Bitumen und Chemometrie

Innovative Wege der Bitumencharakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie und multivariater Analysemethoden

vorgelegt von
Sandra Weigel, M.Sc.
geb. in Zerbst

von der Fakultät VI - Planen Bauen Umwelt
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss

Vorsitzender:	Prof. Dr.-Ing. Frank U. Vogdt
Gutachter:	Prof. Dr. rer. nat. habil. Dietmar Stephan
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Martin Radenberg
Gutachter:	Dr.-Ing. Volker Hirsch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. September 2018

Berlin 2018

Vorwort

Im Jahr 2013 ergab sich für mich die Chance als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachgebiet *Baustoffe und Bauchemie* der TU Berlin die Arbeit im Bereich der Bitumenforschung aufzunehmen und mit meiner Promotion zu beginnen. In diesem Zusammenhang gilt mein ganz besonderer Dank Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan, der mir diese Chance ermöglichte und mir das Vertrauen für die interdisziplinäre Thematik dieser Arbeit entgegenbrachte. Ich möchte ich mich für die gute Betreuung, die stetige Diskussionsbereitschaft und die inspirierenden Gespräche bedanken.
Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr.-Ing Martin Radenberg und Dr.-Ing. Volker Hirsch für die wissenschaftliche und persönliche Begleitung meiner Promotion, die anregenden Gespräche und die Begutachtung der Arbeit bedanken.

Die inhaltliche Grundlage dieser Arbeit bildete ein umfassender Datensatz, der aus verschiedenen Projekten zusammengetragen wurde. Zu diesen zählt zum einen das Projekt *Bindemitteldesign für Asphaltstraßen durch Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils* gefördert durch das Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung und zum anderen *NaHiTAs - Nachhaltiger HighTechAsphalt: Schadstoff- und lärmmindernd mit neuer Verarbeitung und Überwachung* gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, für deren finanzielle Unterstützung ich mich bedanken möchte. Weiterer Dank gilt Dr. Norbert Simmleit von der TPA GmbH für die Bereitstellung weiterer Bitumendaten sowie das Vertrauen in meine Auswertungen und die beratenden Gespräche.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen am Fachgebiet für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die produktive Zusammenarbeit bedanken, wobei ein besonderer Dank Liane Hänisch, David Dahncke und Celestina Klotz für die große Unterstützung im Labor gilt.
Darüber hinaus möchte ich mich bei Prof. Waltraud Kessler und Prof. Dr. Rudolf Kessler für die Beratung und Hilfestellung in Bezug auf die statistische Auswertung, beim Fachgebiet *Chemie mesoskopischer Systeme* der Universität Kassel, insbesondere bei Birgit Pletsch-Viehmann, für die Durchführung der chromatographischen Bitumenauftrennung sowie beim Prüf- und Forschungslaboratorium ASPHALTA, insbesondere bei Philipp Rückert, und der TPA GmbH für die Durchführung der physikalischen Bitumenuntersuchungen bedanken.

Zum Abschluss möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Familie bedanken. Besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Großeltern, die stets hinter mir gestanden und mich in jeder Form unterstützt haben.
Ganz besonders bedanken möchte ich mich zuletzt bei Henrik für die unzähligen Gespräche und Diskussionen, die gemeinsame Freude beim Erreichen von Teilzielen, die Motivation beim Auftreten von Problemen und die grenzenlose Geduld und Unterstützung.

Kurzfassung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mithilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie und der Anwendung multivariater Analysemethoden eine umfassende Charakterisierung von Bitumenproben möglich ist. Als Grundlage dienten 90 Straßenbaubitumen unterschiedlicher Herkunft, Alterungsstufe und Sorte, die mithilfe verschiedener chemischer und physikalischer Verfahren untersucht wurden. Bezüglich der FTIR-Spektroskopie erfolgte die Analyse der Bitumen nach der Methode der abgeschwächten Totalreflexion, während die gewonnenen Spektren mithilfe einer Standard Normal Variate Transformation und der Bildung der 1. Ableitung vorverarbeitet wurden.
Diese vorverarbeiteten Spektren erlauben eine umfassende Charakterisierung der Straßenbaubitumen. Dabei ist zum einen eine Unterscheidung der Bitumenproben nach den übergeordneten Eigenschaften in Form der Raffinerie, des Alterungszustands und der Sorte möglich, wobei zur Erstellung der zugrunde liegenden Modelle die Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse herangezogen wurde. Darüber hinaus konnten mithilfe der Methode der Partial Least Square Regression Modelle zur Beschreibung und Abschätzung des Asphaltengehalts, der Molmassen der niedermolekularen Bestandteile, des Erweichungspunkts Ring und Kugel, der Nadelpenetration sowie des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels aus den Untersuchungen mittels Dynamischen Scherrheometer erstellt werden. Anhand der Spektren der nicht gealterten Bitumenproben ist weiterhin eine Bewertung der rheologischen Alterungsempfindlichkeit möglich. Eine Beschreibung der Molmassen der höhermolekularen Bestandteile, der Gehalte der Maltenfraktionen, der Biegekriechsteifigkeit und des m-Werts aus der Untersuchung mittels Biegebalkenrheometer sowie der Affinität gelang hingegen nicht.
Über die erarbeiteten Modelle hinaus konnten weiterhin Abhängigkeiten zwischen dem Aufbau des Bitumens und unterschiedlichen Eigenschaften bzw. Kennwerten gefunden werden. So ließen sich für die Bitumen der verschiedenen Raffinerien Unterschiede in der molekularen Zusammensetzung und Struktur der aliphatischen sowie der aromatischen Verbindungen nachweisen. In Bezug auf das Alterungsverhalten des Bitumens konnte mit steigendem Alterungsfortschritt eine Zunahme von sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen festgestellt werden, während sich für die Unterscheidung der Sorten ebenfalls ein steigender Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen mit zunehmender Härte einstellt. Entsprechend dieser Abhängigkeiten konnten mit steigenden Gehalten an sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen eine Zunahme des Asphaltengehalts, der Viskosität, der Steifigkeit sowie des elastischen Verformungsverhaltens und eine Abnahme der Kriechrate festgestellt werden.
Nach den Ergebnissen dieser Arbeit stellt die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie in Kombination mit der chemometrischen Auswertung eine geeignete Methode zur schnellen Bitumenanalyse dar, mit der sowohl eine umfassende Charakterisierung bezüglich verschiedener relevanter Eigenschaften als auch Untersuchungen der Zusammensetzung und Struktur möglich sind.

Abstract

In this work could be shown that the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and the application of multivariate analysis methods allow a comprehensive characterisation of bitumen. The results were based on investigations of 90 pavement bitumen from different refineries belonging to various ageing states and grades. Further, these samples were analysed by different chemical and physical methods. Concerning the FTIR spectroscopy, the method of the attenuated total reflection was carried out. The gained spectra were pre-processed with the Standard Normal Variate Transformation and the formation of the 1^{st} derivation allowing a comprehensive characterisation of bitumen.
On the one hand, the bitumen samples can be differentiated according to the refinery, the ageing state and the grade using the Linear Discriminant Analysis and the prior Factor Analysis. On the other hand, the Partial Least Square Regression allow the creation of models describing the asphaltene content, the molar mass of the less molecular bitumen components, the softening point (ring and ball), the needle penetration as well as the complex shear modulus and the phase angle determined with the Dynamic Shear Rheometer. Furthermore, the rheological ageing sensitivity can be evaluated by the spectra of the unaged bitumen samples. In contrast, the molar mass of the higher molecular components, the content of the maltene fractions, the flexural stiffness and the m-value determined with the Bending Beam Rheometer as well as the affinity could not be captured by the FTIR spectra. Furthermore, relationships between the bitumen structure and different properties of the binder could be found. Thereby, bitumen of various refineries show differences in the composition of the molecules of the aliphatic and aromatic compounds. Ageing causes growing contents of oxygen and aromatic compounds while the oxygen contents also increase in harder grades. Corresponding to these results, growing contents of the oxygen and aromatic compounds are associated with an increase of the asphaltene content, the viscosity, the stiffness and the elastic deformation behaviour as well as with a decrease of the creep rate. According to the results of this work, the Fourier Transform Infrared spectroscopy combinated with the chemometrics represents a very good method for the bitumen analysis allowing the characterisation of bitumen and the investigation of the binder's composition.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

1.1 Motivation und Problemstellung 1

1.2 Ziel und Struktur der Arbeit 2

I Theoretischer Hintergrund **5**

2 Gewinnung des Bitumens **6**

3 Aufbau des Bitumens **8**

3.1 Chemische Zusammensetzung 8

3.2 Substanzklassen des Bitumens 10

3.3 Kolloidales Modell der Bitumenstruktur 15

4 Eigenschaften des Bitumens **20**

4.1 Rheologische Eigenschaften 20

4.1.1 Allgemeine Grundlagen der Rheologie 20

4.1.2 Rheologie des Bitumens 23

4.1.3 Zusammenhänge zwischen Chemie und Rheologie des Bitumens 24

4.2 Adhäsive Eigenschaften 25

4.3 Weitere Eigenschaften 27

5 Alterung des Bitumens **28**

5.1 Mechanismen der Alterung 28

5.2 Ablauf der Alterung 31

6 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie **33**

6.1 Prinzip und Grundlagen der Infrarotspektroskopie 33

6.2 Spektrometeraufbau und Reflexionsmesstechnik 37

6.3 Möglichkeiten der FTIR-Spektroskopie in der Bitumenanalyse 39

II Methodik **47**

7 Untersuchungsgrundlage **48**

8 Verfahren zur Bitumencharakterisierung **51**

8.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie 51

8.2 Chemische und strukturerfassende Verfahren 52

8.2.1 Bitumenauftrennung 52

8.2.2 Gelpermeationschromatographie 57

8.3 Physikalische Verfahren . . . 57
8.3.1 Konventionelle Verfahren . . . 58
8.3.2 Rheologische Verfahren . . . 58
8.3.3 Affinitätsprüfung . . . 63
8.4 Verfahren zur Alterungssimulation . . . 64
8.4.1 Rolling Thin Film Oven Test . . . 64
8.4.2 Rotating Flask Test . . . 64
8.4.3 Alterungssimulation mittels Pressure Ageing Vessel . . . 64

9 Systematik der statistischen Auswertung 65
9.1 Multivariate Analysemethoden . . . 66
9.1.1 Faktorenanalyse . . . 66
9.1.2 Lineare Diskriminanzanalyse . . . 69
9.1.3 Partial Least Square Regression . . . 72
9.1.4 Clusteranalyse . . . 75
9.2 Datenvorverarbeitung . . . 76
9.2.1 Anwendung von Spektrenkorrekturen . . . 76
9.2.2 Festlegung von Datensätzen und Validiermethoden . . . 79
9.2.3 Umgang mit auffälligen Proben . . . 81
9.3 Datenanalyse . . . 82
9.3.1 Trennung nach übergeordneten Eigenschaften . . . 82
9.3.2 Modelle zur Beschreibung charakteristischer Kennwerte . . . 86

III Auswertung und Diskussion 91

10 Allgemeine Informationen der Spektren 92

11 Trennung übergeordneter Eigenschaften 96
11.1 Trennung nach Raffinerie . . . 96
11.2 Trennung nach Alterungszustand . . . 109
11.3 Trennung nach Sorte . . . 122
11.4 Zusammenfassung - Trennung übergeordneter Eigenschaften . . . 129

12 Erfassung charakteristischer Kennwerte 133
12.1 Chemische Kennwerte . . . 133
12.1.1 Asphaltengehalt . . . 133
12.1.2 Gehalte der Maltenfraktionen . . . 140
12.1.3 Molmassenmittelwerte . . . 147
12.2 Physikalische Kennwerte . . . 152
12.2.1 Konventionelle Prüfgrößen . . . 152
12.2.2 DSR - Komplexer Schermodul . . . 156
12.2.3 DSR - Phasenwinkel . . . 159
12.2.4 BBR - Steifigkeit und m-Wert . . . 163
12.2.5 RBT - Umhüllungsgrad . . . 166
12.3 Alterungsverhalten . . . 169
12.4 Zusammenfassung - Erfassung charakteristischer Kennwerte . . . 176

13 Weitere Analysen und Ausblick **184**
13.1 FTIR-Spektren auf Basis einer Einfachreflexion 184
13.2 Weitere Forschungsansätze 189
13.3 Praxisinteresse zur FTIR-Bitumencharakterisierung 190

IV Abschließende Betrachtung **193**

Literaturverzeichnis **199**

V Anhang **213**

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AI	Alterungsindex
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (Attenuated Total Reflection)
BBR	Biegebalkenrheometer
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CA	Clusteranalyse
DC	Dünnschichtchromatographie
d.h.	das heißt
DSR	Dynamisches Scherrheometer
EM	Einzelmessungen
EMSC	Extended Multiplicative Signal Correction
FA	Faktorenanalyse
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatographie
ID	Innendurchmesser
i.d.R	in der Regel
IR	infrarot
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
Kal	Kalibrierung
MSC	Multiplicative Signal Correction
Nr.	Nummer
oA	Ohne Alterung
PAV	Pressure Ageing Vessel
PLSR	Partial Least Square Regression
PmB	Polymermodifzierte Bitumen
Raff	Raffinerie
RBT	Rolling Bottle Test
RFT	Rotating Flask Test
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SARA	Saturates (gesättigte Kohlenwasserstoffe), Aromatics (Aromaten), Resins (Erdölharze), Asphaltenes (Asphaltene)
SC	Säulenchromatographie
Tab.	Tabelle
TQ	Trefferquote
u.a.	unter anderem
UV	ultraviolett
Val	Validierung
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Chemische Elemente und Verbindungen

C	Kohlenstoff
H	Wasserstoff
N	Stickstoff
O	Sauerstoff
S	Schwefel
Se	Selen
Zn	Zink
C=C	Kohlenstoffdoppelbindung
CH_2	Methylengruppe
CH_3	Methylgruppe
C=O	Carbonylgruppe
O=CH	Aldehydgruppe
OH	Hydroxygruppe
S=O	Sulfoxidgruppe
ZnSe	Zink-Selenid

Kenngrößen und Einheiten

δ	Phasenwinkel
Δ	Spanne
δ (XY)	Deformationsschwingung der Y Verbindung X
δ_{as}(XY)	antisymmetrische Deformationsschwingung der Verbindung XY
δ_{s}(XY)	symmetrische Deformationsschwingung der Verbindung XY
μm	Mikrometer
$\|\eta*\|$	Komplexe Viskosität
ν(XY)	Valenzschwingung der Verbindung XY
ν_{as}(XY)	antisymmetrische Valenzschwingung der Verbindung XY
ν_{s}(XY)	symmetrische Valenzschwingung der der Verbindung XY
Ω	Ohm
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
g	Gramm
$\|G*\|$	Komplexer Schermodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
h	Stunden
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
kPa	Kilopascal
m	Meter
M	Molmasse
M.-%	Massenprozent
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
M_n	Zahlenmittlerer Molmassenmittelwert
mN	Millinewton
M_w	Gewichtsmittlerer Molmassenmittelwert
m-Wert	Kriechrate
N	Newton
nm	Nanometer
Pa	Pascal
PEN	Nadelpenetration
r(XY)	Schaukelschwingung der der Verbindung XY
R^2	Bestimmtheitsmaß
RMSE	Root Mean Square Error (C - Calibration/ V - Validation)
s	Sekunde
S	Siemens
S_m	Biegekriechsteifigkeit
SNV	Standard Normal Variate
T	Temperatur
$T_{R\&K}$	Erweichungspunkt Ring und Kugel
UG	Umhüllungsgrad
V	Volt
W	Watt
$w_{Fraktion}$	Massenanteil der jeweiligen Fraktion
$\bar{x}$	Mittelwert der Variablen x
Y_k	Diskriminanzvariable der Probe k
$\bar{Y}_g$	Zentroid der Gruppe g

1. Einleitung

1.1. Motivation und Problemstellung

Der Baustoff Bitumen ist ein im Bauwesen weit verbreitetes, erdölstämmiges Material, das neben der Anwendung in Abdichtungen oder Isoliermaterialien überwiegend im Asphaltstraßenbau eingesetzt wird. Im Asphalt übernimmt das Bitumen die Funktion des Bindemittels, das die Gesteinskörnung sowie mögliche weitere Asphaltkomponenten miteinander verbindet. Heutzutage wird Bitumen vor allem technisch in Raffinerien gewonnen, während dieses aufgrund der Abstammung vom Erdöl jedoch auch in natürlichen Vorkommen vorliegt und daher bereits seit Jahrtausenden von Menschen genutzt wird. In Bezug auf den Straßenbau liegen die Anfänge für die Anwendung des Bitumens bzw. Asphalts im 7. Jahrhundert v. Chr., wobei der wesentliche Aufschwung der Bitumen- und Asphaltindustrie im 18. und 19. Jahrhundert mit der industriellen Revolution und der großtechnischen Gewinnung von Bitumen in Raffinerien begann [1, S. 82f, 108, 116f]. Heute werden in Deutschland jährlich ca. 1,4 Millionen Tonnen Bitumen umgesetzt (Jahr 2016), wovon ca. 93 % im Asphaltstraßenbau genutzt werden. Die übrigen 7 % verteilen sich auf verschiedene industrielle Anwendungen, zu denen insbesondere die Herstellung von Abdichtungen sowie Isolatoren, Fugendichstoffen oder Farben zählen [2, S. 5f; 3]. Anhand dieser jährlichen Verbrauchszahlen wird die Relevanz des Baustoffs Bitumen deutlich, der eine wesentliche Grundlage für das deutsche Straßennetz bildet.
Zur Bewertung und Spezifizierung wird Bitumen vor der Anwendung standardmäßig mit verschiedenen physikalischen Prüfverfahren untersucht, um das Verhalten bei unterschiedlichen Beanspruchungen abschätzen zu können. Bestimmt werden diese physikalischen Eigenschaften jedoch durch die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Moleküle im Bitumen [2, S. 47], sodass die Kenntnis des Bitumenaufbaus eine umfassende Charakterisierung der Bitumenproben erlauben sollte. Grundsätzlich ist der Bitumenaufbau jedoch außerordentlich komplex, da sich das Bindemittel aus tausenden verschiedenen Verbindungen zusammensetzt. Die wenigen genormten Verfahren zur Analyse einzelner chemischer Kennwerte sind daher relativ aufwendig, weshalb diese in der praktischen Anwendung nahezu vollständig unberücksichtigt bleiben. Eine innovative Methode zur Analyse des Bitumenaufbaus bzw. der Strukturaufklärung des Bitumens bildet hingegen die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie), die eine Erfassung der im Bitumen vorliegenden Verbindungsarten sowie Molekülbausteine erlaubt und somit einen Rückschluss auf die Struktur bzw. die Konstitution der Bindemittelbestandteile zulässt [4, S. 3; 5, S. 409].[1] Die FTIR-Spektroskopie basiert grundsätzlich auf der Schwingungs- und Rotationsanregung der in der Probe vorliegenden Moleküle durch infrarote Strahlung, wobei die Durchführung der Messung selbst sehr einfach ist und zudem lediglich eine geringe Probemenge benötigt wird. Bezogen auf die Durchführung bildet die FTIR-Spektroskopie daher ein praxistaugliches Verfahren, deren Ergebnisspektren eine Vielzahl von Informationen über die Bitumenzusammensetzung und -struktur enthalten. Die Gewinnung und

[1] In der Infrarotspektroskopie werden die Begriffe *Struktur* und *Konstitution* der Moleküle häufig synonym verwendet, wobei unter diesen Begriffen sowohl die Zusammensetzung der Moleküle in Form von Molekülbausteinen oder funktionellen Gruppen als auch die räumliche Anordnung der Molekülbausteine bspw. in linearen, verzweigten oder ringförmigen Molekülen verstanden wird. Mit *Struktur* und *Konstitution* ist somit auch in dieser Arbeit der allgemeine Molekülaufbau gemeint [4, S. 3, 154f; 6, S. 3f, 7; 7, S. 13, 36f, 513ff, 530].

Auswertung dieser Informationen aus den ermittelten Spektren ist jedoch wie auch der Aufbau des Bitumens sehr komplex. Aus diesem Grund wurden in bisherigen Arbeiten überwiegend einzelne Bereiche der Spektren betrachtet und mithilfe von univariaten Methoden bewertet, wobei jedoch lediglich ein Bruchteil der in den Spektren enthaltenen Informationen genutzt wird. Für eine umfassende Auswertung der FTIR-Spektren bietet sich hingegen ein chemometrischer Ansatz an. Die Chemometrie bildet eine Kombination aus chemischen Analyseverfahren und mathematischen sowie statistischen Auswertungsmethoden, die eine optimale Planung, Durchführung und Auswertung von Versuchen ermöglicht [8, S. 81]. Als Verfahren werden in der Chemometrie insbesondere multivariate Analysemethoden eingesetzt, deren großer Vorteil in einer gleichzeitigen Beschreibung, Betrachtung und Untersuchung mehrerer Variablen und somit in einer ganzheitlichen Betrachtung des gesamten relevanten Spektrums liegt [9, S. 31].
Auf dieser Grundlage ergibt sich in Bezug auf Bitumen die Fragestellung, ob mithilfe der FTIR-Spektroskopie und der anschließenden chemometrischen Auswertung auch eine tiefgehende Erfassung der komplexen Bindemittelstruktur und somit die Ableitung verschiedener Bitumeneigenschaften möglich ist. In diesem Fall würde die FTIR-Spektroskopie eine einfache, praktikable Methode für eine schnelle Charakterisierung von Bitumen bilden. Für diese schnelle Charakterisierung wäre die Durchführung lediglich einer einzigen Methode erforderlich, wodurch gleichermaßen Zeit, Kosten und auch Probemenge eingespart und somit eine große Erleichterung in der Praxis erreicht werden könnte.

1.2. Ziel und Struktur der Arbeit

Aufbauend auf der Problemstellung wird im Rahmen dieser Arbeit das Ziel verfolgt, die Möglichkeit einer umfassenden Charakterisierung von Bitumenproben mithilfe der FTIR-Spektroskopie und der anschließenden multivariaten Auswertung zu überprüfen. Dabei soll beurteilt werden, ob sich dieser spektroskopisch-chemometrische Ansatz zur Erfassung der Bitumeneigenschaften eignet und die Infrarotspektroskopie somit eine innovative Charakterisierungsmethode für das Bitumen darstellt. In diesem Zusammenhang wird untersucht, inwiefern sich verschiedene Eigenschaften und Kennwerte mithilfe der FTIR-Spektren erfassen, beschreiben und prognostizieren lassen. Dabei werden verschiedene Aspekte der Bitumen betrachtet, wozu zum einen die übergeordneten Eigenschaften in Form der Raffinerie, des Alterungszustands und der Sorte zählen. Die Kenntnis dieser übergeordneten Eigenschaften erlaubt eine erste Charakterisierung der Bindemittel, da bspw. die Ursprungsraffinerie einen entscheidenden Einfluss auf das Verhalten der Binder hat. Das Wissen des Alters und auch der Sorte eines Bitumens ermöglicht weiterhin eine Bewertung des Alterungsfortschritts und somit des Alterungsgrads, was insbesondere für die Wiederverwendung des Bindemittels relevant ist.
Zum anderen werden verschiedene chemische und physikalische Kennwerte herangezogen, wobei insbesondere die physikalischen Kennwerte durch genormte Verfahren gewonnen wurden. Die FTIR-Spektroskopie soll dabei die genormten physikalischen Verfahren nicht ersetzen, aber ergänzend eine erste Einschätzung der Bitumeneigenschaften bspw. für eine Qualitätskontrolle oder für eine schnelle Einordnung unbekannter Bitumenproben erlauben. Neben der Erfassung der chemischen und physikalischen Kennwerte wird weiterhin auch eine mögliche Abschätzung des Alterungsverhaltens der Bitumen auf der Grundlage der FTIR-Spektren untersucht. Das Ziel dieser Auswertung soll dabei die Erfassung des Alterungsverhaltens anhand der FTIR-Spektren der nicht gealterten Proben sein, sodass für die Bitumen im Originalzustand eine Aussage über die Alterungseigenschaften getroffen werden kann.
Zur Erfassung und Beschreibung der verschiedenen Eigenschaften werden in Abhängigkeit der jeweiligen Zielsetzung verschiedene Modelle mit unterschiedlichen multivariaten Analysemethoden erstellt, zu denen die Faktorenanalyse, die Diskriminanzanalyse sowie die Partial Least Square Regression zählen. Neben der Modellerstellung bietet die FTIR-Spektroskopie darüber hinaus die Möglichkeit,

Abhängigkeiten zwischen der Zusammensetzung des Bitumens und den verschiedenen Eigenschaften bzw. Kennwerten des Bindemittels zu finden. Diese Möglichkeit wird im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um die Plausibilität der FTIR-Spektroskopie zu überprüfen und weitere Kenntnisse über das Zusammenspiel des Bitumenaufbaus und den resultierenden Eigenschaften zu gewinnen.

Die Struktur der Arbeit gliedert sich grundsätzlich in drei Teilbereiche, was grafisch in Abbildung 1.1 gezeigt ist. Diese drei Teilbereiche setzen sich aus den Ausführungen zum theoretischen Hintergrund, der Methodik sowie der Auswertung und Diskussion zusammen, während zuvor die Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit beschrieben wurden.

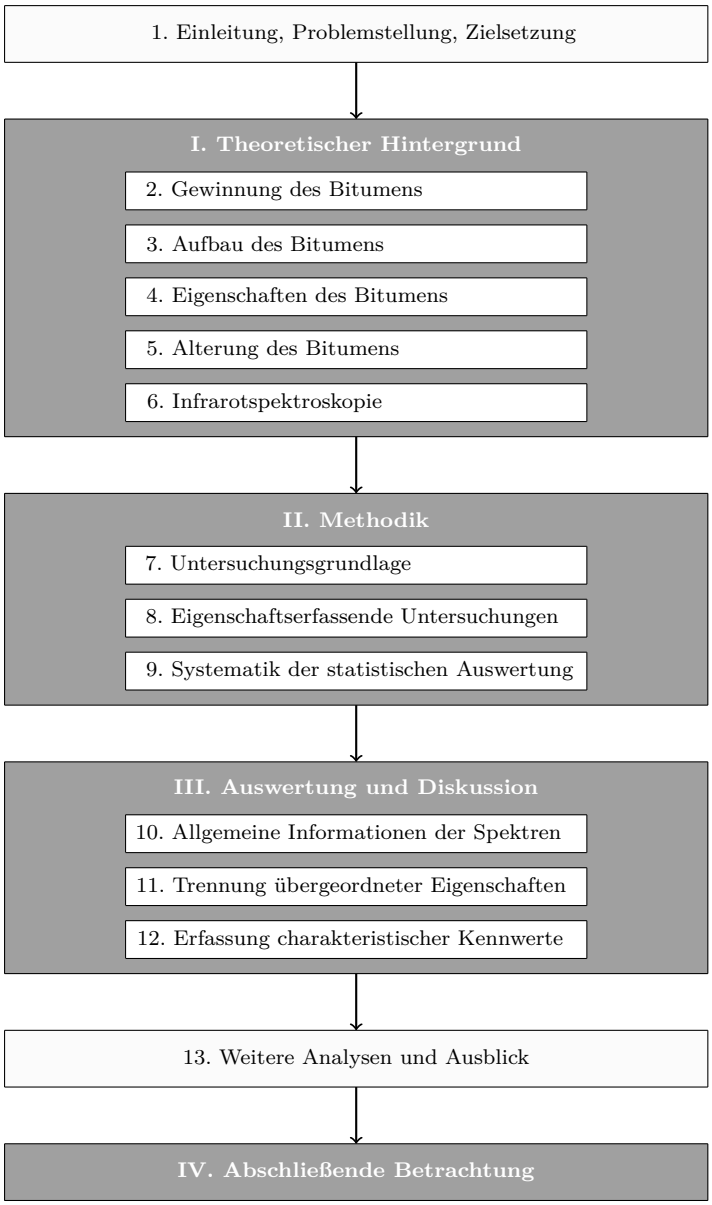


Abb. 1.1.: Gliederung der Arbeit

Der Teilbereich des theoretischen Hintergrunds gibt eine Einführung in den Baustoff Bitumen sowie die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie. Im Methodikteil werden zunächst die verwendeten Materialien und durchgeführten Analyse- und Prüfverfahren vorgestellt, während anschließend die statistischen Grundlagen erläutert sowie das Vorgehen der Auswertung konkretisiert werden. Bei

den verwendeten Materialien handelt es sich grundsätzlich um Straßenbaubitumen, die im Rahmen verschiedener Projekte untersucht wurden.[2] Zu den Untersuchungsmethoden zählen in Bezug auf die chemischen Verfahren die Asphaltenabtrennung, die Auftrennung der Maltenphase mittels Säulenchromatographie und Dünnschichtchromatographie sowie die Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung der Molmassen. Die physikalischen Verfahren umfassen die konventionellen Methoden in Form der Bestimmung des Erweichungspunkts Ring und Kugel und der Nadelpenetration, die rheologischen Verfahren in Form von Untersuchungen mittels Dynamischem Scherrheometer und Biegebalkenrheometer sowie ein haftungsrelevantes Verfahren in Form des Rolling Bottle Tests.
Im dritten Teil erfolgt die Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse, wobei auf eine erste allgemeine Bewertung der Spektren zwei getrennte Auswertungsteile folgen. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Trennung der übergeordneten Eigenschaften, während im zweiten Teil die Modelle zur Beschreibung der chemischen und physikalischen Kennwerte beschrieben werden. In beiden Teilen werden für jede Eigenschaft bzw. jeden Kennwert die Modelle auf der Grundlage der FTIR-Spektren vorgestellt und diskutiert sowie zudem die Zusammenhänge zwischen der jeweiligen Eigenschaft bzw. dem jeweiligen Kennwert und der Struktur des Bitumens aufgezeigt.
Zum Ende folgt ein Ausblick in weitere Forschungsfelder, eine Einordnung in die Praxis sowie eine abschließende Betrachtung, in der die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend bewertet werden.

[2] Zu diesen Projekten zählen das Projekt *Bindemitteldesign für Asphaltstraßen durch Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils* (FE 07.0249/2011/BRB betreut durch die Bundesanstalt für Straßenwesen und gefördert durch das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Stadtentwicklung) sowie das Projekt *Nachhaltiger HighTech-Asphalt: Schadstoff- und lärmmindernd mit neuer Verarbeitung und Überwachung* (FKZ 13N13109 betreut durch das VDI Technologiezentrum und gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung). Zudem standen Proben aus zusätzlichen internen Projekten bzw. Projekten mit externen Unternehmen zur Verfügung.

Teil I.

Theoretischer Hintergrund

2. Gewinnung des Bitumens

Bei Bitumen handelt es sich sowohl in der natürlichen als auch in der technisch hergestellten Variante um ein erdölstämmiges Produkt, wobei Erdöl wiederum ein Umwandlungsprodukt aus abgestorbenem organischen Material ist. Entsprechend den Gegebenheiten an den einzelnen Entstehungsorten, den sogenannten Provenienzen, können sich die Randbedingungen bei der Entstehung der Erdöle unterscheiden, wodurch diese verschiedene Zusammensetzungen und Eigenschaften aufweisen [10, S. 16]. Die natürlichen Bitumen- bzw. Asphaltvorkommen haben sich durch das Verdampfen der leichter flüchtigen Bestandteile des Erdöls und das anschließende Vermischen mit Gesteinen gebildet, wobei diese u.a. in Form von Asphaltseen oder Asphaltgesteinen zu finden sind [11, S. 420; 12, S. 8f].
Für den Asphaltstraßenbau werden jedoch überwiegend technisch hergestellte Bitumen genutzt, die als Rückstand bei der Erdölaufbereitung anfallen. Aufgrund der Entstehung des Erdöls setzt sich dieses aus unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen zusammen, wobei in Abhängigkeit der jeweiligen Provenienz zusätzlich unterschiedliche Mengen an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff sowie Spuren anderer Elemente wie Vanadium oder Nickel enthalten sein können. In Abhängigkeit der Struktur der Kohlenwasserstoffe lassen sich die Erdöle grundsätzlich in paraffinisch (überwiegend kettenförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe), naphthenisch (überwiegend ringförmige gesättigte Kohlenwasserstoffe) und gemischt paraffinisch-naphthenisch unterscheiden [10, S. 25]. Nicht jeder Rohöltyp ist jedoch für die Gewinnung von Bitumen geeignet, da sich beispielsweise die Bitumenausbeuten deutlich unterscheiden. Nach Neumann et al. [13] sollten vorwiegend naphthenische und gemischt paraffinisch-naphtenische Rohöle verwendet werden, während sich Rohöle mit einem hohen Paraffinanteil weniger zur Bitumengewinnung eignen [10, S. 28; 13, S. 17]. Aus diesem Grund sind für die Bitumenerzeugung insbesondere Rohöle aus Mittelamerika (Venezuela), dem Mittleren Osten (Saudi-Arabien, Kuweit, Iran, Irak) und Asien (Russland) von Bedeutung [10, S. 26; 13, S. 17, 70].
Bei der Aufbereitung der Erdöle werden diese einem Destillationsprozess unterzogen, bei dem die verschiedenen Stoffgruppen aufgrund verschiedener Siedebereiche und Molekülmassen in unterschiedliche Fraktionen aufgetrennt werden (vgl. Abbildung 2.1) [2, S. 15; 10, S. 27].

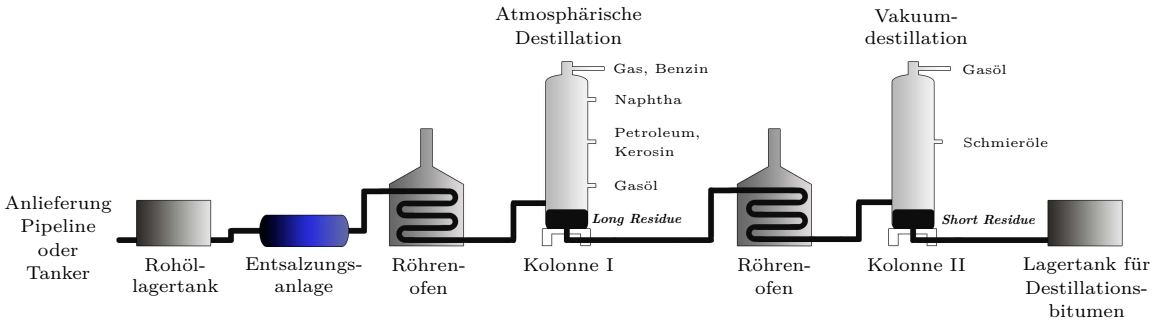


Abb. 2.1.: Schema des Raffinerieprozesses (nach [2, S. 17f; 10, S. 27; 14, S. 20])

Vor dem eigentlichen Destillationsprozess werden die Rohöle zunächst entsalzt und entwässert und anschließend in einem ersten Röhrenofen auf 350°C bis 380°C erwärmt. Das erwärmte Rohöl gelangt in eine unter atmosphärischem Druck stehende Kolonne, in der zunächst die leicht und zunehmend

auch die schwerer flüchtigen Bestandteile aus dem Erdöl entweichen [2, S. 15f; 14, S. 20; 15, S. 14]. Die flüchtigen Bestandteile kondensieren in Abhängigkeit des jeweiligen Siedepunkts an verschiedenen sogenannten Glockenböden und können so in verschiedenen Fraktionen wie z.B. Naphtha oder Kerosin gesammelt werden, die anschließend für weitere Verarbeitungsschritte zur Verfügung stehen [2, S. 15f]. Der bei dieser Destillation verbleibende Rückstand wird als *Long Residue* bezeichnet, wobei der Mengenanteil von der Herkunft des Erdöls abhängt [2, S. 17; 14, S. 20]. Dieser Long Residue wird mithilfe einer Vakuumdestillation weiter aufgetrennt, wofür dieser auf 350°C bis 425°C erwärmt und einem Druck von bis zu 1,3 kPa ausgesetzt wird. Aufgrund des aufgebrachten Drucks kann trotz der höheren Temperaturen eine thermische Zersetzung bzw. ein Cracken der Moleküle vermieden werden, bei dem die Kohlenwasserstoffverbindungen gespalten und somit größere Moleküle mit höherem Siedepunkt in kleinere Moleküle mit niedrigerem Siedepunkt umgewandelt werden würden [2, S. 16; 16, S. 262; 17, S. 66]. Der bei der Vakuumdestillation verbleibende Rückstand wird als *Short Residue* bezeichnet, wobei der Mengenanteil wiederum von der Erdölprovenienz abhängt [14, S. 20]. In dem Short Residue liegen die schwerflüchtigen, hochmolekularen Komponenten des eingesetzten Rohöls in aufkonztrierter Form vor, die eine chemisch sehr komplexe Zusammensetzung aufweisen [12, S. 11; 13, S. 68]. Bei dem Short Residue handelt es sich bereits um Destillationsbitumen, das direkt als Straßenbaubitumen (*Straight Run Bitumen*) verwendet werden kann [2, S. 19; 15, S. 14]. Die Beschaffenheit bzw. die Viskosität des Bitumens hängt dabei sowohl von den Erdöleigenschaften als auch von der Temperatur in beiden Destillationsstufen und dem Druck während der Vakuumdestillation ab [2, S. 16]. Um die Bedingungen der Vakuumdestillation und somit auch die Bitumenqualität möglichst konstant zu halten, werden in den Raffinerien im Allgemeinen lediglich ein bis zwei Destillationsbitumen gewonnen. Werden zwei Destillationsbitumen hergestellt, handelt es sich dabei häufig um ein hartes und ein weiches Produkt, die zur Herstellung von Bindemitteln mittlerer Härte vermischt werden (*Bitumen Blend*) [13, S. 73].
Insgesamt sind in Bezug auf das Destillationsbitumen in der DIN EN 12591 [18] acht verschiedene Sorten definiert, die entsprechend der jeweiligen Nadelpenetrationen benannt werden. Die Nadelpenetration beschreibt dabei die Eindringtiefe einer definierten Nadel in das Bitumen, wobei bspw. die Sorte 20/30 eine Penetration von 20 bis 30 1/10 mm aufweist (vgl. Abschnitt 8.3.1). Neben der Sorte 20/30 zählen zu den in der Praxis häufig eingesetzten Bitumen die Sorten 30/45, 50/70, 70/100 und 160/220. Aufgrund der definierten Spezifikationen weisen die Bitumen im Ausgangszustand ähnliche physikalische Eigenschaften innerhalb einer Sorte auf, während sich die chemische Zusammensetzung jedoch aufgrund der unterschiedlichen Rohölprovenienzen deutlich unterscheiden kann.
Neben dem direkten Einsatz kann das Destillations- bzw. Straßenbaubitumen auch zu weiteren Bitumenarten weiterverarbeitet werden. Um bspw. die Härte des Bitumens zu erhöhen, werden sogenannte *Oxidationsbitumen* hergestellt. Dafür wird das Destillationsbitumen auf Temperaturen zwischen 200°C und 300°C erwärmt und anschließend Luft hindurchgeblasen. Durch die einsetzenden Oxidationsreaktionen wird eine oxidative Alterung der Bitumen hervorgerufen, die zu einer zunehmenden Härte und Elastizität der Bitumen führt (vgl. Abschnitt 5.1) [13, S. 15; 19; 20].
Eine weitere, häufig im Straßenbau eingesetzte Bitumenart ist das *polymermodifizierte Bitumen* (PmB), für das einem Destillationsbitumen 3 bis 5 M.-% Polymere zugegeben werden. Als Polymere kommen dabei überwiegend Styrol-Butadien-Copolymere (SBC) zum Einsatz, während sich weitere mögliche Zusätze in Polyethylen (PE), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM), Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA) oder Ethylen-Acrylester-Copolymer (ACM) zeigen. Die Polymere bilden in dem PmB eine ausgeprägte Vernetzung, die mit einer Armierung vergleichbar ist [10, S. 56]. Im Gegensatz zum Straßenbaubitumen weisen die PmB ein ausgesprochen elastisches Verhalten und eine zunehmende Härte auf, was die Nutzung über einen größeren Temperaturbereich erlaubt [10, S. 56ff; 21, S. 14].

3. Aufbau des Bitumens

3.1. Chemische Zusammensetzung

Bitumen ist aufgrund der Erdölabstammung ein organisches Bindemittel, das sich aus einer Vielzahl von hoch- bzw. nicht siedenden Verbindungen zusammensetzt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Kohlenwasserstoffe, die zum Teil funktionelle Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelgruppen aufweisen [2, S. 47f]. Die detaillierte Zusammensetzung der Bitumen ist jedoch stark von der Provenienz des Rohöls, den chemischen Veränderungen während des Destillationsprozesses und dem Alterungsfortschritt abhängig [2, S. 49; 22, S. 10]. Zur Verdeutlichung der Variation der Zusammensetzung ist in Tabelle 3.1 eine Übersicht der Massenanteile der im Bitumen enthaltenen Elemente dargestellt.

Tab. 3.1.: Massenanteile der Hauptbestandteile in Bitumen (nach [2, S. 48; 23, S. 46; 24, S. 752])

Chemisches Element	Kohlenstoff C	Wasserstoff H	Schwefel S	Sauerstoff O	Stickstoff N	Sonstige
Massenanteil [M.-%]	80 - 88	7 - 12	0 - 9	0 - 9	0 - 2	Vanadium < 2000 ppm Nickel < 200 ppm

Anhand dieser Tabelle werden die zum Teil erheblichen Gehaltsspannen der einzelnen Elemente deutlich, die die stark variierende chemische Zusammensetzung des Bindemittels zeigen. Zudem liegen die einzelnen Elemente wiederum in Abhängigkeit der Erdölprovenienz, den Randbedindungen bei der Destillation sowie der Alterungsstufe in verschiedenen Molekülformen vor, deren Anzahl in der Literatur von 10.000 über mehrere Millionen bis hin zu 10^{15} geschätzt wird [25; 26; 27, S. 11]. Diese hohe Anzahl an verschiedenen Molekülen unterstreicht die Komplexität der Bitumenstruktur und macht deutlich, dass eine Identifizierung jedes einzelnen Bitumenmoleküls praktisch nicht möglich ist [27, S. 11]. Dennoch konnten in verschiedenen Arbeiten bereits Verbindungstypen im Bitumen identifiziert werden. So handelt es sich bei den Kohlenwasserstoffmolekülen nach Neumann et al. [13] vorwiegend um sogenannte alkylsubstituierte Naphthenoaromaten [13, S. 18], die u.a. beispielhaft in der Abbildung 3.1 dargestellt sind.

Neben den Naphthenoaromaten treten die Kohlenwasserstoffe weiterhin als aliphatische Strukturen in Form von Alkanen, Alkenen und Cycloalkanen (Naphthene) auf [13, S. 18; 27, S. 11]. In Bezug auf die Cycloalkane liegen im Bitumen insbesondere Cyclopentan und Cyclohexan vor (vgl. Abbildung 3.1) [28, S. 627]. Weiterhin sind aromatische Strukturen und Alkylaryle zu finden, wobei die mithilfe des $^{H}/_{C}$-Verhältnisses abgeschätzte Aromatizität für Bitumen bei ca. 1,5 liegt [23, S. 48].

In Bezug auf das Heteroatom Schwefel ist der Gehalt nach Hutschenreuther und Wörner [10] stark von der Provenienz des Ausgangserdöls abhängig, während dieser vorwiegend in Sulfiden, Thiophenen und Sulfoxiden zu finden ist (vgl. Abbildung 3.1) [10, S. 25; 13, S. 19f; 23, S. 46]. Sauerstoff tritt im Bitumen u.a. in Carbonsäuren, insbesondere Cycloalkancarbonsäuren, und Phenolen auf. Die Naphtencarbonsäuren liegen dabei in der größten Konzentration vor und bilden vorwiegend ein Gemisch aus alkylierten Cylcopentan- und Cyclohexancarbonsäuren [13, S. 19f]. Zudem sind in geringerem Umfang auch Ester, Ketone sowie zyklische und azyklische Ether enthalten (vgl. Abbildung 3.1) [23, S. 46; 29, S. 23]. Stickstoff liegt nur in vergleichsweise geringen Mengen im Bitumen vor und tritt vorwiegend in

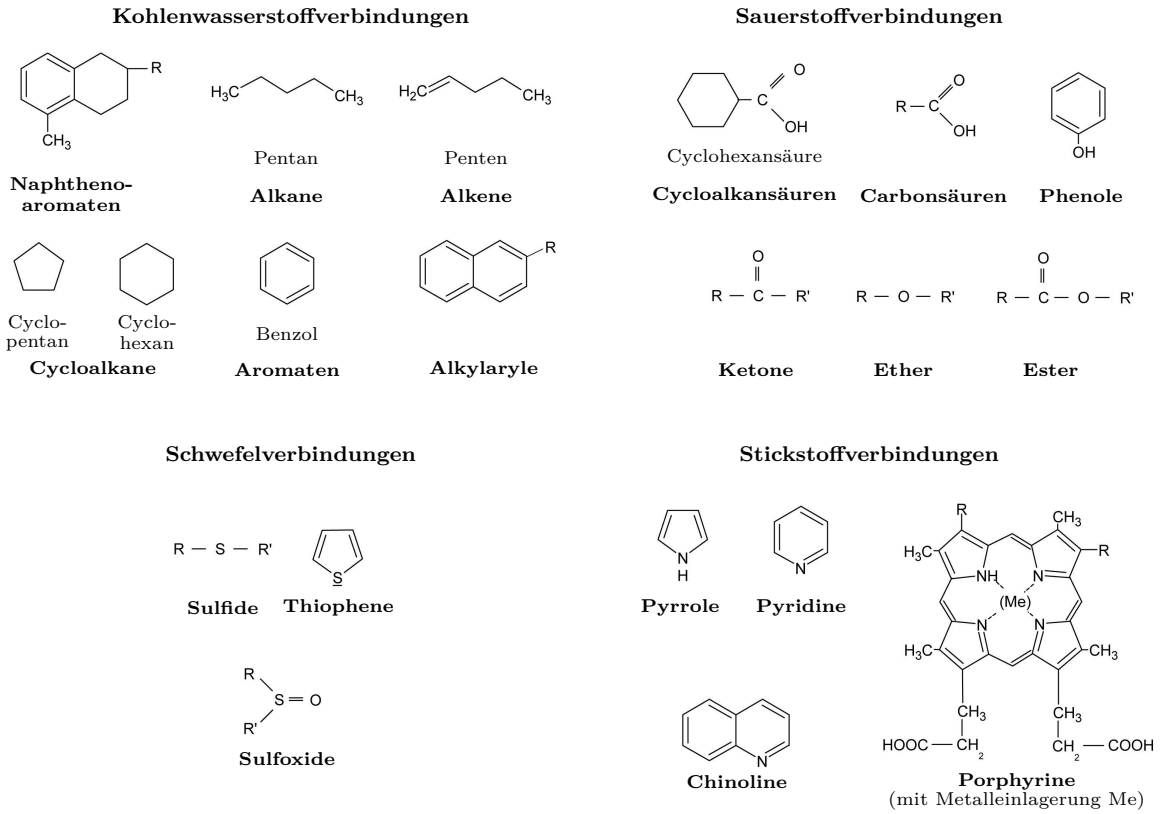


Abb. 3.1.: Beispielstrukturen für die chemische Gruppen im Bitumen (nach [13, S. 19; 28, S. 231, 498, 721; 29, S. 23; 30, S. 229, 233f; 31, S. 74ff; 32, S. 430])

Pyrrol-, Pyridin- und Porphyrinstrukturen sowie amphoteren Verbindungen wie Chinolonen auf (vgl. Abbildung 3.1) [30, S. 234]. Als weitere Nichtmetalle lassen sich im Bitumen zudem Halogene oder Phosphor finden, wobei diese jedoch in vernachlässigbaren Mengen auftreten [15, S. 16].
Neben den Nichtmetallen befinden sich im Bitumen verschiedene Metalle, von denen Chrom, Eisen, Magnesium, Natrium, Nickel und Vanadium zu den Bedeutendsten zählen [2, S. 49]. Diese Metalle treten in Form von Salzen, als Metallseifen oder komplex gebunden vorwiegend in Porphyrinen auf [2, S. 48f; 13, S. 20; 15, S. 15; 30, S. 239ff]. Einige der im Bitumen enthaltenen Metalle geben anhand der Gehalte eine Information über die Provenienz des Ausgangsrohöls, wofür insbesondere die Elemente Vanadium und Nickel herangezogen werden [29, S. 75; 33]. Diese Metalle gelangen vorwiegend während der Entstehung in das Erdöl, weshalb das Verhältnis beider Metallgehalte praktisch als „*bohrlochspezifisch*“ gilt [33]. So weisen z.B. Rohöle aus Venezuela, Angola, Kalifornien und dem Iran hohe Vanadiumgehalte auf, während die Rohöle aus Indonesien, Lybien und West-Afrika nahezu kein Vanadium enthalten [29, S. 16]. In den Pipelines werden die verschiedenen Erdöle jedoch üblicherweise vermischt, sodass in der angeschlossenen Raffinerie die Erdölgemische destilliert werden. Somit stammen die daraus resultierenden Bitumen von unterschiedlichen Erdölen, was eine Vermischung der Vanadium- und Nickelgehalte mit sich bringt. Die Zuordnung bzw. Gruppierung der Bitumenproben entsprechend der Provenienz wird somit deutlich erschwert.

