W6	66,2	14030	71,6	1552	69,1	0,6	0,96	11,2
BK G1	66,5	13790	68,6	1554	74,3	4,6	0,56	24,2
BK G2	73,0	13400	72,8	1285	80,5	56,4	-	-
BK PW1	81,0	14140	66,5	1684	73,3	9,4	0,49	34,8
BK PW2	72,1	12870	72,9	1260	78,1	2,3	0,66	16,8

Tabelle 9: Untersuchungsergebnisse (DSR) der Praxisproben

### 6.3. Fourier- Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

#### Grundcharakterisierung

Mit dem Ziel einer Grundcharakterisierung erfolgte zunächst eine Untersuchung der Ausgangsbitumen 20/30 und 70/100, für die sich die bitumentypischen Spektren ergaben. Abbildung 28 zeigt die Spektren der Probe 20/30 sowie einer der Proben 70/100, wobei die SNV-standardisierten Spektren dargestellt sind.

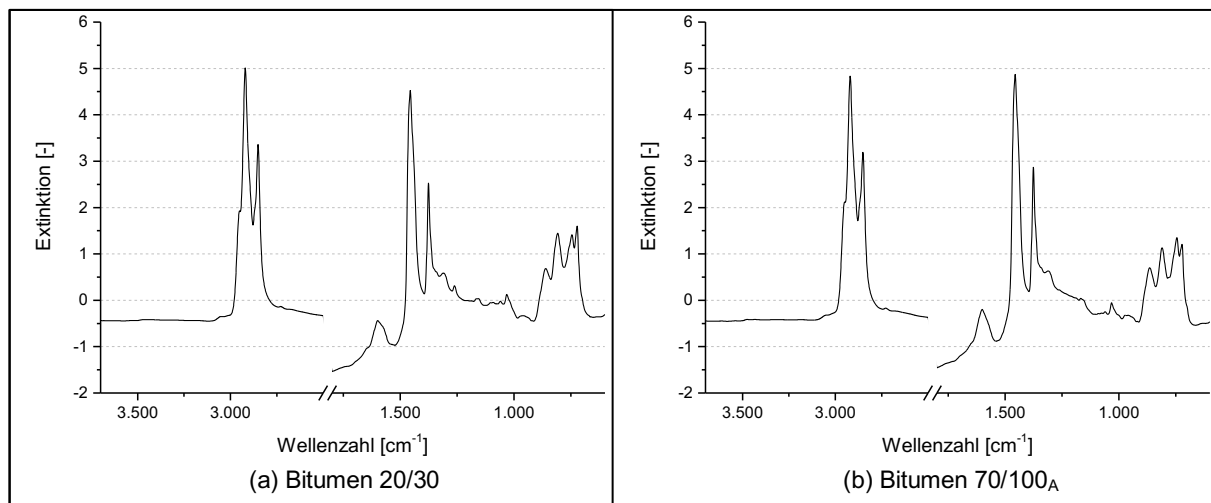


Abbildung 28: SNV-standardisierte Mittelwertspektren von zwei Ausgangsbitumen

Abbildung 29 zeigt die FTIR-Spektren der verschiedenen Additive, wobei für eine Überprüfung möglicher Bandenüberlagerungen auch das Spektrum des Bitumens 70/100 dargestellt ist.

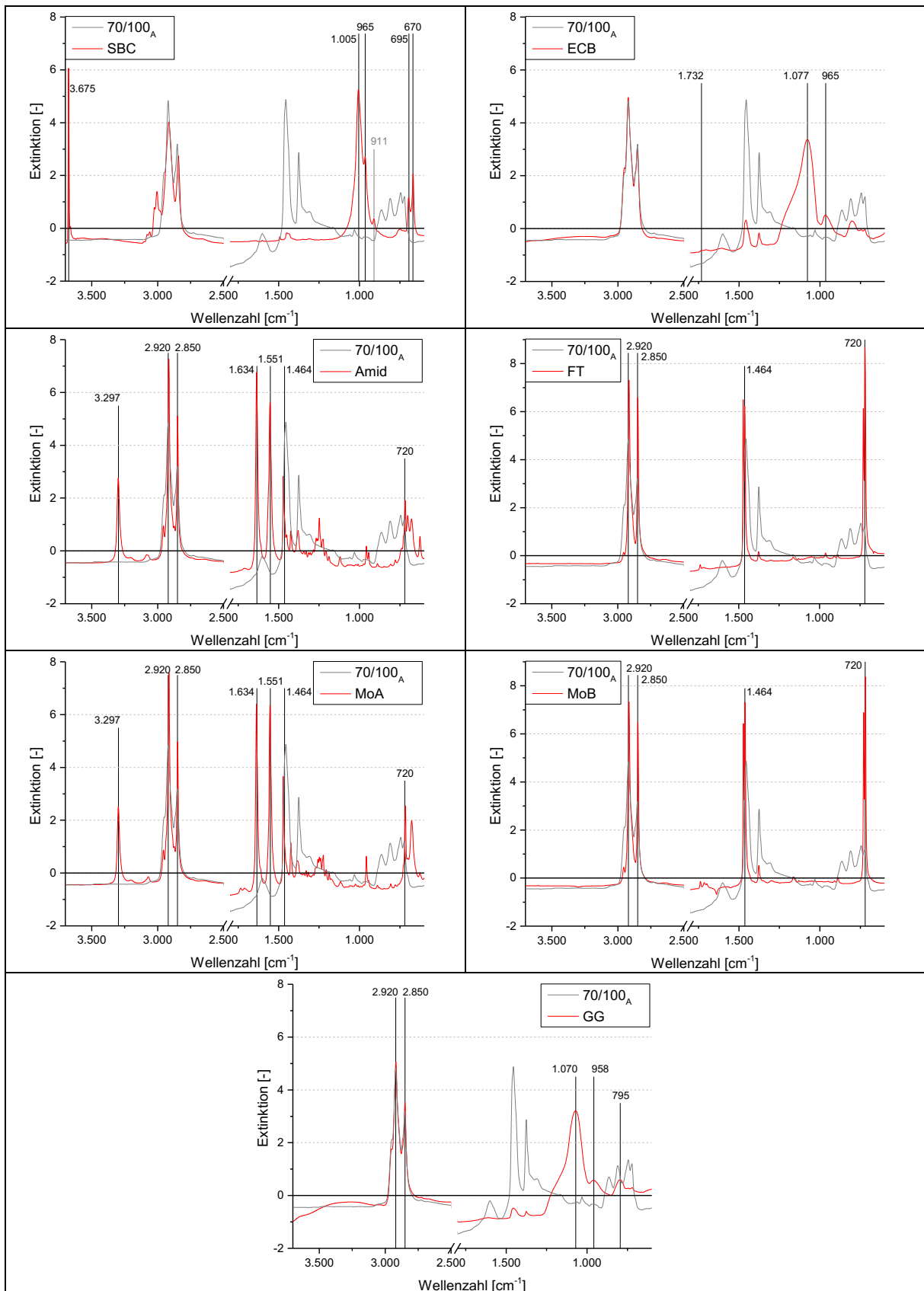


Abbildung 29: SNV-standardisierte Mittelwertspektren der verschiedenen Additive

Nach diesen Ergebnissen lassen sich für einige Additive tatsächlich charakteristische Banden feststellen, die im Bitumenspektrum nicht zu finden sind. An erster Stelle ist in diesem Zusammenhang das Polymer SBC zu nennen, dessen charakteristische Banden bereits aus der Literatur bekannt sind (vgl. Abschnitt 3.5.2.2). Nach [BEER et al., 2000] lassen sich diesen Banden zudem verschiedene Molekülbausteine des SBC zuordnen, wobei die Bande bei ca.  $965\text{ cm}^{-1}$  durch 1,4-Butadien und bei  $695\text{ cm}^{-1}$  durch Styrol verursacht wird. Weiterhin verbirgt sich hinter der im Spektrum vergleichsweise geringen Bande bei ca.  $911\text{ cm}^{-1}$  die Verbindung 1,2-Butadien [BEER et al., 2000]. Zusätzlich zu den aus der Literatur bekannten Banden zeigt das im Rahmen dieses FE-Projekts vorliegende Produkt zudem weitere Banden bei ca.  $3.675$ ,  $1.005$  und  $970\text{ cm}^{-1}$ .

Beim ECB handelt es sich bereits um eine Kombination aus Bitumen und Polymer (Masterbatch), was sich aufgrund der Vielzahl an Überlagerungen zu den Bitumenbanden auch im Spektrum des ECB widerspiegelt. Weiterhin zeigen sich jedoch bei ca.  $1.077$  und  $965\text{ cm}^{-1}$  zusätzliche Banden, die eventuell die Identifizierung einer ECB-Modifizierung erlauben. Weiterhin lässt sich bei ca.  $1.732\text{ cm}^{-1}$  eine sehr kleine Bande feststellen, die sich mit den Banden des Bitumens nicht überlagert und in der späteren Auswertung maßgebend sein wird.

In Bezug auf die Wachse lassen sich die untersuchten Produkte in zwei verschiedene Gruppen unterteilen, da zum einen das Amid- und das Montanwachs A (Wachse der Gruppe VH) und zum anderen das FT- und das Montanwachs B (Wachse der Gruppe VL) jeweils ähnliche Zusammensetzungen bzw. Strukturen aufweisen. Das Amid- und das Montanwachs A zeigen grundsätzlich eine Vielzahl an Überlagerungen zu den Bitumenbanden, wobei jedoch eine zusätzliche Bande bei  $3.297\text{ cm}^{-1}$  festzustellen ist. Zudem zeigen sich bei ca.  $1.634$  und  $1.551\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden, die sich nicht direkt mit den Bitumenbanden überlagern, sondern lediglich an diese angrenzen. Somit könnten diese drei genannten Banden eine Identifizierung dieser Wachse im Bitumen ermöglichen. Eine Unterscheidung zwischen Amid und Montanwachs A könnte zudem durch die Bande bei ca.  $675\text{ cm}^{-1}$  möglich werden, da diese beim Montanwachs A merklich stärker ausgeprägt ist.

Demgegenüber zeigen sich die Banden für das FT-Wachs und das Montanwachs B ausschließlich an Positionen, an denen auch das Bitumen Banden aufweist. Für die beiden Produkte lassen sich jedoch unterschiedliche Verhältnisse der Banden feststellen, was insbesondere auf die Banden bei ca.  $2.920$  und  $2.850\text{ cm}^{-1}$  zutrifft. Grundsätzlich liegen für diese Wachse jedoch keine charakteristischen Banden vor, die eine unmittelbare Identifizierung dieser Additive ermöglicht.

Das Spektrum des gummimodifizierten Bitumengranulats weist ebenfalls eine Vielzahl von Überschneidungen zu den Bitumenbanden auf. Die stärksten Banden zeigen sich dabei bei Wellenzahlen von ca.  $1.070$  und  $957\text{ cm}^{-1}$ , die nicht unmittelbar mit den Banden des Bitumens zusammenfallen und somit eventuell für eine Identifizierung dieses Additivs zur Verfügung stehen. In Bezug auf die Gummimodifizierungen zeigt sich jedoch die Schwierigkeit, dass diese teilweise mit den Bitumenbestandteilen reagieren und sich somit möglicherweise Veränderungen in den auftretenden Banden einstellen können.

Anhand dieser Grundcharakterisierung der Proben hat sich gezeigt, dass die verschiedenen Additive aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen zu überwiegend stark variierenden Spektren führen. Einige Additivspektren weisen dabei Banden auf, die eine direkte Identifizierung dieser Produkte im Bitumen ermöglichen sollten (SBC, ECB, Amid-, Montanwachs A). Bei den Wachsen der Gruppe VL (FT- und Montanwachs B) überlagern sich die

auftretenden Banden hingegen vollständig mit denen des Bitumenspektrums, sodass eine unmittelbare Identifizierung nicht möglich scheint. Probleme könnten sich möglicherweise auch für die Wiedererkennung des gummimodifizierten Bitumengranulats zeigen, da aufgrund der eintretenden Reaktionen zwischen dem Gummimehl und den Bitumenbestandteilen eine Veränderung des gemessenen Additivspektrums erwartet wird.

### **Untersuchung der modifizierten Bitumen**

In einem nächsten Schritt wurden die im Labor modifizierten Bitumenproben spektroskopisch untersucht, um eine unmittelbare Identifizierung der Additive zu überprüfen. Abbildung 30 bis Abbildung 33 zeigen die SNV-standardisierten Spektren der modifizierten Bitumenprobe 70/100<sub>A</sub>, wobei zum Vergleich auch das SNV-standardisierte Spektrum des Ausgangsbitumens und die stärksten Banden des jeweiligen reinen Additivspektrums dargestellt sind.

Nach diesen Ergebnissen ergeben sich teilweise merkliche Unterschiede zwischen den reinen Additivspektren und den im Spektrum der modifizierten Bitumen auftretenden Banden. So zeigt bspw. das Spektrum des SBC-modifizierten Bitumens die bereits in der Literatur beschriebenen Banden bei ca. 965 und 695  $\text{cm}^{-1}$ . Weiterhin ist ein Bandenansatz bei ca. 911  $\text{cm}^{-1}$  festzustellen, während sich bei ca. 3.675, 1.005 und 670  $\text{cm}^{-1}$  keine Banden zeigen. Da an diesen Positionen jedoch Banden im Spektrum des reinen Additivs auftreten, deutet diese Beobachtung darauf hin, dass sich bei der Modifizierung der Bitumen eine Veränderung in der Zusammensetzung des SBC einstellt.

Für das ECB-modifizierte Bitumen zeigt sich ein völlig unerwartetes Ergebnis, da weder bei 1.077 noch bei 965  $\text{cm}^{-1}$  eine zusätzliche Bande im Spektrum vorliegt. Stattdessen tritt bei ca. 1.732  $\text{cm}^{-1}$  eine zusätzliche Bande auf, die im Spektrum des reinen ECB nur sehr gering ausgeprägt ist (vgl. Abbildung 29). Im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen des reinen ECB wird somit eine sehr kleine Bande des reinen ECB-Spektrums für die Identifizierung dieses Additivs maßgebend.

Das mit Amid- bzw. Montanwachs A modifizierte Bitumen zeigt hingegen wie erwartet zusätzliche Banden bei ca. 3.297, 1.634 und 1.551  $\text{cm}^{-1}$ , an denen sich somit eine Modifizierung mit diesen Wachsen erkennen lässt. Eine Unterscheidung dieser beiden Wachse ist hingegen schwierig, da sich die Spektren der modifizierten Bitumen sehr stark ähneln. Auch die ursprünglich angedachte Bande bei ca. 675  $\text{cm}^{-1}$  lässt eine Unterscheidung nicht zu, da für beide Wachsmodifizierung eine kleine Bande an dieser Position zu erkennen ist.

Für das mit FT-Wachs- bzw. mit Montanwachs B modifizierte Bitumen können hingegen wie erwartet keine zusätzlichen Banden im Spektrum festgestellt werden, sodass eine Identifizierung dieser Wachse allein durch die Bewertung der Bandenpositionen nicht möglich ist.

Auch das gummimodifizierte Bitumen weist keine zusätzlichen Banden auf, obwohl das Spektrum des Ausgangsmaterials wesentliche Banden bei ca. 1.070 und 958  $\text{cm}^{-1}$  zeigte. Demnach könnten sich bei der Reaktion des Gummimehls mit den Bitumenbestandteilen Verbindungen zu ergeben, die denen des Ausgangsbitumens sehr ähnlich sind und daher nicht in Form von zusätzlichen Banden im Spektrum sichtbar werden.

Nach dieser ersten Auswertung lassen sich einige Additivmodifizierungen bereits aufgrund zusätzlicher Banden in den FTIR-Spektren identifizieren, wobei zu diesen die Polymere SBC und ECB sowie die Wachse Amid- und Montanwachs A zählen. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Wachsen ist hingegen nicht möglich.

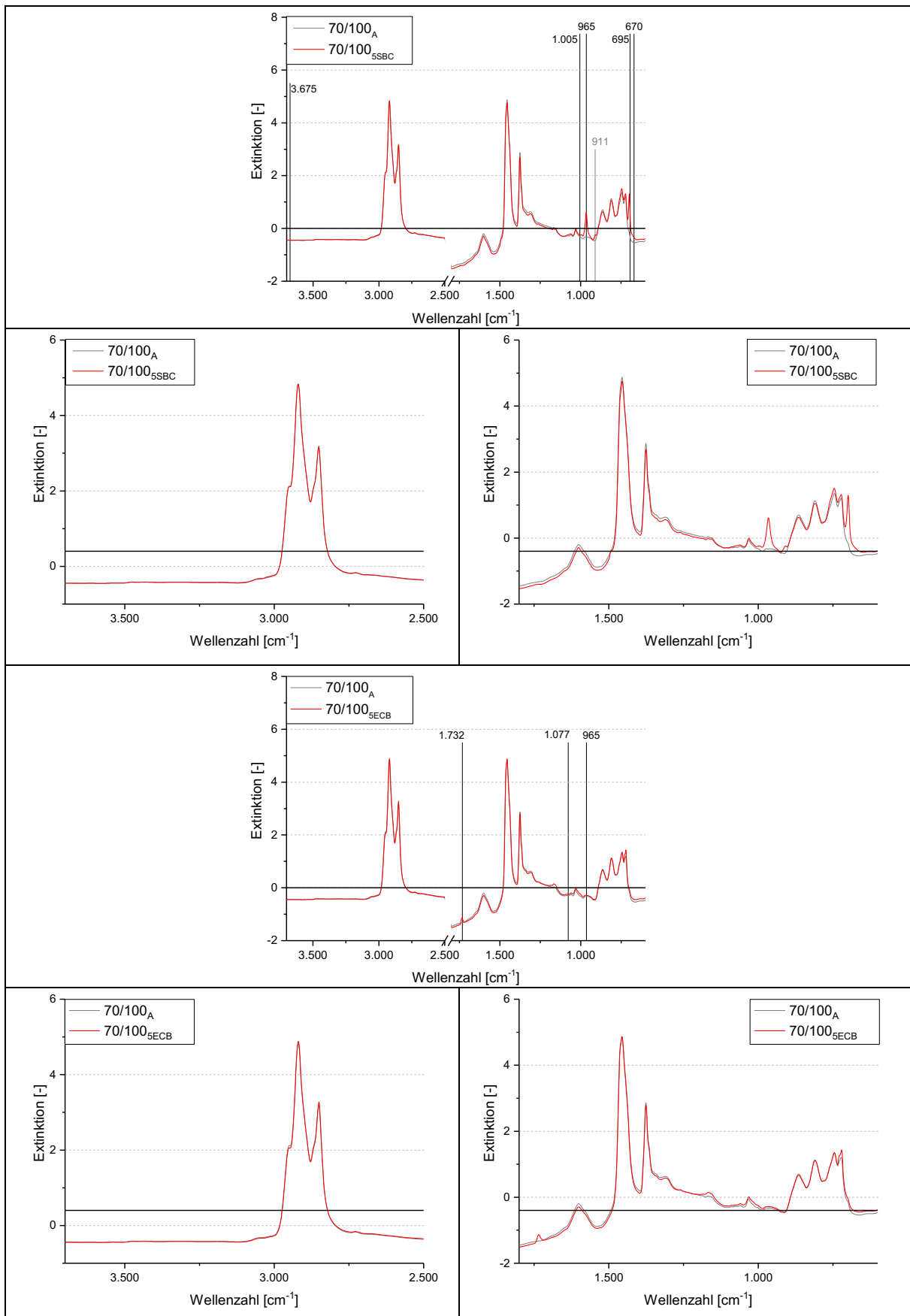


Abbildung 30: SNV-standardisierte Mittelwertspektren verschiedener Polymodifizierter Bitumen



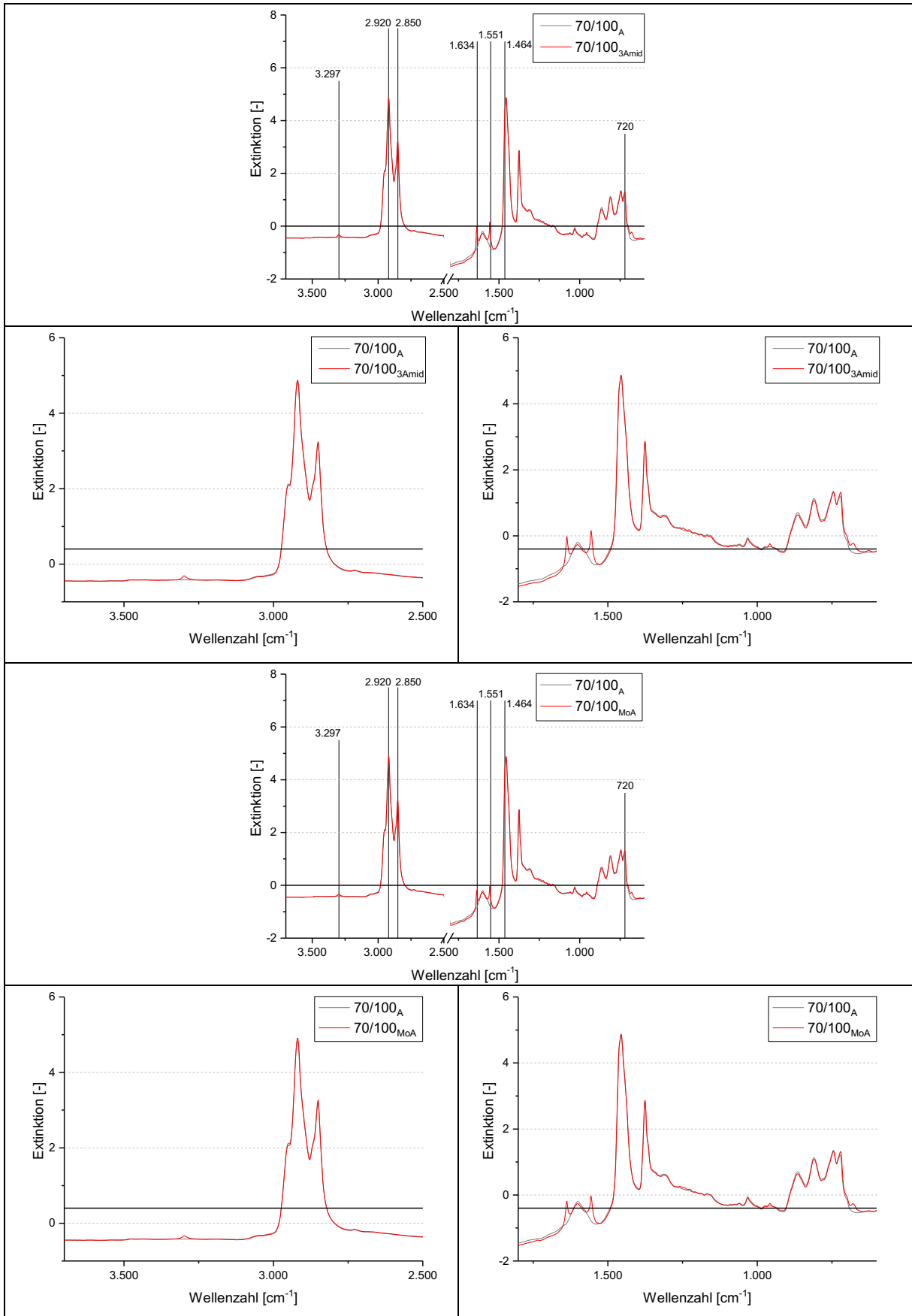


Abbildung 31: SNV-standardisierte Mittelwertspektren verschiedener VH-Wachsmodifizierter Bitumen

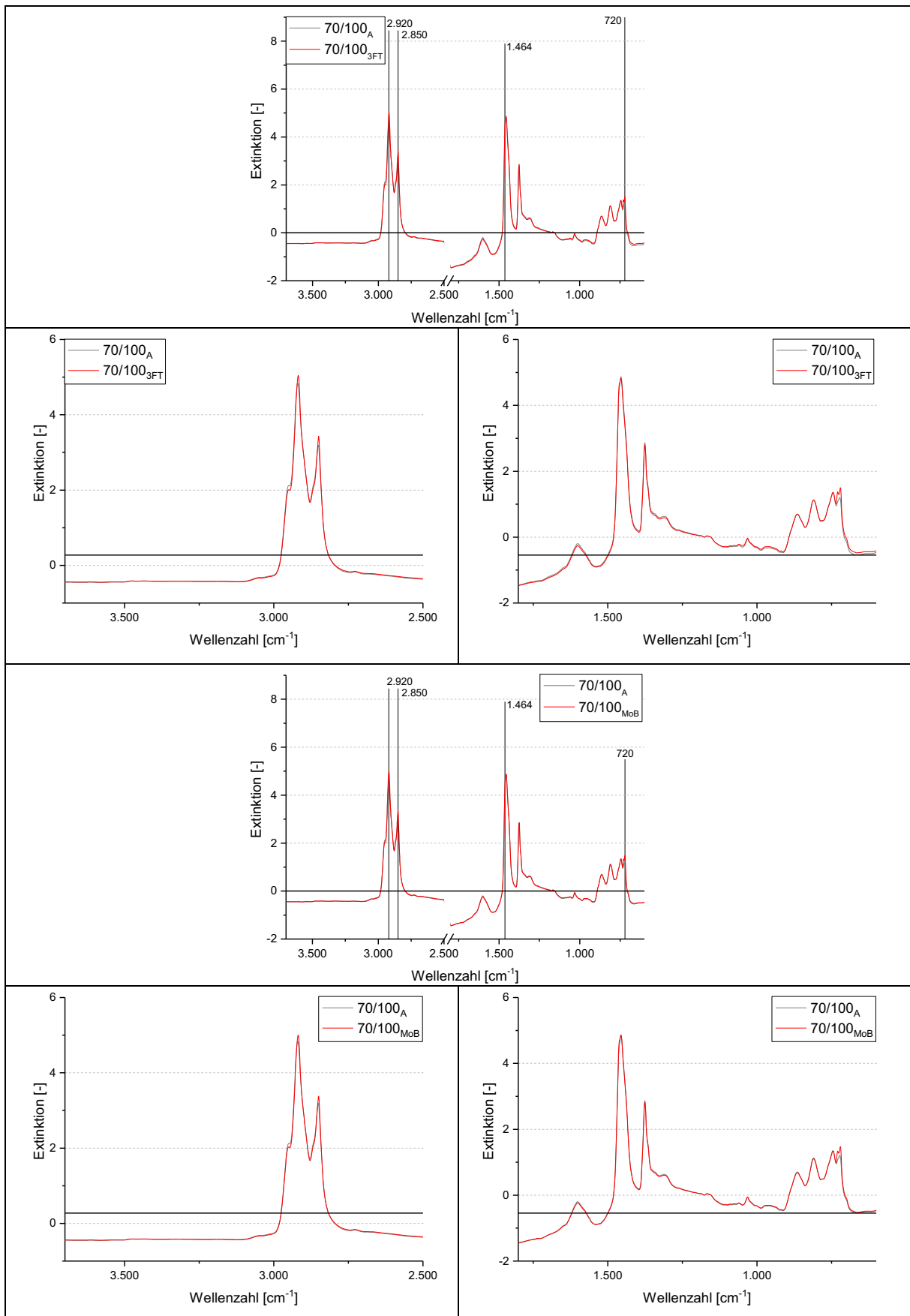
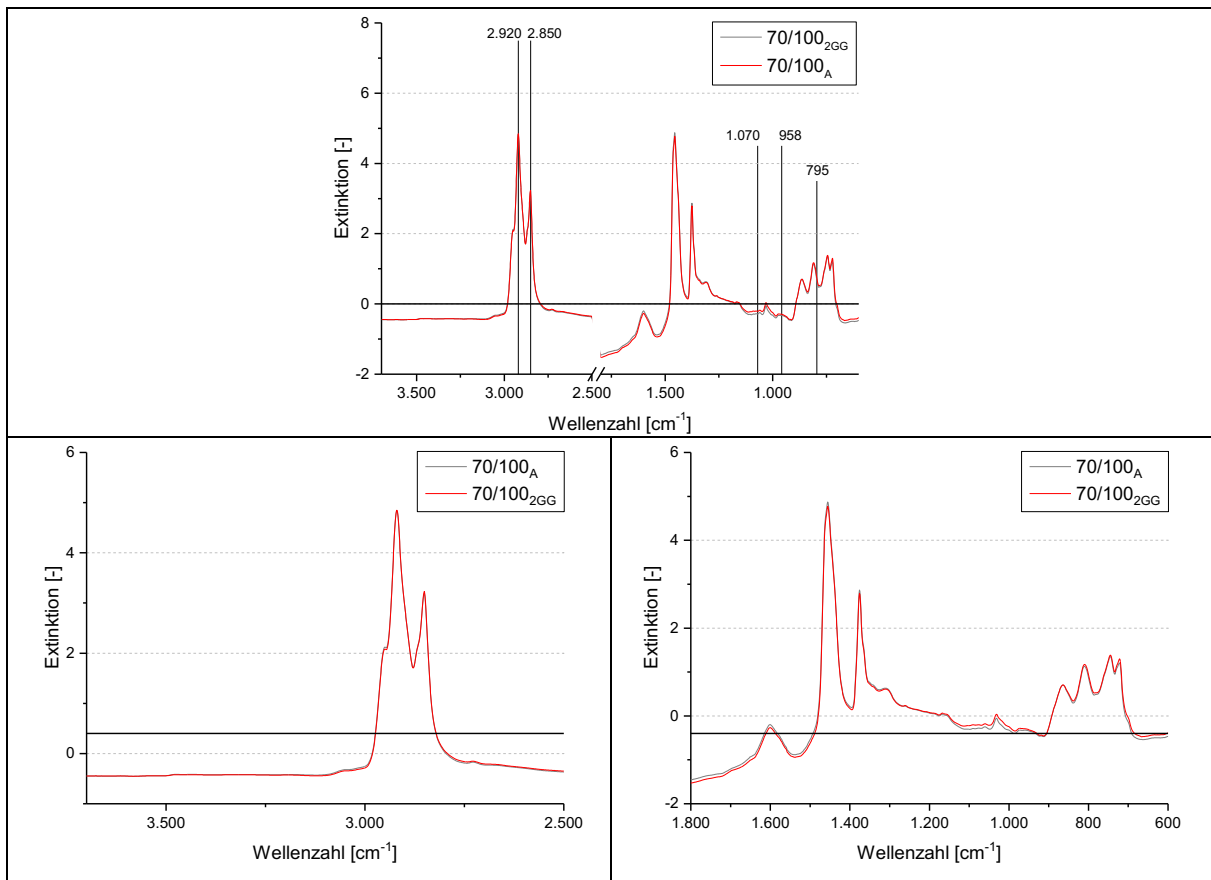


Abbildung 32: SNV-standardisierte Mittelwertspektren verschiedener VL-Wachsmodifizierter Bitumen



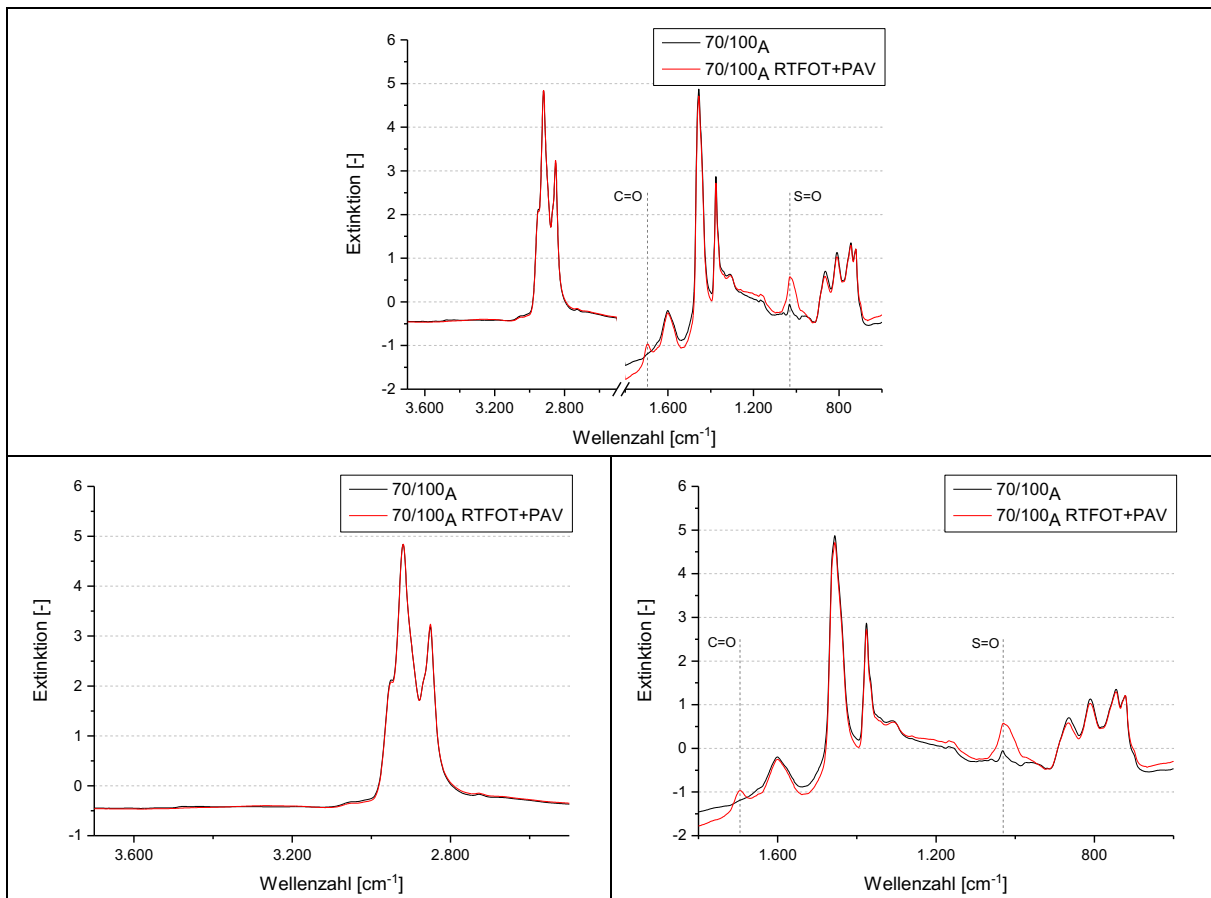
**Abbildung 33:** SNV-standardisierte Mittelwertspektrum eines Gummimodifizierten Bitumens

Gegenüber diesen Produkten lassen sich Modifizierungen mittels FT-Wachs und Montanwachs B sowie dem Gummimehl nicht anhand von charakteristischen Banden identifizieren, da die Spektren der modifizierten Bitumen keinerlei auffällige Peaks aufweisen. Möglicherweise führt die Zugabe der Wachse und des Gummimehls jedoch zu einer Veränderung der Bandenverhältnisse im Spektrum, die zu einer Unterscheidung der Additive ausreichen könnten. Diese lassen sich jedoch visuell nicht mehr zuverlässig erfassen, weshalb die Auswertung mithilfe multivariater Analysemethoden erforderlich wird (vgl. Abschnitt 7.3).

Weiterhin zeigt diese erste Auswertung, dass sich teilweise deutliche Unterschiede zwischen den Spektren der reinen Additive und den Banden dieser Additive im modifizierten Bitumen einstellen können.

### Einflüsse auf die Bitumenspektren

Die Additivmodifizierung führt somit zu Veränderungen der FTIR-Spektren, wobei sich zum einen zusätzliche Banden und zum anderen vermutlich veränderte Bandenintensitäten einstellen. Neben der Additivmodifizierung führen jedoch auch die Alterung sowie die Asphaltherstellung und die anschließende Rückgewinnung des Bindemittels aus dem Asphalt zu einer Veränderung in den Spektren. In Bezug auf die Alterung zeigt Abbildung 34 den Vergleich zwischen der nicht gealterten und der gealterten Bitumenprobe 70/100<sub>A</sub>, wobei die Alterung mittels kombinierter RTFOT- und PAV-Alterung erfolgte.



