

**Zusammenhang  
zwischen  
Bitumenchemie und  
straßenbautechnischen  
Eigenschaften**

**Literaturrecherche**

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 106**

**bast**

# **Zusammenhang zwischen Bitumenchemie und straßenbautechnischen Eigenschaften**

## **Literaturrecherche**

von

Martin Radenberg  
Nina Nytus  
Michael Gehrke

Lehrstuhl für Verkehrswegebau  
Fakultät für Bau- und  
Umweltingenieurwissenschaften  
Ruhr-Universität Bochum

**Berichte der  
Bundesanstalt für Straßenwesen**

**Straßenbau Heft S 106**

**bast**

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

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

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

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

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

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

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

## **Impressum**

**Bericht zum Forschungsprojekt FE 07.0273/2013/BRB:**  
Literaturrecherche über den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung von Bitumen und deren straßenbautechnischen Eigenschaften

### **Fachbetreuung**

Volker Hirsch

### **Herausgeber**

Bundesanstalt für Straßenwesen  
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach  
Telefon: (0 22 04) 43 - 0  
Telefax: (0 22 04) 43 - 674

### **Redaktion**

Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

### **Druck und Verlag**

Fachverlag NW in der  
Carl Schünemann Verlag GmbH  
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 978-3-95606-295-7

Bergisch Gladbach, Februar 2017

## Kurzfassung – Abstract

### Zusammenhang zwischen Bitumenchemie und straßenbautechnischen Eigenschaften - Literaturrecherche

Anforderungen an Bitumen werden in den TL Bitumen-StB 07 primär an relativ einfache, physikalische Kennwerte gestellt. Trotz der entscheidenden Einflüsse der chemischen Zusammensetzung auf das Bitumen, werden praktisch keine Anforderungen an die chemische Zusammensetzung gestellt. Ein wesentlicher Grund hierfür ist die Komplexität und die Vielfalt in der chemischen Zusammensetzung von Bitumen. Auf internationaler Ebene wurden in den letzten Jahren und Jahrzehnten große Anstrengungen unternommen, den chemischen bzw. kolloidalen Aufbau des Bitumens und dessen Einfluss auf die straßenbautechnischen Eigenschaften zu erfassen.

Aufgrund der Vielfalt unterschiedlichster Kohlenwasserstoffverbindungen, die zu einem Großteil mit Heteroatomen wie Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff oder Metallen ergänzt werden, ist eine exakte Elementaranalyse sehr aufwändig und wenig aussagekräftig. Daher hat sich die chemisch-physikalische Beschreibung des Bitumens als Kolloidsystem als grundsätzlich anerkannt erwiesen. Eine Aufteilung in eine feste Phase, die Asphaltene, und eine fließfähige Phase, die Maltene, ist hierbei unstrittig. Jedoch gibt es deutlich voneinander abweichende Ansichten zum Aufbau, zum Verhalten und zu den Eigenschaften der Asphaltene und Harze. Diese Fragestellung kann möglicherweise durch eine verbesserte Analyse der Bitumenstruktur beispielsweise mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) oder Röntgen/Neutron-Kleinwinkelstreuung (SAXS, SANS) gelöst werden.

Der Asphaltengehalt übt die offensichtlich deutlichsten Einflüsse auf die straßenbautechnischen Eigenschaften aus. So nimmt der Verformungswiderstand mit zunehmendem Asphaltengehalt deutlich zu. Darüber hinaus beeinflussen die Heteroatome die Bitumeneigenschaften. Sowohl das Adhäsionsverhalten (durch den Einfluss auf die Polarität) als auch die Viskosität wird durch die Heteroatome beeinflusst. Da der genaue Einfluss der Heteroatome noch nicht geklärt ist, bietet neben der Rolle der Asphaltene und Harze auch der Einfluss der Heteroatome auf die straßenbautechnischen Eigenschaften weitere Forschungsansätze.

### Relation between chemical composition and constructional properties of bitumen - Literature research

According to the TL Bitumen-StB 07, requirements on bitumen are primarily imposed on simple, physical parameters. There are no requirements imposed on chemical composition despite its significant influence on bitumen quality, due to its complexity and variety. In years and decades past, many efforts were made internationally to understand the chemical or colloidal structure of bitumen and its effect on constructional properties.

The variety of hydrocarbon compounds, partially added by heteroatoms like sulfur, nitrogen, oxygen or metals, results in complex and less-expressive elementary analysis. Hence, the physiochemical description of bitumen as a colloidal system is approved. The distinction in solid (asphaltene) and liquid (maltene) phase is indisputable, but there still are clearly different opinions on structure, performance and properties of asphaltenes and resins. The improved analysis of bitumen's structure by Atomic Force Microscopy (AFM) or Small-Angle Neutron Scattering (SANS)/Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) might offer solutions.

The amount of asphaltenes exercises the main influence over constructional properties, as the resistance to deformation increases with increasing amount of asphaltenes. Furthermore, heteroatoms have influences on adhesive behavior (through influencing the polarity) as well as viscosity of bitumen. The influence of heteroatoms is not clarified yet, so that, next to the importance of asphaltenes and resins, it gives reason for further research.

## Summary

### Relation between chemical composition and constructional properties of bitumen - Literature research

#### 1 Introduction and purpose

According to the TL Bitumen-StB 07, requirements on bitumen are primarily imposed on simple, physical parameters. There are no requirements imposed on chemical composition despite its significant influence on bitumen quality, due to its complexity and variety. In years and decades past, many efforts were made internationally to understand the chemical or colloidal structure of bitumen and its effect on constructional properties.

For this project, a wide range of national and especially international literature was analyzed by use of the literature administration program Citavi®. Methods of chemical analysis, potentially offering expressive results after further modification and validation, as well as further possibilities to fill important knowledge gaps and remove contradictions were worked out.

#### 2 Bitumen structure and possible methods of analysis

The variety of hydrocarbon compounds, partially added by heteroatoms like sulfur, nitrogen, oxygen or metals, results in complex and less-expressive elementary analysis. Hence, the physiochemical description of bitumen as a colloidal system is approved. The distinction in solid (asphaltene) and liquid (maltene) phase is indisputable, but there still are clearly different opinions on structure, performance and properties of asphaltenes and resins.

The solubility of bitumen in n-heptane, without direct connection to its chemical composition, defines the classic colloidal structure based on [NELLENSTEYN, 1923] as follows: In a model concept, single or joined micelles, consisting of asphaltenes surrounded by resins, are distributed in the maltene phase (Figure 1). In this model resins as parts of the maltene phase, being highly polar as asphaltenes are, surround asphaltenes.

The steadily advanced Yen model developed by [DICKIE, YEN, 1967] is also based on the separation of bitumen into solid asphaltenes dispersed in cohesive maltenes. But different from the micelle model, the Yen model claims that usually up to 10 asphaltenes connect to discoid nano-aggregates. Several of these nano-aggregates then connect to clusters with low stability again (Figure 2). The role of the resins poses another significant difference to their covering function in the micelle model. According to the Yen model, resins are distributed unattached in the maltene phase [MULLINS, 2010].

The improved analysis of bitumen's structure by Atomic Force Microscopy (AFM) or Small-Angle Neutron Scattering (SANS)/Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) might offer solutions for this outstanding question.

[MASSON et al., 2006] used Atomic Force Microscopy to distinguish bitumen but did not recognize coherences between morphology and SARA (Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes) analysis results. Instead, coherences between

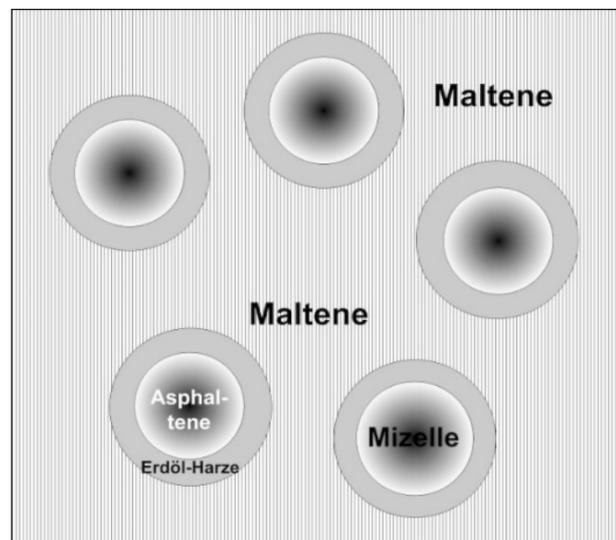


Fig. 1: Micelle model [NÖSLER, 2000]

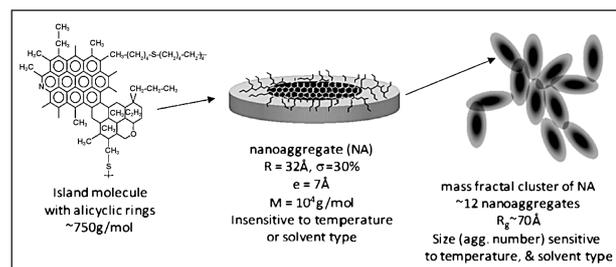


Fig. 2: Yen-Mullins Modell [MULLINS et al., 2012]

nickel-vanadium amounts and dispersed, so-called bee-phase, surface were recognized, concluding that polarity and molecular levels influence morphology. The bee-formed structure according to [FISCHER et al., 2014] consists of three phases: the Catana- or Bee-phase, the Periphase and the Perpetua-phase (Figure 3). Whilst the Perpetua-Phase is soft and viscoelastic, the Periphase is stiff and solid and the Catana- or Bee-phase alternating hard or soft, always located in the middle of the Periphase.

In general, professional literature explains the bee-formed structure as a result of crystallizing waxes, as proved through comparative studies by use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) by [SOENEN et al., 2013].

Atomic Force Microscopy offers further possibilities for bitumen analysis, like variable temperatures or Phase Detection Microscopy.

Small-Angle Scattering (Figure 4) is based on small deflection of radiation. The nano-particles' size distribution can be derived from the small-angle scattering pattern. Unlike microscopy, this method examines global structures (size range from 0.5 nm

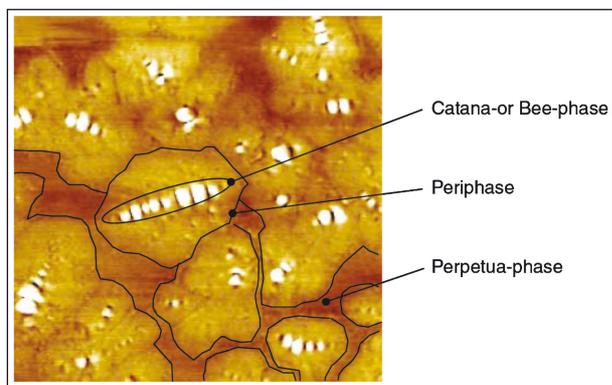


Fig. 3: Microstructure of a bitumen 50/70 acquired by Atomic Force Microscopy in phase-contrast mode, 10 x 10 µm [FISCHER et al., 2014]

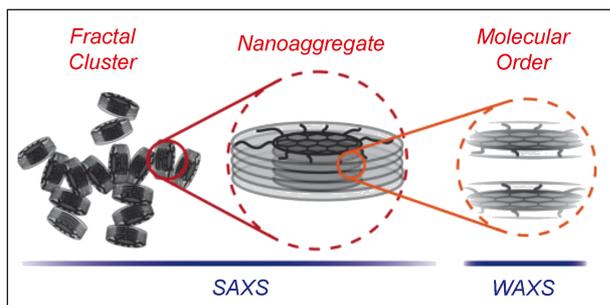


Fig. 4: Possibilities for asphaltene analysis [HOEPFNER, FOGLER, 2013]

to > 1 000 nm). [MULLINS et al., 2012] concluded from SANS SAXS a nano-aggregate radius of 3.2 nm and a cluster size of 7 nm.

### 3 Relation between chemical composition and constructional properties

The amount of asphaltenes exercises the main influence over constructional properties, as the resistance to deformation increases with increasing amount of asphaltenes. Furthermore, heteroatoms have influences on adhesive behavior (through influencing the polarity) as well as viscosity of bitumen. [MOUAZEN et al., 2011] says heteroatoms form intermolecular bonds, which cause viscosity increase.

[JADA, SALOU, 2002] proved the contact angle to increase with high amounts of asphaltenes or low relations between resins and asphaltenes. The higher the contact angle, the worse bitumen's ability of wetting. The adhesion work decreases with decreasing relation between resins and asphaltenes. Furthermore, [JADA, SALOU, 2002] ascertained bitumen with high amounts of asphaltenes to be less polar than others. [PETERSEN et al., 1982] states that the interaction between bitumen and aggregate surface is influenced by heteroatoms, despite their low rate in bitumen. Hence, heteroatoms directly influence bitumen's polarity or pH-value, for example, pH-value decreases with increasing sulfur content [GROTHER, WISTUBA, 2010].

[OLIVER, 2009] conducted SARA analyses on several bitumen used on Australian roads between 1956 and 2004. The samples, stored by the Australian Road Research Board (ARRB), unexceptionally came from the Middle East. Despite the constant provenience, the results showed a continuously decreasing GAESTEL-index (quotient of sum of aliphates and asphaltenes and sum of aromates and polar compounds), mainly caused by increasing aromates and decreasing aliphates. Resins and Asphaltenes tendentially decrease. Beneath that, [OLIVER, 2009] studied relations between bitumen's chemical composition and properties of asphalts produced with these bitumen, showing that bitumen with very high or very low GAESTEL-indexes cause problems in asphalt. He recommends the GAESTEL-index as indicator for bitumen suitability:

values less than 0.2 describe bitumen that is too soft and values greater than 0.5 colloidal instable (micelle bond too weak) or highly temperature-sensitive bitumen.

[LOEBER et al., 1998] used chemical (TLC-FID), structural (SEM and AFM) and rheological (DSR) tests on different bitumen and linked the results to assess each substance group's (aliphates, aromates, resins, asphaltenes) influence. He showed that asphaltenes network to improve the elasticity of bitumen, aromates reduce viscosity and resins homogenize and stabilize bitumen. If validated, the results lead to the conclusion that SARA-analysis directly gives information on the applicability of a bitumen for road constructing.

The influence of heteroatoms is not clarified yet, so that, next to the importance of asphaltenes and resins, it gives reason for further research.