Die beschriebenen Strukturen treten kombiniert in größeren Molekülen auf, wobei sich bspw. größere Moleküle aus Naphthenringen oder aromatischen Ringen bilden können. Diese größeren Moleküle können zudem über Sauerstoff- oder Schwefelbrücken miteinander verbunden sein oder aliphatische Seitenketten aufweisen [34]. Weiterhin zeigen sich die Moleküle durch die funktionellen Gruppen der Aromaten sowie des Schwefels, Sauerstoffs, Stickstoffs und der Metalle polar, sodass diese teilweise

sauer, teilweise basisch reagieren oder auch polyfunktionell sind [34–36]. Den polaren Verbindungen kommt im Bitumen eine wesentliche Bedeutung zu, da diese die Viskosität sowie die Benetzungs- und Hafteigenschaften gegenüber Mineralstoffen maßgeblich beeinflussen [29, S. 21; 37].
Insgesamt setzt sich das Bitumen somit aus sehr unterschiedlichen Verbindungen zusammen, wobei die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen linear aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und polaren Molekülen die Eigenschaften des Bindemittels bestimmen [2, S. 47]. Neben der Zusammensetzung zeigt jedoch auch die Struktur und Größe der Moleküle einen erheblichen Einfluss auf die Bitumeneigenschaften, was sich insbesondere in den physikalischen Eigenschaften des Bindemittels wie z.B. der Härte, den Brucheigenschaften (Zugfestigkeit, maximale Dehnung) oder der Sprödigkeit widerspiegeln kann [13, S. 20; 22, S. 16]. In Bezug auf die Molmassen der Bitumenbestandteile sind in der Literatur verschiedene Angaben zu finden, wobei Stangl [38] Molmassen zwischen 100 und 13.000 g/mol und Lesueur [23] sogar Molmassen bis 15.000 g/mol angeben [23, S. 46; 38, S. 71]. Bezogen auf die zahlenmittlere Molmasse M_n wurden in verschiedenen Studien Werte zwischen 540 und 1.500 g/mol ermittelt [23, S. 46; 38, S. 71; 39]. Die Unterschiede der Molmassen sind insbesondere von der Erdölprovenienz und den Herstellungsbedingungen des Bitumens abhängig. Grundsätzlich werden die Molmassenverteilungen jedoch auch sehr stark vom gewählten Messverfahren beeinflusst [40].

3.2. Substanzklassen des Bitumens

Um die komplexe Struktur des Bitumens beschreiben zu können, werden die unzähligen Komponenten des Bindemittels in Substanzklassen verschiedener Eigenschaften zusammengefasst. Traditionell werden die Bindemittel dabei in vier Gruppen aufgeteilt, die als SARA-Fraktionen - ***S****aturates*, ***A****romatics*, ***R****esins* und ***A****sphaltenes* - bezeichnet werden [2, S. 50]. Im deutschsprachigen Raum gelten die vier Substanzklassen als gesättigte Kohlenwasserstoffe (*Saturates*), Aromaten (*Aromatics*), Erdölharze (*Resins*) und Asphaltene (*Asphaltenes*), wobei die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die Aromaten und die Erdölharze gemeinsam die *Maltene* bilden. Die Auftrennung dieser Substanzklassen erfolgt zunächst durch die Abtrennung der Asphaltene, die auf den verschiedenen Löslichkeiten von Asphaltenen und Maltenen beruht. Die weitere Auftrennung der Maltene basiert hingegen auf den verschiedenen Polaritäten der Bitumenmoleküle [26]. Eine exakte Trennung der Substanzklassen, insbesondere der Maltenfraktionen, ist jedoch aufgrund der Komplexität des Bitumens nicht möglich, da sich die Polarität der Moleküle über die verschiedenen Fraktionen hinweg kontinuierlich verändert und sich somit Überschneidungen ergeben. Weiterhin ist die Zusammensetzung der Substanzklassen sehr stark von der angewandten Methode und den Randbedingungen (z.B. Lösemittelart und -menge) abhängig, weshalb in verschiedenen Untersuchungen teilweise deutlich unterschiedliche Eigenschaften der Fraktionen ermittelt wurden.
Das Zusammenwirken der genannten Substanzklassen wird durch unterschiedliche Modelle beschrieben, wobei das Modell eines kolloidalen Systems am weitesten verbreitet ist. Nach diesem Modell bilden die höhermolekularen Bestandteile des Bitumens disperse Kolloidteilchen, die in einem Dispersionsmittel aus niedermolekularen Komponenten dispergiert sind. Die Kolloidteilchen im Bitumen setzen sich aus den Asphaltenen zusammen, wobei in Abhängigkeit der betrachteten Modellvorstellung zum Teil auch die Erdölharze mit zu den Kolloiden gezählt werden [11, S. 421; 37; 41; 42]. Die Kolloidteilchen werden als Mizellen bezeichnet und sind maßgebend für die Festigkeit bzw. die Kohäsion des Bindemittels. Zudem weisen die feindispersen Kolloidteile aufgrund der geringen Ausdehnung sehr große Grenzflächen auf, wodurch das Bitumen zur Adsorption und Haftung an Fremdflächen fähig wird [43]. Auf diesem Modell basiert die Ableitung der einzelnen SARA-Fraktionen sowie deren Charakteristik, nach denen von den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu den Asphaltenen die mittleren Molmassen, die Heteroatomgehalte und die Gehalte an aromatischen Verbindungen zunehmen sowie das atomare H/C-Verhältnis und die aliphatischen Verbindungen abnehmen [23, S. 48; 44, S. 185f].

Dem kolloidalen System gegenüber steht das thermodynamische Modell, das das Bitumen als System der gegenseitigen Löslichkeit und Lösbarkeit versteht. Nach diesem Modell weisen die Bitumenmoleküle eine breite Verteilung in Bezug auf die Molekülmasse, die Form und die chemische Funktionalität auf. Dabei liegen die Moleküle ineinander gelöst als Kontinuum der Größe und der Polarität vor, sodass diese nur geringfügig von den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu den Asphaltenen hin ansteigen. Dennoch sind für die Stabilität des Bitumens alle Substanzklassen erforderlich, da beispielsweise nur die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die Asphaltene keine stabile, homogene Mischung ergeben würden. Durch die Eliminierung einzelner Substanzklassen wird das Kontinuum der Größe und Polarität gestört, sodass die gegenseitige Löslichkeit und Lösbarkeit zwischen den Moleküle nicht mehr gegeben ist [22, S. 80, 87f; 26; 45]. Die Eigenschaften des Bitumens werden in diesem Modell durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen hervorgerufen [46]. Nach Lesueur [23] werden in diesem Modell jedoch wesentliche Grundlagen der Physikochemie kolloidaler Systeme ignoriert, weshalb dieses als weniger geeignetes Modell zur Erfassung der Bitumenstruktur gilt [23, S. 53f]. Aus diesem Grund hat sich das thermodynamische Modell in der Fachwelt bisher nicht durchgesetzt und wird auch im Rahmen dieser Arbeit nicht tiefergehender betrachtet. Stattdessen erfolgt zunächst eine Beschreibung der vier Substanzklassen sowie in Abschnitt 3.3 eine detaillierte Betrachtung des kolloidalen Modells.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Der Anteil der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Bitumen liegt nach Hunter et al. [2] zwischen 5 und 20 M.-% (*Lösemittel: n-Heptan*) bzw. nach Corbett [47] zwischen 5 und 15 M.-% (*Lösemittel: n-Heptan und Benzol*) [2, S. 51; 47]. Bei Raumtemperatur zeigt sich die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe als farblose bis strohgelbe, viskose Flüssigkeit. Die Moleküle dieser Substanzklasse bilden lineare, verzweigte und zyklische aliphatische Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene, Cycloalkane) mit einem geringen Anteil an Heteroatomen oder Aromaten [2, S. 51; 29, S. 20; 47; 48; 49 nach 23, S. 48]. Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe variiert in Abhängigkeit der Provenienz des Ausgangserdöls, wobei bspw. ein venezolanisches Bitumen überwiegend zyklische und weniger paraffinische Kohlenwasserstoffe aufweist als ein Bitumen aus Nahost [34]. Abbildung 3.2 zeigt einige Beispielstrukturen für Moleküle der Substanzklasse der gesättigten Kohlenwasserstoffe.

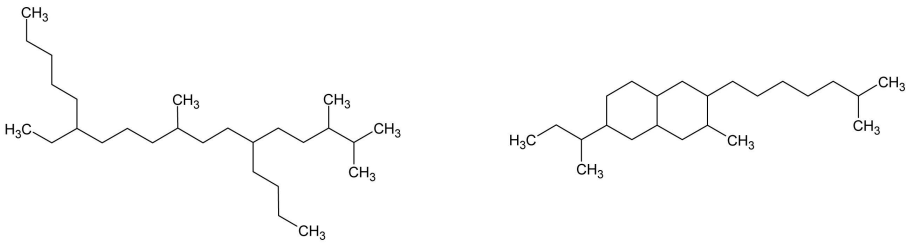


Abb. 3.2.: Allgemeine Struktur der gesättigten Kohlenwasserstoffe (nach [2, S. 51; 48])

Weiterhin liegt die mittels Dampfdruckosmometrie bestimmte zahlenmittlere Molmasse M_n bei ca. 600 g/mol und überspannt einen Bereich von 470 bis 880 g/mol, wobei die gemessene Molmasse sehr stark von der gewählten Messmethode abhängt. Das H/C-Verhältnis dieser Fraktion liegt zwischen 1,8 und 2, was die geringe Aromatizität dieser Moleküle verdeutlicht [23, S. 48; 40; 48; 50].

Aromaten

Die Aromaten nehmen mit 30 bis 45 M.-% (*Lösemittel: Methanol und Benzol*) [47] bzw. 40 bis 65 M.-% (*Lösemittel: Toluol*) [2, S. 51] den größten Teil des Dispersionsmittels ein. Bezüglich der Konsistenz zeigen sich die Aromaten bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeit, die nach Corbett [47] eine gelbe

bis rötliche Farbe (*Lösemittel: Methanol und Benzol*) und nach Hunter et al. [2] eine dunkelbraune Farbe (*Lösemittel: Toluol*) annimmt [2, S. 51; 47].
Die Aromaten lassen sich grundsätzlich in Mono-, Di- und Polyaromaten unterteilen und setzen sich aus aliphatischen Strukturen mit schwach kondensierten aromatischen Ringsystemen und vereinzelten Heteroatomen zusammen [2, S. 51; 49 nach 23, S. 49; 51]. Die zum Teil cycloalkanisch-aromatischen Verbindungen (Naphthenoaromaten) finden sich auch in den Fraktionen der Erdölharze und der Asphaltene wieder, wobei diese in der Aromatenfraktion die geringsten Molekülmassen zeigen [2, S. 51].
In Abbildung 3.3 sind einige beispielhafte Strukturen der Moleküle der Aromatenfraktion dargestellt.

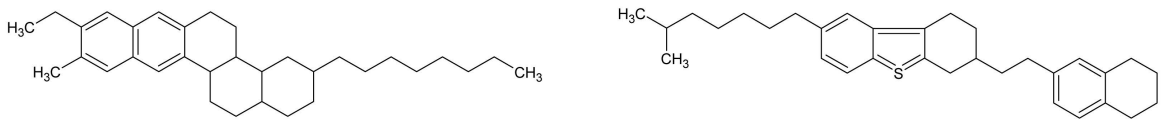


Abb. 3.3.: Allgemeine Struktur der Aromaten (nach [48])

Die mittels Dampfdruckosmometrie bestimmte zahlenmittlere Molmasse M_n liegt nach Lesueur [23] im Mittel bei 800 g/mol und schwankt in einem Bereich von 570 bis 980 g/mol [23, S. 48f]. Das H/C-Verhältnis der Aromatenfraktion liegt zwischen 1,4 und 1,6 [2, S. 51], was den gegenüber den gesättigten Kohlenwasserstoffen ansteigenden aromatischen Charakter verdeutlicht.

Erdölharze

Die Erdölharze bilden nach Corbett [47] mit 30 bis 45 M.-% einen großen Anteil des Bitumens (*Lösemittel: Trichlorethylen*), wobei der Gehalt der Erdölharze in Abhängigkeit des verwendeten Lösemittels sogar den Aromatengehalt übersteigen kann [23, S. 49; 47]. Die Farbe und Konsistenz der Erdölharze bei Raumtemperatur wird in der Literatur unterschiedlich beschrieben. Während Corbett [47] von schwarzen Festkörpern spricht, beschreiben Hunter et al. [2] die Erdölharze als dunkelbraune, feste bis halbfeste, sehr klebrige Substanzen und Neumann et al. [13] als rot bis rotbraune, weich bis schmierige, schmelzbare Bestandteile mit einer Größe von 1 bis 5 nm [2, S. 51; 13, S. 22f; 47].
Bei den Erdölharzen handelt es sich um polare Aromaten, die sich aus höherkondensierten aromatischen Verbindungen mit einer gegenüber der Aromatenfraktion höheren Anzahl an Heteroatomen zusammensetzt. Nach Piéri [49] können die Harze durchaus polarer sein als die Asphaltene, wobei die Erdölharze jedoch weniger kondensierte aromatische Ringe aufweisen [29, S. 35; 49 nach 23, S. 49]. Ha und Rahimian [52] beschreiben den Aufbau der Harzmoleküle als naphthenoaromatische Struktur, aufgrund derer sich die Harze sehr reaktionsfreudig zeigen [52]. Lesueur [23] spricht den Erdölharzen weiterhin ein tensidähnliches Verhalten und somit eine hohe Oberflächenaktivität zu [23, S. 52].
In Abbildung 3.4 sind zwei Beispielstrukturen für Moleküle der Erdölharze dargestellt.

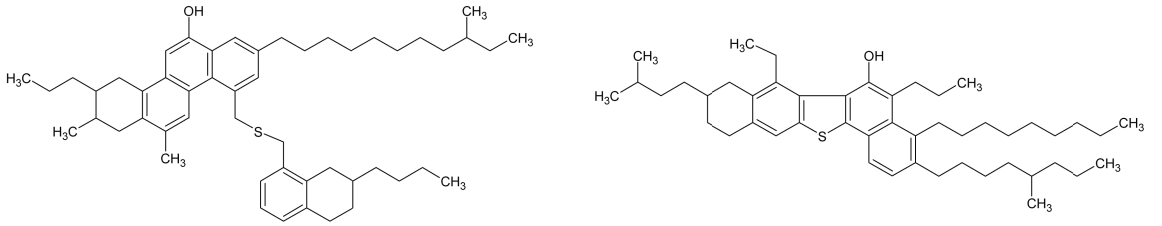


Abb. 3.4.: Allgemeine Struktur der Erdölharze (nach [48])

Die Molekülmasse der Erdölharze liegt in einem Bereich zwischen 780 und 1.400 g/mol und im Mittel bei 1.100 g/mol, während sich das H/C-Verhältnis der Fraktion zwischen 1,4 und 1,7 bewegt und sich somit nur geringfügig von dem der Aromatenfraktion unterscheidet [2, S. 51; 23, S. 49].

Asphaltene

Der Gehalt der Asphaltene im Bitumen variiert in Abhängigkeit der Provenienz des Ausgangserdöls und des Herstellungsverfahrens nach Corbett [47] zwischen 5 und 20 M.-% bzw. nach Hunter et al. [2] zwischen 5 und 25 M.-% [2, S. 52; 47]. Als Asphaltene gelten nach DIN 51595 die Bestandteile des Bitumens, die in n-Heptan nicht löslich, in Toluol jedoch löslich sind [53].
Die Asphaltene bilden die am stärksten erforschte Fraktion des Bitumens und auch des Erdöls, da diese einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Materialien zeigen. In der Literatur werden die Eigenschaften der Asphaltene aus Erdöl und Bitumen häufig als unmittelbar übertragbar angesehen. Nach Mullins [41] sowie Speight und Moschopedis [54] führt der Raffinerieprozess jedoch zu Veränderungen der Asphaltenstrukturen [41; 54, S. 12]. Die im Folgenden erläuterten Eigenschaften beziehen sich daher grundsätzlich auf die Asphaltene in Bitumen, während explizit darauf hingewiesen wird, falls die beschriebenen Erkenntnisse an Asphaltenen des Erdöls gewonnen wurden.
Die Asphaltene des Bitumens zeigen sich als braune bis schwarze, harte und spröde Bestandteile, die wasserunlöslich, nicht schmelzbar und amorph sind [2, S. 52; 13, S. 23; 29, S. 35; 47; 55]. Der Teilchendurchmesser liegt nach Hunter et al. [2] zwischen 2 und 5 nm und nach Neumann et al. [13] zwischen 5 und 10 nm [2, S. 52; 13, S. 22]. Grundsätzlich setzen sich die Asphaltenmoleküle aus mehreren aliphatischen und aromatischen Ringen sowie aliphatischen Ketten zusammen und zeigen aufgrund der Anwesenheit von Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffatomen hoch polare Strukturen (vgl. Abbildung 3.5) [2, S. 52; 23, S. 50]. Im Vergleich zu den übrigen Bitumenmolekülen weisen die Asphaltenmoleküle eine größere Anzahl an aromatischen Ringen und polaren Gruppen auf, sodass diese einen polyfunktionellen Charakter zeigen [22, S. 19; 23, S. 50; 41]. Weiterhin gelten die Asphaltene als oberflächenaktiv und haben somit einen erheblichen Einfluss auf die Haftung des Bindemittels am Gestein und das Verhalten des Bitumens gegenüber Wasser [23, S. 52].

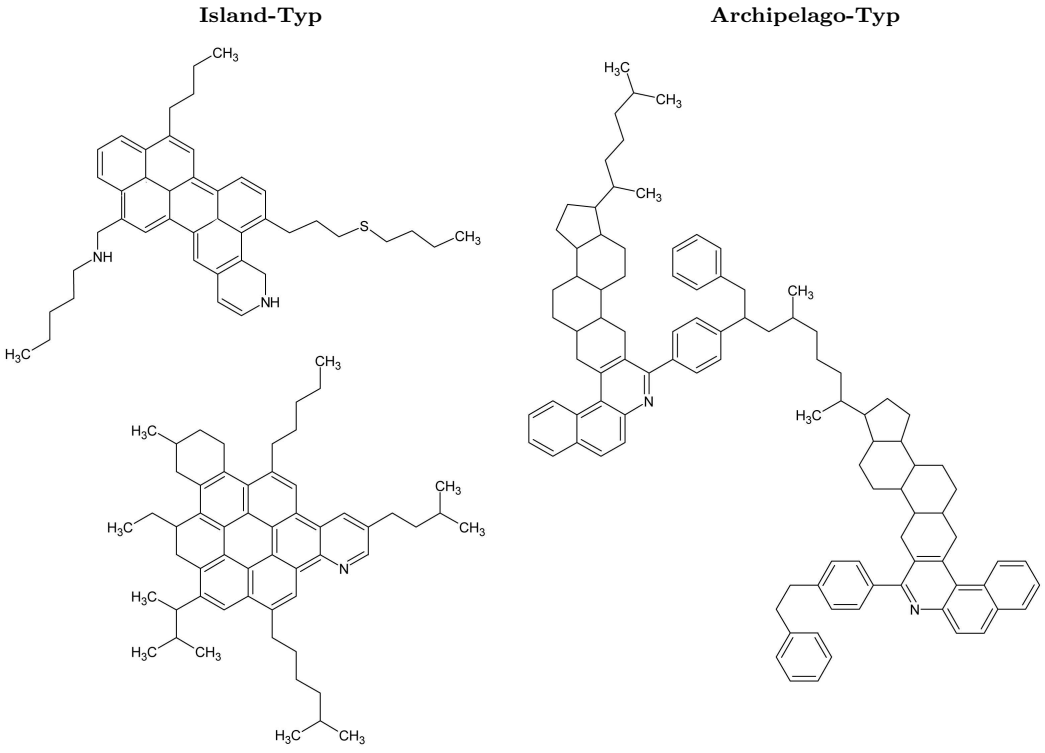


Abb. 3.5.: Allgemeine Struktur der Asphaltene (nach [2, S. 52; 41; 56])

Abbildung 3.5 zeigt einige schematische Darstellungen der Asphaltene, wobei die Asphaltenstrukturen in Abhängigkeit der Provenienz des Ausgangserdöls sowie der Destillationsbedingungen deutlich variieren können (nach [2, S. 56; 22, S. 12; 40; 41; 57–61]). Grundsätzlich wird bei den Asphaltenen zwischen dem *Island*- und dem *Archipelago*-Typ unterschieden. Der Island-Typ setzt sich aus einem polyaromatischen Kern mit aliphatischen Seitenketten zusammen [2, S. 56; 22, S. 12; 57]. Der Archipelago-Typ zeigt sich hingegen mit mehreren aliphatischen und aromatischen Ringsystemen deutlich größer, wobei die einzelnen Ringsysteme durch aliphatische oder thioetherische Ketten miteinander verbunden sind [2, S. 56; 58; 59].
Bezüglich der Molmasse der Asphaltene liegen stark divergierende Erkenntnisse vor, wobei die Angaben zwischen 300 und 12.700 g/mol schwanken. Die Ursache dafür sind verschiedene Untersuchungsmethoden und Randbedingungen wie z.B. die Lösemittelwahl, die zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen können [21, S. 34; 40; 62–64]. Aus diesem Grund sollten die jeweils mit den verschiedenen Verfahren ermittelten Molmassen lediglich relativ und nicht absolut zueinander verglichen werden [30, S. 437].
Das H/C-Verhältnis der Asphaltenfraktion liegt bei Werten zwischen 0,8 und 1,2 [2, S. 53; 48; 50; 57] und somit deutlich unterhalb der Verhältnisse der übrigen Substanzklassen, was den stark zunehmenden aromatischen Charakter dieser Fraktion symbolisiert.

Zusammenfassender Überblick zu den SARA-Fraktionen

Die wesentlichen Charakteristika der einzelnen SARA-Fraktionen sind in Tabelle 3.2 nochmals zusammengefasst und den Eigenschaften des Gesamtbitumens gegenübergestellt.

Tab. 3.2.: Eigenschaften der SARA-Fraktionen und des Gesamtbitumens [2, S. 51ff, 739f; 21, S. 34; 23, S. 48ff; 38, S. 71; 39; 47; 48; 50; 62–64]

SARA-Fraktion	Anteil [M.-%]	Beschaffenheit (bei Raumtemperatur)	Molekülmasse [g/mol]	H/C
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	5 - 20	farblos bis gelb, viskose Flüssigkeit	470 - 880	1,8 - 2
Aromaten	30 - 65	gelb, rötlich, braun, viskose Flüssigkeit	570 - 980	1,4 - 1,6
Erdölharze	30 - 45	rot, braun, schwarz, weich, halbfest, fest, schmierig, klebrig	780 - 1.400	1,4 - 1,7
Asphaltene	5 - 25	braun bis schwarz, fest, hart, spröde, amporph	300 - 12.700	0,8 - 1,2
Bitumen		schwarz, weich bis fest	100 - 15.000	ca. 1,5

Anhand dieser Zusammenfassung zeigt sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu den Asphaltenen eine zunehmende Molmasse der Fraktionen. Bezüglich des H/C-Verhältnisses kann hingegen eine Abnahme festgestellt werden, wobei die Fraktionen der Aromaten und Erdölharze ähnliche Werte annehmen. Beim Vergleich der Fraktionen eines Bitumens zeigt sich jedoch, dass die Substanzklasse der Erdölharze in den überwiegenden Fällen geringere H/C-Verhältnisse annimmt als die Fraktion der Aromaten [48; 50]. Das abnehmende H/C-Verhältnis verdeutlicht somit die zunehmende Aromatizität von den gesättigten Kohlenwasserstoffen zu den Asphaltenen. Zudem konnten zwischen den Fraktionen der Erdölharze und der dazugehörigen Asphaltene eines Bitumens starke Ähnlichkeiten in der Struktur und

der Zusammensetzung festgestellt werden, während sich diese jedoch in der Molmasse und insbesondere der Aromatizität unterscheiden [23, S. 49; 65; 66]. Diese Beobachtungen führten zu dem Ansatz, dass die Asphaltene die Produkte der Erdölharze und die Erdölharze wiederum die Produkte der Aromaten sowie der gesättigten Kohlenwasserstoffe sind und durch Polymerisation und Aromatisierung der Moleküle der jeweiligen Ausgangsfraktion entstehen (nach [63; 65]).

3.3. Kolloidales Modell der Bitumenstruktur

Das weit verbreitete und grundsätzlich in Fachbüchern zu findende Modell zur Beschreibung der Bitumenstruktur ist die Vorstellung eines kolloidalen Systems. Grundsätzlich handelt es sich bei einem kolloidalen System um ein Stoffgemisch aus mindenstens zwei Phasen, wobei die *disperse* in einer *kontinuierlichen Phase*, dem *Dispersionsmittel*, gleichmäßig und fein verteilt vorliegt [67, S. 2]. Die disperse Phase kann sich innerhalb der kolloidalen Struktur sowohl in annähernd gleich großen Teilchen (mono- oder isodispers) als auch in sehr unterschiedlichen Teilchengrößen (polydispers) zeigen, während die Dimension der dispersen Phase grundsätzlich auf einen Bereich zwischen 1 und 1.000 nm begrenzt ist [22, S. 23; 67, S. 5, 11]. Aufgrund dieser Größenordnung weisen die Kolloide ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auf, weshalb die Oberflächen- bzw. Grenzflächenchemie für das Verhalten von entscheidender Bedeutung ist. So basiert bspw. die Stabilität der kolloidalen Systeme auf den Wechselwirkungen der Teilchenoberflächen, die durch die Zusammensetzung des Dispersionsmittels, die Temperatur und den Druck beeinflusst wird [67, S. 2, 9, 20ff].
Einige Kolloide können aufgrund der Oberflächenaktivität auch zu kleineren Aggregaten assoziieren, die als *Mizellen* bezeichnet werden. Bei bestimmten Randbedingungen können sich diese Mizellen wiederum miteinander verbinden, sodass Aggregate mit wachsender Größe entstehen. Diese Aggregate können bis zu Netzwerkkolloiden anwachsen, in denen sowohl die disperse als auch die kontinuierliche Phase aus sich gegenseitig durchdringenden Netzwerken besteht [67, S. 3, 11].
Für die Beschreibung des Bitumens durch ein kolloidales System wird die Vorstellung einer Flüssigkeit mit darin dispergierten Agglomeraten kleinerer Moleküle herangezogen [22, S. 13]. Die polydispersen Teilchen werden dabei als Mizellen bezeichnet, die sich aus den Asphaltenen und entsprechend der jeweiligen Modellvorstellung aus einem unterschiedlichen Anteil an Erdölharzen zusammensetzen und somit die höhermolekularen Komponenten des Bitumens bilden. Das Dispersionsmittel setzt sich hingegen aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen, den Aromaten und entsprechend des Modells aus unterschiedlichen Anteilen der Erdölharze zusammen und bildet somit die niedermolekulare Komponente [11, S. 420f; 27, S. 11]. Aufgrund dieser Struktur entstehen sehr große Grenzflächen, aus denen sich durch Adsorptions-, Dipol- und Dispersionskräfte bestimmte Eigenschaften wie das Adhäsions-, Kohäsions- und Filmbildungsvermögen entwickeln. Gleichzeitig treten an diesen Grenzflächen auch die Alterungsvorgänge auf, die die Bitumeneigenschaften nachhaltig verändern können [43].

Theorien zum Aufbau des kolloidalen Bitumenmodells

Nach dem klassischen Modell setzen sich die polydispersen Mizellen des Bitumens aus mehreren Asphaltenmolekülen zusammen, die durch eine schützende und stabilisierende Solvatationschicht aus Erdölharzen umgeben sind. Durch diese stabilisierende Schicht der Erdölharze wird eine Ausflockung der Asphaltene vermieden und zudem ein kontinuierlicher Übergang von den hocharomatischen Asphaltenen zum lediglich geringfügig aromatischen Dispersionsmittel hergestellt [2, S. 54; 11, S. 421; 23, S. 54; 57; 68]. Bei den aus den Asphaltenen und Erdölharzen gebildeten Mizellen handelt es sich um sogenannte *inverse* Mizellen, deren polare Gruppen nach innen und deren Alkylgruppen nach außen gerichtet sind [13, S. 23; 69]. Das Schema einer solchen inversen Mizelle ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

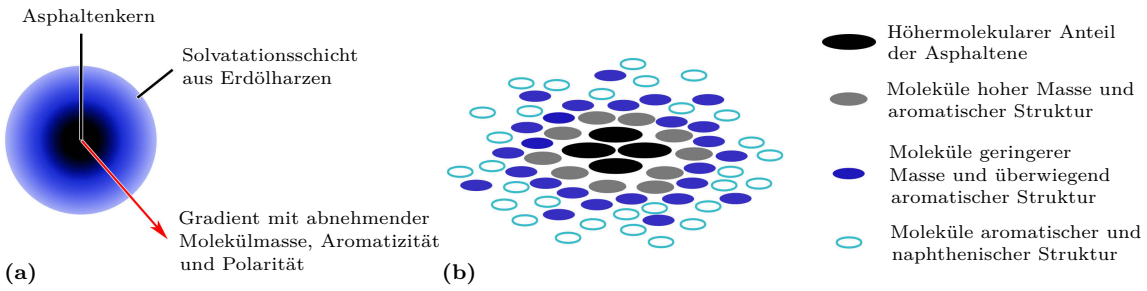


Abb. 3.6.: Schema einer inversen Mizelle (nach [2, S. 54; 57])

In Abbildung 3.6a ist eine stark vereinfachte Darstellung der inversen Mizelle zu erkennen, die den kontinuierlichen Übergang von den Asphaltenen zum Dispersionsmittel verdeutlicht. Im Zentrum dieser Mizelle ist der Asphaltenkern schwarz dargestellt, von dem aus sich ein Gradient mit abnehmender Molekülmasse, Aromatizität und Polarität zum Dispersionsmittel hin einstellt [22, S. 12; 57].
Abbildung 3.6b zeigt den schematischen Aufbau einer Bitumenmizelle anhand der in den Asphaltenen und Erdölharzen enthaltenen Verbindungsgruppen, die sich in Bezug auf die Molekülmasse sowie die Aromatizität und somit auch auf die Polarität unterscheiden. In dieser Abbildung wird der aromatische Asphaltenkern der Mizelle ersichtlich, der von zunehmend weniger aromatischen Molekülen umgeben ist. Nach diesem Modell neigen die Asphaltene dazu, die höher aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form der Erdölharze zu binden, die somit die Asphaltene umgeben und peptisieren. Diese Moleküle sind wiederum kompatibel mit den naphthenischen und aliphatischen Komponenten der verbliebenen Maltenphase, sodass sich der in Abbildung 3.6a dargestellte Gradient einstellt [22, S. 12; 57]. Für die Mizellen im Bitumen wurden in unterschiedlichen Studien Größen bis zu 260 nm sowie sphärische und zylindrische Formen festgestellt, wobei die Größe und Form der Mizellen wiederum von der Provenienz des Ausgangserdöls abhängig sind [20; 23, S. 54; 37; 70–72].
Nach dieser Theorie der Asphalten-Erdölharz-Mizellen bilden die Erdölharze als oberflächenaktive Stoffe demnach eine Solvatationsschicht um die ebenfalls oberflächenaktiven Asphaltene [23, S. 55f]. Dabei wird jedoch lediglich ein Teil der Erdölharze an den Oberflächen der Asphaltenmoleküle gebunden, während der verbliebene Teil im Dispersionsmittel gelöst vorliegt. Die von den Asphaltenmolekülen gebundenen und die im Dispersionsmittel gelösten Erdölharze neigen dazu sich abzustoßen, wodurch der Koagulation der Aggregate entgegengewirkt wird [20; 73].
Ein alternatives Modell zur Beschreibung der Asphaltenaggregation bildet das Yen-Mullins-Modell, das ursprünglich für Asphaltene im Erdöl erarbeitet wurde [41; 42]. Nach diesem Modell liegen vorwiegend Asphaltene des Island-Typs mit einem aromatischen Ringsystem und daran angebundenen aliphatischen Ketten vor, die sich aufgrund von Dipolwechselwirkungen bzw. π-π-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringsystemen übereinanderstapeln.[1] Die dadurch entstehenden, ca. 2 nm großen Aggregate werden als *Asphaltennanoaggregate* bezeichnet und können bis zu zehn Asphaltenmoleküle enthalten (vgl. Abbildung 3.7). Im Zentrum der Nanoaggregate befinden sich die gestapelten, aromatischen Ringsysteme, während sich die Außenflächen überwiegend aus aliphatischen Seitenketten zusammensetzen. Die aliphatischen Seitenketten bilden dabei sterische Hindernisse, die eine dichte Annäherung der Asphaltenmoleküle verhindern [41; 42]. Nach Mullins [41] konnten diese Nanoaggregate auch in einer Asphalten-Toluol-Lösung festgestellt werden, ohne dass in dieser Erdölharze vorlagen. Nach diesen Erkenntnissen unterscheidet sich das Yen-Mullins-Modell somit von dem zuvor beschriebenen Modell der Asphalten-Erdölharz-Mizellen, da die Erdölharze nach dem Yen-Mullins-Modell für die Bildung und Stabilisierung der Asphaltenkolloide nicht erforderlich sind. Dennoch weisen die Erdölharze auch

[1] Eine Erläuterung zu den sich bildenden Dipolwechselwirkungen ist im Anhang A.1 zu finden.

nach diesem Modell einen gewissen Einfluss auf die Mizellen auf, da ein Teil der Erdölharze in die Nanoaggregate eingeschlossen wird und diese somit die Größe der Aggregate beeinflusst [41].
Bei einer hohen Anzahl an Asphaltenen bzw. Nanoaggregaten kann sich weiterhin die sterische Wirkung der aliphatischen Seitenketten aufheben, sodass sich die Nanoaggregate über diese Seitenketten zu Clustern verbinden. Diese weisen eine Größe von 6 bis 30 nm und eine Anzahl von bis zu zehn Nanoaggregate auf, wobei die Größe der Cluster in Abhängigkeit der vorherrschenden Temperatur und der Provenienz des Ausgangserdöls variiert [41; 42]. Abbildung 3.7 zeigt das Schema der Asphaltenaggregationen nach dem Yen-Mullins-Modell nochmals grafisch.

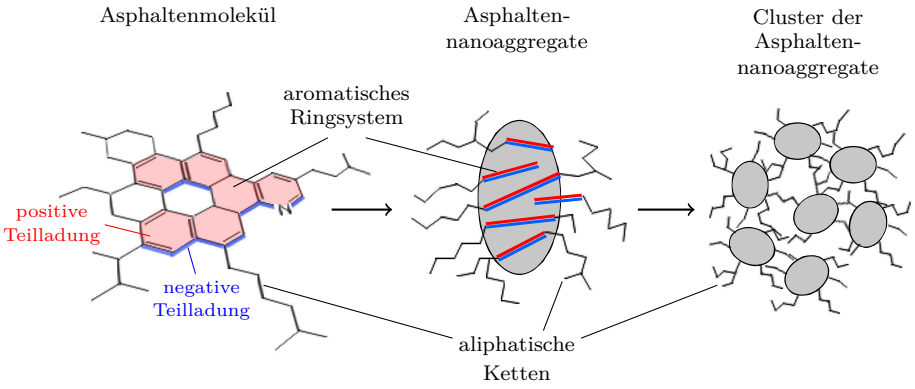


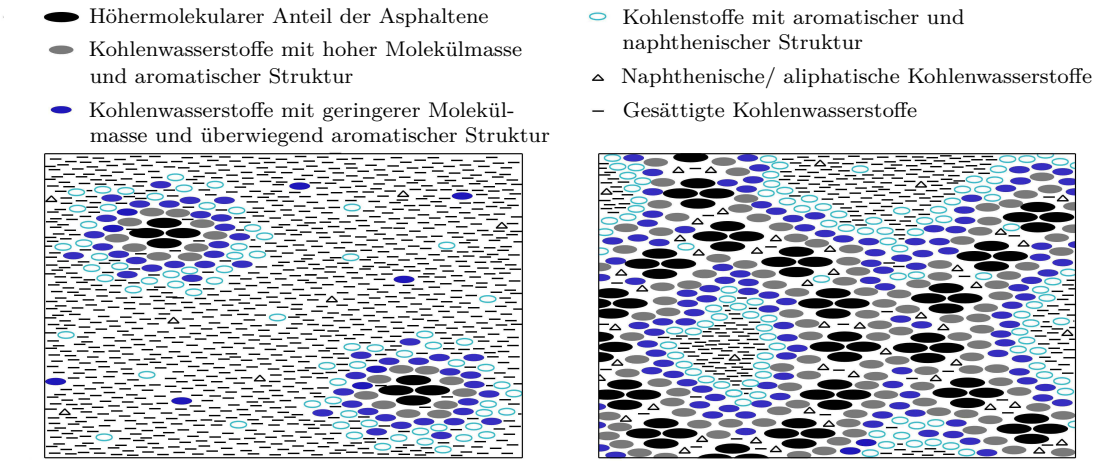
Abb. 3.7.: Aggregation der Asphaltene im Erdöl nach dem Yen-Mullins-Modell (nach [41])

Bezogen auf das kolloidale System sind die Vorstellung der Asphalten-Erdölharz-Mizellen sowie die Vorstellung nach Yen-Mullins die wesentlichen Modelle zur Beschreibung der Bitumenstruktur. In einzelnen Studien wurden dennoch weitere Ansätze entwickelt, auf die im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich verwiesen wird [20; 74–81].
Trotz der zum Teil unterschiedlichen Begrifflichkeiten für die Asphalten- bzw. Asphalten-Erdölharz-Aggregate werden die dispersen Bestandteile des kolloidalen Bitumensystems unabhängig von der Funktion und dem Anteil der Erdölharze im Folgenden grundsätzlich als Mizellen bezeichnet.

Zusammenspiel von Mizellen und Dispersionsmittel im kolloidalen System

Durch das Zusammenspiel der verschiedenen Bitumenkomponenten in Form der Asphaltene, Erdölharze, Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffe wird die Struktur und somit auch das physikalische Verhalten des Bindemittels stark beeinflusst. Entsprechend der Struktur werden die Bitumen unterschiedlichen Typen zugeordnet, zu denen der Soltyp, der Geltyp und der Sol-Gel-Übergangstyp zählen [2, S. 54f; 37]. Im Folgenden werden die klassischen Modelle des Sol- und Geltyps beschrieben, wofür auf das Modell der Asphalten-Erdölharz-Mizellen zurückgegriffen wird. Die Modellvorstellungen sind jedoch auch auf das Yen-Mullins-Modell übertragbar [41].

Soltyp Bitumen des Soltyps weisen einen vergleichsweise geringen Gehalt an Asphaltenen und einen ausreichenden Gehalt an Erdölharzen und Aromaten auf, weshalb die Bindemittel über eine hohe Solvatationsfähigkeit verfügen. Aufgrund dieser hohen Solvatationsfähigkeit liegen die Asphaltene vollständig peptisiert vor, sodass die Mizellen im Bitumen über eine erhebliche Beweglichkeit verfügen [2, S. 54; 82, S. 27]. Diese Beweglichkeit führt für die Bitumen des Soltyps zu deutlichen Eigenschaften einer Newtonschen Flüssigkeit, wodurch die Viskosität des Bindemittels unabhängig von der Belastung und der Zeit ist (vgl. Abschnitt 4.1) [37; 55; 83]. Der schematische Aufbau eines Soltyps ist in Abbildung 3.8a dargestellt.



(a) Soltyp **(b)** Geltyp

Abb. 3.8.: Struktur des Bitumens (nach [2, S. 54f])

Geltyp Im Gegensatz zum Soltyp liegen in Bitumen des Geltyps vergleichsweise geringe Gehalte an Erdölharzen und Aromaten vor, was zu einer geringeren Solvatationsfähigkeit des Bindemittels führt. Die Asphaltene können somit nicht vollständig dispergiert werden, sodass sich diese miteinander verbinden und große Agglomerate bilden. Diese Agglomeration kann zur Bildung einer unregelmäßigen Struktur, in Extremfällen sogar zu zusammenhängenden Netzwerken aus verbundenen Mizellen führen [2, S. 54; 12, S. 16; 82]. Der Bitumen-Geltyp weist daher ein vorherrschend elastisches Fließverhalten auf, wodurch das Bindemittel eine geringe Empfindlichkeit gegenüber Änderungen der Temperatur und der Belastungszeit aufweist (vgl. Abschnitt 4.1) [23, S. 68; 37]. In Abbildung 3.8b ist der schematische Aufbau eines Bitumen-Geltyps dargestellt.

Sol-Gel-Übergang Der Sol-Gel-Typ stellt den Übergangsbereich zwischen dem Sol- und dem Geltyp dar, der eine vereinzelte Agglomeration kolloidaler Mizellen und daher eine Strukturviskosität zeigt [55]. Somit ist die Viskosität des Bindemittels abhängig von der aufgebrachten Scherbelastung, da die Strukturen infolge der Belastung verändert werden [84, S. 40]. Grundsätzlich weisen die meisten mittels Vakuumdestillation gewonnenen Bitumensorten einen Sol-Gel-Übergangscharakter auf, weshalb diese sowohl viskose als auch elastische Anteile und somit ein viskoelastisches Verhalten zeigen (vgl. Abschnitt 4.1) [2, S. 55; 27, S. 13; 37; 69].

Grundsätzlich weisen alle vier Fraktionen einen Einfluss auf den Strukturcharakter des Bitumens auf, wobei die Fraktionen des Dispersionsmittels unterschiedliche Auswirkungen auf die Solvatationsfähigkeit des Bitumens zeigen. So führt ein zunehmender Aromatengehalt bei einem gleichbleibenden Gehalt an Asphaltenen zu einem zunehmenden Solcharakter [57], da die Solvatationsfähigkeit der Maltenphase steigt. Dagegen kann ein hoher Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen die Solvatationsfähigkeit der Maltenphase herabsetzen, sodass die Agglomeration der Asphaltene begünstigt wird [2, S. 55].
Zur Bewertung des vorherrschenden Typs kann basierend auf allen vier SARA-Fraktionen der sogenannte Gaestel-Index I_c herangezogen werden, der sich wie folgt berechnet (nach [85; 86]):

$$I_c = \frac{\text{Asphaltene} + \text{Flockungsmittel}}{\text{Peptisierende Bestandteile}} = \frac{\text{Asphaltene} + \text{Gesättigte Kohlenwasserstoffe}}{\text{Aromaten} + \text{Erdölharze}} \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

Als Flockungsmittel zählen neben den Asphaltenen aufgrund der zuvor beschriebenen fällungsbegünstigenden Wirkung auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe, während die Erdölharze sowie die

Aromaten die peptisierenden und somit die die Asphaltene stabilisierenden Bestandteile darstellen. Ein wachsender Gaestel-Index I_c signalisiert eine abnehmende Stabilität des kolloidalen Systems und somit einen zunehmenden Gelcharakter des Bitumens, wohingegen ein abnehmender Index I_c ein zunehmend stabileres System mit wachsendem Solcharakter darstellt [85 nach 23, S. 53; 86].
Neben der Zusammensetzung wird der Sol- bzw. Gelcharakter eines Bitumens zusätzlich durch die vorherrschende Temperatur beeinflusst, wobei bei abnehmender Temperatur der Gelcharakter wächst. Dieser zunehmende Gelcharakter ist auf die Bildung zusätzlicher sowie größerer Mizellen zurückzuführen [2, S. 55; 25; 29, S. 40]. Bei hohen Temperaturen geht der Gelcharakter hingegen fast vollständig verloren, da die Größe und Anzahl der Mizellen abnehmen [2, S. 55; 10, S. 29]. Bezogen auf die Theorie der Asphalten-Erdölharz-Mizellen hängt die Größe der Mizellen nach Lesueur et al. [87] dabei vorwiegend von der Dicke der Solvatationsschicht ab, wobei sich bei zunehmenden Temperaturen weniger Erdölharze und bei abnehmenden Temperaturen vermehrt Erdölharze an die Asphaltene anlagern (vgl. Abbildung 3.9) [87]. Nach dem Yen-Mullins-Modell konnte in diesem Zusammenhang mit steigender Temperatur eine abnehmende Größe der Cluster der Nanoaggregate festgestellt werden [41].