**Abbildung 34:** SNV-standardisierte Mittelwertspektren des Bitumens 70/100 im nicht gealterten und im RTFOT- und PAV-gealterten Zustand

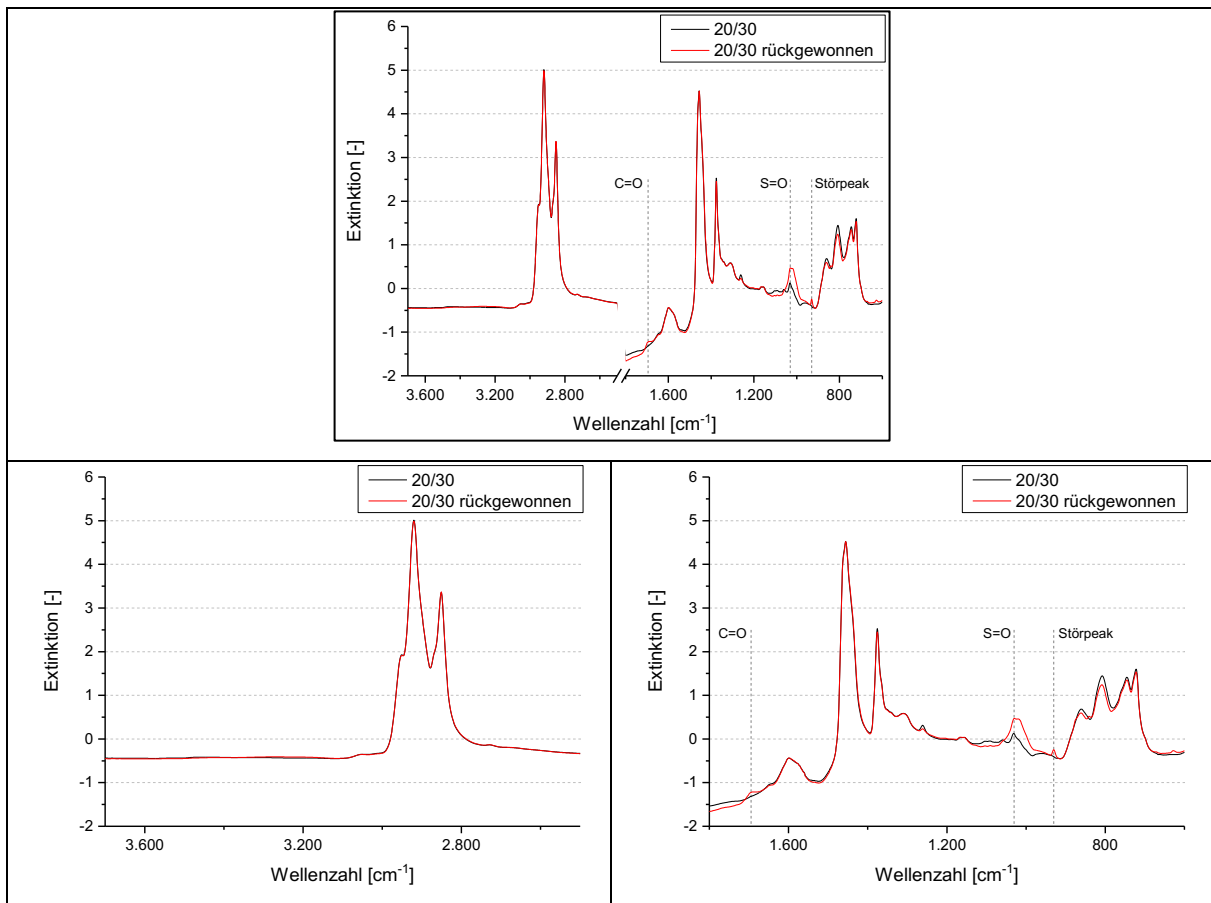
Anhand dieser Spektren ist eine deutliche Zunahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen festzustellen, zu denen maßgebend die Carbonyle (C=O) bei ca.  $1.700\text{ cm}^{-1}$  und die Sulfoxide (S=O) bei ca.  $1.030\text{ cm}^{-1}$  zählen. Diese Beobachtung ist durchaus plausibel, da aufgrund der oxidativen Prozesse bei der Alterung Sauerstoff vom Bitumen aufgenommen und in die Struktur eingebunden wird. Dabei bilden sich u.a. auch Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen aus (vgl. Abschnitt 3.3), die im FTIR-Spektrum wiederzufinden sind. Aus der Literatur ist der alterungsbedingte Anstieg der Carbonyl- und Sulfoxidbanden bereits hinlänglich bekannt, da die Banden oft als Alterungsindizes und somit zur Verfolgung des Alterungszustands herangezogen werden [LU, ISACSSON 2002; VALCKE et al. 2009; WU et al. 2010; VAN DEN BERGH 2011; MOUILLET et al. 2008; FENG et al. 2013; FERNANDEZ-GOMEZ et al. 2014].

Grundsätzlich lassen sich somit infolge der Alterung Veränderungen im Spektrum feststellen, wobei durch den Anstieg der Carbonylbande eventuelle Einflüsse auf die charakteristische Bande der VH-Wachse bei ca.  $1.634\text{ cm}^{-1}$  und durch den Anstieg der Sulfoxidbande eventuelle Einflüsse auf die Bande des SBC bei ca.  $965\text{ cm}^{-1}$  nicht auszuschließen sind.

Zusätzlich zu den wachsenden Banden der Carbonyle und Sulfoxide scheinen sich zudem veränderte Intensitäten der anderen Banden zu zeigen, die sich möglicherweise mit den Auswirkungen der VL-Wachse und des Gummis überschneiden könnten.

Zusätzlich zur Alterung führt auch die Asphaltherstellung zu Auswirkungen im Spektrum. Abbildung 35 zeigt in diesem Zusammenhang die Spektren der Bitumenprobe 20/30 im nicht

gealterten und im rückgewonnenen Zustand, da die Veränderung für diese Probe deutlicher zu erkennen ist als für die Probe 70/100.



**Abbildung 35:** SNV-standardisierte Mittelwertspektren des Bitumens 20/30 im nicht gealterten und rückgewonnenen Zustand

Bei der Betrachtung der Abbildung fallen zunächst wieder die Carbonyl- (C=O) und die Sulfoxidbanden (S=O) auf, für die sich wiederum merkliche Zunahmen zeigen. Als Begründung für diese Zunahme kann die bei der Asphaltherstellung auftretende Alterung genannt werden, die sich aufgrund der hohen Temperaturen sowie des kontinuierlichen Mischens und dem dabei erfolgenden Sauerstoffeintrag ergibt. Verstärkt wird diese Alterung durch die gezielte Asphaltalterung, für die der Asphalt für 96 Stunden 80°C ausgesetzt wurde. Zusätzlich lassen sich veränderte Intensitäten verschiedener Banden durch die Asphaltherstellung feststellen.

Neben diesen alterungsäquivalenten Beobachtungen kann infolge der Asphaltherstellung zudem noch eine zusätzliche Bande bei ca. 930  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt werden, auch wenn diese eine vergleichsweise geringe Intensität aufweist. Aufgrund der Position kann diese Bande durch eine Siliziumverbindung (Si-Verbindung) hervorgerufen werden, wobei nach Literaturrecherchen Siliziumhydroxid (Si-OH), Siliziumoxid-Sauerstoffverbindungen ( $\equiv\text{SiO-O}$ ) oder freies Siliziumoxid (Si-O) denkbar wären [AL-OWEINI, EL-RASSY 2009; PRIMEAU et al. 1997]. Alternativ könnte diese Bande möglicherweise auch dem Trichlorethen zugeordnet werden, das zur Extraktion der Bitumenproben verwendet wurde. Das Spektrum des Trichlorethens zeigt im Bereich von ca. 1.000 bis 750  $\text{cm}^{-1}$  die drei intensivsten Banden [GÜNZLER, GREMLICH 2003], die sich in den rückgewonnenen Spektren möglicherweise bei ca. 930  $\text{cm}^{-1}$  als zusätzliche Bande und bei ca. 840  $\text{cm}^{-1}$  als Bandenansatz erkennen lassen könnten.

Unabhängig von der Ursache dieser Störbanden ließen sich insbesondere die Bande bei ca.  $930\text{ cm}^{-1}$  bei unterschiedlichen Proben grundsätzlich an der gleichen Position wiederfinden. Aufgrund dieser Position könnte diese Bande eventuell Einflüsse auf die SBC-Banden bei ca.  $965\text{ cm}^{-1}$  und  $911\text{ cm}^{-1}$  aufzeigen können. Um eine mögliche Beeinflussung zu vermeiden, könnte diese Störbande bei der Erstellung und Anwendung des Modells aus den Spektren ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend führen sowohl die Additivmodifizierungen als auch die Alterung und die Asphaltherstellung bzw. Rückgewinnung zu einer Veränderung der FTIR-Spektren. Das zu erarbeitende Modell muss somit in der Lage sein, die relevanten Änderungen infolge einer Modifizierung von den im Hinblick auf die Additividentifizierung irrelevanten Veränderungen infolge der Alterung und der Asphaltherstellung zu unterscheiden.

### **Spektren der Ausbauasphalte**

Neben den im Labor hergestellten Proben wurden im Rahmen dieses FE-Projekts auch Bitumen aus Ausbauasphalten zurückgewonnen, um diese auf mögliche Additive hin zu untersuchen. Abbildung 36 zeigt die Spektren einiger ausgewählter Bitumen aus diesen Ausbauasphalten, die mit unterschiedlichen Additiven modifiziert wurden.

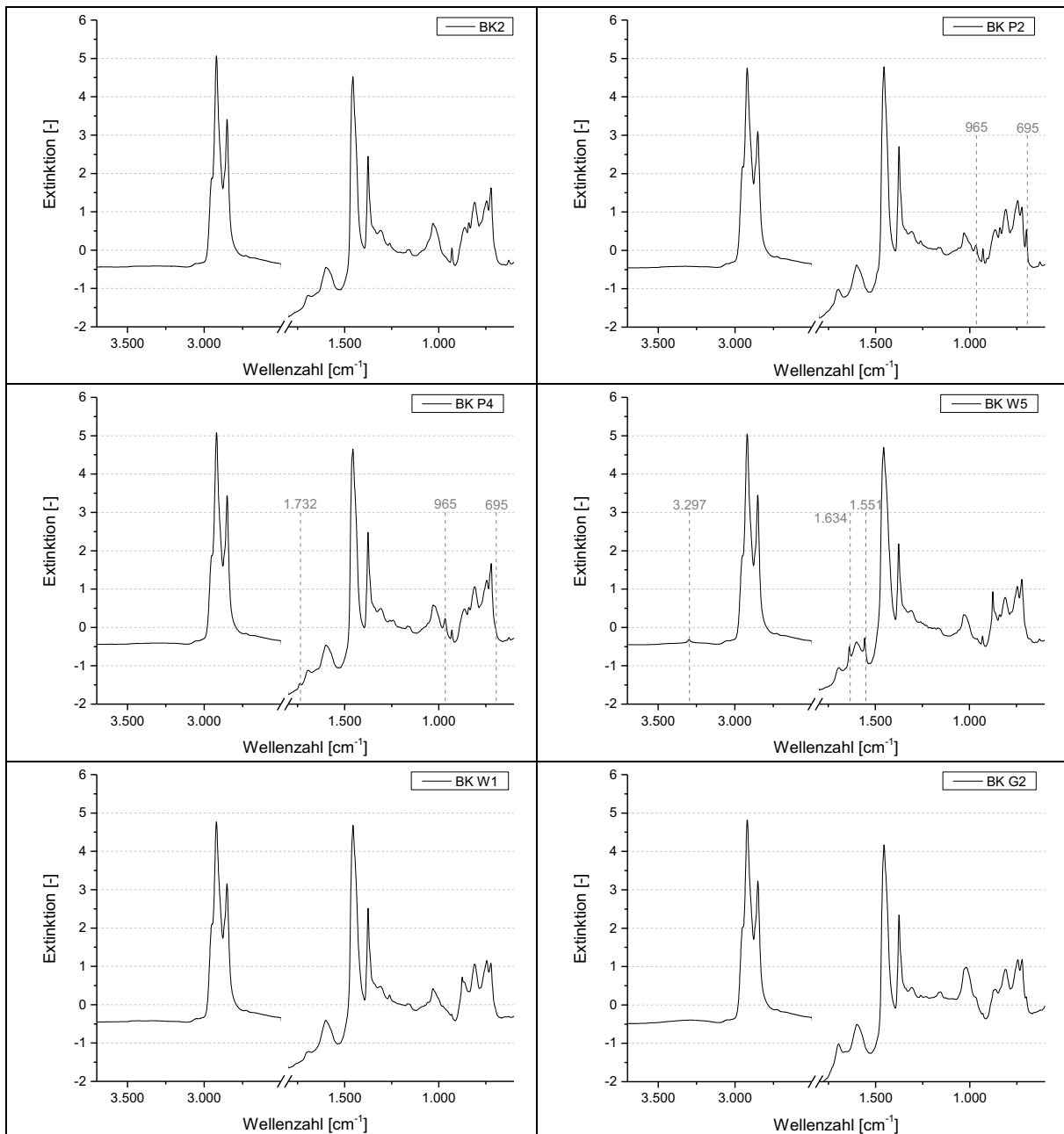
In dieser Abbildung ist zunächst das Spektrum des Bitumens aus dem Bohrkern BK 2 dargestellt, das keine Modifizierungen aufweist. Entsprechend den Erwartungen lassen sich in diesem Spektrum auch keine charakteristischen Banden der betrachteten Additive finden, wobei jedoch die Störbande bei ca.  $930\text{ cm}^{-1}$  zu sehen ist.

Für das Bitumen des Bohrkerns BK P2 ist eine Modifizierung mit einem Polymer bekannt, was in dem Spektrum anhand der typischen SBC-Banden bei ca.  $965$  und  $695\text{ cm}^{-1}$  bestätigt werden kann. Diese Banden lassen sich auch für das ebenfalls polymermodifizierte Bitumen des Bohrkerns BK P4 feststellen, wobei dieses zusätzlich eine charakteristische Bande des ECB aufweist. Aus diesem Grund wird für das Bitumen des Bohrkerns BK P4 eine Mehrfachmodifizierung mit SBC und ECB vermutet. Zusätzlich weisen die Spektren der beiden polymermodifizierten Bitumen ebenfalls die Störbande bei ca.  $930\text{ cm}^{-1}$  auf.

Für das Bitumen aus dem Bohrkern BK W5 ist eine Wachsmodifizierung bekannt, die sich anhand der charakteristischen Banden bei  $3.297$ ,  $1.634$  und  $1.551\text{ cm}^{-1}$  als Modifizierung mittels eines VH-Waxes identifizieren lässt. Auch in diesem Spektrum zeigt sich wiederum die Störbande bei ca.  $930\text{ cm}^{-1}$ .

Entgegen dem Bitumen des Bohrkerns BK W5 zeigen sich für das ebenfalls wachsmodifizierte Bitumen des Bohrkerns BK W1 keinerlei zusätzliche charakteristische Banden im Spektrum, was auf eine Modifizierung mit einem VL-Wachs hindeutet.

Auch für das gummimodifizierte Bitumen aus dem Bohrkern BK G2 lassen sich keine zusätzlichen Banden im FTIR-Spektren erkennen, was mit den bisherigen Erkenntnissen über Gummimodifizierte Bitumen übereinstimmt.



**Abbildung 36:** SNV-standardisierte Mittelwertspektren ausgewählter Bitumen aus den Ausbausphalten

Nach diesen Ergebnissen zeigen sich für die Ausbausphalte somit vergleichbare Erkenntnisse zu den Labormischungen. So wurde auch für die Bitumen der Ausbausphalte eine Identifizierung von SBC-, ECB- und VH-Wachs-Modifizierungen möglich, während sich durch die VL-Wachse sowie die Gummimodifizierung keine charakteristischen Banden ergaben. Für eine differenziertere Identifizierung der Additive sollte daher eine multivariate Auswertung erfolgen.

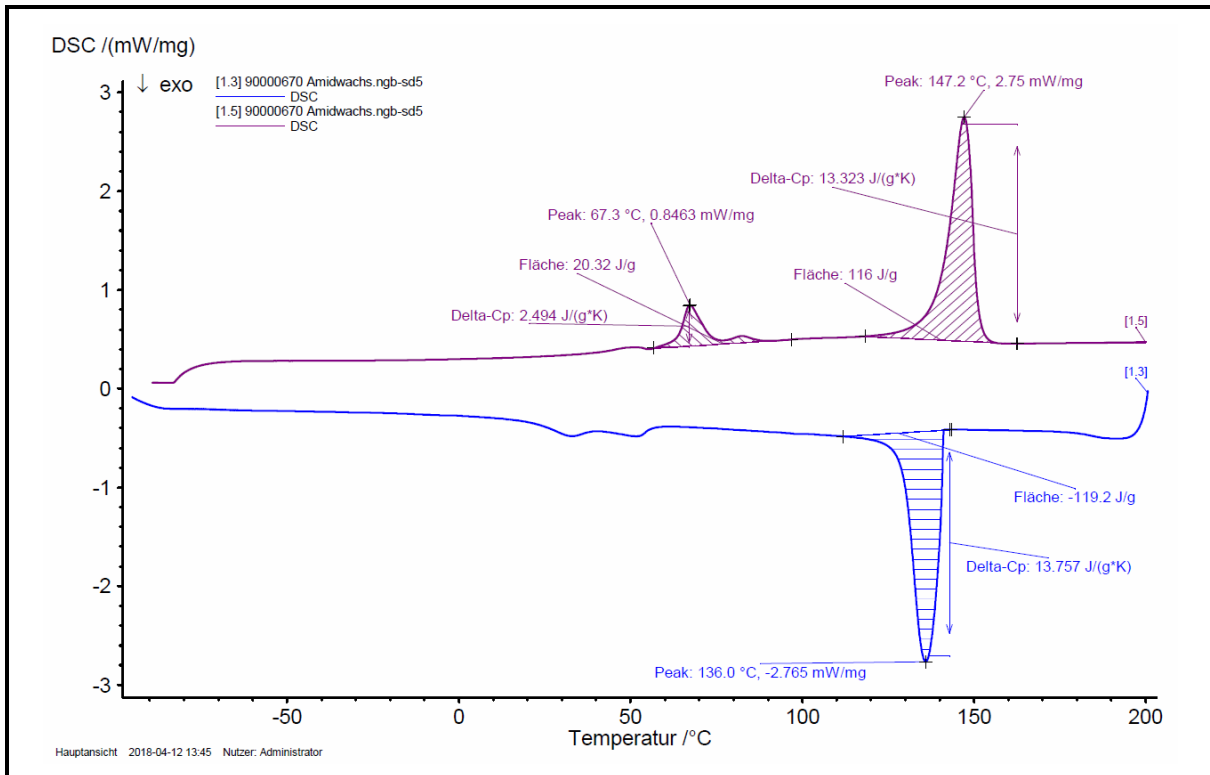
#### 6.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

##### Grundcharakterisierung

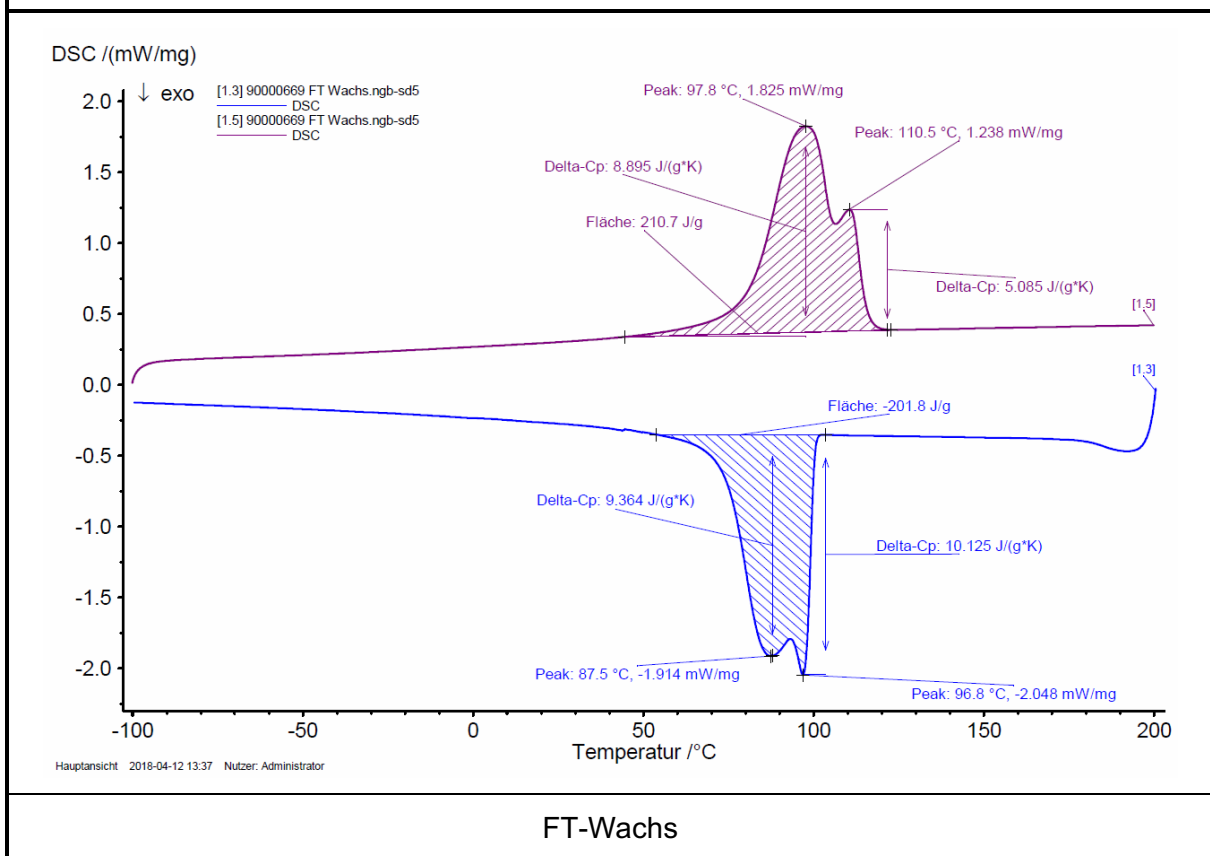
Aus der Fachliteratur und aus Untersuchungen, die dem FE-Projekt vorangegangenen sind, waren die charakteristischen Funktionsverläufe der DSC-Analytik bereits bekannt. Um dies

anhand der verwendeten Wachse abzusichern, wurden zu Beginn die reinen Wachse der in Abschnitt 5.3.4 beschriebenen Prüfsystematik mittels DSC unterzogen. Die sich bei der Untersuchung des Amid- und des FT-Wachses ergebenden temperaturabhängigen spezifischen Wärmeströme sind exemplarisch der folgenden Abbildung 37 zu entnehmen.





## Amidwachs



## FT-Wachs

Abbildung 37: Thermogramme der reinen Wachse

Die Wachse der Gruppe VH (Amid- und Montanwachs A), für die in Abbildung 37 exemplarisch der spezifische Wärmestrom des Amidwachses dargestellt ist, wiesen bei einer deutlich höheren Temperatur den Wechsel des Aggregatzustands auf als die Wachse der Gruppe VL (in Abbildung 37 exemplarisch FT-Wachs). So tritt ein Schmelzen bei dem Amidwachs bei 147,2 °C und bei dem FT-Wachs bei 97,8 °C auf, während die Kristallisationstemperatur jeweils etwa 10 K niedriger liegt.

### **Charakterisierung der wachsmodifizierten Bitumen**

Analog zu Abbildung 37 sind in Abbildung 38 die spezifischen Wärmeströme von wachsmodifizierten Bitumen dargestellt. Exemplarisch sind die beiden Wachsorten Amidwachs (stellvertretend für die Gruppe VH) oben und FT-Wachs (stellvertretend für die Gruppe VL) unten abgebildet. Es sind jeweils die Untersuchungsergebnisse des modifizierten Basisbitumens 70/100<sub>A</sub> mit einem Modifizierungsgrad von und 3,0 M.-% dargestellt.

Zur Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen wachsmodifizierten und nicht wachsmodifizierten Bitumen ist in Abbildung 38 das Thermogramm eines nicht wachsmodifizierten Bitumens abgebildet. Im Gegensatz zu den Thermogrammen der wachsmodifizierten Bitumen sind hierbei weder während des Erwärmens noch während des Abkühlens deutliche Peaks festzustellen.

In Anhang A5 sind die Thermogramme aller Varianten dargestellt.

In Tabelle 10 sind die in Abschnitt 5.3.4 erläuterten Kennwerte der Schmelz- und Kristallisationstemperatur sowie die beim Wechsel des Aggregatzustands jeweils auftretenden Energien zusammengefasst. Neben den modifizierten Basisbitumen 20/30 und 70/100<sub>A</sub> und den rückgewonnenen Bindemitteln der Praxisproben sind Tabelle 10 zusätzlich die Kennwerte der wachsmodifizierten Bitumen 50/70 zu entnehmen, die zu Beginn des FE-Projektes mit denselben Wachsadditiven modifiziert wurden. Die Bezeichnungen der Varianten unter Verwendung des Basisbitumens 50/70 sind analog zu den Bezeichnungen der Varianten unter Verwendung des Basisbitumens 70/100.

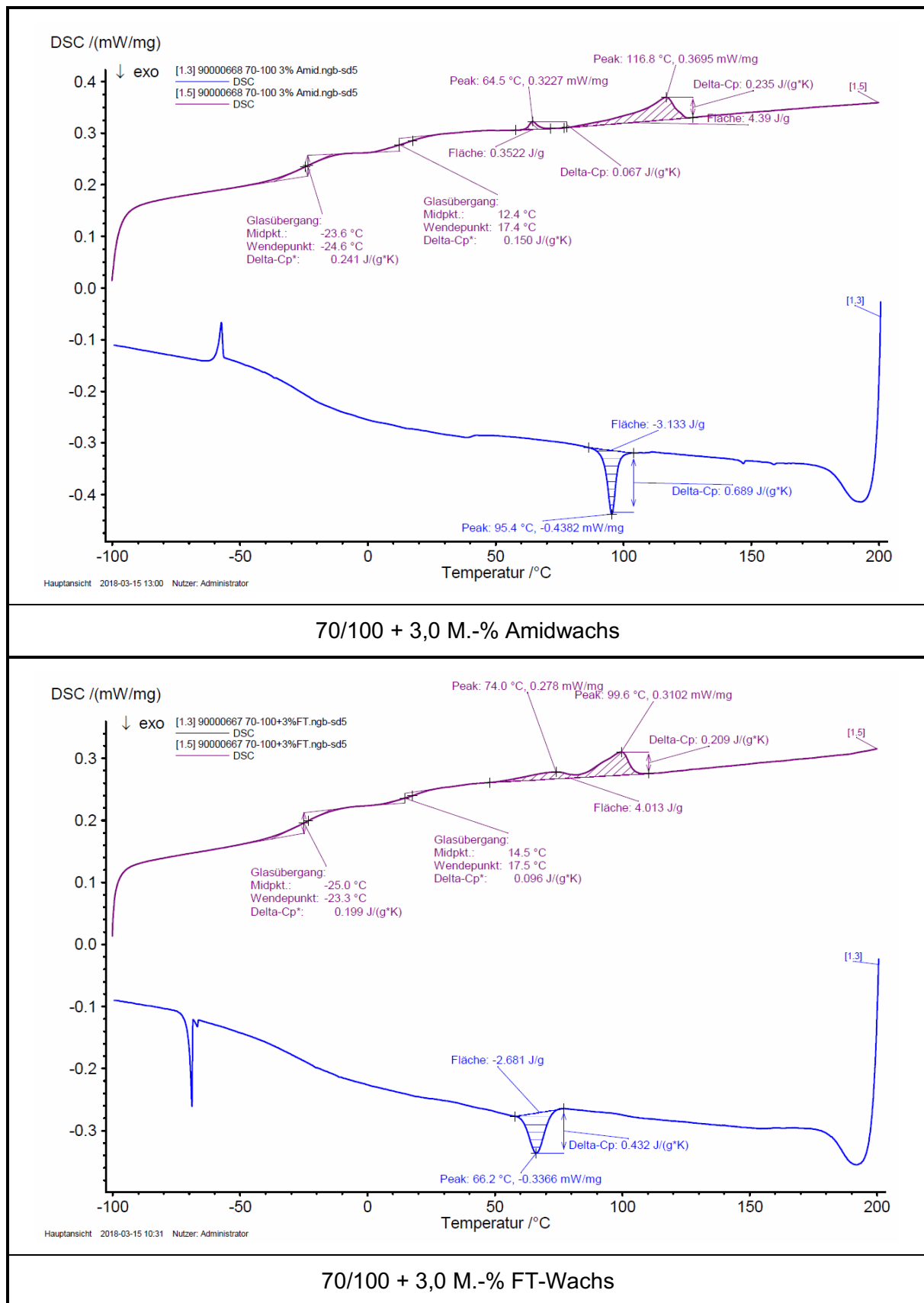


Abbildung 38: Thermogramme ausgewählter wachsmodifizierter Bitumen

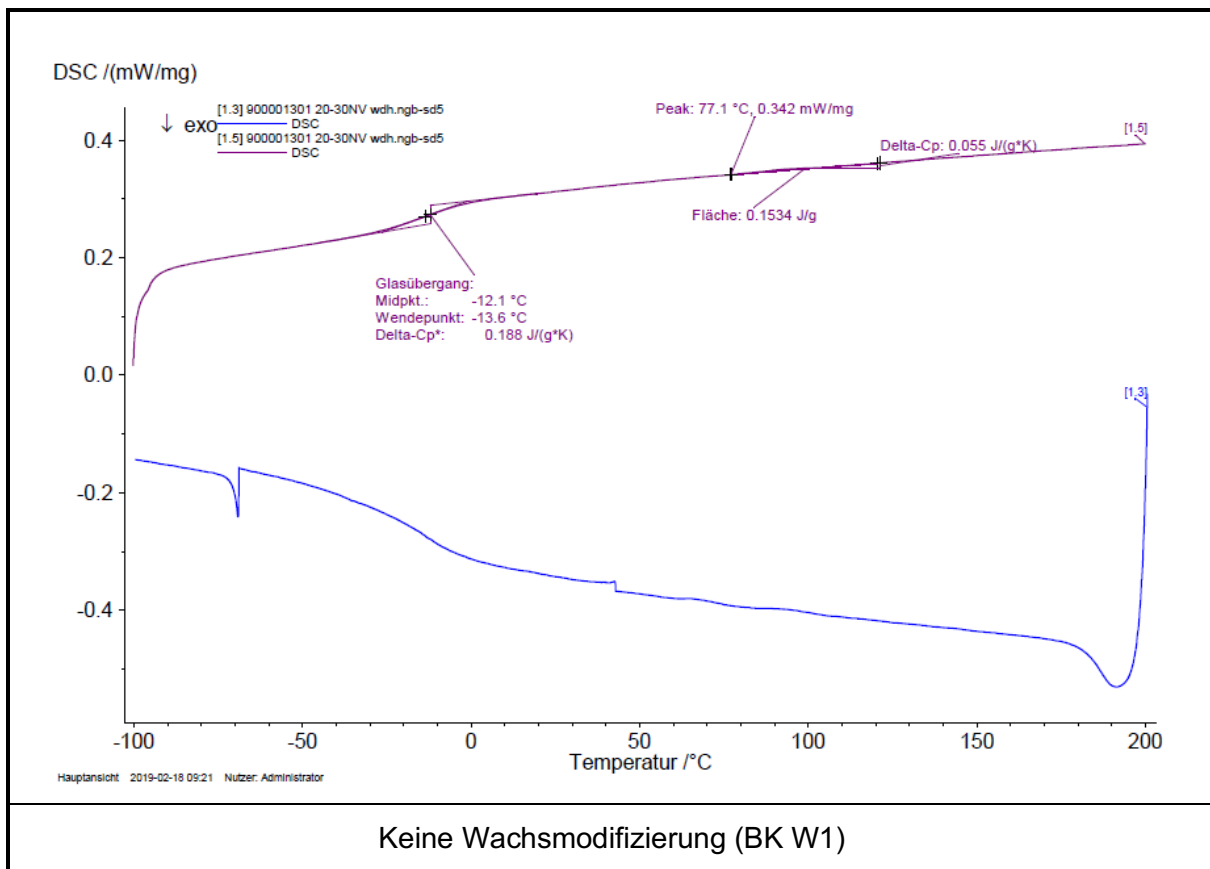


Abbildung 39: Thermogramm eines nicht wachsmodifizierten Bitumens

Probe	Ermittelte Ent- halpie en- dothem	Schmelztem- peratur	Ermittelte Ent- halpie exotherm	Kristallisati- onstemperatur
	J/g	°C	J/g	°C
70/100 <sub>1,5FT</sub>	1,408	97,2	1,939	44,7
70/100 <sub>2FT</sub>	2,160	98,4	2,991	56,6
70/100 <sub>2FT_Rück</sub>	1,081	97,9	1,588	69,9
70/100 <sub>3FT_PAV</sub>	2,556	98,5	3,090	66,3
70/100 <sub>3FT_Rück</sub>	2,401	98,5	4,310	66,3
70/100 <sub>3FT</sub>	4,013	99,6	2,681	66,2
70/100 <sub>1,5Amid</sub>	2,302	109,6	1,284	69,7
70/100 <sub>2Amid</sub>	2,321	112,5	2,188	77,5
70/100 <sub>2Amid_Rück</sub>	2,456	111,9	2,451	82,7
70/100 <sub>3Amid_PAV</sub>	3,177	115,5	3,290	92,6
70/100 <sub>3Amid_Rück</sub>	2,660	113,6	2,821	88,4
70/100 <sub>3Amid</sub>	4,742	116,8	3,133	95,4
70/100 <sub>MoA</sub>	4,036	115,8	3,278	90,9
70/100 <sub>MoB</sub>	1,114	102,8	1,209	72,3
20/30 <sub>FT</sub>	2,517	103,4	2,779	65,3
20/30 <sub>Amid</sub>	3,873	120,8	3,438	96,5
50/70 <sub>1,5FT</sub>	1,923	97,8	2,237	45,2
50/70 <sub>3FT</sub>	2,462	99,6	2,692	65,2
50/70 <sub>3Amid</sub>	4,254	118,0	3,517	96,1
50/70 <sub>MoA</sub>	3,331	116,1	3,232	91,0
50/70 <sub>MoB</sub>	1,100	104,4	1,183	72,5
BK W1	0,153	77,1	-	-
BK W2	2,402	102,1	3,172	50,3
BK W3	2,650	102,9	3,013	50,9
BK W4	3,642	102,4	3,541	56,3
BK W5	1,720	111,9	1,917	84,5
BK W6	4,223	97,9	3,403	72,7
BK PW1	3,925	103,4	4,640	74,3
BK PW2	7,124	95,0	5,702	75,6

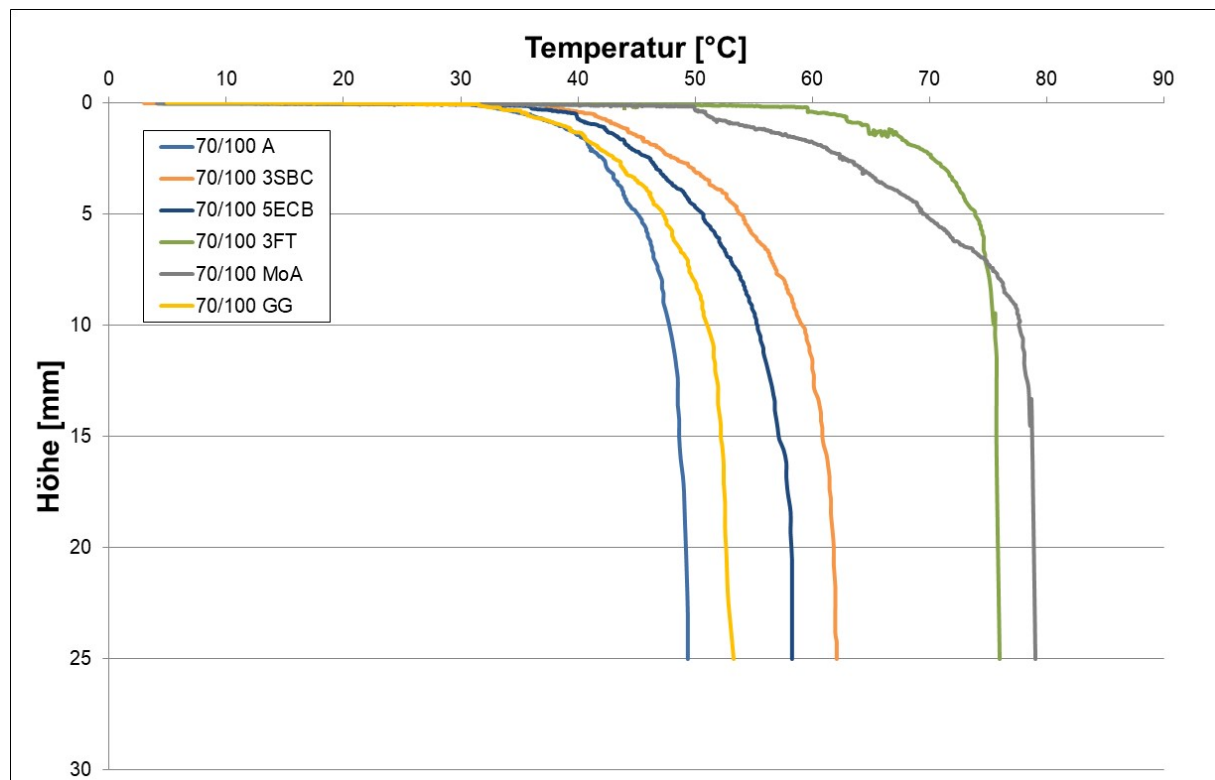
**Tabelle 10:** Ermittelte Enthalpien und Schmelz- bzw. Kristallisationstemperaturen bei endothermer und exothermer Reaktion

## 7. Auswertung der Ergebnisse

Im folgenden Kapitel 7 sind die Auswertungen der vier Untersuchungsverfahren erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel, DSR-Analytik, FTIR-Spektroskopie und DSC-Analytik jeweils in den Abschnitten 7.1 bis 7.4 einzeln beschrieben. In Abschnitt 7.5 folgt eine Gegenüberstellung der verschiedenen Prüfverfahren und Abschnitt 7.6 sind Ausführungen zur praktischen Anwendung und in diesem Zusammenhang zu möglichen kombinierten Anwendungen der verschiedenen Prüfverfahren zu entnehmen.

### 7.1. Erweiterter Erweichungspunkt

Bei den Untersuchungen zur Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel wurde kontinuierlich die Fallhöhe der Kugeln in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst. Exemplarisch für die Gruppen der unmodifizierten, der SBC-modifizierten, der wachsmodifizierten (VL- bzw. VH-Gruppe), der ECB-modifizierten und der Gummimodifizierten Bitumen sind in Abbildung 40 die Ergebnisse von im Labor hergestellten Varianten des Basisbitumens 70/100<sub>A</sub> abgebildet.