#### 4 Literature

- TL Bitumen-StB: Technische Lieferbedingungen für Straßenbaubitumen und gebrauchsfertige Polymermodifizierte Bitumen, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V., Köln, Ausgabe 2007 / Fassung 2013
- DICKIE, J. P.; YEN, T. F.: Macrostructure of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, 1967
- FISCHER, H. R.; DILLINGH, E. C.; HERMSE, C. G. M.: On the microstructure of bituminous binders. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 15, 2014
- GROTHER, H.; WISTUBA, M.: Affinität Bitumen/Gestein – eine dauerhafte Verbindung? *Gestrata Journal*, Nr. 129, 2010
- HOEPFNER, M. P.; FOGLER, H. S.: Multiscale Scattering Investigations of Asphaltene Cluster Breakup, Nanoaggregate Dissociation and Molecular Ordering, *Langmuir* Vol. 29, American Chemical Society, 2013
- JADA, A.; SALOU, M.: Effects of asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 33, 2002
- LOEBER, L.; MULLER, G.; MOREL, J.; SUTTON, O.: Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, Vol. 77, 1998
- MULLINS, O. C.: The Modified Yen Model. *Energy and Fuels*, Vol. 24, 2010
- MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; McFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N.: Advances in Asphaltenes Science and the Yen-Mullins Model. *Energy and Fuels*, Vol. 26, 2012
- MASSON, J. F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J.: Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 221, 2006
- MASSON, J. F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J., BUNDALO-PERC, S.: Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano- and micro-domains by cryogenic AFM and PDM. *Journal of Microscopy*, Vol. 227, 2007
- MOUAZEN, M.; POULESQUEN, A.; VERGNES, B.: Influence of Thermomechanical History on Chemical and Rheological Behavior of Bitumen. *Energy and Fuels*, Vol. 25, 2011
- NELLENSTEYN, F. J.: Bereiding en Constitutie van Asphalt, Delft / Netherland, 1923
- NÖSLER, I.: Beitrag zur prüftechnischen Ansprache des Haftverhaltens zwischen Mineralstoff und Bitumen, Dissertation; Wuppertal, 2000
- OLIVER, J. W. H.: Changes in the Chemical Composition of Australian Bitumens. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 10, No. 3, 2009
- PETERSEN, J. C.; PLANCHER, H.; ENSLEY, E. K.; MIYAKE, G.; VENABLE, R. L.: Chemistry of asphalt-aggregate interaction: Relationship with moisture damage prediction test. *Transportation Research Record*, 843, 95., 1982

## Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b> . . . . .	9	<b>4</b>	<b>Ansätze zur Verbesserung der Bitumenanalytik</b> . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b> . . . . .	9	4.1	Vorhandene Wissenslücken . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Stand der Kenntnisse</b> . . . . .	9	4.1.1	Anordnung, Verhalten und Wirkung der Asphaltene und Harze . . . . .	18
3.1	Aufbau des Bitumens . . . . .	9	4.1.2	Einfluss der Heteroatome bzw. Spurenelemente . . . . .	20
3.1.1	Chemischer Aufbau . . . . .	9	4.2	Zu erprobende Analyseverfahren . . . . .	20
3.1.2	Kolloidaler Aufbau . . . . .	10	4.2.1	Chromatografische Verfahren . . . . .	20
3.2	Angewendete Analyseverfahren . . . . .	11	4.2.2	Mikroskopische Verfahren . . . . .	21
3.2.1	Bestimmung der chemischen Elemente bzw. Verbindungen . . . . .	11	4.2.3	Sonstige Verfahren . . . . .	22
3.2.2	Löslichkeit der Bestandteile des Bitumens . . . . .	12	<b>5</b>	<b>Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und straßenbau-technischen Eigenschaften</b> . . . . .	23
3.2.3	Analyse anhand „chemisch ähnlicher“ Gruppen . . . . .	12	<b>6</b>	<b>Aufbau der Datenbank mit Citavi®</b> . . . . .	24
3.2.4	Analyse des Molekulargewichts . . . . .	14	<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	25
3.2.5	Sonstiges . . . . .	14	<b>8</b>	<b>Literatur</b> . . . . .	26
3.3	Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Viskosität . . . . .	15			
3.4	Adhäsion . . . . .	15			
3.4.1	Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Adhäsionsverhalten . . . . .	15			
3.4.2	Prüfverfahren zur Untersuchung des Adhäsionsverhaltens . . . . .	16			
3.5	Alterung . . . . .	16			
3.5.1	Physikalische Veränderungen des Bitumens durch die Alterung . . . . .	17			
3.5.2	Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Alterung . . . . .	17			



## 1 Einleitung und Problemstellung

Anforderungen an bitumenhaltige Bindemittel für den Straßenbau werden in den TL Bitumen-StB (2013) fast ausschließlich an deren physikalische Eigenschaften gestellt. Die chemische Zusammensetzung, die beispielsweise das Alterungs- oder Adhäsionsverhalten des Bitumens stark beeinflussen kann, wird dagegen im Regelwerk kaum berücksichtigt. Dabei ist eine Zunahme der Bandbreite der Bitumen und damit auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzungen vor dem Hintergrund der weltweit zurückgehenden Rohölreserven und der damit verbundenen veränderten Rohölbeschaffung und -verarbeitung zu erwarten.

Ein Grund für das Fehlen von Anforderungen an die chemische Zusammensetzung von Bitumen im nationalen Regelwerk ist die Tatsache, dass in Deutschland in den letzten Jahren wenig über die Forschung im Bereich Bitumenchemie veröffentlicht wurde. Die Entwicklung weiterführender Analyseverfahren und einer damit verbundenen besseren Bitumenanalytik mit dem Ziel der Vermeidung von Schäden an den Asphaltstraßen und einer verbesserten Wiederverwertung von Asphalt sind somit ebenfalls verbesserungsfähig.

Im Gegensatz zur nationalen sind der internationalen Fachliteratur in den vergangenen Jahren zahlreiche Veröffentlichungen im Bereich Bitumenchemie zu entnehmen. Diese betreffen beispielsweise chemische Analyseverfahren, Ausführungen zum chemischen oder kolloidalen Aufbau der Bitumen oder die Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Bindeeigenschaften wie dem Alterungs- oder dem Adhäsionsverhalten. Auf nationaler Ebene werden dagegen die aktuellen Entwicklungen im Bereich der chemischen Bitumenanalytik zu wenig thematisiert.

## 2 Zielsetzung

Das Ziel dieses Forschungsprojektes besteht darin, die Entwicklungen der vergangenen Jahre in der chemischen Bitumenanalytik zu erarbeiten und darauf aufbauend Möglichkeiten zum weiteren Umgang mit dieser Thematik aufzuzeigen. Nationale und vor allem internationale Publikationen sind in

einem ersten Schritt zu sichten, zu kategorisieren und zu bewerten. Der so gewonnene Überblick über den aktuellen Stand der Erkenntnisse ist auf Wissenslücken und widersprüchliche Erkenntnisse aber auch bezüglich möglicher Ansätze für eine zielführendere chemische Bitumenuntersuchung zu analysieren. Auf dieser Basis sind zum einen chemische Analyseverfahren herauszuarbeiten, die nach weiterer Validierung oder ggf. Modifizierungen das Potenzial für eine aussagekräftige Bitumenanalyse aufweisen. Zum anderen sind Möglichkeiten aufzuzeigen, mit denen die vorhandenen relevanten Wissenslücken bzw. widersprüchlichen Ansichten beseitigt werden können.

## 3 Theoretische Grundlagen und Stand der Kenntnisse

### 3.1 Aufbau des Bitumens

Bitumen besteht aus verschiedenen chemischen Elementen, von denen Kohlenstoff und Wasserstoff die wichtigsten und die am häufigsten vorkommenden sind. Aufgrund der spezifischen Bindungseigenschaften ist im Bitumen eine große strukturelle Vielfalt vorhanden. ZHANG, GRIENFIELD (2007) schätzen die Zahl der im Bitumen vorkommenden, organischen Verbindungen beispielsweise auf mehr als 100.000. Neben einer Aufteilung in chemisch ähnliche Verbindungen hat sich daher die Anschauung des Bitumens als Kolloidsystem weitestgehend durchgesetzt. Unabhängig von der exakten chemischen Zusammensetzung wird hierbei das Bitumen in eine fließfähige, zusammenhängende Phase, die Maltene und eine feste, in der Maltenephase verteilte Phase, die Asphaltene aufgeteilt.

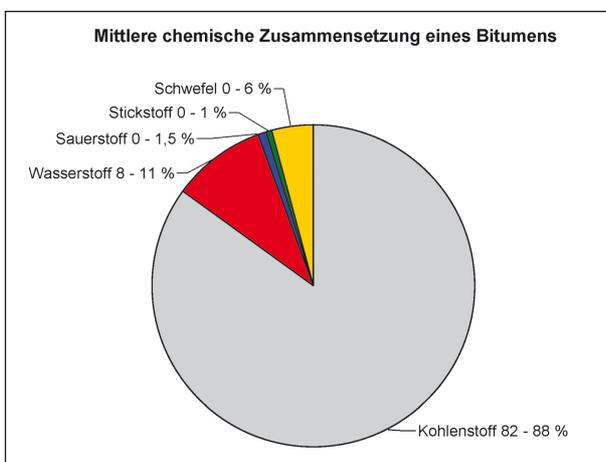
#### 3.1.1 Chemischer Aufbau

Bitumen besteht zu über 90 % aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff kommen in geringen Mengen vor, die in verschiedenen Bitumen deutlich voneinander abweichen können und in verschiedenen Quellen unterschiedlich beziffert werden. Beispielsweise geben READ, WHITEOAK (2003) den Schwefelgehalt mit 0 bis 6 % an (Bild 1), während LESUEUR (2009) den Schwefelgehalt nach den Erkenntnissen des SHRP-Programms mit maximal 9 % beziffert. Daneben treten Spuren weiterer Elemente, vor

allem Metalle, auf Nickel und Vanadium, die bis zu 200 ppm (Nickel) bzw. 2.000 ppm (Vanadium) des Bitumens ausmachen können, wurden bereits von BAKER (1964) als Indikator für die Provenienz angegeben.

Die Kohlenwasserstoffe können eine kettenförmige oder eine ringförmige Struktur aufweisen. Gesättigte kettenförmige Kohlenwasserstoffverbindungen, also Alkane, werden vor allem in älterer Literatur zumeist als Paraffine bezeichnet, während der Begriff Olefine für ungesättigte kettenförmige Verbindungen, also Alkene, verwendet wird. Die im natürlichen Rohöl wenig vorkommenden Alkene haben bei Bitumen im Allgemeinen keine nennenswerte Bedeutung. Die Verbindungen mit ringförmiger Struktur werden ebenfalls in gesättigt und ungesättigt unterteilt. Die gesättigten Cycloalkane, die oftmals als Naphthene bezeichnet werden, sind trotz der Sättigung wesentlich reaktionsfähiger als die Alkane. Die ungesättigten Aromaten sind ein Hauptbestandteil der Bitumen. Sie kommen als einzelne Ringe oder in Form mehrerer verbundener Ringe vor. Neben reinen Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten die meisten Aromaten Heteroatome.

Aufgrund der Häufigkeit des Auftretens ist Schwefel in starkem Maße für die polaren Eigenschaften des Bitumens verantwortlich. Andere Elemente, wie die Metalle, können trotz ihres geringen Vorkommens ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf die Polarität haben. Zudem beeinflussen die Heteroatome die Wasserstoffionenaktivität und verursachen so die sauren bzw. basischen Eigenschaften des Bitumens.

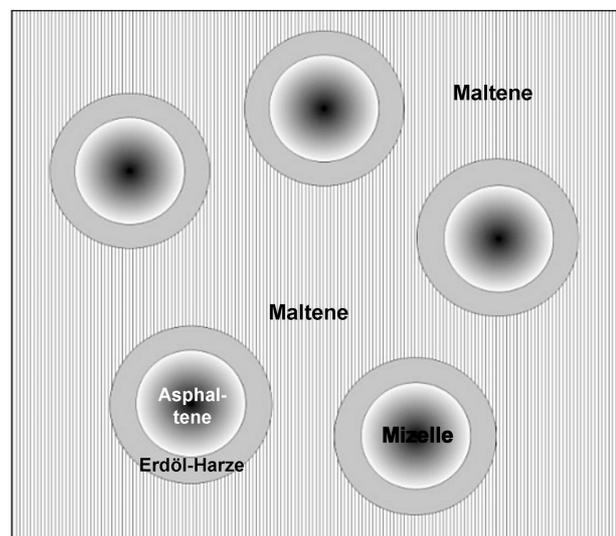


**Bild 1:** Im Bitumen enthaltene Elemente [READ, WHITEOAK, 2003]

### 3.1.2 Kolloidaler Aufbau

NEUMANN (1995) fasst in seinem Artikel „Was ist Bitumen?“ die zu dem damaligen Zeitpunkt entscheidenden Kenntnisse zur Bitumenchemie zusammen und kommt dabei u. a. zu dem Schluss: „Ein Kolloidsystem – auch Bitumen – kann man von den Molekülen her, aus denen es besteht, nicht verstehen. Erst der kolloidale Aufbau mit Mizellstruktur lässt uns seine Eigenschaften erfassen.“

Durch das Kriterium der Löslichkeit in n-Heptan wird Bitumen in zwei Phasen unterteilt: die lösliche Maltenephase und die nicht löslichen Asphaltene. Ohne direkten Bezug zum chemischen Aufbau wird so das klassische, auf NELLENSTEYN (1923) zurückgehende Kolloidsystem definiert. In dieser Modellvorstellung befinden sich einzeln verteilte oder mehrere zusammenhängende Mizellen, also von Harzen umgebene Asphaltene, in der Maltenephase (Bild 2). Die zur Maltenephase zählenden Harze, die ebenso wie die Asphaltene eine relativ hohe Polarität aufweisen, umhüllen in diesem Modell die Asphaltene. Die Bitumeneigenschaften sind durch die Größe und Struktur der Mizellen zu erklären: wenn sich nur relativ kleine Mizellen im Bitumen befinden, können sich diese frei bewegen und die Viskosität des Bitumens ist niedrig. Bei einer Abkühlung werden die Mizellen größer, da sich die Asphaltene geringerer Assoziationskräfte, die bei hoher Temperatur als molekular aufgelöste Asphaltanteile dispergieren, mit zu Mizellen verbinden. Die zunehmend eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Mizellen erhöht so die Viskosität des Bitumens (Bild 3) [ZENKE, 1990].

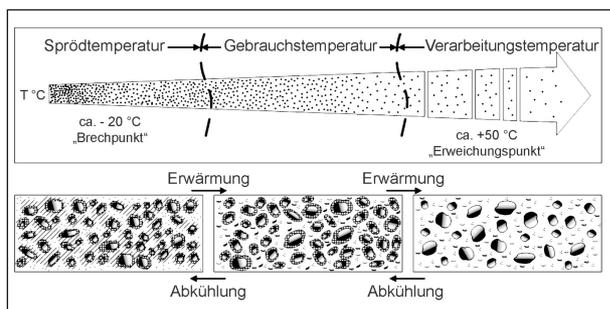


**Bild 2:** Mizellen-Modell [NÖSLER, 2000]

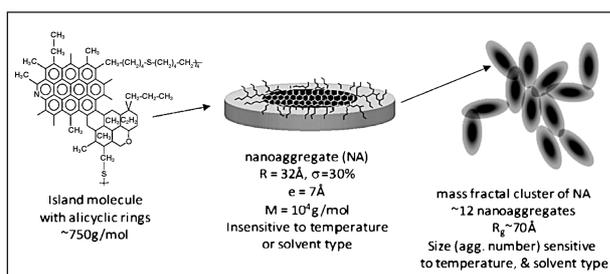
Das von DICKIE, YEN (1967) entwickelte und bis in die heutige Zeit stetig weiterentwickelte Yen-Modell geht ebenfalls von einer Trennung des Bitumens in feste Asphaltene, die sich in der zusammenhängenden Maltenephase befinden, aus. Abweichend von dem Mizellen-Modell beruht das Yen-Modell darauf, dass sich standardmäßig bis zu zehn Asphaltene zu scheibenförmigen Nanoaggregaten verbinden. Mehrere dieser nach außen weniger verbindungs-fähigen Nanoaggregaten können sich wiederum zu sogenannten Clustern verbinden, die jedoch eine geringere Stabilität aufweisen (Bild 4). Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Modellen betrifft die Funktion und das Auftreten der Harze. Im Gegensatz zu der ummantelnden Schutzfunktion, die den Harzen im Mizellen-Modell zugeschrieben wird, wird der überwiegende Teil der Harze im Yen-Modell als frei in der Maltenephase verteilt angesehen [MULLINS, 2010].