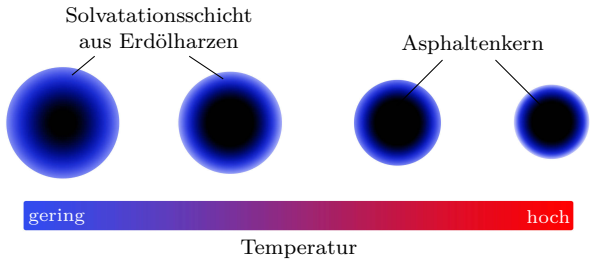


Abb. 3.9.: Kolloidale Struktur des Bitumens nach dem Modell der Asphalten-Erdölharz-Mizellen bei unterschiedlichen Temperaturen (nach [87])

4. Eigenschaften des Bitumens

4.1. Rheologische Eigenschaften

Der Begriff *Rheologie* leitet sich von dem griechischen Wort *rhein* für *fließen, strömen* ab und bedeutet somit *Lehre des Fließens*. Dabei beschäftigt sich die Rheologie jedoch nicht nur mit dem Fließverhalten von Flüssigkeiten, sondern umfasst zudem auch das Deformationsverhalten von Festkörpern [84, S. 19].

4.1.1. Allgemeine Grundlagen der Rheologie

Die Grundlage zur Bestimmung rheologischer Eigenschaften stellt das Zwei-Platten-Modell dar, das schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt ist.

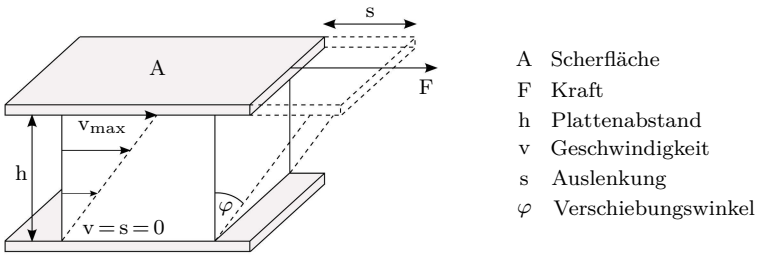


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells (nach [84, S. 23, 93])

Nach diesem Modell befindet sich das zu untersuchende Material zwischen zwei Platten mit dem Abstand h, wobei die obere Platte beweglich und die untere Platte fest montiert ist. Wird nun die obere Platte mit der Fläche A durch eine vorgegebene Kraft F bewegt, ergibt sich für eine idealviskose Flüssigkeit in Abhängigkeit der Eigenschaften des zu untersuchenden Materials eine resultierende Geschwindigkeit v. Diese Geschwindigkeit v wird gemessen und erlaubt gemeinsam mit den weiteren Kenngrößen des Modells die Berechnung folgender rheologischer Kenngrößen für idealviskose oder Newtonsche Flüssigkeiten [84, S. 24ff]:

$$\text{Schubspannung} \qquad \tau = \frac{F}{A} \qquad [\text{Pa}] \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

$$\text{Scherrate} \qquad \dot{\gamma} = \frac{v_{max}}{h} = \frac{dv_{max}}{dh} \qquad [s^{-1}] \qquad \text{(Gl. 4.2)}$$

$$\text{Viskosität} \qquad \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \qquad \text{(Gl. 4.3)}$$

Dabei lässt sich zunächst die Schubspannung τ aus der Scherfläche A der beweglichen Platte und der aufgebrachten Kraft F berechnen. Zudem kann aus der gemessenen Geschwindigkeit v und dem Plattenabstand h die Scherrate $\dot{\gamma}$ bestimmt werden. Die Scherrate weist über den Materialquerschnitt einen linearen Verlauf auf, da an der oberen Platte die maximale Geschwindigkeit und an der unteren Platte eine Geschwindigkeit von $v = 0\,m/s$ vorliegt (vgl. Abbildung 4.1) [84, S. 24ff].
Durch die aufgebrachte Scherbewegung werden die in dem Material vorliegenden Moleküle gegeneinander verschoben, wobei sich durch die auftretende Reibung ein Fließwiderstand einstellt. Dieser

Fließwiderstand entspricht der Viskosität und beschreibt die Zähigkeit der untersuchten Probe [2, S. 121; 84, S. 24ff]. Die Viskosität η berechnet sich dabei aus der Schubspannung τ und der Scherrate $\dot{\gamma}$ und ist bei einem idealviskosen Fluid unabhängig von Größe und Dauer der Scherbelastung. Weiterhin zeichnen sich idealviskose Flüssigkeiten durch eine bleibende Verformung auch nach der Entlastung aus, da keinerlei rückverformbare, elastische Anteile in dem Material enthalten sind [84, S. 24ff].
Die Berechnung der betrachteten Kennwerte nach dem Zwei-Platten-Modell ist dabei jedoch nur zulässig, wenn während des Scherversuchs definierte Randbedingungen eingehalten werden. Zu diesen sogenannten Scherbedingungen zählt zum einen die vollständige Wandhaftung des Materials an den beiden Platten. Zum anderen müssen in dem zu untersuchenden Material laminare Fließbedingungen gegeben sein, sodass keine turbulente Strömung oder eine Wirbelbildung auftreten [84, S. 23].

Auch idealelastische Materialien können mithilfe des Zwei-Platten-Modells nach Abbildung 4.1 charakterisiert werden, wobei die obere Platte durch das Aufbringen der Kraft F in Abhängigkeit der Eigenschaften des zu untersuchenden Materials spontan um die Länge s verschoben wird. Die Scherbedingungen dieses Versuchs zeigen sich zum einen abermals in der erforderlichen Wandhaftung zwischen dem zu untersuchenden Material und den Platten. Zum anderen muss das Material über den gesamten Plattenabstand h homogen verformt werden, sodass sich keine inhomogene, plastische Verformung einstellt. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich anhand der einzelnen Parameter neben der Schubspannung τ die folgenden Kenngrößen für ein idealelastisches Material berechnen [84, S. 93]:

Deformation	$\gamma = \frac{\mathrm{s}}{\mathrm{h}}$	[%]	(Gl. 4.4)
Schermodul	$\mathrm{G} = \frac{\tau}{\gamma}$	[Pa]	(Gl. 4.5)

Mithilfe des Plattenabstands h und der Verschiebung s der oberen Platte kann die Deformation γ berechnet werden, sodass aus dem Quotienten der Schubspannung τ und der Deformation γ der Schermodul G ermittelt werden kann. Bezogen auf die Eigenschaften des Materials dient der Schermodul G als Maß für die Steifigkeit, wobei ein steigender Schermodul eine größere Schubspannung zum Erreichen der gleichen Deformation erfordert. Der Schermodul ist für idealelastische Körper bei konstanter Temperatur eine Materialkonstante, wenn dieser im linear-elastischen Bereich bestimmt wurde. Grundsätzlich wird die eingebrachte Deformationsenergie bei idealelastischen Festkörpern gespeichert und steht somit zur vollständigen Rückverformung des Materials zur Verfügung, sodass sich infolge von Be- und Entlastung ein reversibler Prozess einstellt. Das Verhalten von idealelastischen oder sogenannten *hookeschen* Materialien wird üblicherweise mithilfe des Hookeschen Gesetz $\tau = \mathrm{G} \cdot \gamma$ beschrieben, dass sich aus der Berechnung des Schermoduls ergibt [84, S. 93ff].

Bitumen sowie ein Großteil der in der Natur vorkommenden Materialien zeigen jedoch keine idealviskosen oder idealelastischen Eigenschaften, sondern verfügen i.d.R. sowohl über viskose als auch über elastische Anteile. Diese Materialien weisen somit ein viskoelastisches (VE) Verhalten auf, wobei zwischen den viskoelastischen Flüssigkeiten wie z.B. Tapetenkleister und den viskoelastischen Festkörpern wie z.B. einem Radiergummi unterschieden wird [84, S. 19, 100]. Zur Untersuchung von viskoelastischen Materialien werden Oszillationsversuche herangezogen, die mithilfe des Zwei-Platten-Modells nach Abbildung 4.2 erklärt werden können [84, S. 139].
Auch bei diesem Aufbau ist die untere Platte unbeweglich befestigt, während die obere Platte mit der Scherfläche A durch die Kraft F abwechselnd nach links und nach rechts verschoben wird. Bezüglich der geometrischen Abmessungen besitzt der Plattenabstand abermals den Wert h, die Auslenkung den Wert s und der Auslenkwinkel den Wert φ. Als Scherbedingungen wird vorausgesetzt, dass die Probe zum einen an beiden Platten eine ausreichende Wandhaftung aufweist. Zum anderen muss das

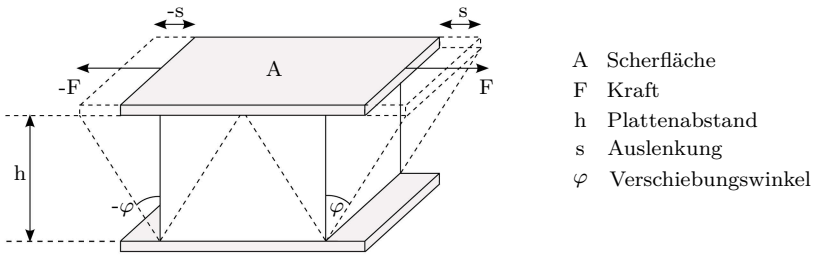


Abb. 4.2.: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells für Oszillationsversuche (nach [84, S. 139])

Material über den gesamten Messspalt homogen verformt werden, sodass keine inhomogenen, plastischen Verformungen entstehen. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich wiederum die Schubspannung τ und die Deformation γ berechnen, wobei an dieser Stelle aufgrund der unterschiedlichen Auslenkrichtungen der oberen Platte die variierenden Vorzeichen zu beachten sind. Zudem lassen sich anhand der Kenngrößen der komplexe Schermodul $|G^*|$ und der Phasenwinkel δ berechnen [84, S. 138f]:

Komplexer Schermodul	$\lvert G^* \rvert = \frac{\tau}{\gamma}$	[Pa]	(Gl. 4.6)
Phasenwinkel	δ = Phasenverschiebungswinkel zw. τ und γ	[°]	(Gl. 4.7)

Der komplexe Schermodul $|G^*|$ kann dabei als Steifigkeit bzw. Widerstand des Materials gegenüber Verformungen verstanden werden [84, S. 138ff].[1] Neben dem komplexen Schermodul |G*| kann anhand des Schubspannungs- und Deformationsverlaufs auch der Phasenwinkel δ bestimmt werden, der dem Phasenverschiebungswinkel und somit der zeitlichen Verzögerung zwischen diesen beiden Verläufen entspricht (vgl. Abbildung 4.3).

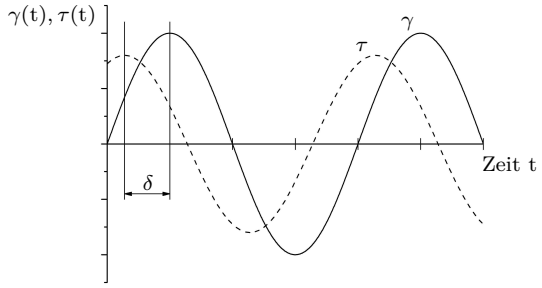


Abb. 4.3.: Phasenverschiebungswinkel zwischen Verlauf der Schubspannung τ und der Deformation γ (nach [84, S. 142])

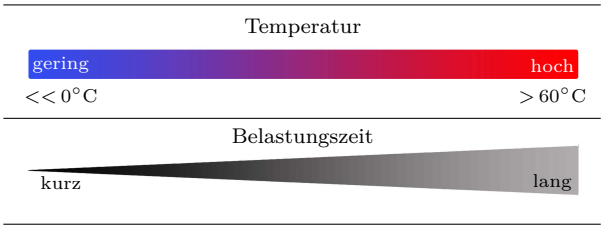
Der Phasenwinkel δ beschreibt dabei das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil des Materials, wobei bei einem Phasenwinkel von $\delta = 0°$ keine zeitliche Verschiebung zwischen Schubspannungs- und Deformationskurve und somit ein idealelastisches Verhalten vorliegt. Nimmt der Phasenwinkel einen Wert von $\delta = 90°$ an, stellt sich die größtmögliche Verschiebung zwischen Spannung und Deformation und somit ein idealviskoses Verhalten ein [84, S. 138ff].
Mithilfe des Phasenwinkels δ kann der komplexe Schermodul $|G^*|$ weiterhin in eine elastische Komponente, den Speichermodul $G' = |G^*| \cdot \cos\delta$, und eine viskose Komponente, den Verlustmodul $G'' = |G^*| \cdot \sin\delta$, aufgeteilt werden. Dabei wird mit dem Speichermodul G' die in dem Probenmaterial gespeicherte Deformationsenergie erfasst, die nach der Entlastung vollständig für die Rückverformung

[1] Da der komplexe Schermodul mithilfe von harmonisch-periodischen, instationären Scherbeanspruchungen ermittelt wurde, wird dieser in der komplexen Form mit Betragsstrichen und Sternchen angegeben. Auf diese Weise kann der komplexe Schermodul vom gewöhnlichen Schermodul unterschieden werden, der unter zeitlich konstanten, stationären Scherbedingungen bestimmt wurde (nach [84, S. 142f]).

zur Verfügung steht. Der Verlustmodul G'' beschreibt hingegen die Energie, die bspw. zu Wärmeenergie umgewandelt wird. Diese verlorene Energie führt dabei zu einem irreversiblen Deformationsverhalten in dem jeweiligen Material. Weiterhin lässt sich aus dem komplexen Schermodul $|G^*|$ und der Kreisfrequenz ω auch die komplexe Viskosität $|\eta^*| = {}^{|G^*|}/_{\omega}$ berechnen [84, S. 140ff].
Bezüglich des vorgestellten Modells ist zu beachten, dass dieses lediglich im linear-viskoelastischen (LVE-)Bereich und somit lediglich für ausreichend geringe Belastungen und Deformationen gültig ist. Bei zu hohen Belastungen und Deformationen und somit außerhalb des LVE-Bereichs werden infolge der Beanspruchung signifikante Veränderungen in der Struktur des Materials hervorgerufen, wodurch die vorgestellten Gleichungen nicht mehr angewandt werden können [84, S. 113, 151]. Bleibt die aufgebrachtete Belastung jedoch unterhalb eines kritischen Werts, gilt ein linear-viskoelastisches Verhalten und die verschiedenen Kenngrößen wie der Schermodul und die Viskosität sind unabhängig von der aufgebrachten Kraft [2, S. 125; 84, S. 150].

4.1.2. Rheologie des Bitumens

Bei Bitumen handelt es sich grundsätzlich um einen viskoelastischen Baustoff, der zudem ausgeprägte thermoviskose und thermoplastische Eigenschaften zeigt [2, S. 119, 123; 24, S. 757]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Viskosität bzw. die Verformbarkeit des Baustoffs sehr stark von der vorherrschenden Temperatur abhängig [2, S. 119; 14, S. 11; 15, S. 15; 24, S. 756]. Bei tiefen Temperaturen verhält sich Bitumen hart und spröde, während durch eine Erwärmung ein stufenloser Übergang vom festen über den zähflüssigen bis zum dünnflüssigen Zustand eintritt [14, S. 11; 24, S. 756]. Diese Temperaturabhängigkeit wird für die Verarbeitung des Bitumens ausgenutzt, da in Abhängigkeit der Verarbeitungstemperaturen unterschiedliche Viskositäts- und somit Zähigkeitsbereiche angesteuert und unterschiedliche Arbeitsschritte wie Pumpen, Spritzen, Mischen, Einbauen und Verdichten ermöglicht werden können. Durch das anschließende Abkühlen ergibt sich eine ansteigende Viskosität, wodurch die für den Lastabtrag erforderliche Steifigkeit erreicht wird [24, S. 756].
Aufgrund der thermoviskosen und thermoplastischen Eigenschaften wird das Fließverhalten des Bitumens mit unterschiedlichen Modellen beschrieben, die in Abbildung 4.4 zusammengefasst sind.



Hookescher Festkörper	VE-Flüssigkeit	Newtonsche Flüssigkeit
ideal elastisch	viskoelastisch	ideal viskos
hart/ spröde	zähflüssig	dünnflüssig

Abb. 4.4.: Überblick der Modelle zur Beschreibung der rheologischen Bitumeneigenschaften (nach [13, S. 45ff; 84, S. 32f, 93, 98ff, 105, 116; 87, S. 61f; 88, S. 24])

Bei hohen Temperaturen stellt sich bei Bitumen eine flüssige Konsistenz ein, deren Fließverhalten durch ein idealviskoses Verhalten beschrieben werden kann [2, S. 122; 23, S. 62]. Nach Hunter et al. [2] und Lesueur [23] liegt dieser idealviskose Bereich bei Temperaturen über 60°C, wobei die Viskosität des Materials in diesem Bereich ausschließlich von der vorherrschenden Temperatur und nicht von der Belastung bestimmt wird [2, S. 122; 13, S. 46; 23, S. 62, 67]. Bei sehr tiefen Temperaturen

deutlich unter 0°C und einer harten, spröden Beschaffenheit des Bitumens wird das Fließverhalten hingegen durch ein idealelastisches Verhalten beschrieben, das sich durch rein elastische und reversible Verformungen auszeichnet [2, S. 134; 13, S. 46]. Zwischen diesen beiden idealisierten Zuständen liegt der gebrauchsrelevante Temperaturbereich, in dem sowohl elastische als auch viskose Anteile auftreten und somit ein viskoelastisches Verhalten vorliegt. Dabei verhält sich das Bitumen wie eine viskoelastische Flüssigkeit, da infolge einer Belastung irreversible, plastische Verformungen zurückbleiben [2, S. 123, 125; 22, S. 69; 23, S. 62; 89]. So führt eine konstante Belastung des Bitumens zunächst zu einer sofortigen, elastischen und anschließend zu einer verzögerten, viskosen Deformation. Bei Entlastung ist demenstprechend eine spontane, elastische sowie eine verzögerte, viskose Rückverformung festzustellen, wobei sich jedoch eine permanente Restdeformation einstellt [2, S. 125].
Grundsätzlich ist die Viskosität des Bitumens im viskoelastischen Bereich sowohl abhängig von der Temperatur als auch von der Belastung und der Belastungszeit, weshalb die Viskosität in diesem Bereich teilweise auch als *scheinbare Viskosität*[2] bezeichnet wird [2, S. 123; 13, S. 54; 23, S. 61]. Eine Unabhängigkeit von der aufgebrachten Belastung ist lediglich im linear-viskoelastischen Bereich und somit bei ausreichend geringen Beanspruchungen gegeben (vgl. Abschnitt 4.1.1) [2, S. 125; 84, S. 151]. Die verschiedenen Fließbereiche nach Abbildung 4.4 können neben der Temperatur auch anhand der Belastungsdauer voneinander getrennt werden. Dabei sprechen kurze Belastungszeiten vorrangig den elastischen Anteil des Bitumens an, weshalb bei kurzen Belastungszeiten auch ein idealelastisches Verhalten angenommen wird. Bei langer und langsamer Belastung wird hingegen hauptsächlich der viskose Anteil angesprochen und daher ein idealviskoses Verhalten angesetzt [2, S. 119].

4.1.3. Zusammenhänge zwischen Chemie und Rheologie des Bitumens

Die verschiedenen Bereiche bezüglich des Fließverhaltens ergeben sich durch die temperaturabhängige Struktur der Bitumenbestandteile, die bereits in Abschnitt 3.3 bei der Einführung des Sol- und Geltyps angesprochen wurde. Dem bei hohen Temperaturen vorherrschenden Soltyp liegt strukturell eine viskose Flüssigkeit aus den Bitumenbestandteilen zugrunde, die zu einem Newtonschen Verhalten des Bitumens führt. Infolge der durch die steigenden Temperaturen schwächer werdenden Bindungskräfte zwischen den einzelnen Bitumenmolekülen verändert sich sowohl die Form als auch die Größe und Anzahl der Mizellen, was einen Abfall der Viskosität hervorruft [2, S. 57; 87]. In diesem Zustand liegen die Mizellen frei verteilt und beweglich im Dispersionsmittel vor [87].
Bei sinkenden Temperaturen nehmen hingegen die zwischen- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Asphaltene und auch der übrigen Fraktionen zu, wodurch sich größere Mizellen bilden und sich ein Sol-Gel-Übergangstyp einstellt [2, S. 57]. Infolge der zunehmenden Partikelgröße können sich die Mizellen nicht mehr frei im Dispersionsmittel bewegen, sodass Bewegungen nur durch von außen eingebrachte Energie möglich werden [81; 87]. Eine auf diese Struktur aufgebrachte Scherbewegung führt dabei zur Verformung oder sogar zur Dissoziation der Mizellen, was sich aus rheologischer Sicht als viskoelastischer Effekt des Bitumens zeigt [2, S. 57; 87].
Wird die Temperatur weiter reduziert, nehmen die Mizellen in Anzahl und Größe und somit der Gelcharakter des Bindemittels weiter zu. Dies führt zu einer stetigen Zunahme des elastischen Anteils, bis das Bitumen den sogenannten *Glaszustand* erreicht [2, S. 57; 87]. Hervorgerufen wird dieser Zustand, da sich die Mizellen aufgrund der zunehmenden Anzahl und Größe immer weniger bewegen können. Somit bildet sich ein temporäres Netzwerk aus, in dem die Moleküle wie *eingefroren* vorliegen. In diesem Zustand überwiegt der elastische den viskosen Anteil deutlich [84, S. 170], sodass das Bitumen in diesem Bereich durch einen idealelastischen Festkörper charakterisiert wird.

[2] Der Begriff *scheinbare Viskosität* wird verwendet, um eine sich mit der aufgebrachten Belastung verändernde Viskosität von der konstanten Viskosität einer idealviskosen Flüssigkeit zu unterscheiden [84, S. 40].

Neben der temperaturabhängigen Struktur werden die rheologischen Eigenschaften zudem durch die grundsätzliche Zusammensetzung des Bitumens in Bezug auf die SARA-Fraktionen beeinflusst. Dabei spielt der Asphaltengehalt eine entscheidende Rolle, wobei ein steigender Gehalt bei konstanter Temperatur zu einer erhöhten Viskosität und somit auch zu einer erhöhten Steifigkeit führt [2, S. 52; 90]. Gleichzeitig bewirken wachsende Asphaltengehalte eine Abnahme der Temperaturempfindlichkeit, während diese in asphaltenarmen Bitumen nahezu der Empfindlichkeit der Maltene entspricht [23, S. 66]. Zusätzlich zum Gehalt beeinflusst auch die Form der Asphaltene die Rheologie [2, S. 57].
Neben den Asphaltenen weisen auch die übrigen Bitumenfraktionen einen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften auf, da diese u.a. die Solvatationsfähigkeit und somit die Umgebungsbedingungen der Asphaltene beeinflussen (vgl. Abschnitt 3.3). Dabei führen höhere Gehalte an Erdölharzen zu einem zunehmend härteren Bitumen, sodass sowohl die Viskosität als auch die Steifigkeit ansteigt [2, S. 57; 91]. Eine Erklärung für diesen Effekt ist das mögliche Anwachsen der Mizellen, das sich durch die zusätzlich an bzw. zwischen den Asphaltenen angelagerten Moleküle der Erdölharze ergibt. In Bezug auf auf die Modellvorstellung der Asphalten-Erdölharz-Mizellen würde dies zu einer ausgedehnteren Solvatationsschicht führen, während sich nach dem Yen-Mullins-Modell insgesamt größere Asphaltennanoaggregate zeigen könnten. Diese Annahme würde den Ansatz unterstreichen, dass sich die Mizellen des Bitumens sowohl aus Asphaltenen als auch aus Erdölharzen zusammensetzen.
Ein variierender Gehalt an Aromaten zeigt einen relativ geringen Effekt auf die Rheologie, wobei mit steigendem Gehalt eine leicht abnehmende Viskosität festzustellen ist [2, S. 57; 91]. Dies kann zum einen auf den erhöhten Gehalt an Dispersionsmittel und zum anderen auf die dispergierende Wirkung der Aromaten zurückgeführt werden, die den Solcharakter des Bitumens begünstigen (nach [57]).
Wachsende Gehalte an gesättigten Kohlenwasserstoffen führen nach Lin et al. [90] zu einem Anstieg der Viskosität und dem Gelcharakter des Bitumens, was auf eine Reduzierung der Solvatationsfähigkeit der Maltene und somit auf weniger gut dispergierte Asphaltene zurückgeführt wird [90]. Auf dieser Annahme basiert auch die Berechnung des Gaestel-Indexes, in dem die gesättigten Kohlenwasserstoffe als Flockungsmittel gelten (vgl. Abschnitt 3.3). Simpson et al. [91] stellten mit steigenden Gehalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe hingegen eine Abnahme der Viskosität und der Steifigkeit des Bitumens fest, was wie bereits bei der Fraktion der Aromaten mit dem höheren Gehalt an Dispersionsmittel und dem damit verbundenen zunehmenden Solcharakter begründet wird [91]. Nach diesen Ausführungen weisen steigende Gehalte der gesättigten Kohlenwasserstoffe verschiedene Wirkungsweisen auf, sodass diese nach den Untersuchungen von Lin et al. [90] und Simpson et al. [91] in Abhängigkeit der Beschaffenheit des Bitumens und der Fraktion variierende Einflüsse auf die Bitumenrheologie zeigen können.
Neben den Gehalten der einzelnen Fraktionen wird die Viskosität nach Hunter et al. [2] zudem durch die Verteilung der Molmassen der Bitumenbestandteile beeinflusst, wobei wachsende Molekülmassen zu einer zunehmenden Viskosität führen [2, S. 55].
Einen weiteren Einflussfaktor auf die Viskosität stellt die Polarität der Bitumenmoleküle dar, die durch Heteroatome, funktionelle Gruppen sowie die Bildung von Dipolen hervorgerufen wird. Die Polarität beeinflusst die mizellare Struktur des Bindemittels erheblich, wobei zunehmende Wechselwirkungen zu einer Viskositätserhöhung des Bitumens führen [37].

4.2. Adhäsive Eigenschaften

Als Bindemittel im Asphalt hat das Bitumen die Aufgabe, sowohl die grobe Körnung als auch den Sand und den Füller zu binden bzw. zu verkleben [2, S. 549]. Die Grundlage der Haftung zwischen Bitumen und Gesteinskörnung bildet die Adhäsion, die als chemisch-physikalisches Phänomen verstanden werden kann. Zur Definition der Adhäsion kann ein Modell herangezogen werden, in dem die

Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Materialien betrachtet wird. Beim Kontakt dieser beiden Materialien wird eine definierte Energiemenge freigesetzt, die nach dem thermodynamischen Ansatz der Adhäsion entspricht. Diese Energiemenge muss wiederum aufgebracht werden, wenn die beiden Materialien voneinander getrennt werden sollen [92, S. 7f]. Grundlegend beschreibt die Adhäsion somit die Energiedifferenz, die beim Zusammenfügen bzw. Trennen von verschiedenen Materialien auftritt.
In Bezug auf Bitumen und Gesteinskörnung wird die auftretende Energiedifferenz bzw. die Adhäsion durch zwei wesentliche Einflussfaktoren bestimmt, zu denen zum einen die Benetzungsfähigkeit der Kornoberfläche durch das Bitumen und zum anderen der Verdrängungswiderstand des Bitumenfilms auf der Gesteinskörnung zählen. Beide Faktoren werden dabei sowohl von den Eigenschaften des Bitumens als auch des Gesteins geprägt [10, S. 94; 13, S. 57].
Das adhäsive Verhalten des Bitumens wird dabei hauptsächlich durch die Polarität und somit die chemische Zusammensetzung des Bindemittels bestimmt, die wiederum von der Provenienz des Ausgangserdöls abhängt [2, S. 553; 92, S. 8]. Weitere Einflussfaktoren bilden die Viskosität, die Kohäsion und die Oberflächenspannung des Bindemittels [2, S. 553; 88, S. 7f; 92, S. 8].
Den Haupteinflussfaktor auf die Adhäsion nimmt jedoch die Art des Gesteins ein, wobei neben der mineralogischen und der chemischen Zusammensetzung weiterhin die Form, die Oberflächenchemie, die Mikrostruktur an der Oberfläche und die Porosität von Bedeutung sind [2, S. 552f; 88, S. 9ff; 92, S. 8]. Zudem können die Gesteinspartikel unter bestimmten Randbedingungen die Zusammensetzung des Bitumens beeinflussen, was wiederum mit Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Bindemittels verbunden ist [92, S. 8].
Die Grundlage des Adhäsionsphänomens bilden nach dem weit verbreiteten thermodynamischen Ansatz zwischenmolekulare Kräfte in Form von elektrostatischen (Coulombkraft) und elektrodynamischen Wechselwirkungen (van-der-Waals-Kräfte) an der Kontaktfläche, die sich aufgrund der Polaritäten des Bitumens und des Gesteins ergeben [2, S. 549; 88, S. 17; 92, S. 7, 14]. Somit basiert die Adhäsion insbesondere auf den Wechselwirkungen der polaren Gesteins- mit den polaren Bindemittelmolekülen, die vorwiegend in der Fraktion der Asphaltene und Erdölharze zu finden sind [92, S. 14]. Beim Kontakt zwischen den Materialien orientieren sich die Bitumenmoleküle in Richtung der Gesteinsoberfläche, sodass diese Wechselwirkungen mit den Molekülen des Gesteins eingehen können [88, S. 16; 92, S. 14]. Neumann [93] postuliert darüber hinaus, dass es bei diesem Kontakt zu einer Zerstörung der Mizellen im Bitumen kommt. Durch diese Zerstörung liegen sowohl die Asphaltene als auch die Erdölharze frei vor, sodass sich diese als grenzflächenaktive Bestandteile an der Grenzfläche zur polaren Phase und somit zur Gesteinsoberfläche anreichern [93].
Die Polarität der Bitumenmoleküle ergibt sich dabei durch funktionelle Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffgruppen sowie durch gebundene Metallatome (vgl. Abschnitt 3.2), die trotz der geringen Gehalte einen erheblichen Einfluss auf die Bitumeneigenschaften und insbesondere auf die Wechselwirkungen zur Gesteinsoberfläche haben. Als wesentlich haftungsbeeinflussend gelten dabei u.a. die funktionellen Gruppen der Phenole, Ketone, Pyrrole, Pyridine, Sulfoxide und Carbonsäuren, wobei in der genannten Reihenfolge auch die Verdrängbarkeit durch Wasser zunimmt [92, S. 14f].
Bezogen auf die Gesteinsoberflächen führen Elemente wie Aluminium, Eisen, Magnesium und Calcium zu einer hohen Affinität zum Bitumen, während sich für Natrium und Kalium geringere Affinitäten ergeben [94 nach 92, S. 16]. Grundsätzlich weisen basische bzw. saure Mineralanteile der Gesteine jeweils hohe Affinitäten zu entsprechend entgegengesetzten charakteristischen Bitumenbestandteilen auf [10, S. 96]. Diesbezüglich weist Bitumen im Allgemeinen einen höheren Anteil an sauren als an basischen Komponenten auf, weshalb die Haftung zu sauren Gesteinen wie Quarz oder Granit mit einem hohen Anteil an Siliziumdioxid i.d.R. schlechter als zu basischen Gesteinen wie Basalt oder Kalkstein ist [2, S. 552; 88, S. 12; 92, S. 14]. Demgegenüber stehen jedoch auch vereinzelte Forschungsarbeiten, in denen zunehmend saure Gesteine ein besseres Haftverhalten aufwiesen [95; 96 nach 88, S. 12].

4.3. Weitere Eigenschaften

Neben den rheologischen und adhäsiven Eigenschaften weisen Bitumen zudem weitere nennenswerte physikalische und chemische Eigenschaften auf, die das breite Anwendungsfeld dieses Baustoffs ermöglichen. So zeigt sich Bitumen als praktisch wasserundurchlässig und nahezu unlöslich in Wasser, sodass dieses als Abdichtungs- und Korrosionsschutzmittel eingesetzt wird [11, S. 422; 14, S. 14ff; 24, S. 761]. Weiterhin ermöglichen der geringe Wärmeausdehnungskoeffizient sowie die geringe Wärmeleitfähigkeit eine Anwendung als thermisches Isoliermaterial, während die geringe elektrische Leitfähigkeit eine Nutzung als Isoliermaterial in der elektrotechnischen Industrie sowie der Kabelindustrie ermöglicht [2, S. 741f; 11, S. 422; 14, S. 16; 24, S. 741, 761]. Bezüglich der Empfindlichkeit gegenüber Chemikalien zeigt Bitumen bei Raumtemperatur grundsätzlich eine sehr hohe Beständigkeit bei Kontakt mit organischen und anorganischen Salzen, aggressiven Wässern, schwachen Säuren jeder Konzentration, starken Säuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sowie bei Kontakt mit Basen unterschiedlicher Konzentrationen. Gegenüber organischen Lösemitteln weist Bitumen hingegen eine sehr hohe Empfindlichkeit auf, sodass dieses bspw. in Trichlorethen C_2HCl_3 oder Toluol $C_6H_5CH_3$ sowie in Erdölderivaten wie Benzin oder Öl löslich ist [11, S. 422; 24, S. 760f]. Bei Kontakt vermischen sich diese Lösemittel mit der öligen Maltenphase des Bitumens, sodass diese in die kolloidale Struktur integriert werden und sich somit auf die Bindemitteleigenschaften auswirken [11, S. 422]. Bezogen auf die Umwelt und den Menschen gilt Bitumen als ungefährlich und nach der Gefahrenstoffverordnung (GefStoffV) nicht als Gefahrenstoff [10, S. 40]. Im Rahmen dieser Arbeit spielen die genannten Eigenschaften jedoch eine untergeordnete Rolle, weshalb für eine tiefergehende Betrachtung auf Anhang A.2 verwiesen wird.

5. Alterung des Bitumens

Als organisches Material ist Bitumen einem Alterungsprozess ausgesetzt, der durch Strukturänderungen bzw. innere Umlagerungen sowie den Einfluss von Sauerstoff, ultravioletter (UV) Strahlung und Temperaturwechsel Veränderungen der chemischen und somit auch der physikalischen Eigenschaften hervorruft [2, S. 573; 14, S. 33; 97]. Bei diesen Veränderungen handelt es sich um irreversible Prozesse, die grundsätzlich zu einer Verhärtung des Bindemittels führen [2, S. 573; 23, S. 60]. Die Empfindlichkeit eines Bitumens gegenüber der Alterung ist dabei sowohl von der Provenienz des Ausgangserdöls und somit der Zusammensetzung als auch von den Herstellungsbedingungen abhängig [23, S. 58].

5.1. Mechanismen der Alterung

Die Bitumenalterung lässt sich in verschiedene Mechanismen unterteilen, wobei die Strukturalterung, die destillative Alterung und die oxidative Alterung die drei wesentlichen Prozesse darstellen [10, S. 30; 98]. Die unterschiedlichen Alterungsmechanismen stehen in engem Zusammenhang zueinander und treten i.d.R. in verschiedenen Kombinationen auf [10, S. 30; 97]. Bezüglich der Auswirkungen auf die Eigenschaften wird der oxidativen Alterung die größte Bedeutung zugesprochen, weshalb diese im Rahmen dieser Arbeit im Fokus steht [2, S. 575; 39; 45; 99].

Strukturalterung

Bei der Strukturalterung stellt sich eine Veränderung der kolloidalen Strukturen ein, wobei es zu einer Vergrößerung der dispergierten Teilchen und somit der Mizellen kommt [10, S. 30; 97]. Während dieses Prozesses assoziieren die dispergierten Teilchen zu größeren Aggregaten und bilden zunehmend zusammenhängende Strukturen aus. Dieser irreversible Prozess führt zu einer Verschiebung der Solcharakteristik über ein strukturiertes Sol hin zu einer stetig zunehmenden Gelcharakteristik [10, S. 30; 97]. Die Strukturalterung endet erst beim Übertritt des Systems aus dem kolloid-dispergierten in den grob-dispersen Zustand mit Durchmessern der dispergierten Teilchen von ca. 1 μm [97].
Die Ursache für diese Alterungsneigung stellt ein thermodynamisches Ungleichgewicht dar, das auf den Herstellungsprozess des Bitumens zurückgeht. Durch den Destillationsprozess kommt es gegenüber dem Erdöl zu einer Konzentrierung der Mizellen im Bitumen, die eine große spezifische Grenzfläche und somit eine hohe freie Grenzflächenenergie im System bedingen. Die dispergierten Teilchen streben eine Reduzierung dieser Grenzflächenenergie an und neigen daher zur Bildung von Agglomeraten [97]. Bei diesem Alterungsmechanismus kommt es aufgrund der Strukturänderung zu einer Verschiebung der Substanzklassen zu zunehmend komplexeren, schwerer löslichen Molekülen, was insbesondere innerhalb der Asphaltenfraktion zu beobachten ist. Physikalisch zeigt sich die Strukturalterung in einer Versprödung und Verhärtung des Bitumens, die mit einer Zunahme der Viskosität und der inneren Festigkeit, einer Abnahme der Elastizität und Plastizität und teilweise mit einer geringfügigen Volumenreduzierung verbunden ist [97].

Destillative Alterung

Die destillative Alterung beruht auf physikalischen Prozessen, bei denen die leichter flüchtigen Bestandteile des Bitumens durch thermisch-destillative Vorgänge verdampfen [2, S. 575; 10, S. 30; 14, S. 33; 100]. Als Folge dieses Alterungsmechanismus werden die weniger flüchtigen und somit höhermolekularen Bestandteile des Bitumens aufkonzentriert, sodass es zu einer Anreicherung von Asphaltenen und Erdölharzen kommt [13, S. 61; 100]. Begünstigt wird die destillative Alterung durch eine abnehmende Härte des Bitumens, eine höhere Temperaturbeanspruchung, eine längere Belastungszeit und eine größere Oberfläche des Bindemittels [10, S. 30; 100]. Zudem beeinflussen die Diffusionsrate des Bitumens und die Länge des Diffusionswegs die Vorgänge, wobei stärker verdichtete Asphalte langsamere Diffusionsprozesse zeigen [2, S. 575].

Oxidative Alterung

Die oxidative Alterung umfasst die ablaufenden Reaktionen zwischen den Bitumenbestandteilen und dem molekularen Sauerstoff in der Luft, sodass diese Alterungsform im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Mechanismen auf chemischen Prozessen basiert. Durch die Reaktionen wächst die Anzahl an höhermolekularen Bestandteilen im Bitumen, die wiederum zu einer Verhärtung führen [2, S. 575; 10, S. 30; 98]. Bezogen auf das kolloidale System des Bitumens kommt es bei dieser Alterung zu einer Verschiebung der SARA-Fraktionen, wobei zunächst neue Asphaltene aus den bestehenden Erdölharzen gebildet werden. Weiterhin reagieren die höhermolekularen Bestandteile des Dispersionsmittels mit dem Luftsauerstoff, was zu einer zusätzlichen Entstehung von Erdölharzen führt [19; 52; 101; 102]. Die Bildung der Erdölharze verläuft jedoch langsamer als die Asphaltenbildung, wodurch das Verhältnis von Asphaltenen und Erdölharzen in eine ungünstige Richtung verschoben wird [10, S. 30].
Nach Neumann [98] und Valcke et al. [103] verläuft dieser Alterungsmechanismus als Radikalkettenreaktion ab, von der einige Beispielreaktionen im Folgenden aufgeführt sind [98; 103]:

Kettenstart (Bildung von Radikalen):

$$\mathrm{R-H} \longrightarrow \mathrm{R\cdot + \cdot H} \tag{Gl. 5.1}$$

$$\mathrm{R-H + O_2} \longrightarrow \mathrm{R-OOH} \tag{Gl. 5.2}$$

$$\mathrm{R-OOH} \longrightarrow \mathrm{R-O\cdot + \cdot OH} \tag{Gl. 5.3}$$

$$\mathrm{2\,R-OOH} \longrightarrow \mathrm{R-OO\cdot + R-O\cdot + H_2O} \tag{Gl. 5.4}$$

Kettenfortpflanzung:

$$\mathrm{R\cdot + O_2} \longrightarrow \mathrm{R-OO\cdot} \tag{Gl. 5.5}$$

$$\mathrm{R-OO\cdot + R_1-H} \longrightarrow \mathrm{R-OOH + R_1\cdot} \tag{Gl. 5.6}$$

$$\mathrm{R-O\cdot + R_1-H} \longrightarrow \mathrm{R-OH + R_1\cdot} \tag{Gl. 5.7}$$

$$\mathrm{R-O\cdot + R_1-H} \longrightarrow \mathrm{R-OH\cdot + R_1} \tag{Gl. 5.8}$$

Kettenabbruch:

$$\mathrm{2\,R\cdot} \longrightarrow \mathrm{R-R} \tag{Gl. 5.9}$$

$$\mathrm{R\cdot + R_1-OO\cdot} \longrightarrow \mathrm{R-OO-R_1} \tag{Gl. 5.10}$$

$$\mathrm{R-OH\cdot + R_1-O\cdot} \longrightarrow \mathrm{R=O + R_1-OH} \tag{Gl. 5.11}$$

$$\mathrm{R-OOH + R_1-S-R_2} \longrightarrow \mathrm{R-OH + R_1-S(=O)-R_2} \tag{Gl. 5.12}$$

Als erster Schritt dieser Kettenreaktion erfolgt zunächst eine Oxidation der Kohlenwasserstoffe, bei der verschiedene Radikale wie z.B. Hydroperoxide (-OOH) entstehen. Für diese Reaktion werden vorwiegend C-H-Bindungen aufgebrochen, wie dies in den Gleichungen 5.1 und 5.2 zu sehen ist. Liegen im Ausgangszustand noch keine Radikale im Bitumen vor, läuft deren Bildung sehr langsam ab. In diesem Fall beginnt die oxidative Alterung des Bitumens entsprechend langsam, wobei die Geschwindigkeit mit zunehmender Anzahl an Radikalen anwächst. Liegen im Bitumen von Beginn an oder durch erste Oxidationsreaktionen entstandene Radikale vor, verlieren die Kettenstartreaktionen an Bedeutung und die Fortpflanzungsreaktionen werden begünstigt. Die bereits von Beginn an im Bitumen vorhandenen Radikale sind dabei überwiegend in der Fraktion der Asphaltene zu finden, sodass mit wachsendem Asphaltengehalt auch die Radikalkonzentration steigt [98; 103]. Die Bildung der Radikale wird zudem durch die Einwirkung von UV-Strahlung beschleunigt, die somit zu einer Verstärkung der Alterungsauswirkungen führt [10, S. 33; 98; 104].
Die Radikale reagieren anschließend weiter, wobei sich verschiedene Reaktionen einstellen können (vgl. Gleichungen 5.5 bis 5.8). Während der Kettenfortpflanzung bilden sich kontinuierlich zusätzliche Radikale, wobei als Voraussetzung ausreichend Sauerstoff zur Verfügung stehen muss [98].
Zur Vollständigkeit sind neben dem Kettenstart und der -fortpflanzung auch beispielhafte Abbruchreaktionen in den Gleichungen 5.9 bis 5.12 angegeben. Die Reaktionen nach den Gleichungen 5.9 und 5.10 laufen nach Neumann [98] jedoch nur selten oder gar nicht ab, da die Radikale mesomeriestabilisiert und somit langlebig sind [98]. Die Reaktionen nach den Gleichungen 5.11 und 5.12 zeigen die Bildung von stabilen, sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form von Hydroxy- sowie Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen. Durch die zusätzlichen funktionellen Gruppen erhöht sich die Polarität der Moleküle, sodass diese zunehmend mit den übrigen polaren Komponenten assoziieren und zunehmend größere Moleküle bilden [103]. Neben der Assoziation der polaren Komponenten führen weiterhin auch Aromatisierungs-, Decarboxylierungs-, Dehydrierungs-, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen zur Bildung komplexerer Moleküle [19; 98; 102; 103]. Infolge der genannten Reaktionen der oxidativen Alterung stellt sich ein Anstieg des in den polaren Gruppen gebundenen Sauerstoffs, eine Erhöhung der mittleren Molmassen und der Verteilungsbreite der Molmassen (Polydispersität) sowie eine Erhöhung der Aromatizität des Bitumens ein [13, S. 64; 39; 98; 103]. Zudem kann bei diesem Alterungsmechanismus eine Massenzunahme beobachtet werden, die jedoch durch ablaufende Kondensations- und Decarboxylierungsreaktionen wieder vermindert werden kann [13, S. 61].
Bezogen auf das kolloidale System des Bitumens stellt sich ein Anstieg des Asphaltengehalts sowie eine Abnahme des Gehalts an Erdölharzen und Aromaten ein [13, S. 64; 23, S. 58; 98; 101]. Für die physikalischen Eigenschaften ergibt sich durch diese Verschiebung der SARA-Fraktionen in den Bereich der höhermolekularen Bestandteile eine Verhärtung, Versprödung und eine reduzierte Kälteflexibilität des Bitumens [14, S. 33; 52; 68; 98]. Zusätzlich führen der Anstieg der höhermolekularen Komponenten und der Anstieg der polaren Gruppen zu einem Anstieg der Viskosität, wobei die alterungsbedingte Viskositätsveränderung insbesondere von den Sulfoxid- und Carbonylverbindungen im Bitumen beeinflusst wird [2, S. 575; 13, S. 61; 99; 105].
Der Grad der oxidativen Alterung wird von verschiedenen Einflussfaktoren bestimmt, zu denen die Zusammensetzung des Bitumens, die vorherrschende Temperatur, die Belastungszeit, die Filmdicke des Bindemittels, die der Luft ausgesetzte Oberfläche und die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zählen [2, S. 575; 12, S. 23; 102; 106]. Nach Petersen [106] haben insbesondere die Temperatur und die Zusammensetzung des Bindemittels einen wesentlichen Einfluss auf das Verhältnis der gebildeten Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen [106].
Weiterhin weisen nach Neumann et al. [13] asphaltenreiche Bitumen sowohl aufgrund des erhöhten Radikalgehalts als auch aufgrund des hohen Anteils an Dispersionsmittel eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der oxidativen Alterung auf, da ein hoher Anteil an Dispersionsmittel die Diffusion des

Sauerstoffs erleichtert [13, S. 64]. Petersen [99] spricht den asphaltenreichen Bitumen weiterhin eine starke Temperaturabhängigkeit der oxidativen Alterung zu, was mithilfe des kolloidalen Modells erklärt wird. Demnach wird die Alterung der asphaltenreichen Bitumen bei niedrigen Temperaturen stärker gehemmt, da die Diffusion des Sauerstoffs aufgrund der zunehmenden Anzahl und Größe der Mizellen erschwert wird. Bei höheren Temperaturen nimmt die Anzahl und Größe der Mizellen jedoch ab, wodurch der Diffusionswiderstand abnimmt und die Oxidationsrate steigt [99].