**Abbildung 40:** Verlauf des Absinkens der Kugeln bei der Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel ausgewählter Proben

Wie der Abbildung 40 zu entnehmen ist, weist der Verlauf der temperaturabhängigen Fallhöhe bei den unterschiedlich modifizierten Bitumen einen unterschiedlichen Verlauf auf. Während bei dem Basisbitumen 70/100<sub>A</sub> nach dem Beginn des Absinkvorgangs ein relativ schnelles Absinken stattfindet, ist die Temperaturdifferenz zwischen Beginn und Ende des Absinkens nach den Modifizierungen mit SBC, ECB und GG länger. Die Modifizierung mit FT-Wachs (VL-Wachs) führt dagegen nach zunächst geringen Verformungen zu einem abrupten Absinken der Kugeln. Ähnliches gilt für die Modifizierung mit Montanwachs A (VH-Wachs). Bei diesem

Bindemittel tritt jedoch zunächst ein über eine relativ große Temperaturspanne zu beobachtendes, langsames Absinken bis auf eine Höhe von etwa 8 mm unter der Ausgangsposition auf, bevor ein abruptes Absinken der Kugeln einsetzt.

Bei beiden Wachstgruppen zeigt sich das abrupte Absinken der Kugeln oftmals auch optisch an dem „Reißen“ des Bindemittelsacks. Dagegen ist bei den Polymermodifizierten Bitumen (vor allem SBC-Modifizierungen) teilweise ein stabiler, die Kugeln bis zum vollständigen Absinken stabil umhüllender Bindemittelsack zu beobachten. Da beide Effekte jedoch nicht durchgehend zu beobachten sind und hierdurch kein eindeutiges, quantitatives Kriterium zur Bindemittelmodifizierung aufgestellt werden kann, wird dieser Aspekt nicht weiter verfolgt. (Siehe Bilder in Anhang A2).

#### **Unmodifizierte Bitumen:**

Zur quantitativen Auswertung der Ergebnisse werden die in Abschnitt 5.3.1 erläuterten Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{10-25}$  und  $\Delta T_{2-25}$  (siehe Abbildung 17) betrachtet.

In Abbildung 41 sind die Ergebnisse der unmodifizierten Bitumen (20/30 und 70/100<sub>A</sub> im frischen, laborgealterten und rückgewonnenen Zustand) dargestellt. Hieran ist festzustellen, dass die Temperaturdifferenzen bei unmodifizierten Bitumen mit ansteigendem Erweichungspunkt Ring und Kugel kontinuierlich zunehmen. Dies gilt sowohl für  $\Delta T_{10-25}$  als auch für  $\Delta T_{2-25}$  (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 41).

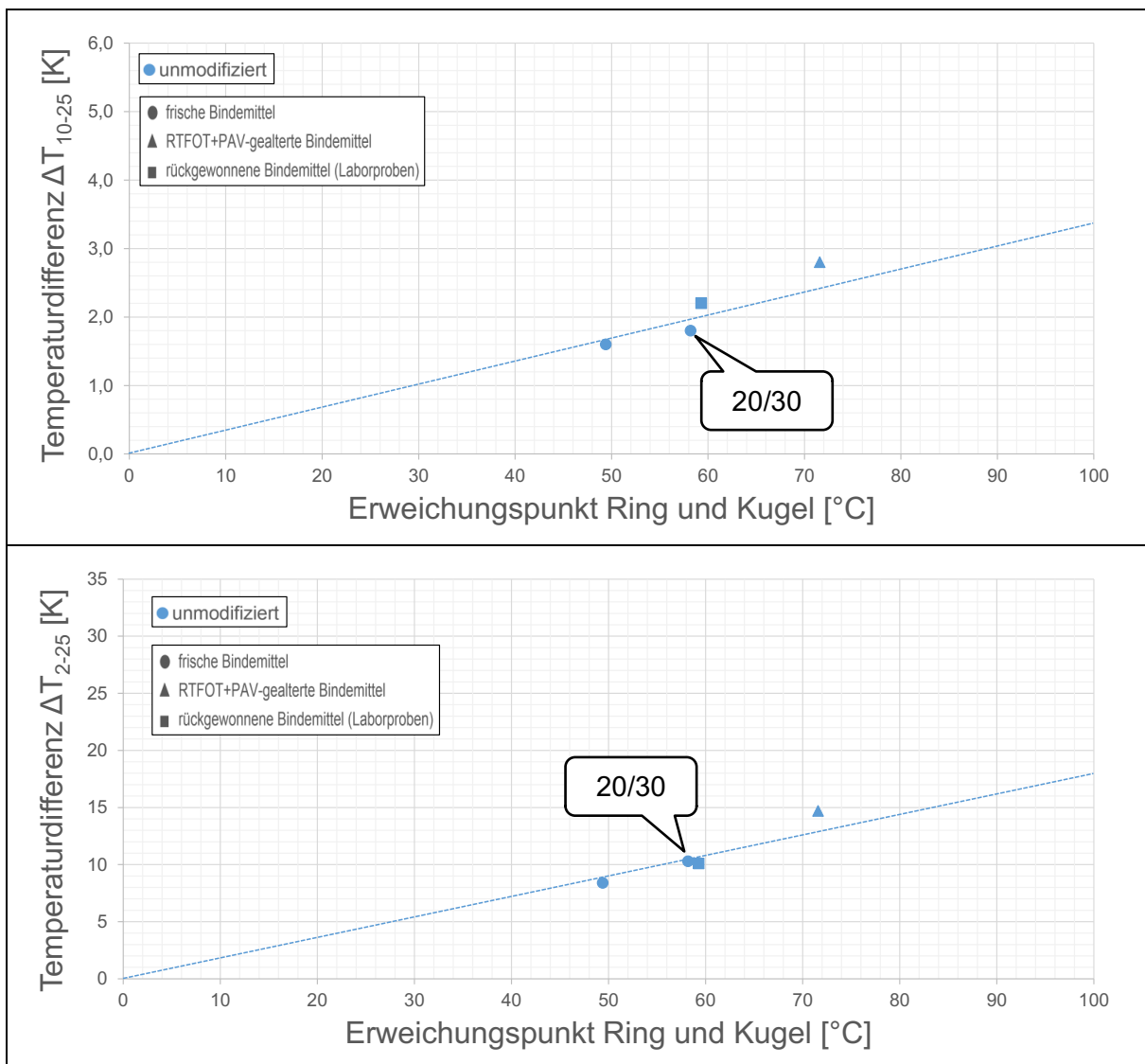


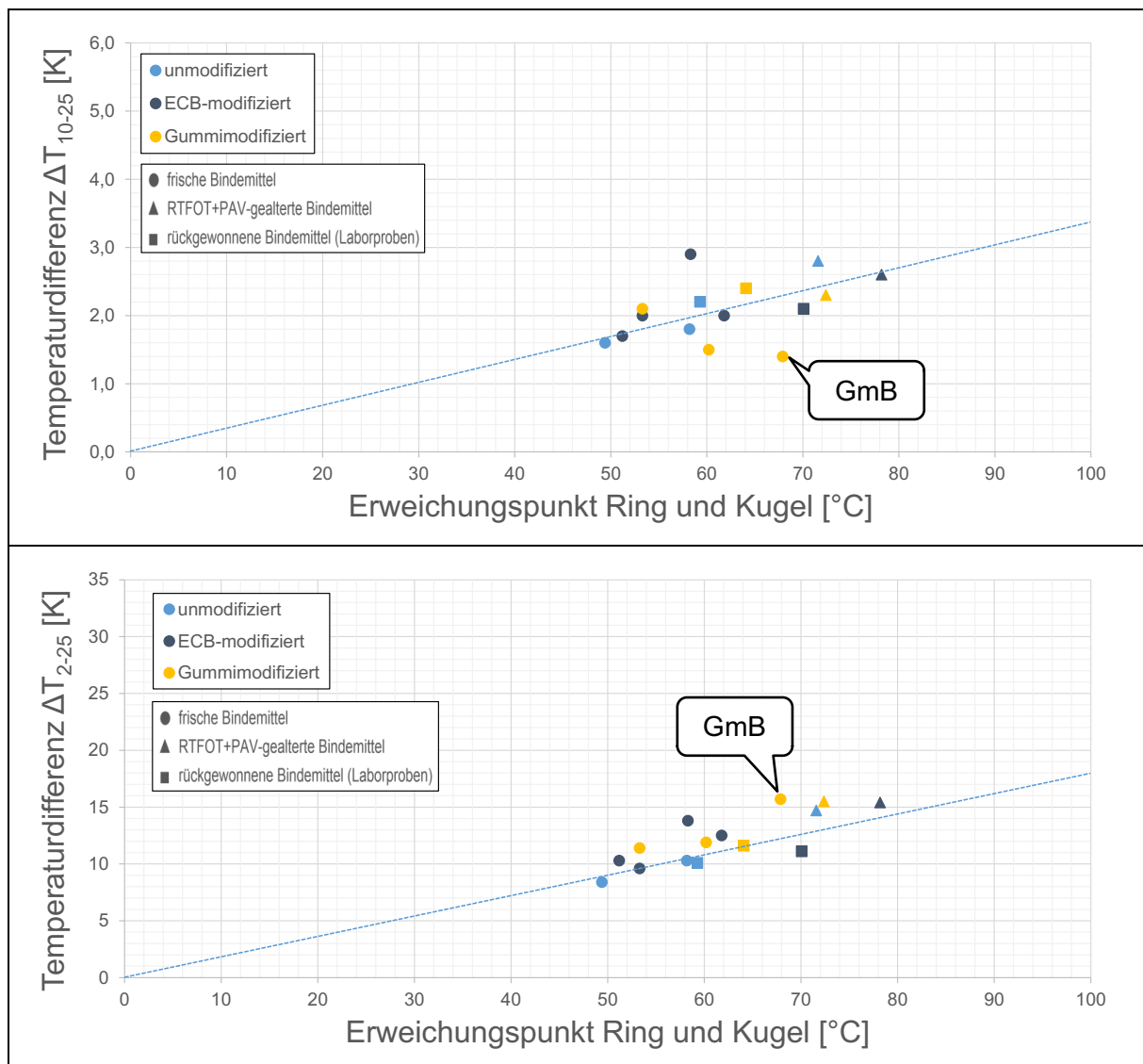
Abbildung 41: Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  (oben) bzw.  $\Delta T_{2-25}$  (unten) der unmodifizierten Bitumen

### ECB- und Gummimodifizierte Bitumen:

Der Abbildung 42 sind neben den Untersuchungsergebnissen der unmodifizierten Bitumen jene der ECB- und der Gummimodifizierten Bitumen zu entnehmen.

Beide Modifizierungsarten bewirken – bezogen auf die jeweiligen Erweichungspunkte Ring und Kugel – keine signifikante Veränderung der Ausbildung des Bindemittelsacks. Verglichen mit den unmodifizierten Bitumen weisen beide Modifizierungsarten im Mittel geringfügig höheren Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{2-25}$  auf. Bezüglich der Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{10-25}$  ist festzustellen, dass einige ECB- und Gummimodifizierte Bitumen höhere und andere niedrigere Werte aufweisen als unmodifizierte Bitumen mit vergleichbaren Erweichungspunkten Ring und Kugel.





**Abbildung 42:** Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  (oben) bzw.  $\Delta T_{2-25}$  (unten) der un-, der Polymer- (ECB) und der Gummimodifizierten Bitumen

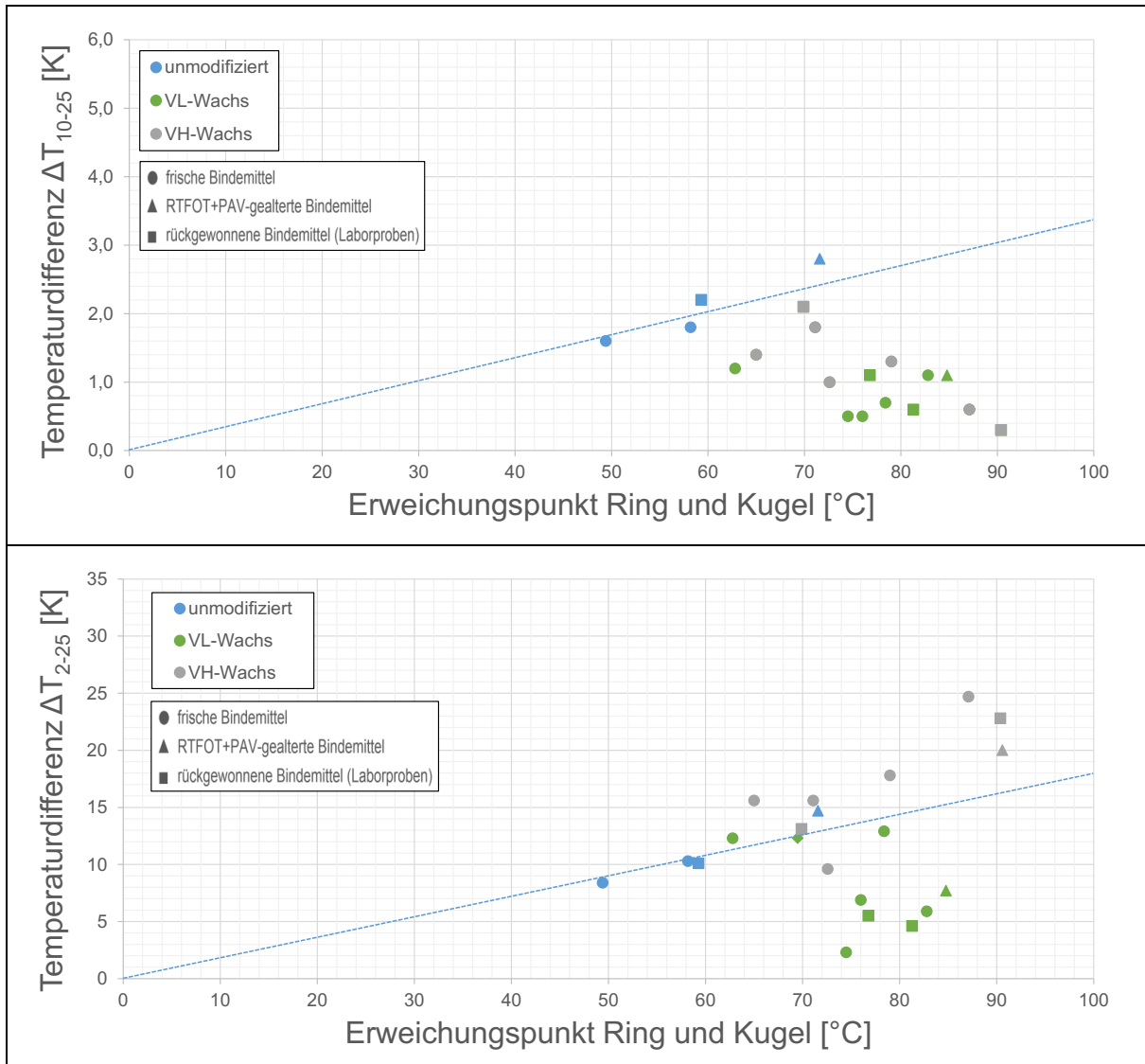
Eine Unterscheidung zwischen den drei Gruppen unmodifizierte, ECB- und Gummimodifizierte Bitumen kann auf Basis des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel anhand der Ausbildung des Bindemittelsacks nicht vorgenommen werden.

### Wachsmodifizierte Bitumen:

In Abbildung 43 sind neben den Ergebnissen der unmodifizierten die Ergebnisse aller untersuchten wachsmodifizierten Bitumen abgebildet.

Das an den exemplarischen Beispielen in Abbildung 40 bereits beschriebene abrupte Absinken der Kugeln bei wachsmodifizierten Bitumen wird durch die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  (in Abbildung 43 oben dargestellt) quantifiziert. Nahezu unabhängig vom Modifizierungsgrad und der Bindemittelkonditionierung (Alterung, Rückgewinnung) weisen die Wertepaare aus Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  durch die geringen Temperaturdifferenzen eine signifikante Abweichung von den Ergebnissen der unmodifizierten Bitumen

auf. Vor allem die höheren Modifizierungsgrade von 3 M.-% zeigen hierbei mit Erweichungspunkten Ring und Kugel über 70 °C und Temperaturdifferenz  $T_{10-25}$  unter 1,5 K sehr deutliche Unterschiede zu den unmodifizierten Bitumen auf.



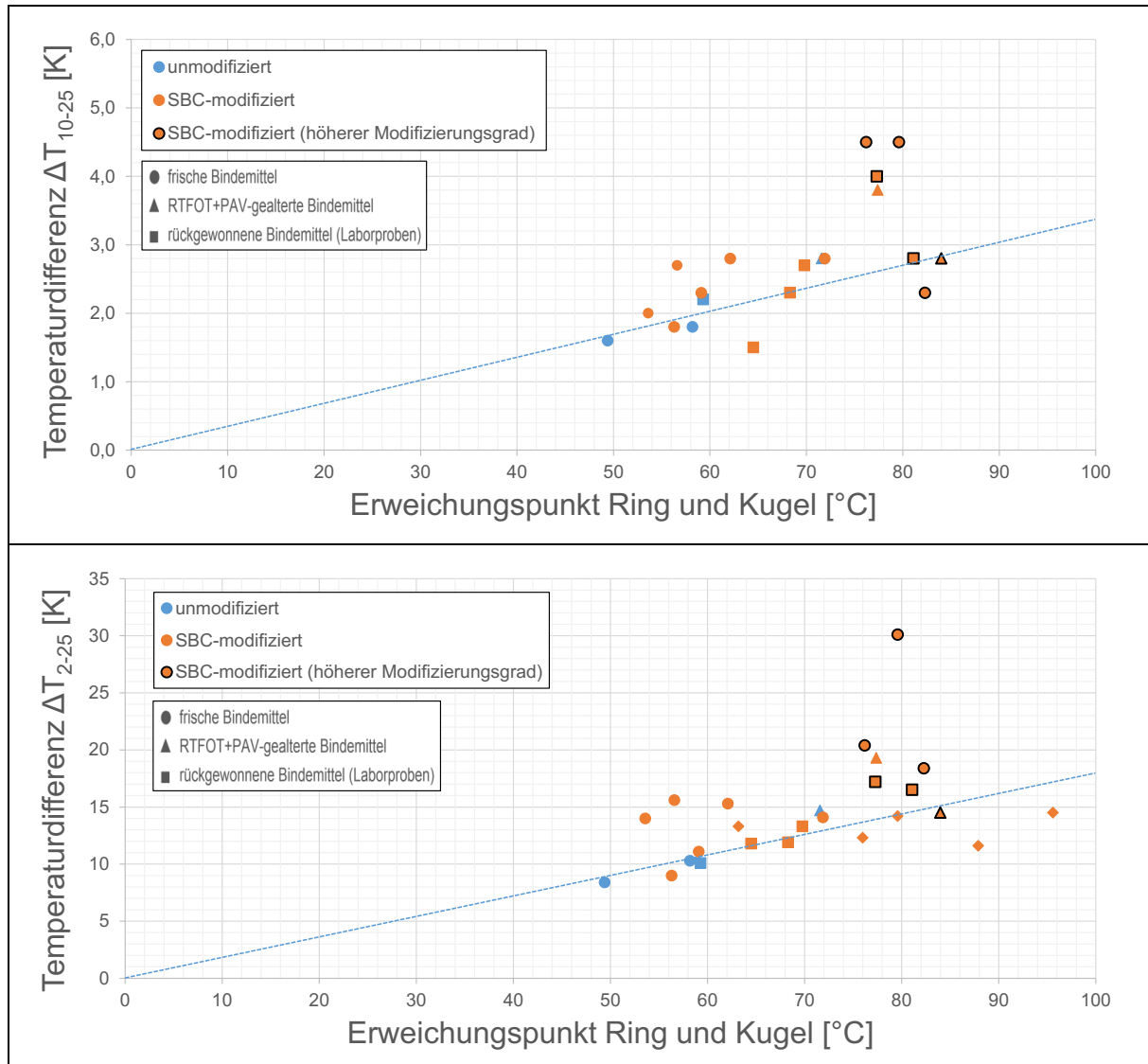
**Abbildung 43:** Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  (oben) bzw.  $\Delta T_{2-25}$  (unten) der un- und der wachsmodifizierten Bitumen

Die Anfangsphase des Absinkens unterscheidet sich bei den Wachsen der VL- und der VH-Gruppe deutlich. Wie es bereits die exemplarischen Beispiele in Abbildung 40 zeigen, tritt bei den Wachsen der VL-Gruppe nach einer langen Phase mit sehr geringen Verformungen ein abruptes Absinken ein. Bei den Wachsen der VH-Gruppe ist dagegen eine lange Anfangsphase zu beobachten, während der die Absinkgeschwindigkeit gering ist. Erst nach Erreichen einer Fallhöhe von etwa 5 bis 10 mm unterhalb der Startposition kommt es zu einem abrupten Absinken. Hierdurch ist die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{2-25}$  zwischen 2 und 25 mm Fallhöhe bei den Wachsen der VH-Gruppe deutlich größer als bei den Wachsen der VL-Gruppe.

Folglich sind durch die niedrigen Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{10-25}$  die wachsmodifizierten Bitumen von den unmodifizierten Bitumen zu unterscheiden. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{2-25}$  ermöglicht darüber hinaus eine Unterscheidung zwischen den Wachsen der VL- und der VH-Gruppe.

### SBC-modifizierte Bitumen:

In Abbildung 44 sind die Ergebnisse der unmodifizierten und der mittels SBC Polymermodifizierten Bitumen dargestellt. Zur Unterscheidung sind die Bindemittel mit einem höheren Modifizierungsgrad (4 bzw. 5 M.-% bei den selbst modifizierten Bitumen bzw. 40/100-65) durch eine schwarze Umrandung kenntlich gemacht.



**Abbildung 44:** Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  (oben) bzw.  $\Delta T_{2-25}$  (unten) der un- und der Polymermodifizierten (SBC) Bitumen

Generell steigen durch die Polymermodifizierung die Erweichungspunkte Ring und Kugel und die Temperaturdifferenzen zur Ausbildung des Bindemittelsacks an. Hierdurch liegen die Wertepaare aus Erweichungspunkt Ring und Kugel und  $\Delta T_{2-25}$  bzw.  $\Delta T_{10-25}$  in Abbildung 44 größtenteils oberhalb der blauen, gestrichelten Linie, die das durchschnittliche Verhalten der untersuchten, unmodifizierten Bitumen beschreibt. Zahlreiche SBC-modifizierte Bitumen weisen jedoch Temperaturdifferenzen auf, die nur unwesentlich über oder gar unter den durchschnittlichen Werten unmodifizierter Bitumen liegen. Diese Polymermodifizierten Bitumen sind trotz SBC-Modifizierung folglich nicht eindeutig von den unmodifizierten Bitumen zu unterscheiden.

Andere SBC-modifizierte Bitumen – vor allem drei höher polymermodifizierte Varianten – zeigen dagegen wesentlich größere Temperaturdifferenz  $\Delta T_{2-25}$  bzw.  $\Delta T_{10-25}$  auf, sodass bei diesen die Modifizierung deutlich feststellbar ist.

Einige SBC-modifizierte Bitumen sind auf Basis der Untersuchungsergebnisse eindeutig als solche zu erkennen. Der Umkehrschluss, dass es sich bei Proben mit Messergebnissen im Bereich der unmodifizierten Bitumen nicht um SBC-modifizierte Bitumen handelt, kann jedoch nicht gezogen werden.

### Quantitative Abgrenzung:

Zur quantitativen Bewertung der Bindemittel und damit zur Unterscheidung zwischen der zuvor beschriebenen „schnellen“ Ausbildung des Bindemittelsacks bei wachsmodifizierten Bitumen und der „langsamen“ Ausbildung des Bindemittelsacks bei Polymermodifizierten (SBC) Bitumen sind die Temperaturdifferenzen auf die jeweiligen Erweichungspunkt Ring und Kugel zu beziehen. Hierfür wird der folgende Kennwert eingeführt:

$$EP_1 = \frac{EP_{RuK}}{\Delta T_{10-25}}$$

Die untersuchten unmodifizierten Bitumen weisen mit Werten von 25,6 bis 32,3 einen mittleren  $EP_1$  von 28,9 auf. Der mittlere  $EP_1$  der wachsmodifizierten Bitumen beträgt dagegen 101,5, wobei das 70/100<sub>2Amid\_Rück</sub> mit 33,3 und das 70/100<sub>1,5Amid</sub> mit 39,5 die niedrigsten Ergebnisse aufweisen. Bei Werten von 16,9 bis 43,0 beträgt das arithmetische Mittel der  $EP_1$  der SBC-modifizierten Bitumen 26,3. Um die Wahrscheinlichkeit, unmodifizierte Bitumen als modifizierte Bitumen zu identifizieren, gering zu halten, sind die drei genannten Bindemittelarten anhand des  $EP_1$  wie folgt zu unterscheiden:

$EP_1 < 25$	→	SBC-modifiziertes Bitumen
$25 < EP_1 < 35$	→	Modifizierung nicht zu bewerten
$EP_1 > 35$	→	wachsmodifiziertes Bitumen

Bei der gewählten Unterscheidung werden 15 der 16 untersuchten wachsmodifizierten Bitumen als solche erkannt. Von den 17 untersuchten SBC-modifizierten Bitumen werden dagegen nur 6 eindeutig identifiziert, während die übrigen 11 Varianten Werte über 25 aufweisen und somit als unmodifiziert oder in zwei Fällen sogar als wachsmodifiziert identifiziert werden (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 45, oben).

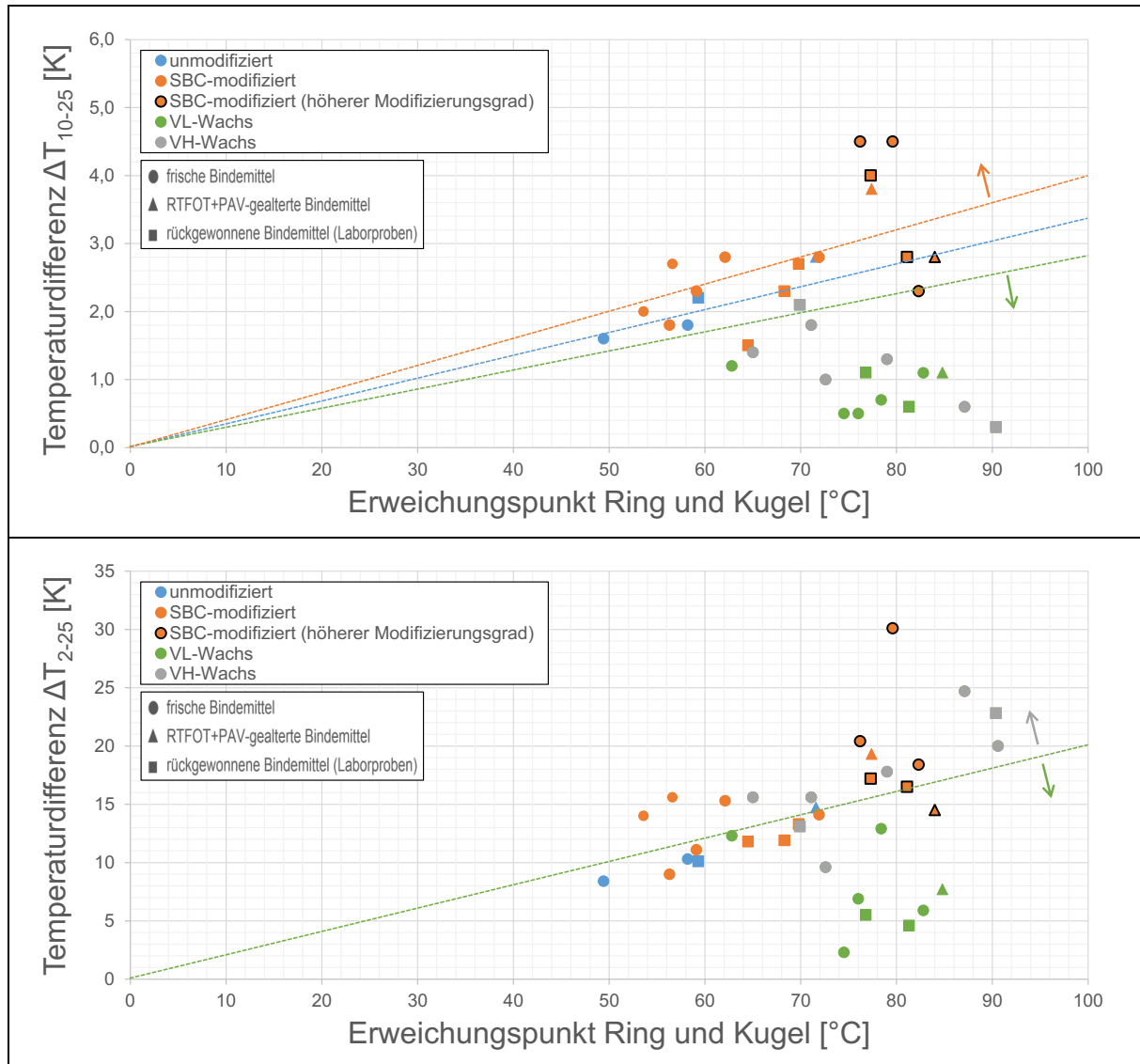
Eine Unterscheidung der Wachse kann – wie anhand von Abbildung 43 veranschaulicht – mit Hilfe der Temperaturdifferenz  $\Delta T_{2-25}$  quantifiziert werden. Zu diesem Zweck wird ein zweiter Kennwert  $EP_2$  wie folgt eingeführt:

$$EP_2 = \frac{EP_{RuK}}{\Delta T_{2-25}}$$

Aufgrund des durchgehend schnellen Absinkens der mittels VL-Wachs modifizierten Bitumen und des in der Anfangsphase langsamen Absinkens der mittels VH-Wachs modifizierten Bitumen können diese Gruppen wie folgt unterschieden werden:

$EP_2 < 5$	→	mit VH-Wachs modifiziertes Bitumen
$EP_2 > 5$	→	mit VL-Wachs modifiziertes Bitumen

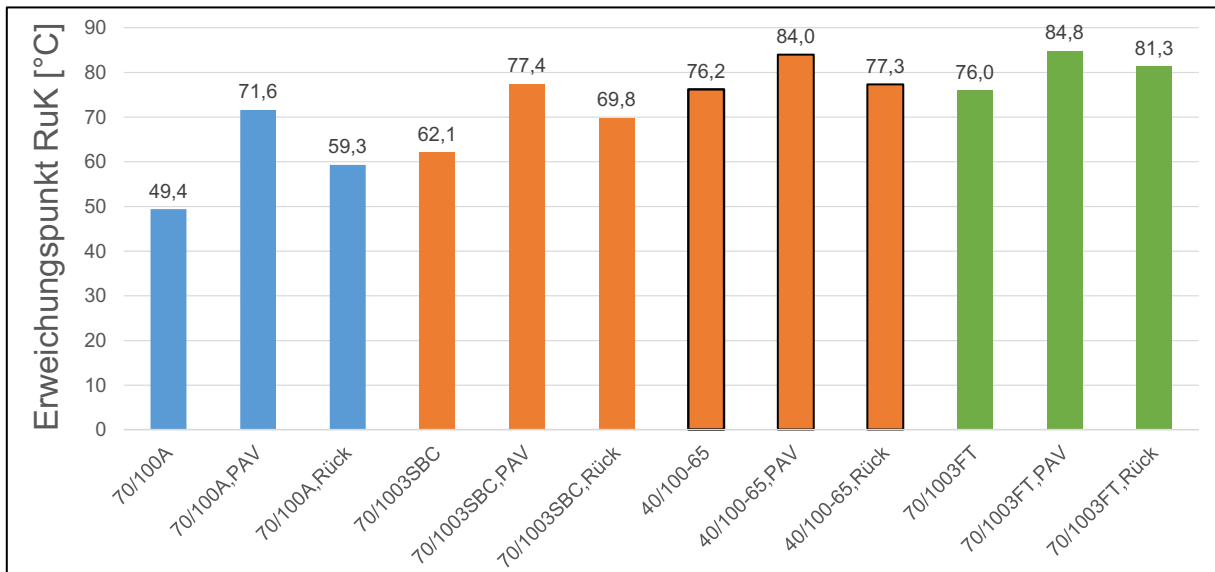
Bei dieser Unterscheidung werden sechs der acht mit VH-Wachs modifizierten und sieben der acht mit VL-Wachs modifizierten Bitumen korrekt identifiziert (siehe gestrichelte Linien in Abbildung 45, unten).



**Abbildung 45:** Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz  $\Delta T_{10-25}$  (oben) bzw.  $\Delta T_{2-25}$  (unten) der SBC- und der wachsmodifizierten Bitumen

### Entwicklung durch Alterung und Rückgewinnung:

Die Alterung und die Extraktion/Rückgewinnung beeinflussen die Bindemittleigenschaften deutlich. Die Veränderung der Bindemittleigenschaften fällt bei den unterschiedlich modifizierten Bitumen jedoch unterschiedlich aus. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 46 für die ausgewählten Varianten 70/100<sub>A</sub>, 70/100<sub>3SBC</sub>, 40/100-65 A und 70/100<sub>3FT</sub> die Erweichungspunkt Ring und Kugel zusammengefasst.



**Abbildung 46:** Einfluss von Alterung/Rückgewinnung auf Erweichungspunkt Ring und Kugel

Tendenziell nehmen die Erweichungspunkte Ring und Kugel unabhängig von der Bindemittelmodifizierung durch die Alterung zu. Am deutlichsten tritt diese Zunahme bei den unmodifizierten Bitumen auf. So steigt der Erweichungspunkt bei dem 70/100<sub>A</sub> von 49,4 °C im frischen Zustand auf 71,6 °C nach RTFOT- und PAV-Alterung. Auch durch die Asphaltherstellung, -alterung, Extraktion und Bindemittelrückgewinnung ist bei dem 70/100<sub>A</sub> mit 9,8 K der deutlichste Anstieg des Erweichungspunktes Ring und Kugel festzustellen.

Bei den Polymermodifizierten Bitumen fällt der Anstieg des Erweichungspunktes Ring und Kugel geringer aus. Die Differenz der Erweichungspunkte Ring und Kugel zwischen frischem und RTFOT- und PAV-gealtertem Zustand beträgt bei dem 70/100<sub>3SBC</sub> 15,2 K und bei dem 40/100-65 A 7,8 K. Neben der Alterung der Grundbitumen sind hierbei ein Rückgang der Polymerwirkung und/oder der geringere Einfluss der Polymere bei höherer Steifigkeit der Basisbitumen festzustellen.

Ein vergleichbarer Effekt zeigt sich bei dem 70/100<sub>3FT</sub>, bei dem mit 8,4 K durch Laboralterung und 5,3 K bei dem rückgewonnenen Bindemittel ebenfalls eine relativ geringe Zunahme des Erweichungspunktes Ring und Kugel festzustellen ist.

### **Bewertung der Praxisproben:**

Die aufgestellten Kriterien zur Identifizierung der Modifizierungsart anhand des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel wurden auf die 17 im Laufe des FE-Projektes entnommenen Praxisproben angewendet. In Tabelle 11 sind hierzu neben den Erweichungspunkten Ring und Kugel die Kennwerte EP<sub>1</sub> und EP<sub>2</sub> zusammengefasst. Anhand EP<sub>1</sub> erfolgte die Unterscheidung in unmodifizierte, Polymer- und wachsmodifizierte Bitumen. Die wachsmodifizierten Bitumen wurden zudem auf Basis des EP<sub>2</sub> den Gruppen VL und VH zugeordnet.

Wie den Bewertungen in Tabelle 11 zu entnehmen ist, werden vier wachsmodifizierte Bitumen als solche erkannt. Die Wachstypen (in den Fällen jeweils VL) werden ebenfalls korrekt identifiziert. Die Proben BK W1 und BK W5 werden dagegen als unmodifizierte Bitumen identifiziert. Bei der Probe BK W1 handelt es sich jedoch entgegen der Erwartungen um ein unmodifiziertes Bitumen (siehe Ausführungen in den nächsten Abschnitten), womit die Identifizierung korrekt ist. Die Probe BK W5 konnte dagegen nicht korrekt identifiziert werden.

Von den fünf Polymermodifizierten Bitumen wurde nur eins als solches erkannt. Die übrigen Proben lieferten Ergebnisse, die auf keine bzw. in einem Fall auf eine Wachsmodifizierung schließen lassen.

Gummimodifizierte Bitumen sind auf Basis des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel nicht zu erkennen. Da eine Gummimodifizierung spätestens bei der Bindemittelrückgewinnung durch Geruch und Zusammensetzung festgestellt wird, ist deren Identifizierung vielleicht auch nicht so relevant.

Die Identifizierung mehrfachmodifizierter Bitumen (SBC und Wachs) ist anhand der Kennwerte des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel nicht möglich, da der EP1 nur eine Unterscheidung in die drei Gruppen unmodifiziert, polymer- bzw. wachsmodifiziert zulässt.