Die vorhandene Unklarheit bezüglich des kolloidalen Aufbaus unterstreichen Publikationen, in denen das Vorhandensein des kolloidalen Aufbaus selbst bestritten wird. Beispielsweise begründen REDELIUS, SOENEN (2005) das vollständige Lösen der Asphaltene im Bitumen mit zu geringen Unterschieden in der Löslichkeit der einzelnen Phasen.

Unabhängig von dem Anschauungsmodell des Bitumens sind die Asphaltene aufgrund ihres für die



**Bild 3:** Veränderung des Kolloidsystems in Abhängigkeit von der Temperatur aus [CETINKAYA, 2011 in Anlehnung an ZENKE, 1990]



**Bild 4:** Yen-Mullins Modell [MULLINS et al., 2012]

Bitumeneigenschaften prägenden Einflusses Inhalt zahlreicher Forschungsvorhaben. Hierbei ist die Ansprache der Asphaltene stets problematisch, da die Asphaltene durch bzw. unmittelbar nach dem Lösen aus dem Bitumen ihre Eigenschaften verändern. Ein Beispiel ist die von MULLINS et al. (2012) beschriebene Agglomeration. Durch dieses Verhalten, dass die Autoren an Asphaltene in Toluol beobachtet haben, werden beispielsweise die Molmassen häufig nicht für einzelne Asphaltene, sondern für Agglomerationen mehrerer Asphaltene bestimmt.

## 3.2 Angewendete Analyseverfahren

In der internationalen Literatur werden zahlreiche Ansätze zur chemischen Analyse des gesamten Bitumens oder von einzelnen Bestandteilen, zumeist von Asphaltene, beschrieben. Neben, für die Bitumenanalytik angepassten, konventionellen Methoden, die der Chromatografie, Spektroskopie oder Mikroskopie zuzurechnen sind, existieren auch individuelle Ansätze, die eine Charakterisierung beispielsweise aufgrund der Löslichkeit in verschiedene Substanzen vorsehen.

### 3.2.1 Bestimmung der chemischen Elemente bzw. Verbindungen

Elemente wie Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Schwefel (S), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O), aus denen Bitumen vorwiegend gebildet wird, können mithilfe der Elementaranalyse quantifiziert werden. Durch katalytische Verbrennung mit reinem Sauerstoff können die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in Form von Stickstoff  $\text{N}_2$ , Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$ , Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  und Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  bestimmt werden.

Die Gaschromatografie mit Massenspektroskopie-Kopplung (GC-MS) wird ebenfalls zur Bestimmung der Bestandteile des Bitumens angewendet. Trennung und Detektion erfolgen kontinuierlich. Sobald die jeweiligen Komponenten die Trennsäule verlassen, werden diese durch Elektronenstoß ionisiert und die entstandenen geladenen Fragmente in einem massenselektiven Detektor nachgewiesen.

Die ATR-FTIR (Abgeschwächte Totalreflexion Infrarotspektroskopie) wird ebenfalls zur Analyse der chemischen Zusammensetzung, teilweise aber auch gezielt zur Bestimmung von Zusätzen wie Wachsadditiven [THIMM, 2009] eingesetzt. Einige

Additive wie aliphatische Amidwaxse können nach THIMM (2009) „aufgrund ihrer spezifischen, isolierten Absorptionsbanden konservative, univariante Auswerteverfahren nach dem Lambert-Berr'schen Gesetz“ detektiert werden. Die „quantitative Bestimmung von Additiven, die Bitumenkomponenten sehr ähnlich sind (z. B. Paraffinwaxse) erfordern dagegen den Einsatz multivariater, chemometrischer Auswerteverfahren.“ Nach THIMM (2009) führt jedoch erst eine Mehrfachmessung (sechs bis acht Probenaufnahmen) aufgrund der ausgeprägten Inhomogenität des Bitumens, die durch die kolloidale Struktur verursacht wird, zu aussagekräftigen und abgesicherten Ergebnissen. Die kolloidale Struktur hat einen direkten Einfluss auf die Intensität der Absorptionsbanden, die zu großen Schwankungen in den Messergebnissen führen kann.

Ein Verfahren zur Bestimmung der im Bitumen in geringen Mengen vorkommenden metallischen Elemente ist die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF). Diese Methode ist für Elemente mit einer hohen Ordnungszahl besonders geeignet [ARNOLD et al., 2010].

Neben den genannten Methoden werden in der Literatur auch Ansätze zur empirischen Berechnung der chemischen Zusammensetzung beschrieben. RIAZI et al. (1999) entwickelten beispielsweise aus ihren umfangreichen Untersuchungen einen Ansatz zur Bestimmung des Schwefelgehalts. Als Eingangsgrößen dienen hierbei entweder die Viskositäten bei 100 °F (= 37,8 °C) und 200 °F (= 93,3 °C) oder ein Reflexionsindex, die Dichte und die Molmasse der Bitumen.

### 3.2.2 Löslichkeit der Bestandteile des Bitumens

Die Löslichkeit der Bitumenbestandteile in n-Heptan bildet die Grundlage für die Anschauung des Bitumens als Kolloidsystem: Asphaltene werden im Allgemeinen als die Bestandteile definiert, die in n-Heptan unlöslich, aber in Toluol löslich sind. Oftmals werden auch andere Lösungsmittel anstelle des n-Heptans verwendet wie n-Pentan oder Isooctan. Je nach Lösemittel handelt es sich um ungelöste Bestandteile mit unterschiedlicher Zusammensetzung und ganz unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften.

Sowohl eine weitere Analyse der Maltene als auch der Asphaltene kann auf der Löslichkeit von deren Bestandteilen beruhen. Die von ZENKE (1989) ent-

wickelte Aufteilung in leicht-, mittel- und schwerlösliche Asphaltene beruht auf dem Lösungs- und Fällungsverhalten in unterschiedlich konzentrierten Isooctan bzw. Cyclohexan-Mischungen. Anhand des Hildebrandt'schen Löslichkeitsparameters werden so die Asphaltene eingeteilt, um beispielsweise im Zusammenhang mit der Alterung (siehe Kapitel 3.4) detailliertere Analysen des Bitumenaufbaus vorzunehmen. Untersuchungen der Maltene einzig auf Basis der Löslichkeit sind selten. Hier werden zumeist chromatografische Verfahren (siehe Kapitel 3.2.3) durchgeführt.

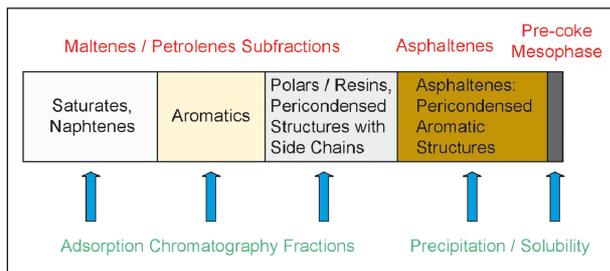
Neben den genannten Methoden existieren auch Ansätze zur Charakterisierung des Bitumens aufgrund der Löslichkeit in unterschiedlichen Substanzen. Ein Beispiel hierfür ist das „Bitumen solubility model BISOM“ [REDELIUS, SOENEN, 2005]: Bitumen wird bei diesem Verfahren in Toluol gelöst und ein Titrationsmittel (Isooctan, 2-Butanon oder 2-ethyl-1-hexanol) wird zugegeben bis eine Ausfällung festzustellen ist. Diese wird mithilfe eines UV/VIS-Spektrometers überprüft. Die Berechnung der verschiedenen BISOM-Parameter erfolgt über die Volumina des Toluols und des Titrationsmittels und über das Gewicht des Bitumens.

Die BISOM-Parameter geben Aufschluss über die Löslichkeit und die innere Stabilität des Bitumens, die wiederum Rückschlüsse auf die molekularen Wechselwirkungen ermöglichen. Gute Korrelationen der Parameter bestehen zu dem elastischen Verformungsanteil des Bitumens (Phasenwinkel), da gemäß REDELIUS, SOENEN (2005) die molekularen Wechselwirkungen das elastische Verhalten des Bitumens beschreiben.

### 3.2.3 Analyse anhand „chemisch ähnlicher“ Gruppen

Bitumen enthält eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungen. Chemische Strukturen mit ähnlichen Eigenschaften können mithilfe chromatografischer Verfahren zu Gruppen zusammengefasst werden. Häufig findet die sogenannte SARA-Analyse Anwendung. Abhängig von der Löslichkeit und der Polarität der Bitumenbestandteile erfolgt die Trennung in:

- aliphatische Verbindungen (Saturates),
- aromatische Verbindungen (Aromatics),
- polare Verbindungen (Resins = Harze),
- Asphaltene (Asphaltenes).

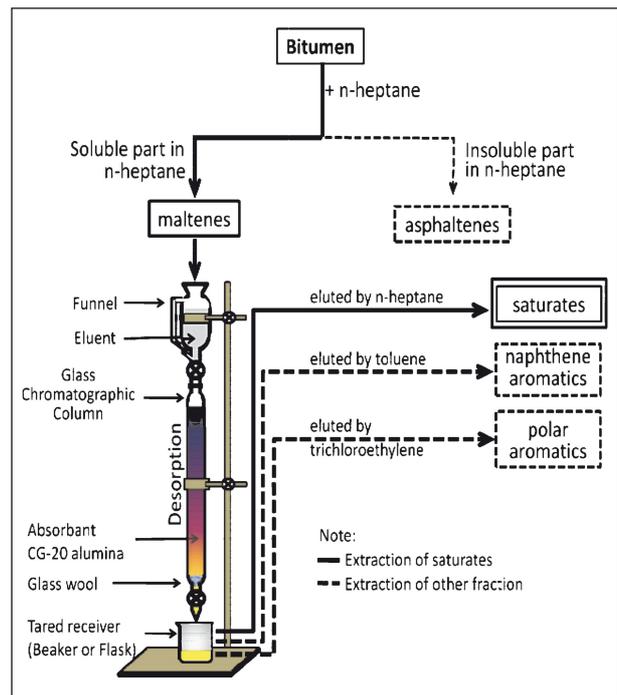


**Bild 5:** Bestandteile des Bitumens auf Basis der SARA-Analyse [SCHABRON et al., 2010]

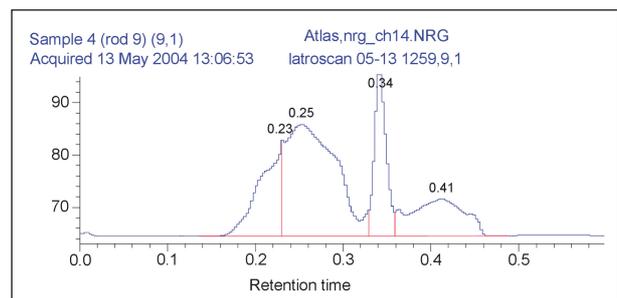
In Bild 5 wurde neben den vier genannten Fraktionen eine zusätzliche Unterteilung der Asphaltene durchgeführt. Die Einführung der „Pre-Coke-Mesophase“ definiert einen Teil der Asphaltene, der beispielsweise durch eine starke Alterung entsteht und die Eigenschaften des Bitumens nachteilig beeinflusst.

Die klassische Methode für die SARA-Analyse besteht darin, die Asphaltene durch ein geeignetes Lösungsmittel abzutrennen und die verbleibende Maltenephase mittels Flüssigkeitschromatografie zu unterteilen. Die hierzu von CORBETT (1969) in der ursprünglichen Variante in den 1960er Jahren verwendete Chemikalien wurden aus Wirtschaftlichkeits- und Umweltschutzgründen teilweise ersetzt. Als direktes Ergebnis des von CORBETT begonnenen Prozesses wird im US-amerikanischen Raum die Trennung mit sichereren, einfacher zu handhabenden und umweltfreundlicheren Methoden nach ASTM D 4124 (2009) standardisiert durchgeführt (Bild 5). Eine verfahrenstechnische Optimierung von SEBOR et al. (1999), bei der die Gruppe der Aromaten in Mono-, Di- und Polyaromaten aufgeteilt wird, findet ebenfalls oft Anwendung.

Andere Verfahren wie die Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) oder die Dünnschichtchromatografie mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (TLC-FID) sind ebenfalls gebräuchlich. Die TLC-FID wird, im Gegensatz zur klassischen Flüssigkeitschromatografie, zumeist nicht nur mit der Maltenephase, sondern mit dem gesamten Bitumen durchgeführt [ZOOB, AIREY, 2005]. Bei geeigneter Kalibrierung werden in der Literatur zumeist gute Ergebnisse bei der Anwendung dieser Methode berichtet. MASSON et al. (2001) geben für Standarduntersuchungen beispielsweise eine Wiederholpräzision von 10 % an. Ein Nachteil sind Fehlerquellen bei der Auswertung der Messergebnisse. Ein Beispiel für eine Fehlerursache ist laut ZOOB, AIREY (2005) die Überschneidung der



**Bild 6:** Unterteilen von Bitumen in Komponenten auf der Basis von ASTM D 4124 [HERMADI et al., 2012]



**Bild 7:** TLC-FID Chromatogramm eines Bitumens mit schlecht definierten Peaks [ZOOB, AIREY, 2005]

Bereiche, die den verschiedenen Fraktionen zugeordnet sind (Bild 7).

Um Zusammenhänge zwischen den Ergebnissen der SARA-Analyse und anderen Parametern wie beispielsweise dem Alterungsverhalten, der Kompatibilität für polymere Zusätze oder der Viskosität zu veranschaulichen, werden aus den Kennwerten der SARA-Analyse verschiedenen Indices gebildet. Das meist verwendete Beispiel ist der GAESTEL-Index, der als Quotient aus der Summe der Aliphaten und Asphaltene zu der Summe der Aromaten und polaren Verbindungen berechnet wird [GAESTEL et al., 1971].

Neben der SARA-Analyse existieren weitere Ansätze zur Aufteilung des Bitumens in chemisch ähnliche Gruppen. Ein Beispiel hierfür ist die Aufteilung

auf Basis des pH-Wertes in jeweils leicht bzw. stark saure bzw. basische sowie neutrale Bestandteile. Dies geschieht gemäß DUVALL et al. (1993) mittels Ionenaustauschchromatografie.

### 3.2.4 Analyse des Molekulargewichts

Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgt oftmals für die Gruppen der Aliphaten, Aromaten, polaren Verbindungen und Asphaltene getrennt. Die Molmassen der die Maltenephase ausmachenden Aliphaten, Aromaten und polaren Verbindungen können mit den üblichen Verfahren in der Regel präzise bestimmt werden. Beispielsweise ist aus dem Ergebnis der Laser Desorption-Massen Spektroskopie (LD-MS) in Bild 8 (oben) zu erkennen, dass die Molmasse der Maltenephase durch einen Peak detektiert werden kann, während die Bestimmung der Molmasse der Asphaltene in Bild 8 (unten) zu keinen klaren Ergebnissen führt.

Die Angaben zu den Molmassen der Asphaltene weisen in der Literatur große Schwankungen von etwa 500 bis über 100.000 g/mol. Selbst

aktuellere Angaben schwanken zwischen 400 und 10.000 g/mol. Daher wird dieses Thema in der neueren Literatur etwa ab dem Jahr 2005 vermehrt behandelt. So weisen beispielsweise MULLINS et al. (2012) darauf hin, dass die gemessenen hohen Molmassen oft dadurch verursacht werden, dass nicht die einzelnen Asphaltene sondern Agglomerate aus mehreren Asphaltene untersucht wurden. Beispielsweise übertrifft die erforderliche Konzentration der Asphaltene von ca. 1 M.-% bei der Dampfdruckosmometrie die kritische Nanoaggregat-Konzentration (CNAC) bereits deutlich.