5.2. Ablauf der Alterung

Die beschriebenen Alterungsmechanismen wirken zu unterschiedlichen Zeitpunkten in variierenden Ausprägungen auf das Bitumen ein, wobei grundsätzlich zwischen der *Kurzzeit-* und der *Langzeitalterung* unterschieden wird [13, S. 60; 23, S. 58; 107, S. 24]. Die Kurzzeitalterung fasst dabei alle Alterungsprozesse zusammen, die während der Lagerung, der Mischgutherstellung, dem Mischguttransport und dem Einbau des Asphalts auftreten [107, S. 24]. Die ersten Alterungsprozesse laufen dabei unmittelbar nach der Herstellung des Bitumens ab, wenn dieses bis zur Auslieferung in Heißlagertanks zwischengelagert wird. In diesen Tanks ist das Bitumen über Tage bis Wochen hohen Temperaturen und dem Kontakt mit Sauerstoff ausgesetzt, wobei sich aufgrund des geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen jedoch lediglich geringfügige Alterungsauswirkungen zeigen [2, S. 576; 10, S. 30]. Nach der Lagerung erfolgt die Herstellung des Asphaltmischguts, für die das Bitumen auf 170°C bis 200°C erwärmt und anschließend mit der getrockneten und heißen Gesteinskörnung bei einer Durchschnittstemperatur von 170°C bis 190°C und atmosphärischer Umgebung für 15 bis 40 s intensiv vermischt wird [2, S. 385; 10, S. 31, 122]. Werden dem Bitumen zudem Additive wie z.B. Polymere hinzugegeben, kann sich die Mischzeit zusätzlich verlängern. Vor dem Einbau des Asphaltmischguts erfolgt i.d.R. eine erneute Lagerung in Heißsilos, bei der das lose geschüttete und somit hohlraumreiche Material wiederum hohen Temperaturen und dem Kontakt mit Sauerstoff ausgesetzt ist. Anschließend wird das Mischgut zum Einbauort transportiert, wobei dieses zur Vermeidung eines übermäßigen Sauerstoffzutritts durch den Fahrtwind sowie zum Schutz vor Witterungseinflüssen abgedeckt werden sollte. Der Einbau des Asphaltmischguts erfolgt ebenfalls bei hohen Temperaturen über 100°C, wobei der Asphalt weiterhin im Konktakt mit Sauerstoff steht [10, S. 31, 122].
Während der Lagerung, der Mischgutherstellung, dem Transport und dem Einbau ist das Bitumen somit vorwiegend hohen Temperaturen und dem Kontakt mit Sauerstoff ausgesetzt, sodass die Kurzzeitalterung im Wesentlichen sowohl die destillative als auch die oxidative Alterung umfasst und sich diese beiden Mechanismen somit überlagern [108]. Beide Mechanismen sind nach Zenke [44] unterschiedlich zeit- und temperaturabhängig, sodass die resultierenden Verschiebungen der Bitumenfraktionen von den jeweiligen Umgebungsbedingungen abhängen. In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften können der oxidativen Alterung jedoch die stärkeren Auswirkungen zugeordnet werden [44; 108].
In der anschließenden Langzeitalterung werden die während der Nutzungsdauer des Asphalts auftretenden Alterungsprozesse infolge des Verkehrs und der Witterung zusammengefasst [2, S. 579; 10, S. 32; 107, S. 24]. Die Auswirkungen der Langzeitalterung zeigen sich dabei vorrangig an der Fahrbahnoberfläche im Bereich der ersten 4 μm bis 3 mm und nehmen über die Tiefe hinweg ab, da die Belastung durch Sauerstoff, schwankende Temperaturen und die Witterung an der Oberfläche am stärksten ist [2, S. 580; 10, S. 32; 14, S. 34; 109, S. V; 110 nach 2, S. 53].
Infolge der auftretenden Alterung bildet sich auf der Fahrbahnoberfläche eine vergleichsweise harte, spröde Schicht aus, die mit den zusätzlich gebildeten höhermolekularen Bestandteilen in Zusammenhang gebracht wird. Diese Schicht bzw. Teile dieser Schicht können durch äußere Einwirkungen wie Wasser, Frost oder mechanische Beanspruchung abgetragen bzw. herausgelöst werden. Durch diesen Materialverlust gelangt das darunter liegende, bisher geschützte Bitumen an die Oberfläche, das nun

einer verstärkten oxidativen Alterung ausgesetzt ist. Nach diesem Prinzip setzt sich die Alterung über Jahre hinweg weiter fort, bis der Bitumenfilm auf einem Gesteinskorn vollständig abgebaut ist [2, S. 580; 101; 111]. In den tieferen Schichten des Fahrbahnaufbaus hängt der Grad der oxidativen Alterung von den Zutrittsmöglichkeiten des Sauerstoffs ab, die vorwiegend durch den Hohlraumgehalt des Asphalts bestimmt werden. So zeigen gut verdichtete Asphalte deutlich geringere Bindemittelverhärtungen als hohlraumreiche Asphalte [2, S. 576, 579f; 10, S. 32; 13, S. 61]. Zusätzlich kann der Sauerstoff auch aus ungebundenen Frostschutzschichten in den Asphalt eindringen und eine oxidative Alterung in den tieferen Schichten des Fahrbahnaufbaus verursachen [10, S. 33].
Somit spielt bei der Langzeitalterung grundsätzlich die oxidative Alterung die wesentliche Rolle, wobei diese begünstigt durch die Witterung insbesondere eine Bitumenverhärtung auf der Fahrbahnoberfläche hervorruft. In den tieferen Schichten zeigen sich aufgrund der abnehmenden Sauerstoffkonzentration deutlich geringere Auswirkungen der oxidativen Alterung. Neben der oxidativen Alterung kommt dem destillativen Alterungsprozess lediglich eine geringe Bedeutung zu, wobei dieser jedoch insbesondere im Sommer bei hohen Temperaturen durchaus auftreten kann. Zusätzlich können bei der Langzeitalterung auch Auswirkungen der Strukturalterung erwartet werden. Grundsätzlich wird die Alterung des Bitumens im Asphalt zudem erheblich von der Gesteinskörnung beeinflusst, wodurch die Verhärtung des Bindemittels zusätzlich verstärkt werden kann [37; 112, S. 63].
Bezüglich der Ausprägung der Alterungserscheinungen zeigen sich infolge der Kurzzeitalterung zunächst sehr starke Eigenschaftsänderungen des Bitumens, während infolge der Langzeitalterung langsamere Alterungsprozesse und somit deutlich geringere Auswirkungen festzustellen sind [2, S. 580; 10, S. 32; 37; 68]. In Abbildung 5.1 ist dieses Phänomen grafisch dargestellt, wobei die Alterungsauswirkungen mithilfe eines sogenannten Alterungsindexes erfasst werden. Der Alterungsindex AI beschreibt das Verhältnis eines Bitumenkennwerts im gealterten und im nicht gealterten Zustand und basiert in Abbildung 5.1 auf der Viskosität η [2, S. 577; 10, S. 32; 107, S. 24; 113; 114].

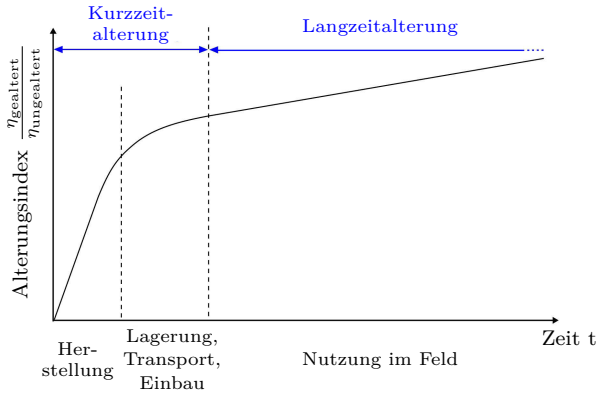


Abb. 5.1.: Auswirkungen der Kurz- und der Langzeitalterung auf die Eigenschaften des Bitumens (nach [2, S. 580])

Zur Untersuchung des Alterungsverhaltens wurden verschiedene Simulationverfahren erarbeitet, wobei als wesentliche Verfahren zur Simulation der Kurzzeitalterung der *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT) nach DIN EN 12607-1 [115] sowie der *Rotating Flask Test* (RFT) nach DIN EN 12607-3 [116] und zur Simulation der Langzeitalterung das Alterungsverfahren mit einem Druckalterungsbehälter (*Pressure Ageing Vessel*, PAV) nach DIN EN 14769 [117] zählen (vgl. Abschnitt 8.4.3). Dabei können mithilfe des RTFOT und des RFT die Auswirkungen der Kurzzeitalterung befriedigend nachgestellt werden, während mithilfe des PAV-Verfahrens hingegen deutlich stärkere Veränderungen in den Bitumeneigenschaften als durch die Langzeitalterung im Feld erreicht werden [118, S. 60; 119]. Dennoch gilt das PAV-Verfahren als Referenzmethode zur Simulation der Langzeitalterung.

6. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

6.1. Prinzip und Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Das Grundprinzip der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) beruht auf den Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung des infraroten Wellenlängenbereichs und den Molekülen der zu untersuchenden Probe. Trifft die Strahlung auf ein Molekül, wird diese teilweise absorbiert und das Molekül zu Eigenschwingungen angeregt [5, S. 403].[1] Die nicht absorbierte Strahlung wird anschließend detektiert und erlaubt anhand der Intensität sowie der Wellenlänge eine Aussage über die in der Probe enthaltenen Verbindungen bzw. Molekülbausteine. Die Darstellung der Messwerte erfolgt in Form eines IR-Spektrums, in dem die Probendurchlässigkeit als Funktion der Wellenlänge bzw. der Wellenzahl aufgetragen wird [4, S. 29].

Der Wellenlängenbereich der infraroten Strahlung liegt zwischen $\lambda = 500$ und 0,75 μm, wobei in der Infrarotspektroskopie anstelle der Wellenlänge λ üblicherweise die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = $^{10.000}/_{\lambda[\mu m]}$ zur Beschreibung der Strahlung herangezogen wird. Die Wellenzahl gibt dabei die Anzahl der elektromagnetischen Wellen längs einer Strecke von einem Zentimeter an, sodass sich die Wellenzahl bei abnehmender Wellenlänge vergrößert [4, S. 11].

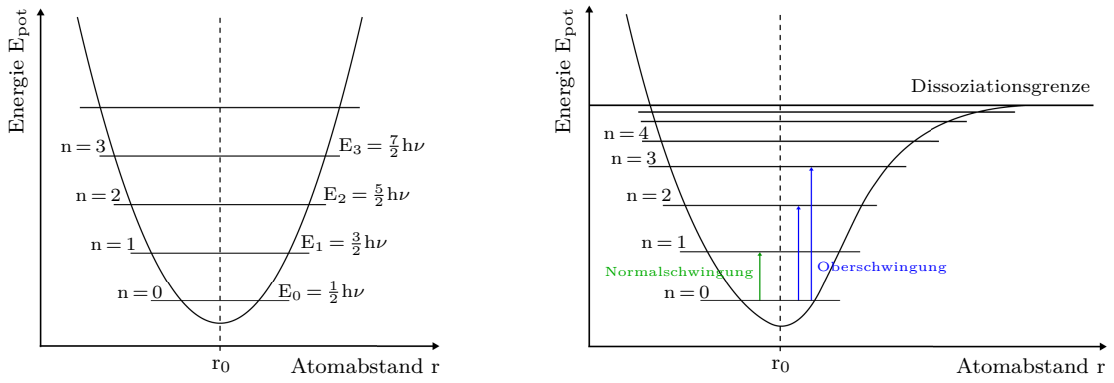
Die Grundlage der IR-Spektroskopie bildet die Energieabsorption der Moleküle, die wiederum auf der Plankschen Quantentheorie basiert. Nach dieser Theorie erfolgt die Absorption der Energie durch die Moleküle jeweils in definierten Portionen, die als Quanten bezeichnet werden. Die Berechnung der jeweils gequantelten Energiepotentiale eines Moleküls erfolgt daher nach der erweiterten Planckschen Gleichung [4, S. 16; 7, S. 230]:

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \cdot h \cdot \nu \qquad \text{(Gl. 6.1)}$$

mit:
- E_n Energieniveau der Schwingung [J]
- n Quantenzahl [-]
- h Plancksche Konstante ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js)
- ν Frequenz der Strahlung [s^{-1}]

In dieser Gleichung stellt die Quantenzahl bzw. Schwingungsquantenzahl n das Schwingungsniveau dar, wobei $n = 0$ die Grundschwingung, $n = 1$ die erste angeregte Schwingung usw. beschreibt. Die gequantelte Energie der angeregten Schwingung bzw. die Menge der absorbierten Energie E_s lässt sich anschließend durch die Differenz $E_s = E_{n+1} - E_n$ berechnen, wobei E_{n+1} die Energie des höheren Energiepotentials und E_n die Energie des niedrigeren Energiepotentials symbolisieren [4, S. 16]. Grafisch lassen sich die einzelnen Schwingungsniveaus wie in Abbildung 6.1a darstellen, wobei dieser Verlauf für ein zweiatomiges Molekül über den Atomabstand r gilt [4, S. 16f]. In dieser Abbildung ist auf der Abszisse

[1] Zusätzlich zu den Schwingungen werden die Moleküle durch die elektromagnetische Strahlung im infraroten Bereich auch zu Rotationen angeregt. Für Flüssigkeiten bzw. Feststoffe weisen diese Rotationen jedoch eine untergeordnete Bedeutung auf, da diese aufgrund der räumlichen Nähe zwischen den Molekülen und den daraus resultierenden Zusammenstößen behindert werden [4, S. 121f; 6, S. 17, 20ff, 31]. Aus diesem Grund sei im Rahmen dieser Arbeit für die Modellvorstellung sowie weitere Ausführungen zu den Rotationen auf [4] und [6] verwiesen.



(a) Harmonischer Oszillator **(b)** Anharmonischer Oszillator

Abb. 6.1.: Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls nach unterschiedlichen Modellen (nach [4, S. 17; 7, S. 230])

der Abstand der Atome r und auf der Ordinate die Energie E aufgetragen. Die parabellförmige Funktion in diesem Diagramm beschreibt die jeweils um die Gleichgewichtslage r_0 auftretenden Schwingungen der Atome und somit die potentielle Energie des schwingenden Systems [4, S. 16; 7, S. 230]. Zusätzlich zum Verlauf der potentiellen Energie sind die zu den Schwingungen gehörenden Energiepotentiale E_0, E_1, E_2, ... dargestellt, die sich entsprechend der Gleichung 6.1 mit den Quantenzahlen n = 0, 1, 2, ... und somit für die verschiedenen Schwingungsniveaus berechnen. Anhand des Verlaufs der potentiellen Energie ist zu erkennen, dass bei zunehmend absorbierter Energiemenge, d.h. bei zunehmenden Werten für n, die Schwingungsamplituden anwachsen und sich somit die Abstände zwischen den einzelnen Atomen während der Schwingung erhöhen. Zudem weist auch der Grundschwingungszustand n = 0 eine gewisse Schwingungsenergie auf, die als Nullpunktenergie definiert ist [4, S. 16]. Dieses gleichmäßig schwingende System wird als harmonischer Oszillator bezeichnet, wobei nach diesem Modell jeweils gleiche Abstände von $\Delta E = h \cdot \nu$ zwischen den einzelnen Energieniveaus vorliegen [4, S. 16f; 7, S. 229]. Bei diesem harmonischen Oszillator ist lediglich ein Übergang vom Energieniveau n = 0 zu n = 1 zulässig, der als *Normalschwingung* bezeichnet wird [4, S. 16].

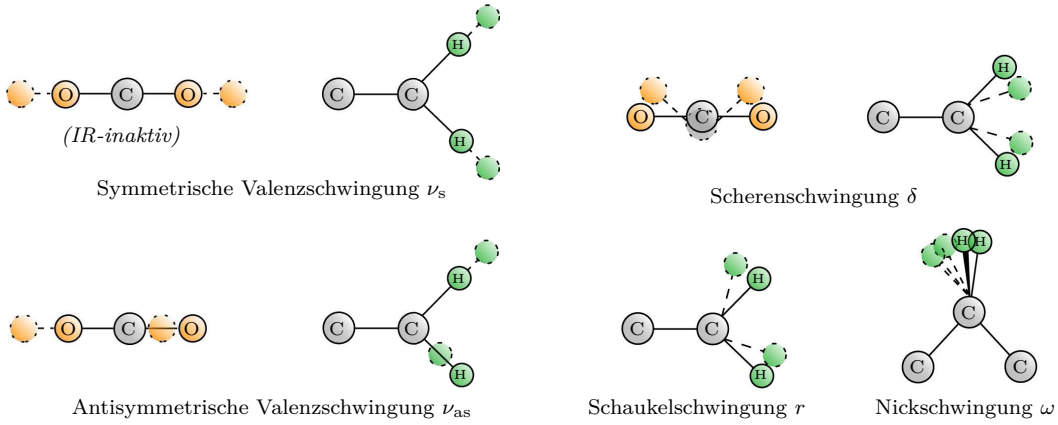
Aufgrund der idealisierten identischen Abstände der Energieniveaus ist die Betrachtung der harmonischen Schwingung jedoch wenig realistisch, weshalb zur differenzierteren Beschreibung der Atomschwingungen das Modell einer anharmonischen Schwingung herangezogen wird (vgl. Abbildung 6.1b). Bei diesem Modell nehmen die Abstände zwischen den Energieniveaus in Richtung der höheren Energie stetig ab, bis die sogenannte Dissoziationsenergie D erreicht wird. Durch die Dissoziationsenergie wird die Größe der möglichen Schwingungsauslenkung begrenzt, sodass diese nicht in das Unendliche anwachsen kann [7, S. 231]. Die durch die IR-Strahlung hervorgerufenen Energieniveaus sind jedoch deutlich geringer, sodass diese die Dissoziationsgrenze nicht erreichen [4, S. 19].

Neben der differenzierteren Beschreibung der Energieniveaus erlaubt die Betrachtung der anharmonischen Schwingung zusätzlich zur Normalschwingung (Übergang von n = 0 auf n = 1) auch weitere Übergange von n = 0 nach n = 2 oder n = 3, was als *Oberschwingungen* bezeichnet wird. Diese Oberschwingungen sind wie auch die Normalschwingungen im IR-Spektrum zu erkennen, wobei die Oberschwingungen deutlich geringer ausgeprägt sind [4, S. 20].

Als Voraussetzung für das Auftreten einer Normal- und Oberschwingung gilt, dass die Energie der einfallenden IR-Strahlung genau die jeweils zu überwindende Energiedifferenz und somit eine definierte Wellenzahl aufweist (Resonanzbedingung). Die Größe der Energiedifferenz hängt dabei von der Bindungsstärke sowie der Masse der beteiligten Atome oder Molekülteile ab, wobei sich die erforderliche Energie mit zunehmender Bindungsstärke und abnehmender Atommasse erhöht [4, S. 18, 20].

Eine weitere Voraussetzung zur Detektion sichtbarer Signale im IR-Spektrum besteht darin, dass sich

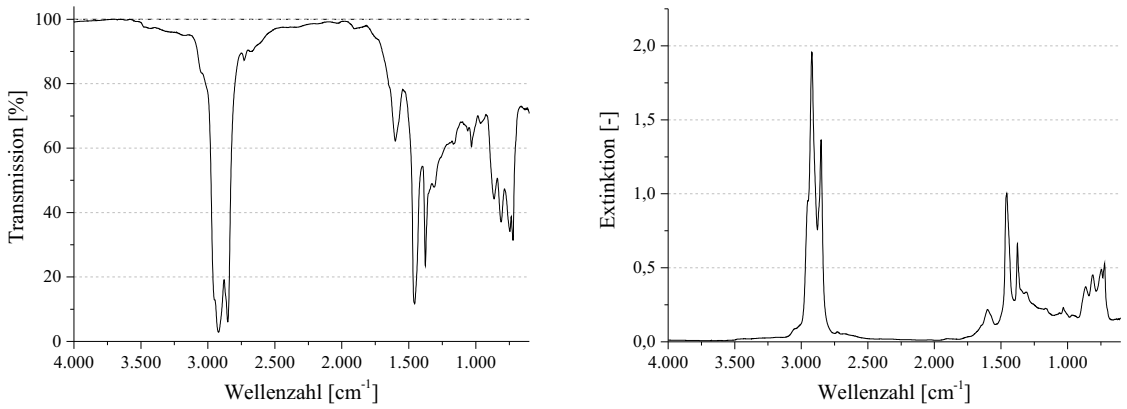
durch die auftretenden Schwingungen das Dipolmoment des jeweiligen Moleküls ändert, da nur in diesem Fall Wechselwirkungen zwischen der elektromagnetischen Strahlung und dem betrachteten Molekül auftreten können [4, S. 21; 6, S. 18]. Ein Dipol bildet sich bspw. in Molekülen mit Atomen unterschiedlicher Elektronegativitäten, die zu einer Polarisierung des Moleküls führen. Die Stärke des Dipols μ berechnet sich dabei zu $\mu = \mathrm{Q} \cdot \mathrm{r}$, wobei Q die Ladung und r den Abstand der Atome beschreibt (nach [4, S. 21]). Durch die bei einer Schwingung auftretenden Änderungen der Atomradien ändert sich somit auch das Dipolmoment. Weist ein Molekül keine Polarität und somit keine Dipoländerung infolge auftretender Schwingungen auf, so ist die Signalintensität im IR-Spektrum verschwindend gering und die auftretende Schwingung wird als IR-inaktiv bezeichnet [4, S. 21f].
Bezüglich der auftretenden Schwingungsarten wird grundsätzlich zwischen den Valenz- und den Deformationschwingungen unterschieden, für die einige Beispiele in Abbildung 6.2 gezeigt sind.



(a) Valenzschwingungen **(b)** Deformationsschwingungen

Abb. 6.2.: Beispiele für mögliche Schwingungsformen der Moleküle am Beispiel von Kohlenstoffdioxid CO_2 und der Methylengruppe CH_2 (nach [4, S. 24, 28; 6, S. 168; 7, S. 237, 249])

Valenz- oder *Streckschwingungen* führen zu Veränderungen der Bindungslängen, wobei diese als symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen auftreten. Für die symmetrische Valenzschwingung zeigt sich jedoch z.B. für lineare Moleküle mit drei Atomen eine IR-inaktive Schwingung, da sich aufgrund der Linearität keine Verschiebung des Massen- bzw. Ladungsschwerpunkts und somit keine Veränderung des Dipolmoments ergibt (vgl. Abbildung 6.2a) [4, S. 22ff].
Unter *Deformations-* oder *Beugungsschwingungen* werden hingegen Schwingungen verstanden, die zu einer Veränderung des Bindungswinkels der Moleküle führen. Grundsätzlich lassen sich auch diese Schwingungen in symmetrische und antisymmetrische Bewegungen unterscheiden. Eine wesentliche Form der Deformationsschwingung stellt die Scherenschwingung dar, die gemeinsam mit einer weiteren Auswahl an Deformationsschwingungen in Abbildung 6.2b dargestellt ist [4, S. 22ff; 6, S. 168].
Die beschriebenen Schwingungsformen können sich in Abhängigkeit der Probe auch überlagern, wobei diese überlagerten Bewegungen als *Kombinationsschwingungen* bezeichnet werden [7, S. 237].
Als Ergebnis der IR-spektroskopischen Untersuchungen ergibt sich ein Spektrum, in dem die Transmission T über die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ aufgetragen wird. Die Transmission beschreibt dabei den Anteil der IR-Strahlung, der nicht von den Molekülen absorbiert und somit durch die Probe durchgelassen wurde (Durchlässigkeit). Die Transmission wird häufig als Prozentwert angegeben und berechnet sich aus den Intensitäten der Strahlungsflüsse der elektromagnetischen Strahlung vor dem Probendurchgang I_0 und nach dem Probendurchgang I zu $\mathrm{T} = {}^{\mathrm{I}}/_{\mathrm{I}_0}$ [4, S. 3, 12; 7, S. 270]. Abbildung 6.3 zeigt beispielhaft das IR-Spektrum eines Bitumens mit den charakteristischen Banden.



(a) Transmissionsspektrum **(b)** Extinktionsspektrum

Abb. 6.3.: IR-Spektrum einer Bitumenprobe

Das Spektrum setzt sich aus einer Grund- oder Basislinie und charakteristischen Banden zusammen. Die durch die gestrichelte Linie verdeutlichte Basislinie verläuft bei ca. 100 % Transmission, wobei diese infolge von Störeinflüssen auch leicht in vertikaler Richtung verschoben sein kann. Die Banden entsprechen jeweils einer auftretenden Absorption der IR-Strahlung, wobei über die Intensität, die Lage und auch die Form dieser Banden ein Rückschluss auf die Struktur eines Moleküls bzw. auf funktionelle Gruppen gewonnen werden kann [4, S. 14]. Einen besonderen Bereich im Spektrum stellt der *Fingerprintbereich* zwischen 1.500 und 600 cm^{-1} dar, in dem besonders viele und charakteristische Banden zu finden sind [4, S. 3, 152; 5, S. 404; 29, S. 14].
Zur quantitativen Auswertung der IR-Spektren müssen die Transmissionsspektren in *Extinktionsspektren* umgerechnet werden, da sich nur in diesen ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration einer absorbierenden Substanz und der absorbierten Energie ergibt [4, S. 59, 231ff; 6, S. 7, 265ff; 120, S. 183f]. Die Umrechnung der Transmission in Extinktion basiert dabei auf dem Lambert-Beerschen Gesetz [4, S. 231f; 6, S. 5; 7, S. 258, 270f]:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{(Gl. 6.2)}$$

mit:
- E Extinktion [-]
- ε Extinktionskoeffizient [$^{l}/_{mol \cdot cm}$]
- c Konzentration [$^{mol}/_{l}$]
- d Schichtdicke [cm]
- I_0 Intensität vor dem Probendurchgang
- I Intensität nach dem Probendurchgang
- T Durchlässigkeit [%]

Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz zeigt sich die Extinktion somit abhängig von dem Extinktionskoeffizienten ε, der Schichtdicke d sowie der Konzentration c der betrachteten Substanz. Um anhand dieser Gleichung einen Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration einer Substanz aufzustellen, müssen demnach der Extinktionskoeffizient ε und die Schichtdicke d bekannt sein oder konstant gehalten werden. Unter der Annahme einer gleichbleibenden Schichtdicke der Proben ist dieser Zusammenhang somit maßgeblich vom Extinktionskoeffizienten ε abhängig, der eine Stoffkonstante der jeweils betrachteten Substanz darstellt. Dieser Koeffizient wird in der Praxis üblicherweise jedoch nicht explizit bestimmt, da der gesuchte Zusammenhang im Allgemeinen mithilfe einer Kalibrierung erstellt wird [4, S. 231f; 6, S. 272f].
Überlagern sich verschiedene Banden bzw. die Banden von verschiedener Molekülbausteine innerhalb des Spektrums, addiert sich die Extinktion bei den entsprechenden Wellenzahlen auf. Zur Erfassung einer Substanz wie bspw. eines speziellen Additivs in einer Probe wird daher traditionell die Betrachtung einer charakteristischen Bande empfohlen, die idealerweise ein Alleinstellungsmerkmal der gesuchten

Substanz ist [4, S. 239; 6, S. 5f]. Durch die zunehmende Verbreitung von multivariaten Auswertungsmethoden finden jedoch auch zunehmend komplexere Mehrkomponentenanalysen Anwendung [6, S. 6], sodass diese auch eine Möglichkeit zur Bitumenanalyse bieten. Für die Anwendung der multivariaten Analysemethoden werden die Spektren neben der Umrechnung in Extinktionsspektren üblicherweise weiter vorverarbeitet, da eine Spektrenvorverarbeitung die Ergebnisse der Mehrkomponentenanalyse signifikant verbessern kann [120, S. 185]. Zu den möglichen Vorverarbeitungsmethoden zählen u.a. Basis- und Basislinienkorrektur, Glättungen der Spektren, Normierungen, Standardisierungen sowie die Bildung der Ableitungen [4, S. 60ff; 120, S. 185ff].

6.2. Spektrometeraufbau und Reflexionsmesstechnik

Der Aufbau eines klassischen Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers basiert auf einem Michelson-Interferometer, das in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt ist.

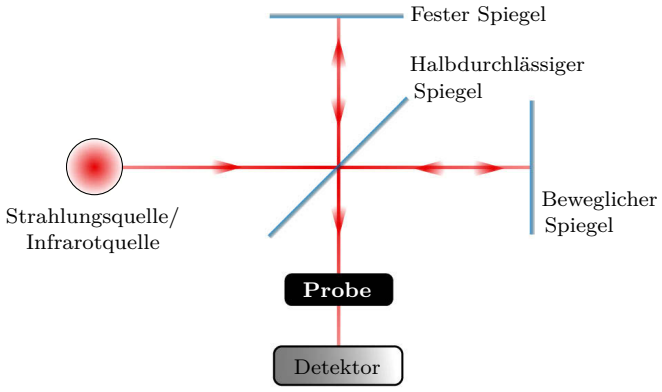
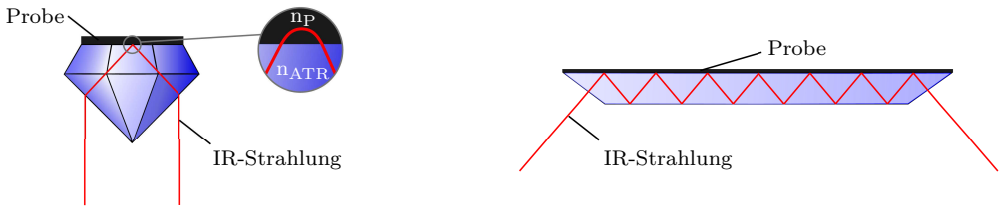


Abb. 6.4.: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers (nach [4, S. 38; 27, S. 35])

Das Michelson-Interferometer setzt sich im Wesentlichen aus einer Strahlenquelle bzw. Infrarotquelle, diversen Spiegeln zur Strahlenteilung und -reflexion sowie einem Detektor zusammen. Von der Infrarotquelle gelangt die polychromatische Strahlung auf einen halbdurchlässigen Spiegel, wo diese zum Teil reflektiert wird. Der reflektierte Teil der Strahlung gelangt auf einen feststehenden Spiegel, wo dieser wiederum reflektiert wird, anschließend zum Teil den halbdurchlässigen Spiegel passiert und zur Probe geleitet wird. Der von der Infrarotquelle ausgehende Teil der Strahlung, der den Strahlungsteiler passiert, gelangt auf einen beweglichen Spiegel. Die an dem beweglichen Spiegel reflektierte Teilstrahlung gelangt wiederum an den halbdurchlässigen Spiegel, an dem diese zum Teil reflektiert und somit ebenfalls zur Probe geleitet wird. In Abhängigkeit der Auslenkung des beweglichen Spiegels werden die beiden Teilstrahlen überlagert (Interferenz), sodass die Probe mit einer Strahlung unterschiedlicher Intensität und Wellenlänge durchstrahlt wird. Nach dem Passieren der Probe wird die Strahlung vom Detektor gemessen, wobei die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels erfasst wird. Als Ergebnis der Analyse ergibt sich ein Interferogramm, das mithilfe der Fourier-Transformation in Transmissionsspektren umgewandelt wird [4, S. 38ff; 7, S. 244ff; 27, S. 34]. Als Quelle für die IR-Strahlung werden u.a. thermische Strahler in Form von glühenden festen Körpern verwendet, wobei typischerweise Nernst-Stifte, Stäbchen aus Yttrium- und Zirconiumoxid sowie aus Siliziumcarbid genutzt werden. Als Detektoren dienen u.a. pyroelektrische Empfänger aus Triglycerinsulfat (TGS) oder Lithiumtantalat ($LiTaO_3$), die als thermische Detektoren Wärmeenergie in elektrische Signale umwandeln [4, S. 31, 47; 6, S. 42, 46].[2]

[2] Der pyroelektrische Effekt basiert auf einer durch eine Temperaturänderung hervorgerufene, spontane elektrische Polarisation des Dielektrikums eines Kondensators, das als elektrisches Signal gemessen wird [4, S. 47; 6, S. 46].

Bezüglich des Kontakts zwischen der Infrarotstrahlung und dem Probenmaterial erfolgt in der klassischen Infrarotspektroskopie eine Durchstrahlung der Proben, wofür jedoch eine spezielle Aufbereitung sowie die Einbettung der Proben in ein wenig absorbierendes Material wie bspw. Kaliumbromid erforderlich ist [4, S. 29ff, 82ff; 6, S. 73ff]. Zudem können sich bei der Durchstrahlung Probleme mit Probensubstanzen ergeben, die lediglich eine geringe Durchlässigkeit der IR-Strahlung erlauben [7, S. 242]. Für diese Proben ist die Verwendung einer alternativen Messtechnik, der sogenannten Technik der abgeschwächten Totalreflexion (ATR - *Attenuated Total Reflection*), zielführender. Bei dieser Technik wird die Probe von der Strahlung nicht durchstrahlt, sondern die von der Oberfläche reflektierte Strahlung untersucht. Die Reflexionsspektroskopie ist dabei unabhängig von der Schichtdicke und der Strahlungsdurchlässigkeit der Probe. Für diese Methode wird die Probe flächendeckend auf eine ATR-Einheit aufgebracht. Liegt der Brechungsindex der Probe (n_P) unterhalb des Indexes der ATR-Einheit (n_{ATR}), erfolgt bei Einstrahlung eines größeren Winkels als dem kritischen Winkel eine Totalreflexion der Strahlung [27, S. 35]. Trotz der Totalreflexion dringt die Strahlung geringfügig in die optisch dünnere Probe ein, wobei die Eindringtiefe ungefähr der aufgebrachten Wellenlänge entspricht und bei der betrachteten Infrarotspektroskopie einen Bereich um 5 μm erreicht [4, S. 149; 7, S. 242; 118, S. 118]. Dieses Phänomen wird als Evaneszenz bezeichnet und beschreibt den Umstand, dass bei einer Totalreflexion elektromagnetischer Strahlung zwischen einem optisch dichteren und einem optisch dünneren Material elektromagnetische Felder im optisch dünneren Medium auftreten. Diese elektromagnetischen Felder nehmen hinter der Kontaktfläche zum optisch dünneren Medium exponentiell ab, wobei dieses geringfügige Eindringen der Strahlung zur Absorption von Energiequanten durch die in der Probe enthaltenen Moleküle ausreicht [121, S. 3, 13ff].
Abbildung 6.5 zeigt zwei verschiedene ATR-Einheiten, die sich in der Anzahl der Reflexionen unterscheiden. Gegenüber der Einfachreflexion weisen Messungen auf Grundlage der Mehrfachreflexion eine längere Messzeit auf, während diese jedoch eine Verbesserung der Spektrenqualität erlauben, da durch die mehrfache Energieabsorption die Intensitäten der Banden verstärkt und sich somit ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis einstellt [4, S. 142f; 7, S. 242].



(a) ATR-Einheit mit Einfachreflexion

(b) ATR-Einheit mit Mehrfachreflexion

Abb. 6.5.: Schematische Darstellung verschiedener ATR-Einheiten (nach [4, S. 144; 27, S. 36; 121, S. 2; 122])

Grundsätzlich kann die Probe bei der ATR-Technik unmittelbar oder in gelöster Form auf die verschiedenen Einheiten aufgebracht werden, sodass im Gegensatz zur Durchstrahlungstechnik keine verfälschende Probenpräparation erfolgen muss und die Proben somit unter realen Prozessbedingungen untersucht werden können [27, S. 35]. Zudem können aufgrund der Unempfindlichkeit der Technik gegenüber der Schichtdicke und der Strahlungsdurchlässigkeit der Proben auch dicke und stark absorbierende Materialien untersucht werden [8, S. 17]. Bei den ermittelten Spektren handelt es sich aufgrund der angewandten Technik um Reflexionsspektren, die nicht direkt mit den mittels Durchstrahlung gemessenen Spektren vergleichbar sind [4, S. 69; 6, S. 124]. Dennoch werden auch die Reflexionsspektren üblicherweise in Form von Transmissionsspektren dargestellt (nach [4, S. 70; 6, S. 125]), weshalb die Angabe der Messmethodik zwingend erforderlich ist.

Probleme können sich bei der ATR-Technik aufgrund von Streueffekten zeigen, die u.a. an Streuzentren auf der Oberfläche wie z.B. Oberflächenpartikel, Risse oder anderen Fehlstellen auftreten. Die gemessene Intensität ist somit nicht mehr ausschließlich von der Absorption der Probe, sondern weiterhin auch von der auftretenden Streuung abhängig. Weiterhin können sich zusätzliche Einflüsse aus Interferenzen, Beugungs- oder Brechungseffekten ergeben, wobei sich diese Effekte sowie möglicherweise auftretende Streuungen durch den chemometrischen Ansatz und eine geeignete Datenvorverarbeitung von den chemischen Informationen der Spektren trennen lassen [8, S. 255ff].

6.3. Möglichkeiten der FTIR-Spektroskopie in der Bitumenanalyse

Qualitative Spektrenauswertung

Eine erste Zielsetzung der FTIR-Spektroskopie ist die qualitative Bestimmung der in einer Probe vorliegenden funktionellen Gruppen und Molekülbausteine, wofür die im Spektrum auftretenden Banden den jeweiligen Funktionalitäten zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist in Abbildung 6.6 für ein typisches Bitumenspektrum dargestellt.

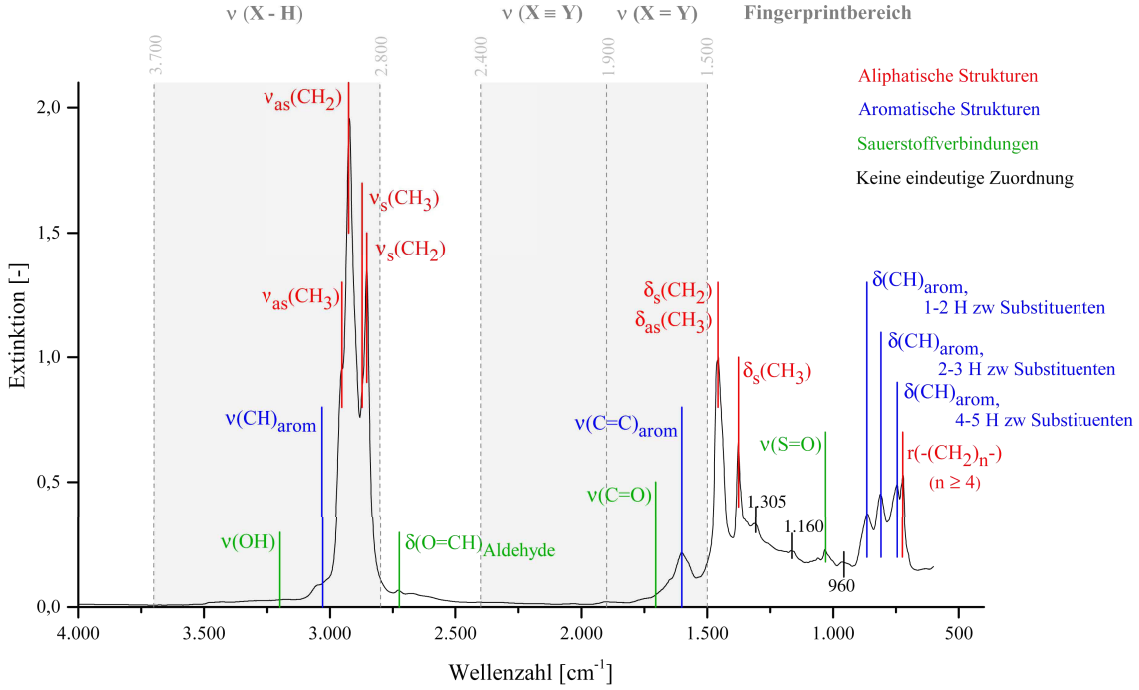


Abb. 6.6.: Zuordnung der Funktionalitäten zu den Spektrenbanden eines Bitumens (X = C, O, N; Y = C, N; ν - Valenzschwingungen; δ, r - Deformationsschwingungen) (nach [4, S. 159f; 6, S. 165ff, 172f, 178, 182f, 194, 204ff, 231, 238; 7, S. 248; 118, S. 125f; 123–125])

Generell können die Wellenzahlbereiche des FTIR-Spektrums verschiedenen Schwingungsarten zugeordnet werden, wobei im Bereich zwischen 3.700 und 2.800 cm^{-1} vorwiegend X-H-Valenzschwingungen ($\nu(X-H)$), im Bereich zwischen 2.400 und 1.900 cm^{-1} vorwiegend X≡Y-Valenzschwingungen ($\nu(X \equiv Y)$) und im Bereich zwischen 1.900 und 1.500 cm^{-1} vorwiegend X=Y-Valenzschwingungen ($\nu(X = Y)$) auftreten. Darin kann die Variable X durch die Elemente Kohlenstoff C, Sauerstoff O und Stickstoff N ersetzt werden, während die Variable Y die Elemente Kohlenstoff C und Stickstoff N annehmen kann. Im Fingerprintbereich mit Wellenzahlen kleiner 1.500 cm^{-1} sind demgegenüber Valenzschwingungen schwerer Atome sowie Deformationsschwingungen zu finden [7, S. 248]. Anhand dieser Zordnung sowie des dargestellten Spektrums lässt sich bereits feststellen, dass Dreifachbindungen verschiedener Atome

im Bitumen eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr setzt sich das Bitumen aus Verbindungen mit Einfach- und Zweifachbindungen zusammen, die teilweise direkt zu identifizieren sind. Grundsätzlich lassen sich die im Bitumen vorliegenden Verbindungen in drei verschiedene Gruppen unterteilen, zu denen die aliphatischen, die aromatischen und die sauerstoffhaltigen Strukturen zählen.
Die aliphatischen Strukturen des Bitumens werden durch verschiedene Schwingungen der Methyl- (CH_3) und der Methylengruppe (CH_2) charakterisiert. In Bezug auf die Methylgruppe zeigt sich bei einer Wellenzahl von ca. 2.955 cm^{-1} die antisymmetrische ($\nu_{as}(CH_3)$) und bei ca. 2.870 cm^{-1} die symmetrische Valenzschwingung ($\nu_s(CH_3)$), während bei einer Wellenzahl von ca. 1.455 cm^{-1} die antisymmetrische ($\delta_{as}(CH_3)$) und bei ca. 1.375 cm^{-1} die symmetrische Deformationsschwingung ($\nu_s(CH_3)$) auftreten. Für die Methylengruppe lassen sich die antisymmetrische Valenzschwingung ($\nu_{as}(CH_2)$) hingegen bei ca. 2.925 cm^{-1}, die symmetrische Valenzschwingung ($\nu_s(CH_2)$) bei ca. 2.850 cm^{-1} und die symmetrische Deformationsschwingung ($\delta_s(CH_2)$) bei ca. 1.455 cm^{-1} finden [4, S. 159f; 6, S. 165ff; 118, S. 125f; 123–125]. Die Valenzschwingungen der Methyl- und der Mehtylengruppe liegen somit im Spektrum nah beieinander, wobei sich die Schwingungen der Methylgruppe jeweils als Schulter an den Schwingungsbanden der Methylengruppen zeigen und daher eine grobe Trennung der Schwingungsbanden erlauben. In Bezug auf die Deformationsschwingungen bei ca. 1.455 cm^{-1} ist hingegen keine separate Betrachtung der Methyl- und Methylengruppe möglich, da die dazugehörigen Banden aufgrund des noch geringeren Abstands miteinander verschmelzen.
Weiterhin tritt bei einer Wellenzahl von ca. 720 cm^{-1} eine weitere Deformationsschwingung der Methylengruppe in Form einer Schaukelschwingung ($r(-(CH_2)_n-)$) auf. Diese Schwingung wird im IR-Spektrum sichtbar, wenn mindestens vier Methylengruppen ($n \geq 4$) in einer Reihe und somit vergleichsweise langkettige Alkane auftreten [4, S. 167; 6, S. 166; 7, S. 249; 29, S. 54; 118, S. 125f; 123].
Neben den aliphatischen Verbindungen liegen im Bitumen weiterhin auch aromatische Strukturen vor, die sich zum einen im Wellenzahlbereich um 3.030 cm^{-1} in Form der Valenzschwingung der aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen ($\nu(CH)_{arom}$) und um 1.600 cm^{-1} in Form von Valenzschwingungen aromatischer Ringsysteme ($\nu(C=C)_{arom}$) zeigen. Zum anderen treten im Bereich zwischen ca. 895 und 730 cm^{-1} drei Banden infolge von Deformationsschwingungen aromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen ($\delta(CH)_{arom}$) auf. Diese Banden ergeben sich infolge unterschiedlich positionierter Substituenten der Aromaten, wobei die Position durch die Anzahl an Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten unterschieden wird. Der erste Peak bei ca. 865 cm^{-1} beschreibt dabei Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten, der zweite Peak bei ca. 810 cm^{-1} Aromaten mit zwei bis drei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten und der dritte Peak bei ca. 745 cm^{-1} Aromaten mit vier Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten oder lediglich einem Substituenten [6, S. 183, 230f; 118, S. 125f; 123; 125].[3] Zur Veranschaulichung dieser unterschiedlich substituierten Aromaten zeigt Abbildung 6.7 einige Beispiele für mögliche Verbindungen, die mit diesen Banden erfasst werden.