Probe	EP RuK	EP <sub>1</sub>	EP <sub>2</sub>	Bewertung
	°C	-	-	
BK 1	57,2	31,8	7,7	Unmodifiziert
BK 2	86,7	29,9	5,7	Unmodifiziert
BK P1	63,2	27,5	4,8	Unmodifiziert
BK P2	87,9	32,6	7,6	Unmodifiziert
BK P3	76,0	28,1	6,2	Unmodifiziert
BK P4	79,6	16,2	5,6	PmB
BK P5	95,6	35,4	6,6	WmB (VL)
BK W1	69,5	31,6	5,7	Unmodifiziert
BK W2	68,2	40,1	7,1	WmB (VL)
BK W3	70,1	35,1	8,3	WmB (VL)
BK W4	75,1	53,6	7,4	WmB (VL)
BK W5	65,8	29,9	7,4	Unmodifiziert
BK W6	78,4	46,1	9,3	WmB (VL)
BK G1	77,3	28,6	5,6	Unmodifiziert
BK G2	71,7	32,6	5,4	Unmodifiziert
BK PW1	90,7	39,4	8,5	WmB (VL)
BK PW2	82,4	28,4	5,2	Unmodifiziert

Tabelle 11: Untersuchungsergebnisse (EP RuK) der Praxisproben inkl. Bewertung

### Zusammenfassung:

Generell liefern die erweiterten Erweichungspunkte Ring und Kugel die Möglichkeit, wachsmodifizierte Bitumen mit hoher Wahrscheinlichkeit als solche zu identifizieren. Eine Einschätzung der Wachsort (VH oder VL) ist ebenfalls möglich. SBC-modifizierte Bitumen werden jedoch nur in wenigen Fällen als solche erkannt. Zahlreiche SBC-modifizierte, vereinzelte wachsmodifizierte, ECB- und Gummimodifizierte Bitumen können auf Basis des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel nicht von unmodifizierten Bitumen unterschieden werden.

## 7.2. Dynamisches Scherrheometer (DSR)

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der DSR-Analytik ausgewertet. Die Abbildung 47 gibt einen Überblick über die durchgeführten Untersuchungen und die sich daraus jeweils ergebenden Erkenntnisse.

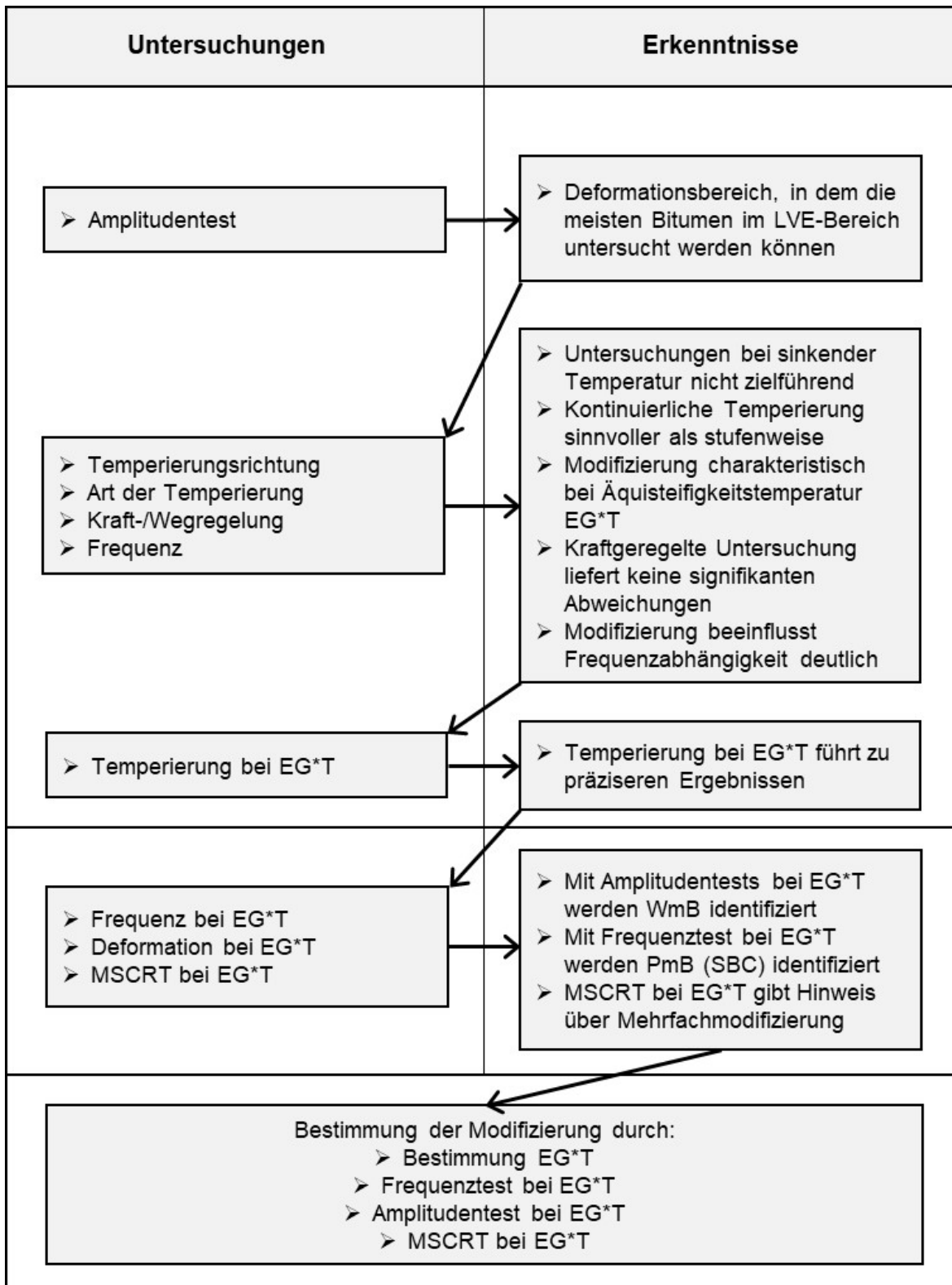


Abbildung 47: Übersicht über durchgeführte Untersuchungen und daraus hervorgegangene Erkenntnisse



Die Auswertungen der Untersuchungen zur optimalen Ansprache der Bindemittel sind in Anhang A3 ausgeführt. Das Fazit dieser Untersuchungen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Amplitudentest
  - In dem Temperaturbereich der Messungen ( $\geq 40$  °C) bewirkt die Steifigkeit des Basisbitumens bei einer Deformation von 1 % ausschließlich Belastung innerhalb des LVE-Bereichs.
  - Mit Ausnahme der WmB werden in dem Temperaturbereich der Messungen bei einer Deformation von 1 % auch durch die Modifizierungen keine Überschreitungen des LVE-Bereichs bewirkt.
  - Bei Temperaturen nahe der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  liegen bei WmB die Grenzen des LVE-Bereichs oftmals unter 1 % Deformation. Geringe Auslenkwinkel bzw. Spannungen können jedoch bei weniger exakt messenden DSR die Präzision der Messergebnisse bei einer Deformation unter 1 % beeinträchtigen, wodurch bei Deformationen unter 1 % die Messergebnisse bei allen Proben weniger präzise sind.
  - Zur Bestimmung der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  werden daher Untersuchungen mit einer konstanten Deformation von 1 % durchgeführt.
- Temperierungsrichtung
  - Bei WmB führt die Überschreitung der Grenzen des LVE-Bereichs oberhalb der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  zu einer deutlichen Beeinflussung der Untersuchungsergebnisse.
  - Bei den übrigen Proben ist kein signifikanter Einfluss der Temperierungsrichtung auf die Untersuchungsergebnisse festzustellen.
  - Die Ermittlung der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  erfolgt bei steigender Temperatur.
- Temperierungsart
  - Der Einfluss der Temperierungsart auf die Untersuchungsergebnisse ist relativ gering und nicht von Bedeutung für die Bestimmung der Modifizierungsart.
  - Bei kontinuierlicher Erwärmung können weitere Untersuchungen nach dem Erreichen der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  bei dieser Temperatur durchgeführt werden.
  - Die Ermittlung der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  erfolgt bei kontinuierlicher Temperierung.
- Kraft-/Wegregelung
  - Zur Beschleunigung des Versuchsablaufs und da bei der Fragestellung des FE-Projektes (Modifizierung im Ausbauasphalt) rheologische Kennwerte erst bei höheren Temperaturen relevant sind, werden die Untersuchungen bei 40 °C gestartet.
  - Bei Deformationen von 1 % liegen bei der Starttemperatur von 40 °C keine Überschreitungen des LVE-Bereichs vor.
- Frequenz und Steifigkeit
  - Bei einer Frequenz von 0,1 Hz sind die meisten modifizierten Bitumen deutlicher voneinander zu unterscheiden als bei einer Frequenz von 1,59 Hz.
  - Bei einer Äquisteifigkeitstemperatur von 1 kPa bei 1,59 Hz sind viele Modifizierungsarten deutlicher zu unterscheiden als bei einer Äquisteifigkeitstemperatur von 15 kPa bei 1,59 Hz. Bei der Äquisteifigkeitstemperatur von 1 kPa bei

1,59 Hz entsprechen hierauf folgende Untersuchungen mit geringerer Frequenz jedoch nicht mehr den Vorgaben der [DIN EN 14770, 2013]. Die Präzision der Messergebnisse wäre möglicherweise geringer.

- Für die weiteren Untersuchungen wird die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  bei der Frequenz von 1,59 Hz für die Steifigkeit von 15 kPa ermittelt. Im Anschluss werden bei dieser Temperatur weitere Untersuchungen durchgeführt.
- **Temperierungszeit bei  $EG^*T$** 
  - Die Temperierungszeit hat einen Einfluss auf die Messergebnisse.
  - Die weiteren Untersuchungen bei der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  erfolgen nach einer zehnmütigen Temperierung bei dieser Temperatur.
- **Definition und weiteres Vorgehen**
  - **Die bei kontinuierlicher Erwärmung bei der Frequenz 1,59 Hz ermittelte Äquisteifigkeitstemperatur bei 15 kPa wird als  $EG^*T$  definiert.**
  - **Alle weiteren Untersuchungen erfolgen mit jeweils derselben Probe nach einer zehnmütigen Temperierung bei  $EG^*T$ .**

### **Charakteristische Eigenschaften der Modifizierungsarten und Kennwerte zu deren Identifizierung**

Zur Bestimmung der charakteristischen Eigenschaften der Modifizierungsarten werden die Einflüsse der Deformation und der Frequenz – jeweils bei der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  – analysiert. Zudem wird bei ausgewählten Proben der Einfluss der Modifizierungsart auf die Ergebnisse eines MSCR-Tests bewertet. Hierbei werden die bestmöglichen Kriterien und jeweils mögliche Kennwerte zur Identifizierung der Modifizierungsarten auf Basis der frischen, der gealterten und der rückgewonnenen Laborproben entwickelt.

### **Einfluss der Deformation bei $EG^*T$**

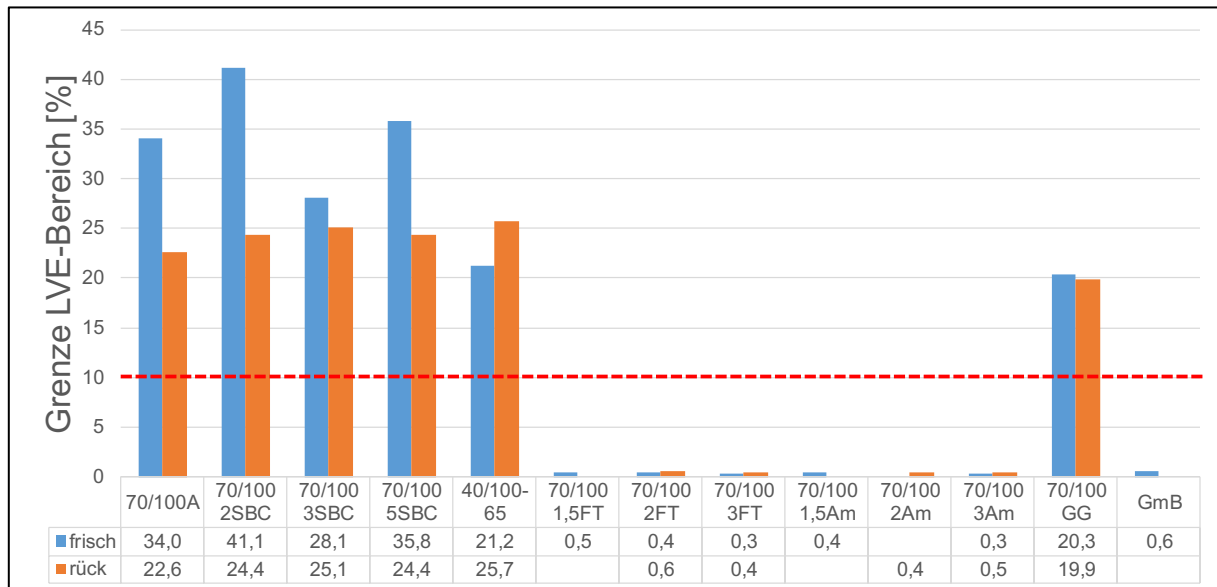
Aus den Amplitudentests bei der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  wurden die Grenzen des LVE-Bereichs der unterschiedlich modifizierten Bitumen ermittelt. Entsprechend [DIN EN 14770, 2013] gilt das Unterschreiten von 5 % gegenüber dem Anfangswert<sup>4</sup> des Speichermoduls als Kriterium für das Erreichen der Grenze des LVE-Bereichs.

Die in Abbildung 48 dargestellten Grenzen des LVE-Bereichs zeigen, dass wachsmodifizierte Bitumen deutlich geringere Werte aufweisen als unmodifizierte bzw. Polymermodifizierte Bitumen. Dies gilt sowohl für die frischen als auch für die rückgewonnenen Bindemittel.

Da die Amplitudentests bei der jeweiligen  $EG^*T$  durchgeführt werden, tritt selbst bei sehr harten bzw. stark gealterten Bindemitteln kein signifikanter Rückgang der Grenze des LVE-Bereichs auf.

Somit ist auf Basis der Amplitudentests bei  $EG^*T$  eine eindeutige Abgrenzung der wachsmodifizierten Bitumen zu den nicht-modifizierten bzw. Polymermodifizierten Bitumen gegeben. Der Grenzwert muss auf Basis der untersuchten Laborproben zwischen 0,6 % ( $70/100_{2FT\_rück}$ ) und 19,9 % ( $70/100_{GG\_rück}$ ) liegen. Gewählt wurde im Rahmen des FE-Projektes die Deformation von 10 %.

<sup>4</sup> Um auch die Bindemittel quantitativ zu bewerten, die im untersuchten Deformationsbereich von 0,1 bis 100 % keinen konstanten Speichermodul aufweisen, wurde das arithmetische Mittel der ersten drei Messwerte als Anfangswert des Speichermoduls angenommen.



**Abbildung 48:** Grenze des LVE-Bereichs frischer und rückgewonnener Bindemittel

Auffällig sind die Ergebnisse der Gummimodifizierten Bitumen. Während das selbst modifizierte 70/100<sub>GG</sub> Werte deutlich über 10 % aufweist und damit der Gruppe der unmodifizierten bzw. Polymermodifizierten Bitumen zuzuordnen ist, ist das fertigmodifizierte GmB mit 0,6 % als wachsmodifiziertes Bitumen zu bewerten. Hieraus ist zu vermuten, dass das fertigmodifizierte GmB eine zusätzliche Modifizierungskomponente beinhaltet.

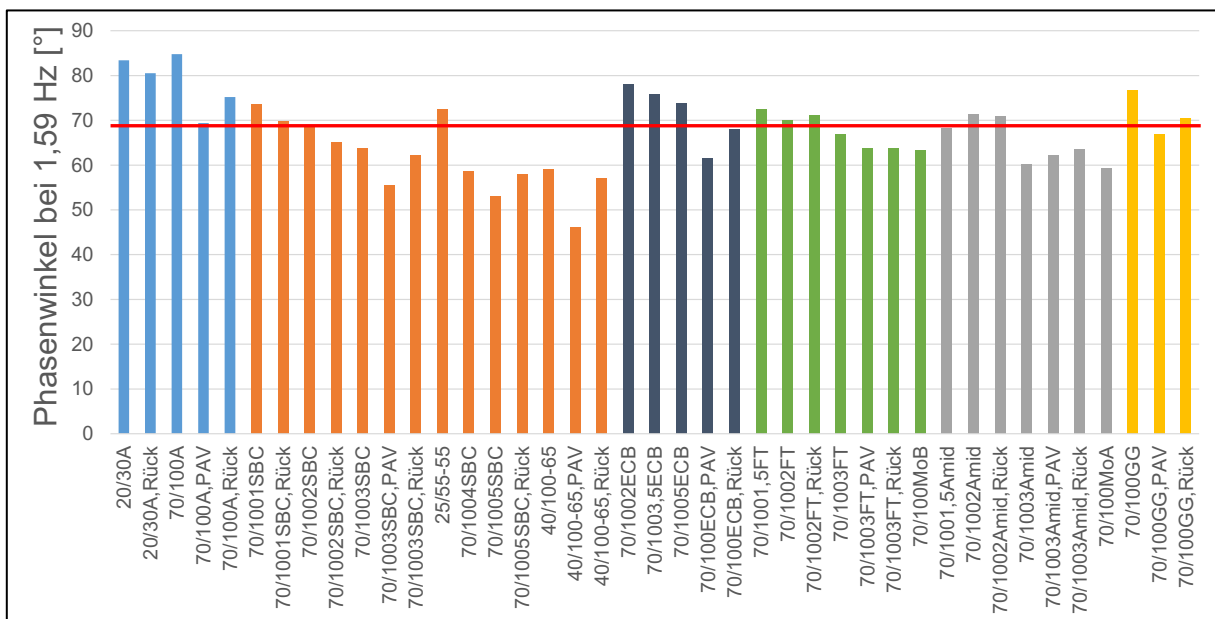
### Einfluss der Frequenz bei EG\*T

Bei der Äquisteifigkeitstemperatur EG\*T zeigen die SBC-Modifizierungen aufgrund der relativ geringen Steifigkeit des Basisbitumens deutliche Einflüsse auf die rheologischen Kennwerte. So bewirken die Modifizierungen einen signifikanten Rückgang des Phasenwinkels bei der Prüffrequenz von 1,59 Hz. Bei frischen Bindemitteln ist hierdurch eine Unterscheidung in SBC-modifizierte und unmodifizierte Bitumen möglich.

Die Bindemittelalterung bewirkt jedoch auch bei den unmodifizierten Bitumen einen Rückgang des Phasenwinkels bei EG\*T. So liegt der Phasenwinkel bei gealterten oder aus Ausbausphaltrückgewonnenen, unmodifizierten Bitumen oftmals im Bereich von 70 ° (siehe Phasenwinkel der Probe 70/100<sub>PAV</sub> bzw. der Praxisproben in Tabelle 9). Um eine fälschliche Identifizierung unmodifizierter Bitumen als SBC-modifiziert zu vermeiden, muss eine praxistaugliche Grenze zur Identifizierung von SBC-modifizierten Bitumen im Ausbausphaltrückgewonnenen Bereich folglich unter 70 ° liegen (siehe gestrichelte Linie bei 69 ° in Abbildung 49).

Hierdurch ist bei Einbeziehung der gealterten und der rückgewonnenen Bindemittel keine scharfe Trennung zwischen den Bindemitteln mit und ohne SBC-modifizierung auf Basis des Phasenwinkels bei EG\*T gegeben. Bei einem zur Bewertung von Ausbausphaltrückgewonnenen praktikablen Grenzwert von 69 ° werden 6 der 27 untersuchten Bindemittel (WmB nicht einbezogen, da diese anhand des LVE-Bereichs identifiziert werden) nicht korrekt bewertet (siehe Tabelle 12). Dies betrifft neben den im Labor modifizierten Bitumen mit 1 bzw. 2 M.-% SBC-Gehalt beispielsweise auch ein handelsübliches gebrauchsfertiges 25/55-55 A

Um die Gruppe der SBC-modifizierten Bitumen trotz der Einflüsse von Alterung und Rückgewinnung eindeutig identifizieren zu können, wird der Einfluss der Prüffrequenz bei EG\*T im Folgenden näher betrachtet.

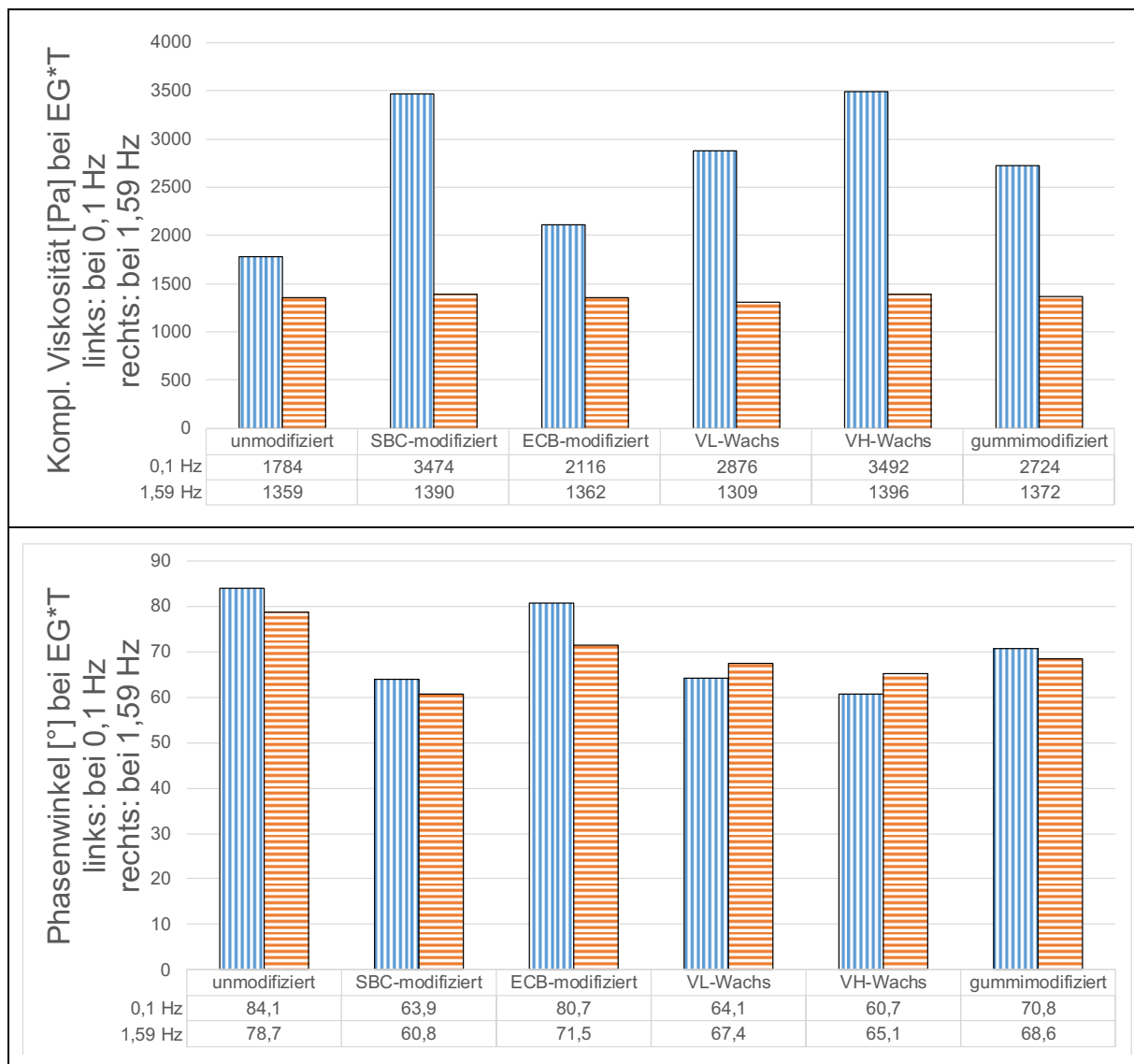


**Abbildung 49:** Phasenwinkel der Laborproben bei 1,59 Hz und EG\*T

Die durchgeführten Frequenztests bei EG\*T zeigen bei den unmodifizierten Bitumen eine relativ geringe Zunahme der komplexen Viskosität mit abnehmender Frequenz. Im Mittel aller frischen, gealterten und rückgewonnenen unmodifizierten Bitumen steigen die komplexen Viskositäten um 31 % an (Abbildung 50, oben). Deutlich größer ist die Auswirkung der Frequenz bei den modifizierten Bitumen. So weisen die SBC-modifizierten Varianten eine durchschnittliche Zunahme von 144 % auf.

Bei einer Frequenz von 0,1 Hz ist für die meisten modifizierten Bindemittel eine Zunahme der Phasenwinkel festzustellen (Abbildung 50, unten). Bei den unmodifizierten Bitumen, die ohnehin schon Werte nahe des Maximalwertes von 90 ° aufweisen, beträgt die Zunahme des Phasenwinkels im Mittel 5,4 °. Bei den SBC-modifizierten Varianten ist die Zunahme mit durchschnittlich 3,0 ° geringer. Der Einfluss der Modifizierungen auf den Phasenwinkel wird bei niedriger Frequenz deutlicher.

Aus den beschriebenen Gründen ist der Einfluss der SBC-Modifizierung am deutlichsten am Speichermodul  $G'$  bei der Frequenz von 0,1 Hz abzulesen.



**Abbildung 50:** Komplexe Viskosität (oben) bzw. Phasenwinkel (unten) bei EG\*T für 0,1 Hz (je links) und 1,59 Hz (je rechts)

Zur Bestimmung der Modifizierung sind in Abbildung 51 die Speichermoduln bei EG\*T und 0,1 Hz den Äquisteifigkeitstemperaturen der jeweiligen Bindemittel gegenübergestellt.

Die unmodifizierten sowie die ECB- und die Gummimodifizierten Bitumen weisen durchweg niedrige Speichermoduln bei 0,1 Hz auf. Bei starker Alterung (RTFOT und PAV) steigen die Speichermoduln jedoch an. Allein der Speichermoduln bei 0,1 Hz ist hierdurch nicht als Kriterium zur Unterscheidung zwischen unmodifizierten (einschließlich ECB- und Gummimodifizierten Bitumen) und SBC-modifizierten Bitumen geeignet. Das zeigt auch die Anzahl an falsch bewerteten Proben: bei einer gewählten Grenze von 340 Pa werden 4 der 27 Proben nicht korrekt bewertet (siehe Tabelle 12).

Durch die Alterung nehmen neben den Speichermoduln auch die die EG\*T zu. In der bivariaten Darstellung (Abbildung 51) sind unmodifizierte Bitumen unterhalb der blauen Linie zu finden. Gleiches gilt im Wesentlichen für die ECB- und Gummimodifizierten Bitumen. Einzige Ausnahme ist wiederum das fertigmodifizierte Gummimodifizierte Bitumen GmB. Vermutlich wurde neben Gummigranulat noch ein weiteres Additiv verwendet.

SBC-modifizierten Bitumen sind oberhalb der blauen Linie. Mit Ausnahme der beiden mit nur 1 M.-% SBC modifizierten Bitumen (als Quadrat dargestellt) ist eine deutliche Unterscheidung der SBC-modifizierten Bitumen möglich. Die übrigen SBC-modifizierten Bitumen liegen oberhalb der orangenen Linie in Abbildung 51.

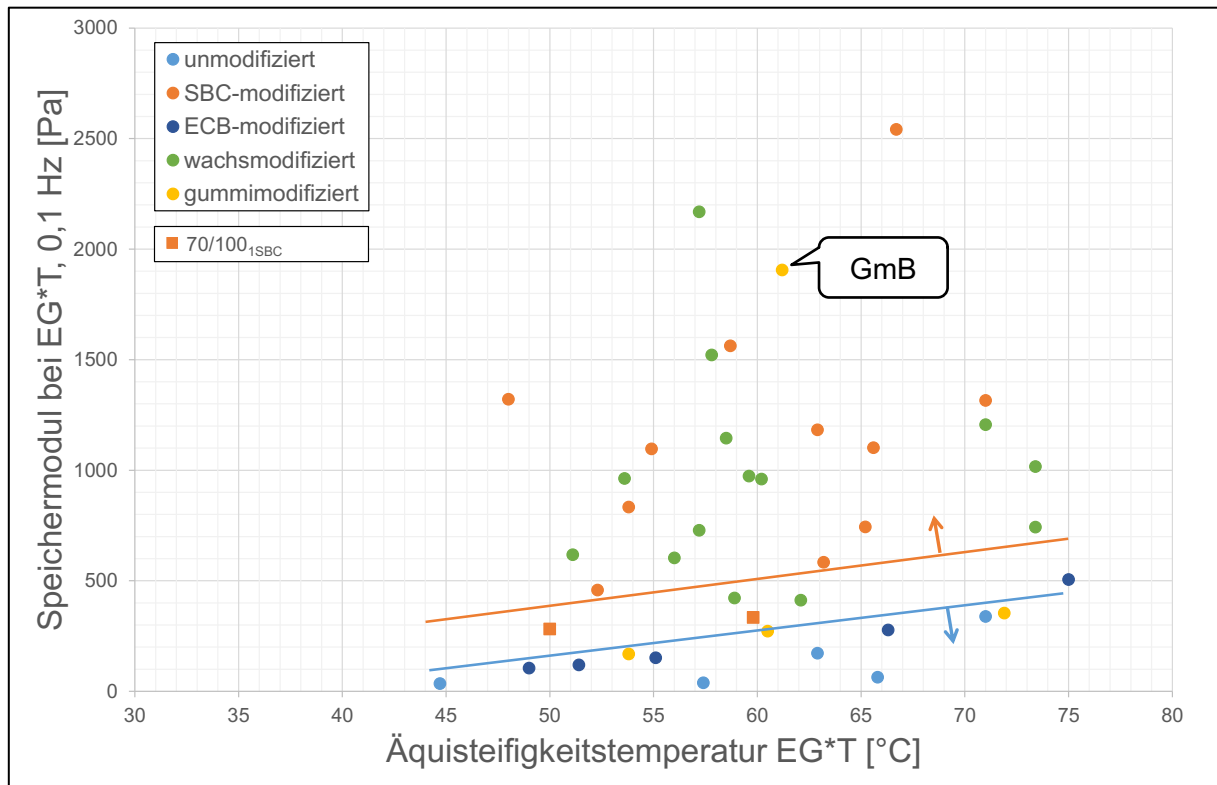
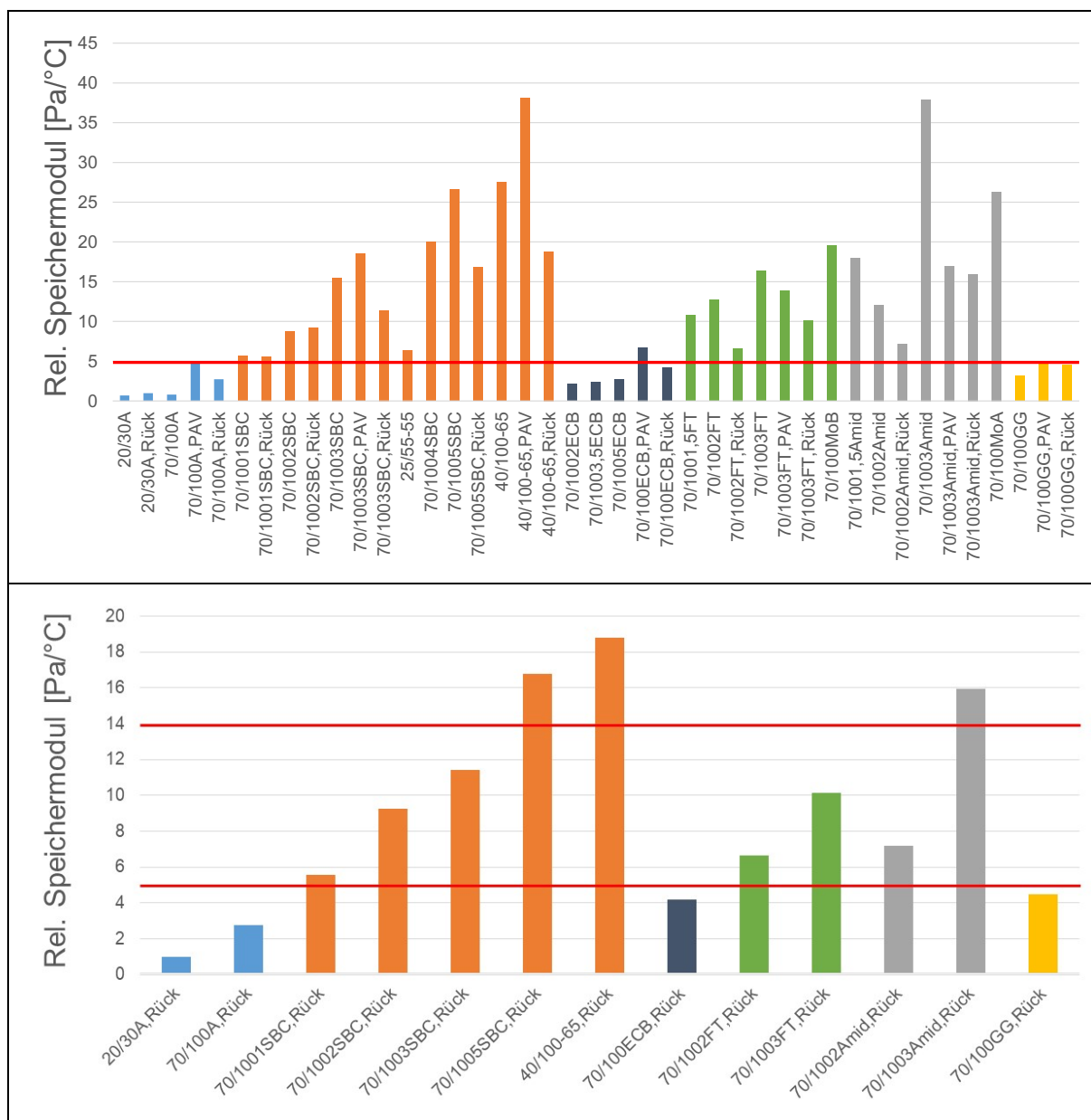


Abbildung 51: Speichermoduln bei EG\*T, 0,1 Hz in Abhängigkeit von der EG\*T

Als Kennwert zur Identifizierung der SBC-modifizierten Bitumen unter Berücksichtigung der alterungsbedingten Zunahme des Speichermoduls ist der Quotient von Speichermodul und EG\*T bei 0,1 Hz geeignet:

$$G'_{(EG^*T)} = \frac{G'_{(EG^*T, 0,1 \text{ Hz})}}{EG^*T}$$

mit:  $G'_{(EG^*T)}$  Relativer Speichermodul [Pa/°C]  
 $G'_{(EG^*T, 0,1 \text{ Hz})}$  Speichermodul bei EG\*T und 0,1 Hz



**Abbildung 52:** Relative Speichermoduln ( $G'/EG^*T$ ) aller Laborproben (oben) bzw. der rückgewonnenen Laborproben (unten)

In Abbildung 52 (oben) sind die relativen Speichermoduln der Laborproben im frischen, gealterten und rückgewonnenen Zustand dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine Zunahme durch die Laboralterung und eine Abnahme vor allem bei höheren Modifizierungsgraden durch die Rückgewinnung. Dennoch ist der höchste im Rahmen des FE-Projektes gemessene Wert der unmodifizierten Bitumen mit  $4,8 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$  ( $70/100_{\text{PAV}}$ ) kleiner als der niedrigste Wert eines SBC-modifizierten Bitumens von  $5,6 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$  ( $70/100_{1\text{SBC}}$ ).

Probe	$\delta_{(1,59 \text{ Hz})}$	$G^*_{(0,1 \text{ Hz})}$	$G'_{(EG+T)}$
	°	Pa	Pa/°C
<b>Grenzwert</b>	<b>69</b>	<b>340</b>	<b>5</b>
20/30 <sub>A</sub>	83,4	39	0,7
20/30 <sub>A_Rück</sub>	80,5	59	1,0
70/100 <sub>A</sub>	84,8	35	0,8
70/100 <sub>A_PAV</sub>	69,4	339	4,8
70/100 <sub>A_Rück</sub>	75,2	172	2,7
70/100 <sub>2ECB</sub>	78,0	105	2,1
70/100 <sub>3,5ECB</sub>	75,9	119	2,3
70/100 <sub>5ECB</sub>	73,8	154	2,8
70/100 <sub>ECB_PAV</sub>	61,6	505	6,7
70/100 <sub>ECB_Rück</sub>	67,9	280	4,2
70/100 <sub>GG</sub>	76,7	169	3,1
70/100 <sub>GG_PAV</sub>	66,9	354	4,9
70/100 <sub>GG_Rück</sub>	70,4	272	4,5
70/100 <sub>1SBC</sub>	73,6	281	5,6
70/100 <sub>1SBC_Rück</sub>	69,7	334	5,6
70/100 <sub>2SBC</sub>	68,7	458	8,8
70/100 <sub>2SBC_Rück</sub>	65,0	586	9,2
70/100 <sub>3SBC</sub>	63,8	833	15,5
70/100 <sub>3SBC_PAV</sub>	55,4	1316	18,5
70/100 <sub>3SBC_Rück</sub>	62,2	744	11,4
25/55-55	72,4	354	6,4
70/100 <sub>4SBC</sub>	58,7	1096	20,0
70/100 <sub>5SBC</sub>	53,0	1563	26,6
70/100 <sub>5SBC_Rück</sub>	58,0	1102	16,8
40/100-65	59,1	1321	27,5
40/100-65 <sub_pav< sub=""></sub_pav<>	46,2	2541	38,1
40/100-65 <sub_rück< sub=""></sub_rück<>	57,1	1183	18,8
Mittelwert SBC-modifizierte Bitumen	61,6	979,4	16,3
Mittelwert nicht SBC-modifizierte Bitumen	74,2	200,1	3,1
Differenz der Mittelwerte	12,6	779,3	13,2
<b>Anzahl der richtig bewerteten Proben</b>	<b>21</b>	<b>23</b>	<b>26</b>
<b>Anzahl der falsch bewerteten Proben</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>1</b>

**Tabelle 12:** Vergleich der Bewertungskriterien zur Identifizierung SBC-modifizierter Bitumen mittels DSR

Da die rückgewonnenen Bindemittel für die Praxis die größte Relevanz haben, sind in Abbildung 52 (unten) die relativen Speichermoduln der rückgewonnenen Bindemittel dargestellt. Hierbei sind zwischen den nicht modifizierten und den SBC-modifizierten Bitumen deutliche Unterschiede festzustellen. Zudem nehmen die relativen Speichermoduln mit ansteigendem SBC-Modifizierungsgrad kontinuierlich zu.



Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse sind daher folgende Unterscheidungen anhand der relativen Speichermoduln sinnvoll:

- unmodifiziert:  $G'(EG^*T) < 5,0 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$
- SBC-modifiziert:  $5,0 < G'(EG^*T) < 14,0 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$
- höher SBC-modifiziert:  $G'(EG^*T) > 14,0 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$

Auch bei Einbeziehung der ECB- und der Gummimodifizierten Bitumen wird lediglich eine der 27 untersuchten Laborproben ( $70/100_{\text{ECB\_PAV}}$ ) nicht korrekt identifiziert. Über den relativen Speichermodul ist folglich die sichere Identifizierung von SBC-modifizierten Bitumen möglich.

### MSCR-Test bei $EG^*T$

Zur Unterscheidung von wachsmodifizierten auf der einen, und Polymer- und wachsmodifizierten Bitumen auf der anderen Seite wurde nach der Bestimmung des relativen Speichermodul und der Grenze des LVE-Bereichs ein MSCR-Test durchgeführt.

Charakteristisch für die SBC-Modifizierung ist beim MSCR-Test vor allem die Rückformung R. Wie Abbildung 53 zu entnehmen ist, steigt die Rückformung mit zunehmendem SBC-Gehalt an. Während die Rückformung bei den frischen, nicht SBC-modifizierten Bitumen 2,7 bis 10,9 % beträgt, liegt sie bei sämtlichen SBC-modifizierten Bitumen über 25 %.

Durch die Alterung steigt die Rückformung jedoch an. Hierdurch liegt sie bei den nicht SBC-modifizierten Bitumen nach PAV-Alterung bzw. Rückgewinnung bei 18,7 bis 27,5 %. (vgl. Abbildung 53)

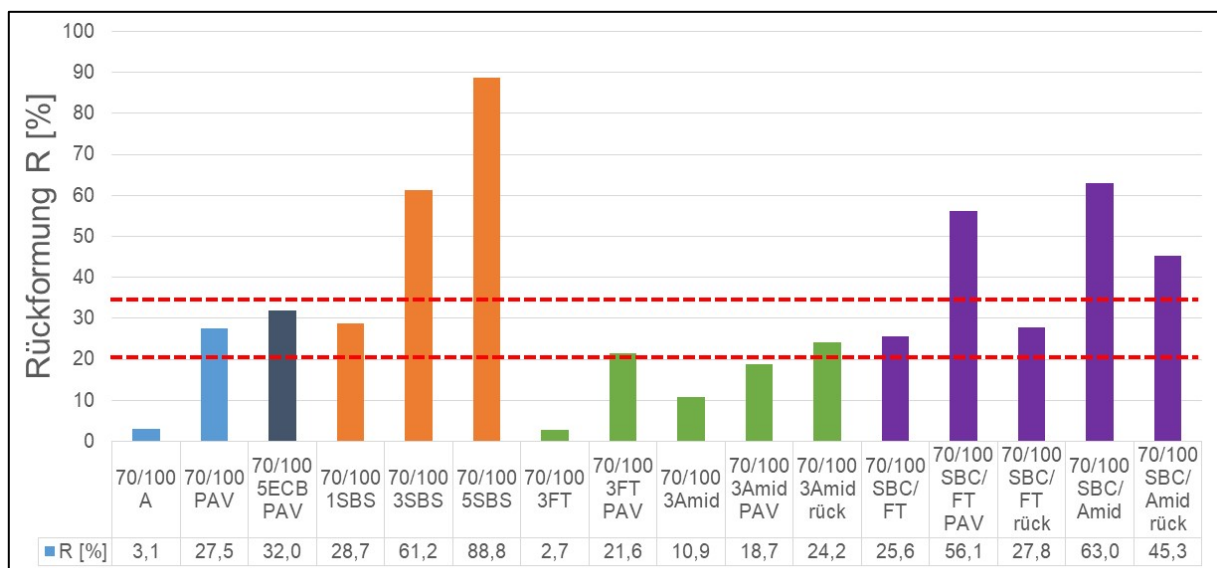


Abbildung 53: Rückformung (MSCR-Test) bei  $EG^*T$  ausgewählter Proben

Die Rückformungen aller nicht SBC-modifizierten Varianten liegen unter 35 %. Da dies auch die stark gealterten, das ECB-modifizierte und die wachsmodifizierten Bitumen betrifft, kann aus einer Rückformung unter 35 % mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf geschlossen werden, dass keine SBC-Modifizierung vorliegt.

Andererseits liegt die Rückformung bei allen frischen, gealterten und rückgewonnenen SBC-modifizierten Varianten über 20 %. Bei einer Rückformung unter 20 % ist somit mit hoher Wahrscheinlichkeit davon auszugehen, dass keine SBC-Modifizierung vorhanden ist.

Rückformungen zwischen 20 und 35 % wurden sowohl bei SBC-modifizierten als auch bei nicht SBC-modifizierten Bitumen festgestellt. In diesem Bereich ist folglich keine präzise Aussage bezüglich einer SBC-Modifizierung zu treffen.

### Entwicklung durch Alterung und Rückgewinnung:

Die Alterung und die Extraktion bzw. Rückgewinnung beeinflussen die rheologischen Eigenschaften des Basisbitumens und der Modifizierungen entscheidend. Daher sind in Abbildung 54 mit EG\*T und dem relativen Speichermodul die Kennwerte für frische, RTFOT- und PAV-gealterten und rückgewonnenen Proben zusammengefasst. Hierbei wurden mit dem 70/100<sub>A</sub>, dem 70/100<sub>3SBC</sub>, dem 40/100-65 A und dem 70/100<sub>3FT</sub> die Gruppen der unmodifizierten, der Polymermodifizierten, der höher Polymermodifizierten und der wachsmodifizierten Bitumen erfasst.

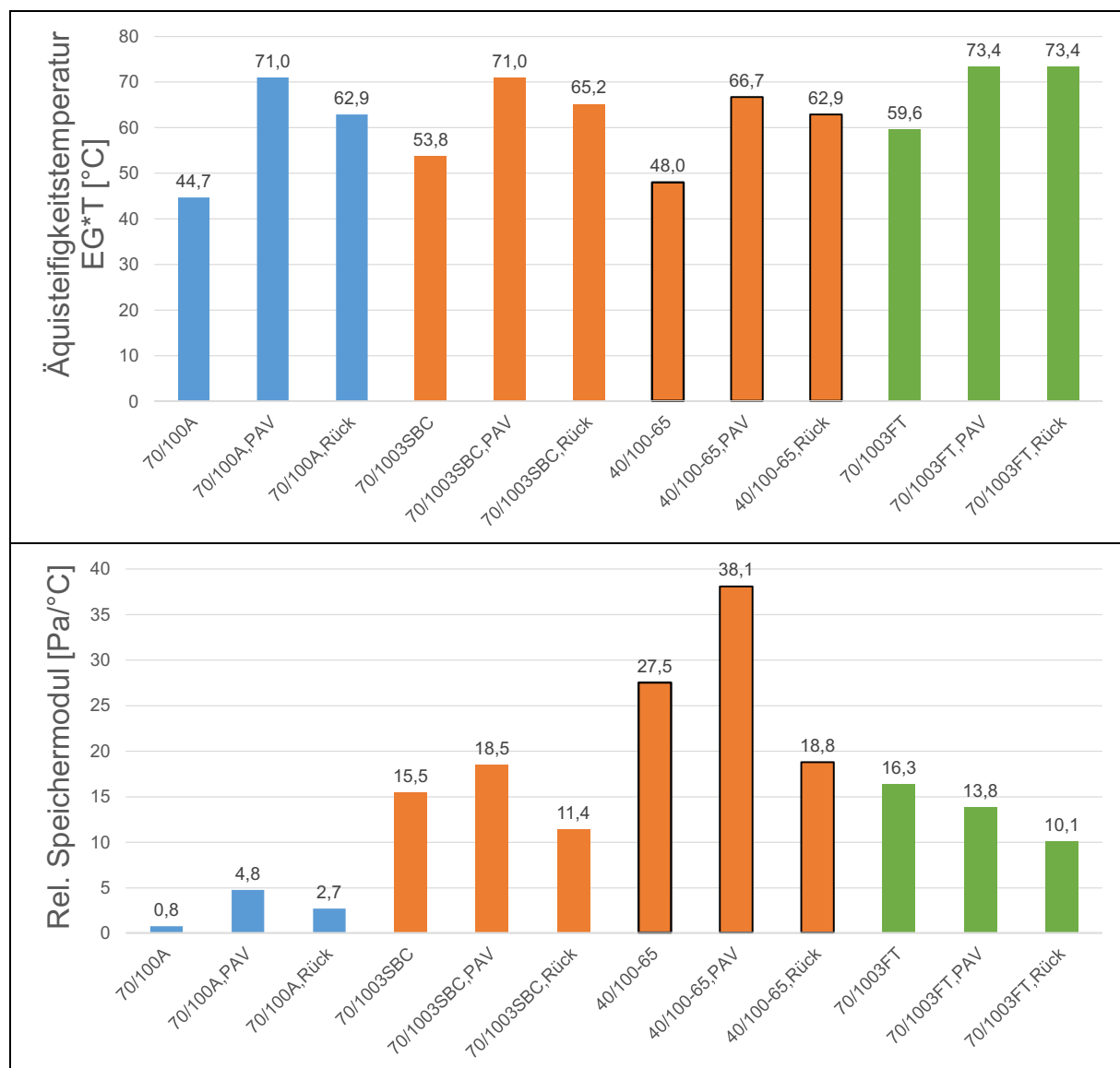


Abbildung 54: Einfluss von Alterung/Rückgewinnung auf EG\*T und relativer Speichermodul

Durch die Bindemittelalterung nimmt die  $EG^*T$  deutlich zu. Bei dem 70/100<sub>A</sub> ist zwischen der frischen und der RTFOT- und PAV-gealterten Probe ein Anstieg der  $EG^*T$  von 26,3 K festzustellen. Bei den modifizierten Bitumen ist dagegen offensichtlich eine Überlagerung von zunehmender Steifigkeit des Grundbitumens und abnehmender Wirkung der Modifizierung festzustellen. Die  $EG^*T$  steigt daher mit 13,8 bis 18,7 K geringer an.

Der relative Speichermodul steigt ebenfalls durch die Alterung an. Der Einfluss auf die relativen Speichermoduln ist jedoch wesentlich geringer, wodurch der Wert noch deutlich unter den Kennwerten der modifizierten Bitumen liegt. Bei den Polymermodifizierten Bitumen ist ebenfalls ein Anstieg des relativen Speichermoduls durch die Alterung festzustellen, während bei dem 70/100<sub>3FT</sub> ein leichter Rückgang auftritt.

Der Einfluss von Asphaltherstellung, -alterung, Extraktion und Bindemittelrückgewinnung führt zu einem Anstieg der  $EG^*T$ . Die relativen Speichermoduln, welche primär die Wirkung der Modifizierung ansprechen, nehmen dagegen bei den Polymermodifizierten und bei dem wachsmodifizierten Bitumen ab.

### **Unterscheidungskriterien der verschiedenen Modifizierungsarten**

In Tabelle 13 sind die Auswirkung von Bitumenhärte bzw. -alterung sowie der verschiedenen Modifizierungsarten auf die Kriterien der DSR-Analytik ( $EG^*T$  sowie Abhängigkeit von der Frequenz, der Deformationsamplitude und der Rückformung im MSCR-Test bei  $EG^*T$ ) zusammengefasst.

Die Härte des Basisbitumens hat einen sehr starken Einfluss auf  $EG^*T$ . Vor allem bei gealterten Bitumen ist bei  $EG^*T$  gleichzeitig eine relativ geringe Zunahme der komplexen Viskosität bzw. Abnahme des Phasenwinkels bei Verringerung der Frequenz festzustellen. Der Einfluss der Bitumenhärte auf die Grenze des LVE-Bereichs bei  $EG^*T$  ist vernachlässigbar.

Durch die Modifizierung mit SBC nimmt die  $EG^*T$  in relativ geringem Maße zu. Der Einfluss der Frequenz auf die rheologischen Kennwerte nimmt dagegen proportional mit dem Grad der SBC-Modifizierung deutlich zu. Somit können die SBC-modifizierten Bitumen von den unmodifizierten Bitumen unterschieden und zudem Informationen zum Modifizierungsgrad gewonnen werden. Auf die Grenze des LVE-Bereichs hat die Modifizierung mit SBC keinen relevanten Einfluss. Die Rückformung beim MSCR-Test ist bei den SBC-modifizierten Bitumen zudem stark ausgeprägt.

	Äquisteifigkeits- temperatur	Einfluss bei Äquisteifigkeitstemperatur auf		
		Frequenz	Amplitude	Rückverformung (MSCRT)
Härte Basisbitumen bzw. Alterung, etc.	↑	↘	↓	→
SBC-Modifizierung	↘	↗	↓	↗
ECB-Modifizierung	→	↘	↓	→
Wachsmoifizierung	↗	↗	↑	↘
SBC- und Wachsmoifizierung	↗	↗	↑	↗
Gummimoifizierung	-	-	-	-

**Tabelle 13:** Auswirkung von Bitumenhärte/Alterung und den verschiedenen Modifizierungen auf die Kriterien der DSR-Analytik

Bei wachsmoifizierten Bitumen ist im frischen wie im gealterten Zustand der Einfluss auf die  $EG^*T$ , den Phasenwinkel und vor allem die Frequenz sehr deutlich festzustellen. Bei rückgewonnenem WmB sind die Einflüsse aber geringer, wodurch die Kennwerte ähnlich denen der PmB ausfallen. Der entscheidende Unterschied bei den untersuchten Kriterien zwischen WmB und PmB ist – vor und nach Rückgewinnung – die Grenze des LVE-Bereichs. Diese ist bei den wachsmoifizierten Bitumen bereits bei sehr geringer Deformation erreicht. Die Rückformung des MSCR-Tests wird durch die Wachsmoifizierung wenig beeinflusst.

Mehrfachmoifizierte Bitumen (SBC- und Wachsmoifikation) können durch die Ergebnisse des MSCR-Tests von den wachsmoifizierten Bitumen unterschieden werden. Während alle übrigen Kennwerte keine signifikanten Unterschiede zwischen wachsmoifizierten Bitumen aufweisen, ist bei den mehrfachmoifizierten Bitumen eine größere Rückformung festzustellen.

Die ermittelten Kennwerte der ECB-Modifizierung (Abhängigkeit von Frequenz und Deformation sowie MSCR-Test) zeigen keinen signifikanten Unterschied zu den Einflüssen der Bitumenalterung.

Das im Labor hergestellte gummimoifizierte Bitumen und das gebrauchsfertige handelsübliche Produkt unterscheiden sich in ihren rheologischen Eigenschaften deutlich. Da Gummimoifizierungen bei der Extraktion bzw. Bindemittelrückgewinnung zumeist leicht erkannt werden (Geruch oder Gummirückstände im Gestein), ist keine rheologische Charakterisierung erforderlich.

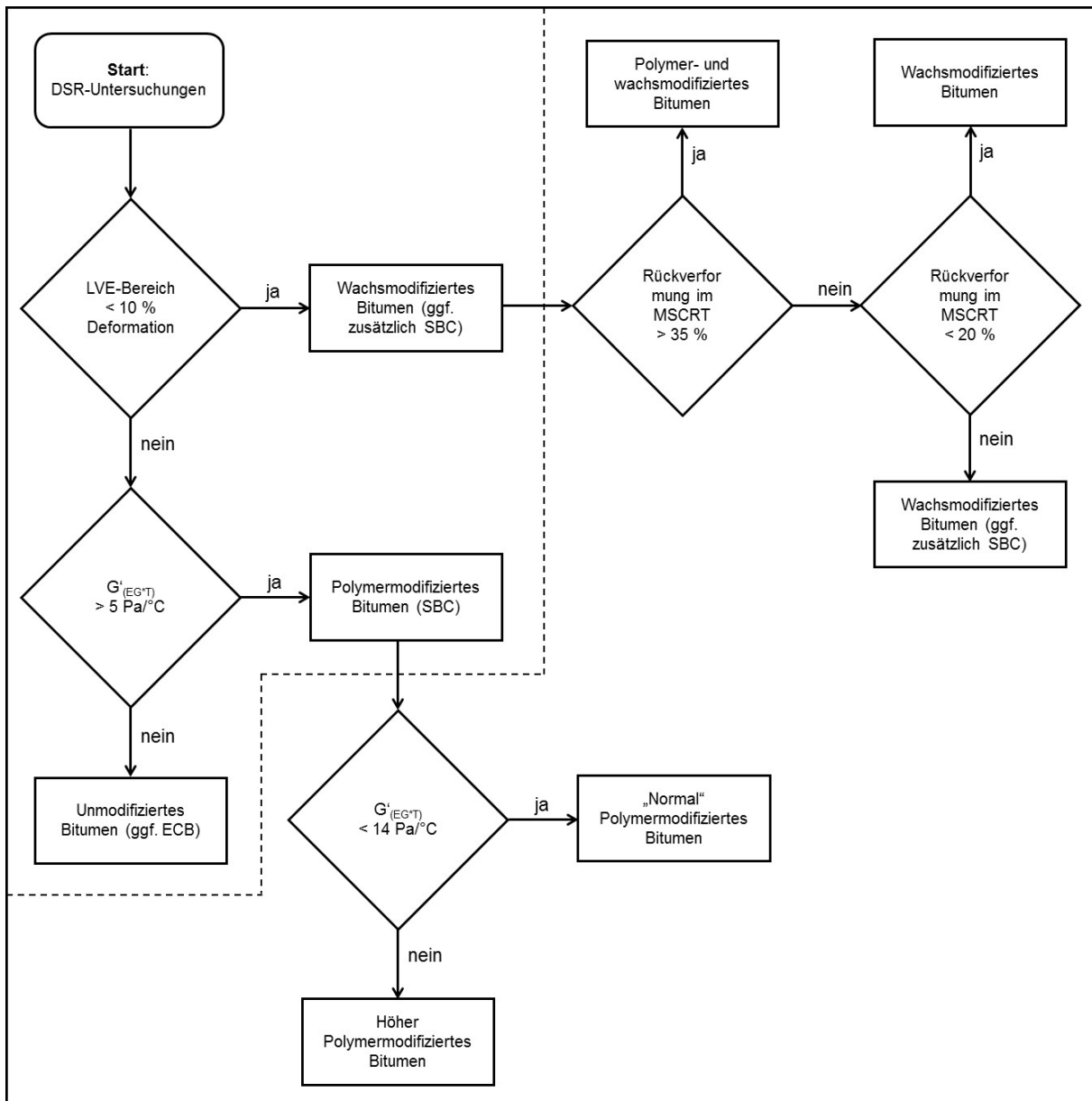
### Empfohlene Vorgehensweise zur Bestimmung der Modifizierung im DSR

Der empfohlene Versuchsablauf zur Bestimmung der Modifizierungen startet mit der Ermittlung der Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  für 15 kPa. Dies erfolgt bei kontinuierlicher Erwärmung der Probe. Die Prüffrequenz beträgt 1,59 Hz und die Deformation 1 %. Nach dem Erreichen der  $EG^*T$  folgt eine 10 Minuten andauernde Temperierung. Nach dieser Temperierung werden der komplexer Schermodul und der Phasenwinkel bei 1,59 Hz und bei 0,1 Hz gemessen. Im Anschluss wird ein Amplitudentest von 0,1 bis 15 % Deformation bei  $EG^*T$  und 1,59 Hz durchgeführt. Zum Abschluss erfolgt ein MSCR-Test ebenfalls bei  $EG^*T$ . Für eine Einzelbestimmung erfordert der gesamte Versuchsablauf einschließlich aller Temperierungszeiten je nach Höhe der  $EG^*T$  etwa 40 bis 60 Minuten. Für eine Doppelbestimmung vergehen mit den Zeiten zum Wechseln der Proben etwa 2 Stunden. In Tabelle 6 des Abschnitts 5.3.2 ist der beschriebene Versuchsablauf zusammengefasst.

Die empfohlene Auswertung der Untersuchungsergebnisse ist in Abbildung 55 graphisch dargestellt. Danach werden im ersten Schritt anhand der Grenzen des LVE-Bereichs aus den Amplitudentests die Wachsmodifikationen identifiziert. Wachsmodifizierte Bitumen verlassen den LVE-Bereich im Gegensatz zu den nicht wachsmodifizierten Bitumen bereits unter 10 % Deformation.

Anhand des relativen Speichermoduls werden im nächsten Schritt die unmodifizierten Bitumen (einschließlich der ECB-modifizierten Bitumen; Gummimodifizierungen werden spätestens bei der Bindemittelrückgewinnung erkannt) von der Gruppe der SBC-modifizierten Bitumen unterschieden. SBC-modifizierten Bitumen weisen einen relativen Speichermodul größer 5 Pa/°C auf.

Nach diesen beiden primären Kriterien liegt eine für viele praktische Anwendungen ausreichende Unterscheidung in unmodifizierte, Polymer- bzw. wachsmodifizierte Bitumen vor. Die verbleibenden Gruppen der SBC-modifizierten bzw. der wachsmodifizierten Bitumen können weiter aufgeteilt werden. Die Zuverlässigkeit bei den weiteren Unterscheidungen ist jedoch geringer.



**Abbildung 55:** Entscheidungskriterien zur DSR-Analytik

Höher Polymermodifizierte Bitumen weisen generell einen höheren relativen Speichermodul auf als „normal“ Polymermodifizierte Bitumen. Auf Basis der rückgewonnenen Laborproben ist eine Grenze von 14 Pa/°C sinnvoll:

- normale SBC-Modifizierung:  $G'(EG^*T) < 14 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$
- hohe SBC-Modifizierung:  $G'(EG^*T) > 14 \text{ Pa/}^\circ\text{C}$

Der MSCRT-Test gibt einen Hinweis darauf, ob neben der mittels Amplitudentest festgestellten Wachsmodifizierung zusätzlich eine SBC-Modifizierung vorliegt. Die Untersuchungen der Laborproben lassen darauf schließen, dass bei Rückformungen unter 20 % keine zusätzliche SBC-Modifizierung vorliegt, während bei einer Rückformung über 35 % mit hoher Wahrscheinlichkeit eine SBC-Modifizierung vorhanden ist. Für den Bereich zwischen 20 und 35 % lassen die Untersuchungsergebnisse keine klare Aussage zu, wobei mit zunehmender Rückformung die Wahrscheinlichkeit, dass eine SBC-Modifizierung vorliegt, zunimmt.

### Bewertung der Praxisproben

In der Tabelle 14 sind die zur Bewertung der Bindemittel empfohlenen Untersuchungsergebnisse der Praxisproben zusammengefasst. Auf Basis der Ergebnisse und des Bewertungsschemas nach Abbildung 55 wurde zudem in Tabelle 14 eine Bewertung der Modifizierung vorgenommen.

Entsprechend dem Bewertungsschemas nach Abbildung 55 wurden die unmodifizierten Bitumen, die Polymermodifizierten und mit einer Ausnahme die wachsmodifizierten Bitumen trotz teilweise starker Alterung sowie Extraktion und Rückgewinnung jeweils als solche identifiziert.

Das wachsmodifizierte Bitumen BK W1 wurde auch mit den übrigen Verfahren nicht als solches bewertet, sodass hier davon auszugehen ist, dass keine Modifizierung vorliegt. Die Bewertung anhand der DSR-Analytik wäre folglich auch bei dieser Probe korrekt.

Probe	EG*T	$\gamma_{(1,59\text{Hz})}$	$G'_{(EG^*T)}$	$R_{(EG^*T)}$	Bewertung
	°C	%	Pa/°C	%	
BK 1	57,2	23,7	1,8	-	Unmodifiziert
BK 2	86,6	22,3	3,0	-	Unmodifiziert
BK P1	56,5	34,6	9,8	-	PmB
BK P2	83,4	33,1	5,5	-	PmB
BK P3	66,7	13,8	12,1	-	PmB
BK P4	67,8	19,7	13,3	-	PmB
BK P5	89,2	28,0	6,4	-	PmB
BK W1	67,4	31,1	0,9	-	Unmodifiziert
BK W2	71,2	1,1	10,6	8,1	WmB
BK W3	70,1	1,3	12,6	9,2	WmB
BK W4	69,8	0,4	10,3	7,5	WmB
BK W5	75,0	0,6	5,7	10,1	WmB
BK W6	65,8	0,8	9,5	11,2	WmB
BK G1	73,0	32,2	2,9	-	Unmodifiziert
BK G2	66,5	2,7	6,3	24,2	WmB
BK PW1	81,0	7,7	6,2	34,8	(WPmB)
BK PW2	72,1	2,3	4,6	16,8	WmB

**Tabelle 14:** Untersuchungsergebnisse (DSR) der Praxisproben inkl. Bewertung

Das höher Polymermodifizierte Bitumen BK P5 wird als „normal“ SBC-modifiziertes Bitumen identifiziert. Dies steht offensichtlich im Zusammenhang mit der Bindemittelalterung während der mehr als zehn Jahren Liegezeit im Offenporigen Asphalt. Die Alterung, die sich an der hohen EG\*T von 89,2 °C zeigt, hat wohl einen Rückgang der Polymerwirkung verursacht. Die abnehmende Polymerwirkung bei starker Alterung bestätigt auch das BK P2. Hier ist bei einer alterungsbedingt hohen EG\*T von 83,4 °C ein vergleichsweise geringer relativer Speichermodul von 5,5 Pa/°C festzustellen.

Bei BK P5 wird somit zwar nicht mehr das zugegebene Bindemittel 40/100-65 A identifiziert; da sich das SBC jedoch offensichtlich während der Liegezeit verändert hat, entspricht die Bewertung besser den tatsächlichen Eigenschaften des Bindemittels als die reine Kenntnis des ursprünglich zugegebenen Bindemittels.

Das mehrfachmodifizierte Bitumen BK PW1 wird als wachsmodifiziertes Bitumen identifiziert. Die Rückformung liegt mit 34,8 % um 0,2 % unter der Grenze von 35 %, oberhalb derer es als polymer- und wachsmodifiziert eingeordnet würde. Die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein Polymer- und wachsmodifiziertes Bitumen handelt, wird somit als hoch eingeschätzt. Die Bewertung ist folglich korrekt.

Bei der Probe BK PW2 handelt es sich um ein wachs- und ECB-modifiziertes Bitumen. Die Bewertung als wachsmodifiziertes Bitumen ist somit ebenfalls korrekt, da ECB-Modifikationen anhand der DSR-Analytik nicht erkannt werden können.

Die beiden Gummimodifizierten Bitumen sind bei der Extraktion und Bindemittelrückgewinnung als solche erkannt worden (Geruch und Gummimehl in den Gesteinsfraktionen). Die DSR-Analytik liefert keine Kriterien zu deren Identifizierung.

Die Bewertung mittels DSR-Analytik identifiziert BK G1 (Zugabe von gummimodifiziertem Bitumengranulat) als unmodifiziertes Bitumen. Dies entspricht auch den Erkenntnissen anhand der Laborproben unter Zugabe von gummimodifiziertem Bitumengranulat. Die Probe BK G2 (fertigmodifiziertes GmB) wird dagegen als wachsmodifiziertes, ggf. zusätzlich SBC-modifiziertes Bitumen bewertet. Dies entspricht auch den Erfahrungen mit dem Fertigprodukt bei den Laboruntersuchungen.

Die Praxiserprobung zusammenfassend ist festzustellen, dass folgende Gruppen mittels DSR-Analytik unterschieden werden können:

- Unmodifizierte Bitumen (inkl. ECB-modifizierte Bitumen)
- Polymermodifizierte Bitumen (SBC)
- Wachsmodifiziert Bitumen
- Mehrfachmodifizierte (SBC- und wachsmodifiziert) Bitumen (mit geringerer Zuverlässigkeit)

Bei den SBC-Modifizierungen ist offensichtlich eine Bewertung von deren Wirkung, die nicht zwangsläufig dem Modifizierungsgrad entspricht, möglich.

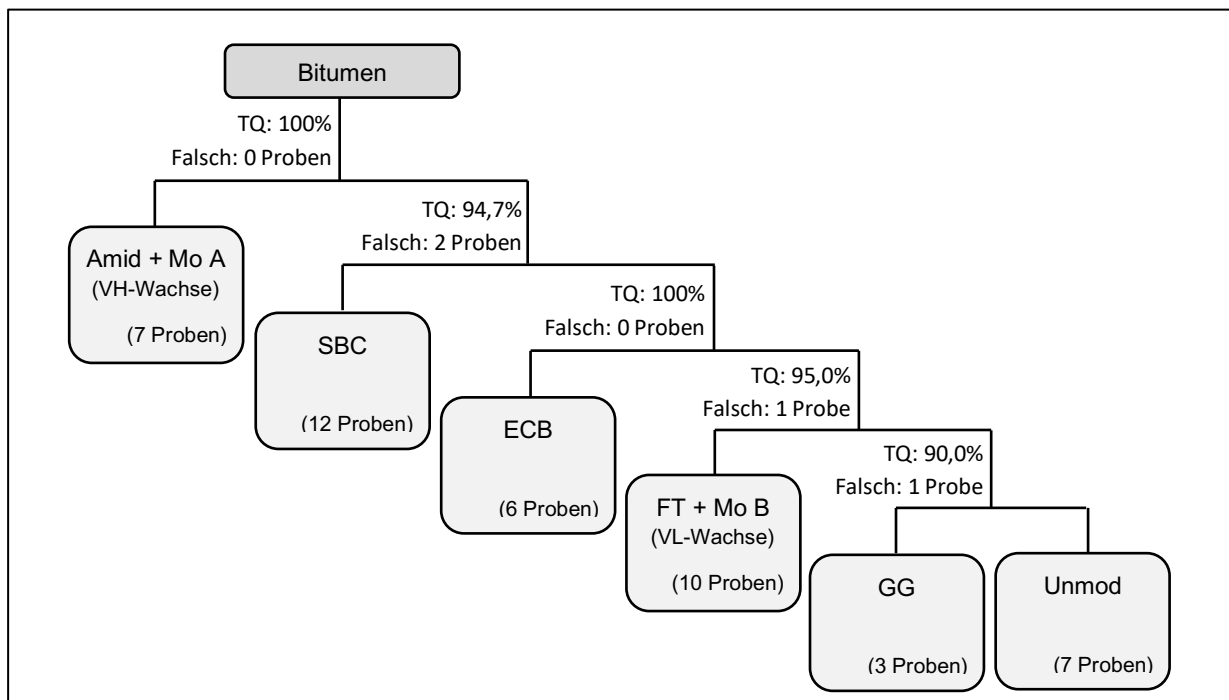
Zudem ist durch die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  eine Bewertung der Bindemittelalterung und damit der Wiederverwendungsmöglichkeiten über die Bindemittelsteifigkeit gegeben.

### 7.3. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 6.3 lassen sich einzelne Additive im Bitumen bereits anhand einer visuellen Betrachtung der Spektren identifizieren, wozu die Polymere SBC und ECB sowie die VH-Wachse Amid- und Montanwachs A zählen. Infolge einer Modifizierung mit den VL-Wachsen (FT- und Montanwachs B) sowie dem Gummi lassen sich hingegen keine zusätzlichen, charakteristischen Banden im Spektrum erkennen. Vermutlich bewirken diese Additive jedoch eine Veränderung einzelner Bandenintensitäten und somit der Intensitätsverhältnisse zwischen den Banden. Auch diese Intensitätsveränderungen können zur Identifizierung von Additiven herangezogen werden, was jedoch visuell nicht mehr möglich ist. Stattdessen ist eine statistische, multivariate Auswertung erforderlich. Wie in Abschnitt 5.3.3



beschreiben, erfolgt dafür zunächst eine Unterteilung in Kalibrier- und Validierdaten, während anschließend eine kombinierte Anwendung von Faktoren- und Diskriminanzanalyse durchgeführt wurde. Als Eingangsgrößen für die Erstellung dieses Modells dienten 70 Proben, die sowohl die im Labor hergestellten und zum Teil gealterten Bindemittelproben sowie die aus den Asphaltproben und Ausbauasphalten rückgewonnenen Bitumen umfassten. Dabei wurden zunächst lediglich die nicht bzw. einfach modifizierten Bindemittel betrachtet, während die mehrfachmodifizierten Proben ausgeschlossen wurden. Zusätzlich zu den Bitumen 20/30 und 70/100 wurde zu Beginn des FE-Projekts zusätzlich eine Bitumenprobe 50/70 mit den entsprechenden Modifizierungen betrachtet, deren Spektren ebenfalls in das erstellte Modell eingehen (7 Proben). Die Spektren aller betrachteten Messungen sind im Anhang A.4. zu finden. Von diesen Proben wurden jeweils die SNV-standardisierten sowie abgeleiteten Spektren aller sieben Einzelmessungen berücksichtigt, wobei die relevanten Spektrbereiche unter Ausschluss der Störbande bei ca.  $930\text{ cm}^{-1}$  und somit in einem Bereich zwischen  $3.700$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800$  und  $940\text{ cm}^{-1}$  und  $919$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$  betrachtet wurden.



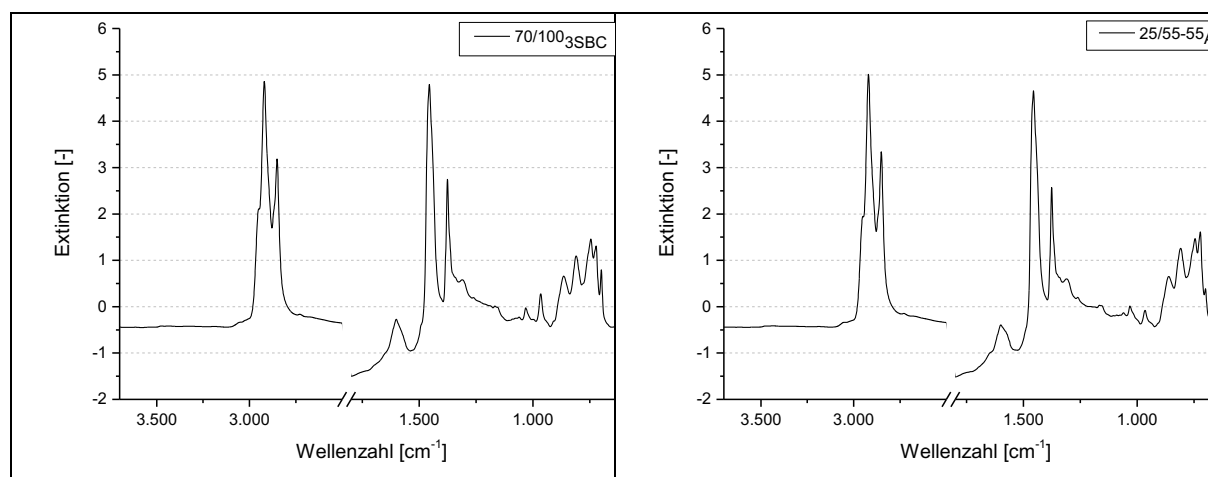
**Abbildung 56** Binärer Entscheidungsbaum zur Trennung der Additive im Bitumen mit Angabe der Trefferquote (TQ) und der Anzahl der falsch gruppierten Proben

Das Ergebnis der Analysen ist in Form des ermittelten binären Entscheidungsbaums in Abbildung 56 dargestellt, in der zusätzlich die Anzahl der Proben je Gruppe, die erreichte Trefferquote und die Anzahl der falsch gruppierten Proben angegeben sind. Grundsätzlich wurde eine Probe als korrekt zugeordnet bewertet, wenn mindestens fünf der sieben Einzelmessungen der korrekten Additivgruppe zugeordnet wurden.

In dem ermittelten Entscheidungsbaum spiegeln sich die bisherigen Erkenntnisse zu den einzelnen Additiven wider. So wird auf der ersten Entscheidungsebene die Gruppe der VH-Wachse abgetrennt, die sich durch drei charakteristische Banden von den unmodifizierten Bitumen unterscheiden. Auf der zweiten Ebene werden die mit dem Polymer SBC modifizierten Bitumen von den übrigen Bindemitteln abgetrennt, die sich durch zwei charakteristische Banden auszeichnen. Die mit dem Polymer ECB modifizierten Bitumen werden auf der dritten

Entscheidungsebene abgegrenzt, wobei sich diese modifizierten Bitumen durch eine charakteristische Bande von den unmodifizierten und den VL-wachsmodifizierten Bitumen unterscheiden. Somit werden auf den ersten drei Entscheidungsebenen die Additivgruppen erkannt, die im Bitumenspektrum zusätzliche Banden hervorrufen. Von den verbliebenen Bitumengruppen ohne zusätzliche Banden lassen sich auf der nächsten Ebene die mit den VL-Wachsen modifizierten Bindemittel abgrenzen, sodass die VL-Wachse nach diesen Ergebnissen eine merkliche Verschiebung der Bandenintensitäten hervorrufen. Auf der letzten Ebene kommt es zu einer Trennung der gummi- von den unmodifizierten Bitumen, sodass diese die größte Ähnlichkeit aufweisen.