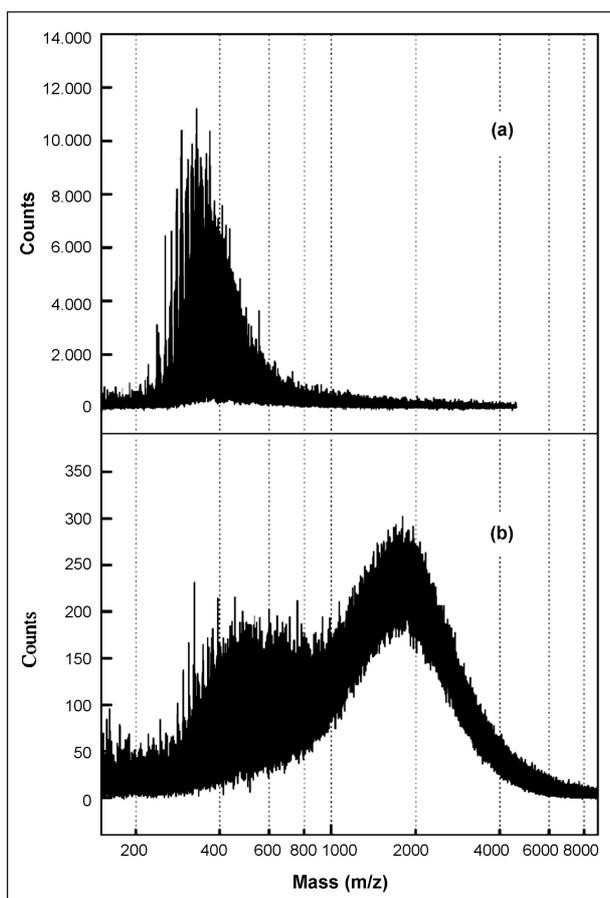
Massenspektroskopische Verfahren sind generell besser dazu geeignet, die Molmasse der Asphaltene präzise zu bestimmen. Massenspektroskopie mit (Matrix-unterstützter) Laser-Desorption/Ionisation (MALDI bzw. LDMS) werden als geeignete Verfahren angesehen, wobei der hohe Aufwand und die große Sensibilität gegenüber Störungen als Nachteil angesehen werden. Zudem beeinflusst die Laser-Kraft die Messergebnisse. Die Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) wird ebenso wie einige neuere Methoden (z. B. Two-Step Laser Desorption Ionization Mass Spectroscopy (L2MS)) als geeignete Methoden angesehen, wobei einige Details wie eine generelle, geringfügige Überbewertung der Molmassen bei der APCI noch der Klärung bedürfen [MULLINS et al., 2012].

### 3.2.5 Sonstiges

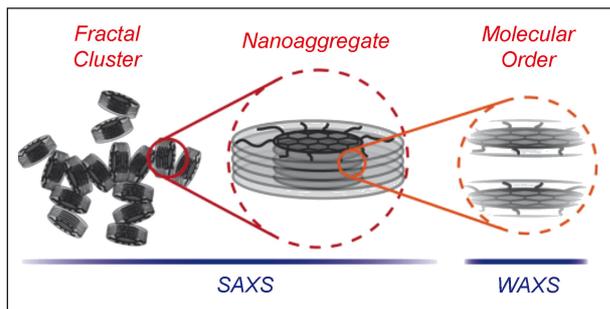
Der Aufbau und die Verteilung der Asphaltene sind für die Eigenschaften des Bitumens von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der Komplexität der Asphaltene und aufgrund der Tatsache, dass sich die Asphaltene nach dem Lösen aus dem Bitumen verändern, werden in der Literatur seit Jahrzehnten kontroverse Diskussionen über die Asphaltene geführt. In den vergangenen Jahren ist vor allem die Aggregatbildung, deren Nachweis und deren Folgen ein viel diskutiertes Thema (siehe Kapitel 3.1.2).

Als eine Möglichkeit zum Nachweis der Aggregatbildung wurden von FERWORN et al. (1993) Untersuchungen mittels Laser-Particle-Analyser durchgeführt. Die in Lösung befindlichen Asphaltene zeigten eine schnell auftretende Aggregatbildung.

Eine Methode zur Analyse der Asphaltene im Bitumen selbst stellt die Röntgen/Neutron-(Klein-)winkelstreuung (Small-angle X-ray scattering SAXS,



**Bild 8:** LD-MS Spektrum von der Maltenephase (oben) und der Asphaltene (unten) [TANAKA et al., 2004]



**Bild 9:** Möglichkeiten zur Analyse der Asphaltene bzw. deren Aggregatbildung [HOEPFNER, FOGLER, 2013]

Small-angle neutron scattering SANS, Wide angle xray scattering WAXS) dar (Bild 9). Das Prinzip der Kleinwinkelstreuung beruht auf der Beugung und damit der Ablenkung der Neutronen bzw. Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln. Aus der Winkelverteilung kann die Größenverteilungen der Nano-Partikel berechnet werden. Im Gegensatz zu mikroskopischen Methoden wird hiermit die globale Struktur untersucht (Größenbereich von 0,5 nm bis hin zu mehr als 1.000 nm (= 1  $\mu$ m)). MULLINS et al. (2012) fassen die Ergebnisse aus kombinierten Untersuchungen mittels SANS und SAXS derart zusammen, dass die Interpretation der Ergebnisse auf einen Radius der Nanoaggregate von 3,2 nm und der Cluster von 7 nm schließen lassen.

### 3.3 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Viskosität

Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Anteil der Asphaltene und der Viskosität des Bitumens ist zahlreichen Publikationen zu entnehmen (z. B. [BRANTHAVER et al., 1994]. Eine Zunahme der Asphaltene bewirkt nach dem von ZENKE (1991) beschriebenen Modell eine Abnahme der Bewegungsfreiheit der sich in der Maltene-Phase bewegenden Asphaltene, wodurch der Verformungswiderstand – also die Viskosität – zunimmt (siehe Bild 4). Der elastische Verformungsanteil nimmt bei zunehmendem Asphaltengehalt ebenfalls zu, da die Behinderung der Bewegungsfreiheit ein Verspannen der Asphaltene verursacht, das zu einer Rückverformung nach der Entlastung führt. Asphaltengehalt und Phasenwinkel verlaufen somit entgegengesetzt.

Eine Möglichkeit zur mathematischen Beschreibung der Bitumenviskosität in Abhängigkeit von dessen chemischem Aufbau bietet die für Emulsio-

nen entwickelte PALIERNE -Gleichung. Bei der Betrachtung des Bitumens als Kolloid-System sind Rückschlüsse von den komplexen Schermodulen der beiden Fraktionen auf den komplexen Schermodul des Bitumens zu ziehen. Allerdings gehen in die PALIERNE-Gleichung einige Faktoren wie beispielsweise der Radius der dispersen Elemente, die Grenzflächenspannung oder das Volumen der Asphaltene ein, die nach aktuellem Stand der Forschung kaum präzise ermittelt werden können. Die Ergebnisse beruhen, ähnlich wie bei anderen theoretischen Ansätzen zur Verknüpfung von Bitumenchemie und den physikalischen Eigenschaften, somit auf Annahmen und Näherungen und sind folglich nicht als exakte Beziehungen anzusehen [LESUEUR, 2009].

### 3.4 Adhäsion

Die Adhäsion von Bitumen und Gestein ist entscheidend für die Dauerhaftigkeit einer Asphaltbefestigung, da eine mangelnde Adhäsion meist zu irreparablen Schäden führt. Bereits seit Jahrzehnten werden die Einflussfaktoren auf die Adhäsion untersucht, sodass sowohl national als auch international viele Veröffentlichungen vorhanden sind. International sind diese auch häufig unter den Begriffen „Moisture“ und „Stripping“ zu finden.

#### 3.4.1 Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem Adhäsionsverhalten

BAGAMPADDE et al. (2004) haben eine Vielzahl von Forschungsprojekten betrachtet und die bekannten Einflussfaktoren (u. a. Bitumen- und Gesteinseigenschaften), die Stripping begünstigen bzw. verzögern/verhindern in einem State-of-the-art-report zusammengefasst. Demnach werden der Stripping-Effekt und damit das Adhäsionsverhalten in erster Linie durch das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten der polaren Bestandteile bestimmt. In Tabelle 1 ist eine Rangfolge der polaren Anteile des Bitumens hinsichtlich ihres Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten gegeben.

JADA, SALOU (2002) zeigten, dass der Kontaktwinkel bei Bitumen mit einem hohen Asphaltengehalt und/oder Bitumen mit einem geringen Verhältnis von Harzen zu Asphaltene höher ist. Ein hoher Kontaktwinkel steht für eine schlechtere Benetzungsfähigkeit des Bitumens. Die Adhäsionsarbeit nimmt mit abnehmendem Verhältnis von

Researcher/year	Rankings of relative adsorptions onto dry aggregate surface by bitumen polar groups							
	-COOH	Anhydride	2-Quinolone	Sulfoxide	Pyridine	Pyrrolic	Ketone	Phenol
[PLA 77]	1	2	3	4	5,5	5,5	7	NT
[PET 82]	2	3	4	6	1	8	7	5
[PET 86]	1	2	3	5,5	8	7	5,5	4
[CUR 90]	2	NT	NT	1	3	6	5	4
[CUR 93]	2	NT	NT	1	3	6	5	4
Researcher/year	Rankings of relative water displacement from aggregate surface of bitumen polar groups							
	-COOH	Anhydride	2-Quinolone	Sulfoxide	Pyridine	Pyrrolic	Ketone	Phenol
[PLA 77]	1	2	6	3	4,5	4,5	7	NT
[PET 82]	1	2	4	3	NT	6	5	7
[PET 86]	1	2	3	4	NT	6	5	7
[CUR 90]	2	2	NT	1	5	3	4	6
[CUR 93]	2	2	NT	1	5	3	4	6

NT = Not Tested by the respective researcher(s)

**Tab. 1:** Rangfolge der polaren Anteile des Bitumens hinsichtlich ihres Adsorptions- bzw. Desorptionsverhaltens [BAGAMPADDE et al., 2004]

Harzen zu Asphaltene ab. Weiterhin stellten JADA, SALOU (2002) fest, dass Bitumen mit einem hohen Asphaltengehalt eine geringere Polarität aufweisen als andere.

KHUDYAKOVA et al. (1992) konnten fast keinen Einfluss der chemischen Eigenschaften des Bitumens auf das Adhäsionsverhalten feststellen. Sie untersuchten 16 Bitumen verschiedener Härte und unterschiedlicher Provenienz aus der damaligen UdSSR mit zwei verschiedenen Gesteinen. Von den Bitumen bestimmten die Autoren die Säurezahl, die Zusammensetzung (N, C, H, S und O) sowie die Bestandteile paraffinische Naphthene, Monoaromaten, Diaromaten, Toluol, Alkohol-Toluol und Asphaltene.

LABIB (1992) zeigte in seinen Versuchen bzw. Studien, dass mithilfe von Zeta-Potenzialmessungen – sowohl an Gestein als auch an wässrigen Bitumenemulsionen – adhäsive Wechselwirkungen zwischen beiden Asphaltkomponenten charakterisiert werden können. Eine möglichst gegensätzliche Ladung (hohe Potenzialdifferenz), z. B. im Fall von positiv geladenem Kalkstein, beeinflusst die Adhäsion zur negativ geladenen Bitumenemulsion. Dabei ist es bei der Bewertung der Zeta-Potenzialmessungen wichtig, das Zetapotenzial in Abhängigkeit von dem pH-Wert zu betrachten, da dadurch die Ladungsverhältnisse an den Gesteinsoberfläche sowie in den Bitumenemulsionen stark verändert werden können.

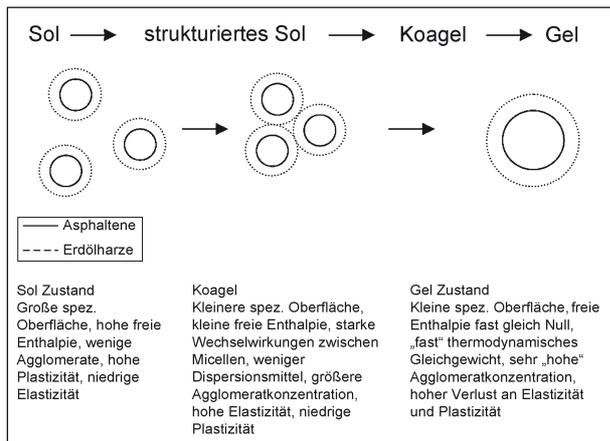
### 3.4.2 Prüfverfahren zur Untersuchung des Adhäsionsverhaltens

Um das Adhäsionsverhalten zu untersuchen, gibt es eine Vielzahl von Prüfmethode. AIREY, CHOI (2002) fassen diese in einem State-of-the-art-report mit den jeweiligen Vor- und Nachteilen zusammen. In Deutschland wird zumeist der genormte Rolling-Bottle-Test nach DIN EN 12697-11 verwendet. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die mechanische Beanspruchung durch den Rollvorgang und die subjektive Abschätzung des Umhüllungsgrades. Diese Prüfmethode kann jedoch durch eine computergestützte Auswertung verbessert werden [GRÖNNIGER et al., 2010].

Um den Einfluss der chemischen Eigenschaften des Bitumens auf die Adhäsion zu prüfen, scheint die Kontaktwinkelmessung vielversprechend, da hier die weiteren Einflussfaktoren, wie u. a. die Viskosität des Bitumens, die Asphaltmischgutzusammensetzung und die mechanische Beanspruchung, wie sie bei anderen Prüfverfahren bestehen, ausgeschlossen werden.

### 3.5 Alterung

Bei der Bitumenalterung werden drei verschiedenen Formen unterschieden: die Verdunstungsalterung – auch destillative Alterung genannt – die oxidative Alterung und die Strukturalterung [NEUMANN et al., 1992].



**Bild 10:** Agglomeration von Mizellen und Übergang vom Sol- bis Gel-Zustand [SCHLAME, 2002]

Bei der ersten Form verdunsten die leicht siedenden Anteile im Bitumen [NEUMANN et al., 1992]. Bei der oxidativen Alterung handelt es sich um eine chemische Alterung, die durch UV-Strahlung und thermische Beanspruchung beschleunigt wird [SCHLAME, 2002]. Die Bitumenoxidation kann nach SCHLAME (2002) durch folgende zwei Reaktionstypen beschrieben werden: „durch Sauerstoffaufnahme, also durch „direkte“ Oxidation, wobei Hydroperoxide, Ketone, Alkohole, Aldehyde, Sulfide und Carbonsäuren gebildet werden und durch Reaktionen in deren Verlauf Sauerstoff als Verbindung in Form von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) (= Decarboxylierung) oder Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (= Dehydratisierung) abgegeben wird, wie z. B. durch Decarboxylierung, Dehydratisierung oder Polymerisationsreaktionen aus denen vor allem Asphaltene entstehen. Weitere Folgereaktionen wie eine Dehydrierung kann zu aromatischen Systemen führen.“ Zur Strukturalterung kommt es durch Vergrößerung der Asphaltene und der Erdölharze. Mit zunehmender Alterung werden die Mizellen größer und ihr Abstand verringert sich. Es bilden sich größere Aggregate, da die dispersen Asphaltene im Bitumen koagulieren [NEUMANN et al., 1992]. Bei der Strukturalterung findet, wie in Bild 10 dargestellt, die Veränderung von einem Sol in ein Gel über die Zwischenstadien des strukturierten Sols und Koagels statt [SCHLAME, 2002]. Dieser Alterungsprozess ist irreversibel [NEUMANN et al., 1992].