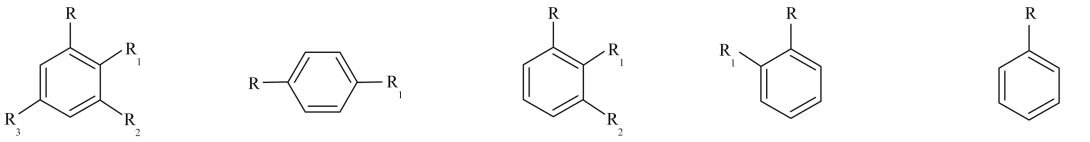


Abb. 6.7.: Beispiele von Aromaten mit unterschiedlicher Anzahl und Positionen der Substituenten R_i

[3] Bezüglich der Banden der aromatischen Verbindungen bleibt zu beachten, dass sich diese aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit denen der Alkene überlagern können [6, S. 180f]. Da diese Banden des Bitumenspektrums in der Literatur jedoch ausschließlich den aromatischen Strukturen zugeordnet wurden [27, S. 38; 29, S. 54; 118, S. 125f; 123; 124], werden diese auch im Rahmen dieser Arbeit den aromatischen Bitumenbestandteilen zugeordnet.

Weiterhin zeichnet sich das Bitumenspektrum durch Banden verschiedener sauerstoffhaltiger Strukturen aus, die trotz der vergleichsweise geringen Intensitäten zum Teil wesentliche Charakterisierungsgrößen bilden. Dabei kommt insbesondere den Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen eine entscheidende Bedeutung zu, da diese als geeingete Indikatoren zur Bewertung des Alterungsfortschritts des Bitumens gelten [39; 103; 104; 118, S. 148; 125–129]. Die Carbonylgruppe zeigt sich generell in Form der Valenzschwingung ($\nu(C=O)$) im Bereich von ca. 1.700 cm^{-1} und fasst verschiedene Verbindungsklassen zusammen, zu denen u.a. Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Ester zählen. Bei vielen Bitumen wird diese Bande erst infolge einer fortschreitenden Alterung sichtbar und ist im nicht gealterten Zustand des Bitumens wie auch in Abbildung 6.6 noch nicht zu erkennen. Die Valenzschwingung der Sulfoxidgruppe ($\nu(S=O)$) findet sich bei einer Wellenzahl von ca. 1.030 cm^{-1} und somit im Fingerprintbereich des Bitumenspektrums [6, S. 238; 118, S. 125f].
Neben der Carbonyl- und der Sulfoxidgruppe zeigen sich im Bitumenspektrum noch weitere Banden sauerstoffhaltiger Verbindungen wie bspw. die Valenzschwingung der Hydroxygruppe ($\nu(OH)$) im Wellenzahlbereich um 3.200 cm^{-1}. Die Gruppe wird insbesondere durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen im FTIR-Spektrum sichtbar und deutet auf das Vorliegen von Alkoholen oder Carbonsäuren hin [4, S. 179, 185; 6, S. 191, 194, 205f]. Weiterhin treten im Bitumen Aldehyde auf, die sich als O=C-H-Deformationsschwingung bei ca. 2.730 cm^{-1} zeigen [6, S. 204; 124].
Für einen Großteil der im Bitumenspektrum auftretenden Banden liegt somit eine Identifizierung der zugehörigen Verbindungen vor, während für einige zusätzliche Banden im Fingerprintbereich jedoch keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Die Ursache liegt in der Charakteristik des Fingerprintbereichs, da in diesem Bereich die Banden der Schwingungswechselwirkungen aller Atome auftreten und sich gegenseitig überlagern können. Zudem kann es infolge der Schwingungsüberlagerungen verschiedener Verbindungen auch zu Lageverschiebungen der auftretenden Banden kommen, wodurch die Interpretation dieser Peaks zusätzlich erschwert wird [4, S. 3, 155; 8, S. 156]. Aus diesen Gründen können im Fingerprintbereich lediglich starke Banden identifiziert werden, wobei im Bereich zwischen 1.270 und 1.000 cm^{-1} insbesondere Schwingungen C-O-haltiger Verbindungen auftreten [4, S. 159; 6, S. 162f].
Generell zeigen sich im Bitumenspektrum nach Abbildung 6.6 drei nicht eindeutig zu identifizierende Banden, für die im Folgenden mögliche Zuordnung aufgeführt sind. Für die Banden bei den Wellenzahlen von ca. 1.305 cm^{-1} und 960 cm^{-1} ergibt sich bspw. eine möglichliche Zuordnung zu den Carbonsäuren, da bei ca. 1.305 cm^{-1} die Valenzschwingung der C-O-Verbindung der Carbonsäuren ($\nu(CO)$) und bei ca. 960 cm^{-1} die Deformationsschwingung der Wasserstoffbrückenbindungen der Carbonsäuren ($\delta(-OH\cdots O)$) zu finden sind. Weiterhin weisen die Carbonsäuren eine COH-Deformationsbande im Bereich von 1.440 bis 1.395 cm^{-1} sowie eine Valenzschwingung der Hydroxygruppe ($\nu(-OH\cdots O)$) bei ca. 2.660 cm^{-1} auf, die sich demnach möglicherweise mit den Schwingungen der Methyl- und Methylengruppe überlagern bzw. im Grundrauschen des Spektrums vorliegen könnten (nach [6, S. 207]).
Alternativ könnten die Banden bei 1.305 und 1.160 cm^{-1} auch den Sulfonen zugeordnet werden, wobei sich bei ca. 1.305 cm^{-1} die antisymmetrische Valenzschwingung und bei ca. 1.160 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung der R_2SO_2-Verbindung einstellen könnte (nach [6, S. 238; 118, S. 125f]). Für die Bande bei 1.160 cm^{-1} wäre auch eine Zuordnung zu den aliphatischen Ketonen möglich, deren Carbonylgruppe an eine Methylgruppe angrenzt (nach [6, S. 202]).
Die Bande bei einer Wellenzahl von ca. 960 cm^{-1} könnte neben der Zuordnung zu den Carbonsäuren weiterhin eine Zugehörigkeit zu den Alkenen zeigen, da an dieser Stelle die Deformationsschwingung der C-H-Verbindungen ($\delta(CH)$) der mono- oder disubstituierten Alkenen zu finden ist [6, S. 173].
Anhand dieser Beschreibungen wird deutlich, dass die Zuordnung der Banden insbesondere im Fingerprintbereich durch das Auftreten verschiedener Schwingungen und die Komplexität des Bitumens deutlich erschwert wird. Dabei ist nicht auszuschließen, dass sich die Banden verschiedener Schwingungen überlagern und somit gar nicht eindeutig zu identifizieren sind.

Semi-quantitative und quantitative Auswertung

Während zur qualitativen Auswertung der Bitumenspektren auch die Transmissionsspektren herangezogen werden können, ist für eine quantitative Auswertung die Betrachtung der Extinktionsspektren aufgrund der Linearität zur Konzentration der einzelnen Substanzen zwingend erforderlich [4, S. 59, 231ff; 6, S. 7, 265ff; 120, S. 183f]. Der in Gleichung 6.2 aufgeführte Zusammenhang erlaubt dabei auch die Umrechnung von Spektren aus Reflexionsmessungen wie der ATR-Technik, wobei die Zusammenhänge zwischen der Extinktion und der Konzentration der Substanz in diesem Fall eine leichte Nichtlinearität erhalten können [120, S. 184]. Die Ursache dafür liegt in der Abhängigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes von der Schichtdicke d (vgl. Gleichung 6.2), die in der Reflexionstechnik mit der Eindringtiefe der IR-Strahlung in die Probe gleichgesetzt wird. Diese Eindringtiefe kann sich abhängig von den Randbedingungen jedoch verändern, sodass diese nicht als durchweg konstant betrachtet werden kann [118, S. 120]. Nach van den Bergh [118] tritt dieses Problem jedoch insbesondere bei Auswertungen von Proben auf, die mit unterschiedlichen Spektrometern analysiert wurden [118, S. 121]. Dennoch ist auch aufgrund unterschiedlicher Probenbeschaffheit nicht auszuschließen, dass bspw. bei starken Heterogenitäten innerhalb der Proben unterschiedliche Eindringtiefen entstehen. Durch eine ausreichend hohe Anzahl an Eindringpunkten in Form einer hohen Anzahl an Reflexionen bzw. Einzelmessungen wird diesem Phänomen jedoch entgegengewirkt, da dieser Fehler durch eine Mittelung des Spektrums und somit der Eindringtiefe reduziert wird.

Bei der Auswertung wird grundsätzlich zwischen der semi-quantitativen und der quantitativen Analyse unterschieden, wobei die quantitative Auswertung den chemometrischen Ansatz unter Berücksichtigung des gesamten relevanten Spektrums umfasst. Bei der semi-quantitativen Auswertung werden hingegen lediglich einzelne Banden des Spektrums herangezogen, wobei diese im Bereich der Bitumenanalyse überwiegend zur Bewertung des oxidativen Alterungsverhaltens eingesetzt werden. Dafür werden insbesondere die Carbonylbande bei ca. 1.700 cm^{-1} und die Sulfoxidbande bei ca. 1.030 cm^{-1} herangezogen. Die infolge der Alterung auftretenden Veränderungen der Bitumenzusammensetzung sind durch einen Anstieg dieser Banden nachzuvollziehen, wobei das Ausmaß des Anstiegs abhängig vom jeweiligen Bitumen und dessen Alterungsempfindlichkeit ist [39; 103; 104; 118, S. 148; 125–129].

Zur Erfassung der einzelnen Banden kommen sowohl die Peakhöhen und -flächen als auch daraus berechnete Indices $I_{C=O}$ und $I_{S=O}$ zum Einsatz [104; 118, S. 124; 125–131], die als Maß für die Konzentration der einzelnen Verbindungsgruppen angenommen werden (nach [39]). Zur Berechnung der Peakflächen wurden dabei verschiedene Vorgehensweisen erarbeitet, wobei insbesondere zwischen einer Integration bis zur Basislinie und einer Integration zwischen den Talpunkten der einzelnen Banden unterschieden wird [39; 104; 118, S. 127ff; 124–127].

Neben den Indizes für die Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen werden zur Bewertung der Alterung teilweise noch weitere, strukturelle Indizes herangezogen, zu denen der Aliphatenindex, der Index der verzweigten Aliphaten, der Index der langkettigen Aliphaten und der Aromatenindex zählen [118, S. 131f; 124; 126; 131; 132]. Mithilfe dieser Indizes können die aliphatischen und aromatischen Strukturen im Bitumen detaillierter erfasst werden, wobei zur Berechnung des Aliphatenindexes die Flächen der Deformationsschwingungen der Methyl- (CH_3) und der Methylengruppen (CH_2-) im Bereich von 1.500 bis 1.350 cm^{-1} auf die Referenzfläche aus allen signifikanten Spektrenbanden bezogen werden [118, S. 131f]. Ein steigender Aliphatenindex I_{aliph} beschreibt dabei einen zunehmenden Aliphatengehalt.

Weiterhin können die aliphatischen Strukturen hinsichtlich der Verzweigungen bewertet werden, wofür die Bandenfläche der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe (CH_3) auf die Bandenfläche der übrigen aliphatischen Strukturen bezogen wird [118, S. 131f; 124; 126; 132]. Mithilfe dieses Indexes $I_{aliph,verzw}$ können Veränderungen in den aliphatischen Strukturen des Bitumens erfasst werden, wobei ein ansteigender Index die Bildung neuer verzweigter Strukturen verdeutlicht [124].

Kister et al. [131] und Lamontagne et al. [132] führten zudem den Index der langkettigen Aliphaten $I_{aliph,lang}$ ein, der sich aus der Bandenfläche der Schwingung der Methylengruppe (CH_2) bei ca. 720 cm^{-1} bezogen auf die Bandenflächen der Deformationsschwingungen der Methyl- (CH_3) und der Methylengruppe (CH_2) im Bereich von 1.500 und 1.350 cm^{-1} berechnet [131; 132]. Demnach verdeutlicht ein wachsender Index $I_{aliph,lang}$ einen Anstieg der langkettigen, aliphatischen Moleküle im Bitumen.
Neben den Aliphaten können weiterhin auch die aromatischen Strukturen mithilfe des Aromatenindexes I_{arom} detaillierter erfasst werden, wofür die Bandenfläche der Valenzschwingungen der aromatischen Ringsysteme (C=C) bei ca. 1.600 cm^{-1} auf die Referenzfläche der übrigen Spektrenbanden bezogen wird [118, S. 131f; 124; 126; 132]. Der Aromatenindex I_{arom} erlaubt Aussagen über die an den aromatischen Ringsystemen auftretenden Veränderungen, wobei mit steigendem Index I_{arom} eine Aromatisierung der Bitumenmoleküle und somit ein Anstieg der Aromatizität verdeutlicht wird [124].
Anhand der genannten Peakhöhen, -flächen und Indizes wurde in verschiedenen Arbeiten das Alterungsverhalten der Bitumen verfolgt. Dabei ist infolge der Alterung ein Anstieg der Carbonyl- und Sulfoxidbanden festzustellen, wobei mit zunehmender Alterungszeit auch ein intensiverer Anstieg eintritt [39; 103; 104; 118, S. 233; 124–129]. Zudem konnten für diese Banden Zusammenhänge zu verschiedenen physikalischen Kennwerten des Bitumens gefunden werden, wobei sich mit steigenden Carbonyl- und Sulfoxidbanden ein steigender Erweichungspunkt Ring und Kugel, eine abnehmende Penetration sowie ein steigender komplexer Schermodul und somit eine zunehmende Verhärtung des Bitumens einstellte [83; 118, S. 234f; 130]. Bezüglich der aliphatischen und aromatischen Strukturen zeigten sich für verschiedene Bitumen unterschiedliche Auswirkungen der Alterung, sodass diese von der Herkunft und somit von der Zusammensetzung abhängig zu sein scheinen [118, S. 148, 227ff; 124; 126; 132]. Zudem waren für die aliphatischen und aromatischen Indizes auch mit stetigem Alterungsfortschritt keine einheitlichen Veränderungen oder Trends auszumachen, da sich während des Alterungsprozesses sowohl Anstiege als auch Abfälle der Indizes zeigten [118, S. 227ff; 132].

Zur qualitativen sowie zur semi-quantitativen Auswertung der IR-Spektren werden somit jeweils einzelne Banden der IR-Spektren herangezogen, wodurch jedoch lediglich ein Bruchteil der tatsächlich in den Spektren enthaltenen Informationen gewonnen wird. Um weitere, umfassendere Informationen über die Struktur des Bitumens zu erhalten, sollte das gesamte relevante IR-Spektrum mithilfe von multivariaten Analysemethoden betrachtet werden. Eine weit verbreitete multivariate Analysemethode stellt die Faktorenanalyse (FA) dar, mit der zum einen die zur Beschreibung des IR-Spektrums erforderlichen Wellenzahlen auf eine deutlich geringere Anzahl an Faktoren reduziert werden können. Zum anderen erlaubt die FA auf der Grundlage der Datenreduzierung das Hervorheben von Eigenschaftsunterschieden und somit eine Differenzierung zwischen den betrachteten Objekten bzw. Proben [133, S. 330ff]. Eine detaillierte Beschreibung der Faktorenanalyse ist im Abschnitt 9.1.1 zu finden.
Bezogen auf FTIR-ATR-Spektren von Bitumen konnte Thimm [29] durch die Anwendung einer Faktorenanalyse grundsätzlich eine Unterscheidung verschiedener Proben entsprechend der Provenienz des zugrunde liegenden Erdöls, der Sorte des Bitumens bei gleicher Provenienz und des Herstellungsjahrs erreichen. Zusätzlich konnte Thimm [29] anhand der Ergebnisse der Faktorenanalyse die relevanten Wellenzahlen für die Unterscheidung der Bitumenproben hinsichtlich der Provenienz des zugrunde liegenden Erdöls identifizieren. Nach diesen Ergebnissen sind zur Unterscheidung der Provenienz die Wellenzahlbereiche zwischen 2.980 und 2.380 cm^{-1} (Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen CH_3 und CH_2), zwischen 1.780 und 1.550 cm^{-1} (Carbonylverbindungen C=O und aromatische Verbindungen C=C) sowie zwischen 1.180 und 896 cm^{-1} (Sulfoxidverbindungen S=O) entscheidend [29, S. 68ff]. Diese Ergebnisse basieren allerdings auf einer sehr geringen Probenanzahl von lediglich drei bis sechs Bitumenproben, weshalb diese bislang nicht verallgemeinbar sind.
Als Grundlage der Auswertung nutzte Thimm [29] die relevanten Bereiche der FTIR-ATR-Spektren

der Bitumen im Wellenzahlbereich zwischen 3.500 und 2.500 cm^{-1} sowie 1.800 und 700 cm^{-1}, die zur Optimierung der Auswertung einer multiplikativen Signalkorrektur (*Extended Multiplicative Signal Correction* EMSC) zur Eliminierung von Streueffekten unterzogen wurden [29, S. 57; 120, S. 198f].
Hongfu et al. [134] wandten über die FA hinaus multivariate Regressionsanalysen an, um funktionelle Zusammenhänge zwischen den FTIR-ATR-Spektren unterschiedlicher Erdölrückstände und verschiedenen chemischen und physikalischen Kennwerten zu erstellen. Als multivariate Regressionsanalyse nutzten Hongfu et al. [134] die *Partial Least Square Regression* (PLSR), die durch die Ermittlung einer Linearkombination die Berechnung von Zielgrößen anhand der unterschiedlich gewichteten Wellenzahlen erlaubt (nach [120, S. 111ff]). Eine detaillierte Beschreibung des Prinzips sowie der Möglichkeiten der PLSR sind im Abschnitt 9.1.3 zu finden.
In Bezug auf die Erdölrückstände wurden von Hongfu et al. [134] sowohl Short und Long Residues als auch gecrackte Rückstände betrachtet, während als Kennwerte u.a. die Gehalte der SARA-Fraktionen sowie verschiedener Elemente (Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff), die Dichte und die Viskosität bestimmt wurden. Zur Datenvorverarbeitung erfolgte sowohl die Bildung der 1. und der 2. Ableitung als auch eine Mittenzentrierung der Spektren, während die relevanten Bereiche in Abhängigkeit des jeweils betrachteten Kennwerts im Bereich zwischen 1.880 und 670 cm^{-1} variierten. Mithilfe der vorverarbeiteten Spektren und der PLSR konnten anschließend Modelle erstellt werden, mit denen eine Erfassung der genannten Kennwerte in Form der SARA-Gehalte, verschiedener Elementgehalte, der Dichte und der Viskosität möglich wurde (Fallzahl: 98 bis 269 Proben). Zur Bewertung der ermittelten Modellgüte zogen Hongfu et al. [134] den Vergleich zwischen dem erreichten mittleren Fehler (*Root Mean Square Error* RMSE) der Anpassungen und der Reproduzierbarkeit der einzelnen Kennwerte nach den entsprechenden Normen sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 als Maß für den erklärten Varianzanteil heran (vgl. Abschnitt 9.1.3) [134]. Grundsätzlich wurden mithilfe dieser Modelle geringe mittlere Fehler und hohe Anpassungsgüten erreicht (Bestimmtheitsmaße von über 90 %), wobei demgegenüber jedoch weitere Gütekriterien in Form der Anzahl der erforderlichen PLSR-Komponenten auf ein sogenanntes *Overfitting* der Modelle hindeuten.[4] Infolge eines Overfitting basiert ein Modell neben den tatsächlich vorliegenden Zusammenhängen auch auf dem Rauschen des jeweiligen Datensatzes, sodass dieses Probleme bei der Anwendung auf unbekannte Proben aufweisen kann. Aufgrund der vorliegenden Vermutung wurden die Erkenntnisse von Hongfu et al. [134] grundsätzlich mit Vorsicht bewertet.
In einem weiteren Ansatz versuchten Hongfu et al. [134] eine Unterscheidung der verschiedenen Erdölrückstände mithilfe einer kombinierten Faktoren- und Diskriminanzanalyse, wobei die Diskriminanzanalyse eine mathematische Beschreibung und somit eine Unterscheidung von Gruppen erlaubt (vgl. Abschnitt 9.1.2) [133, S. 188]. Dies führte jedoch zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.
Eine umfassende Anwendung des chemometrischen Ansatzes zur Auswertung von IR-Spektren bildet weiterhin die Arbeit von de Peinder [135], in der dieser Modelle zur Erfassung der physikochemischen Eigenschaften von Erdölen erarbeitete. Mithilfe dieser Modelle wurde eine Beschreibung und Prognose der Eigenschaften des Short und Long Residue eines Erdöls auf Grundlage der FTIR-ATR-Spektren des Rohöls angestrebt, wobei in Bezug auf die Eigenschaften u.a. der Anteil, die Dichte und die Viskosität des jeweiligen Rückstands sowie der Asphaltengehalt und der Schwefelgehalt des Erdöls betrachtet wurden. Die erstellten Modelle basierten dabei wiederum auf Linearkombinationen, die mithilfe der PLSR erstellt wurden. In Bezug auf die Spektrenvorverarbeitung betrachtete auch de Peinder [135] lediglich die relevanten Wellenzahlbereiche der Spektren, wobei aufgrund der ähnlichen Struktur von Erdöl und Bitumen analog zu Thimm [29] ein Bereich zwischen 3.200 und 2.500 cm^{-1} sowie 1.800 und 650 cm^{-1} gewählt wurde [29, S. 57; 135, S. 33, 142f]. Weiterhin erfolgte in dieser Studie die Bildung der

[4] Diese Vermutung ergibt sich aufgrund der hohen Anzahl von bis zu 12 erforderlichen PLSR-Komponenten, die Hongfu et al. [134] zur Erstellung der Modelle ansetzten. Die Problematik einer zu hohen Anzahl an PLSR-Komponenten wird in Abschnitt 9.1.3 tiefergehender diskutiert.

1. Ableitung und die Anwendung einer multiplikativen Signalkorrektur (*Multiplicative Signal Correction* MSC) zur Eliminierung von Streueffekten sowie eine Mittenzentrierung [120, S. 198; 135, S. 33, 142f]. Für die Modelle zur Erfassung des Anteils, der Dichte und der Viskosität des Long Residue ergab sich dabei die höchste Anpassungsgüte, während für den Short Residue unter einer zusätzlichen Berücksichtigung des Flammpunkts ebenfalls eine zufriedenstellende Beschreibung der Dichte und der Viskosität erreicht wurde. Zur Erfassung des Asphalten- und Schwefelgehalts zeigten sich hingegen geringere Modellgüten, wobei dennoch eine grobe Abschätzung dieser Kennwerte möglich war (Fallzahl: 51 Erdölproben). De Peinder [135] bewertete die ermittelten Modelle ebenfalls durch einen Vergleich zwischen dem mittleren Fehler der Anpassungen (RMSE) und der in der Norm angegebenen Reproduzierbarkeit des jeweiligen Kennwerts, während weiterhin auch die Anzahl der PLSR-Komponenten und somit ein mögliches Overfitting der Modelle beachtet wurde (vgl. Abschnitt 9.1.3) [135, S. 42ff, 142ff].[5]

Neben den bisher beschriebenen Ansätzen wandten Piéri et al. [123] und Delfosse et al. [136] die multivariate Regressionsanalyse bereits an FTIR-Spektren von Bitumen an, um mit diesen physikalische Kennwerte des Bindemittels zu erfassen. Piéri et al. [123] gelang in diesem Zusammenhang die Erfassung des kombinierten Kennwerts $|G^*|/\sin\delta$ sowie der Biegekriechsteifigkeit S bei -10°C aus der Untersuchung mittels Biegebalkenrheometer (vgl. Abschnitt 8.3.2). Für die zugehörigen Linearkombinationen bleibt jedoch zu beachten, dass diese lediglich vier Variablen enthält und diese zudem für beide physikalischen Kennwerte variieren. Die Variablen umfassen bspw. den Index der verzweigten Aliphaten und den Aromatenindex sowie zusätzliche Indizes aus der Fluoreszenzspektrometrie [123]. Delfosse et al. [136] gelang weiterhin die Beschreibung weiterer physikalischer Kennwerte, zu denen u.a. der Erweichungspunkt, die Nadelpenetration, der komplexe Schermodul und die komplexe Viskosität zählen. Doch auch die diesen Kennwerten zugrunde liegenden Linearkombinationen basieren auf lediglich vier Variablen, die die Extinktion jeweils unterschiedlicher Wellenzahlen bilden [136]. In beiden Ansätzen erfolgt somit lediglich die Betrachtung einzelner Wellenzahlbereiche der FTIR-Spektren der Bitumen, sodass diese nicht als klassische chemometrische Auswertungen bewertet wurden. Durch die variierenden Variablen der Linearkombinationen, insbesondere in Form der verschiedenen Wellenzahlen, ist zudem eine zufällige Anpassung der Kennwerte nicht auszuschließen.

Unabhängig von den Arbeiten von Piéri et al. [123] und Delfosse et al. [136] zeigen die bisherige Studien zur chemometrischen Auswertung von FTIR-ATR-Spektren erdölstämmiger Produkte, dass die Spektren Informationen zu verschiedenen Eigenschaften der Proben enthalten. Zu den mit der Faktorenanalyse gewonnenen Erkenntnissen zum Bitumen zählen dabei insbesondere Informationen zur Provenienz des zugrunde liegenden Erdöls, der Sorte sowie dem Herstellungsjahr und somit dem Alter der Proben. Bisher erfolgte jedoch lediglich der Nachweis über diese Informationen, während noch keine Modellerstellung zur Erfassung dieser übergeordneten Eigenschaften und somit keine Anwendbarkeit auf unbekannte Proben besteht.
Neben den übergeordneten Eigenschaften wurden weiterhin mithilfe der PLSR Linearkombinationen zur Beschreibung verschiedener Kennwerte der erdölstämmigen Produkte erstellt, zu denen die Gehalte der SARA-Fraktionen sowie der Elemente Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff, die Dichte und die Viskosität sowie bei Erdölen der Anteil der Rückstände zählen. Zum Teil scheinen die Modelle jedoch überfittet und somit realitätsfern zu sein, weshalb für diese eine Überprüfung erforderlich ist. Zudem wurden die Modelle teilweise auf der Grundlage von Erdölspektren gewonnen, sodass diese zur praktischen Anwendung im Straßenbau an die Spektren des Bitumens anzupassen und zudem um die entsprechenden Bitumenkennwerte zu erweitern sind.

[5] De Peinder [135] begrenzte die Anzahl an zulässigen PLSR-Komponenten auf einen Wert von neun bis zehn, um ein Overfitting der Modelle zu vermeiden [135, S. 43, 61].

Teil II.

Methodik

7. Untersuchungsgrundlage

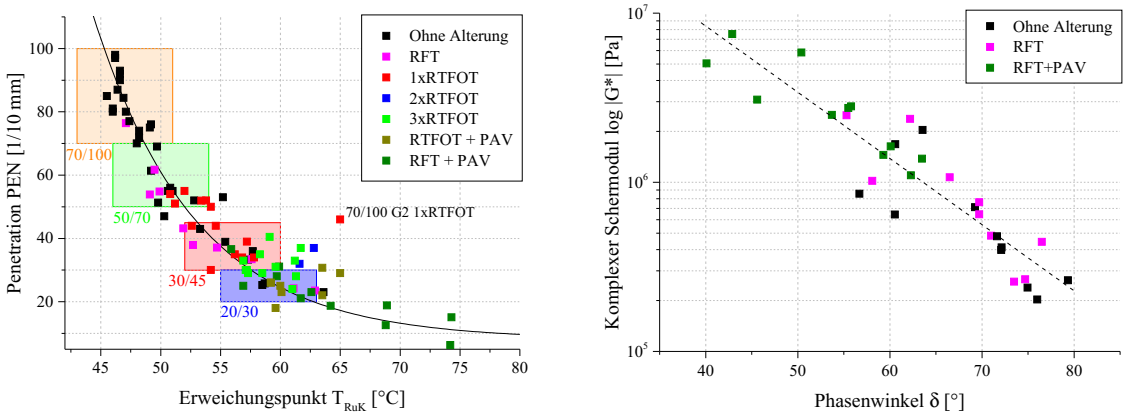
Die Grundlage der Untersuchungen bilden 36 Bitumenproben mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die im Rahmen verschiedener Projekte analysiert wurden. Grundsätzlich weisen die Proben unterschiedliche Viskositäten auf, wobei diese den Sorten 20/30, 30/45, 50/70 und 70/100 nach DIN EN 12591 [18] zugeordnet werden können. Zudem stammen die Bitumenproben aus zehn verschiedenen Raffinerien und wurden im Zeitraum von 2012 bis 2015 bezogen. Die Raffinerien werden im Rahmen dieser Arbeit durch Großbuchstaben anonymisiert, während unterschiedliche Entnahmezeitpunkte aus einer Raffinerie durch zusätzliche Nummerierungen gekennzeichnet sind. Zur Erläuterung der Probenbezeichnung seien bspw. die Proben 70/100 B1 und 70/100 B2 genannt, die beide der Sorte 70/100 angehören. Zudem stammen beide Proben aus der Raffinerie B, wobei diese zu unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten gewonnen wurden.
Weiterhin liegen die 36 Bitumenproben in unterschiedlichen Alterungszuständen vor, wobei in Abhängigkeit des jeweils zugrunde liegenden Projekts unterschiedliche Alterungsmethoden angewandt wurden. Zu den Alterungsmethoden zählen der Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) nach DIN EN 12607-1 [115], der Rotating Flask Test (RFT) nach DIN EN 12607-3 [116] und die Alterung mit dem Druckalterungsbehälter Pressure Ageing Vessel (PAV) nach DIN EN 14769 [117], die in Abschnitt 8.4.3 detaillierter beschrieben sind. Neben dem nicht gealterten Zustand (Zustand ohne Alterung - oA) werden somit auch der kurzzeit- sowie der langzeitgealterte Zustand betrachtet. Die Kurzzeitalterung wurde sowohl mithilfe des Referenzverfahrens in Form der RTFOT-Alterung als auch mithilfe der RFT-Alterung simuliert, wobei das RFT-Verfahren die Alterung vergleichsweise großer Bitumenmengen in kürzerer Zeit erlaubt. Die Langzeitalterung wurde mittels unterschiedlich kombinierter Verfahren simuliert. Dazu gehören zum einen Kombinationen aus einer einfachen RTFOT-Alterung bzw. einer RFT-Alterung mit der Alterungssimulation im Druckbehälter (RTFOT+PAV und RFT+PAV). Aufgrund der deutlich stärkeren Auswirkungen der PAV-Alterung wird den unterschiedlichen Kurzzeitalterungssimulationen an dieser Stelle jedoch eine untergeordnete Rolle zugesprochen und diese allgemein zu den PAV-gealterten Proben gezählt. Zum anderen wurde an einigen Proben eine dreifache RTFOT-Alterung durchgeführt, die insbesondere in Österreich zur Abschätzung der Alterungsneigung herangezogen wird [137; 138]. Zwei Proben liegen zudem in einem zweifach RTFOT-gealterten Zustand vor, der einem Zwischenzustand zwischen dem kurzzeit- und dem langzeitgealterten Zustand entspricht.
Tabelle 7.1 zeigt eine Übersicht der vorliegenden Proben mit Angaben zur Sorte, der Raffinerie und den vorliegenden Alterungszuständen.
Zum Auffinden von Modellen zur Charakterisierung der Bitumeneigenschaften ist der vorliegende Alterungszustand und somit die verwendete Alterungsmethode grundsätzlich irrelevant, solange die Veränderungen der Eigenschaften dem natürlichen Alterungsverlauf des Bindemittels entsprechen. In diesem Fall sind die auftretenden Eigenschaftsveränderungen mit denen eines verlängerten Destillationsprozesses in der Raffinerie zu vergleichen, sodass sich die Bitumen lediglich zu den härteren Sorten hin verschieben. Dieser Umstand lässt sich mithilfe des Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramms verdeutlichen, das in Abbildung 7.1a dargestellt ist. Die Grundlage dieses Diagramms bilden der Erweichungspunkt Ring und Kugel nach DIN EN 1427 [139] und die Nadelpenetration nach DIN EN 1426 [140], deren Bestimmung in Abschnitt 8.3.3 beschrieben ist.

Tab. 7.1.: Übersicht der vorliegenden Bitumenproben

Probename	Alterungszustand					
	Ungealterter Zustand	Kurzzeitgealterter Zustand		Zwischen-zustand	Langzeitgealterter Zustand	
	oA	RTFOT	RFT	2 x RTFOT	3 x RTFOT	RTFOT+PAV RFT+PAV
20/30 A	x		x			x
20/30 E	x		x			x
20/30 I	x					
30/45 A	x		x			x
30/45 C	x					x
30/45 E	x		x			x
30/45 I	x					
50/70 A	x		x			x
50/70 B	x		x			x
50/70 C	x	x				
50/70 D	x		x			x
50/70 F	x	x		x		
50/70 G	x	x		x		
50/70 H	x	x				
50/70 I	x					
70/100 A	x		x			x
70/100 B1	x		x			x
70/100 B2	x	x			x	x
70/100 B3	x	x			x	
70/100 B4		x			x	x
70/100 B5	x	x				
70/100 C	x					
70/100 D	x		x			x
70/100 F	x	x			x	
70/100 G1	x	x			x	x
70/100 G2	x	x			x	
70/100 G3	x	x			x	x
70/100 G4	x					
70/100 I1					x	x
70/100 I2	x	x			x	x
70/100 I3					x	
70/100 I4	x					
70/100 I5	x					
70/100 J1	x	x			x	x
70/100 J2	x	x			x	
70/100 J3	x					

Diese beiden Kenngröße stellen entscheidende Parameter zur Klassifizierung von Bitumenproben entsprechend der jeweiligen Sorten dar (nach DIN EN 12591 [18]), wobei die zulässigen Spannen für die vier im Rahmen dieser Arbeit relevanten Sorten ebenfalls in Abbildung 7.1a dargestellt sind. Für die Mittelpunkte der zulässigen Bereiche zeigt sich ein exponentieller Verlauf, sodass mit zunehmend härteren Sorten höhere Erweichungspunkte und geringere Penetrationswerte einhergehen. Zusätzlich zu den Bitumensorten sind in Abbildung 7.1a auch die 36 Bitumenproben in den unterschiedlichen Alterungszuständen dargestellt, wobei sich die Bitumenproben mit zunehmendem Alterungsfortschritt entlang des exponentiellen Verlaufs verschieben. Die nahe Position und der enge Verlauf der Bitumenproben entlang der idealisierten exponentiellen Kurve zeigen, dass alle Bitumenproben unabhängig von der jeweils angewandten Alterungsmethode ein natürliches Alterungsverhalten aufweisen und somit alle zum Auffinden von Charakterisierungsmodellen herangezogen werden können. Abweichungen von

dieser natürlichen Alterungskurve würden sich bspw. für Oxidationsbitumen oder auch modifizierte wie z.B. polymermodifizierte Bitumen ergeben. Im vorliegenden Datensatz zeigt sich zudem die Probe 70/100 G2 im einfach RTFOT-gealterten Zustand auffällig, da diese relativ weit von der natürlichen Verhaltenskurve entfernt liegt (vgl. Abbildung 7.1a). Für diese Probe wurde ein sehr hoher Anstieg des Erweichungspunkts infolge der RTFOT-Alterung festgestellt, der auch den nach DIN EN 12591 [18] zulässigen Anstieg übersteigt. Somit liegt für diese Probe in Bezug auf den Erweichungpsunkt ein auffälliger Charakter vor, was bei den späteren Auswertungen zu beachten ist.



(a) Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm (Datensatz I nach Abschnitt 9.2.2)

(b) Black-Diagramm bei T = 30°C (Datensatz II nach Abschnitt 9.2.2)

Abb. 7.1.: Erweichungspunkt-Penetrations- und Black-Diagramm zur Verdeutlichung des Alterungsverlaufs natürlicher Straßenbaubitumen

Neben dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm lässt sich das natürliche Alterungsverhalten der Bitumenproben auch mithilfe des Black-Diagramms feststellen, in dem der Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| über den Phasenwinkel δ aufgetragen wird (vgl. Abschnitt 8.3.2) [2, S. 131; 141, S. 15]. In dieser Darstellungsform kann der Alterungsfortschritt der Bitumenproben mithilfe eines linearen Verlaufs beschrieben werden, wobei aufgrund der geringen Abstände zwischen den Positionen der Proben und der Alterungsgeraden ebenfalls ein natürliches Alterungsverhalten der betrachteten Bitumenproben bestätigt werden kann.

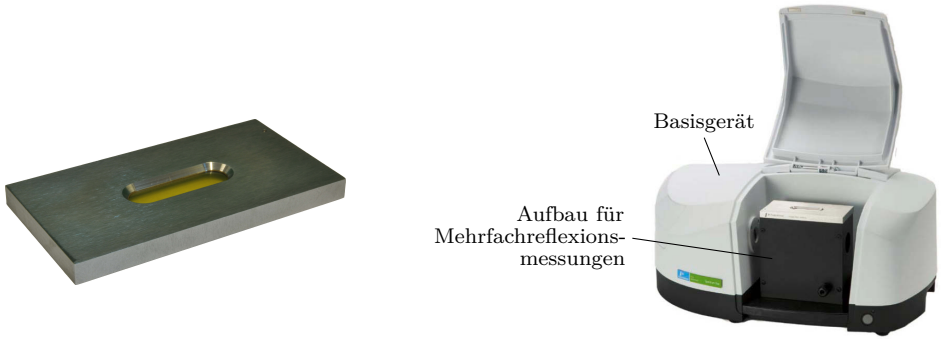
Die Grundlage für die Auswertungen bilden somit 36 Bitumenproben in bis zu vier von insgesamt sechs verschiedenen Alterungszuständen, sodass sich eine Gesamtanzahl von 90 Proben ergibt.

8. Verfahren zur Bitumencharakterisierung

Die in Abschnitt 7 vorgestellten Bitumenproben wurden für eine umfassende Charakterisierung mithilfe verschiedener Methoden untersucht. Da die Bitumen im Rahmen unterschiedlicher Projekte betrachtet wurden, ergab sich dabei die Herausforderung, dass für die Untersuchungen teilweise unterschiedliche Randbedingungen angewandt wurden. In den folgenden Abschnitten wird dieser Umstand für die betroffenen Methoden gezielt aufgegriffen und die verschiedenen Randbedingungen beschrieben.
Zudem waren für die chemischen und strukturerfassenden Untersuchungen grundsätzlich sehr geringe Probemengen erforderlich. Um für diese Untersuchungen dennoch repräsentative und homogene Proben zu bekommen, wurden die Bitumen zunächst erwärmt, in dünne Fäden gegossen und bis zum Zeitpunkt der Analyse bei ca. -18 °C gelagert.

8.1. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen erfolgten auf Basis der ATR-Technik mithilfe des Geräts *FT-IR C 96108* der Firma Perkin Elmer. Als Strahlungsquelle dient diesem Gerät ein Siliziumcarbid-Stift, während als Detektor ein pyroelektrischer Empfänger aus Lithiumtantalat ($LiTaO_3$) verwendet wird. Zur Untersuchung der Bitumen stand im Rahmen dieser Arbeit eine ATR-Einheit in Form eines Zink-Selenid-Kristalls (ZnSe-Kristall) mit einer Länge von ca. 50 mm und einer Fläche ca. 575 mm^2 zur Verfügung (vgl. Abbildung 8.1), der eine Mehrfachmessung mit 25 Reflexionen ermöglicht.



(a) Zink-Selenid-Kristall **(b)** Messaufbau des Geräts *FT-IR C 96108*

Abb. 8.1.: ATR-Einheit und Messaufbau für die infrarotspektroskopischen Untersuchungen (nach [142])

Zur Analyse der Bitumen wurden die Proben zunächst in Cyclohexan gelöst, wobei ein Massenverhältnis von 1:3 von Bitumen zu Cyclohexan angesetzt wurde.[1] Von der hergestellten Lösung wurde ein Volumen von 0,1 ml auf den ZnSe-Kristall aufgebracht, von dem das Lösemittel in einer anschließenden Wartezeit von 15 Minuten verdampfen konnte. Unter der Annahme einer mittleren Bitumendichte

[1] In ersten Tastversuchen wurde zunächst Toluol als Lösemittel verwendet, da das Bitumen nach DIN EN 12591 [18] in diesem Lösemittel vollständig löslich ist. Gegenüber dem Toluol konnten mit dem Lösemittel Cyclohexan jedoch bei geringerer Gesundheitsgefahr repräsentativere FTIR-Spektren gewonnen werden. Bezüglich des Verhältnisses von Bitumen zu Lösemittel hat sich in Vorversuchen gezeigt, dass geringere Bitumenkonzentrationen vermutlich aufgrund einer ungleichmäßigen Verteilung auf dem Kristall zu starken Schwankungen in den FTIR-Spektren führen.

von ca. $\rho = 1,03\,\mathrm{g/cm^3}$ ergab sich aufgrund der Abmessungen des Kristalls, des Lösungsvolumens ($\rho_{\mathrm{Cyclohexan}} = 0,78\,\mathrm{g/cm^3}$) und der Konzentration der Lösung somit eine Filmdicke von ca. 35 μm (nach [2, S. 739]). Zur Erfassung repräsentativer Spektren wurden die hergestellten Bitumen-Cyclohexan-Lösungen nicht länger als 24 Stunden gelagert, da bei längeren Lagerungszeiten Veränderungen der Spektren und die Bildung bitumenuntypischer Banden festzustellen waren.
Die Untersuchungen umfassten einen Wellenzahlbereich von 4.000 bis 600 $\mathrm{cm^{-1}}$, wobei die Auflösung bei 4 $\mathrm{cm^{-1}}$ lag. Für die Messung einer Probe wurden grundsätzlich jeweils drei Einzelmessungen durchgeführt, wobei pro Einzelmessung 32 Probenscans mit einer Scangeschwindigkeit von 0,2 $\mathrm{cm/s}$ erfolgten und anschließend das Mittelwertspektrum dieser 32 Scans gewonnen wurde. Durch die Mehrfachreflexionen des Kristalls, die hohe Anzahl an Scans und die zusätzliche Mehrfachbestimmung wurde sichergestellt, dass die Heterogenität des Bitumens ausreichend erfasst und unterschiedlich lange Eindringtiefen der IR-Strahlung in die Probe kompensiert wurden (vgl. Abschnitt 6.3).
Um mögliche Störeinflüsse zu eliminieren, wurden sowohl vor jeder Messung Untergrundspektren aufgenommen als auch verschiedene Korrekturen mithilfe der Software *Spectrum Version 10.4.00* angewandt, zu denen die automatische Eliminierung von Kohlenstoffdioxid- und Wasserbanden aus der Umgebungsatmosphäre, eine Phasenkorrektur und eine Apodisierung zählen (vgl. Anhang B.1.1).
Als Ergebnis der FTIR-Analysen ergaben sich ATR-Reflexionsspektren, die zur Durchführung der quantitativen Auswertung direkt in Extinktionsspektren umgerechnet wurden (vgl. Abschnitt 6.1).

8.2. Chemische und strukturerfassende Verfahren

8.2.1. Bitumenauftrennung

Asphaltenabtrennung

Die Abtrennung der Asphaltene erfolgte mithilfe des Extraktionsverfahrens in Anlehnung an DIN 51595 [53], das in Abbildung 8.2 schematisch dargestellt ist.

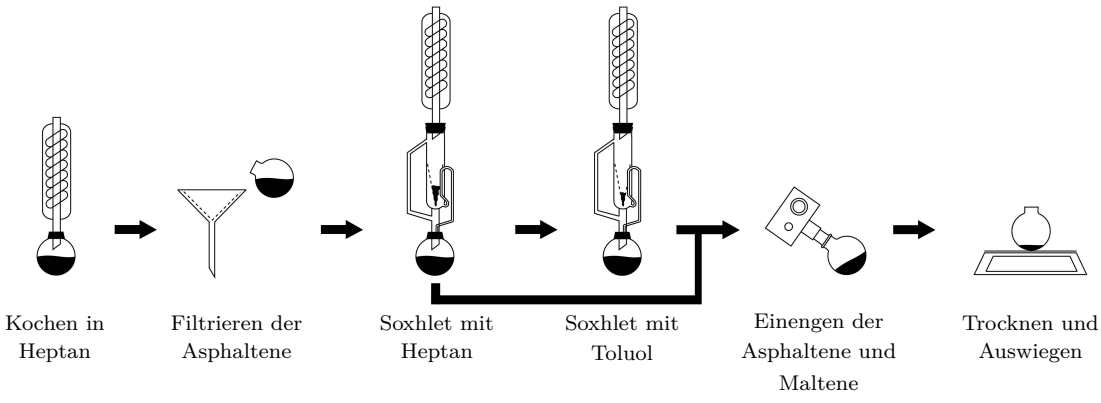


Abb. 8.2.: Schematischer Ablauf der Asphaltenabtrennung

Für die Extraktion wurden ca. 3 g der gefrorenen Bitumenfäden in einen Rundkolben eingewogen und mit ca. 90 ml Heptan eine Stunde an einem Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wurde daraufhin für eine Stunde bei Raumtemperatur in einem abgedunkelten Schrank gelagert und anschließend filtriert (Faltenfilter 604 1/2 mit Porenweite von 12 bis 25 μm), wobei die Asphaltene auf dem Filter zurückgehalten wurden. Anschließend wurde das Filterpapier einschließlich der Rückstände in eine Soxhlet-Apparatur gegeben, in der durch das Einstellen eines Lösemittelkreislaufs eine fortlaufende Extraktion ermöglicht wird. In einem ersten Soxhlet-Schritt erfolgte die Extraktion mit Heptan (70 ml), um die verbliebenen Maltene von den Asphaltenen abzutrennen. Anschließend wurden die Asphaltene in

einem zweiten Soxhlet-Schritt mit Toluol (70 ml) extrahiert, um diese aus dem Filter zurückzugewinnen. Die erhaltene Toluollösung wurde daraufhin mithilfe eines Rotationsverdampfers eingeengt, wobei bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C zunächst bis zum Ausbleiben weiterer Ansammlungen im Auffangkolben ein Druck von 9,5 kPa und anschließend für weitere 5 bis 15 Minuten die maximale Pumpenleistung angesetzt wurde. Um weitere eventuelle Lösemittelrückstände zu entfernen, wurde die gewonnene Asphaltenfraktion zusätzlich für 45 Minuten bei 115°C getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Asphaltene anschließend gewogen und durch das Verhältnis von Auswaage zu ursprünglicher Probemenge der Asphaltengehalt in Massenprozent bestimmt.
Zusätzlich zu dem in DIN 51595 [53] beschriebenen Vorgehen wurden im Rahmen dieser Arbeit die Malten-Heptanlösungen aus dem Schritt der Filtrierung und dem Schritt der auf Heptan basierenden Extraktion mit der Soxhlet-Apparatur vereint. Anschließend wurden auch diese mithilfe des Rotationsverdampfers eingeengt, wobei wiederum bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C zunächst ein Druck von 13 kPa und anschließend für weitere 5 bis 15 Minuten die maximale Pumpenleistung eingestellt wurde. Eine weitere Trocknung der Maltene bei höheren Temperaturen wurde nicht durchgeführt, da die Maltenphase insbesondere bei höheren Temperaturen zu Reaktionen mit der Umgebungsatmosphäre neigt. Demnach wurden die Proben nach dem Schritt der Einengung gewogen, wobei die Auswaage wiederum auf die ursprüngliche Probemenge bezogen wurde und somit der Maltengehalt des Bitumens in Massenprozent bestimmt wurde.
Die Trennung von Asphaltenen und Maltenen erfolgte in einer parallelen Doppelbestimmung, deren Ergebnisse anschließend gemittelt wurden. Die Asphaltenabtrennung wurde an allen im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Bitumenproben nach dem beschriebenen Vorgehen angewandt, wobei die Untersuchungen in zwei verschiedenen Laboren durchgeführt wurden.[2]

Chromatographische Auftrennung der Maltenphase

Die aus der Asphaltenabtrennung vorliegende Maltenphase wurde weiter in einzelne Fraktionen aufgeteilt, wofür zum einen die Säulenchromatographie und zum anderen die Dünnschichtchromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor Anwendung fanden. Chromatographische Verfahren dienen allgemein der Trennung von Stoffgemischen und der qualitativen und quantitativen Bestimmung einzelner Fraktionen. Für diese Trennung liegt grundsätzlich eine ruhende, stationäre Phase vor, die von einer mobilen Phase und dem darin enthaltenen, zu trennenden Stoffgemisch durchdrungen wird. Die Trennwirkung erfolgt durch Wechselwirkungen zwischen den Phasen und dem Stoffgemisch, wofür die Polaritäten der Phasen und der betrachteten Substanzklassen entscheidend sind [5, S. 445].
In Bezug auf Bitumen bzw. die Maltenphase des Bitumens ist mithilfe der chromatographischen Verfahren jedoch keine scharfe Trennung der Fraktionen möglich, was auf die komplexe Bitumenstruktur und den zum Teil sehr ähnlichen Aufbau der Moleküle zurückzuführen ist (vg. Abschnitt 3.2).

Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Auftrennung der Maltenphase erfolgte in Anlehnung an Šebor et al. [51], die eine Auftrennung der Maltene in die fünf Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Monoaromaten, der Diaromaten, der Polyaromaten und der polaren aromatischen Verbindungen (Erdölharze) erlaubt, was schematisch in Abbildung 8.3 gezeigt ist.
Bei der Säulenchromatographie (SC) befindet sich die feste, stationäre Phase (Adsorbens) in einer senkrechten Glassäule [5, S. 447f, 458ff]. Für die Auftrennung der Maltenphase wurde die untere Hälfte der Glassäule (Innendurchmesser ID: 26,6 mm) mit 44 g Aluminiumoxid Al_2O_3 (Merck-Nr. 1.01097)

[2] Die Untersuchungen erfolgten zum einen an der TU Berlin (Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie) und zum anderen an der Universität Kassel (Fachgebiet Chemie mesoskopischer Systeme).

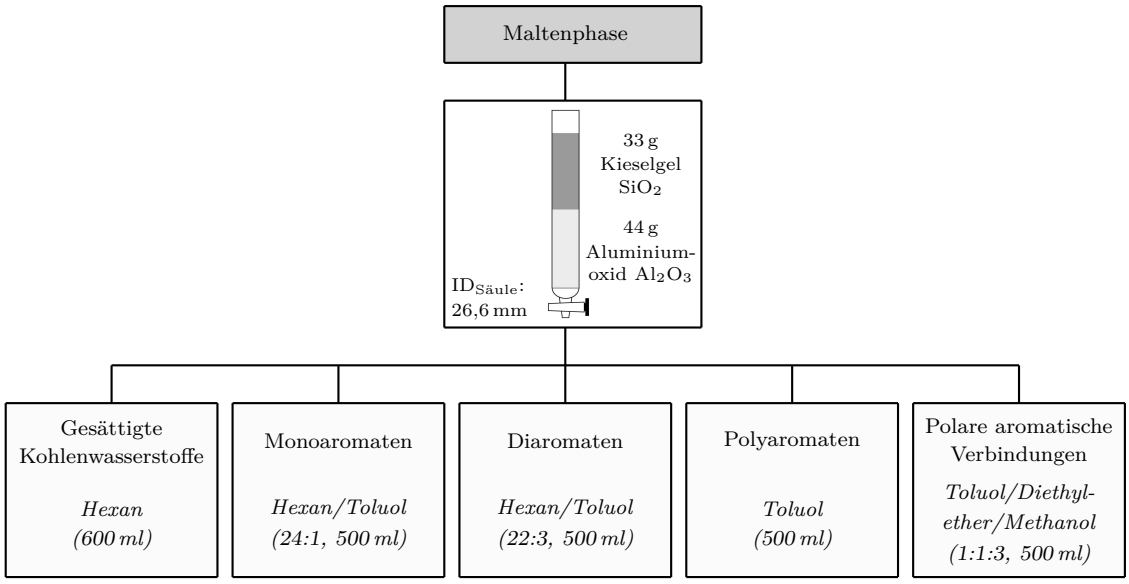


Abb. 8.3.: Schema der säulenchromatographischen Trennung der Maltenfraktionen

und die obere Hälfte mit 33 g Kieselgel SiO_2 (Merck-Nr. 1.10184) gefüllt. Die Füllmaterialien wurden zunächst für 8 Stunden bei 50°C und einem Druck von 4,4 kPa getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 160°C für 48 Stunden aktiviert (nach [51]).

Die für die Säulenchromatographie verwendeten Maltenphasen wurden nach der Asphaltenabtrennung und der dabei durchgeführten Einengung am Rotationsverdampfer zusätzlich eine Nacht im Hochvakuum getrocknet, um den Gehalt an Heptanrückstände zu minimieren. Zum Aufbringen der Maltene auf die Säule wurden diese anschließend wiederum vollständig in 10 bis 25 ml Hexan gelöst und mithilfe einer Pasteurpipette auf die Säule aufgegeben. Daraufhin durchdrangen die Proben aufgrund der Schwerkraft das Adsorbens, wobei zur Trennung der verschiedenen Fraktionen unterschiedliche Lösemittel verwendet wurden. In Abhängigkeit der Affinität zu dem jeweiligen Lösemittel adsorbierten die Komponenten der einzelnen Fraktionen unterschiedlich stark an der stationären Phase, wodurch die einzelnen Komponenten als Zonen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten die Säule passierten [5, S. 461]. Die zur Gewinnung der einzelnen Fraktionen verwendeten Lösemittel bzw. Lösemittelgemische sind in Abbildung 8.3 zusammengefasst (nach [51]).[3] Die einzelnen Lösemittel wurden bei diesem Verfahren händisch auf den Säulenaufbau gegeben. Das gewonnene Eluat wurde zunächst in Unterfraktionen von ca. 100 ml aufgefangen und anschließend entsprechend der jeweils zugrunde liegenden Lösemittel zu den Fraktionen zusammengefasst.

Die einzelnen Substanzklassen bzw. Fraktionen wurden im Rotationsverdampfer eingeengt, wobei für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie die der Mono- und Diaromaten Wasserbadtemperaturen von 40°C und ein Druck von 32 kPa und für die Fraktionen der Polyaromaten sowie die der polaren aromatischen Verbindungen eine Wasserbadtemperatur von 50°C und ein Druck von 10 kPa angesetzt wurden. Anschließend wurden die Massen der einzelnen Fraktionen bestimmt, die auf die Ausgangsmasse der Bitumenprobe vor der Asphaltenabtrennung bezogen wurden und somit die Fraktionsgehalte in Massenprozent ergaben. Die Summierung der Mono-, Di- und Polyaromaten erlaubte zudem die Bestimmung des Massenanteils der Gesamtaromaten.

Die säulenchromatographische Maltenauftrennung wurde in einer parallelen Doppelbestimmung durchgeführt, wobei als Endergebnis der Mittelwert beider Einzelbestimmungen berechnet wurde.[4] Insgesamt

[3] Abweichend zu Šebor et al. [51] wurde aus Gründen des Gesundheitsschutzes anstelle des Benzols Toluol eingesetzt.

[4] Die säulenchromatographischen Untersuchungen erfolgten an der Universität Kassel (Fachgebiet Chemie mesoskopischer Systeme).

wurden 32 der 90 Bitumenproben säulenchromatographisch untersucht. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die mittels der Säulenchromatographie gewonnenen Fraktionen mit dem Präfix *SC* versehen, sodass sich für die erste Fraktion bspw. die Bezeichnung *SC-gesättigte Kohlenwasserstoffe* ergibt.

Dünnschichtchromatographie mit Flammenionisationsdetektor

Die Dünnschichtchromatographie (DC) mit anschließendem Flammenionisationsdetektor (FID) erfolgte in Anlehnung an die IP 469 [143],[5] die grundsätzlich eine Auftrennung des Gesamtbitumens in die vier Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Aromaten, der polaren Verbindungen (Erdölharze) und der Asphaltene vorsieht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Methode angewandt, um die Maltenphase in die drei Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Aromaten und der polaren Verbindungen aufzutrennen, was in Abbildung 8.4 schematisch dargestellt ist.

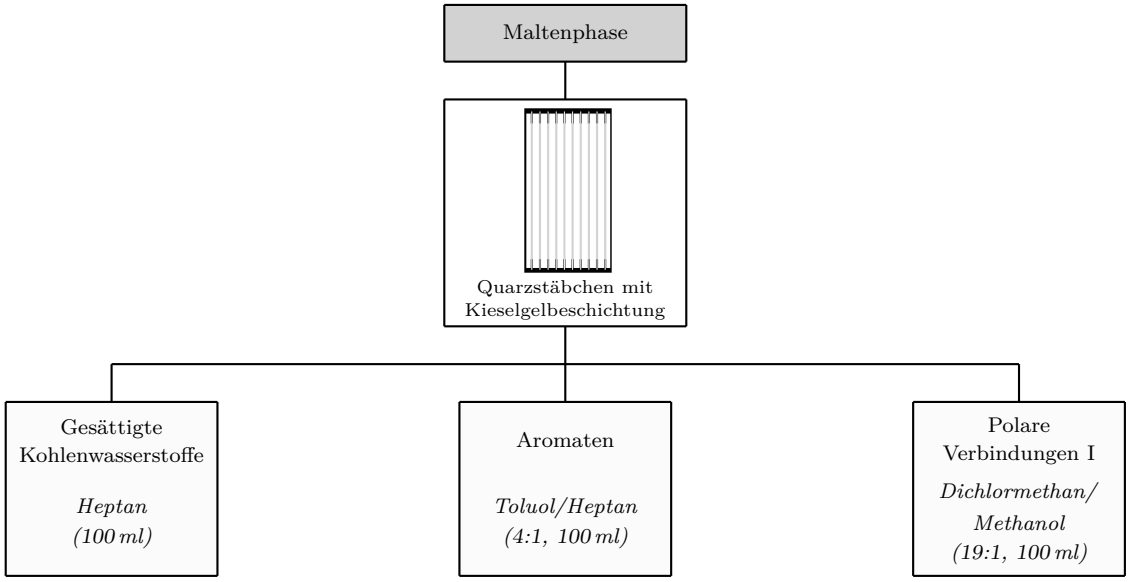


Abb. 8.4.: Schema der dünnschichtchromatographischen Trennung der Maltenfraktionen

Ausgangspunkt dieser Untersuchungsmethode bildeten mit Kieselgel beschichtete Quarzstäbchen (Chromarods S5©), von denen für eine bessere Handhabbarkeit jeweils 10 Stäbchen auf einen Rahmen gespannt wurden. Diese Quarzstäbchen wurden zunächst fünfmal mit der Wasserstoff-Sauerstoffflamme des Flammenionisationsdetektors abgefahren, um diese zu reinigen und zu aktivieren. Anschließend wurde auf diese Stäbchen mithilfe einer automatischen Mikropipettiereinheit ein Volumen von 0,1 μl der Probenlösung aufgetragen, wobei der Applikationspunkt ca. 20 mm vom Rand des Stäbchen entfernt lag. Zur Herstellung der Probenlösung sollen nach der IP 469 [143] 100 mg des Gesamtbitumens in 5 ml Dichlormethan gelöst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch anstelle des Gesamtbitumens die Maltenphase untersucht, weshalb statt des Dichlormethans 5 ml Heptan zum Lösen von 100 mg der aus der Asphaltenabtrennung gewonnenen Maltenproben verwendet wurden. Die Herstellung der Probenlösung und die Analyse der Probe erfolgten grundsätzlich innerhalb von maximal acht Stunden. Nach dem Auftragen des Probenvolumens auf die Quarzstäbchen wurden diese zunächst bei ca. 55°C bis 60°C für 2 Minuten getrocknet, um das Verdunsten des Lösemittels zu beschleunigen. Anschließend durchliefen die Stäbchen drei Entwicklungsgänge, um die Maltenphase in die einzelnen Fraktionen zu trennen. Dafür wurde der mit den 10 Stäbchen bespannte Rahmen in einen abgedeckten Glasbehälter gestellt, der bis zu einer Höhe von 10 bis 15 mm mit einem Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch gefüllt

[5] Bei den *International Petroleum (IP) Standard Test Methods* handelt es sich um britische Richtlinien zur Untersuchung von Erdölen und Erdölprodukten, die vom *Energy Institute* herausgegeben werden.

war. Zudem befand sich über die gesamte Höhe ein Filterpapier in der Entwicklungskammer, das eine gleichmäßige Sättigung an Lösemitteldämpfen ermöglichte. Aufgrund des Aufbaus kamen die Quarzstäbchen nur am unteren Ende mit dem Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch in Kontakt, das durch auftretende Kapillarkräfte in dem Stäbchen aufstieg. Erreichte das Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch den Applikationspunkt der Maltenprobe, wurden dort die jeweils löslichen Bestandteile gelöst und gemeinsam mit dem Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch über das Stäbchen transportiert. Nach dem Erreichen einer definierten Laufhöhe wurde der Rahmen aus dem Entwicklungstank entnommen und zur beschleunigten Verdunstung der Lösemittel getrocknet, wobei für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine Laufhöhe von 10 cm, für die Aromaten von 5 cm und für die polaren Verbindungen von 2 cm angesetzt wurden (vgl. Anhang B.1.2). Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Quarzstäbchen nach jedem Entwicklungsschritt ca. 5 Minuten bei ca. 60°C getrocknet, um anschließend wiederum auf Raumtemperatur abzukühlen (ca. 2 Minuten). Daraufhin erfolgte der nächste Entwicklungsschritt mit einem weiteren Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch, wobei die verwendeten Lösemittel bzw. Lösemittelgemische in Abbildung 8.4 aufgeführt sind.
Zusätzlich zu den drei Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Aromaten und der polaren Verbindungen I wurden bei den Untersuchungen weiterhin Rückstände am Applikationsort der Maltenprobe festgestellt, die in keinem der drei Entwicklungsschritte gelöst wurden. Bei diesen Rückständen handelt es sich nach der IP 469 [143] ebenfalls um polare Verbindungen, die der Fraktion der Asphaltene zugesprochen werden. Die mithilfe dieser Dünnschichtchromatographie abgetrennten Asphaltene sind jedoch nicht identisch zu den Asphaltenen, die durch eine Fällung in Heptan gewonnen werden [143]. Somit befinden sich in der Maltenphase der Bitumen noch Komponenten, die nach der Dünnschichtchromarographie den Asphaltenen zugeordnet werden. Diese Fraktion wird im weiteren Verlauf der Arbeit als *polare Verbindungen II* bezeichnet.
Nach dem dritten Entwicklungsschritt wurden die Quarzstäbchen mit der Wasserstoff-Sauerstoffflamme abgebrannt, wodurch die organischen Verbindungen vom Stäbchen getrennt und ionisiert wurden. Die ionisierten Verbindungen führen zu einer Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit der Wasserstoff-Sauerstoffflamme, die sich in einem elektrischen Feld befindet. Die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit ist dabei abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome pro Zeiteinheit und somit proportional zur Masse der detektierten Komponenten [7, S. 437], sodass mithilfe dieser Methode ein Rückschluss auf die Massenanteile der einzelnen Fraktionen möglich ist. Für die Analyse mit dem Flammenionisationsdetektor wurde im Rahmen dieser Untersuchungen eine konstante Scangeschwindigkeit von $40\,^{s}/_{\text{Stäbchen}}$, ein Wasserstoffdurchfluss von $160\,^{ml}/_{min}$ und ein Sauerstoffdurchfluss von $2\,^{l}/_{min}$ angesetzt. Die Berechnung der Massenanteile der einzelnen Fraktionen erfolgte mithilfe der Software *SES i ChromStar©*, mit der die Flächen der jeweils zu den verschiedenen Fraktionen gehörenden Peaks des Chromatogramms bestimmt wurden. In diesem Zusammenhang ist im Anhang B.1.2 eine detailliertere Beschreibung der Auswertung der ermittelten Chromatogramme zu finden.
Im Rahmen dieser Arbeit stand das Gerät *Iatroscan MK 6s* der Firma SES GmbH Analysesysteme zur Verfügung.[6] Für die Untersuchung einer Probe wurde jeweils eine Bestimmung an drei Quarzstäbchen durchgeführt, deren Ergebnisse anschließend zu einem Endergebnis gemittelt wurden. Insgesamt wurden 41 der 90 Bitumenproben mithilfe der DC analysiert, wobei es sich ausschließlich um Proben der Sorte 70/100 handelte. Zur Abgrenzung der mithilfe der Dünnschichtchromatographie gewonnenen Fraktionen von den SC-Fraktionen werden diese im Folgenden mit dem Präfix *DC* versehen.

[6] Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden von der Universität Kassel (Sachgebiet Bau und Erhaltung von Verkehrswegen) durchgeführt.

8.2.2. Gelpermeationschromatographie

Zur Untersuchung der Bitumenbestandteile hinsichtlich deren Molmassen diente im Rahmen dieser Arbeit die Gelpermeationschromatographie (GPC), die auf der Trennung einzelner Moleküle aufgrund der unterschiedlichen Teilchengröße beruht. Dafür befindet sich in einer Säule ein geeignetes Gel, das variierende Porengrößen aufweist. Die einzelnen Probenbestandteile durchlaufen die Säule in Abhängigkeit der Teilchengröße unterschiedlich schnell, wobei zunächst die größten Teilchen und nachfolgend die zunehmend kleineren Moleküle eluiert werden. Diese Trennung stellt sich aufgrund des sogenannten Ausschlusskonzepts ein, nach dem die größeren Moleküle nicht in die innere Gelmatrix eindringen können und somit das Gel auf kürzestem Weg passieren. Die nächstkleineren Moleküle dringen in die innere Gelmatrix ein, wobei jedoch nur die Poren mit einer ausreichenden Größe für die Diffusion dieser Moleküle zur Verfügung stehen. Die kleinsten Moleküle können durch die gesamten Poren der Gelmatrix diffundieren und weisen daher die geringste Durchlaufgeschwindigkeit durch die Säule auf. Aus den ermittelten Molekülgrößen lassen sich anschließend mithilfe einer Kalibrierkurve die Molmassen der Moleküle bestimmen [5, S. 477].
Als Ergebnisse der GPC ergibt sich die Molmassenverteilung der untersuchten Probe, die im Rahmen dieser Arbeit durch zwei Kennwerte charakterisiert wurde. Bei diesen Kennwerten handelt es sich zum einen um den zahlenmittleren Molmassenmittelwert M_n, der dem arithmetischen Mittel der Molmassenverteilung entspricht. Zum anderen wurde der gewichtsmittlere Molmassenmittelwert M_w betrachtet, der ein nach dem Gewicht gemittelter Kennwert der Molmassenverteilung ist [144, S. 724].
Für die Untersuchungen stand das Gerät *Viscothek GPCmax* der Firma Malvern zur Verfügung[7], das mit einem Brechungsindexdetektor sowie LT5000L-GPC-Säulen (300 x 7,8 mm) ausgestattet war. Für die GPC-Säulen des Typs LT5000L wird als Füllmaterial poröses Styrol-Divinylbenzol-Copolymer verwendet, das eine Partikelgröße von 10 μm und eine maximale Porengröße von 500 nm aufweist. Zur Erstellung der Kalibrierkurve wurden in Anlehnung an bisherige Studien verschiedene Polystyrole verwendet [21, S. 8; 38, S. 40; 39; 41; 145–147]. Die GPC wurde sowohl an den Gesamtbitumen als auch an den einzelnen SC-Fraktionen durchgeführt, wofür diese in Tetrahydrofuran (THF) gelöst (2 bis 5 $^{mg}/_{ml}$) und bei einer Säulenofentemperatur von 35°C auf das Füllmaterial gegeben wurden. Zur Ermittlung repräsentativer Ergebnisse wurde wiederum eine Doppelbestimmung durchgeführt, deren Einzelergebnisse zu einem Endergebnis gemittelt wurden. Aus den Ergebnissen der SC-Mono-, SC-Di- und SC-Polyaromaten wurden weiterhin auch die Molmassenmittelwerte M_n und M_w für die SC-Gesamtaromaten ermittelt. Insgesamt wurde die GPC an 32 der 90 Bitumenproben durchgeführt.

8.3. Physikalische Verfahren

In Bezug auf die physikalischen Untersuchungsmethoden wird zwischen den konventionellen und den rheologischen Verfahren unterschieden. Bei den konventionellen Prüfverfahren handelt es sich um empirische Methoden, mit denen die Eigenschaften des Bitumens an definierten Temperatur- und Frequenzpunkten bestimmt werden. Die rheologischen oder performance-orientierten Verfahren erlauben hingegen die Betrachtung eines breiten Temperatur- und Frequenzbereichs, sodass mit diesen eine umfassende Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften möglich wird.[8]

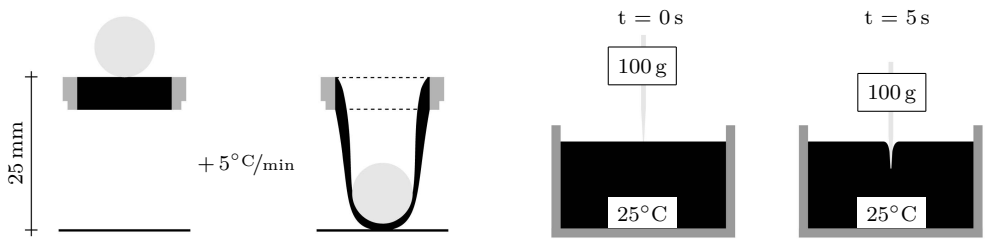
[7] Die Gelpermeationschromatographie erfolgte in den Laboren der Universität Kassel (Fachgebiet Chemie mesoskopischer Systeme).

[8] Die Ermittlung der konventionellen Kennwerte sowie die Durchführung der Untersuchung mittels Dynamischem Scherrheometer erfolgten jeweils sowohl durch das Prüf- und Forschungslaboratorium ASPHALTA GmbH als auch die TPA GmbH, während die Untersuchungen mittels Biegebalkenrheometer bei der PEBA Prüfinstitut für Baustoffe GmbH sowie der TPA GmbH durchgeführt wurden.

8.3.1. Konventionelle Verfahren

Erweichungspunkt Ring und Kugel

Der Erweichungspunkt Ring und Kugel $T_{R\&K}$ nach DIN EN 1427 [139] erlaubt die Beschreibung einer definierten Bitumenviskosität bzw. -konsistenz, die sich beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand des Bindemittels einstellt [10, S. 42; 15, S. 18; 23, S. 61; 139; 148]. Zur Bestimmung des Erweichungspunkts wurde eine ca. 6 mm dünne Bitumenschicht in einem Metallring mit einer Stahlkugel definierten Gewichts (3,5 g) belastet und kontinuierlich in einem Wasserbad erwärmt (5 °C/min). Infolge des Temperaturanstiegs und der zunehmend weicheren Konsistenz des Bindemittels führte der Druck der Stahlkugel zu einer stetig wachsenden Verformung (vgl. Abbildung 8.5a). Der Erweichungspunkt $T_{R\&K}$ entspricht nun der Temperatur, bei der die Stahlkugel eine Wegstrecke von 25 mm zurückgelegt hatte und das Bitumen somit eine definierte Verformung aufwies [139].
Zur Bestimmung des Erweichungspunkts standen im Rahmen dieser Arbeit in zwei verschiedenen Laboren die automatische *Apparatur RKA 5* der Firma petrotest sowie ein Automat der Firma infratest zur Verfügung, wobei die mit den unterschiedlichen Geräten ermittelten Ergebnisse aufgrund des genormten Vorgehens miteinander vergleichbar sind. Der Erweichungspunkt wurde an für alle im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Bitumenproben ermittelt.



(a) Erweichungspunkt $T_{R\&K}$ **(b)** Penetration PEN

Abb. 8.5.: Schematische Darstellung der konventionellen Prüfverfahren (nach [14, S. 16f])

Nadelpenetration

Mit der Nadelpenetration PEN wird die Viskosität des Bitumens im mittleren Temperaturbereich beschrieben, wobei die Penetration auch zur Bewertung der Bitumenhärte herangezogen wird [23, S. 61; 148; 140]. Die Bestimmung der Nadelpenetration erfolgte nach DIN EN 1426 [140] und ist schematisch in Abbildung 8.5b gezeigt. Mit diesem Verfahren wurde die Eindringtiefe einer Nadel mit definiertem Gewicht (100 g) in eine Bitumenprobe gemessen, wobei eine Belastungszeit von 5 s und eine Temperatur von 25°C eingehalten wurden. Die Einheit der Penetration wird in $^1/_{10}$ mm angegeben [140].
Zur Durchführung der Untersuchung wurden in zwei verschiedenen Laboren die Geräte *PNR-10 Penetrometer* der Firma petrotest sowie das Penetrometer der Firma infratest verwendet, wobei die Ergebnisse wiederum aufgrund des genormten Vorgehens unmittelbar miteinander vergleichbar sind. Zur Charakterisierung wurde die Penetration an allen 90 Bitumenproben bestimmt.

8.3.2. Rheologische Verfahren

Dynamisches Scherrheometer

Die Untersuchung mit dem Dynamischen Scherrheometer (DSR) erfolgte nach DIN EN 14770 [149] sowie TL Bitumen-StB [150] und ermöglichte die Bestimmung des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und des Phasenwinkels δ, die weiterhin die Berechnung des Speichermoduls G', des Verlustmoduls G''

und der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ erlaubten. Den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildeten runde Platte-Platte-Messsysteme, deren obere Platte oszillierend bewegt wurde (vgl. Abbildung 8.6).

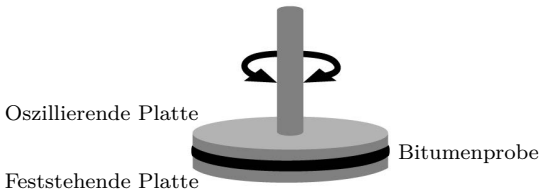


Abb. 8.6.: Schematischer Aufbau der Untersuchung mittels Dynamischen Scherrheometer (nach [2, S. 71; 151])

In den durchgeführten Untersuchungen erfolgte die Vorgabe der oszillierenden Deformation, während die dabei auftretende Schubspannung gemessen wurde (nach [149]). Mithilfe dieser beiden Kennwerte konnten entsprechend des Abschnitts 4.1.1 anschließend der komplexe Schermodul $|G^*|$ und der Phasenwinkel δ berechnet bzw. bestimmt werden.
Bei der Prüfung mittels DSR handelt es sich um eine in Deutschland vergleichsweise neuartige Untersuchungsmethode für Bitumen, weshalb die Anweisungen zur Durchführung in den letzten Jahren häufiger angepasst bzw. überarbeitet wurden. Da die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Bitumenproben zum Teil zu unterschiedlichen Zeitpunkten analysiert wurden, lagen verschiedene Randbedingungen für die DSR-Untersuchungen vor. Grundsätzlich können diese unterschiedlichen Randbedingungen in zwei Methodiken zusammengefasst werden, die in Tabelle 8.1 dargestellt sind.

Tab. 8.1.: Übersicht der Randbedingungen der DSR-Untersuchungen

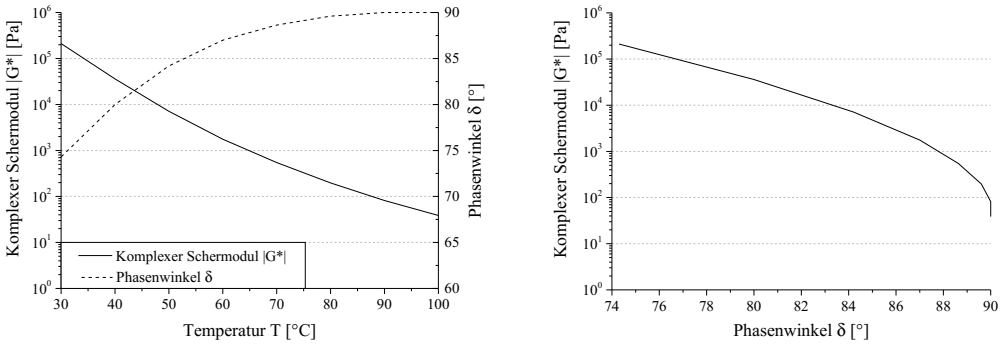
	DSR-Methodik 1 32 Proben	DSR-Methodik 2 44 Proben
Labor Gerät	Labor 1 AntonPaar Smartpave 2	Labor 2 AntonPaar Smartpave 2
Verformung	$\gamma = 0,5\,\%$[a]	$\gamma = 1\,\%$
Relevante Frequenz	1,59 Hz = 10 rad/s	1,59 Hz = 10 rad/s
Temperaturbereich	0°C bis 90°C (10°C-Schritte)	30°C bis 100°C (10°C-Schritte)
Heizrate	2 °C/min	5 °C/min
Gleichgewichtseinstellungszeit	12 Minuten	10 Minuten
Konditionierungsphase	5 Minuten (Logarithmische Aufbringung der Deformation)	variierend (Logarithmische Aufbringung der Deformation)
Messzeit	variierend	variierend
Messsytem Platte-Platte ⊘ 8 mm: 2 mm Messspalt ⊘ 25 mm: 1 mm Messspalt	Nicht gealterte Proben: ⊘ 8 mm: 0°C bis 50°C ⊘ 25 mm: 30°C bis 90°C Gealterte Proben: ⊘ 8 mm: 0°C bis 50°C ⊘ 25 mm: 40°C bis 90°C	Gealterte/ nicht gealterte Proben: ⊘ 25 mm: 30°C bis 100°C
Probenvorbereitung	Guss in Silikonform (Erwärmung auf 85°C über $T_{R\&K}$) Messung nach Lagerung von 2 bis 24 Stunden bei Raumtemperatur	Guss in Silikonform (Erwärmung auf 180°C) Messung direkt nach Abkühlung

[a] Die Deformation wurde nach DIN EN 14770 Anhang C [149] mittels Amplitudensweeps festgelegt, die an allen Proben mit dem 8 mm-Messsystem bei 0°C und 30°C mit Verformungen von ca. 0,1 bis 51 % durchgeführt wurden.

Beiden Methodiken liegen die gleichen Geräte zugrunde, während sich die aufgebrachte Verformung, der Temperaturbereich und die Heizrate sowie die zeitlichen Vorgaben der verschiedenen Messphasen unterscheiden. Aufgrund der Nachgiebigkeitsgrenzen der Messsysteme wurden nach Methodik 1 zudem

Systeme unterschiedlicher Durchmesser verwendet, wobei ein Messsystem mit einem Durchmesser von 8 mm im Bereich von 0°C bis 50°C und ein System mit einem Durchmesser von 25 mm im Bereich von 30°C bis 90°C für die ungealterten Proben und von 40°C bis 90°C für die gealterten Proben eingesetzt wurde. In den jeweiligen Überlappungsbereichen wurden die Mittelwerte beider Messsysteme gebildet. Weitere Unterschiede zeigten sich in der Probenvorbereitung, wobei die Proben nach der Methodik 1 auf 85°C über den Erweichungspunkt und nach Methodik 2 auf 180°C erwärmt wurden, bevor diese in definierte Silikonformen gegossen wurden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Proben nach der DSR-Methodik 2 direkt untersucht, während nach der Methodik 1 noch eine Lagerungszeit von 2 und 24 Stunden berücksichtigt wurde.
Infolge der unterschiedlichen Randbedingungen und insbesondere der verschiedenen Probenlagerungszeiten ergaben sich somit merkliche Diskrepanzen zwischen den beiden Methodiken, sodass deren Ergebnisse als nicht unmittelbar vergleichbar bewertet wurden.

Die DSR-Kennwerte in Form des komplexen Schermoduls |G*| und des Phasenwinkels δ lassen sich in unterschiedlichen Diagrammen visualisieren. In einer isochronen Darstellung werden der Modul und der Phasenwinkel in Abhängigkeit der Temperatur bei konstanter Frequenz aufgetragen [2, S. 130f], was in Abbildung 8.7a beispielhaft für die Probe 70/100 G1 (DSR-Methodik 2) gezeigt ist.



(a) Isochronen **(b)** Black-Diagramm

Abb. 8.7.: Darstellungsformen der DSR-Ergebnisse am Beispiel der Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand (DSR-Methodik 2)

Die Darstellung in Form des Black-Diagramms erlaubt die Eliminierung der Temperatur bzw. der Frequenz, da der Modul über den Phasenwinkel aufgetragen wird [2, S. 131; 141, S. 15]. Die Kurve im Black-Diagramm bildet für jedes Bitumen einen charakteristischen Verlauf, über den Rückschlüsse auf die Provenienz des Ausgangserdöls, das Herstellungsverfahren und mögliche Modifizierungen der Bitumen abgeleitet werden können (vgl. Abbildung 8.7b) [152, S. 66; 153 nach 141, S. 15]).
In Bezug auf den Speichermodul G' und den Verlustmodul G'' ergibt sich zudem eine mögliche Darstellung in Form eines ebenfalls temperatur- und frequenzunabhängigen Cole-Cole-Diagramms, in dem der Verlustmodul über den Speichermodul aufgetragen wird [2, S. 131].

Biegebalkenrheometer

Zur Bewertung des Tieftemperaturverhaltens der Bitumen erfolgten Untersuchungen mithilfe des Biegebalkenrheometers (BBR), die nach der DIN EN 14771 [154] und der TL Bitumen-StB [150] durchgeführt wurden. Grundsätzlich wird bei diesem Verfahren überprüft, wie stark sich das Bitumen bei einer konstanten Last und tiefen Temperaturen verformt [2, S. 71]. Dafür wird ein Bitumenbalken in einem Drei-Punkt-Biegeversuch mit einer konstanten Last von (980 ± 50) mN beansprucht und die dabei auftretende Durchbiegung des Balkens in Abhängigkeit von der Belastungszeit gemessen [2,

S. 135; 154]. Die aufgebrachte Last soll dabei die innere Beanspruchung simulieren, die infolge sinkender Temperaturen im Asphalt bzw. Bitumen kontinuierlich ansteigt [2, S. 71].
Während der Untersuchung befindet sich die gesamte Prüfeinrichtung in einem Flüssigkeitsbad, das die Einstellung definierter Temperaturen im Bereich zwischen -36°C und 0°C ermöglicht [2, S. 135; 154]. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 8.8 zu sehen.

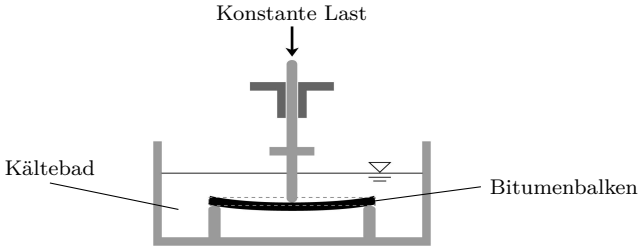


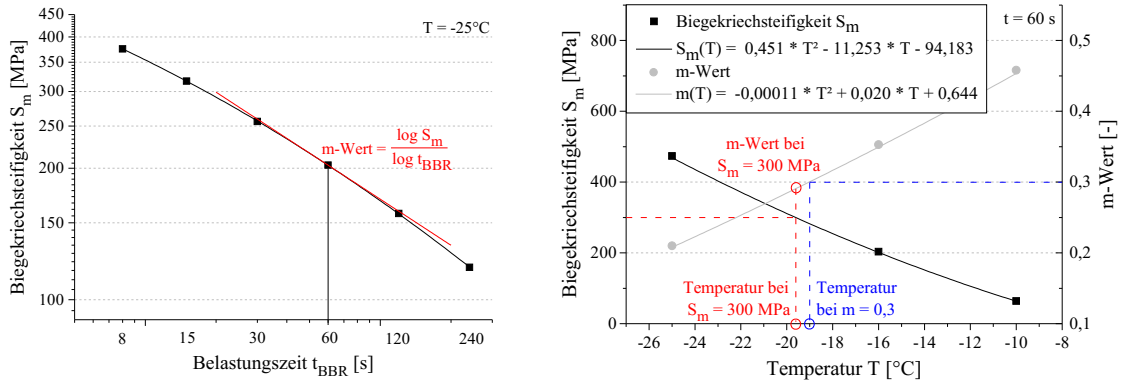
Abb. 8.8.: Schematischer Aufbau der Untersuchung mittels Biegebalkenrheometer (nach [2, S. 72; 151; 155, S. 18])

Anhand der Balkenabmessungen, der Last und der Durchbiegung lässt sich anschließend die Biegekriechsteifigkeit $S_m(t)$ nach Gleichung 8.1 berechnen (nach [2, S. 71, 135; 154]), die als Maß für den Widerstand des Bitumens gegenüber konstanten Belastungen dient [2, S. 71].

$$S_m(t) = \frac{P \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \delta(t)} \qquad \text{(Gl. 8.1)}$$

mit:	$S_m(t)$	Biegekriechsteifigkeit [MPa]		b	Breite des Probekörpers [mm]
	P	Prüflast [N]		h	Höhe des Probekörpers [mm]
	L	Abstand zwischen Auflagern [mm]		$\delta(t)$	Durchbiegung in Abhängigkeit der Zeit t [mm]

Grundsätzlich wird die Biegekriechsteifigkeit $S_m(t)$ für unterschiedliche Belastungszeiten bestimmt, wobei nach DIN EN 14771 [154] Zeiten von 8 s, 15 s, 30 s, 60 s, 120 s und 240 s zu berücksichtigen sind. Die Steifigkeit S_m wird anschließend doppeltlogarithmisch über die Zeit aufgetragen und kann mithilfe einer quadratischen Funktion angepasst werden, was in Abbildung 8.9a beispielhaft für die Bitumenprobe 70/100 G1 gezeigt ist [154]. Basierend auf dieser Anpassung lässt sich als weitere BBR-Kenngröße die Steigung bestimmen, was Abbildung 8.9a für eine Belastungszeit von 60 s zeigt. Diese Steigung wird als m-Wert bezeichnet und beschreibt die Kriechrate des Bitumens, die als Maß für die Änderung der Biegekriechsteifigkeit in Abhängigkeit der aufgebrachten Last dient [2, S. 71; 154]. Tendenziell weisen weichere Bitumen höhere Kriechraten auf, die eine stärkere Veränderung der Steifigkeit mit wechselnder Belastungszeit verdeutlichen [2, S. 71].



(a) Steifigkeit und m-Wert nach DIN EN 14771 **(b)** Zusätzlich berechnete Kennwerte

Abb. 8.9.: BBR-Kennwerte am Beispiel der Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand (nach [151; 154])

Neben der Variation der Belastungszeiten fordert die TL Bitumen-StB [150] zudem die Durchführung der BBR-Untersuchung auf unterschiedlichen Temperaturstufen, sodass anschließend mithilfe einer Interpolation die Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ bestimmt werden kann. Als Hintergrund dieser Vorgabe dienen die Ergebnisse des amerikanischen Forschungsprogramms *Strategic Highway Research Program* (SHRP), nach denen die für den Straßenbau verwendeten Bitumen eine maximale Biegekriechsteifigkeit von 300 MPa und eine minimale Kriechrate von $m = 0{,}3$ bei den zu erwartenden Gebrauchstemperaturen aufweisen sollten [151; 156, S. 24f].
Zur Bestimmung der Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ werden die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Biegekriechsteifigkeiten einer Belastungszeit linear über die Temperatur aufgetragen, wobei sich mithilfe einer quadratischen Anpassung die Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ bestimmen lässt (vgl. Abbildung 8.9b). Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der m-Wert bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ bestimmt, wofür der m-Wert linear über die Temperatur aufgetragen, ebenfalls durch eine quadratische Funktion angepasst und der Wert bei der zuvor ermittelten Temperatur berechnet wurde. Weiterhin wurde zur Berücksichtigung beider zuvor genannten SHRP-Kriterien die Temperatur bei einem m-Wert von $m = 0{,}3$ berechnet, wofür wiederum die quadratische Anpassung des m-Werts über die Temperatur herangezogen wurde. In Abbildung 8.9b ist anhand eines Beispiels die Ableitung der genannten Kennwerte grafisch dargestellt.
Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten die BBR-Untersuchungen in zwei unterschiedlichen Laboren, wobei in beiden Laboren das Gerät *CBBR* der Firma Coesfeld zur Verfügung stand. Die weiteren Randbedingungen der Untersuchungen sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst.

Tab. 8.2.: Übersicht der Randbedingungen der BBR-Untersuchungen

	BBR-Methodik 1 31 Proben		BBR-Methodik 2 18 Proben	
Labor Gerät	Labor 1 Coesfeld CBBR		Labor 2 Coesfeld CBBR	
Belastungszeiten	8 s 15 s 30 s	60 s 120 s 240 s	8 s 15 s 30 s	60 s 120 s 240 s
Prüftemperatur	Nicht gealterte Proben: *20/30-50/70:* -10°C -16°C -25°C Gealterte Proben: Individuell angepasste Temperaturen, sodass $S_m(t) = 300\,MPa$ innerhalb des Messbereichs; Konstante: -16°C	*70/100:* -16°C -20°C -25°C	Nicht gealterte Proben: *50/70, 70/100:* -10°C -16°C -25°C Gealterte Proben: -10°C -16°C -25°C	

Entsprechend den Vorgaben der DIN EN 14771 [154] und der TL Bitumen-StB [150] wurden für die Untersuchung beider Datensätze Belastungszeiten zwischen 8 s und 240 s sowie nach der Methodik 2 die Temperaturstufen -10°C, -16°C und -25°C angesetzt. Nach der BBR-Methodik 1 wurden diese vorgeschlagenen Temperaturen lediglich für die Bitumenproben der Sorten 20/30, 30/45 und 50/70 im nicht gealterten Zustand betrachtet. Für die Proben der Sorte 70/100 im nicht gealterten Zustand wurde die Temperaturstufe -10°C aufgrund der geringeren Härte der Bitumen dieser Sorte von den Untersuchungen ausgeschlossen und ersatzweise eine weitere Stufe zwischen -16°C und -25°C ergänzt. Zur Untersuchung der gealterten Proben aller Sorten wurden die Temperaturen hingegen individuell auf jede Probe angepasst, wobei der gewählte Messbereich jeweils eine Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ einschloss. Auf diese Weise konnten Extrapolationen zur Berechnung der zusätzlichen

Kennwerte und somit der Eintrag zusätzlicher Fehler vermieden werden. Grundsätzlich wurden die gealterten Proben jedoch stets auf einer Temperaturstufe von -16°C untersucht.
Aufgrund der gewählten Prüftemperaturen lag somit für alle Proben unabhängig von der Methodik die Biegekriechsteifigkeit S_m und der m-Wert auf einer Temperaturstufe von -16°C vor. Zudem konnten für alle Proben die Temperatur und der m-Wert bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,\text{MPa}$ sowie die Temperatur bei einem m-Wert von $m = 0{,}3$ bestimmt werden, wobei für diese Kennwerte eine Belastungszeit von 60 s zugrunde gelegt wurde. Infolge der vergleichbaren Randbedingungen beider BBR-Methodiken konnten die Proben unmittelbar gegenübergestellt werden.

8.3.3. Affinitätsprüfung

Zur Bewertung des Haftverhaltens der Bitumenproben wurde als Affinitätsprüfung der *Rolling Bottle Test* (RBT) nach DIN EN 12697-11 [157] und der TP Asphalt-StB (Teil 11) [158] durchgeführt. Bei diesem Versuch wird eine mit dem zu untersuchenden Bitumen beschichtete Gesteinskörnung (510 g) einer kontinuierlichen, mechanischen Beanspruchung ausgesetzt, wofür diese gemeinsam mit Wasser und einem Glasstab in eine spezielle Prüfflasche gefüllt wird (vgl. Abbildung 8.10a). Die mechanische Beanspruchung erfolgt durch eine stetige Rotation der Prüfflasche ($60\,\text{min}^{-1}$) bei Raumtemperatur, während die Probe nach unterschiedlichen Belastungszeiten auf den verbliebenen Umhüllungsgrad (UG) des Bitumens untersucht wird. Dafür wird die Probe aus der Flasche entnommen, auf einem weißen Papier ausgebreitet und die Bitumenumhüllung auf 5 % gerundet visuell abgeschätzt [157; 158]. Abbildung 8.10b zeigt beispielhaft einige verschiedene Umhüllungsgrade der Bitumen.



(a) Prüfflasche mit Probe **(b)** Verschiedene Umhüllungsgrade

Abb. 8.10.: Prinzip des Rolling Bottle Tests (nach [157, S. 9f, 26])

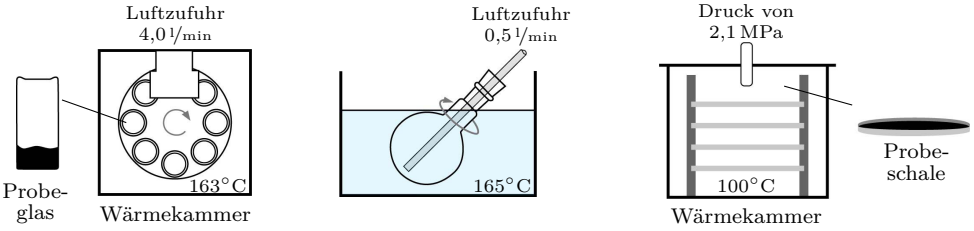
Entsprechend den Vorgaben der DIN EN 12697-11 [157] und der TP Asphalt-StB (Teil 11) [158] erfolgte die Bestimmung der Umhüllungsgrade nach einer Beanspruchungszeit von 6 und 24 Stunden sowie an Gesteinsproben der Kornklasse 8/11. Abweichend zu den Vorschriften wurden für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit jedoch sowohl unterschiedliche Gesteins- als auch unterschiedliche Bitumenproben verwendet. Bei den Gesteinen handelt es sich um vier Proben, zu denen ein Quarzit mit sauren Eigenschaften, ein Granodiorit mit intermediären Eigenschaften und ein Diabas mit basischen Eigenschaften sowie ein Kalkstein als affinitätsfreundliches Material zählen.[9] In Bezug auf die Bitumen wurden insgesamt 22 der 90 Proben untersucht, wobei diese ausschließlich im nicht gealterten bzw. im kombinierten RFT- und PAV-gealterten Zustand vorlagen.