Für die Trennung dieser Gruppen konnten hohe bis sehr hohe Trefferquoten erreicht werden, die zwischen 90,0 % und 100 % liegen. Diese hohen Trefferquoten verdeutlichen grundsätzlich eine hohe Modellgüte, da die Unterschiede zwischen den Proben gut bis sehr gut erfasst werden können. Auf einigen Ebenen zeigten sich jedoch vereinzelt Probleme mit einigen Proben, wobei in Bezug auf die SBC-modifizierte Proben die Probe 25/55-55 nicht eindeutig und die aus dem Laborasphalt rückgewonnene Probe 70/100<sub>A</sub> mit einem SBC-Gehalt von 1 M.-% falsch zugeordnet wurden. Für die Probe 70/100<sub>A</sub> lässt sich die falsche Zuordnung auf den sehr geringen Gehalt an SBC zurückführen, der vermutlich unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Modells liegt. Die uneindeutige Zuordnung der Probe 25/55-55 war jedoch überraschend, da das Spektrum dieser Probe die charakteristischen Banden des SBC aufwies. Problematisch könnte sich an dieser Stelle möglicherweise die vergleichsweise kleinen Banden bei ca. 965 und 695 cm<sup>-1</sup> zeigen, die zur Veranschaulichung in Abbildung 57 im Vergleich zu der Probe 70/100<sub>A</sub> mit 3 M.-% SBC dargestellt ist.



**Abbildung 57:** Vergleich der SNV-standardisierten Mittelwertspektren der im Labor hergestellten Probe 70/100<sub>A</sub> mit 3 M.-% SBC und der Probe 25/55-55 jeweils im nicht gealterten Zustand

Weiterhin wurde die rückgewonnene Probe aus dem Bohrkern BK W1 falsch zugeordnet, während zudem die im Labor hergestellte Probe 70/100 mit 20 M.-% Gummimehl nicht eindeutig zuzuordnen war. Insbesondere in Bezug auf die gummimodifizierten Bitumen bleibt jedoch zu beachten, dass diese lediglich in einer vergleichsweise geringen Probenanzahl vorlagen.

Trennung von	Wilks' Lambda	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanzniveau	Anzahl falsch gruppiertes Proben
VH-Wachse und Rest	0,259	418	0,000	0
SBC und Rest	0,187	437	0,000	2
ECB und Rest	0,097	411	0,000	0
VL-Wachse und Rest	0,230	198	0,000	1
GG und Ausgangsbitumen	0,225	96	0,000	1

**Tabelle 15:** Statistische Kriterien zu Bewertung des Modells zur Trennung der Bitumenmodifikation

Mit Ausnahme vereinzelter Proben zeigt das Modell zur Unterscheidung der verschiedenen Modifizierungen jedoch grundsätzlich eine hohe Trefferquote. Neben der Trefferquote können zur Bewertung des erarbeiteten Modells weitere statistische Kriterien herangezogen werden. Dazu zählen das Wilks' Lambda sowie die an  $\chi^2$  angenäherte Variable  $\chi^2_{\text{Näherung}}$  und das damit verbundene Signifikanzniveau, die in Tabelle 15 zusammengefasst sind.

Als inverses Gütemaß verdeutlichen zunehmend geringere Werte für Wilks' Lambda eine verbesserte Trennwirkung zwischen den Gruppen. Im Rahmen dieser Auswertung zeigen sich dabei auf allen Ebenen geringe Werte, die auf eine gute Trennung hindeuten. Für die Trennung der Wachse sowie der Gummi- und unmodifizierten Bitumen steigen die Werte für Wilks' Lambda an, was auf eine etwas geringere Trennungsgüte schließen lässt.

Die Variable  $\chi^2_{\text{Näherung}}$  berechnet sich aus dem Wert von Wilks' Lambda, wobei in Bezug auf diesen Kennwert jedoch höhere Werte eine bessere Trennwirkung verdeutlichen. Grundsätzlich zeigt dieser Kennwert jedoch auch eine vergleichsweise starke Abhängigkeit zur Probenanzahl, sodass der Wert bei einer geringen Probenanzahl tendenziell geringer ist. Für die Variable  $\chi^2_{\text{Näherung}}$  zeigen sich sehr hohe Werte für die Abgrenzungsebenen der VH-Wachse, des SBC und des ECB und somit für die Additive, die charakteristische Banden in Bitumenspektren verursachen. Für die Unterscheidung der VL-Wachs-, der Gummi- und der unmodifizierten Bitumen nimmt diese Variable hingegen ab, was auf die zunehmende Ähnlichkeit dieser Bindemittelspektren zurückzuführen ist.

Mithilfe der Variablen  $\chi^2_{\text{Näherung}}$  lässt sich darüber hinaus das Signifikanzniveau und somit die Irrtumswahrscheinlichkeit bestimmen, die bei der Annahme von zwei verschiedenen Gruppen je Entscheidungsebene besteht. Nach Tabelle 15 liegt auf allen Ebenen ein Signifikanzniveau von 0,0 und somit eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,0% vor, sodass das Vorliegen unterschiedlicher Gruppen auf den einzelnen Ebenen aus statistischer Sicht bestätigt wird. Anhand dieser statistischen Kriterien wird die hohe Güte des erarbeiteten Modells unterstrichen.

Zur weiteren Bewertung des ermittelten Entscheidungsbaums wurde in einem zusätzlichen Schritt das Validierset auf das Modell angewandt und somit überprüft, ob unbekannte Proben anhand der FTIR-Spektren den jeweiligen Additivgruppen zugeordnet werden können.

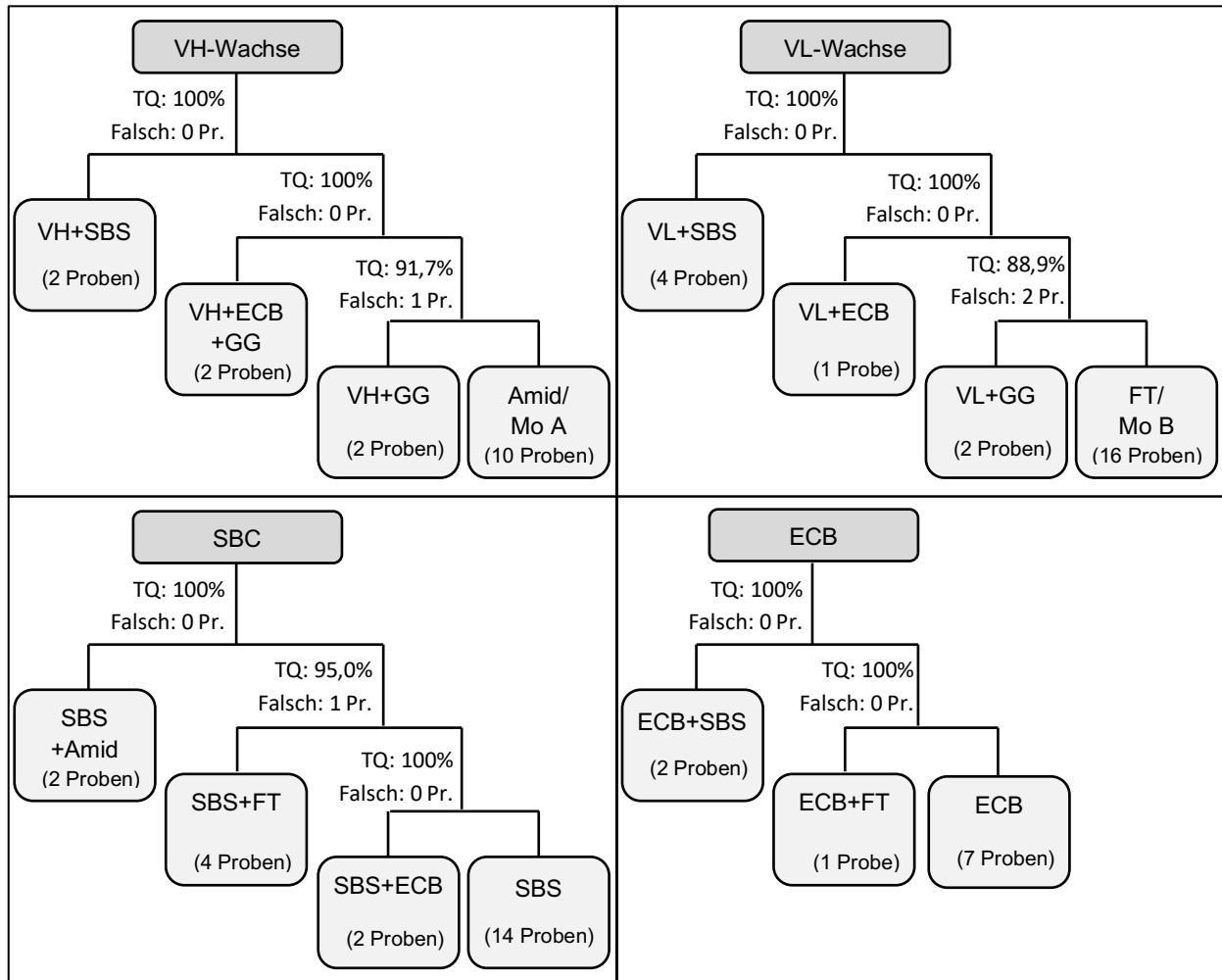
In Tabelle 16 ist ein Überblick über die Anzahl der korrekt und falsch zugeordneten Proben und Einzelmessungen gegeben.

Additivgruppe	Korrekt gruppierte Proben	Nicht korrekt gruppierte Proben
VH-Wachse	5	/
SBC	4	/
ECB	1	/
VL-Wachse	6	/
Gummi	0	2
Unmodifiziert	2	3

**Tabelle 16:** Überblick zu Validierung des erstellten Modells zur Additivtrennung

Anhand dieser Übersichtstabelle wird deutlich, dass die mit Wachsen und Polymeren modifizierten Bitumen sehr gut von den nicht und Gummimodifizierten Bitumen unterschieden und zudem verschiedene Wachs- und Polymerprodukte unterschieden werden können. So wurden alle mit den Wachsen und Polymeren modifizierten Bitumen des Validiersets der korrekten Additivgruppe zugeordnet. Probleme zeigten sich hingegen bei den Gummi- und den unmodifizierten Bitumen, da diese größtenteils in die jeweils andere Gruppe eingeordnet wurden. Eine Ursache für dieses unbefriedigende Ergebnis bildet vermutlich die vergleichsweise geringe Probenanzahl der Gummimodifizierten Bitumen und die nur sehr geringen Gummianteile in den rückgewonnenen Bindemitteln.

Mit Ausnahme der Gummi- und der unmodifizierten Bitumen konnte anhand der vorliegenden Daten somit ein insgesamt vielversprechendes Modell erarbeitet werden, mit dem eine Trennung der verschiedenen Additivmodifizierungen möglich ist. Da in den Ausgangsdaten bereits Bitumen im nicht gealterten, im RTFOT- und PAV-gealterten und im rückgewonnen Zustand vorlagen, scheint das Modell auch mit diesen Einflüssen umgehen zu können.



**Abbildung 58:** Erweiterungen des Entscheidungsbaums zur Identifizierung der Mehrfachmodifizierungen

Neben den einfach modifizierten Bitumen wurden in einem weiteren Schritt zudem die mehrfach modifizierten Bindemittel betrachtet, um eine mögliche Identifizierung dieser Mehrfachmodifizierungen zu überprüfen. Für diesen Schritt wurde das erarbeitete Modell der Einfachmodifizierungen zunächst auf die mehrfachmodifizierten Proben angewandt. Dabei stellte sich heraus, dass grundsätzlich jeweils eines der Additive in den Proben erkannt werden kann. Basierend auf diesem Ergebnis entstand der Ansatz, den ermittelten Entscheidungsbaum so zu erweitern, dass jede Additivgruppe in einer weiteren Ebene auf die Trennung von Mehrfachmodifizierungen erweitert wird. Auf diese Weise erfolgt bei einer unbekanntem Probe zunächst die Einordnung in einer der Additivgruppen nach dem Entscheidungsbaum in Abbildung 56, während in einem nächsten Schritt das Vorliegen einer Mehrfachmodifizierung bzw. das Vorliegen eines weiteren Additivs überprüft wird. Für die Erstellung dieses erweiterten Entscheidungsbaums wurden je Additivgruppe jeweils sämtliche Einfach- als auch Mehrfachmodifizierungen mit diesem Additiv herangezogen und mithilfe der Kombination von Faktoren- und Diskriminanzanalyse eine weitere Unterteilung in die verschiedenen Modifizierungsgruppen vorgenommen. In diesem Zusammenhang wurden lediglich die Wachs- und Polymergruppen betrachtet. Die gewonnenen Ergebnisse sind für die einzelnen Additivgruppen in Abbildung 58 dargestellt.

Anhand dieser Erweiterungen des ursprünglichen Entscheidungsbaums zeigt sich, dass eine Abgrenzung von Mehrfachmodifizierungen grundsätzlich möglich zu sein scheint. So konnten auf nahezu allen Entscheidungsebenen Trefferquoten von 100 % erreicht werden. Ausnahmen zeigten sich jedoch wiederum für die mit dem Gummi modifizierten Bitumen, die mit den verschiedenen Wachsen kombiniert wurden. Darüber hinaus konnte bei der Trennung der SBC-modifizierten Bitumen eine Probe nicht korrekt zugeordnet werden. Dennoch ist der geprüfte Ansatz nach diesen Ergebnissen vielversprechend, um neben den Einfachmodifizierungen auch mehrfachmodifizierte Bitumen identifizieren zu können. In Bezug auf diese Auswertung bleibt jedoch zu beachten, dass diese auf einer vergleichsweise geringen Probenanzahl beruht und nicht mit einem unabhängigen Validierset überprüft werden konnte. Aus diesem Grund sollten die gefundenen Modelle in jedem Fall mithilfe eines größeren Datensatzes überprüft werden.

Eine tiefere Trennung der reinen Wachse in die Gruppe Amid und Montanwachs A bzw. FT-Wachs und Montanwachs B wurde im Rahmen dieses Berichts nicht tiefergehend verfolgt. Grundsätzlich ähneln sich die Wachse einer Gruppe jeweils sehr stark, was sowohl auf die chemische Struktur als auch auf die im Bitumen hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen zutrifft. Aus diesem Grund ist eine Differenzierung dieser Wachse für die Anwendung der Bitumen in der Praxis wenig relevant. Sollte eine solche Unterscheidung dennoch von Interesse sein, sollte in einem umfangreicheren Datensatz eine größere Anzahl von Proben mit diesen Wachsen berücksichtigt werden, da in diesem Datensatz lediglich jeweils zwei im Labor hergestellte Bitumenproben mit dem Montanwachs A und B vorlagen. In Bezug auf die Ausbauasphalte lag zudem lediglich die Information über die Modifizierung mit einem Wachs und keine tiefergehenden Details über die verwendeten Wachse vor.

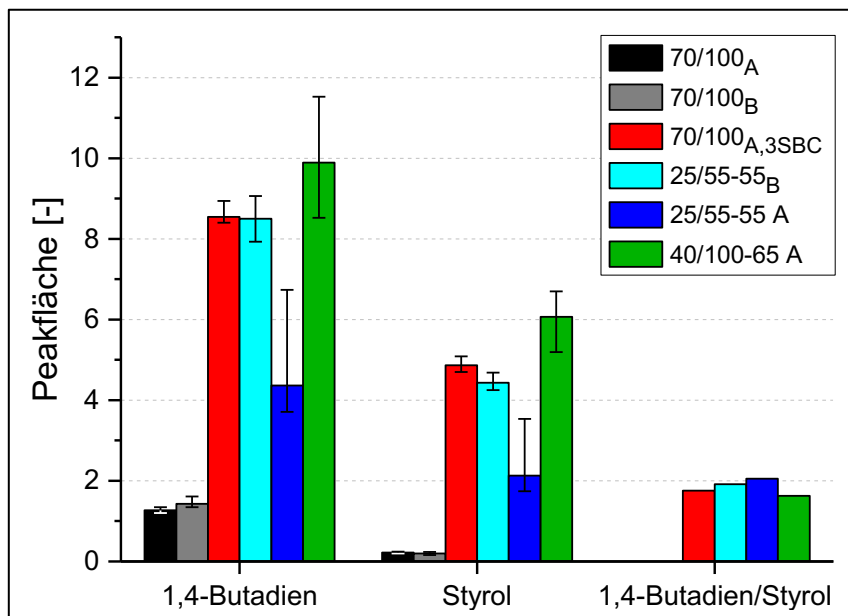
Zusätzlich zu dieser grundsätzlichen Unterscheidung der Additive stellte sich bei der Bearbeitung des FE-Projekts die Frage, ob in Bezug auf das Polymer SBC auch eine Unterscheidung unterschiedlicher Produkte möglich ist. Für diese Unterscheidung sind die Verhältnisse der charakteristischen Banden des SBC maßgebend, da diese die Zusammensetzung des SBC wiedergeben. Dabei sind insbesondere die Banden bei  $965\text{ cm}^{-1}$  und bei  $695\text{ cm}^{-1}$  entscheidend, die dem 1,4-Butadien und dem Styrol im SBC entsprechen (vgl. Abschnitt 0). Liegen die Gehalte dieser Verbindungstypen vor, kann anhand des Verhältnisses dieser beiden Größen eine Unterscheidung der SBC-Produkte vorgenommen werden (nach [BEER et al., 2000]).

Als Maß für die Gehalte dieser beiden Verbindungen wurden im Rahmen dieses FE-Projekts die Flächen unterhalb der jeweiligen Banden berechnet, wofür wiederum die SNV-standardisierten Spektren herangezogen wurden. Die Berechnung der Flächen erfolgte auf Empfehlung von [VAN DEN BERGH, 2011] von Talpunkt zu Talpunkt, wobei als vertikale Grenzen für die Bande des 1,4-Butadiens ein Bereich von  $980$  bis  $940\text{ cm}^{-1}$  und für die Bande des Styrols ein Bereich von  $705$  bis  $690\text{ cm}^{-1}$  betrachtet wurde. Die berechneten Flächen sowie das daraus berechnete Verhältnis von 1,4-Butadien zu Styrol sind in Abbildung 59 dargestellt, wobei neben den unmodifizierten Bitumen 70/100 verschiedene modifizierte Bitumen betrachtet wurden.

In dieser Abbildung zeigen sich für die Bandenpeaks selbst zunächst deutliche Unterschiede zwischen den nicht und den SBC-modifizierten Bitumen, was aufgrund der bisherigen Auswertungen bereits zu erwarten war. In Bezug auf die modifizierten Bitumen weisen das selbst modifizierte Bitumen 70/100<sub>A,3SBC</sub> und das 25/55-55<sub>B</sub> eine starke Ähnlichkeit auf, wobei diese beiden jeweils aus den dazugehörigen Bitumen 70/100<sub>A</sub> bzw. 70/100<sub>B</sub> hergestellt wurden. Die

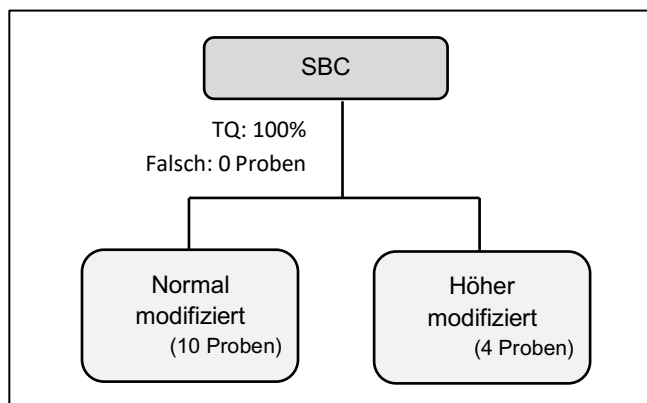
Bitumen 25/55-55 A und 40/100-65 A zeigen hingegen deutliche Unterschiede, wobei die Probe 25/55-55 A aufgrund der geringen Peakflächen vermutlich einen vergleichsweise geringen Polymergehalt und die Proben 40/100-65 aufgrund der hohen Peakflächen einen relativ hohen Polymergehalt aufweisen. Zusätzlich fällt bei diesen beiden Bitumen eine größere Streuung der berechneten Peakflächen auf, die auf eine inhomogenere Verteilung der Polymere im Bitumen hindeuten könnte.

Um Aussagen über die Zusammensetzung des jeweils verwendeten SBC-Produkts zu bekommen, wurde das Verhältnis des 1,4-Butadiens und des Styrols betrachtet. Nach Abbildung 59 zeigen sich dabei für alle SBC-modifizierten Bitumen ähnliche Werte, was auf ähnliche Produkte hindeutet. Der größte Unterschied ist zwischen den Proben 25/55-55 A und 40/100-65 A festzustellen, wobei sich die Probe 25/55-55 A durch einen vergleichsweise hohen und die Probe 40/100-65 A durch einen vergleichsweise geringen Gehalt an 1,4-Butadien auszeichnet. Grundsätzlich wurden anhand dieser Ergebnisse jedoch relativ ähnliche SBC-Produkte in den betrachteten polymermodifizierten Bitumen verwendet.



**Abbildung 59:** Peakflächen der SBC-Banden zur Unterscheidung der SBC-Produkte (Balkenhöhe = Mittelwert der 7 Einzelmessungen; Fehlerbalken = Minimum und Maximum der 7 Einzelmessungen)

In Bezug auf die SBC-modifizierten Bindemittel ist mithilfe der FTIR-Spektren sowie der Kombination aus Faktoren- und Diskriminanzanalyse eine zusätzliche Erweiterung des Entscheidungsbaums möglich, mit der zwischen normal und höhermodifizierten Bitumen (> 4 M.-%) unterschieden werden kann. Abbildung 60 zeigt diese Erweiterung für die SBC-modifizierten Bitumen, für die sich eine Trefferquote von 100 % einstellt.



**Abbildung 60:** Erweiterung des Entscheidungsbaums zur Identifizierung von normal und höher SBC-modifizierten Bitumen

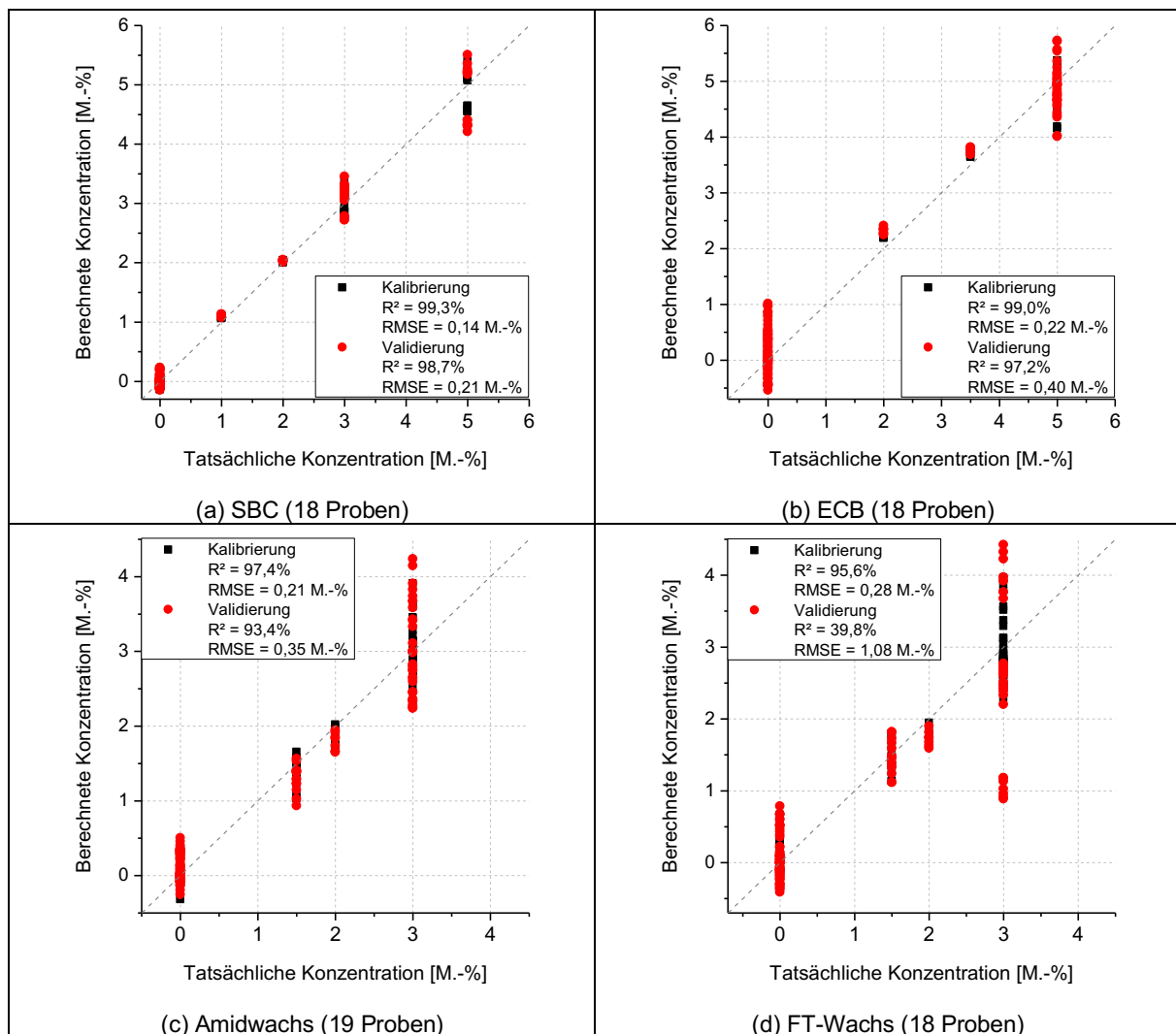
In einem zweiten Auswertungsansatz wurde neben der Identifizierung zudem eine mögliche Quantifizierung der im Bitumen vorliegenden Additive untersucht. Dafür wurde die PLSR herangezogen, die entsprechend Abschnitt 5.3.3 die Herleitung eines funktionellen Zusammenhangs zwischen dem Additivgehalt und den Intensitäten des FTIR-Spektrums erlaubt. Als Eingangsgrößen der PLSR dienten jeweils alle sieben Einzelmessungen einer Probe, von denen die SNV-standardisierten und abgeleiteten Spektren in den relevanten Wellenzahlbereichen ohne die Störbande zwischen  $940$  und  $919\text{ cm}^{-1}$  berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse dieser Analyse sind für die Additive SBC, ECB, Amid-Wachs und FT-Wachs in Abbildung 61 dargestellt, wobei jeweils eine grafische Gegenüberstellung zwischen den gemessenen und den berechneten Gehalten erfolgte. Eine Betrachtung des Montanwachs A und B war hingegen nicht möglich, da lediglich zwei Proben je Modifizierung vorlagen. Darüber hinaus wurde auf eine Gehaltsbestimmung der Gummimodifizierungen verzichtet, da aufgrund der Herstellung dieser Probe keine genauen Gehaltsangaben vorlagen.

Nach dieser Abbildung lässt sich eine zufriedenstellende Anpassung des Additivgehalts für das in diesem FE-Projekt betrachtete SBC feststellen. Für das SBC ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kennwerte, da sich lediglich für eine Konzentration von 5 M.-% vergleichsweise starke Schwankungen der Kalibrier- und Validierproben um die Winkelhalbierende zeigen. Bestätigt wird die gute Anpassung durch die hohen Bestimmtheitsmaße und die geringen mittleren Fehler (RMSE).

Für das ECB zeigt sich grundsätzlich auch eine zufriedenstellende Anpassung an die Gehalte, wobei sich jedoch vergleichsweise starke Schwankungen für eine Konzentration von 0 M.-% und 5 M.-% ergeben. Somit scheint mithilfe der FTIR-Spektren lediglich eine grobe Abschätzung des ECB-Gehalts möglich zu sein.

Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich weiterhin für den Gehalt des Amidwachses, wobei für dieses starke Schwankungen auf einer Konzentrationsstufe von 3 M.-% festzustellen sind. Dennoch lassen die FTIR-Spektren nach diesen Ergebnissen auch für dieses Additiv eine grobe Abschätzung des Gehalts zu.





**Abbildung 61:** Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Gehalte verschiedener Additive

Für das FT-Wachs zeigen sich hingegen die am wenigsten zufriedenstellende Ergebnisse, da für dieses bei einer Konzentration von 0 M.-% und insbesondere für eine Konzentration von 3 M.-% erhebliche Schwankungen zwischen den gemessenen und berechneten Gehalten auftreten. Für das FT-Wachs ist somit keine befriedigende Abschätzung des Gehalts mithilfe der FTIR-Spektren möglich, was auf die fehlenden charakteristischen Banden dieses Additivs im Bitumenspektrum zurückzuführen sein könnte.

Nach diesen ersten Untersuchungen können demnach die Gehalte des SBC, des ECB und des Amidwachses mithilfe der FTIR-Spektren abgeschätzt werden.

Basierend auf den erstellten Modellen wurden für die aus den Ausbausphalten rückgewonnenen Bitumen mit einer Einfachmodifizierung die Gehalte der jeweiligen Additive bestimmt, die in Tabelle 17 zusammengefasst sind. Die ermittelten Gehalte des FT-Wachses sind dabei grau und kursiv gehalten, da das ermittelte Modell nicht vollständig zufriedenstellend war.

	BK P1	BK P2	BK P5	BK W1	BK W2	BK W3	BK W4	BK W5	BK W6
SBC	2,4	2,4	5,1						
Amid								0,6	
FT-Wachs				0	2,0	2,0	1,9		2,1

**Tabelle 17:** Berechnete Additivgehalte der Ausbauasphalte in Massenprozent [M.-%]

Nach diesen Ergebnissen lassen sich für die Bitumen der verschiedenen Ausbauasphalte tatsächlich verschiedene Additivgehalte berechnen, die auf unterschiedliche Modifizierungsgrade der Ausbauasphalte hindeuten. Auch für die FT-Wachse ließen sich plausible Gehalte ermitteln, da die Bitumen der Bohrkern BK W2 bis BK W4 aus einem Straßenabschnitt entnommen wurden und somit vergleichbare FT-Gehalte aufweisen sollten. Dennoch sollten die Ergebnisse bei der Anwendung des Modells noch mit Vorsicht betrachtet werden.

Ein überraschendes Ergebnis zeigt sich zudem für die Probe BK W1, da für das rückgewonnene Bitumen kein signifikanter FT-Gehalt bestimmt werden konnte. Diese Probe zeigte sich auch bereits bei der Modellerstellung auffällig, da diese nicht der VL-Gruppe zugeordnet wurde. Basierend auf diesen Ergebnissen sowie den Ergebnissen der übrigen Verfahren handelt es sich bei diesem Ausbauasphalt somit entgegen den bekannten Informationen vermutlich um ein unmodifiziertes Bitumen oder ein Bindemittel mit einem sehr geringen Wachsgehalt.

Insgesamt ist nach den vorliegenden Ergebnissen somit eine Abschätzung des Gehalts für einzelne Additive möglich, zu denen insbesondere das SBC und ferner das ECB und Amidwachs zählen. Bei dieser Aussage bleibt jedoch zu beachten, dass die erstellten Modelle jeweils ausschließlich für die in diesem FE-Projekt untersuchten Additive gelten. Für die Erweiterung der Modelle auf vergleichbare Additive anderer Hersteller müsste ein wesentlich größerer Datensatz untersucht werden, was im Rahmen dieses FE-Projekts jedoch nicht möglich war.

#### 7.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

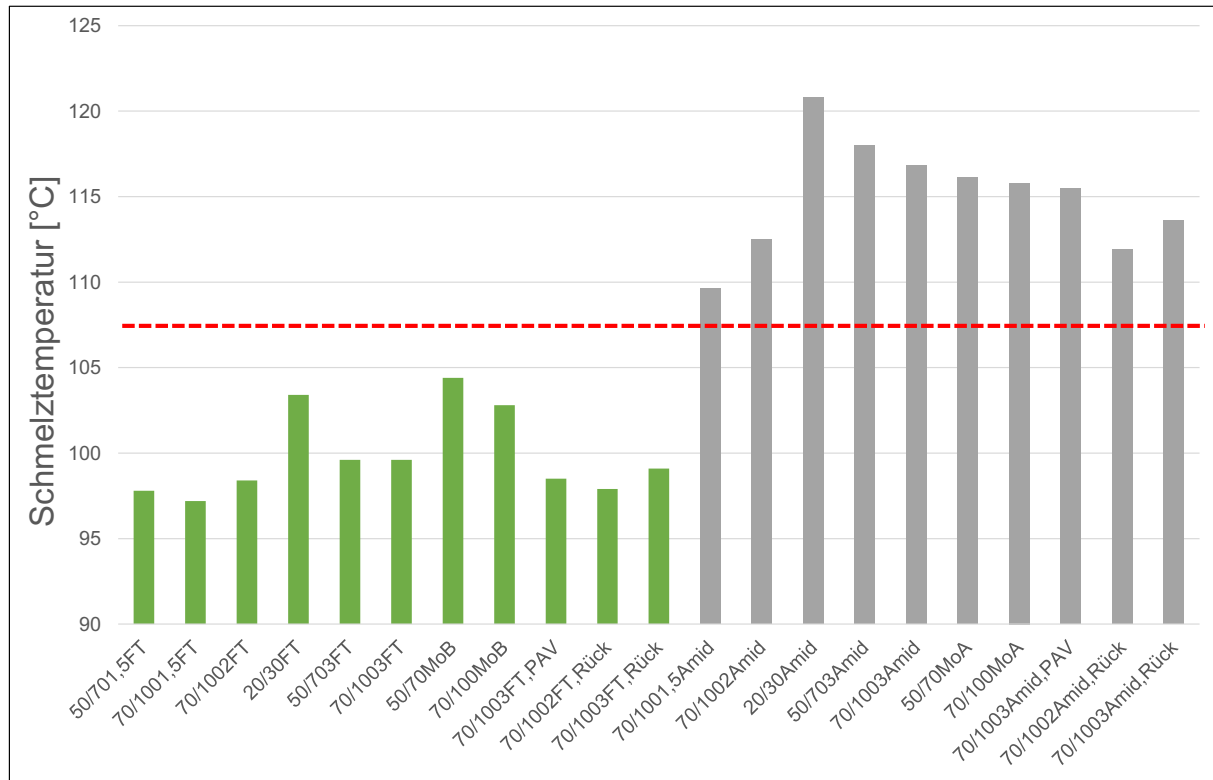
Die wachstypischen Peaks, die wie Abbildung 38 verdeutlicht bereits bei den geringen Modifizierungsgraden von 1,5 M.-% deutlich feststellbar sind, zeigen, dass die Thermogramme der DSC-Analytik das Vorhandensein der Wachsmodifikation nachweisen. Dies zeigt auch der Vergleich zu dem Thermogramm des offensichtlich nicht wachsmodifizierten Bindemittels des Bohrkerns BK W1 in Abbildung 39, an dem die typischen Auswirkungen der Wachse nicht festzustellen sind.

Wie Abbildung 62 zu entnehmen ist, ist die Schmelztemperatur charakteristisch für die Einteilung in die Gruppen VL bzw. VH. Die FT- und die Montanwachse B zeigen im Bindemittel Schmelztemperaturen von unter 105 °C, während selbst bei einem geringen Modifizierungsgrad von 1,5 M.-% bei den Wachsen der Gruppe VH die Schmelztemperatur wenigstens

109,6 °C beträgt. Das Kriterium zur zielsicheren Unterscheidung zwischen den verschiedenen Wachstypen lautet somit (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 62):

Schmelztemperatur < 107,5 °C → VL-Wachs

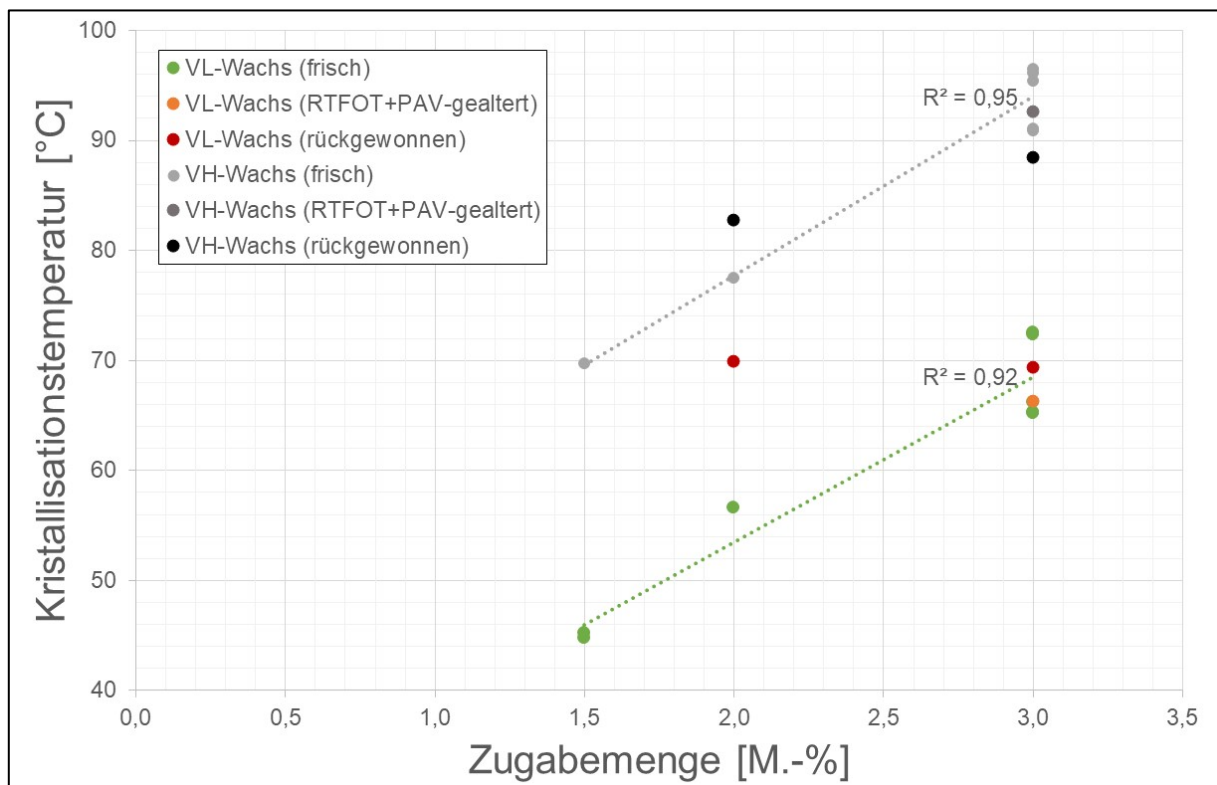
Schmelztemperatur > 107,5 °C → VH-Wachs



**Abbildung 62:** Schmelztemperaturen der wachsmodifizierten Bitumen

Generell ermöglicht die Kristallisationstemperatur eine gute Einschätzung der Zugabemenge des jeweiligen Wachses. Mit Bestimmtheitsmaßen von 0,92 bzw. 0,95 besteht bei den 15 (8 x VL, 7 x VH) frischen Bindemitteln ein direkter Zusammenhang zwischen Kristallisationstemperatur und Zugabemenge. Die RTFOT- und PAV-gealterten Proben liefern ebenfalls Kristallisationstemperaturen, die diesem Zusammenhang entsprechen. Dies gilt jedoch nicht für die rückgewonnenen Proben. Deren Kristallisationstemperaturen zeigen bei den verschiedenen Zugabemengen nur geringe Unterschiede und weichen deutlich von dem Zusammenhang, der an den übrigen Proben ermittelt wurde, ab. (vgl. Abbildung 63)

Offensichtlich verändern sich wachsmodifizierte Bitumen durch die Rückgewinnung derart deutlich und nicht konstant, sodass bei rückgewonnenen Bindemitteln nicht von der Kristallisationstemperatur auf die Zugabemenge geschlossen werden kann. Für Ausbauasphalt ist somit festzustellen, dass die DSC-Analytik keine präzise Einschätzung der Zugabemenge an Wachsen ermöglicht.