### 3.5.1 Physikalische Veränderungen des Bitumens durch die Alterung

„Der Endzustand des Alterns führt immer über ein Gel, das durch den Verlust von flüssiger, nicht koagulierter Phase und durch ein dichteres Zusam-

mentreten der koagulierten Kolloide weiter altert. Damit gewinnt das Bitumen an Härte und durch die fortschreitende Strukturierung an innerer Festigkeit, es verliert an Elastizität und Plastizität. Durch dichtere Packungen bei fortschreitender Alterung kann es auch geringfügig an Volumen abnehmen“ [NEUMANN et al., 1992].

### 3.5.2 Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Alterung

Durch die Alterung kommt es zu einer Verschiebung der Stoffgruppen im Bitumen. So schreiben HA, RAHIMIAN (1990) „infolge von Oxidations- und Dehydrierungsreaktionen (werden) aus höhermolekularen Bestandteilen des Dispersionsmittels Erdölharze und aus den Erdölharzen Asphaltene nachgebildet.“ HA, RAHIMIAN (1990) konnten mit ihren Untersuchungen belegen, dass die Erdölharze für den Alterungsprozess der Vakuumrückstände entscheidend sind. Nach ZENKE (1990) nimmt der Anteil an schwerlöslichen Asphaltene mit der Alterung zu.

## 4 Ansätze zur Verbesserung der Bitumenanalytik

Vor allem auf internationaler Ebene wurden in den letzten Jahren zahlreiche Analyseverfahren oder Ansätze zur Interpretation der Messergebnisse veröffentlicht. Diese sind jedoch teilweise widersprüchlich oder unvollständig während andere wieder auf Besonderheiten des jeweiligen Landes beruhen oder aufgrund des Aufwandes keine wirtschaftliche Alternative der Bitumenanalytik darstellen. Um Möglichkeiten für eine zielgerichtete und effektive Bitumenanalytik herauszuarbeiten, werden im Folgenden die wesentlichen Wissenslücken beschrieben und Möglichkeiten für eine verbesserte Bitumenanalytik beschrieben.

### 4.1 Vorhandene Wissenslücken

Die vorhandenen Wissenslücken, die im Rahmen dieses Forschungsprojektes als maßgebend für das Verständnis der Bitumenchemie und damit entscheidend für die Verbesserung der Bitumenqualität herausgearbeitet wurden, betreffen vor allem den kolloidalen Aufbau und das Vorhandensein bzw. die Wirkung der Heteroatome. So beeinflusst

sen vor allem die nur als Spurenelemente vorhandenen Metalle nach PETERSEN et al. (1982) die Bitumeneigenschaften bzw. die Wechselwirkungen der Bitumen mit anderen Stoffen maßgeblich. Bezüglich des kolloidalen Aufbaus existieren deutlich voneinander abweichende Ansichten zum Aufbau, Verhalten und der Eigenschaften der Asphaltene und der polaren Verbindungen, also der Harze.

#### 4.1.1 Anordnung, Verhalten und Wirkung der Asphaltene und Harze

Gegenwärtig existieren zwei weit verbreitete, in einigen entscheidenden Punkten unterschiedliche Auffassungen über den kolloidalen Aufbau des Bitumens: das auf NELLESTYN (1923) zurückgehende Mizellen-Modell und das bis heute stetig weiterentwickelte Yen-Modell (siehe Kapitel 3.2.1).

Bezüglich der Asphaltene selbst bestehen zwar noch einige offene Fragen, die jedoch nicht oder nur indirekt von der Anschauung der Kolloidmodelle abhängt: bei Raumtemperatur liegen die gelösten Asphaltene in Form eines schwarzen Pulvers vor [CORBETT, 1969] was sich bis zu einer Temperatur von 200 °C nicht ändert [CLAUDY et al., 1992]. WIEHE (2012) fasst den chemischen Aufbau des durchschnittlichen Asphaltens mit der Formel



zusammen. Dieser Formel legt er zugrunde, dass Asphaltene die höchste Konzentration an Schwefel (ca. 7 M.-%), Sauerstoff (ca. 1,5 M.-%), Stickstoff (ca. 1,1 M.-%), Vanadium (ca. 700 ppm) und Nickel (ca. 200 ppm) aufweisen. Die Metalle werden aufgrund ihres geringen Anteils in der Formel nicht berücksichtigt. Neben der vorgenommenen Verallgemeinerung, durch die die große strukturelle Vielfalt der Asphaltene nicht berücksichtigt wird, weist die Formel den Nachteil auf, dass das Molekulargewicht der Asphaltene mit 3.000 g/mol nach aktuellen Forschungsergebnissen deutlich überbewertet wird (vgl. Kapitel 3.2.4). Bezüglich weiterer chemischer Charakteristika wie dem H/C-Verhältnis oder der Dichte besteht in der Literatur weitestgehend Einigkeit. Zur Struktur der Asphaltene fasst ESUEUR (2009) die Erkenntnisse von PIERI (1995); MULLINS (1998); SCOTTI et al. (1998); BERGMANN et al. (2000); MICHON et al. (1997) und SHEREMATA (2004) so zusammen, dass die Asphaltene mit größter Wahrscheinlichkeit aus 4 bis 10 miteinander verbundenen aromatischen Ringen mit einzelnen angehängten aliphatischen

Ketten bestehen. Weitere Differenzierungen der Asphaltene wurden beispielsweise von ACEVEDO et al. (1997) oder ZENKE (1989) anhand ihrer Löslichkeit vorgenommen (vgl. Kapitel 4.2.4).

Zur Struktur der Asphaltene und der Rolle bzw. Verteilung der Harze bestehen dagegen deutlich unterschiedliche Auffassungen, die jeweils in der Literatur anhand von entsprechenden Untersuchungen begründet werden. LI et al. (1999) wenden beispielsweise die „Freeze-Fracture Replication Transmission Electron Microscopie“ an, um die klassische, auf NELLESTYN (1923) zurückgehende Mizellen-Struktur nachzuweisen. Anhand der Fotos beschreiben die Autoren die Kolloidstruktur. Darin bilden die Asphaltene und die schweren Harze die Mizellen, die leichten Harze, die Aromaten und die Aliphaten die Maltene-Phase. Die Harze verbessern hierbei die Stabilität, während die Aliphaten die Stabilität verschlechtern.

LOEBER et al. (1998) entnehmen ihren Untersuchungen ebenfalls eine homogenisierende Wirkung der Harze. Hierzu verknüpfen sie die Ergebnisse von chemischen (Dünnschichtchromatografie), strukturellen (Rasterelektronenmikroskop und Rasterkraftmikroskop) und rheologischen (dynamisches Scherrheometer) Untersuchungen. Neben der Homogenisierung durch die Harze stellen sie fest, dass die Asphaltene ein Netzwerk bilden, das die Elastizität des Bitumens verbessert. Durch die Aromaten wiederum sinkt den Untersuchungen nach die Viskosität.

Den Studien von KOOTS, SPEIGHT (1975) zufolge werden wenigstens 75 M.-% der vorhandenen Harze benötigt, um ein Ausflocken der Asphaltene zu verhindern. In KOOTS, SPEIGHT (1975) wird zudem die Auffassung vertreten, dass die Harze nur die Asphaltene gleichen Bitumens stabilisieren. Die Form der Asphaltene ermöglicht laut MURGICH et al. (1996) nur die Verbindung von Harzen mit passender aromatischer Struktur und geringen sterischen Behinderungen der Alkyl-Gruppen.

Einen aktuellen Statusbericht über die Asphaltene- und Harzverteilung nach dem modifizierten YEN-Modell, das in neuerer Literatur auch als YEN-MULLINS-Modell bezeichnet wird, liefert MULLINS, (2010). Dieses besagt, kurz zusammengefasst, dass sich Asphaltene in Toluol wie in Öl zu Nanoaggregaten zusammenschließen. Diese Nanoaggregate sind bis ca. 100 °C stabil. Sie sind relativ klein und lassen wenige Verbindungen nach

außen zu. Größere Aggregate, die sogenannten Cluster, zeichnen sich daher durch relativ schwache, temperatur- und druckabhängige Bindung aus. Ein entscheidender Widerspruch zu dem Mizellen-Modell stellt die Rolle und die Verteilung der Harze dar: nur etwa 15 M.-% (je nach Definition) der Harze sind in der Anschauung des YEN-Modells in den Nanoaggregaten direkt mit den Asphaltene verbunden. Der übrige Teil wird direkt der Maltenphase zugerechnet und ist somit im Bitumen verteilt.

Das Bilden von Nanoaggregaten stellt mittlerweile keinen grundsätzlichen Widerspruch zu dem Mizellen-Modell mehr da. Im Gegensatz zum YEN-Modell, nach dem die Form als Scheibe beschrieben wird, wird die Form von STORM et al. (1995) jedoch als kugelförmig oder beispielsweise von GAWRYS, KILPATRICK (2005) als zylindrisch beschrieben.

Die Größe der Nanoaggregate wurde beispielsweise von FERWORN et al. (1993) mittels Laser-Particle-Analyser bestimmt. Unter den gewählten Prüfbedingungen von 22 °C und atmosphärischem Druck wurde festgestellt, dass die Asphaltene fünf Sekunden benötigen, um die maximale Größe der Agglomerate zu bilden. Die Größe der Agglomerate selbst ist abhängig von dem Lösemittel: bei n-Hexadecan beträgt die Größe im Mittel 169 µm, während bei n-Pentan im Mittel 299 µm gemessen wurden. Die Größe der einzelnen Asphaltene beträgt nach dem Untersuchungen von FERWORN et al. (1993) dagegen lediglich 2 bis 5 nm. Die Erkenntnisse von FERWORN et al. (1993) widersprechen jedoch den Aussagen von MULLINS (2010), wonach Nanoaggregate aus weniger als zehn Aggregaten bestehen und selbst die aus mehreren Nanoaggregaten bestehenden Cluster kleiner als 6 nm sein können. Die von ABBOTT, POVEY (2012) durchgeführten Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuungen (SAXS) liefern Ergebnisse, die deutlich stärker die Aussagen von MULLINS (2010) als die von FERWORN et al. (1993) bestätigen: nach ABBOTT, POVEY (2012) haben die Nanoaggregate die Form einer Scheibe mit durchschnittlich 3,2 nm Radius und 0,67 nm Höhe.

SHEU (2002) führt die Aggregatbildung als Ursache für die oftmals widersprüchlichen Angaben zur Molmasse der Asphaltene an. Nach dieser von zahlreichen Autoren angegebenen Erklärung beruhen bis heute veröffentlichte Molmassen von mehr

als 1.000 g/mol darauf, dass nicht die einzelnen Asphaltene, sondern deren Nanoaggregate untersucht werden. SHEU (2002) führt in diesem Zusammenhang jedoch weiter aus, dass die Molmasse von untergeordneter Bedeutung ist und Aspekte wie die Polarität, unverbundene Elektronen oder aliphatische Ketten die Eigenschaften der Asphaltene entscheidend beeinflussen.

Neben anderen Wissenschaftlern greift WIEHE (2012) das nach dem Mizellen- und dem YEN-Modell unterschiedliche, für das Verständnis der Bitumenchemie elementare Verhalten der Harze auf. Seinen Untersuchungen zufolge besteht zwischen Asphaltene und Harzen keine spezielle Anziehung oder Interaktion (wie bei Wasserstoffbindungen), die vorhandene Interaktion beruht lediglich auf Dispersionskräften zwischen großen und flachen polynuklearen Aromaten.

Ein drittes Anschauungsmodell bietet REDELIUS (2004) auf Basis des Hansen Solubility Parameters (HSP). Hierbei wird das Bitumen anhand der dispersen-, polaren- und Wasserstoff-Verbindungen bewertet, was REDELIUS als entscheidenden Vorteil gegenüber der SARA-Analyse ansieht, da diese in erster Linie eine Trennung aufgrund unterschiedlicher Polarität vornimmt. Bei seinen Untersuchungen stellt REDELIUS fest, dass die Unterschiede der Löslichkeit der Asphaltene und Maltene sehr gering ist. Im Gegensatz zu den allgemein anerkannten, vorgenannten Theorien vertritt REDELIUS (2004) daher die Auffassung, dass davon ausgegangen werden muss, dass die Asphaltene in der Maltenphase gelöst und nicht dispers verteilt auftreten. Darüber hinaus wird bei den Asphaltene eine relativ geringe Polarität festgestellt. Lediglich die dispersen und die Wasserstoffbrücken-Bindungen sind stärker ausgeprägt als bei der Maltenphase.

Da eine Aggregatbildung nach dem Mizellen- und dem YEN-Modell angenommen wird und die Form der Aggregate wohl keinen entscheidenden Einfluss auf die Bitumeneigenschaften ausübt, sollte die zukünftige Forschung die Größe der Aggregate und erster Linie die Verteilung und den Einfluss der Harze betreffen. Vor allem ein Fortschritt bezüglich des Verständnisses über die Rolle der Harze kann zukünftig das Verständnis der Bitumenchemie (siehe Kapitel 5) signifikant verbessern.

#### 4.1.2 Einfluss der Heteroatome bzw. Spurenelemente

Nach PETERSEN et al. (1982) beeinflussen die Heteroatome, trotz ihres geringen Anteils im Bitumen, die Wechselwirkung von Bitumen und Gesteinsoberflächen. So werden die Polarität oder der pH-Wert des Bitumens unmittelbar von den vorkommenden Heteroatomen und deren Eigenschaften beeinflusst. Beispielsweise nimmt der pH-Wert mit zunehmendem Schwefelgehalt ab [GROTHER, WISTUBA, 2010].

MOUAZEN et al. (2011) stellen in ihren Untersuchungen fest, dass der Asphaltengehalt nicht der einzige Einflussfaktor auf die Viskosität ist. Den Autoren zufolge bilden die Heteroatome intermolekulare Bindungen, die die Viskosität ebenfalls erhöhen.

Ein Zusammenhang zwischen der Rohöl-Provenienz und den vorhandenen Heteroatomen, vor allem dem Nickel- und dem Vanadiumgehalt, werden bereits seit langem dokumentiert. Bereits BAKER (1964) konnte beim Rohöl der Quellen aus West Venezuela einen im Vergleich zu den anderen Rohölen deutlich erhöhten Anteil an Metallen, vor allem Vanadium, feststellen.

## 4.2 Zu erprobende Analyseverfahren

In Kapitel 4.1 wurden die Wissenslücken hinsichtlich des kolloidalen Aufbaus des Bitumens und der Bitumenzusammensetzung beschrieben. Um diese Wissenslücken zu schließen, ist eine Weiterentwicklung bzw. eine Ergänzung der in Deutschland gebräuchlichen Analyseverfahren notwendig.

Daher folgt in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die, teilweise international bereits angewendeten Analyseverfahren, die das größte Potenzial zur Verbesserung der Bitumenanalytik aufweisen.