[9] Die Einschätzung der Eigenschaften erfolgte anhand des Gehalts an Siliziumdioxid (SiO_2) im Gestein, wobei sich nach Sebastian [159] mit einem SiO_2-Gehalt von über 63 M.-% ein saures Gestein (Quarzit: ca. 90 M.-%), mit einem Gehalt zwischen 63 und 52 M.-% ein intermediäres Gestein (Granodiorit: ca. 62 M.-%) und mit einem Gehalt unter 52 M.-% ein basisches Gestein (Diabas: ca. 43 M.-%) ergibt [159, S. 36].

8.4. Verfahren zur Alterungssimulation

8.4.1. Rolling Thin Film Oven Test

Der Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) bildet das Standardverfahren zur Simulation der Kurzzeitalterung und erfolgt nach DIN EN 12607-1 [115]. Bei diesem Verfahren werden 35 g des Bitumens in einen Glasbehälter nach Abbildung 8.11a gegeben und dieser Behälter horizontal in eine rotierende Halterung einer Wärmekammer gelegt. Durch das Rotieren der Halterung (15 min^{-1}) bildet sich in dem Behälter ein kontinuierlich bewegter Bitumenfilm, der während der Alterungssimulation für 75 Minuten durch eine Temperatur von 163°C sowie einen ständigen Luftstrom (4,0 l/min) beansprucht wird [115]. Im Rahmen dieser Arbeit fand die Alterungseinheit der Firma infratest Anwendung, wobei die Proben in zwei verschiedenen Laboren gealtert wurden.[10] Aufgrund der genormten Vorgehensweise sind die Ergebnisse der Alterungssimulation jedoch unmittelbar miteinander vergleichbar. In dieser Arbeit wurden verschiedene Proben mithilfe des RTFOT-Verfahrens gealtert, wobei 15 Proben einem einfachen, zwei Proben einem zweifachen und 12 Proben einem dreifachen Zyklus ausgesetzt wurden.



(a) RTFOT (75 Minuten) **(b)** RFT (150 Minuten) **(c)** PAV (20 Stunden)

Abb. 8.11.: Schematische Darstellung der Alterungsmethoden (nach [115–117])

8.4.2. Rotating Flask Test

Mit dem Rotating Flask Test (RFT) nach DIN EN 12607-3 [116] wurde zudem ein alternatives Verfahren zur Simulation der Kurzzeitalterung angewandt, in dem ebenfalls ein kontinuierlich bewegter Bitumenfilm durch hohe Temperaturen (165°C) und einen Luftstrom (0,5 l/min) beaufschlagt wird. Im Gegensatz zum RTFOT-Verfahren befinden sich bei diesem Verfahren jedoch 100 g Bitumen für 150 Minuten in einem rotierenden 1.000 ml-Rundkolben (20 min^{-1}, vgl. Abbildung 8.11b) [116]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in einem Labor insgesamt zehn Proben mit dem RFT-Verfahren gealtert.

8.4.3. Alterungssimulation mittels Pressure Ageing Vessel

Zur Simulation der Langzeitalterung bildet die Alterung mittels Pressure Ageing Vessel (PAV) das Standardverfahren, das in der DIN EN 14769 [117] beschrieben wird. Bei diesem Verfahren wird ein bereits kurzzeitgealtertes Bitumen in Form eines unbewegten Films (ca. 3,2 mm) für 20 Stunden einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 2,1 MPa ausgesetzt (vgl. Abbildung 8.11c).
Die Simulation der Langzeitalterung erfolgte für die Bitumenproben im Rahmen dieser Arbeit in zwei verschiedenen Laboren, wobei zum einen das Alterungsgerät der Firma infratest und zum anderen ein modifiziertes Gerät des Modells *9300 SC* der Firma Prentex zur Verfügung standen. Aufgrund der genormten Vorgehensweise sowie der gleichen Randbedingungen wurden die Alterungszustände der 18 PAV-gealterten Proben als direkt miteinander vergleichbar bewertet.

[10] Die Simulation der Kurz- sowie der Langzeitalterung erfolgte durch das Prüf- und Forschungslaboratorium ASPHALTA GmbH sowie die TPA GmbH.

9. Systematik der statistischen Auswertung

Die Auswertung der ermittelten Prüfergebnisse zum Auffinden von Zusammenhängen zwischen den FTIR-Spektren und verschiedenen übergeordneten, chemischen und physikalischen Bitumeneigenschaften basiert auf einem chemometrischen Ansatz und der Anwendung verschiedener multivariater Analysemethoden. Grundlegend teilt sich die Auswertung im Rahmen dieser Arbeit in die zwei Bereiche der *Datenvorverarbeitung* und der *Datenanalyse*, was schematisch in Abbildung 9.1 gezeigt ist. Bezüglich der Datenvorverarbeitung erfolgt durch die Anwendung verschiedener Korrekturen zunächst eine Vorverarbeitung der Spektren, mit der durch die Eliminierung von Störeffekten die wesentlichen Informationen der FTIR-Spektren herausgearbeitet werden sollen. Daraufhin werden zur Erfassung der einzelnen Eigenschaften und Kennwerte verschiedene Datensätze festgelegt, die zur Erstellung aussagekräftiger Modelle in Kalibrier- und Validierdatensets unterteilt werden. Zudem wird in einem weiteren Schritt nach auffälligen Proben gesucht, die möglicherweise einen signifikanten Einfluss auf die erstellten Modelle zeigen können.
Die Erarbeitung der Modelle erfolgt im Rahmen der Datenanalyse, wobei für diese zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Zum einen wird überprüft, ob die Bitumenproben anhand der FTIR-Spektren der entsprechenden Raffinerie, dem Alterungszustand und der Sorte zugeordnet werden können. Zum anderen werden Modelle angestrebt, mit denen auf der Grundlage der FTIR-Spektren eine Erfassung, Beschreibung und Abschätzung verschiedener chemischer und physikalischer Kennwerte sowie des Alterungsverhaltens der Bitumenproben möglich wird. Zur Umsetzung der einzelnen Schritte werden verschiedene multivariate Analysemethoden eingesetzt, zu denen die Faktorenanalyse (FA), die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA), die Partial Least Square Regression (PLSR) und die Clusteranalyse (CA) zählen (vgl. Abbildung 9.1). Diese bilden somit die Grundlage der Auswertung, weshalb zunächst deren Ziele und Prinzipien in Abschnitt 9.1 beschrieben sind.

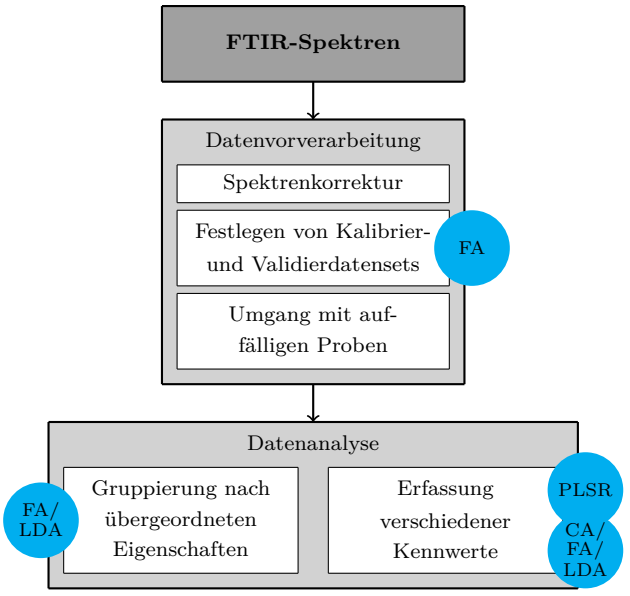
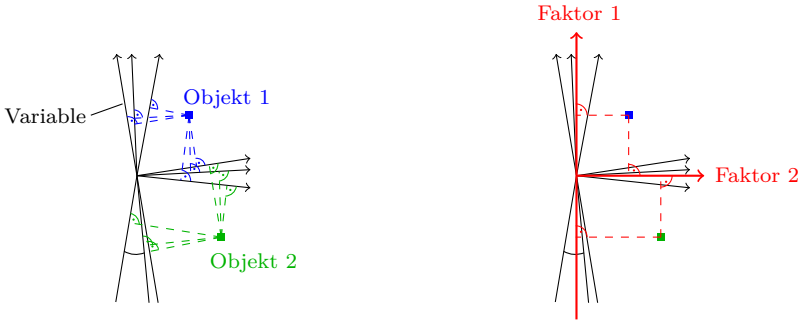


Abb. 9.1.: Überblick zur statistischen Auswertung

9.1. Multivariate Analysemethoden

9.1.1. Faktorenanalyse

Das Ziel der Faktorenanalyse (FA) ist grundsätzlich das Auffinden von Zusammenhängen in großen Datenmengen und die Reduzierung der Daten bei möglichst geringem Informationsverlust [120, S. 24; 133, S. 330; 160, S. 180]. Im Rahmen dieser Arbeit dient die Faktorenanalyse zum einen der Trennung der Datensätze in Kalibrier- und Validierdatensets sowie zum anderen der Reduzierung der spektralen Daten für die weitergehende Auswertung.
Das Prinzip der angewandten explorativen FA beruht darauf, dass sich mit steigender Anzahl an Variablen in einem Datensatz auch deren Informationsgehalt zunehmend überschneidet. Aus statistischer Sicht handelt es sich bei diesen Überschneidungen um Korrelationen bzw. Kovarianzen, die mithilfe der FA beurteilt werden können [133, S. 330; 160, S. 180]. Basierend auf den vorliegenden Korrelationen werden die Daten durch die Faktorenanalyse strukturiert, wobei Gruppen hoch korrelierender Variablen identifiziert werden [133, S. 330; 160, S. 180]. Diese Gruppen werden durch latente Variablen beschrieben, die als *Faktoren* bezeichnet werden [120, S. 22; 133, S. 330; 160, S. 180].[1]
Zur Veranschaulichung der Faktorenanalyse kann man sich die Ausgangsvariablen der FA als ein vieldimensionales Koordinatensystem vorstellen, in dem jede Variable eine eigene Dimension beschreibt und die Objekte bzw. Proben als Punkte eingezeichnet werden können. Abbildung 9.2a zeigt dies beispielhaft für einen zweidimensionalen Fall.



(a) Ausgangsvariablen als Vektoren **(b)** Bestimmung der Faktoren 1 und 2

Abb. 9.2.: Grafische Veranschaulichung der Faktoren (nach [133, S. 345ff])

In dieser Darstellung symbolisieren die Winkel zwischen den Achsen bzw. Vektoren die Korrelationsstärke zwischen den Variablen, wobei ein Winkel von 90° eine fehlende Korrelation und kleine Winkel hohe Korrelationsstärken verdeutlichen. Das Prinzip der Faktorenanalyse basiert nun auf dem Auffinden von hoch korrelierenden Variablen, die durch eine latente Variable beschrieben werden können. Aus diesem Grund wird für den ersten Faktor eine Lage gewählt, in der dieser mit möglichst vielen Variablen hoch korreliert und somit einen möglichst hohen Anteil der auftretenden Varianz erklärt. Für die Bestimmung des zweiten Faktors gilt, dass dieser unkorreliert und somit orthogonal zum ersten Faktor verlaufen und zudem wiederum mit möglichst vielen Variablen hoch korrelieren soll (vgl. Abbildung 9.2b) [160, S. 189f]. Die Festlegung der Faktoren erfolgt demnach stets nach dem Prinzip, unabhängig zu den übrigen Faktoren zu sein und jeweils den größtmöglichen Anteil der vorliegenden Varianz zu erklären [120, S. 23, 25ff; 160, S. 190]. Die Anzahl der bestimmbaren Faktoren ist dabei lediglich durch die Anzahl der Ausgangsvariablen begrenzt und überschreitet im Allgemeinen den zwei- oder

[1] Zur Vermeidung von Verwechslungen sei darauf hingewiesen, dass die Faktorenanalyse in der Literatur häufig auch als *Hauptkomponentenanalyse* oder *Principal Component Analysis* (PCA) bezeichnet wird [120, S. 22]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die PCA jedoch in Anlehnung an Kessler [120] und Backhaus et al. [133] als ein Extraktionsverfahren zur Bestimmung der Faktoren und somit als ein Bestandteil der FA definiert [120, S. 22; 133, S. 355f].

dreidimensionalen Raum (nach [120, S. 56ff; 133, S. 370]).
Die in Abbildung 9.2a dargestellten Objekte bzw. Proben lassen sich nun auch durch das neu gebildete Koordinatensystem der Faktoren beschreiben (vgl. Abbildung 9.2b), wobei aufgrund der Datenreduktion eine geringere Anzahl an Dimensionen vorliegt als bei den Ausgangsvariablen (nach [120, S. 25ff; 133, S. 345ff; 160, S. 189ff]). Die Ausprägungen der Objekte bzw. Proben auf den Faktoren werden als *Faktorenwerte* bezeichnet, während die Winkel bzw. Korrelationen zwischen den Faktoren und den Vektoren bzw. Variablen die *Faktorladungen* darstellen [120, S. 23; 133, S. 334, 364; 160, S. 183, 186].
Aus mathematischer Sicht handelt es sich bei der Faktorenanalyse um die Lösung eines Eigenwertproblems, weshalb sowohl die Ausgangsdaten als auch die ermittelten Daten der Faktoren üblicherweise in Matrizenschreibweise dargestellt werden [120, S. 36]. Als Ausgangspunkt dient dabei die Grundgleichung der Faktorenanalyse $\mathbf{Z} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}^T + \mathbf{E}$, die in Abbildung 9.3 dargestellt ist. Nach dieser Grundgleichung lässt sich die Matrix der Ausgangsdaten $\mathbf{Z}$ mithilfe der Faktoren beschreiben, wobei sich die Faktoren aus den Faktorenwerten (Matrix $\mathbf{P}$) und den Faktorladungen (Matrix $\mathbf{A}$) zusammensetzen. Die Residuenmatrix $\mathbf{E}$ beschreibt zusätzlich die Streuung der Ausgangsdaten, die mithilfe der gefundenen Faktoren nicht erklärt werden können [120, S. 36f; 133, S. 344].[2]

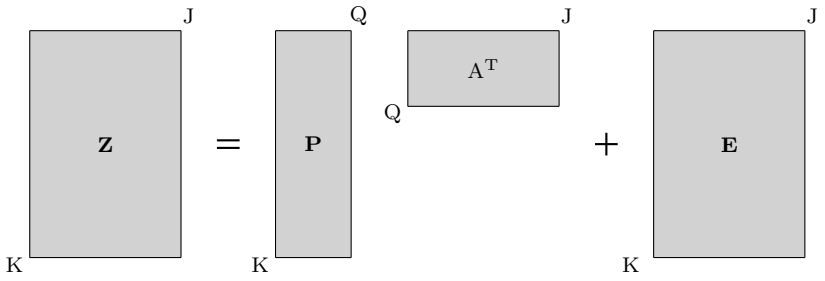


Abb. 9.3.: Grundgleichung der Faktorenanalyse mit J für die Anzahl der Variablen, K für die Anzahl der Objekte bzw. Proben und Q für die Anzahl der Faktoren (nach [120, S. 36; 133, S. 244; 160, S. 181])

Nach dieser Grundgleichung lassen sich die Werte der Ausgangsvariablen somit durch die folgende Linearkombination aus Faktorenwerten und -ladungen beschreiben [120, S. 38; 133, S. 344; 160, S. 181]:

$$z_{kj} = p_{k1} \cdot a_{1j} + p_{k2} \cdot a_{2j} + ... + p_{kQ} \cdot a_{Qj} + e_{kj} = \sum_{q=1}^{Q} p_{kq} \cdot a_{qj} + e_{kj} \qquad \text{(Gl. 9.1)}$$

mit:
- z_{kj} Standardisierter Wert der Variablen j für Objekt bzw. Probe k
- p_{kq} Faktorenwert des Objekts bzw. der Probe k auf dem Faktor q
- a_{jq} Faktorladung der Variablen j auf den Faktor q
- e_{kj} Restfehler bei Q Faktoren

Die Ausgangsdaten bilden dabei einen entscheidenden Einflussfaktor auf die Güte der Ergebnisse einer Faktorenanalyse, da sowohl der Umfang als auch die Qualität der Daten ausschlaggebend sind. Bezüglich der Qualität der Ausgangsdaten sollte beachtet werden, dass lediglich die für den Untersuchungsgegenstand relevanten Variablen berücksichtigt und irrelevante Variablen aus den Analysen ausgeschlossen werden [133, S. 336]. Für die Auswertung spektraler Daten sollten daher die Wellenzahlbereiche eliminiert werden, in denen keine Banden und somit keine chemischen Informationen enthalten sind (nach [29, S. 57; 134; 135, S. 33]).
Um die Interpretation der angestrebten Faktorlösung zu vereinfachen, werden die Ausgangsdaten für die Auswertung zunächst standardisiert [120, S. 183; 133, S. 338]. Die angewandte Standardisierung

[2] Für eine tiefergehende Beschreibung der Faktorenanalyse sei an dieser Stelle auf Anhang B.2.1 verwiesen.

basiert dabei auf der z-Transformation, mit der die Mittelwerte einer Variablen zu 0 und die Standardabweichungen zu 1 gesetzt werden [133, S. 338]:

$$z_{kj} = \frac{x_{kj} - \bar{x}_j}{s_j} \tag{Gl. 9.2}$$

mit:
- z_{kj} Standardisierter Wert der Variablen j für Objekt bzw. Probe k
- x_{kj} Wert der Variablen j des Objekts bzw. der Probe k
- $\bar{x}_j$ Mittelwert der Variablen j über alle Objekte bzw. Proben k
- s_j Standardabweichung der Variablen j über alle Objekte bzw. Proben k

In einem nächsten Schritt erfolgt eine Korrelationsanalyse der standardisierten Ausgangsdaten, um die Zusammenhänge zwischen den Variablen bestimmen zu können.[3] Als Maß für diese Zusammenhänge dient der Korrelationskoeffizient nach Pearson-Bravais, der die lineare Korrelation zwischen zwei Variablen bewertet [9, S. 139; 133, S. 336]:

$$r_{x_1,x_2} = \frac{\sum_{k=1}^{K}(x_{k1} - \bar{x}_1) \cdot (x_{k2} - \bar{x}_2)}{\sqrt{\sum_{k=1}^{K}(x_{k1} - \bar{x}_1)^2 \cdot \sum_{k=1}^{K}(x_{k2} - \bar{x}_2)^2}} \tag{Gl. 9.3}$$

mit:
- x_{k1} Wert der Variablen 1 des Objekts bzw. der Probe k
- x_{k1} Wert der Variablen 2 des Objekts bzw. der Probe k
- $\bar{x}_1$ Mittelwert der Variablen 1 über alle Objekte bzw. Proben k
- $\bar{x}_2$ Mittelwert der Variablen 2 über alle Objekte bzw. Proben k

Dieser Korrelationskoeffizient r wird für alle beliebigen Kombinationen der Ausgangsvariablen bestimmt und in der quadratischen Korrelationsmatrix **R** zusammengefasst, in der die Zeilen- und die Spaltenzahl der Anzahl der Ausgangsvariablen entspricht [120, S. 38f; 133, S. 345]. Diese Korrelationsmatrix **R** bildet den Ausgangspunkt für die Lösung des Eigenwertproblems und die Bestimmung der Faktorladungen [120, S. 38ff; 133, S. 345; 160, S. 195f]. In diesem Zusammenhang bleibt zu beachten, dass die Korrelationsstärken zwischen den Variablen grundsätzlich durch Ausreißer oder heterogene Verteilungen der Variablen negativ beeinflusst werden können [133, S. 339; 160, S. 191f]. Dennoch muss in Bezug auf spektrale Daten nach Kessler [120] nicht für jede Variable eine Prüfung solcher Unregelmäßigkeiten erfolgen, da auffällige Proben bzw. Variablen nach der Ausführung der Faktorenanalyse deutlich sichtbar werden. Alternativ empfiehlt Kessler [120] im Vorfeld der Analyse eine gemeinsame, grafische Darstellung aller Spektren, in der starke Auffälligkeiten wie bspw. Verunreinigungen in der Probe oder Fehlmessungen unmittelbar auffallen [120, S. 8].
Mithilfe der Korrelationsmatrix **R** wird in einem nächsten Schritt die Extraktion der Faktoren möglich, was durch die Bestimmung der Faktorladungen erfolgt. Für diesen Schritt stehen unterschiedliche Faktorextraktionsverfahren zur Verfügung, wobei im Rahmen dieser Arbeit die *Hauptkomponentenanalyse* (*Principle Component Analysis* PCA) Anwendung fand. Diese Methode dient vorrangig einer Datenreduktion und wird in der Praxis üblicherweise zur Auswertung spektraler Daten eingesetzt [120, S. 22; 133, S. 355f; 160, S. 181, 194]. Die Extraktion der Faktoren basiert mathematisch gesehen auf der Vorgabe der Gesamtvarianz der einzelnen Variablen, die durch die Faktoren erklärt werden soll. Diese Gesamtvarianzen werden als *Kommunalitäten* bezeichnet und erlauben die Berechnungen der Faktorladungen (vgl. Anhang B.2.1). Die Faktorenwerte werden üblicherweise mithilfe von Schätzverfahren bestimmt, zu denen die Regressionsanalyse sowie die Methoden Bartlett oder Anderson-Rubin

[3] Neben der Korrelationsmatrix kann der Durchführung der Faktorenanalyse auch die Kovarianzmatrix zugrunde gelegt werden, wobei sich durch eine vorherige Standardisierung der Ausgangsvariablen jedoch identische Ergebisse für die Korrelations- und die Kovarianzmatrix ergeben [133, S. 338].

zählen [133, S. 365, 381; 160, S. 187]. Für die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse führen diese drei Verfahren jedoch zu gleichen Ergebnissen [160, S. 187], weshalb im Rahmen dieser Arbeit die bekannteste Methode in Form der Regressionsanalyse verwendet wurde. Die ermittelten Faktorenwerte sind wie auch die Ausgangsvariablen standardisiert, sodass der Mittelwert der Faktorenwerte über einen Faktor den Wert 0 und die Standardabweichung den Wert 1 annimmt [133, S. 380; 160, S. 186]. Bezogen auf einen einzelnen Faktor ermöglicht dies die Bewertung der Objekte bzw. Proben als über- oder unterdurchschnittlich, wobei Objekte bzw. Proben mit einem Faktorenwert von 0 dem Durchschnitt des vorliegenden Datensatzes entspricht. Negative Faktorenwerte verdeutlichen dagegen eine unterdurchschnittliche Ausprägung der Probe in Bezug auf den betrachteten Faktor, während positive Werte eine überdurchschnittliche Ausprägung symbolisieren [120, S. 27; 133, S. 382; 160, S. 186f].
Neben der Bestimmung der Faktorladungen und Faktorenwerte ist weiterhin die Anzahl der Faktoren festzulegen, die zur Beschreibung der in dem Datensatz enthaltenen Objekte bzw. Proben erforderlich ist. Für die Auswertung spektraler Daten erfolgt diese Festlegung üblicherweise anhand des erklärbaren Varianzanteils, wobei mithilfe der Faktoren nach Kessler [120] mindestens 90 % und nach Backhaus et al. [133] mindestens 95 % der Gesamtvarianz des Datensatzes erklärt werden sollten [120, S. 35; 133, S. 359f, 375; 160, S. 181, 185f]. Der erreichte Erklärungsanteil an der Gesamtvarianz des Datensatzes kann zudem zur generellen Bewertung der Güte des FA-Modells herangezogen werden.
Einen weiteren, optionalen Schritt der FA bildet die Interpretation der Faktoren [133, S. 361]. Für diese Interpretation müssen zunächst die Variablen identifiziert werden, die auf die jeweiligen Faktoren *aufladen*, d.h. mit dem Faktor hoch korrelieren. Für diese Identifizierung werden die Faktorladungen herangezogen, die eben diese Korrelationen beschreiben [133, S. 356f, 361; 160, S. 196]. Anhand der auf die Faktoren aufladenden Variablen kann anschließend das Auffinden einer übergeordneten Bedeutung dieses Faktors möglich werden [120, S. 81ff; 133, S. 361]. In Bezug auf die Auswertung von IR-Spektren können durch die Faktoren somit z.B. korrelierende Banden zusammengefasst werden, die eine bestimmte Stoffgruppe beschreiben.

9.1.2. Lineare Diskriminanzanalyse

Bei der Linearen Diskriminanzanalyse (LDA) handelt es sich um ein statistisches Verfahren, mit dem eine bestehende Gruppenstruktur analysiert und beschrieben werden kann. Die LDA erlaubt dabei neben der mathematischen Beschreibung der Gruppen weiterhin eine Zuordnung unbekannter Objekte bzw. Proben in die bestehenden Gruppen sowie die Identifizierung von für die Gruppierung relevanten Variablen [133, S. 188; 161, S. 521, 538]. Im Rahmen dieser Arbeit dient die Diskriminanzanalyse der Erfassung von Gruppen innerhalb der Bitumenproben, zu denen bspw. Proben einer Raffinerie zählen. Diese Gruppen sollen zum einen beschrieben und erfasst werden, um anhand dieser Modelle bisher unbekannte Proben den verschiedenen Gruppen zuordnen zu können. Zum anderen sollen die für die Gruppierung relevanten Variablen und somit Wellenzahlen der FTIR-Spektren identifiziert werden, um Informationen über Unterschiede zwischen den Bitumen zu erhalten.
Das Prinzip der LDA basiert auf der Bildung einer Linearkombination aller Ausgangsvariablen, die als *Diskriminanzfunktion* oder *kanonische Diskriminanzfunktion* bezeichnet wird [133, S. 192; 161, S. 522]:

$$Y_k = b_0 + b_1 \cdot x_{k1} + b_2 \cdot x_{k2} + ... + b_j \cdot x_{kj} + ... + b_J \cdot x_{kJ} \qquad \text{(Gl. 9.4)}$$

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

Diese Diskrimanzfunktion erlaubt basierend auf den Werten der Ausgangsvariablen x_{kj} und den jeweils zugehörigen *Diskriminanzkoeffizienten* b_j die Berechnung der *Diskriminanzvariablen* oder auch *kanonischen Diskriminanzvariablen* Y_k für jedes Objekt bzw. jede Probe k [133, S. 192; 161, S. 523]. Zur Beschreibung einer Gruppe kann daraufhin die gruppenmittlere Diskriminanzvariable über alle in der Gruppe vorliegenden Objekte bzw. Proben bestimmt werden, die auch als *Schwerpunkt* oder *Zentroid* $\bar{Y}_g$ bezeichnet wird [133, S. 193; 161, S. 523]:

$$\bar{Y}_g = \frac{1}{K_g} \sum_{k=1}^{K_g} Y_{gk} \qquad \text{(Gl. 9.5)}$$

mit: $\bar{Y}_g$ Zentroid der Gruppe g
Y_{gk} Diskriminanzvariable des Objekts bzw. der Probe k aus der Gruppe g
K_g Anzahl der Objekte bzw. Proben k in Gruppe g

Als Voraussetzung für die Durchführung einer LDA ergibt sich somit das Vorliegen von bekannten Gruppen innerhalb des Datensatzes, wobei die Fallzahl innerhalb der Gruppen nicht zu gering sein sollte [133, S. 189, 191]. Die Schätzung der Diskriminanzfunktion basiert dabei auf dem sogenannten *Diskriminanzkriterium*, in dem die Streuungen zwischen den Gruppen den Streuungen in den Gruppen gegenübergestellt werden [133, S. 195]:

$$\Gamma = \frac{\text{Streuung zwischen den Gruppen}}{\text{Streuung in den Gruppen}} = \frac{SS_b}{SS_w} = \frac{\sum_{g=1}^{G} K_g(\bar{Y}_g - \bar{Y})^2}{\sum_{g=1}^{G} \sum_{k=1}^{K_g} (Y_{gk} - \bar{Y}_g)^2} \qquad \text{(Gl. 9.6)}$$

mit: K_g Anzahl der Objekte bzw. Proben k in Gruppe g
$\bar{Y}_g$ Zentroid der Gruppe g
$\bar{Y}$ Gesamtmittelwert der Diskriminanzvariable aller Objekte bzw. Proben k über alle Gruppen g
Y_{gk} Diskriminanzvariable des Objekts bzw. der Probe k der Gruppe g

Die Streuung zwischen den Gruppen gilt auch als die durch die Diskriminanzanalyse erklärte und die Streuung in den Gruppen als nicht erklärte Streuung, sodass das Diskriminanzkriterium auch als Verhältnis von erklärter zu nicht erklärter Streuung verstanden werden kann [133, S. 195f; 161, S. 525]. Zum Erreichen einer idealen Gruppentrennung und einem damit verbundenen hohen Anteil an erklärter Streuung sollte das Diskriminanzkriterium folglich einen maximalen Wert annehmen [133, S. 194, 196; 161, S. 525]. Bei dieser Optimierungsaufgabe handelt es sich aus mathematischer Sicht um ein Eigenwertproblem der Form $\gamma = \max \Gamma$ [133, S. 196; 161, S. 525f], wobei für eine detaillierte Beschreibung der Lösung dieses Eigenwertproblems auf Backhaus et al. [133, S. 240ff] verwiesen sei.
Die Anzahl der bei der LDA ermittelten Diskriminanzfunktionen hängt grundsätzlich vom vorliegenden Datensatz ab, wobei für G Gruppen die Ermittlung von $G - 1$ Diskriminanzfunktionen möglich ist bzw. die Anzahl der Diskriminanzfunktionen maximal die Anzahl der Ausgangsvariablen annehmen kann. Die einzelnen Funktionen sind dabei voneinander unabhängig und stehen orthogonal zueinander, während der Anteil der erklärten Streuung mit zunehmendem Rang der Diskriminanzfunktion in der Regel stark abnimmt [133, S. 206f; 161, S. 538]. Der Anteil der erklärten Streuung kann unmittelbar über die Eigenwerte γ bzw. die Eigenwertanteile EA bewertet werden [133, S. 206f; 161, S. 526, 538]:

$$EA_f = \frac{\gamma_f}{\gamma_1 + \gamma_2 + ... + \gamma_F} \qquad \text{(Gl. 9.7)}$$

Über alle F möglichen Diskriminanzfunktionen ergibt sich der Eigenwertanteil zu 1 und entspricht der insgesamt durch die Diskriminanzanalyse erklärbaren Streuung. Der Eigenwertanteil EA_f beschreibt

den Erklärungsteil, den die Funktion f an der insgesamt erklärten Streuung aufweist [133, S. 207]. Mit steigendem Eigenwert und steigendem Eigenwertanteil weisen die Diskriminanzfunktionen somit einen zunehmenden Erklärungsanteil und auch eine höhere Trennwirkung auf [133, S. 206f; 161, S. 526].
Eine grundsätzliche Bewertung der Güte der ermittelten Diskriminanzfunktionen kann mithilfe des weit verbreiteten Kriteriums *Wilks' Lambda* Λ erfolgen, das sich aus dem Verhältnis der nicht erklärten Streuung zur Gesamtstreuung des Datensatzes berechnet [133, S. 207, 210f; 161, S. 528]. Somit handelt es sich bei Wilks' Lambda um ein inverses Gütemaß, sodass zunehmend kleinere Werte eine verbesserte Trennkraft symbolisieren [133, S. 210f; 161, S. 528]. Mithilfe des Wilks' Lambda ist weiterhin eine Signifikanzprüfung der Diskriminanzfunktionen möglich, da der Kennwert in eine an χ^2 angenäherte Variable transformiert werden kann [133, S. 210f; 161, S. 528]:

$$\chi^2_{\text{Näherung}} = -\left[\mathrm{K} - \frac{\mathrm{J}+\mathrm{G}}{2} - 1\right] \ln \Lambda = -\left[\mathrm{K} - \frac{\mathrm{J}+\mathrm{G}}{2} - 1\right] \ln \frac{\mathrm{SS_w}}{\mathrm{SS_w} + \mathrm{SS_b}} \qquad \text{(Gl. 9.8)}$$

mit:

K	Anzahl der Objekte bzw. Proben
J	Anzahl der Variablen
G	Anzahl der Gruppen
Λ	Wilks' Lambda
$\mathrm{SS_w}$	Nicht erklärte Streuung innerhalb der Gruppen
$\mathrm{SS_b}$	Erklärte Streuung zwischen den Gruppen

Mit dem berechneten Wert für $\chi^2_{\text{Näherung}}$ und einer Anzahl von $\mathrm{J} \cdot (\mathrm{G}-1)$ Freiheitsgraden kann anschließend mithilfe der tabellierten χ^2-Verteilung bspw. nach Backhaus et al. [133] das Signifikanzniveau α bestimmt werden. Dieses Signifikanzniveau gibt die Irrtumswahrscheinlichkeit an, mit der das Vorliegen unterschiedlicher Gruppen zu unrecht angenommen wurde (Nullhypothese $\mathrm{H_0}$ *Die Gruppen unterscheiden sich nicht*). Im Straßenbau wird üblicherweise eine statistische Sicherheit von 95 % angestrebt, sodass bis zu einem Signifikanzniveau von $\alpha \leq 0,05$ das Vorliegen unterschiedlicher Gruppen angenommen werden kann (Alternativhypothese $\mathrm{H_1}$ *Die Gruppen unterscheiden sich*) [133, S. 211; 162]. Grundsätzlich kann bei wachsenden Werten für $\chi^2_{\text{Näherung}}$ von einer zunehmend größeren Trennkraft zwischen den Gruppen ausgegangen werden [133, S. 210].
Neben der Betrachtung des Wilks' Lambda und der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ kann die Güte der Diskriminanzfunktion weiterhin anhand der erreichten Trefferquote bewertet werden. Die mithilfe der LDA erreichte Trefferquote sollte dabei größer sein als die Trefferquote, die bei einer zufälligen Zuordnung der Objekte bzw. Proben zu erwarten wäre. Diese Trefferquote einer zufälligen Zuordnung liegt bei zwei gleich großen Gruppen bereits bei 50 %, während diese bei zwei Gruppen mit einem Größenverhältnis von 3 : 7 bereits auf 70 % ansteigt [133, S. 208].
Für die in einem weiteren Schritt betrachtete Zuordnung unbekannter Objekte bzw. Proben in die vorliegenden Gruppen werden grundsätzlich die Diskriminanzvariablen und Gruppenzentroide herangezogen, wobei die Zuordnung aufgrund der Nähe der jeweiligen Diskriminanzvariable zu einem der Gruppenzentroide erfolgt [133, S. 193f; 161, S. 523]. Aus mathematischer Sicht kann für diese Zuordnung das *Wahrscheinlichkeitskonzept* herangezogen werden, das die Klassifizierung eines unbekannten Objekts bzw. einer unbekannten Probe als ein statistisches Entscheidungsproblem behandelt [133, S. 215, 218f]. Das Wahrscheinlichkeitskonzept basiert auf dem *Bayes-Theorem*, mit dem die Berechnung der Klassifizierungswahrscheinlichkeit $\mathrm{P(g|Y_k)}$ erfolgt [133, S. 218f; 161, S. 525]. Diese Klassifizierungswahrscheinlichkeit beschreibt, wie wahrscheinlich die Zugehörigkeit des Objekts bzw. der Probe k mit dem Diskriminanzwert $\mathrm{Y_k}$ zu der Gruppe g ist. Das Objekt bzw. die Probe k wird grundsätzlich der Gruppe zugeordnet, für die diese Wahrscheinlichkeit den größten Wert annimmt [133, S. 218]. Demnach wird das unbekannte Element nach diesem Konzept stets einer der vorliegenden Gruppen zugeordnet, auch wenn dies eventuell keiner dieser Gruppen angehört. Um eine Zuordnung trotz

fehlender Zugehörigkeit zu vermeiden, wurde als zusätzliche Voraussetzung für eine Gruppierung eine Klassifizierungswahrscheinlichkeit von mindestens 80 % angesetzt.
Zusätzlich erlaubt die LDA eine Bewertung der Trennwirkung der Ausgangsvariablen und somit eine Identifizierung der für die Gruppierung relevanten Variablen. Diese Identifizierung basiert auf den Diskriminanzkoeffizienten b_j, die einen unmittelbaren Einfluss auf die Berechnung der Diskriminanzvariable Y_k aufweisen. Dabei werden die *standardisierten Diskriminanzkoeffizienten* $b_j^* = b_j \cdot s_j$ berechnet, wofür der Diskrimininanzkoeffizient b_j mit der Standardabweichung s_j der Ausgangsvariable j multipliziert wird. Anschließend erfolgt die Bewertung der diskriminatorischen Bedeutung unmittelbar über die Absolutwerte der standardisierten Diskriminanzkoeffizienten b_j^*, wobei zunehmende Absolutwerte eine wachsende Trennwirkung verdeutlichen [133, S. 192, 213f; 161, S. 529].[4]

9.1.3. Partial Least Square Regression

Als Regressionsverfahren erlaubt die Partial Least Square Regression (PLSR) das Auffinden von funktionalen Zusammenhängen zwischen mehreren unabhängigen Variablen x und davon abhängigen Variablen y, sodass anhand der x-Variablen eine Beschreibung und Vorhersage der y-Variablen möglich wird. Bei der multivariaten Regression handelt es sich bei den unabhängigen Variablen häufig um spektrale Werte, während die abhängigen Variablen oft aufwendig zu bestimmende chemische oder physikalische Referenzwerte darstellen [120, S. 89, 112]. Im Rahmen dieser Arbeit dient die PLSR eben dieser Ableitung von chemischen und physikalischen Eigenschaften aus den FTIR-Spektren, während zudem die für die Beschreibung des jeweiligen Kennwerts relevanten Variablen und somit Wellenzahlen identifiziert werden sollen (nach [120, S. 89, 105, 112, 120]).
Grundsätzlich basiert die PLSR auf der Erstellung einer Linearkombination [120, S. 99, 103, 113]:

$$y = d_0 + d_1 \cdot x_1 + d_2 \cdot x_2 + ... + d_j \cdot x_j + ... + d_J \cdot x_J + e \qquad \text{(Gl. 9.9)}$$

mit:	y	Abhängige Zielgröße
	x_j	Wert der Variablen j
	d_j	Regressionskoeffizient zur Wichtung der Variable j
	d_0	Konstanter Term
	e	Fehler

Nach dieser Linearkombination lässt sich die abhängige Zielgröße y mithilfe der Variablenwerte x sowie den jeweils zugehörigen Regressionskoeffizienten d_j und einem konstanten Term d_0 beschreiben [120, S. 89]. Die wesentliche Aufgabe der Regressionsanalyse liegt nun in der Schätzung der Regressionskoeffizienten d_0 und d_j, wofür im Rahmen der PLSR zunächst eine Faktorenanalyse unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse und anschließend eine multiple lineare Regressionsanalyse (MLR) erfolgt [120, S. 99, 103, 113]. Durch die vorgeschaltete Faktorenanalyse werden die vorliegenden x-Variablen zunächst zu orthogonalen Faktoren zusammengefasst. Die ermittelten Faktoren dienen daraufhin als Eingangsgrößen der MLR, wodurch auch bei starken Korrelationen zwischen den Variablen die geforderte Unabhängigkeit der Eingangsgrößen gegeben ist [8, S. 117].
In Bezug auf die angewandte Faktorenanalyse ergibt sich bei der PLSR die Besonderheit, dass bei der Ermittlung der Faktoren der x-Variablen bereits Informationen der Zielgröße y einbezogen werden [120, S. 113]. Durch dieses Vorgehen werden die Informationen der x-Variablen in Bezug auf die y-Variable bereits in den ersten Faktoren erfasst, sodass im Allgemeinen eine geringe Anzahl an Faktoren zur Beschreibung der y-Variablen ausreichend ist [120, S. 111, 113]. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 9.4 das prinzipielle Vorgehen der PLSR, während eine detailliertere Beschreibung der mathematischen Hintergründe im Anhang C.4 zu finden ist.

[4] Zusätzliche Informationen zur Diskriminanzanalyse sind im Anhang B.2.2 zu finden.