**Abbildung 63:** Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Zugabemenge der wachsmodifizierten Bitumen

### Bewertung der Praxisproben:

Sämtliche vermeintlich wachsmodifizierten Praxisproben wurden mittels DSC analysiert. Die relevanten Ergebnisse Schmelz- und Kristallisationstemperatur sind einschließlich der hieraus folgenden Bewertungen der Tabelle 18 zu entnehmen.

Bei Probe BK W1 fällt – entsprechend der Beobachtungen in den vorangegangenen Abschnitten – auf, dass keine Wachswirkung auftritt (siehe Thermogramm in Abbildung 38). So kann aus dem Thermogramm zwar theoretisch eine Schmelztemperatur ermittelt werden; der Peak ist jedoch so schwach ausgeprägt und die Temperatur entspricht nicht den bekannten Werten der beiden Wachsguppen, sodass dies keiner Wachsmodifizierung zugeordnet werden kann. Eine Kristallisationstemperatur lässt sich selbst theoretisch nicht ermitteln. Die Probe ist somit eindeutig als nicht wachsmodifiziert zu bewerten.

Probe	Schmelztemperatur	Kristallisationstemperatur	Bewertung
	°C	°C	
BK W1	77,1	-	Unmodifiziert
BK W2	102,1	50,3	WmB (VL)
BK W3	102,9	50,9	WmB (VL)
BK W4	102,4	56,3	WmB (VL)
BK W5	111,9	84,5	WmB (VH)
BK W6	97,9	72,7	WmB (VL)
BK PW1	103,4	74,3	WmB (VL)
BK PW2	95,0	75,6	WmB (VL)

**Tabelle 18:** Untersuchungsergebnisse (DSR) der Praxisproben inkl. Bewertung

Die weiteren sieben Proben weisen eindeutig zu identifizierende Schmelz- und Kristallisationstemperaturen auf. Diese liegen zudem in dem für die Wachsmodifizierungen typischen Bereichen. Anhand des Kriteriums für die Schmelztemperaturen können sechs Bindemittel der Gruppe VL und ein Bindemittel der Gruppe VH zugeordnet werden. Dies entspricht in allen Fällen den Angaben zu den tatsächlich eingesetzten Bindemitteln.

### 7.5. Gegenüberstellung der verschiedenen Prüfverfahren

Zur Bewertung der Möglichkeiten ihrer praktischen Anwendung werden die vier Prüfverfahren im Hinblick auf

- die Anwendungsmöglichkeiten,
- die Aussagekraft der Ergebnisse,
- die Anwenderfreundlichkeit,
- die Prüfdauer und
- die Kosten

verglichen.

#### Anwendungsmöglichkeiten

Wachsmodifizierte Bitumen können mit allen erprobten Prüfverfahren erkannt werden.

Polymermodifizierungen (SBC) und damit die hieraus hergestellten elastomermodifizierten Bitumen können mithilfe des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel, der DSR- und der FTIR-Analytik identifiziert werden. Bei den beiden letztgenannten Methoden ist zudem eine Einschätzung der Wirkung der Polymere bzw. des Modifizierungsgrades möglich.

Mittels DSR- und FTIR-Analytik ist des Weiteren eine Identifizierung der mehrfachmodifizierten Bitumen (SBC- und Wachsmodifikation) möglich.

Polymermodifizierungen mit ECB, die in dieses FE-Projekt als Vertreter der Plastomermodifizierungen einbezogen wurden, werden nur mittels FTIR-Spektroskopie erkannt.

Die Gummimodifizierungen konnten im Rahmen dieses FE-Projektes mit keinem der erprobten Prüfverfahren erkannt werden. Dies lag zum einen an den deutlichen Unterschieden der eingesetzten Gummimodifizierungen und zum anderen an den relativ geringen Auswirkungen, die zumindest das verwendete gummimodifizierte Bitumengranulat nach dem Entfernen der

Partikel auf das Bindemittel hat. Da die Gummimodifizierungen jedoch spätestens bei der Extraktion und Bindemittelrückgewinnung aufgrund der Zusammensetzung und des Geruchs erkannt werden, ist deren Identifizierung durch die Prüfverfahren auch nicht zwingend notwendig.

In Tabelle 19 sind die Anwendungsmöglichkeiten der vier Prüfverfahren zusammengefasst.

	SBC	Wachs	SBC+Wachs	ECB	Gummi
EP RuK	✓	✓	✗	✗	✗
DSR	✓	✓	✓	✗	✗
FTIR	✓	✓	✓	✓	✗
DSC	✗	✓	✗	✗	✗

**Tabelle 19:** Anwendungsmöglichkeiten der Prüfverfahren in rückgewonnenen Bindemitteln

### Aussagekraft der Ergebnisse

Wie der Tabelle 20 zu entnehmen ist, gelingt mittels DSC-Analytik die Identifizierung der Wachse bei den Praxisproben. Lediglich bei der Probe BK W1 wurde kein Wachsadditiv erkannt. Da hier jedoch bei keinem der Prüfverfahren eine Wachsmodifizierung festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass eine solche Modifizierung nicht vorlag. Wie Abschnitt 7.4 zu entnehmen ist, liefert die DSC-Analytik bezüglich der Wachsmodifizierungen stets eindeutige Ergebnisse. Es handelt sich hierbei um ein sehr zuverlässiges Prüfverfahren zur Identifizierung von Wachsadditiven und zur Bestimmung der Wachsort (VL bzw. VA nach [E KvK, 2016]).

Mittels erweitertem Erweichungspunkt Ring und Kugel können anhand der Ausbildung des Bindemittelsacks Wachsmodifizierungen relativ gut erkannt werden. Die Zuverlässigkeit ist jedoch geringer als bei den übrigen Prüfverfahren. Dies zeigen auch die Praxisproben BK P5 (PmB H wird als WmB identifiziert) und BK W5 (WmB wird als unmodifiziertes Bitumen identifiziert). Polymermodifizierte (SBC) Bitumen können nur zum Teil als solche erkannt werden. Hier ist die Trennschärfe zwischen den unmodifizierten und den SBC-modifizierten Bitumen schwach.

Probe	Modifizierung	Bewertung			
		EP RuK	DSR	FTIR	DSC
BK 1	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert	-
BK 2	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert	-
BK P1	PmB	unmodifiziert	PmB	PmB	-
BK P2	PmB	unmodifiziert	PmB	PmB	-
BK P3	PmB	unmodifiziert	PmB	PmB	-
BK P4	PmB	PmB	PmB	PmB	-
BK P5	PmB H	WmB	PmB	PmB H	-
BK W1	WmB	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert
BK W2	WmB	WmB	WmB	WmB	WmB
BK W3	WmB	WmB	WmB	WmB	WmB
BK W4	WmB	WmB	WmB	WmB	WmB
BK W5	WmB	unmodifiziert	WmB	WmB	WmB
BK W6	WmB	WmB	WmB	WmB	WmB
BK G1	GmB	unmodifiziert	unmodifiziert	unmodifiziert	-
BK G2	GmB	unmodifiziert	PmB	PmB	-
BK PW1	PWmB	WmB	(PWmB)	PWmB	(WmB)
BK PW2	PWmB	unmodifiziert	WmB	PWmB	(WmB)
grün	korrekt identifiziert				
gelb	entspricht nicht den ursprünglichen Informationen – aber korrekt identifiziert				
blau	nicht exakt identifiziert				
rot	falsch identifiziert				
weiß	nicht bewertet				

**Tabelle 20:** Bewertung der Praxisproben anhand der verschiedenen Prüfverfahren

Vorteile liefert der Erweichungspunkt Ring und Kugel dafür bezüglich der grundsätzlichen Bewertung der Bindemittel. Bei bekannter Modifizierung kann der (Alterungs-)Zustand und damit die Einsatzmöglichkeit des Ausbausphalts direkt bewertet werden.

Mittels DSR-Analytik werden die Proben weitestgehend korrekt identifiziert. Es liegen nur geringe Abweichungen bei den Proben BK P5, BK PW1 und BK PW2 vor. Das BK P5 wird offensichtlich aufgrund der starken Bindemittelalterung nicht mehr als höher sondern als „normal“ Polymermodifiziertes Bitumen identifiziert. Wahrscheinlich entspricht diese Bewertung der tatsächlich noch rheologisch aktiven Wirkung des SBC im Bindemittel. Bei BK PW1 ist die Polymermodifizierung auf Basis der DSR-Ergebnisse nicht eindeutig – aber sehr wahrscheinlich. Und bei der Probe BK PW2 handelt es sich neben der Wachs- um eine ECB-Modifizierung. Die Bewertung als wachsmodifiziertes Bitumen ist somit im Rahmen der Möglichkeiten der DSR-Analytik korrekt. Generell können somit die Modifizierungsarten gut identifiziert werden, wobei die Trennschärfe zwischen den verschiedenen Modifizierungsarten in Ausnahmefällen eine Abweichung von der exakten Identifizierung verursachen kann. Abweichungen, die in der

praktischen Anwendung zu relevanten Fehleinschätzungen führen würden, sind als sehr unwahrscheinlich einzustufen.

Neben der Bestimmung der Modifizierungsart ist durch die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG \cdot T$  direkt ein Kennwert zur Bewertung des (Alterungs-)Zustands und damit der Einsatzmöglichkeiten des Ausbauasphalts gegeben.

Bei weiterer Präzisierung durch die Aufnahme zusätzlicher Messdaten in die Berechnungsmodelle erlaubt die FTIR-Spektroskopie eine exakte Bestimmung der Modifizierungsart und mit guter Näherung des Modifizierungsgrades. Sämtliche Praxisproben, die aufgrund des Probenumfangs zur Bestimmung der Modifizierung herangezogen werden konnten, wurden korrekt bewertet, wobei auch eine Unterscheidung verschiedener Polymere (SBC und ECB) sowie Wachse (VL und VH) möglich ist. Wird die FTIR-Spektroskopie zukünftig vermehrt zur Analyse der Bitumenmodifizierung herangezogen, ist davon auszugehen, dass durch die Weiterentwicklung der Berechnungsmodelle auf Basis der gewonnenen Messdaten die FTIR-Analytik die höchste Zuverlässigkeit bei der Bestimmung der Modifizierungsart und Zugabemenge bietet.

### **Anwenderfreundlichkeit, Prüfdauer und Kosten**

Generell ist bei allen Prüfgeräten bzw. -verfahren eine hohe Anwenderfreundlichkeit gegeben.

Die Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel als solche ist aufgrund der langjährigen Anwendung in den Straßenbaulaboratorien eingeübt und sicher durchzuführen. Die zusätzliche Bestimmung der Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{2-25}$  und  $\Delta T_{10-25}$  kann automatisiert durch ein entsprechendes Gerät oder extern durch eine Videodokumentation erfolgen. Eine Videodokumentation erfordert dabei noch den größten Aufwand – ist aber mit wenigen Minuten Vorbereitung ebenfalls durchzuführen. Die Auswertung der Temperaturdifferenzen  $\Delta T_{2-25}$  und  $\Delta T_{10-25}$  anhand der Videodokumentation erfordert stets zusätzlichen Aufwand, während bei einem Gerät mit Erfassung der Fallhöhe eine Automatisierung der Auswertung möglich ist. Die Prüfdauer beträgt etwa 30 Minuten für eine Doppelbestimmung. Die Anschaffungskosten für ein adäquates Gerät liegt bei mindestens 5.000 €.

Die DSR-Analytik ist in vielen Straßenbaulaboratorien bereits ebenfalls erprobt. Auswertungen beispielsweise im Rahmen des FE-Projektes FE 29.0327/2013/BAS<sub>t</sub> haben zudem gezeigt, dass bei ausreichender Sorgfalt und durch die Unterstützung durch entsprechende Anleitungen (z.B. [AL DSR-Prüfung (T-Sweep), 2014]) präzise Kennwerte in allen Laboratorien erzielt werden können. Der Aufwand für den jeweiligen Baustoffprüfer ist etwa vergleichbar mit dem zur Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel. Die Auswertung und damit die Bewertung der Bindemittel können mittels Software automatisiert ablaufen. Als Prüfdauer sind für eine Doppelbestimmung etwa zwei Stunden anzusetzen. Die Preisspanne bei den marktüblichen DSR ist groß. Ein Gerät, das zur Durchführung der vorgesehenen Prüfung genügt und eine ausreichende Präzision besitzt, ist ab etwa 25.000 € erhältlich.



	Erweiterter Erweichungspunkt	DSR-Analytik	FTIR-Spektroskopie	DSC-Analytik
<b>Anwendungsmöglichkeiten</b>	Unterscheidung in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Straßenbaubitumen</li> <li>• PmB (SBC)</li> <li>• WmB</li> </ul>	Unterscheidung in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Straßenbaubitumen</li> <li>• PmB (SBC)</li> <li>• PmB H (SBC)</li> <li>• WmB</li> <li>• PWmB</li> </ul>	Unterscheidung in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Straßenbaubitumen</li> <li>• PmB (SBC)</li> <li>• PmB H (SBC)</li> <li>• PmB (ECB)</li> <li>• WmB</li> <li>• PWmB</li> </ul>	Unterscheidung in: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Straßenbaubitumen</li> <li>• WmB</li> </ul>
<b>Aussagekraft der Ergebnisse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zuverlässigkeit bei Identifizierung von WmB gut aber geringer als DSR/FTIR/DSC</li> <li>• Zuverlässigkeit bei Identifizierung von SBC gering</li> <li>• Bewertung des (Alterungs-)Zustands</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zuverlässigkeit Unterscheidung von Straßenbaubitumen, PmB (SBC) und WmB</li> <li>• Erkennung von PWmB gut</li> <li>• Bewertung der SBC-Wirkung</li> <li>• Bewertung des (Alterungs-)Zustands</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Zuverlässigkeit bei allen Modifizierungsarten</li> <li>• Gute Zuverlässigkeit bei Modifizierungsgrad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hohe Zuverlässigkeit bei WmB</li> </ul>
<b>Anwenderfreundlichkeit</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Robust und etabliert in Baustoffprüflabor</li> <li>• Auswertung wenig aufwändig</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etabliert in vielen Baustoffprüflabor</li> <li>• Mit Auswertesoftware einfach auszuwerten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nach kurzer Einführung unkomplizierte Handhabung</li> <li>• Mit Auswertesoftware einfach auszuwerten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nach kurzer Einführung unkomplizierte Handhabung</li> <li>• Mit Auswertesoftware einfach auszuwerten</li> </ul>
<b>Dauer der Messung und Auswertung</b>	Doppelbestimmung: ca. 30 Minuten	Doppelbestimmung: ca. 2 Stunde	Einzelmessung: ca. 10 Minuten Siebenfache Messung: ca. 1 Stunde	Einzelmessung: ca. 2 Stunden
<b>Anschaffungskosten</b>	ab ca. 5.000 €	ab ca. 30.000 €	ca. 23.000 €	ca. 25.000 €

**Tabelle 21:** Gegenüberstellung der verschiedenen Untersuchungsverfahren

FTIR- und DSC-Analytik sind bislang in den Straßenbaulaboratorien wenig verbreitet. Die Durchführung der Prüfung ist für die Baustoffprüfer dennoch einfach zu erlernen und zudem wenig aufwendig, da die Proben für die FTIR-Analytik unmittelbar auf die Messeinheit gebracht bzw. bei der DSC-Analytik nach dem Erwärmen lediglich eine kleine Probe von wenigen Milligramm gewogen (nur DSC) und in das Prüfgerät gegeben werden muss. Der Versuchsablauf erfolgt automatisch. Ebenso kann die Auswertung mittels entsprechender Software automatisiert werden. Die Prüfdauer beträgt bei der FTIR-Spektroskopie für eine bislang durchzuführende Siebenfachbestimmung etwa eine Stunde. Die Kosten für die Anschaffung belaufen sich auf etwa 23.000 €. Die DSC-Analytik bedarf dagegen bei dem aktuell angewendeten Prüfablauf zwei Stunden. Werden nur die für die Auswertung erforderlichen Kennwerte ermittelt, besteht jedoch die Möglichkeit, die Dauer auf etwa eine Stunde zu verkürzen. Die Anschaffungskosten für ein DSC betragen ca. 25.000 €.

Tabelle 21 gibt eine Gegenüberstellung der Möglichkeiten der betrachteten Verfahren zur Identifizierung der im Bindemittel enthaltenen Additive.

### 7.6. Vorschlag zur Bewertung der Bindemittel in der Praxis

Praxistaugliche Möglichkeiten zur Bewertung der modifizierten Bitumen sind auf Basis der Ergebnisse des FE-Projekts die folgenden:

- FTIR-Analytik kombiniert mit Erweichungspunkt Ring und Kugel
- DSR-Analytik

Anstelle der Kombination aus FTIR-Analytik und Erweichungspunkt Ring und Kugel wäre auch die Kombination aus FTIR- und DSR-Analytik denkbar, was sicherlich die größtmögliche Informationsvielfalt zum untersuchten Bindemittel liefern würde.

Die ausschließliche Nutzung des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel führt vor allem bei den häufig im Ausbauphosphal vorkommenden Polymermodifizierten Bitumen zu keinen ausreichend zuverlässigen Ergebnissen. Selbst bei niedrigem Erweichungspunkt Ring und Kugel ist bestenfalls die Einschätzung zu treffen, dass der Ausbauphosphal weiter zu verwenden ist. Ob eine Modifizierung vorliegt, die die Wiederverwendung des Ausbauphosphals beeinflusst, ist nicht festzustellen.

Andererseits liefert allein die FTIR-Analytik keine direkten Informationen zur Bindemittelsteifigkeit<sup>5</sup>. Ein Ausbauphosphal, bei dem ausschließlich die Modifizierung bekannt ist, kann so alleine nicht sinnvoll zur Wiederverwendung eingeteilt werden.

#### FTIR-Analytik kombiniert mit Erweichungspunkt Ring und Kugel

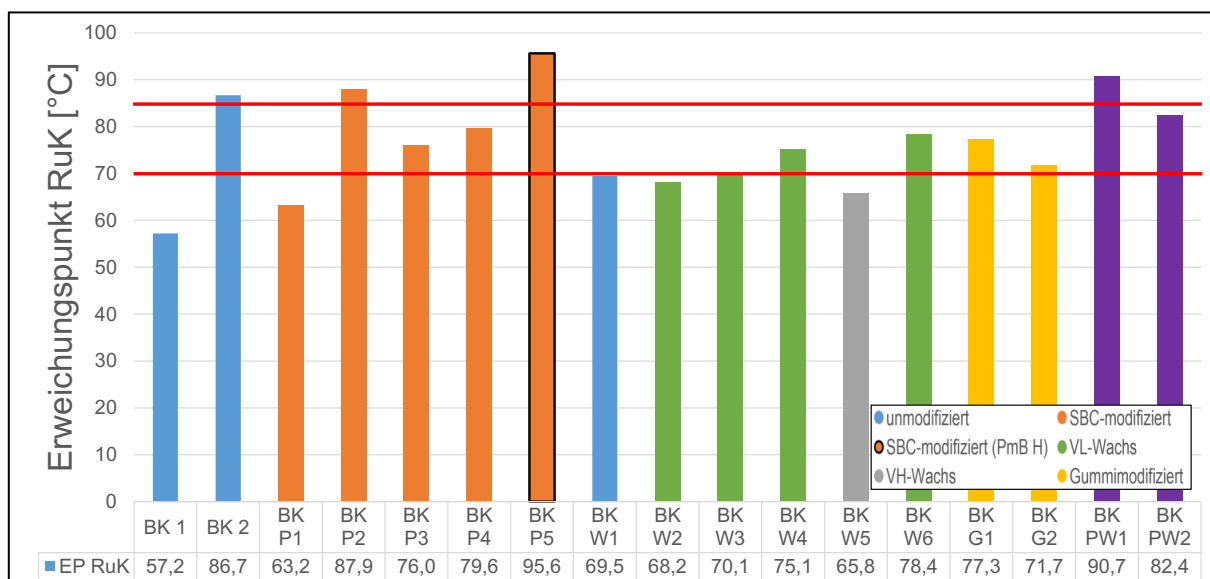
Parallel zur bislang durchgeführten Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel kann die FTIR-Spektroskopie erfolgen. Trotz der bekannten Schwächen liefert der Erweichungspunkt Ring und Kugel einen Kennwert, der in der Regel zur Bewertung der Steifigkeit/Alterung von Ausbauphosphal ausreicht. Durch die FTIR-Analytik wird zudem in kurzer Zeit die Bindemittelmodifizierung zuverlässig nach der Art und in guter Näherung auch nach dem Modifizierungsgrad ermittelt.

Mit Kenntnis der Bindemittelsteifigkeit anhand des Erweichungspunktes Ring und Kugel und der Modifizierungsart anhand der FTIR-Analytik können die Bindemittel im Ausbauphosphal schnell und zuverlässig bewertet werden. Eine solche Analyse kann innerhalb einer Stunde (je Bindemittel) die in Abbildung 64 dargestellten Ergebnisse liefern.

Der aktuelle Grenzwert von 70 °C (untere rote Linie in Abbildung 64) zur Wiederverwendung des Ausbauphosphals im Asphalt kann für die unmodifizierten und für die Gummimodifizierten Bitumen weiter angesetzt werden. Da ohne weitere Zusätze kein signifikanter Einfluss der Gummimodifizierung auf den Erweichungspunkt Ring und Kugel festgestellt wurde, sollten Gummimodifizierte Bitumen nur dann analog der Gruppe der anderen modifizierten Bitumen bewertet werden, wenn in der FTIR-Analytik zusätzlich SBC- und/oder Wachsmoifizierungen erkannt werden.

---

<sup>5</sup> Eine grobe Abschätzung der Bitumensteifigkeit ist nach [WEIGEL 2018] grundsätzlich auch mit der FTIR-Spektroskopie möglich, was jedoch nicht Bestandteil dieses Projekts war.

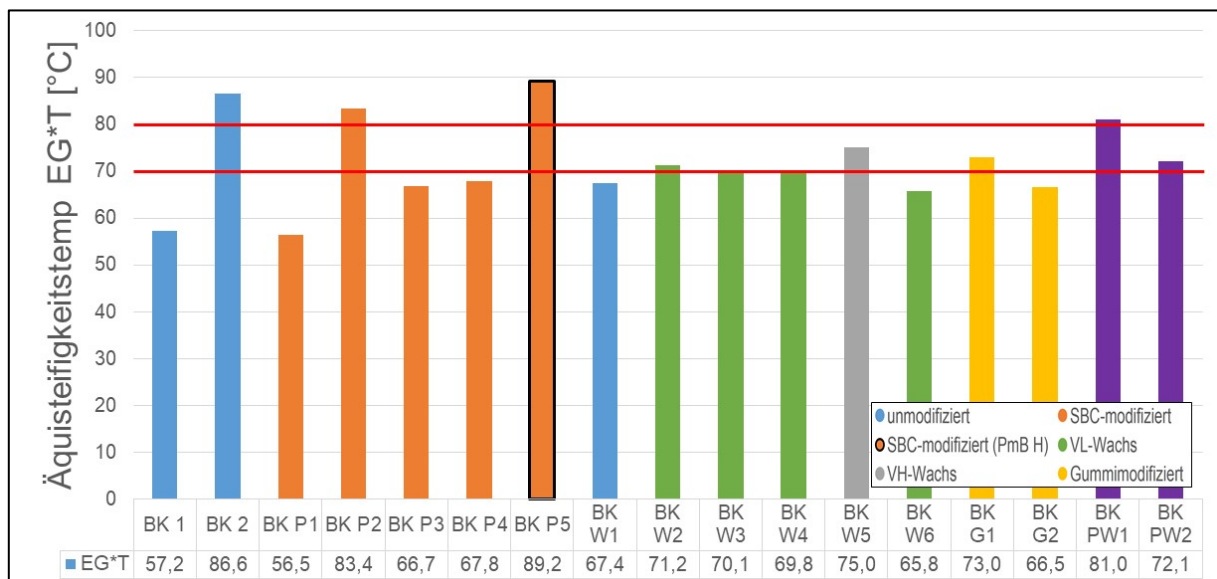


**Abbildung 64:** Erweichungspunkte Ring und Kugel und Modifizierungsart der Praxisproben

Für die Gruppen der Polymer- wachs- und mehrfachmodifizierten Bitumen könnte ein erster Ansatz beispielsweise darin bestehen, 85 °C (obere rote Linie in Abbildung 64) als maximalen Wert für die Wiederverwendung im Asphalt zu definieren. Hierdurch würden die beiden offensichtlich sehr stark gealterten Proben BK P2 und BK P5 nicht ohne zusätzliche Prüfungen zur Wiederverwendung im Asphalt zugelassen. Mit Ausnahme des BK PW1 könnten alle übrigen Asphalte wieder eingesetzt werden, was auf Basis der bekannten Informationen zu den Asphalten (Liegezeit 5 bis 18 Jahre) angemessen scheint. Die tatsächliche Festlegung eines Grenzwertes bedarf jedoch einer wesentlich größeren Datenbasis als die Ergebnisse dieses FE-Projektes.

### DSR-Analytik

Mittels DSR-Analytik kann parallel die Modifizierungsart und über die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  die Bindemittelsteifigkeit und damit der (Alterungs-)Zustand des Bindemittels bewertet werden. In Abbildung 65 sind die so zu ermittelnden Ergebnisse für die 17 Praxisproben dargestellt.



**Abbildung 65:** Äquisteifigkeitstemperatur und Modifizierungsart der Praxisproben

Da bei unmodifizierten Bitumen Erweichungspunkt Ring und Kugel und EG\*T nahezu identisch sind, sollte der Grenzwert zur Wiederverwendung für EG\*T analog zum Grenzwert für den Erweichungspunkt Ring und Kugel zu 70 °C (untere rote Linie in Abbildung 65) gewählt werden.

Von den modifizierten Bitumen ist das BK P5 aufgrund der für einen OPA mit über 10 Jahren langen Liegezeit bezüglich einer Wiederverwendung als kritisch zu bewerten. Darüber hinaus scheint BK P2 ebenfalls sehr stark gealtert zu sein. Die übrigen Proben sind mit Liegezeiten von maximal 18 Jahren nicht als kritisch anzusehen. Auf Basis der durchgeführten Praxiserprobung wäre somit ein Grenzwert der EG\*T von 80 °C (obere rote Linie in Abbildung 65) für die Wiederverwendung von Ausbauasphalt denkbar. Das Festsetzen eines Grenzwertes bedarf jedoch weiterer Analysen bezüglich der Zusammenhänge zwischen der EG\*T bei Polymer-, wachs- und mehrfachmodifizierten Bitumen und deren Wiederverwendbarkeit.

## 8. Zusammenfassung

Das Ziel dieses FE-Projekts war die Erstellung einer oder mehrerer Prüfsystematik(en), womit die Art und in Näherung auch die Zugabemenge der in Deutschland üblichen Modifizierungen im Ausbauasphalte ermittelt werden kann. Zur Erarbeitung einer solchen Prüfsystematik standen verschiedene physikalische und chemisch-analytische Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Hierzu zählten zum einen ein erweiterter Erweichungspunkt Ring und Kugel und die Untersuchung mittels Dynamischem Scherrheometer (DSR) sowie zum anderen die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) und die Differential Scanning Calorimetry (DSC). Als Untersuchungsgrundlage dienten verschiedene Straßenbaubitumen sowie Polymer-, wachs-, Gummi- und mehrfachmodifizierte Bitumen. Als Modifizierungsmittel wurden ein Styrol-Butadien-Blockcopolymer (SBC), ein Ethylen-Copolymer-Bitumen (ECB), ein Amid-, ein Fischer-Tropsch-Wachs (FT), zwei Montanwachse und ein gummimodifiziertes Bitumengranulat betrachtet.

Der Erweichungspunkt Ring und Kugel eignet sich in Verbindung mit der Temperaturspanne zur Ausbildung des Bindemittelsacks zwischen 10 und 25 mm Fallhöhe der Kugeln zur Identifizierung von wachsmodifizierten Bitumen. Zudem kann durch die Temperaturspanne zur Ausbildung des Bindemittelsacks zwischen 2 und 25 mm Fallhöhe eine Unterscheidung zwischen den Wachsen der VL-Gruppe (FT-Wachs und Montanwachs B) und der VH-Gruppe (Amidwachs und Montanwachs A) der [E KvB, 2019] erfolgen. Des Weiteren können einige Polymermodifizierte (SBC) Bitumen anhand der großen Temperaturspanne zur Ausbildung des Bindemittelsacks zwischen 10 und 25 mm Fallhöhe identifiziert werden. Die Trennschärfe zwischen SBC-modifizierten und unmodifizierten Bitumen ist jedoch gering. Da die übrigen Modifizierungsarten nicht erkannt werden können, beschränkt sich die Möglichkeit des erweiterten Erweichungspunktes Ring und Kugel darauf, die Bindemittel im Ausbauasphalt mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit in die folgenden Gruppen zu unterteilen: Wachsmodifizierte Bitumen, Polymermodifizierte (SBC) Bitumen und die übrigen Bitumen. Zu den übrigen Bitumen zählen neben den unmodifizierten, Gummi- und plastomermodifizierten Bitumen wenige wachsmodifizierte aber vor allem auch ein Großteil der Polymermodifizierten (SBC) Bitumen.

Aufgrund der umfangreichen Untersuchungsmöglichkeiten mittels DSR wurde im Rahmen dieses FE-Projektes eine Vorgehensweise entwickelt, mit der möglichst schnell, einfach und ziel-sicher die in Deutschland verbreitet Bitumenmodifizierungen im Ausbauasphalt erkannt werden können. Zunächst wird hierbei die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  ermittelt, bei der der komplexe Schermodul 15 kPa beträgt (Prüffrequenz: 1,59 Hz). Aufgrund des hohen Einflusses der Modifizierungen bei dieser Temperatur werden nach der Temperierung auf  $EG^*T$  unmittelbar mehrere Untersuchungen durchgeführt: Frequenztest von 1,59 bis 0,1 Hz, Amplitudentest von 0,1 bis 15 % Deformation und MSCR-Test mit 3,2 kPa. Aus dem Amplitudentest wird die Grenze des LVE-Bereichs ermittelt. Hieran ist eine Unterscheidung in wachsmodifizierte und nicht wachsmodifizierte Bitumen möglich. Der im Frequenztest ermittelte Speichermodul (Quotient aus komplexem Schermodul und Cosinus des Phasenwinkels) bei 0,1 Hz wird durch eine Division durch die Äquisteifigkeitstemperatur auf diese bezogen. Durch den so definierten „relativen Speichermodul“ können die Polymermodifizierten (SBC) Bitumen identifiziert und eine Einschätzung zur Wirkung der Polymermodifizierung getroffen werden. Die MSCR-Tests wurden eingesetzt, um anhand der Rückformung zwischen ausschließlich wachsmodifizierten und wachs- und Polymermodifizierten Bitumen unterscheiden zu können. Die in Deutschland we-

niger oft eingesetzten plastomermodifizierten Bitumen und die bei der Extraktion/Bindemittelrückgewinnung schon zu erkennenden Gummimodifizierten Bitumen können durch die DSR-Analytik nicht identifiziert werden.

Bei der FTIR-Spektroskopie lassen sich einige Additive bereits durch eine visuelle Betrachtung der Spektren identifizieren, da diese charakteristische Banden hervorrufen. Zu diesen Additiven zählen die Polymere SBC und ECB sowie die Wachse der VH-Gruppe. Für die Wachse der VL-Gruppe und die Gummimodifizierungen ließen sich hingegen keine zusätzlichen Banden feststellen. Diese Additive zeigen sich durch die Beeinflussung der Bitumenspektren in Form von veränderten Bandenintensitäten. Um diese Beeinflussungen erfassen zu können, erfolge eine Auswertung der FTIR-Spektren mithilfe von multivariaten Analysemethoden. So konnte mithilfe einer Kombination aus Faktorenanalyse und Diskriminanzanalyse ein binärer Entscheidungsbaum erstellt werden, durch den sich die Polymer- und die wachsmodifizierten Bitumen sehr gut von den Gummi- und unmodifizierten Bitumenproben unterscheiden lassen. Probleme zeigten sich jedoch in der wie zuvor beschrieben für die praktische Anwendung nicht zwingend notwendigen Trennung der Gummi- und der unmodifizierten Bitumen. Zusätzlich zu der Zuordnung zu den Einfachmodifizierungen scheint mithilfe der FTIR-Spektroskopie und der multivariaten Auswertung die Identifizierung von Mehrfachmodifizierungen möglich zu sein. Dieser Ansatz wurde im Rahmen des FE-Projekts jedoch lediglich stichprobenartig untersucht, weshalb dies anhand eines größeren Probenumfangs validiert und verifiziert werden sollte. Des Weiteren ist mithilfe der Partial Least Square Regression die quantitative Abschätzung einiger Additive möglich. So lässt sich beispielsweise der Gehalt des SBC gut ermitteln, während sich die Gehalte des ECB sowie des Amidwachses grob abschätzen lassen. Für das FT-Wachs ist hingegen insbesondere im Bereich höherer Konzentrationen lediglich eine sehr grobe Abschätzung möglich.

Durch die mittels DSC bestimmten Schmelztemperaturen sind wachsmodifizierte Bitumen eindeutig zu erkennen. Zudem ist die Wachsort (VL- oder VH-Gruppe) durch die Schmelztemperaturen mit hoher Zuverlässigkeit nachzuweisen. Für den Wachsegehalt konnten im Rahmen dieses FE-Projektes nur für die frischen Bindemittel eindeutige Korrelationen zur mittels DSC bestimmten Kristallisationstemperatur ermittelt werden. Bei rückgewonnenen Bindemitteln ist es vor allem aufgrund der schwachen Löslichkeit der Wachse in den aktuell in Deutschland eingesetzten Lösemitteln kaum möglich, den Wachsegehalt exakt zu ermitteln.

Resümierend ist festzustellen, dass die DSR- und die FTIR-Analytik gut geeignet sind, die gängigen Modifizierungen im Ausbauasphalt schnell, einfach und zielsicher zum Zweck einer optimalen Wiederverwendung zu erkennen. Die FTIR-Analytik ermöglicht zuverlässig eine eindeutige Identifizierung der Modifizierung. Die DSR-Analytik liefert parallel zur Bestimmung der Modifizierung die Äquisteifigkeitstemperatur  $EG^*T$  des Bindemittels, wodurch Ausbauasphalt direkt bewertet und für weitere Einsatzmöglichkeiten eingeteilt werden kann.