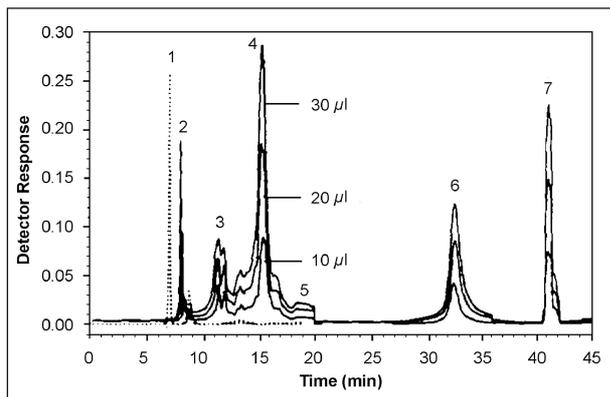
### 4.2.1 Chromatografische Verfahren

Die SARA-Analyse findet sowohl in Form der klassischen Flüssigkeitschromatografie als auch in Form der Dünnschichtchromatografie breite Anwendung. Unbestreitbarer Vorteil der klassischen Flüssigkeitschromatografie ist, dass größere Massen der jeweiligen Fraktionen gewonnen werden können. Diese Fraktionen können für weitere Untersuchungen und Experimente genutzt werden. Die Kritik an der bereits seit den 1960er Jahren in

ähnlicher Form wie heute angewendeten Flüssigkeitschromatografie betrifft primär den hohen Arbeitsaufwand, die lange Messdauer und der hohe Lösemittelverbrauch, während die Ergebnisse der Dünnschichtchromatografie (TLC-FID) teilweise nicht mit denen der Flüssigkeitschromatografie übereinstimmen. Daher führten MASSON et al. (2001) Untersuchungen zur Präzision des TLC-FID durch. Das erste Problem stellt demnach die Nichtlinearität des Flammenionisationsdetektors dar, die zu deutlichen Fehlmessungen führen kann. Des Weiteren beeinflusst das Alter der Chromarods die Ergebnisse leicht und die Zeit, in der das Bitumen vor dem Versuch in der Lösung ist, stark (letzteres gilt auch für die Flüssigkeitschromatografie). In der Lösung nimmt der Anteil der Aromaten zugunsten der Harze stark ab. Dies wird mit einer physikalischen Transformation der molekularen Struktur und nicht mit einem Anstieg der Aromatizität oder Oxidation begründet. Allgemein können darüber hinaus die Asphaltene, die vor den Untersuchungen mittels TLC-FID im Gegensatz zur Flüssigkeitschromatografie nicht aus dem Bitumen entfernt werden, die Ergebnisse entscheidend beeinflussen.

Alternative Ansätze für eine wirtschaftlichere Flüssigkeitschromatografie existieren bereits seit den 1960er Jahren. So stellt MIDDLETON (1967) ein Verfahrensablauf vor, bei dem das Bitumen (einschließlich Asphaltene) mittels Säulenchromatografie in Gruppen eingeteilt wird: Aliphate, Mono- und Diaromaten, Polyaromaten, weiche Harze, harte Harze, Asphaltene. Als Eluat werden die in Polarität und Dichte zunehmenden Substanzen Pentan, Hexan, Dichlormethan, Tetrahydrofuran, Methanol verwendet. Das Eluat läuft durchgehend und die Konzentration wird kontinuierlich durch ein Ultraviolett-Absorptiometer erfasst. Die Reproduzierbarkeit wird mit 0,5 M.-% angegeben. Aufgrund der gewählten Wellenlängen des beschriebenen Versuchsaufbaus (254 bis 405 µm) könnte auch ein UV/VIS-Spektrometer verwendet werden.

Bei entsprechender Kalibrierung versprechen die Verfahren der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) deutliche Fortschritte bezüglich der Wirtschaftlichkeit. AKHLAQ (1993) stellt dazu einen Ansatz vor, mit dem eine Bitumenprobe innerhalb von maximal 60 Minuten in sieben unterschiedliche Fraktionen aufgeteilt werden kann (siehe Bild 11): Alkane, Mono-Aromaten, Di-Aromaten, Tri-Aromaten, Tetra-Aromaten, polare Verbindungen, Kolloide



**Bild 11:** Exemplarisches HPLC-Ergebnis eines Rohöls [AKHLAQ, 1993]

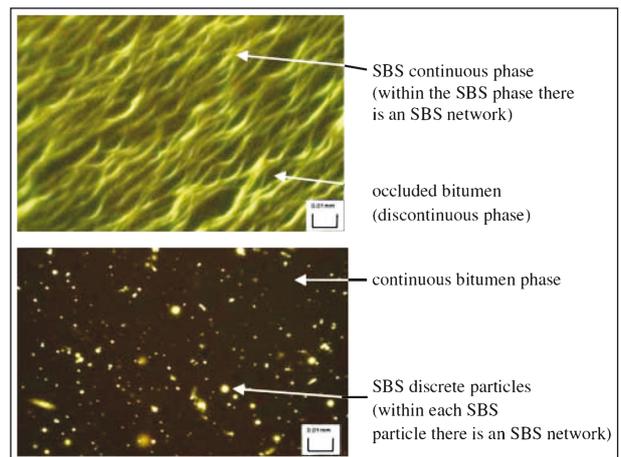
(Asphaltene und Harze). Neben der Zeitersparnis ist somit eine detailliertere Aufteilung der Fraktionen möglich.

Eine weitergehende Möglichkeit zur Beschleunigung der SARA-Analyse stellt die Hochleistungsdünnschichtchromatografie (HPTLC) dar. JARNE et al. (2011) stellen hierzu ein Verfahren vor, bei dem mit abgestuften Eluaten eine Differenzierung der Bestandteile anhand der Anzahl der aromatischen Ringe bzw. der Molmasse durchgeführt wird. Die stationäre Phase besteht aus Silica-Gel imprägniert mit Koffein. Als mobile Phase werden Gemische aus Dichlormethan und Heptan in 34 Mischverhältnissen verwendet. Die Detektierung funktioniert mittels Fluorescence Scanning Densitometrie.

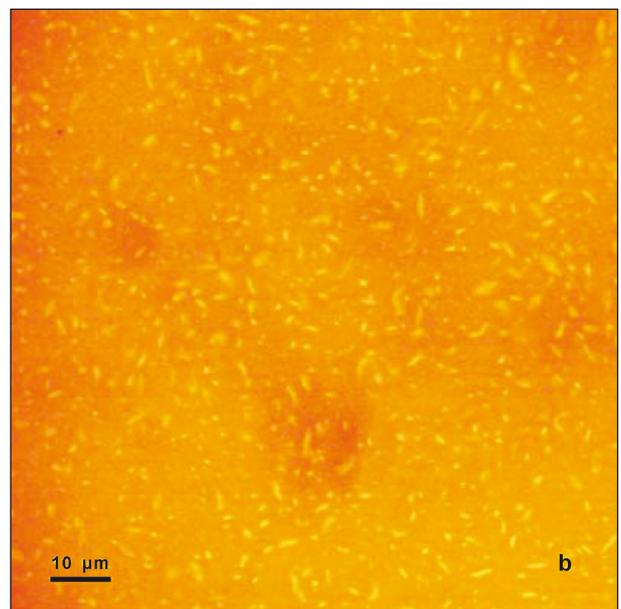
#### 4.2.2 Mikroskopische Verfahren

Unterschiedliche mikroskopische Verfahren bieten die Möglichkeit, die Bitumenstruktur zu analysieren. Die Fluoreszenz-Mikroskopie wird häufig zur visuellen Betrachtung der Verteilung von Polymeren in Bitumen genutzt. Das Verfahren ist nur auf Polymere anwendbar, die fluoreszierende Eigenschaften haben, wie zum Beispiel das häufig zur Bitumen-Modifizierung eingesetzte Styrol-Butadien-Styrol (SBS) (siehe Bild 12). Als mögliche Alternativen dazu nennen CHAMPION-LAPALU et al. (2002) das Rasterelektronenmikroskop (SEM), das Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM), das Confocal Laser-Scanning Microscope (CLSM) und die Infrarot-Mikroskopie.

Die Ansätze zur mikroskopischen Darstellung der Bitumenstruktur selbst sind dagegen trotz ihrer Bedeutung weniger ausgereift. Eine Möglichkeit zur

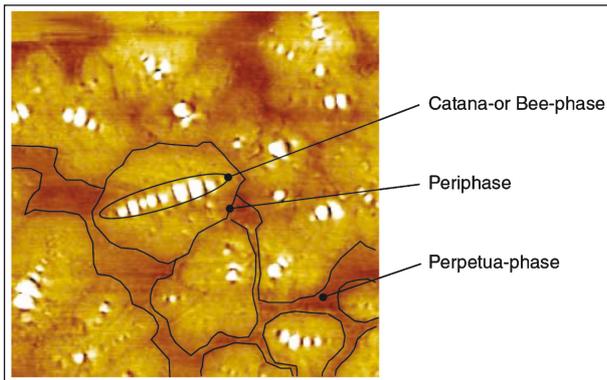


**Bild 12:** Fluoreszenz-Mikroskopie Bilder von SBS-modifizierten Bitumen. Oben: SBS-Phase dominant; unten: Bitumen-Phase dominant [OLIVER et al., 2012]



**Bild 13:** Aufnahme eines Bitumen 80/100 mittels Confocal Laser-Scanning Microscope (CLSM) [BEARSLEY et al., 2004]

Darstellung der einzelnen Bitumen-Bestandteile bietet laut BEARSLEY et al. (2004) die CLSM (Bild 13). Hierbei können die Asphaltene detektiert werden. Diese fluoreszieren mit Wellenlängen von 515 bis 545 nm wenn sie mit Wellenlängen von 488 nm angeregt werden. Die Wellenlängen hängen jedoch von der genauen chemischen Zusammensetzung des Bitumens ab und können daher bei anderen als den von BEARSLEY et al. (2004) untersuchten Bitumen abweichen. Ein Vorteil der CLSM ist die einfache Proben-Präparation. Kritisch im Vergleich zum aktuellen Stand der Forschung ist die von BEARSLEY et al. (2004) angegebene Größe der Asphaltene von 2 bis 7 µm zu hinter-



**Bild 14:** Mikrostruktur eines Bitumen 50/70 bei einer Aufnahme mittels Rasterkraftmikroskop im Phasen-Kontrast-Modus,  $10 \times 10 \mu\text{m}$  [FISCHER et al., 2014]

fragen, die selbst die von ABBOTT, POVEY (2012) angegebenen Durchmesser der Nanoaggregate von 3,2 nm deutlich überschreiten. So ist bei der verfügbaren Auflösung eines CLSM lediglich die Struktur (Bienenstruktur, siehe unten) des Bitumens zu erkennen.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Mikrostruktur und damit des kolloidalen Aufbaus bietet die Rasterkraftmikroskopie (AFM). MASSON et al. (2006) unterscheiden die Bitumen anhand der Rasterkraftmikroskopie. Sie stellen jedoch keine Zusammenhänge zwischen der Morphologie und den Ergebnissen der SARA-Analyse fest. Vielmehr beschreiben sie Zusammenhänge zwischen den Flächen der dispergierten, in diesem Zusammenhang als bienenartig bezeichneten Strukturen auf den AFM-Aufnahmen und den Nickel- und Vanadiumanteilen. Daraus schlussfolgern sie allerdings, dass die Morphologie durch die molekularen Ebenen und durch die Polarität beeinflusst wird. Allgemein werden die bienenartigen Strukturen in der aktuellen Fachliteratur durch die Kristallisation von Wachsen begründet, was beispielsweise von SOENEN et al. (2013) durch Vergleichsuntersuchungen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) nachgewiesen wird.

Die Rasterkraftmikroskopie bietet grundsätzlich viele Möglichkeiten zur Bitumenanalyse. Der Fachliteratur (beispielsweise MASSON et al., 2007) sind in diesem Zusammenhang beispielsweise Möglichkeiten bei variierender Temperatur oder der Rasterkraftmikroskopie mit Phase-Detection-Microscopy (PDM) zu entnehmen.

Die Bienenstruktur besteht nach FISCHER et al. (2014) aus den folgenden drei Phasen, der Catana- bzw. Bienen-Phase, der Peri-Phase und der Perpe-

tua-Phase (siehe Bild 14). Die Perpetua-Phase ist weich und viskoelastisch, die Peri-Phase ist eher steif und fest, die Catana- bzw. Bienen-Phase ist abwechselnd hart und weich. Die Catana- bzw. Bienen-Phase befindet sich immer in der Mitte der Peri-Phase.

#### 4.2.3 Sonstige Verfahren

Von WILT et al. (1998) wurde eine Methode entwickelt, den Asphaltgehalt mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FT-IR) zu berechnen. Hierzu bestimmten sie den Asphaltgehalt klassisch anhand der Löslichkeit und führten an denselben Ölen eine FT-IR-Analyse durch. Anhand der Peaks, die Asphaltene im Gegensatz zu asphaltlosem Öl zeigen, und den bekannten Asphaltgehalten der Öle wurde ein Partial-Least-Square (PLS)-Algorithmus zur Bestimmung des Asphaltgehalts zwischen Wellenlängen von 700 bis  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  aufgestellt. Mit diesem Verfahren lassen sich die Asphaltgehalte in weniger als zehn Minuten und ohne den Einsatz von Lösemitteln präzise bestimmen. THIMM (2009) zeigt in ihren Untersuchungen, dass die FT-IR-Analyse auch zur Bestimmung von Zusätzen wie Wachsadditiven geeignet ist (siehe Kapitel 3.2.1).

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) wird in zahlreichen Publikationen zur Bitumenanalyse angewendet (siehe Kapitel 3.2.5). Aufgrund guter Ergebnisse in verschiedenen Bereichen der Asphaltcharakterisierung verspricht dieses Verfahren Möglichkeiten zur Verbesserung der Bitumenanalyse.

Mittels Surface Force Apparatus (SFA) untersuchen NATARAJAN et al. (2011) die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Asphaltene in Toluol bzw. Heptan. Die gegenseitigen Abstoßungskräfte zwischen den Oberflächen der Asphaltene in Toluol entsprechen laut den Autoren der sterischen Abstoßung zwischen Polymeren in einem guten Lösungsmittel bei geringem Abstand unter hohem Druck (Alexander-de-Gennes-Theorie). In Heptan stellen die Autoren dagegen eine Adhäsion zwischen den Asphaltene fest, die sie den van-der-Waals-Kräften zuschreiben und für die Aggregatbildung verantwortlich machen. Generell hängen die Kräfte zwischen den Oberflächen der Asphaltene stark von Lösemittel, Zeit und Druck ab.

In der Gruppe der Asphaltene selbst bestehen wiederum deutliche Unterschiede. Eine Unterschei-

dung wird daher beispielsweise von ZENKE (1989) oder ACEVEDO et al. (1997) anhand der Löslichkeit vorgenommen. Im Gegensatz zu der in Deutschland verbreiteten jedoch zeitaufwändigen Einteilung von ZENKE (1989) in schwer-, mittel- und leichtlösliche Asphaltene (siehe Kapitel 3.2.2) ACEVEDO et al. (1997) eine Unterteilung in sieben Gruppen vor. Als Lösemittel verwendet ACEVEDO et al. (1997) sieben verschiedene Mischungsverhältnisse von 60/40 bis 0/100 von Aceton/Tetrahydrofuran.

Einen weiteren Ansatz zur Verbesserung der Bitumenanalytik bilden mehrdimensionale Verfahren. Beispiele sind Kombinationen aus chromatografischen und spektroskopischen Verfahren wie GC-GC-MS oder HPLC-GC-MS. Ist die Gaschromatografie mit Massenspektrometrie (GC-MS). Daneben existieren in der Fachliteratur (beispielsweise NIZIO et al., 2012) zahlreiche weitere Ansätze, die einen deutlicheren Erkenntnisgewinn als den der chemischen Zusammensetzung versprechen. Als Analyseverfahren kommen dabei zumeist Kombinationen aus Gas- und Flüssigkeitschromatografischen oder Spektroskopischen Methoden zum Einsatz. So fassen NIZIO et al. (2012) in ihrem Paper 78 Quellen zu unterschiedlichen mehrdimensionalen Verfahren bei unterschiedlichen Prüfsubstanzen zusammen.

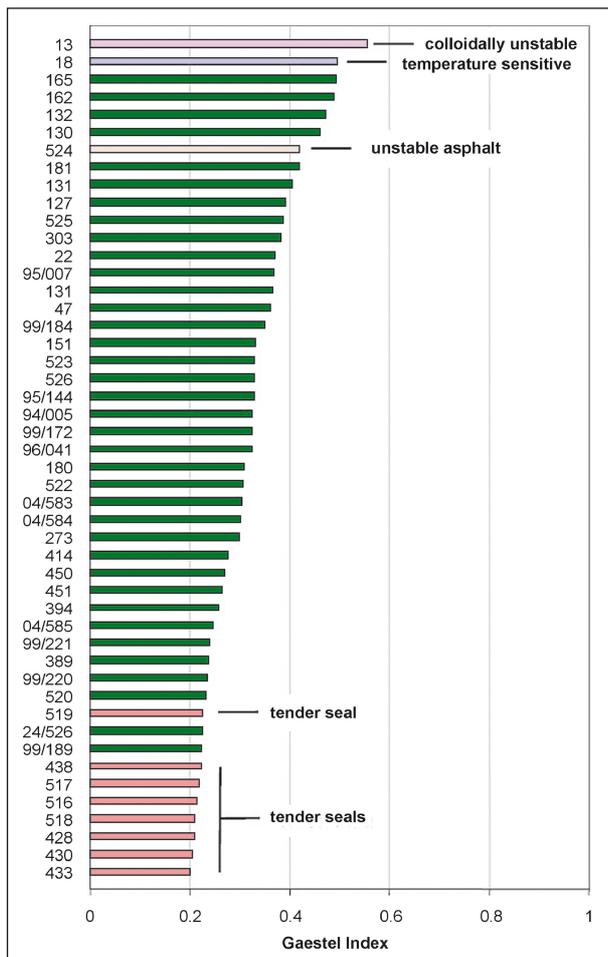
Ein wichtiger Aspekt bei der Entwicklung alternativer Baustoffe, aber vor allem auch für ein besseres Verständnis der Bitumenchemie, stellt die künstliche Nachbildung der Bitumen dar. MARTINEZ-BOZA et al. (2000) haben zu diesem Zweck beispielsweise ein Gemisch aus aromatischen Ölen, Harzen (90 % Harz-Säure) und SBS-Polymeren hergestellt. In diesem Fall wurden die SBS-Polymere eingesetzt, da durch mikroskopische (durchsichtiges Bindemittel) und rheologische Untersuchungen das Verhalten der Polymere charakterisiert werden sollte. Ansätze zur künstlichen Reproduktion von Bitumen ohne den Schwerpunkt der SBS-Polymere sind auch möglich und würden das Verständnis der Bitumenchemie deutlich verbessern.

## 5 Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und straßenbautechnischen Eigenschaften

OLIVER (2009) führte eine SARA-Analyse an Bitumen durch, die zwischen 1956 und 2004 im australischen Straßenbau verwendet wurden. Diese, vom Australian Road Research Board (ARRB) aufbewahrten Bitumen stammten fast ausnahmslos aus dem Nahen Osten. OLIVER (2009) stellt bei seinen Untersuchungen fest, dass die australischen Bitumen trotz gleichbleibender Provenienz einen kontinuierlichen Rückgang des GAESTEL-Index aufweisen. Dies wird primär durch einen Zunahme der Aromaten und eine Abnahme der Aliphaten verursacht. Die Harze und Asphaltene nehmen den Studien nach tendenziell leicht ab. Des Weiteren untersuchte OLIVER (2009) die Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung der Bitumen und den Eigenschaften der Asphaltte, bei denen die Bitumen eingesetzt wurden. Hiernach weisen Bitumen mit sehr hohem oder sehr niedrigem GAESTEL-Index Probleme im Asphalt auf (Bild 15). Daher empfiehlt OLIVER (2009) den GAESTEL-Index als Indikator für die Eignung der Bitumen zu verwenden: Werte kleiner 0,2 sind mit einem zu weichen und Werte größer 0,5 mit einem kolloidal instabilen (zu schwache Verbindungen der Mizellen) bzw. zu temperaturempfindlichen Bitumen gleichzusetzen.

Über den GAESTEL-Index kann des Weiteren die Eignung von Basisbitumen zur Herstellung Polymermodifizierten Bitumen (vor allem die Modifizierung mit Styrol-Butadien-Styrol (SBS)) bewertet werden, die die Dauerhaftigkeit der Asphaltstraßen in der Regel verbessern. OLIVER et al. (2012) führen hierzu aus, dass Basisbitumen mit niedrigen GAESTEL-Indizes besser für eine Modifizierung geeignet sind als Bitumen mit einem hohen GAESTEL-Index. Grenzwerte geben sie jedoch keine an. Dies begründen die Autoren mit der Tatsache, dass die Aromaten für die Aufnahme von SBS entscheidend sind.

LOEBER et al. (1998) führten an verschiedenen Bitumen chemische (TLC-FID), strukturelle (SEM und AFM) und rheologische (DSR) Untersuchungen durch. Durch eine Verknüpfung der Ergebnisse werden die Einflüsse verschiedener Anteile der Stoffgruppen (Aliphaten, Aromaten, Harze und Asphaltene) bewertet. Den Untersuchungen



**Bild 15:** Bitumen der Datenbank des ARRB, aufgereiht nach dem GAESTEL-Index, inkl. Bewertung [OLIVER, 2009]

zufolge bilden die Asphaltene ein Netzwerk, das die Elastizität des Bitumens verbessert. Durch die Aromaten sinkt die Viskosität. Die Harze homogenisieren und stabilisieren das Bitumen. Durch diese Erkenntnisse kann auf Basis einer SARA-Analyse unmittelbar auf die Eignung der untersuchten Bitumen für den Straßenbau geschlossen werden.

Wie bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben werden der Stripping-Effekt und damit das Adhäsionsverhalten in erster Linie durch das Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten der polaren Bestandteile bestimmt. Der positive Effekt von Kalkhydrat auf die Wasserempfindlichkeit von Asphaltgemischen kann dadurch ebenfalls erklärt werden, nach LESUEUR et al. (2013) neutralisiert das Kalkhydrat die „schlechten“ Haftvermittler – sauren Bestandteile – im Bitumen durch die Bildung von Calciumsalzen, die schwerer durch Wasser zu verdrängen sind. Die Intensität dieser Reaktion ist jedoch von der chemischen Zusammensetzung des Bitumens und somit auch der Provenienz abhängig. Durch die Modifi-

zierung des Bitumens mit Kalkhydrat können das Alterungsverhalten und die mechanischen Eigenschaften von Asphaltgemischen verbessert werden [LESUEUR et al., 2013]. Durch die Alterung des Bitumens erhöht sich der Anteil an Asphaltene und das Bitumen verliert an Elastizität und Plastizität (siehe Kapitel 3.5). Dies wirkt sich negativ auf das Tieftemperaturverhalten der Bitumen aus und erhöht die Rissbildungsgefahr im Asphalt.

## 6 Aufbau der Datenbank mit Citavi®

Im Rahmen dieses Projektes wurden die vom Auftraggeber zur Verfügung gestellten Literaturquellen in das Literaturverwaltungsprogramm Citavi® importiert und durch weitere Quellen ergänzt. Citavi® dient zur Literaturrecherche, Verwaltung von Literaturquellen und zur Wissensorganisation durch Zitate und Anmerkungen. In Bild 16 ist eine beispielhafte Anzeige der Benutzeroberfläche des Programms mit Abstract und Vorschau auf den Text zu sehen.

In diesem Projekt wurden 363 Texte gelesen, die Texte verschiedenen Kategorien und Schlagwörtern zugeordnet sowie eine Kurzfassung/Abstract geschrieben. Weiterhin wurden wichtige Textpassagen als Zitate hinterlegt.

Folgende Kategorien wurden gewählt:

- Adhäsion,
- Alterung,
- Asphalt-Performance,
- Asphaltene,
- Chemische Analyseverfahren,
- Chemische Modellierung,
- Kolloid-Struktur,
- Mikroskopie,
- Modifizierungen,
- Moisture,
- Nickel- und Vanadiumgehalt,
- Rheologie,
- Zeta.

The screenshot displays the Citavi software interface. At the top, there's a menu bar with options like 'Datei', 'Bearbeiten', 'Ansicht', 'Titel', 'Zitation', 'Listen', 'Extras', 'Fenster', and 'Hilfe'. Below the menu is a search bar and a list of search results. The selected result is 'Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach' by Loeber, Müller, G.; Morel, J.; Sutton, O. (1998). The article details are shown in a central pane, including the abstract, keywords, and categories. The abstract states: 'Chemische (Iatroscan), strukturelle (SEM und AFM) und rheologische (DSR) Untersuchungen werden verknüpft. Dabei werden die Einflüsse verschiedener Anteile der Stoffgruppen bewertet. Durch die Asphaltene wird ein Netzwerk gebildet, das die Elastizität des Bitumens verbessert. (...)'. The right pane shows a preview of the article's first page, including the title, authors, and abstract.

Bild 16: Benutzeroberfläche Citavi®

## 7 Zusammenfassung

Das Ziel der Bearbeitung der Vielzahl an Literaturquellen bestand darin, die Entwicklungen der chemischen Bitumenanalytik zu erarbeiten und darauf aufbauend Möglichkeiten zum weiteren Umgang mit dieser Thematik aufzuzeigen.

Zu Beginn der chemischen Untersuchung von Bitumen steht das grundlegende Verständnis des Aufbaus von Bitumen, dem Kolloidsystem. Unstrittig ist hierbei die Aufteilung des Bitumens in eine fließfähige, zusammenhängende Phase (Maltene) und eine feste, in der Maltenephase verteilte Phase (Asphaltene). Jedoch gibt es deutlich voneinander abweichende Ansichten zum Aufbau, zum Verhalten und zu den Eigenschaften der Asphaltene und polaren Verbindungen (Harze) im Kolloidsystem. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf. Mögliche vielversprechende Verfahren zur Analyse der Bitumenstruktur sind die Rasterkraftmikroskop (AFM) oder die Röntgen/Neutron-Kleinwinkelstreuung (SAXS, SANS).

Die SARA-Analyse zur Aufteilung der Bitumen in Aliphaten, Aromaten, polare Verbindungen und Asphaltene stellt eine anerkannte Methode zur Bitumenanalyse dar. Die klassisch mittels Säulen-

chromatografie mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (TLC-FID) bzw. Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) gemessenen Werte erlauben Rückschlüsse auf die Bitumeneigenschaften.

In diesem Projekt sollte der Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Bitumen und der straßenbautechnischen Eigenschaften herausgearbeitet werden. Jedoch gibt es nur wenige Studien, wie z. B. die Studie von OLIVER (2009), die die chemischen Eigenschaften des Bitumens (in diesem Fall die Ergebnisse der TLC-FID-Messungen) mit z. B. der Dauerhaftigkeit der Straße direkt in Zusammenhang bringen. Das Adhäsionsverhalten von Bitumen ist nach PETERSEN et al. (1982) von den Heteroatomen anhängig, da diese die Polarität des Bitumens beeinflussen. Auch die Viskosität wird durch die Heteroatome beeinflusst [MOUAZEN et al., 2011]. Somit bietet neben der Rolle der Asphaltene und Harze auch der Einfluss der Heteroatome auf die straßenbautechnischen Eigenschaften weitere Forschungsansätze.

## 8 Literatur

An dieser Stelle werden nur die Literaturquellen aufgeführt, auf die in dem vorangegangenen Text Bezug genommen wird. Grundlage des Forschungsprojektes sind dagegen zahlreiche weitere Publikationen.

- AL-Sp-Asphalt-StB: Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Steifigkeits- und Ermüdungsverhaltens von Asphalten mit dem Spaltzugschwellversuch, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V., Köln, Ausgabe, 2009
- DIN EN 12697-11: Asphalt - Prüfverfahren für Heißasphalt – Teil 11: Bestimmung der Affinität von Gesteinskörnungen und Bitumen, Beuth Verlag, Berlin, 2012
- TL Bitumen-StB: Technische Lieferbedingungen für Straßenbaubitumen und gebrauchsfertige polymermodifizierte Bitumen, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen e. V., Köln, Ausgabe 2007/Fassung 2013
- ABBOTT, G. D.; POVEY, M. J. W.: The acoustic spectroscopy of asphaltene aggregation in petroleum. *Materials Science and Engineering*, Vol. 42, 2012
- ACEVEDO, S.; ESCOBAR, G.; RANAUDO, M. A.; PIÑATE, J.; AMORIN, A.: Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization. *Energy and Fuels*, Vol. 11, 1997
- AIREY, G. D.; CHOI, Y.: State of the Art Report on Moisture Sensitivity Test Methods for Bituminous Pavement Materials. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 3, No. 4, 2002
- AKHLAQ, M. S.: Rapid group-type analysis of crude oils using high-performance liquid chromatography and gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 1993
- ARNOLD, T.; NEEDHAM, S.; SHASTRY, A.: Can X-Ray Fluorescence Analysis be Used to Identify Asphalt Binders? Petersen Asphalt Conference and P3 Symposium, Präsentation, 2010
- ASTM D 4124-09: Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. ASTM International, West Conshohocken, USA, 2009
- BAGAMPADDE, U.; ISACSSON, U.; KIGGUNDU, B.: Classical and Contemporary Aspects of Stripping in Bituminous Mixes. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 5, No. 1, 2004
- BAKER, E. W.: Vanadium and Nickel in Crude Petroleum of South American and Middle East Origin. *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 9, No. 2, 1964
- BEARSLEY, S.; FORBES, A.; HAVERKAMP, R. G.: Direct observation of the asphaltene structure in paving-grade bitumen using confocal laser scanning microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 215, 2004
- BERGMANN, U.; MULLINS, O. C.; CRAMER, S. P.: X-Ray Raman spectroscopy of carbon in asphaltene: Light element characterization with bulk sensitivity. *Analytical Chemistry*, 2000
- BRANTHAVER J. F.; PETERSEN, J. C.; ROBERTSON, R. E.; DUVALL, J. J.; KIM, S. S.; HARNBERGER, P. M.: Binder Characterization and Evaluation – vol. 2 Chemistry, SHRP Report. National Research Council, Washington D. C./USA, 1994
- CHAMPION-LAPALU, L.; WILSON, A.; FUCHS, G.; MARTIN, D.; PLANCHE, J.-P.: Cryo-Scanning Electron Microscopy: A New Tool for Interpretation of Fracture Studies in Bitumen/Polymer Blends. *Energy and Fuels*, Vol. 16, 2002
- CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J. M.; KING, G. N.; PLANCHE, J. P.: Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle (ACD). Analyse thermo-optique (ATO). Corrélation entre propriétés physiques et résultats ACD. *Bull Liaison Lab Ponts Chaussées*, 177, 1992
- CORBETT, L. W.: Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Analytical Chemistry* 41, 1969
- DICKIE, J. P.; YEN, T. F.: Macrostructure of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, 1967
- DUVALL J. J.; MIYAKE, G.; CATALFOMO, M. W.; KIM, S. S.; COLGIN, D. C.; BRANTHAVER, J. F.: Size exclusion chromatography and ion