## Literatur

**[AIREY, 2003]:**

Airey, G. D.: Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumen, Fuel, Vol. 82, S. 1709-1719, 2003

**[AIREY, 2002]:**

Airey, G. D.: Rheological evaluation of ethylene vinyl polymer modified bitumen, Construction and Building Materials, Vol. 16, S. 473-487, 2002

**[AL DSR-Prüfung (BTSV), 2017]:**

Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) - Teil 4: Durchführung des Bitumen-Typisierung-Schnell-Verfahrens (BTSV), FGSV, Ausgabe 2017

**[AL DSR-Prüfung (Konstante Scherrate), 2016]:**

Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) – Teil 3: Durchführung mit konstanter Scherrate (Konstante Scherrate), FGSV, 2016

**[AL DSR-Prüfung (MSCRT), 2016]:**

Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) – Teil 2: Durchführung der MSCR-Prüfung (Multiple Stress Creep and Recovery Test), FGSV, 2016

**[AL DSR-Prüfung (T-Sweep), 2014]:**

Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) – Durchführung im Temperatursweep (T-Sweep), FGSV, 2014

**[ALISOV, 2017]:**

Alisov, A.: Typisierung von Bitumen mittels instationärer Oszillationsrheometrie, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 2017

**[AL-OWEINI, EL-RASSY 2009]:**

Al-Oweini, R.; El-Rassy, H.: Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}''\text{Si}(\text{O}')_3$  precursors. Journal of Molecular Structure, Nr. 919, S. 140-145, 2009

**[ARBIT, 2014]:**

ARBIT Technische Informationen: DSR – Komplexer Schermodul  $G^*$  und Phasenwinkel  $\delta$ ; Arbeitsgemeinschaft der Bitumen-Industrie e.V., Hamburg, 2014

**[BACKHAUS et al., 2015]:**

Backhaus, K.; Erichson, B.; Plinke, W.; Weiber, R.: *Multivariate Analysemethoden*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – 13., überarbeitete Auflage

**[BEECKEN et al., 1994]:**

Beecken, G.; Höppel, H.E.; Metelmann, P.; Rudolph, F.; Schönian, E.; Springer, E.; Vondenhof, M.: *Shell Bitumen für den Straßenbau und andere Anwendungsgebiete*. Deutsche Shell AG Hamburg, 1994. – 7.Auflage

**[BEER et al., 2000]:**

Beer, F.; Krotmann, E.; Friemel-Göttlich, B.; Peters, A.: *Entwicklung und Anwendung von Methoden zur chemischen Charakterisierung von Normbitumen und polymermodifizierten Bitumen (Teil 1)*. Bundesanstalt für Straßenwesen Bergisch Gladbach, 2000

**[BENEDIX, 2011]:**

Benedix, R.: *Bauchemie-Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. Vieweg und Teubner Verlag Wiesbaden, 2011. – 5.Auflage

**[BONNOT, 1996]:**

Bonnot, J.: Rheologische Eigenschaften von Bitumen - Interpretation der Prüfergebnisse (Teil 1). Bitumen, Nr. 4, S. 162-172, 1996

**[BRANTHAVER et al., 1993]:**

Branthaver, J.F.; Petersen, J.C.; Robertson, R.E.; Duvall, J.J.; Kim, S.S.; Harnsberger, P.M.; Mill, T.; Ensley, E.K.; Barbour, F.A.; Schabron, J.F.: SHRP-A-368: Binder Characterization and Evaluation – Volume 2: Chemistry. Strategic Highway Research Program Washington, 1993

**[BRAUN, 1991]:**

Braun, E.: *Bitumen*. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller Köln, 1991. – 2. überarbeitete und erweiterte Auflage



**[BRULE, 1996]:**

Brule, B.: Polymermodified asphalt cements used in the road construction industry: Basic principles. Transportation Research Record, 1996

**[BÜHNER, 2006]:**

Bühner, M.: *Einführung in die Test- und Fragebogenkonstruktion*. Pearson Studium München, 2006. – 2., aktualisierte und erweiterte Auflage

**[BUTZ, 2003]:**

Butz, T.: *Viskositätssenkende Additive im Asphaltstraßenbau*. Gestrata Journal, 25. Jahrgang, Folge 101, Seite 21 – 31, Wien, 2003

**[ÇETINKAYA, 2011]:**

Çetinkaya, R.: *Bewertung der Einflussgrößen auf die thermisch-oxidative Alterung von Bitumen im Asphalt*, Ruhr-Universität Bochum - Lehrstuhl für Verkehrswegebau, Dissertation, 2011

**[CORBETT 1969]:**

Corbett, L.W.: Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization. Analytical Chemistry, Nr. 41(4), S. 576-579, 1969

**[CRUMP 1981]:**

Crump, G.B.: Black but such as in esteem – the analytical chemistry of bitumen. Proceedings of the Chairman's Retiring Address to the NW Region Analytical Division of the Royal Society of Chemistry, London, 1981

**[DEHOUCHE, 2016]:**

Dehouche, N.; Kaci, M.; Mouillet, V.: The effects of mixing rate on morphology and physical properties of bitumen/ organo-modified montmorillonite nanocomposites. Construction and Building Materials, Nr. 114, S. 76-86, 2016

**[DIN 51595, 2000]:**

Prüfung von Mineralölerzeugnissen – Bestimmung des Gehalts an Asphaltenen – Fällung mit Heptan

**[DIN EN 1426, 2015]:**

DIN EN 1426: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadelpenetration, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe 2015

**[DIN EN 1427, 2015]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunktes – Ring- und Kugel-Verfahren, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe 2015

**[DIN EN 12593, 2015]:**

DIN EN 12593: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung des Brechpunktes nach Fraaß; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2015

**[DIN EN 12607-1, 2015]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft - Teil 1: RTFOT-Verfahren; Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2013

**[DIN EN 12607-2, 2015]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft - Teil 2: TFOT-Verfahren; Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2015

**[DIN EN 12607-3, 2015]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft - Teil 3: RFT-Verfahren; Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2015

**[DIN EN 13399 2018]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Lagerbeständigkeit von modifiziertem Bitumen; Beuth Verlag, Berlin, 2018

**[DIN EN 13589, 2010]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Streckeigenschaften von modifiziertem Bindemittel mit dem Kraftduktilitäts-Verfahren; Beuth Verlag, Berlin, 2010

**[DIN EN 13737, 2004]:**

Leitfaden zur Implementierung von Funktionalnormen, erarbeitet vom CEN/TC 234 Gasinfrastruktur - Teil 1: Allgemein; Beuth Verlag, Berlin, 2004

**[DIN EN 14769, 2012]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Beschleunigte Langzeit-Alterung mit einem Druckalterungsbehälter (PAV); Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2012

**[DIN EN 14770, 2012]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels - Dynamisches Scherrheometer (DSR); Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2012

**[DIN EN 14771, 2012]:**

DIN EN 14771: Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel – Bestimmung der Biegekriechsteifigkeit – Biegebalkenrheometer (BBR); Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, Ausgabe, 2012

**[DIN EN 15323, 2007]:**

Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeit-Alterung mit dem Verfahren mit rotierendem Zylinder (RCAT), 2007

**[DIN EN ISO 11357-3, 2013]:**

Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 3: Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur und der Schmelz- und Kristallisationsenthalpie; Beuth Verlag, Berlin, 2013

**[DUTHIE 1972]:**

Duthie, J.L.: Spezifikationsvorschläge für Bitumen aufgrund exakt-rheologischer Eigenschaftsmerkmale. Sonderdruck aus Bitumen-Teere-Asphalte-Peche, Nr. 11, S. 1-8, 1972

**[E GmBA, 2012]:**

E GmBA: Empfehlungen zu Gummimodifizierten Bitumen und Asphalten, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V., Köln, 2012

**[E KvB, 2016]:**

E KvB: „Empfehlungen zur Klassifizierung von viskositätsveränderten Bindemitteln“ FGSV, Köln, 2016

**[EYERER et al., 2008]:**

Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner, P.: *Polymer Engineering*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008

**[FENG et al. 2013]:**

Feng, Z.; Yu, J.; Zhang, H.; Kuang, D.; Xue, L.: Effect of ultraviolet ageing on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen. *Materials and Structures*, Nr. 46, S. 1123-1132, 2013

**[FERNANDEZ-GOMEZ et al. 2014]:**

Fernández-Gómez, W.D.; Quintana, H.A.R.; Daza, C.E.: The effect of environmental aging on Colombian asphalt. *Fuel*, Nr. 115. S. 321-328, 2014

**[FRICK, STERN, 2013]:**

Frick, A.; Stern, C.: *DSC-Prüfung in der Anwendung*. Carl Hanser Verlag München, 2013 – 2., aktualisierte und überarbeitete Auflage

**[FRICK, STERN, 2017]:**

Frick, A.; Stern, C.: *Einführung in die Kunststoffprüfung*. Carl Hanser Verlag München, 2017

**[GEHRKE, 2017]:**

Komplexe Charakterisierung bitumenhaltiger Bindemittel anhand temperatur-, frequenz- und belastungsabhängiger Kennwerte, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2017

**[GORLA, ANGST, 2006]:**

Gorla, F.; Angst, C.: *Screening moderner chemisch-physikalischer Analysemethoden für bituminöse Baustoffe*. Schweizer Bundesamt für Strassen, IMP Bautest AG, Institut für Materialprüfung Oberbüschsiten, 2006

**[GOTTWALD, WACHTER, 1997]:**

Gottwald, W.; Wachter, G.: *IR-Spektroskopie für Anwender*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 1997

**[GÜNZLER, GREMLICH, 2003]:**

Günzler, H.; Gremlich, H.-U.: *IR-Spektroskopie*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2003

**[HA, RAHIMIAN, 1990]:**

Ha, T.B.; Rahimian, I.: Über den Einfluss der Erdölharze auf das Alterungsverhalten von Bitumen. *Bitumen*, Nr. 3, S. 111-114, 1990

**[HARRICK, 1987]:**

Harrick, N.J.: *Internal Reflection Spectroscopy*. Harrick Scientific Corporation New York, 1987

**[HIRSCH, RIPKE, 2008]:**

Hirsch, V.; Ripke, O.: Lernen von den Straßen - Offenporige Asphalte. *Straße und Autobahn*, Nr. 1, S. 12-19, 2008

**[HUNTER et al., 2015]:**

Hunter, R.N.; Self, A.; Read, J.: *The Shell Bitumen Handbook*. Thomas Telford Publishing London, 2015. – 6.Auflage

**[HUTSCHENREUTHER, WÖRNER, 2010]:**

Hutschenreuther, J.; Wörner, T.: *Asphalt im Straßenbau*. Kirschbaum Verlag Bonn, 2010. – 2. Auflage

**[IP 469, 2001]:**

Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection

**[JANSSEN, LAATZ, 2013]:**

Janssen, J.; Laatz, W.: *Statistische Datenanalyse mit SPSS*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – 8.Auflage

**[KESSLER, 2007]:**

Kessler, W.: *Multivariate Analysemethoden*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2007

**[LATSCHA et al., 2004]:**

Latscha, H.P.; Linti, G.W.; Klein, H.A.: *Analytische Chemie - Chemie-Basiswissen III*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004. – 4., vollständig überarbeitete Auflage

**[LESUEUR, 2009]:**

Lesueur, D.: The colloid structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, Nr. 145, S. 42-82, 2009

**[LU, ISACSSON, 2002]:**

Lu, X.; Isacsson, U.: Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, Nr. 16, S. 15-22 2002

**[MASSON, POLOMARK, 2001]:**

Masson, J.-F.; Polomark, G.: Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, Nr. 374(2), S. 105-114, 2001

**[MASSON et al., 2005]:**

Masson, J.-F.; Polomark, G., Collins, P.: Glass transitions and amorphous phases in SBC-bitumen blends. *Thermochimica Acta*, Nr. 436, S. 96-100, 2005

**[MERUSI, et al., 2013]:**

Merusi, F., Polacco, G., Filippi, S., Giuliani, F.: Structural transitions and physical networks in wax-modified bitumens, *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 14, S. 289-309, 2013

**[MERUSI et al., 2017]:**

Merusi, F.; Filippi, S.; Polacco, G.: Effect of synthetic and functionalized waxes on bituminous binders: From glassy state to the intermediate viscoelastic domain. *Construction and Building Materials*, Nr. 136, S. 541-555, 2017

**[MEZGER, 2010]:**

Mezger, T.G.: *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Vincentz Network Hannover, 2010. – 3. überarbeitete Auflage

**[MOSCHOPEDIS, SPEIGHT, 1977]:**

Moschopedis, S.E.; Speight, J.G.: The effect of air blowing on the properties and constitution of a natural bitumen. *Journal of Materials Science*, Nr. 12, S. 990-998, 1977

**[MOUILLET et al. 2008]:**

Mouillet, V.; Farcas, F.; Besson, S.: Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen. *Fuel*, Nr. 87, S. 2408-2419, 2008

**[M TA, 2011]:**

Merkblatt für Temperaturabsenkung von Asphalt, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V., Köln, 2011

**[MULLINS, 2010]:**

Mullins, O.C.: The modified Yen model. *Energy and Fuels*, Nr. 24, S. 2179-2207, 2010

**[NEROTH et al., 2011]:**

Neroth, G.; Vollenschaar, D.: *Wendehorst Baustoffkunde – Grundlagen, Baustoffe, Oberflächenschutz*. Vieweg und Teubner Verlag Wiesbaden, 2011. – 27. Auflage

**[NEUMANN, 1987]:**

Neumann, H.J.: Oxidationsverhalten von Bitumen bei Gebrauchstemperaturen. *Erdöl Erdgas Kohle*, Nr. 3, S. 131-133, 1987

**[NEUMANN et al., 1981]:**

Neumann, H.-J.; Braun, E.; Dempwolff, K.R.; Herion, G.; Paczynska-Lahme, B.; Zenke, G.: *Bitumen und seine Anwendungen*. Expert Verlag Grafenau, 1981

**[NEUMANN et al., 1992]:**

Neumann, H.-J.; Rahimian, I.; Paczynska-Lahme, B.: Zur Strukturalterung von Bitumen. Bitumen, Nr. 2, S. 54-56, 1992

**[OTTO, 2000]:**

Otto, M.: *Analytische Chemie*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2000. – 2., vollständig überarbeitete Auflage

**[PAULI, HUANG, 2013]:**

Pauli, A.T.; Huang, S.-C.: Relationship between asphalt compatibility, flow properties, and oxidative aging. International Journal of Pavement Research and Technology, Nr. 6, S. 1-7, 2013

**[PETERSEN et al., 1994]:**

Petersen, J.C.; Robertson, R.E.; Branthaver, J.F.; Harnsberger, P.M.; Duvall, J.J.; Kim, S.S.; Anderson, D.A.; Christiansen, D.W.; Bahia, H.U.: SHRP-A-367: Binder Characterization and Evaluation – Volume 1. Strategic Highway Research Program Washington, 1994

**[PIERI et al., 1996]:**

Piéri, N.; Planche, J.-P.; Didier, M.; Germanaud, L.; Kister, J.: A new approach to predict rheological properties of bitumens from their chemical composition determined by FTIR and synchronous U.V. fluorescence. Proceedings of the 1st Eurasphalt and Eurobitume Congress (Straßburg), Nr. 5.120, S. 1-13, 1996

**[POLACCO, et al., 2012]:**

Polacco, G., Filippi, S., Paci, M., Giuliani, F., Merusi, F.: Structural and rheological characterization of wax modified bitumens, Fuel, Vol. 95, S. 407- 416, 2012

**[PRIMEAU et al. 1997]:**

Primeau, N.; Vautey, C.; Langlet, M.: The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO<sub>2</sub> films: a FTIR deconvolution study. Thin Solid Films, Nr. 310, S. 47-56, 1997

**[RADENBERG, et al., 2014]:**

Radenberg, M., Nytus, N., Gehrke, M.: Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskörnungen, IGF-Vorhaben 16639 N/1, 2014

**[RICHTER, 1989]:**

Richter, E.: Zur Verhärtung des Bitumens und deren Auswirkungen auf die Lebensdauer von Asphaltbetondeckschichten. Bitumen, Nr. 1, S. 13-18, 1989

**[ŠEBOR et al., 1999]:**

Šebor, G.; Blažek, J.; Nemer, M.F.: Optimization of the preparative separation of petroleum maltenes by liquid adsorption chromatography. *Journal of Chromatography A*, Nr. 847, S. 323-330, 1999

**[SPEIGHT, 1999]:**

Speight, J.G.: *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press New York, 1999. – 3., überarbeitete Auflage

**[STANGL, 2010]:**

Stangl, K.: *Verknüpfung chemischer und physikalischer Eigenschaften mit Parametern zur Beschreibung des Gebrauchsverhaltens von Bitumen*, Technische Universität Wien - Professur für Straßen- und Flugbetriebsflächenbau, Dissertation, 2010

**[THIMM, 2009]:**

Thimm, L.: *FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen*, Universität Duisburg-Essen - Institut für Physikalische Chemie, Dissertation, 2009

**[TL Bitumen-StB 07, 2013]:**

Technische Lieferbedingungen für Straßenbaubitumen und gebrauchsfertige polymermodifizierte Bitumen - TL Bitumen-StB 07, Ausgabe 2013; Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V., Köln, 2013

**[TL RmB-StB By 2010]:**

Technische Lieferbedingungen für Gummimodifizierte Bitumen, Ausgabe 2010

**[VALCKE et al., 2009]:**

Valcke, E.; Rorif, F.; Smets, S.: Ageing of Eurobitume bituminised radioactive waste: An ATR-FTIR spectroscopy study. *Journal of Nuclear Materials*, Nr. 393, S. 175-185, 2009

**[VAN DEN BERGH, 2011]:**

van den Bergh, W.: *The Effect of Ageing on the Fatigue and Healing Properties of Bituminous Mortars*, Technische Universiteit Delft, Dissertation, 2011



**[VOLLHARDT, SCHORE, 2011]:**

Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.: *Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2011. – 5.Auflage

**[WEIGEL, 2018]**

Weigel, S.: Bitumen und Chemometrie – Innovative Wege der Bitumencharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie und multivariater Analysemethoden, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2018

**[WU et al., 2010]:**

Wu, S.; Pang, L.; Liu, G.; Zhu, J.: Laboratory Study on Ultraviolet Radiation Aging of Bitumen. *Journal of Materials in Civil Engineering*, Nr. 22, S. 767-772, 2010

**[ZENKE, 1975]:**

Zenke, G.: Modellversuche zum Ablauf der thermischen Alterung von Bitumen. *Bitumen*, Nr. 2, S. 44-48, 1975

**[ZENKE, 1977]:**

Zenke, G.: Zur Langzeit-Veränderung von Bindemitteln in Asphalt-Tragschichten. *Bitumen*, Nr. 6, S. 175-184, 1977

**[ZENKE, 1990]:**

Zenke, G.: Stoffbestand und Verhalten von Straßenbaubitumen: Eine Übersicht zum Stande der Erkenntnisse (I), *Bitumen*, Nr. 3, S. 101-110, 1990

**[ZIELKE, 2008]:**

<http://wbserver.bau.uni-wuppertal.de/SeSb/Vortraege/06%20-%20Zielke%20deu.pdf>

## Bilder

Abbildung 1: Beispielstrukturen für die chemischen Gruppen im Bitumen [NEUMANN et al., 1981; SPEIGHT, 1999; THIMM, 2009; VOLLHARDT, SCHORE, 2011]...	16
Abbildung 2: Schematische Darstellung des DSR in Anlehnung an [ZIELKE, 2008] .....	23
Abbildung 3: Prinzipskizze Phasenwinkel $\delta$ [ARBIT, 2014] .....	25
Abbildung 4: Korrelation zwischen Erweichungspunkt Ring und Kugel und der Äquisteifigkeitstemperatur (= Temperatur, bei der der komplexe Schermodul 15 kPa beträgt) RADENBERG et al., 2014] .....	26
Abbildung 5: Mögliche Sortenspannen mit empirisch ermittelten Mittelwerten konventionell klassifizierter Bitumen [ALISOV, 2017] .....	26
Abbildung 6: Frequenzabhängige komplexe Viskosität unterschiedlich modifizierter Bitumen bei 60 °C [GEHRKE, 2017].....	27
Abbildung 7: Zusammenhang zwischen Erweichungspunkt Ring und Kugel und Äquisteifigkeitstemperatur $EG^*_{1kPa,0,1Hz}T$ [GEHRKE, 2017] .....	28
Abbildung 8: BTSV-Alterungsfunktionen, abgeleitet von rückgewonnenen und anschließend mehrfach RTFOT-gealterten Bitumen [ALISOV, 2017] .....	29
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers (nach [GORLA, ANGST, 2006]).....	30
Abbildung 10: Schematische Darstellung verschiedener ATR-Einheiten [GORLA, ANGST, 2006; GOTTWALD, WACHTER, 1997; HARRICK, 1987].....	31
Abbildung 11: Zuordnung der Funktionalitäten zu Spektrenbanden eines Bitumens (s – symmetrische Schwingung, as – antisymmetrische Schwingung; nach [GOTTWALD, WACHTER, 1997; GÜNZLER, GREMLICH, 2003; PIERI et al., 1996;OTTO, 2000; VAN DEN BERGH, 2011]).....	32
Abbildung 12: Bandenposition der Additive Styrol-Butadien-Copolymer (SBC), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) und eines Hartwachses (nach [BEER et al., 2000]).....	33
Abbildung 13: Beispiele für mögliche thermische Effekte im Thermogramm (nach [FRICK, STERN, 2013, 2017]).....	34
Abbildung 14: Thermogramm eines reinen Bitumens (nach [DEHOUCHE et al., 2016]) .....	35
Abbildung 15: Thermogramme eines mit (a) Wachs 1 und (b) Wachs 2 modifizierten Bitumen und den jeweiligen Schmelztemperaturen $T_s$ (nach [MERUSI et al., 2017]).....	36
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Projektablaufs.....	37
Abbildung 17: Fallkurve der Kugeln am Beispiel des 20/30 <sub>3SBC</sub> .....	46
Abbildung 18: Prüfsystematik der DSR-Untersuchungen .....	48
Abbildung 19: Löslichkeit verschiedener Additive in Cyclohexan und Toluol .....	51
Abbildung 20 Mittelwertspektren der unmodifizierten Bitumenprobe 70/100 <sub>A</sub> im nicht gealterten Zustand .....	52
Abbildung 21: Grafische Veranschaulichung der Faktoren (nach [BACKHAUS et al., 2011]).....	54
Abbildung 22 Schema der Modellerstellung zur Unterscheidung verschiedener Modifizierungen.....	56
Abbildung 23 Schematische Darstellung eines binären Entscheidungsbaums.....	56

Abbildung 24: Thermischer Verlauf der DSC-Prüfungen .....	59
Abbildung 25: Thermogramm zur Bestimmung der Kennwerte der DSC-Analytik am Beispiel des reinen Amidwachses (obere Kurve; Erwärmung; untere Kurve: Abkühlung).....	60
Abbildung 26: Komplexe Viskosität (links) und Phasenwinkel (rechts) der Frequenztest bei EG*T ausgewählter Bindemittel im frischen (oben) gealterten (Mitte) und rückgewonnenen (unten) Zustand .....	64
Abbildung 27: Speichermoduln der Amplitudentests bei EG*T ausgewählter Bindemittel im frischen (oben) und rückgewonnenen (unten) Zustand.....	65
Abbildung 28: SNV-standardisierte Mittelwertspektren von zwei Ausgangsbitumen.....	67
Abbildung 29: SNV-standardisierte Mittelwertspektren der verschiedenen Additive .....	68
Abbildung 30 SNV-standardisierte Mittelwertspektren verschiedener Polymodifizierter Bitumen.....	71
Abbildung 31 SNV-standardisierte Mittelwertspektren verschiedener VH-Wachsmodifizierter Bitumen.....	72
Abbildung 32 SNV-standardisierte Mittelwertspektren verschiedener VL-Wachsmodifizierter Bitumen .....	73
Abbildung 33: SNV-standardisierte Mittelwertspektrum eines Gummimodifizierten Bitumens .....	74
Abbildung 34 SNV-standardisierte Mittelwertspektren des Bitumens 70/100 im nicht gealterten und im RTFOT- und PAV-gealterten Zustand .....	75
Abbildung 35 SNV-standardisierte Mittelwertspektren des Bitumens 20/30 im nicht gealterten und rückgewonnenen Zustand.....	76
Abbildung 36: SNV-standardisierte Mittelwertspektren ausgewählter Bitumen aus den Ausbaupasphalt .....	78
Abbildung 37: Thermogramme der reinen Wachse .....	80
Abbildung 38: Thermogramme ausgewählter wachsmodifizierter Bitumen.....	82
Abbildung 39: Thermogramm eines nicht wachsmodifizierten Bitumens.....	83
Abbildung 40: Verlauf des Absinkens der Kugeln bei der Bestimmung des Erweichungspunktes Ring und Kugel ausgewählter Proben.....	85
Abbildung 41: Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$ (oben) bzw. $\Delta T_{2-25}$ (unten) der unmodifizierten Bitumen.....	87
Abbildung 42: Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$ (oben) bzw. $\Delta T_{2-25}$ (unten) der un-, der Polymer- (ECB) und der Gummimodifizierten Bitumen.....	88
Abbildung 43: Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$ (oben) bzw. $\Delta T_{2-25}$ (unten) der un- und der wachsmodifizierten Bitumen.....	89
Abbildung 44: Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$ (oben) bzw. $\Delta T_{2-25}$ (unten) der un- und der Polymermodifizierten (SBC) Bitumen .....	90
Abbildung 45: Gegenüberstellung von Erweichungspunkt Ring und Kugel und Temperaturdifferenz $\Delta T_{10-25}$ (oben) bzw. $\Delta T_{2-25}$ (unten) der SBC- und der wachsmodifizierten Bitumen.....	92
Abbildung 46: Einfluss von Alterung/Rückgewinnung auf Erweichungspunkt Ring und Kugel.....	93

---

Abbildung 47: Übersicht über durchgeführte Untersuchungen und daraus hervorgegangene Erkenntnisse.....	95
Abbildung 48: Grenze des LVE-Bereichs frischer und rückgewonnener Bindemittel .....	98
Abbildung 49: Phasenwinkel der Laborproben bei 1,59 Hz und EG*T.....	99
Abbildung 50: Komplexe Viskosität (oben) bzw. Phasenwinkel (unten) bei EG*T für 0,1 Hz (je links) und 1,59 Hz (je rechts).....	100
Abbildung 51: Speichermoduln bei EG*T, 0,1 Hz in Abhängigkeit von der EG*T .....	101
Abbildung 52: Relative Speichermoduln ( $G'/EG^*T$ ) aller Laborproben (oben) bzw. der rückgewonnenen Laborproben (unten).....	102
Abbildung 53: Rückformung (MSCR-Test) bei EG*T ausgewählter Proben .....	104
Abbildung 54: Einfluss von Alterung/Rückgewinnung auf EG*T und relativer Speichermodul .....	105
Abbildung 55: Entscheidungskriterien zur DSR-Analytik .....	109
Abbildung 56 Binärer Entscheidungsbaum zur Trennung der Additive im Bitumen mit Angabe der Trefferquote (TQ) und der Anzahl der falsch gruppierten Proben .....	112
Abbildung 57: Vergleich der SNV-standardisierten Mittelwertspektren der im Labor hergestellten Probe 70/100 <sub>A</sub> mit 3 M.-% SBC und der Probe 25/55-55 jeweils im nicht gealterten Zustand.....	113
Abbildung 58: Erweiterungen des Entscheidungsbaums zur Identifizierung der Mehrfachmodifizierungen .....	116
Abbildung 59: Peakflächen der SBC-Banden zur Unterscheidung der SBC-Produkte (Balkenhöhe = Mittelwert der 7 Einzelmessungen; Fehlerbalken = Minimum und Maximum der 7 Einzelmessungen) .....	118
Abbildung 60: Erweiterung des Entscheidungsbaums zur Identifizierung von normal und höher SBC-modifizierten Bitumen .....	119
Abbildung 61: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Gehalte verschiedener Additive .....	120
Abbildung 62: Schmelztemperaturen der wachsmodifizierten Bitumen .....	122
Abbildung 63: Kristallisationstemperatur in Abhängigkeit von der Zugabemenge der wachsmodifizierten Bitumen.....	123
Abbildung 64: Erweichungspunkte Ring und Kugel und Modifizierungsart der Praxisproben .....	130
Abbildung 65: Äquisteifigkeitstemperatur und Modifizierungsart der Praxisproben.....	131

## Tabellen

Tabelle 1: Massenanteile der Bitumenhauptbestandteile [HUNTER et al., 2015; LESUEUR, 2009; NEROTH, VOLLENSCHAAR, 2011].....	17
Tabelle 2: Eingesetzte Komponenten.....	41
Tabelle 3: Bindemittelmodifizierungen.....	43
Tabelle 4: Asphaltproben.....	43
Tabelle 5: Praxisproben.....	44
Tabelle 6: Prüfparameter der DSR-Analysen.....	49
Tabelle 7: Erweichungspunkt RuK bzw. Temperaturdifferenz $T_{2-25}$ bzw. $T_{10-25}$ der frischen Bindemittel.....	61
Tabelle 8: Nachgiebigkeit $J_{nr}$ sowie Rückformung R des MSCRT bei $EG \cdot T$ .....	66
Tabelle 9: Untersuchungsergebnisse (DSR) der Praxisproben.....	67
Tabelle 10: Ermittelte Enthalpien und Schmelz- bzw. Kristallisationstemperaturen bei endothermer und exothermer Reaktion.....	83
Tabelle 11: Untersuchungsergebnisse (EP RuK) der Praxisproben inkl. Bewertung.....	94
Tabelle 12: Vergleich der Bewertungskriterien zur Identifizierung SBC-modifizierter Bitumen mittels DSR.....	103
Tabelle 13: Auswirkung von Bitumenhärte/Alterung und den verschiedenen Modifizierungen auf die Kriterien der DSR-Analytik.....	107
Tabelle 14: Untersuchungsergebnisse (DSR) der Praxisproben inkl. Bewertung.....	110
Tabelle 15: Statistische Kriterien zu Bewertung des Modells zur Trennung der Bitumenmodifikation.....	114
Tabelle 16: Überblick zu Validierung des erstellten Modells zur Additivtrennung.....	115
Tabelle 17: Berechnete Additivgehalte der Ausbauasphalte in Massenprozent [M.-%].....	121
Tabelle 18: Untersuchungsergebnisse (DSR) der Praxisproben inkl. Bewertung.....	124
Tabelle 19: Anwendungsmöglichkeiten der Prüfverfahren in rückgewonnenen Bindemitteln.....	125
Tabelle 20: Bewertung der Praxisproben anhand der verschiedenen Prüfverfahren.....	126
Tabelle 21: Gegenüberstellung der verschiedenen Untersuchungsverfahren.....	128

## Schriftenreihe

### Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

#### Unterreihe „Straßenbau“

## 2019

### S 129: Verfahren zur Prognose des Alterungsverhaltens von Asphalt

Hase, Beyersdorf, Hase, Rademacher  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 130: Entwicklung einer Prüfsystematik für Porous Mastic Asphalt (PMA)

Radenberg, Holzwarth  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 131: Einfluss viskositäts- verändernder Zusätze auf den Zeitpunkt der Verkehrsfreigabe

Radenberg, Gehrke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 132: Temperierte Straße Untersuchungen zur Realisierung eines Demonstrators auf dem duraBAST

Oeser, Carreño, Renken, Kemper, Kneer, Höfler, Al-Sibai, Hess, Gouya, zu Dohna, Steins € 15,50

### S 133: Beanspruchung der Straßeninfrastruktur durch Lang-Lkw – Stufe 2: Nacherhebung

Wolf, Uhlig  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 134: Temperatureinfluss auf die Sichtbarkeit von Substanzmerkmalen (Oberfläche)

Skakuj, Balck, Beckedahl, Schrödter, Koppers, Ramadan  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 135: Eignung von Boden-Bindemittel-Gemischen als Baustoff für den Hinterfüllbereich von Bauwerken

Botor, Tost € 15,50

### S 136: KiST-Zonen-Karte RDO und RSO Asphalt

Augter, Kayser € 16,50

### S 137: Ressourcenschonung Bedingungen für die Verwendung organogener und weicher Böden sowie von Sekundärbaustoffen als Massenbaustoffe im Erdbau

Cudmani, Heyer, Engel, Schoenherr € 22,50

### S 138: Entwicklung eines scannenden Prüfgeräts zur Detektion von Delaminationen in Betonfahrbahndecken

Groschup, Große, Eger, Freudenstein  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 139: Unterhaltung und Sanierung des Straßennetzes – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 17. und 18. September 2018 in Bonn

Durner  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 140: Erfahrungssammlung Bitumendaten – Frischbitumen

Radenberg, Flottmann, Drewes  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 141: Ermittlung des Bindemittelgehaltes von Asphalt mit gummimodifiziertem Bindemittel

Radenberg, Manke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2020

### S 142: Untersuchungen zur Verbesserung der Methode zum fachgerechten Schließen von Bohrkernentnahmestellen

Beckedahl, Koppers, Schrödter € 15,50

### S 143: s/v-Wert beim dynamischen Plattendruckversuch

Bräu, Vogt  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 144: Entwicklung eines Prüfverfahrens zur Beurteilung des Kälteverhaltens von Bitumen

Radenberg, Staschkiewicz € 17,50

### S 145: Schadenskategorie-spezifische Bewertung von AKR-Prüfverfahren

Weise, Werner, Maier, Wilsch  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 146: Untersuchungen zur Möglichkeit der Verarbeitung von Gussasphalt bei maximal 230 °Celsius ohne viskositätsverändernde Zusätze

Radenberg, Gehrke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

## 2021

### S 147: Numerische Modellierung der Lysimeteruntersuchungen der BAST

Birle, Cudmani, Melsbach  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 148: Ermittlung und Prognose von Spannungszuständen in Betonfahrbahndecken

Freudenstein, Eger, Pichottka, Riwe, K. Villaret, S. Villaret, Frohböse  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 149: Untersuchungen zur Durchsickerung von RC-Baustoffen und industriellen Nebenprodukten bei Bauweisen für technische Sicherungsmaßnahmen

Koukoulidou, Birle, Cudmani  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 150: Abschätzung des Restwerts im PMS am Ende des Bewertungszeitraums

Stöckner, Sagnol, Brzuska, Wellner, Blasl, Sommer, Krause, Komma € 19,50

### S 151: Prognose der Griffigkeitsentwicklung von Waschbetonfahrbahndecken mit der Prüfanlage nach Wehner/Schulze

Klein, Gehlen, Kränkel  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

### S 152: Wiederverwendung von RC-Baustoffen aus AKR-geschädigten Betonfahrbahndecken

Mielich  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 153: Optimierung von Fugensystemen in Betonfahrbahndecken – Messtechnische Grundlage zur Ermittlung realer Beanspruchungen in situ**

Recknagel, Spitzer, Hoppe, Wenzel, Pirskawetz € 23,00

**S 154: Prozessoptimierung der Asphaltextraktion mit Oktansäuremethylester (OME)**

Büchler, Wistuba

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 155: KiST-Zonen-Karte RDO und RSO Beton – Verteilungsfunktion und Extremwerte**

Villaret, Augter, Kayser, Riwe

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 156: Asphaltoberbau und extreme Temperaturen**

Beckedahl, Schrödter, Koppers, Mansura, Reutter, Thelen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 157: Erfassung von Bäumen mittels Laserscan-Daten zur Expositionsanalyse entlang des Bundesfernstraßennetzes in NRW**

Schipek, Steffen

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 158: Anforderungen an Baustoffe für schwach durchlässige, dauerhaft tragfähige, ungebundene Bankette**

Cudmani, Henzinger, Birle, Barka

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 159: Dauerhafte Betondecken – Optimierung der Fahrbahnoberfläche durch Texturierung mittels Grinding-Verfahren**

Villaret, Alte-Teigeler, Altreuther, Beckenbauer, Frohböse, Gehlen, Oeser, Skarabis, Tulke, Wang

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 160: Untersuchungen zur Ursache von Treiberscheinungen in Tragschichten ohne Bindemittel unter Verwendung von RC-Baustoffen aus Beton**

Rigo, Unterderweide

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 161: Ermittlung der realistischen Verkehrsverteilung auf mehrstreifigen Bundesfernstraßen als Eingangsgröße für die rechnerische Dimensionierung und Bewertung der strukturellen Substanz**

Kathmann, Schroeder

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

**S 162: Beurteilung von Betonfahrbahndecken hinsichtlich deren in-situ AKR-Potenzial bei Gesteinskörnungen nach dem ARS Nr. 04/2013**

Böhm, Eickschen, Hermerschmidt, Müller, Pierkes

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

**S 163: NANOASPHALT – Optimierung der Gebrauchseigenschaften und der Beständigkeit von Asphaltstraßen unter Nutzung der Nanotechnologie**

Beginn

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

**S 164: Untersuchung der Quellempfindlichkeit veränderlich fester Gesteine bei der Verwendung als Erdbaustoff**

Cudmani, Heyer, Birle, Möller

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

**S 165: Analyse des gefügeabhängigen Löslichkeitsverhaltens potenziell AKR-empfindlicher Gesteinskörnungen**

Weise, Oesch, Wilsch, Sigmund, Hüniger, Kositz

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

**S 166: Vibrationshammerverfahren zur Bestimmung der Bezugsgröße für den Verdichtungsgrad von Schichten ohne Bindemittel**

Demond, Reiche, Haas, Schmidt

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

**S 167: Aktualisierung und Anpassung der Straßenbelastungsdaten für die Dimensionierung**

K. Villaret, S. Villaret, Kathmann, Oeser, Ückermann, Schröder, Riwe

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

**S 168: Entwicklung einer Prüfsystematik zur Identifizierung der Bitumenart und der verwendeten Modifizierungsmittel in einem Ausbauphase**

Gehrke, Stephan, Weigel

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <https://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden

---

Fachverlag NW in der Carl Ed. Schünemann KG  
Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen  
Tel.+(0)421/3 69 03-53 · Fax +(0)421/3 69 03-48

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

[www.schuenemann-verlag.de](http://www.schuenemann-verlag.de)

Alle Berichte, die nur in digitaler Form erscheinen, können wir auf Wunsch als »Book on Demand« für Sie herstellen.