- exchange chromatography separations of asphalts. SHRP Report A-663. Washington D. C.: National Research Council; 1993.
- FERWORN, K. A.; MEHROTRA, A. K.; SYRCEK, W. Y.: Measurement of Asphaltene Agglomeration from Cold Lake Bitumen Diluted with n-Alkanes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 71, 1993
- FISCHER, H. R.; DILLINGH, E. C.; HERMSE, C. G. M.: On the microstructure of bituminous binders. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 15, 2014
- GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K.: Asphaltenic aggregates are polydisperse oblate cylinders. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 288, 2005
- GAESTEL, C. R.; LAMMINAN, S.; LAMMINAN, K. A.: Contribution à la connaissance des propriétés des bitumens routiers, *Rev. Générale des Routes et Aérodrômes*, Vol. 466, No. 85, 1971
- GRÖNNIGER, J.; WISTUBA, M., RENKEN, P.: Adhesion in Bitumen-Aggregate-Systems – New technique for Automated Interpretation of Rolling Bottle Tests. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 11, No. 4, 2010
- GROTHER, H.; WISTUBA, M.: Affinität Bitumen/Gestein – eine dauerhafte Verbindung? *Gestrata Journal*, Nr. 129, 2010
- HA, T. B.; RAHIMIAN, I.: Über den Einfluss der Erdölharze auf das Alterungsverhalten von Bitumen. *Bitumen*, Heft 3, 1990
- HERMADI, M.; ZAMHARI, K. A.; bin A KARIM, A. T.; ABDULLAH, M. E.; LLOYD, L.: The Effect of Saturates on Rheological and Aging Characteristics of Bitumen, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol. 6, 2012
- HOEPFNER, M. P.; FOGLER, H. S.: Multiscale Scattering Investigations of Asphaltene Cluster Breakup, Nanoaggregate Dissociation and Molecular Ordering, *Langmuir* Vol. 29, American Chemical Society, 2013
- JADA, A.; SALOU, M.: Effects of asphaltene and resin contents of the bitumens on the water-bitumen interface properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 33, 2002
- JARNE, C.; CEBOLLA, V. L.; MEMBRADO, L.; LE MAPIHAN, K.; GIUSTI, P.: High-Performance Thin-Layer Chromatography Using Automated Multiple Development for the Separation of Heavy Petroleum Products According to Their Number of Aromatic Rings. *Energy and Fuels*, Vol. 25, 2011
- KHUDYASKOVA, T. S.; ROSENTAL, D. A.; MASHKOVA, I. A.: Effect of the chemical composition of bitumens in the adhesion strength of bitumen-mineral mixes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol. 27, 1991
- KOOTS, J. A.; SPEIGHT, J. G.: Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel*, Vol. 54, 1975
- LABIB, M. E.: Asphalt-aggregate interactions and mechanism for water stripping. *Prep. Pap. American Chemical Society, Div. Fuel Chemistry* 37 (3), 1992
- LESUEUR, D.: The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science* 145, 2009
- LESUEUR, D.; PETIT, J.; RITTER, H.: The mechanism of hydrated lime modification of asphalt mixtures: a state-of-the-art review. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 14, No. 1, 2013
- LI, S.; LIU, C.; QUE, G.; LIANG, W.: Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 22, 1999
- LOEBER, L.; MULLER, G.; MOREL, J.; SUTTON, O.: Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, Vol. 77, 1998
- MARTÍNEZ-BOZA, F.; PARTAL, P.; CONDE, B.; GALLEGOS, C.: Influence of Temperature and Composition on the Linear Viscoelastic Properties of Synthetic Binders. *Energy and Fuels*, Vol. 14, 2000
- MASSON, J.-F., PRICE, T., COLLINS, P.: Dynamics of Bitumen by Thin-Layer-Chromatography/Flame Ionization Detection, *Energy and Fuels*, Vol. 15, 2001

- MASSON, J. F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J.: Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 221, 2006
- MASSON, J. F.; LEBLOND, V.; MARGESON, J., BUNDALO-PERC, S.: Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano- and micro-domains by cryogenic AFM and PDM. *Journal of Microscopy*, Vol. 227, 2007
- MICHON, L.; MARTIN, D.; PLANCHE, J. P.; HANQUETA, B.: Estimation of average structural parameters of bitumens by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, Vol. 76, 1997
- MIDDLETON, W. R.: Gradient Elution Chromatography Using Ultraviolet Monitors in the Analytical Fractionation of Heavy Petroleums. *Analytical Chemistry*, Vol. 39, No. 14, 1967
- MOUAZEN, M.; POULESQUEN, A.; VERGNES, B.: Influence of Thermomechanical History on Chemical and Rheological Behavior of Bitumen. *Energy and Fuels*, Vol. 25, 2011
- MULLINS, O. C.: Optical interrogation of aromatic moieties in crude oils and asphaltenes. Plenum Press, New York/USA, 1998
- MULLINS, O. C.: The Modified Yen Model. *Energy and Fuels*, Vol. 24, 2010
- MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; McFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. N.: Advances in Asphaltenes Science and the Yen-Mullins Model. *Energy and Fuels*, Vol. 26, 2012
- MURGICH J.; RODRIGUEZ, J. M.; ARAY, Y.: Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy and Fuels*, Vol. 10, 1996
- NATARAJAN, A.; XIE, J.; WANG, S.; LIU, Q.; MASLIYAH, J.; ZENG, H.; XU, Z.: Understanding Molecular Interactions of Asphaltenes in Organic Solvents Using a Surface Force Apparatus. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 115, 2011
- NELLENSTEYN, F. J.: Bereiding en Constitutie van Asphalt, Delft/Netherland, 1923
- NEUMANN, H.-J.; RAHIMIAN, I.; PACZYNSKA-LAHME, B.: Zur Strukturalterung von Bitumen. *Bitumen*, 54. Jahrgang, 1992
- NEUMANN, H.-J.: Was ist Bitumen? *Bitumen*, 57. Jahrgang, 1995
- NIZIO, K. D.; MCGINITIE, T. M.; HARYNUK, J. J.: Comprehensive multidimensional separations for the analysis of petroleum. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1255, 2012
- NÖSLER, I.: Beitrag zur prüftechnischen Ansprache des Haftverhaltens zwischen Mineralstoff und Bitumen, Dissertation; Wuppertal, 2000
- OLIVER, J. W. H.: Changes in the Chemical Composition of Australian Bitumens. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 10, No. 3, 2009
- OLIVER, J.; KHOO, K. Y.; WALDRON, K.: The effect of SBS morphology on field performance and test results. *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 13, No. 1, 2012
- PETERSEN, J. C.; PLANCHER, H.; ENSLEY, E. K.; MIYAKE, G.; VENABLE, R. L.: Chemistry of asphalt-aggregate interaction: Relationship with moisture damage prediction test. *Transportation Research Record*, 843, 95., 1982
- PIÉRI, N.: Etude du Vieillissement Simulé et In-situ des Bitumes Routiers par IRTF et Fluorescence UV en Excitation-Emission Synchrones. Marseille/France, 1995
- REDELIUS, P.: Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Paramter. *Energy and Fuels*, Vol. 18, 2004
- REDELIUS, P.; SOENEN, H.: Correlation between Bitumen Polarity and Rheology. *Road Materials and pavement Design*, Vol. 6, No. 3, 2005
- RIAZI, M. R.; NASIMI, N.; ROOMI, Y. A.: Estimation of Sulfur Content of Petroleum Products and Crude Oils. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38, 1999
- SCHLAME, K.: Entwicklung einer Methode zur Langzeitalterung von Straßenbaubindemitteln. *Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik*, Heft 843, Bonn 2002

- SCOTTI, R.; MONTANARI, L.: Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. New York/USA, 1998
- SEBOR, G.; BLAZEK, J.; NEMER, M. F.: Optimization of the preparative separation of petroleum maltenes by liquid absorption chromatography, *Journal of Chromatography A*, 847, 1999
- SHABRON, J. F.; ROVANI, J.; SANDERSON, M. M.: Optimized Asphaltene Determinator<sup>TM</sup> and Waxphaltene Determinator<sup>TM</sup> Separations for Rapid Characterization of Asphalt Binders. Pavement Performance and Prediction Symposium, 2010
- SHEREMATA, J. M.; GRAY, M. R.; DETTMAN, H. D.; McCAFFREY, W. C.: Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy and Fuels*, Vol. 18, 2004
- SHEU, E. Y.: Petroleum Asphaltene-Properties, Characterization, and Issues. *Energy and Fuels*, Vol. 16, 2002
- SOENEN, H.; BESAMUSCA, J.; FISCHER, H. R.; POULIKAKOS, L. D.; PLANCHE, J.-P.; DAS, P. K.; KRINGOS, N.; GRENFELL, J. R. A.; LU, X.; CHAILLEUX, E.: Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests. *Materials and Structures*, RILEM, 2013
- STORM, D. A.; BARRESI, R. J.; SHEU, E. Y.: Rheological study of Ratawi vacuum residue in the 298-673 K temperature range. *Energy and Fuels*, Vol. 9, 1995
- TANAKA, R.; SATO, S.; TAKANOHASHI, T.; HUNT, J. E.; WINANS, R. E.: Analysis of the Molecular Weight Distribution of Petroleum Asphaltenes Using Laser Desorption-Mass Spectroscopy. *Energy and Fuels*, Vol. 18, 2004
- THIMM, L.: FT-IR und FT-NIR spektroskopische Untersuchungen in Kombination mit chemometrischen Auswertalgorithmen zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung von Straßenbaubitumen. Essen, 2009
- READ, J.; WHITEOAK, D.: The Shell Bitumen Handbook. 5. Auflage, Thomas Telford Publishing, London/England, 2003
- WIEHE, I. A.: Asphaltene Solubility and Fluid Compatibility. *Energy and Fuels*, Vol. 26, 2012
- WILT, B. K.; WELCH, W. T.: Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy and Fuels*, Vol. 12, 1998
- ZENKE, G.: Zum Löseverhalten von „Asphaltenen“: Anwendung von Löslichkeitsparameter-Konzepten auf Kolloidfraktionen schwerer Erdölprodukte. Clausthal, 1989
- ZENKE, G.: Stoffbestand und Verhalten von Straßenbaubitumen: Eine Übersicht zum Stande der Erkenntnisse (I). *Bitumen*, 52. Jahrgang, 1990
- ZENKE, G.: Stoffbestand und Verhalten von Straßenbaubitumen: Eine Übersicht zum Stande der Erkenntnisse (III). *Bitumen*, 53. Jahrgang, 1991
- ZHANG, L.; GREENFIELD, M. L.: Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics* 127, 2007
- ZOOROB, S. E.; AIREY, G. D.: An Investigation into the Effect of Composition on Performance of Penetration Grade Road Bitumens. Part 1: SARA Analysis. University of Nottingham, 2005

## Schriftenreihe

### Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

#### Unterreihe „Straßenbau“

## 2009

S 56: Vergangenheit und Zukunft der deutschen Straßenverwaltung – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 22./23. September 2008 in Bonn € 14,00

S 57: Vergleichende Untersuchung zweischichtiger offenporiger Asphaltbauweisen  
Ripke € 13,50

S 58: Entwicklung und Untersuchung von langlebigen Deckschichten aus Asphalt  
Ludwig € 15,50

S 59: Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontaktwinkelmeßmethode  
Hirsch, Friemel-Göttlich € 16,00

## 2010

S 60: Die Zukunftsfähigkeit der Planfeststellung – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ am 21./22. September 2009 in Bonn € 15,50

S 61: Modell zur straßenbautechnischen Analyse der durch den Schwerverkehr induzierten Beanspruchung des BAB-Netzes  
Wolf, Fielenbach € 16,50

S 62: 41. Erfahrungsaustausch über Erdarbeiten im Straßenbau € 18,50

S 63: Vergleichsuntersuchungen zum Frosthebungsversuch an kalkbehandelten Böden, RC-Baustoffen und industriellen Nebenprodukten  
Blume € 16,00

S 64: Griffigkeitsprognose an offenporigen Asphalten (OPA)  
Teil 1: Bestandsaufnahme an vorhandenen Strecken  
Rohleder, Kunz, Wasser, Pullwitt, Müller, Ripke, Zöller, Pöppel-Decker € 23,00  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.

S 65: Untersuchungen von Dübellagen zur Optimierung des Betondeckenbaus  
Freudenstein, Birmann € 14,00

## 2011

S 66: Qualitätssicherung von Waschbetonoberflächen  
Breitenbücher, Youn € 14,50

S 67: Weiterentwicklung der automatisierten Merkmalserkennung im Rahmen des TP3  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann kostenpflichtig unter [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de) heruntergeladen werden.  
Canzler, Winkler € 16,50

S 68: Lärmindernder Splittmastixasphalt  
Ripke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 69: Untersuchung der Messunsicherheit und der Klassifizierungsfähigkeit von Straßenbelägen  
Müller, Wasser, Germann, Kley € 14,50

S 70: Erprobungsstrecke mit Tragschichten ohne Bindemittel aus ziegelreichen RC-Baustoffen  
Dieser Bericht liegt außerdem in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de> heruntergeladen werden.  
Jansen, Kurz € 16,00

S 71: Enteignung für den Straßenbau – Verfahrensvereinheitlichung – Privatisierung – Referate eines Forschungsseminars des Arbeitskreises „Straßenrecht“ im September 2010 in Bonn € 15,00

S 72: Griffigkeitsprognose an offenporigen Asphalten – Teil 2: Neue Baumaßnahmen  
Jansen, Pöppel-Decker € 15,00

S 73: Längsebenenheitsauswerteverfahren „Bewertetes Längsprofil“ – Weiterentwicklung der Längsebenenheitsbewertung der Zustandserfassung und -bewertung  
Maerschalk, Ueckermann, Heller € 18,50

## 2012

S 74: Verbundprojekt „Leiser Straßenverkehr 2“ – Reduzierte Reifen-Fahrbahn-Geräusche  
Projektgruppe „Leiser Straßenverkehr 2“ € 30,50

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

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

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

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

## 2013

S 79: Gussasphalt ohne Abstreuerung  
Ripke € 9,00

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

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

## 2014

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

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

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

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

## 2015

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

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

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

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

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

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

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

## 2016

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

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

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

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

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

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

S 99: Ansprache und Steuerung von Healing-Effekten bei Asphalt Wistuba, Alisov, Isailović

S 100: Probekörperherstellung für performance-basierte Asphaltprüfungen R. Roos, C. Karcher, A. Wittenberg  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 101: Belastungseinrichtung Mobile Load Simulator MLS10 Sensorik zur Beanspruchungsdetektion im ersten gemeinsamen Versuchsbetrieb Wacker, Scherckenbach, Rabe, Golkowski  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

S 102: Effizienz technischer Sicherungsmaßnahmen im Erdbau – Lysimeteruntersuchungen unter Laborbedingungen – Teil 1: Bodenmaterial Kellermann-Kinner, Bürger, Marks € 16,50

S 103: Effizienz technischer Sicherungsmaßnahmen im Erdbau – Untersuchungen von Bauweisen in Freilandlysimetern – Teil 1: Untersuchungszeitraum 2010 - 2013 Brand, Tiffert, Endres, Schnell, Marks, Kocher € 19,50

S 104: Nachhaltige und effiziente Sanierung von Schlaglöchern Thienert, Beckedahl, Koppers, Paffrath, Nafe € 15,00

## 2017

S 105: Untersuchungen zur Überprüfung des Luftporenanteils als Verdichtungsanforderung bei feinkörnigen Böden und bindigen Mischböden Lypp, Birle, Heyer, Vogt in Vorbereitung

S 106: Zusammenhang zwischen Bitumenchemie und straßenbautechnischen Eigenschaften Radenberg, Nytus, Gehrke  
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

---

Fordern Sie auch unser kostenloses Gesamtverzeichnis aller lieferbaren Titel an! Dieses sowie alle Titel der Schriftenreihe können Sie unter der folgenden Adresse bestellen:

Fachverlag NW in der Carl Schünemann Verlag GmbH  
Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen  
Tel. + (0)421/3 69 03-53 · Fax + (0)421/3 69 03-63

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

[www.schuenemann-verlag.de](http://www.schuenemann-verlag.de)