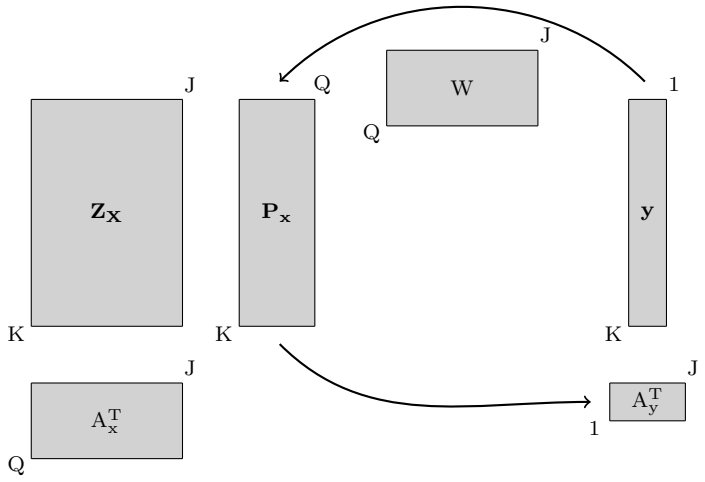


Abb. 9.4.: Schema der PLSR mit J für die Anzahl der Variablen, K für die Anzahl der Objekte bzw. Proben und Q für die Anzahl der Faktoren (nach [120, S. 113f])

Den Ausgangspunkt der PLSR bildet die Datenmatrix $\mathbf{Z_x}$, in der die gemessenen Eigenschaften wie bspw. die Spektrenwerte für jedes Objekt bzw. jede Probe enthalten sind. Analog zur Durchführung der Faktorenanalyse werden diese x-Variablen auch bei der PLSR zunächst standardisiert, wobei wiederum lediglich für den Untersuchungsgegenstand relevante Variablen berücksichtigt werden sollten. Zusätzlich zu den x-Variablen liegt für jedes Objekt bzw. jede Probe zudem eine Zielgröße y vor, die in dem Vektor $\mathbf{y}$ zusammengefasst ist. Aufgrund der Relevanz der Absolutwerte der y-Variable wird dieser Vektor anstelle einer Standardisierung einer Mittenzentrierung $y_{\text{mittenzentriert}} = y_k - \bar{y}$ unterzogen, für die für jedes Objekt bzw. jede Probe k die Differenz zwischen dem jeweiligen Variablenwert y_k und dem Gesamtmittelwert der Variable $\bar{y}$ bestimmt wird [120, S. 65, 125].
Die Datenmatrix $\mathbf{Z_x}$ wird mithilfe der FA in eine Faktorenstruktur überführt, die sich aus den Faktorladungen $\mathbf{A_x}$ und den Faktorenwerten $\mathbf{P_x}$ zusammensetzt. Die Information der Zielgröße y wird über einen zusätzlichen Zwischenschritt und die Berücksichtigung der Matrix $\mathbf{W}$ in die Faktorenstruktur der x-Variablen übertragen. Die nach dieser modifizierten Faktorenanalyse bestimmten Faktoren sind nicht unmittelbar mit den Faktoren der allgemeinen FA vergleichbar, weshalb diese zur Unterscheidung als *PLSR-Komponenten* bezeichnet werden [120, S. 113f, 117].
Mithilfe der Faktorenwerte der PLSR-Komponenten wird anschließend die multiple lineare Regressionsanalyse durchgeführt, deren Ergebnis eine Linearkombination zur Beschreibung der y-Variable auf Basis der PLSR-Komponenten darstellt. Über die Zusammenhänge zwischen den Faktorenwerten der PLSR-Komponenten $\mathbf{P_x}$ und der Ausgangsdatenmatrix $\mathbf{Z_x}$ in Form der Faktorladungen $\mathbf{A_x}$ wird die ermittelte Linearkombination daraufhin umgeformt, sodass sich eine Linearkombination zur Beschreibung der Variable y auf Basis der x-Variablen nach Gleichung 9.9 ergibt. Mithilfe dieser Linearkombination kann anschließend die y-Variable von unbekannten Objekten bzw. Proben berechnet werden, wenn für diese die x-Variablen und somit bspw. die spektralen Daten vorliegen [120, S. 104, 116].
Bezüglich der zu berücksichtigen PLSR-Komponenten wird üblicherweise eine Anzahl zwischen fünf und zehn Komponenten angestrebt, wobei grundsätzlich höhere Komponenten einen vernachlässigbaren Teil zur Erklärung der Gesamtvarianz beitragen [120, S. 103, 116]. Die Festlegung der genauen Anzahl der PLSR-Komponenten bildet einen kritischen Punkt der PLSR, wobei als Entscheidungshilfe eine gemeinsame Bewertung der Vorhersagegenauigkeit von Kalibrierung und Validierung erfolgen kann [120, S. 137ff]. Der Vorhersagefehler setzt sich aus dem Modellfehler und dem Schätzfehler zusammen, wobei der Modellfehler den Fehler der Kalibrierung und der Schätzfehler den Fehler bei der Prognose

unbekannter Objekte bzw. Proben beschreibt. Mit abnehmender Anzahl an PLSR-Komponenten nimmt der Modellfehler zu, da zunehmend weniger Informationen der ursprünglichen Daten in der Kalibrierung berücksichtigt werden. In diesem Fall kann das Problem des *Underfitting* auftreten, das sowohl für die Kalibrierung als auch für die Validierung zu unbefriedigenden Vorhersagen führt. Mit steigender Anzahl an PLSR-Komponenten nimmt der Modellfehler kontinuierlich ab, während der Schätzfehler bei Überschreitung einer sinnvollen Komponentenanzahl stark ansteigt. In diesem Fall liegt ein *Overfitting* vor, da mithilfe des Modells auch ein Teil des auftretenden Rauschens beschrieben wird und sich dadurch die Vorhersagekraft des Modells verschlechtert. Zur Bestimmung der Anzahl der PLSR-Komponenten muss daher ein Optimum zwischen dem Modellfehler und dem Schätzfehler gefunden werden. Zur Bewertung des Vorhersagefehlers erfolgt üblicherweise die Berechnung des *Root Mean Square Error* sowie die Betrachtung des durch das Modell erklärten Varianzanteils [120, S. 137ff, 153f; 135, S. 33]. Der Root Mean Square Error (RMSE) beschreibt dabei den mittleren Fehler des Modells [120, S. 94]:

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{s_R^2} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{K}(y_k - \hat{y}_k)^2}{K}} \qquad \text{(Gl. 9.10)}$$

mit:

RMSE	Mittlerer Fehler
s_R^2	Restvarianz
y_k	Gemessene Zielgröße des Objekts bzw. der Probe k
$\hat{y}_k$	Prognostizierte Zielgröße des Objekts bzw. der Probe k
K	Anzahl der Proben

Zur Bewertung der ermittelten Linearkombinationen wird der RMSE üblicherweise den Streuungen der chemischen bzw. physikalischen Verfahren zur Bestimmung der Zielgrößen und somit der Präzision der Referenzverfahren gegenübergestellt [120, S. 102; 134; 135, S. 45ff, 104ff]. Grundsätzlich wird in Abhängigkeit des Regressionsschritts zwischen dem RMSEC für die Kalibrierung (C - *Calibration*) und dem RMSEV für die Validierung (V - *Validation*) unterschieden (nach [120, S. 94]).
Zur Bewertung des erklärten Varianzanteils eines PLSR-Modells werden zudem der Korrelationskoeffizient r und das Bestimmtheitsmaß R^2 herangezogen. Der Korrelationskoeffizient r wurde bereits im Zusammenhang mit der Faktorenanalyse beschrieben (vgl. Abschnitt 9.1.1), wobei dieser in Bezug auf das PLSR-Regressionsmodell den linearen Zusammenhang zwischen der vorhergesagten Zielgröße $\hat{y}$ und der tatsächlich gemessenen Zielgröße y erfasst [120, S. 96]. Starke Zusammenhänge ergeben sich nach Fahrmeir et al. [9] ab einer Korrelationsstärke von $r \geq 0,8$, während Kessler [120] bereits bei einem Korrelationskoeffizienten von $r \geq 0,7$ von hohen Korrelationen bzw. bei einem Koeffizienten von $r \geq 0,9$ von sehr hohen Korrelationen spricht [9, S. 139; 120, S. 18].
Aus dem Korrelationskoeffizienten r lässt sich durch Quadrierung das Bestimmtheitsmaß R^2 berechnen, das den Anteil der durch die unabhängigen Variablen erklärten Varianz an der gesamten Varianz der abhängigen Variable y beschreibt [120, S. 96]. Das Bestimmtheitsmaß R^2 gibt somit das Verhältnis von erklärter Streuung zur Gesamtstreuung an und kann auch nach der folgenden Gleichung berechnet werden [9, S. 161; 120, S. 96; 133, S. 74]:

$$R^2 = \frac{\text{erklärte Streuung}}{\text{Gesamtstreuung}} = \frac{\sum_{k=1}^{K}(\hat{y}_k - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^{K}(y_k - \bar{y})^2} \qquad \text{(Gl. 9.11)}$$

mit:

R^2	Bestimmtheitsmaß
$\hat{y}_k$	Prognostizierte Zielgröße des Objekts bzw. der Probe k
y_k	Gemessene Zielgröße des Objekts bzw. der Probe k
$\bar{y}$	Mittelwert der Zielgröße über alle Objekte bzw. Proben k

In Anlehnung an Fahrmeir et al. [9] verdeutlichen Bestimmtheitsmaße von $R^2 \geq 64\,\%$ bzw. nach Kessler [120] von $R^2 \geq 81\,\%$ starke bzw. sehr hohe Zusammenhänge und somit einen hohen erklärten Varianzanteil (nach [9, S. 139; 120, S. 18]).
Im Zusammenhang mit dem erklärten Varianzanteil erfolgt überlicherweise auch eine grafische Gegenüberstellung der vorhergesagten und der tatsächlich gemessenen Zielgrößen, wofür die tatsächlich gemessenen Werte üblicherweise auf der Abszisse und die vorhergesagten Werte auf der Ordinate aufgetragen werden. Mithilfe dieser Darstellung lassen sich Besonderheiten des Modells entdecken, zu denen bspw. Objekte oder Proben mit großem Abstand zu den übrigen Elementen zählen. Diese Objekte bzw. Proben lassen sich mithilfe der ermittelten Kalibriergleichung lediglich unbefriedigend erfassen, was auf Elemente mit auffälligen Eigenschaften hindeuten kann. Weiterhin kann anhand dieser Gegenüberstellung überprüft werden, ob sich die Vorhersagegenauigkeit für kleine und große Werte unterscheidet oder sich eine Abweichung von der Linearität des Modells ergibt [120, S. 97f].
Basierend auf diesen Kennwerten bzw. Gütekriterien wird die Festlegung der optimalen Anzahl an PLSR-Komponenten somit dadurch begrenzt, dass durch die Berücksichtigung weiterer Komponenten sowohl für die Kalibrierung als auch für die Validierung keine signifikante Abnahme der ermittelten Fehler bzw. kein signifikanter Anstieg der erklärten Varianz erreicht werden kann [120, S. 137ff]. Üblicherweise ist bei der Bewertung der PLSR-Modelle die Validierung ausschlaggebend, weshalb auch die Festlegung der Komponentenanzahl im Allgemeinen über die Güte der Validierung erfolgt. Ist eine eindeutige Festlegung anhand der Validierung nicht möglich, sollte sich im Zweifelsfall für das Modell mit der geringeren Anzahl an PLSR-Komponenten entschieden werden [120, S. 116, 123f, 137ff, 153].
Bezüglich der Validierungsmethoden finden im Rahmen dieser Arbeit die externe Validierung sowie die Kreuzvalidierung Anwendung, auf die im Abschnitt 9.2.2 tiefer eingegangen wird.
In einem weiteren Schritt können mithilfe des erstellten Regressionsmodells die für die Beschreibung der Zielgröße relevanten Variablen identifiziert werden, wofür die Regressionskoeffizienten der Linearkombination nach Gleichung 9.9 über die x-Variablen aufgetragen werden. Betragsmäßig hohe Regressionskoeffizienten verdeutlichen darin die Variablen mit einem großen Beitrag zur Beschreibung der Zielgröße, während der Einfluss der x-Variablen mit einem Regressionskoeffizienten nahe Null vernachlässigbar ist [120, S. 109, 120, 124].

9.1.4. Clusteranalyse

Das Ziel der Clusteranalyse (CA) ist die Bildung von Gruppen (Clustern) mit Objekten bzw. Proben ähnlicher Eigenschaften, während zwischen den Gruppen eine möglichst hohe Heterogenität bestehen soll [133, S. 397; 163, S. 4]. Im Rahmen dieser Arbeit dient die Clusteranalyse der Gruppierung der Bitumenproben in Abhängigkeit der Alterungsempfindlichkeit.
Das Prinzip der angewandten explorativen Clusteranalyse beruht auf der Bestimmung von Ähnlichkeits- bzw. Distanzmaßen (Proximitätsmaßen) zwischen den Objekten bzw. Proben, auf deren Grundlage anschließend in Abhängigkeit des gewählten Gruppierungsverfahrens (Fusionierungsalgorithmus) Cluster gebildet werden [133, S. 397]. Dabei werden zunächst die ähnlichsten Objekte bzw. Proben zu einem Cluster zusammengefasst, während anschließend die Proximitätsmaße zwischen dem Mittelpunkt des neu gebildeten Clusters und den übrigen Objekten bzw. Proben neu berechnet werden. Nach diesem Schema setzt sich die Gruppierung der Elemente fort, bis sämtliche Objekte bzw. Proben einem Cluster zugeordnet sind. Daraufhin erfolgt erst die Festlegung der Clusteranzahl [133, S. 420, 436ff].
Bezüglich der Ausgangsdaten ist wiederum zu beachten, dass diese für den zu untersuchenden Sachverhalt relevant sein sollen. Zudem werden die Ausgangsdaten üblicherweise standardisiert, wofür wiederum die z-Transformation nach Gleichung 9.2 Anwendung findet [133, S. 450, 499]. In Bezug auf das Proximitätsmaß und den Fusionierungsalgorithmus findet die Kombination aus *quadrierter*

euklidischer Distanz und *Ward-Verfahren* eine breite Anwendung, da diese u.a. auch zur Auswertung kleinerer Stichprobenumfänge geeignet ist [133, S. 426, 451; 164, S. 295]. Die quadrierte euklidische Distanz berechnet sich dabei aus den quadrierten und addierten Differenzwerten zwischen den Objekten bzw. Proben [133, S. 411]:

$$d(k_1, k_2) = \sqrt{\sum_{j=1}^{J} (x_{k1j} - x_{k2j})^2} \qquad \text{(Gl. 9.12)}$$

mit: $d(k_1, k_2)$ Quadrierte euklidische Distanz zwischen den Objekten bzw. Proben k_1 und k_2
x_{kj} Wert der Variablen j des Objekts bzw. der Probe k

Anhand der Distanzen erfolgt anschließend die Gruppierung der Proben, wobei das Ward-Verfahren auf der kleinstmöglichen Erhöhung des Heterogenitätsmaßes $V_g = \sum_k \sum_j (x_{kjg} - \bar{x}_{jg})^2$ beruht. In dieser Gleichung stellt x_{kjg} den Wert der Variablen j bei Objekt bzw. Probe k und $\bar{x}_{jg}$ den Mittelwert der Variable j in der Gruppe g dar und beschreibt die Varianz innerhalb der Cluster. Durch die Vorgabe einer kleinstmöglichen Erhöhung dieses Maßes soll die Streuung innerhalb der Cluster durch die Zuordnung weiterer Objekte bzw. Proben möglichst gering gehalten werden [133, S. 426f; 164, S. 287]. Die Neuberechnung der Distanzen nach einem durchgeführten Fusionierungsschritt erfolgt beim Ward-Verfahren nach folgender Gleichung [133, S. 426]:

$$d(g, g_1 + g_2) = \frac{1}{G + G_1 + G_2} \Big((G + G_1) \cdot d(g, g_1) + (G + G_2) \cdot d(g, g_2) - G \cdot d(g_1, g_2) \Big) \qquad \text{(Gl. 9.13)}$$

mit: $d(g_a, g_b)$ Distanz zwischen Cluster a und Cluster b
g_1 Cluster, der bereits vor dem letzten Fusionierungsschritt vorlag
g_2 Cluster, der im letzten Fusionierungsschritt dem Cluster g_1 zugeordnet wurde
G Anzahl der in Cluster g enthaltenen Objekte bzw. Proben
G_1 Anzahl der in Cluster g_1 enthaltenen Objekte bzw. Proben
G_2 Anzahl der in Cluster g_2 enthaltenen Objekte bzw. Proben

Nach dem Durchlaufen des gesamten Fusionierungsprozesses bildet der nächste Schritt der CA die Festlegung der Clusteranzahl, wofür unterschiedliche statistische Verfahren wie der Test nach Mojena, der Scree-Test oder die Stopping-Rules nach Calinski und Harabasz zur Verfügung stehen [133, S. 436ff; 164, S. 241ff]. Grundsätzlich führt die Festlegung der optimalen Clusteranzahl zu einem Konflikt zwischen den Homogenitätsanforderungen innerhalb eines Clusters mit einer sich daraus ergebenen hohen Anzahl und der Handhabbarkeit der Clusterlösung mit einer geringen Anzahl [133, S. 436ff].

9.2. Datenvorverarbeitung

9.2.1. Anwendung von Spektrenkorrekturen

Den ersten Schritt der Auswertung stellt die Vorverarbeitung der Spektren dar, durch die die wesentlichen Informationen hervorgehoben und Störeffekte eliminiert werden sollen. Entsprechend Abschnitt 6.3 erfolgte in bisherigen Studien zur chemometrischen Auswertung von Bitumen- oder Erdölspektren insbesondere die Eliminierung irrelevanter Bandenbereiche, während als Korrekturmethoden die multiplikative Signalkorrektur in Form einer Multiplicative Signal Correction (MSC) bzw. einer Extended Multiplicative Signal Correction (EMSC) sowie die Bildung von Ableitungen angewandt wurden. Bei der multiplikativen Signalkorrektur handelt es sich um eine Methode zur Eliminierung von Streueffekten, bei der die jeweiligen Korrekturfaktoren vom vorliegenden Datensatz abhängen [120, S. 198ff].

In Anlehnung an diese bisherigen Studien und aufgrund der Forderung der multivariaten Analysemethoden, ausschließlich die relevanten Variablen zu berücksichtigen, wurden auch im Rahmen dieser Arbeit lediglich die Spektrenbereiche für die Auswertung herangezogen, in denen chemische Informationen zu den Bitumenproben enthalten sind. Zur Definition dieser Bereiche wurden die Extinktionsspektren aller 90 analysierten Bitumenproben betrachtet und in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt. Als relevante Spektrenbereiche wurden anschließend die Wellenzahlen festgelegt, für die sich in den Spektren Banden und somit chemische Informationen zeigen. In Abbildung 9.5 sind die Spektren aller gemessenen Proben sowie die als relevant festgelegten Teilspektren dargestellt, die sich für die Bereiche von 3.600 bis 2.500 cm^{-1} und von 1.800 bis 690 cm^{-1} ergaben.

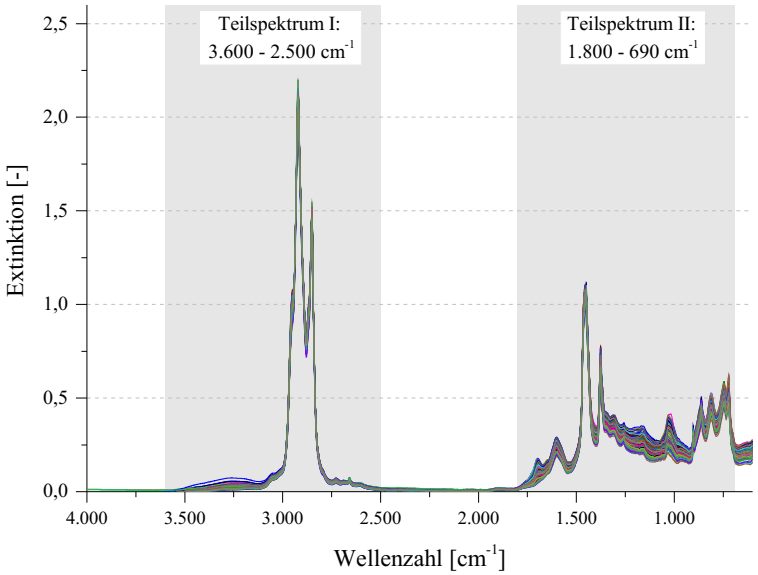


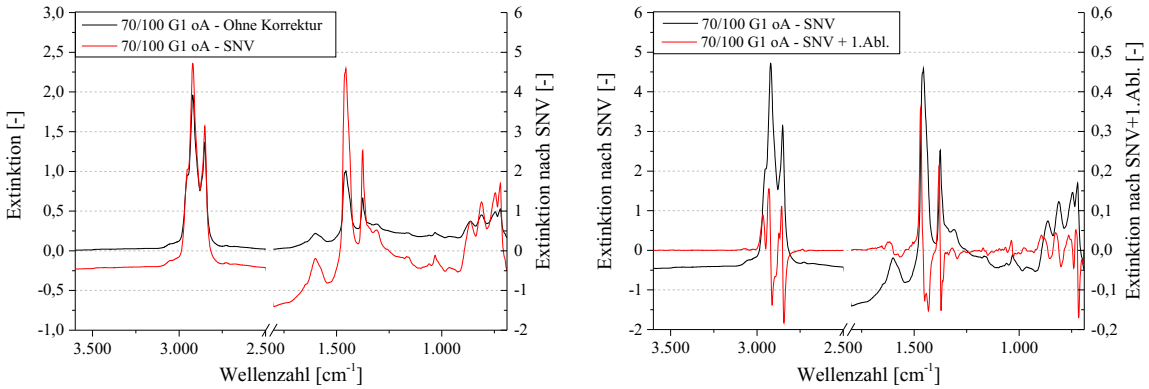
Abb. 9.5.: Mittelwertspektren aller 90 Bitumenproben zur Festlegung der relevanten Spektrenbereiche

Die weitere Datenvorverarbeitung erfolgte ausschließlich an den festgelegten Teilspektren, da eine Berücksichtigung von Bereichen ohne signifikante Banden zu einer Verstärkung des Rauschens führen kann [120, S. 183]. Weiterhin wurde die Datenvorverarbeitung für beide Teilspektren getrennt durchgeführt, um eine gegenseitige Beeinflussung beider Teilspektren zu vermeiden (nach [120, S. 199]). Als Datenvorverarbeitungsmethode wurde in Anlehnung an die bisherigen Studien auch im Rahmen dieser Arbeit eine Streukorrektur durchgeführt. Grundsätzlich treten Streueffekte beim Kontakt einer Strahlung mit heterogenen Strukturen auf, wobei sich die Strahlung durch das Auftreffen auf einen Partikel in alle Raumrichtungen ausbreiten kann. Die Ausprägung der Streuung nimmt dabei grundsätzlich mit steigender Partikelgröße zu, wobei auch bereits bei im Vergleich zur Strahlungswellenlänge sehr geringen Partikelgrößen Streuungen auftreten können [7, S. 152]. Aufgrund der kolloidalen Struktur sind diese Streueffekte auch beim äußerlich homogenen Bitumen nicht auszuschließen, da die dispersen Bestandteile in Form der Mizellen als Streuzentren wirken können.[5] Anstelle der multiplikativen Streukorrektur wurde in dieser Arbeit jedoch die Standardisierung mittels einer *Standard Normal Variate (SNV) Transformation* durchgeführt, da diese unabhängig vom vorliegenden Datensatz und somit unabhängig von möglichen auffälligen Proben separat für jedes Spektrum einzeln erfolgt. Bei der SNV-Transformation wird jeder Spektralwert eines Spektrums mithilfe des Mittelwerts $\bar{x}$ und der Standardabweichung s der Extinktion des jeweiligen Spektrums normiert [120, S. 202]:

[5] Das Vorliegen von partikelähnlichen Spezies konnte im Rahmen dieser Arbeit mithilfe der konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie gezeigt werden, was in Anhang B.3 beschrieben ist.

$$x_{i,SNV} = \frac{(x_i - \bar{x})}{s} = \frac{(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{p}(x_i - \bar{x})^2}{p-1}}} \qquad \text{(Gl. 9.14)}$$

Neben der Eliminierung von Streueffekten führt die SNV-Transformation zudem zu einer Standardisierung der Spektren, sodass mögliche Intensitätsunterschiede zwischen den Spektren ausgeglichen und diese direkt miteinander vergleichbar werden (nach [120, S. 186]).[6] Abbildung 9.6 zeigt die Auswirkungen der SNV-Standardisierung am Beispiel der Bitumenprobe 70/100 G1, die auch zu einer Veränderung der Skalierung führt. Die Spektren werden zudem grundsätzlich gestreckt, was besonders deutlich am Teilspektrum zwischen 1.800 und 690 cm^{-1} zu erkennen ist. Durch die Streckung werden die einzelnen Banden überhöht, sodass diese deutlich intensiver und unterscheidbarer werden.



(a) SNV-Standardisierung

(b) SNV-Standardisierung und 1. Ableitung

Abb. 9.6.: Mittelwertspektren der Bitumenprobe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand in unterschiedlichen Korrekturzuständen

Zusätzlich zur SNV-Standardisierung wurde in Anlehnung an Hongfu et al. [134] und de Peinder [135] auch die 1. Ableitung der SNV-standardisierten Spektren gebildet, wodurch zum einen die spektrale Auflösung verstärkt und somit eine verbesserte Trennung der Banden erreicht wird. Zum anderen erlaubt die Bildung der 1. Ableitung die Eliminierung von Basislinieneffekten, die durch die Wellenlängenabhängigkeit der ATR-Einheit oder auch durch Streuverluste hervorgerufen werden können [4, S. 60ff; 120, S. 190, 193]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Bildung der 1. Ableitung mithilfe der *Savitzky-Golay-Ableitung*, bei der ein definierter Bereich des Spektrums mithilfe eines Polynoms angepasst und dieses anschließend abgeleitet wird [120, S. 195f]. Für die betrachteten Bitumenproben wurde in diesem Zusammenhang ein Polynom 2. Grades über einen Bereich von jeweils neun Wellenzahlen gewählt. Die vergleichsweise geringe Anzahl an Datenpunkten ist darauf zurückzuführen, dass diese unterhalb der Breite der schmalsten Bande in Form des Peaks der Schaukelschwingung der Methylengruppe ($r(-(CH_2)_n-)$) bei ca. 720 cm^{-1} bleiben sollte. Auf diese Weise sollte eine optimale Anpassung aller Banden und Spektrenbereiche mithilfe des Polynoms 2. Grades gewährleistet werden. Zur Veranschaulichung dieses Vorverarbeitungsschritts zeigt Abbildung 9.6b das abgeleitete Spektrum der Probe 70/100 G1. Durch die Bildung der 1. Ableitung verlieren die Spektren jedoch die ursprüngliche Form, da mit der 1. Ableitung nicht die Intensitäten, sondern die Steigungen der Banden im Originalspektrum betrachtet werden. Hoch- sowie Talpunkte der Banden des Originalspektrums zeichnen sich in der 1. Ableitung als Nulldurchgänge aus, während sich das Anwachsen und die Abnahme

[6] Im Allgemeinen führen die SNV-Standardisierung und die MSC-Korrektur zu nahezu identischen Ergebnissen, wobei die SNV-Transformation aufgrund der Unabhängigkeit zum vorliegenden Datensatz robuster gegenüber möglichen auffälligen Spektren ist (nach [120, S. 202]).

des Peaks im Originalspektrum in positiven und negativen Werten der 1. Ableitung zeigt [4, S. 65; 120, S. 193]. Dennoch wird in Abbildung 9.6b die verstärkte spektrale Auflösung sichtbar, da bspw. die im SNV-standardisierten Spektrum vorhandenen Peakschultern bei 2.950 cm^{-1} oder 2.870 cm^{-1} durch das Auftreten zusätzlicher Tief- und Hochpunkte in der 1. Ableitung deutlicher werden.
Zusammenfassend wurden bei der Spektrenvorverarbeitung somit zunächst die relevanten Bereiche der Bitumenspektren identifiziert, die sich für die Wellenzahlen von 3.600 und 2.500 cm^{-1} sowie von 1.800 und 690 cm^{-1} ergaben. Diese beiden Teilspektren wurden anschließend getrennt voneinander mithilfe der SNV-Transformation sowie der Bildung der 1. Ableitung vorverarbeitet, wodurch sowohl eine Eliminierung von Intensitätsunterschieden als auch eine Erhöhung der spektralen Auflösung und eine Korrektur der Basislinie erreicht wurde. Die Anwendung der SNV-Transformation sowie die Bildung der 1. Ableitung erfolgten mithilfe der Software *The Unscrambler X 10.3*©.

9.2.2. Festlegung von Datensätzen und Validiermethoden

Infolge der zum Teil variierenden Randbedingungen der Untersuchungsmethoden bzw. den nicht an allen Proben durchgeführten Analysen konnten zum Auffinden von Zusammenhängen zwischen den Eigenschaften und den FTIR-Spektren der Bitumen nicht generell alle 90 Proben herangezogen werden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Datensätze zur Betrachtung verschiedener Eigenschaften erstellt. Diese Datensätze sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst, wobei zu jedem Datensatz die vorliegenden Eigenschaften bzw. Kennwerte und die Probenanzahl angegeben sind.

Tab. 9.1.: Übersicht der verschiedenen Datensätze

Datensatz I	
Vorliegende Eigenschaften/ Kennwerte:	Raffinerie, Alterungszustand, Sorte, Asphaltengehalt, $T_{R\&K}$, PEN
Probenanzahl	90
Anzahl Kalibrierproben	60 (67 %)
Anzahl Validierproben	30 (33 %)
Anzahl Kalibrierproben je Faktor	9
Datensatz II	
Vorliegende Eigenschaften/ Kennwerte:	SC-Maltenfraktionen, Molmassen, DSR-Kennwerte (Methodik 1)
Probenanzahl	32
Anzahl Kalibrierproben	23 (72 %)
Anzahl Validierproben	9 (28 %)
Anzahl Kalibrierproben je Faktor	4
Datensatz III	
Vorliegende Eigenschaften/ Kennwerte:	DC-Maltenfraktionen, DSR-Kennwerte (Methodik 2)
Probenanzahl	44
Anzahl Kalibrierproben	31 (70 %)
Anzahl Validierproben	13 (30 %)
Anzahl Kalibrierproben je Faktor	5
Datensatz IV	
Vorliegende Eigenschaften/ Kennwerte:	BBR-Kennwerte
Probenanzahl	50
Anzahl Kalibrierproben	33 (66 %)
Anzahl Validierproben	17 (34 %)
Anzahl Kalibrierproben je Faktor	5

Grundsätzlich lagen für alle 90 Proben Informationen zur Raffinerie, dem Alterungszustand und der Sorte sowie der Asphaltengehalt, der Erweichungspunkt und die Penetration vor, während die SC- und DC-Maltenfraktionen, die Molmassen sowie die DSR-Kennwerte und die BBR-Kennwerte nicht an allen Proben bestimmt wurden.
Um mithilfe dieser Datensätze sowohl Modelle erstellen als auch überprüfen zu können, wurden diese weiterhin in Kalibrier- und Validierdatensets unterteilt. Das Kalibrierdatenset wurde zur Erstellung des Modells herangezogen, während das erarbeitete Modell anschließend auf das Validierdatenset und somit auf unbekannte, nicht an der Modellfindung beteiligte Proben angewandt wurde. Sowohl das Kalibrier- als auch das Validierdatenset mussten dabei repräsentativ für die zugrunde liegende Grundgesamtheit sein und sollten daher den x-Datenraum gleichmäßig aufspannen [120, S. 159f, 164]. Somit war für die Festlegung von Kalibrier- und Validierdatenset nicht die Verteilung der abhängigen y-Variablen, sondern die Verteilung der x-Variablen und im Rahmen dieser Arbeit somit der Spektren entscheidend [120, S. 159f]. In Anlehnung an Kessler [120] und de Peinder [135] wurden die Kalibrier- und Validierdatensets mithilfe der Faktorenanalyse unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse bestimmt. Als Ausgangsdaten der Faktorenanalyse dienten jeweils die Mittelwertspektren der drei Einzelmessungen aller im jeweiligen Datensatz vorliegenden Proben, deren relevante Teilspektren im Bereich zwischen 3.600 und 2.500 cm^{-1} sowie 1.800 und 690 cm^{-1} nach SNV-Standardisierung und der Bildung der 1. Ableitung betrachtet wurden. Die Festlegung des Kalibrierdatensets erfolgte mithilfe der gewonnenen Faktorenwerte, wobei die Kalibrierproben jeweils gleichmäßig über die Faktorenwerte der wichtigsten Faktoren gewählt wurden. Dafür wurden die Faktorenwerte innerhalb eines Faktors jeweils der Größe nach sortiert und zunächst die Proben mit dem minimalen und maximalen Faktorenwert und somit den extremsten Ausprägungen auf diesem Faktor für das Kalibrierdatenset gewählt. Zur Vervollständigung des Kalibrierdatensets wurden daraufhin die weiteren Proben so gewählt, dass deren Faktorenwerte gleichmäßig über die einzelnen Faktoren verteilt waren (nach [120, S. 165; 135, S. 33f]). Die verbliebenen Proben wurden anschließend dem Validierdatenset zugeordnet [120, S. 160, 165]. Die Anzahl der berücksichtigten Faktoren wurde dabei auf 10 festgelegt, um durch diese relativ hohe Anzahl an Faktoren einen potentiellen Ausschluss relevanter Informationen zu vermeiden. Die Anzahl der jeweils je Faktor als Kalibrierdaten herangezogenen Proben orientierte sich daran, dass für das Kalibrier- und Validierdatenset die üblicherweise angesetzte Verteilung von zwei Drittel zu einem Drittel angestrebt wurde. Tabelle 9.1 gibt die jeweilige Anzahl der Kalibrier- und Validierdaten sowie die Anzahl der Kalibrierproben je Faktor wieder, während in Anhang B.4 eine detaillierte Auflistung der einzelnen Kalibrier- und Validierproben zu finden ist.
Neben den verschiedenen Datensätzen nach Tabelle 9.1 wurden in den Auswertungen mehrfach auch kleinere Stichproben dieser Datensätze betrachtet, was bspw. für die Betrachtung einzelner Raffineriegruppen, der Affinitätsergebnisse sowie des Alterungsverhaltens erforderlich war. Im Falle dieser kleineren Stichproben ($n < 30$) zeigte sich die Aufteilung des Datensatzes in Kalibrier- und Validierdatenset als ungünstig, da sich durch diese die Anzahl der Proben zur Modellerstellung und somit auch der Informationsgehalt und die Robustheit des Modells stark verringert hätte. In diesen Fällen wurde daher insbesondere für die PLSR eine Kreuzvalidierung zur Überprüfung der erstellten Modelle angewandt, die neben der Validierung mit einem externen Datenset zu einer der am weitesten verbreiteten Validiermethoden zählt. Bei dieser Kreuzvalidierung werden für die Kalibrierung und die Validierung grundsätzlich die gleichen Proben verwendet, wobei bei der Kalibrierung zunächst eine Probe aus dem Datensatz ausgeschlossen wird. Diese bei der Kalibrierung ausgeschlossene Probe wird anschließend zur Validierung herangezogen, sodass diese wiederum als unbekannte Probe verstanden werden kann. Dieses Vorgehen wird mehrfach wiederholt, sodass jede Probe mindestens einmal aus dem Kalibriermodell ausgeschlossen und zur Validierung herangezogen wird. Anschließend wird basierend auf den Einzelmodellen ein mittlerer Validierfehler für das Gesamtmodell bestimmt [120, S. 156].

9.2.3. Umgang mit auffälligen Proben

Proben mit auffälligen Messwerten oder Eigenschaften werden üblicherweise als *Ausreißer* bezeichnet, wobei zwischen *echten* und *unechten* Ausreißern zu unterscheiden ist. *Echte* Ausreißer beschreiben auffällige Proben, bei denen die Gründe für die ungewöhnlichen Messwerte wie bspw. Schreibfehler oder fehlerhafte Messungen bekannt sind. Die Messwerte dieser *echten* Ausreißer sind zu korrigieren oder durch Nachmessungen zu ersetzen. Ist eine Wiederholmessung dieser Probe nicht möglich, kann dieser Ausreißer aufgrund der bekannten Ursache aus den nachfolgenden Analysen ausgeschlossen werden. Bei *unechten* Ausreißern ist der Grund für die ungewöhnlichen Messwerte hingegen nicht bekannt, sodass sich hinter diesem Ausreißer möglicherweise eine bisher nicht berücksichtigte Einflussgröße oder ein statistisch zulässiger Extremwert verbirgt. Daher kann der Ausschluss dieser *unechten* Ausreißer zur Erstellung eines verzerrten Modells führen, das nicht der Grundgesamtheit entspricht [120, S. 168]. Als unechte Ausreißer auftretende Proben sollten daher tiefergehender untersucht werden, da diese im Datensatz möglicherweise nicht ausreichend repräsentiert sind. Zudem sollte die Kalibrierung mit weiteren Proben ähnlich extremer Eigenschaften wiederholt werden, um auch diese bei der Anwendung des Modells zufriedenstellend erfassen zu können [120, S. 172ff; 165, S. 206f].
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zur Auswertung herangezogenen Daten mehrfach kontrolliert, sodass das Vorliegen von Schreib- und Übertragungsfehler weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Bezüglich der Spektren wurde zudem eine Plausibilitätsprüfung nach Kessler [120] durchgeführt, indem die Spektren aller Proben gemeinsam in einem Diagramm dargestellt wurden (vgl. Abbildung 9.5). Auffällige Proben wären bei dieser Darstellung unmittelbar aufgefallen, was bei den vorliegenden Proben jedoch nicht der Fall ist. Aus diesem Grund wurden aus den vorliegenden Datensätzen keine Ausreißer bzw. Proben entfernt oder von späteren Analysen ausgeschlossen.
Eine Überprüfung der chemischen und physikalischen Kennwerte und somit der Zielgrößen auf auffällige Proben erfolgte durch eine Boxplot-Darstellung, in der die Verteilung der Proben für jede Variable mithilfe einer Box sowie den sogenannten Whiskers erfasst wird (vgl. Abbildung 9.7).

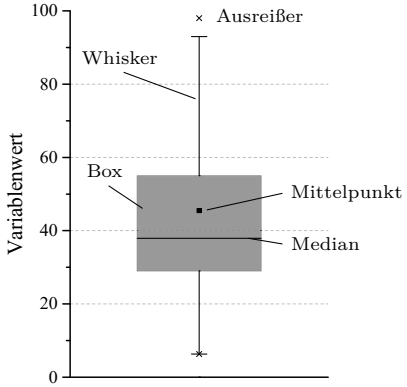


Abb. 9.7.: Schematische Boxplot-Darstellung

Die Box fasst dabei den Bereich der Proben zusammen, der zwischen dem 25 %- und dem 75 %-Quartil liegt. In der Box sind somit die mittleren 50 % der Proben enthalten, sodass sich die Spanne dieser Proben in der Boxhöhe widerspiegelt und diese somit eine Aussage über die Streuung der Verteilung erlaubt. Zudem enthält die Box ein kleines Quadrat zur Kennzeichnung des Mittelwerts sowie eine horizontale Linie zur Kennzeichnung des Medianwerts, wobei der Median in Zusammenhang mit der Boxhöhe einen ersten Hinweis auf die Symmetrie oder die Schiefe der Verteilung gibt [161, S. 242]. Weiter bilden die Whiskers senkrecht von der Box abgehende Linien, die den größten Wert der Verteilung innerhalb der 1,5-fachen Boxlänge vom Boxrand entfernt angeben. Datenpunkte außerhalb dieser

1,5-fachen Boxlänge werden dabei im Allgemeinen als Ausreißer oder Extremwerte definiert und lassen sich somit mithilfe der Boxplot-Darstellung identifizieren [161, S. 242].
Anhand dieser Boxplot-Darstellungen konnten vereinzelt auffällige Proben in Bezug auf die verschiedenen Kennwerte gefunden werden, deren Anzahl für die einzelnen Variablen bei maximal vier lag. Für diese auffälligen Proben konnten jedoch keine Ursachen identifiziert werden, weshalb diese nicht aus dem Datensatz gestrichen und unverändert in den Analysen berücksichtigt wurden. Auf diese Weise wurde der Ausschluss von Proben vermieden, die im Vergleich zu den übrigen Proben zwar extremere Eigenschaften aufweisen, aber möglicherweise dennoch den gefundenen Zusammenhang zwischen den FTIR-Spektren und den jeweiligen Eigenschaften repräsentieren.

9.3. Datenanalyse

9.3.1. Trennung nach übergeordneten Eigenschaften

Das erste Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung von Modellen, mit denen eine Zuordnung der Bitumenproben zur Raffinerie, dem Alterungszustand und der Sorte möglich ist. In Bezug auf die Sorte wurde aufgrund der unterschiedlichen Alterungszustände der Proben jedoch nicht die ursprüngliche Sorte der einzelnen Bitumenproben betrachtet, da sich diese mit der Alterung verändert (vgl. Abschnitt 7). Stattdessen erfolgte mithilfe des vorliegenden Erweichungspunkts sowie der Nadelpenetration die Bestimmung der *tatsächlichen Sorte* der Bitumenproben nach DIN EN 12591 [18], wobei die Sorten 0/20, 20/30, 30/45, 40/60, 50/70 und 70/100 berücksichtigt wurden.
Die Grundlage für die Modellerstellung zur Zuordnung der Bitumenproben zu den genannten, nominalskalierten Eigenschaften bildete der Datensatz I nach Abschnitt 9.2.2, der 90 Proben von zehn unterschiedlichen Raffinerien in insgesamt sechs verschiedenen Alterungszuständen und sechs verschiedenen tatsächlichen Sorten enthält. Für die Zuordnung der Bitumenproben wurde für jede übergeordnete Eigenschaft ein eigenes Modell erstellt, wobei die Beschreibung der Vorgehensweise zur Vereinfachung anhand der Zuordnung zur Raffinerie erfolgt.
In einem ersten Schritt wurde in diesem Zusammenhang das Kalibrierdatenset des Datensatzes herangezogen, um auf dessen Grundlage eine Beschreibung der einzelnen Gruppen in Form der verschiedenen Raffinerien zu ermöglichen. Dieses Modell wurde mithilfe der linearen Diskriminanzanalyse erstellt, die durch die Bildung von Linearkombinationen eine solche Gruppenbeschreibung erlaubt (vgl. Abschnitt 9.1.2). Aufgrund der erheblichen Anzahl und den starken Korrelationen zwischen den Variablen war jedoch zunächst eine Datenreduktion erforderlich, die mithilfe der Faktorenanalyse unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse nach Abschnitt 9.1.1 erreicht wurde (nach [166]). Für die FA wurden die Wellenzahlbereiche zwischen 3.600 und 2.500 cm^{-1} sowie 1.800 und 690 cm^{-1} betrachtet, die mithilfe der SNV-Transformation standardisiert, in die 1. Ableitung überführt und in einem weiteren Schritt zudem mittenzentriert wurden. Weiterhin wurden bei dieser Analyse alle drei Einzelmessungen einer Probe berücksichtigt, um eine möglichst große Stichprobenzahl zu erhalten und zudem die Schwankungen zwischen den Einzelmessungen in dem Modell zu berücksichtigen. Die Grundlage der FA bildete die Kovarianzmatrix zwischen den Daten, während die Bestimmung der Faktorenwerte über eine Regressionsanalyse erfolgte. Anschließend wurde basierend auf den Ergebnissen der Faktorenanalyse die Diskriminanzanalyse durchgeführt, wobei jeweils sieben Faktoren in der LDA berücksichtigt wurden. Die Anzahl der Faktoren ergab sich daraus, dass grundsätzlich sieben Faktoren zur Beschreibung von mindestens 98 % der Gesamtvarianz der Daten erforderlich waren. Zudem wurden auch in der LDA alle drei Einzelmessungen einer Probe berücksichtigt, um auch für die Beschreibung der Gruppen eine möglichst große Stichprobenzahl und die Schwankungen der Einzelmessungen zu berücksichtigen.
Grundsätzlich wurden zur Abgrenzung der einzelnen Raffinerien mehrere Schritte aus Diskriminanz-

analysen mit vorgeschalteten Faktorenanalysen aneinandergereiht. Entsprechend Abbildung 9.8 wurde zunächst eine FA basierend auf allen Proben des Kalibrierdatensets des Datensatzes I und anschließend mit sieben der ermittelten Faktoren eine erste LDA durchgeführt, in der jede Raffinerie als eigene Gruppe betrachtet wurde. Auf diese Weise konnte überprüft werden, welche Raffinerie den größten Abstand zu den übrigen Raffinerien aufwies. In einer zweiten LDA wurden die Proben daraufhin in lediglich zwei Gruppen aufgeteilt, die sich zum einen in der Gruppe der Raffinerie mit dem größten Abstand zu den übrigen Raffinerien und zum anderen in der Gruppe aller verbliebenen Raffinerien zeigten. Durch dieses Vorgehen wurde die Abgrenzung einer Raffinerie mit nur einer Diskriminanzfunktion möglich, wodurch sich die Anwendung des Modells auf unbekannte Proben erheblich vereinfachte. Konnte die Raffinerie mit dem größten Abstand zu den übrigen Raffinerien abgegrenzt werden, wurden die zu dieser Raffinerie gehörenden Proben in einem nächsten Schritt aus dem Datensatz ausgeschlossen. Anschließend erfolgten mithilfe des reduzierten Datensatzes eine erneute Faktorenanalyse und mit den ermittelten Faktoren wiederum die Diskriminanzanalysen, wobei der in Abbildung 9.8 gezeigte Kreislauf zur Trennung jeder einzelnen Raffinerie einmal durchlaufen wurde. Die Durchführung der Faktoren- und Diskriminanzanalysen erfolgte mithilfe der Software *IBM SPSS Statistics 24*©.

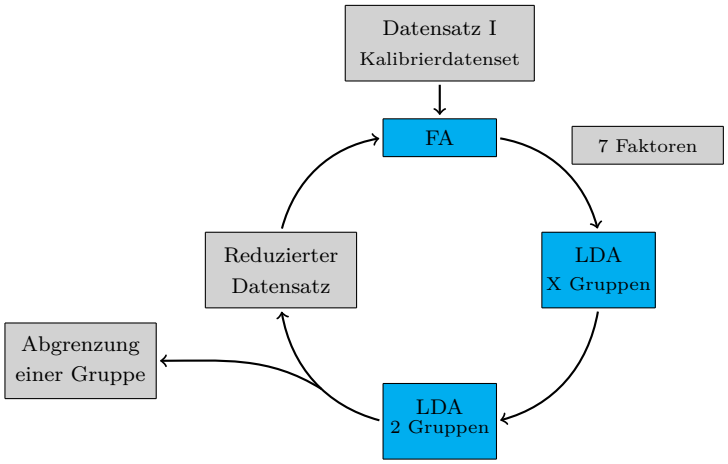


Abb. 9.8.: Schema der Modellerstellung zur Zuordnung von Bitumenproben nach übergeordneten Eigenschaften

Als Ergebnis dieses Vorgehens ergab sich zur Trennung der einzelnen Gruppen ein binärer Entscheidungsbaum nach Abbildung 9.9, der auf jeder Entscheidungsebene lediglich die zwei Zuordnungen *Zugehörig zur jeweiligen Gruppe* oder *Zugehörig zu übrigen Gruppen* zuließ. Bei der Anwendung des Modells auf unbekannte Proben erfolgte auf jeder Ebene die Entscheidung mithilfe des Wahrscheinlichkeitskonzepts, bei dem die Zugehörigkeit einer Probe zu einer Gruppe anhand der ermittelten Diskriminanzvariablen und des Bayes-Theorems überprüft wurde (vgl. Abschnitt 9.1.2).

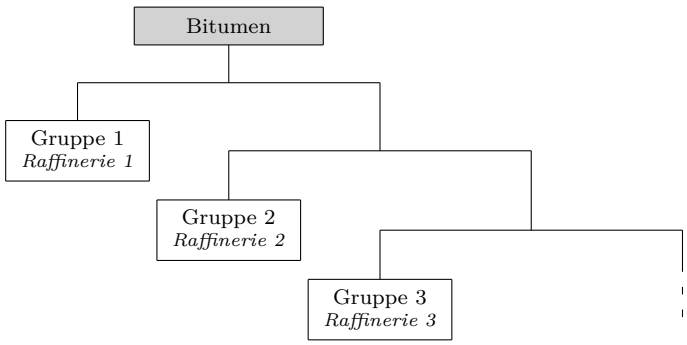


Abb. 9.9.: Schema eines binären Entscheidungsbaums am Beispiel der Raffinerietrennung

Die Anwendung des Modells auf das Validierdatenset erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mithilfe des Datenverarbeitungsprogramms *Microsoft Excel 2010*©, wofür die Spektren der Validierproben zunächst anhand der Mittelwerte und Standardabweichungen der jeweiligen Kalibrierdaten mittenzentriert wurden. Auf diese Weise wurden die Validierproben auf die Mittelwerte der jeweiligen Modellebene bezogen, wodurch die Anwendung der FA- und LDA-Modelle erst möglich wurde. Basierend auf den mittenzentrierten Spektraldaten wurden anschließend die Faktorenwerte für die einzelnen Validierproben berechnet, wofür wiederum die Regressionskoeffizienten der bei der Modellerstellung durchgeführten Faktorenanalysen herangezogen wurden. Die Faktorenwerte der ersten sieben Faktoren dienten daraufhin zur Berechnung der Diskriminanzvariablen, nach der mithilfe des Wahrscheinlichkeitskonzepts über die Zuordnung einer Probe zu einer Gruppe wie z.B. einer Raffinerie entschieden wurde. Die Bewertung des erstellten Modells erfolgte anschließend über die Anzahl der korrekt zugeordneten Validierproben.

Für den Fall einer erfolgreichen Erstellung und Validierung des Modells ergab sich als weitere interessante Fragestellung, welche Wellenzahlen für die Gruppierung bzw. die Zuordnung der Bitumenproben zu den einzelnen Gruppen maßgebend sind. Bei Kenntnis dieser Wellenzahlen ließe sich feststellen, durch welche chemischen Verbindungen sich die einzelnen Gruppen, bspw. in Form der Raffinerien, unterscheiden. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurden zunächst die Diskriminanzfunktionen herangezogen, wobei wiederum jede Entscheidungsebene und somit die Abgrenzung jeder Gruppe getrennt betrachtet wurde. Für die Diskriminanzfunktionen wurde mithilfe der standardisierten Diskriminanzkoeffizienten die diskriminatorische Bedeutung der einzelnen Faktoren erfasst, wobei hohe Werte für den standardisierten Diskriminanzkoeffizienten einen großen Einfluss des Faktors auf die Diskriminanzvariable und somit auf die Gruppierung verdeutlichten (vgl. Abschnitt 9.1.2). Als für die Gruppentrennung relevante Faktoren wurden daher diejenigen identifiziert, die mit Abstand die höchsten standardisierten Diskriminanzkoeffizienten aufwiesen. Von diesen relevanten Faktoren wurden anschließend die Faktorladungen betrachtet, wodurch die auf die jeweiligen Faktoren aufladenden Wellenzahlen bestimmt werden konnten. Diese Wellenzahlen bzw. die dazugehörigen chemischen Verbindungen können als maßgebend für die Gruppierung der Proben angenommen werden und sind somit für die Abgrenzung der jeweiligen Raffinerie bzw. Gruppe entscheidend.
Um über die Kenntnis der relevanten Wellenzahlbereiche hinaus die Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen tiefergehender zu untersuchen, wurden weiterhin die Flächen verschiedener Banden berechnet. Dafür wurden die SNV-standardisierten Spektren herangezogen, da diese im Gegensatz zu den zusätzlich abgeleiteten Spektren eine spektrale Form aufwiesen und somit eine sinnvolle Flächenberechnung zuließen. Zudem wurden zunächst die drei Einzelmessungen jeder Probe separat betrachtet und anschließend der Mittelwert aus den jeweiligen Einzelflächen bestimmt. Die Berechnung selbst erfolgte in Anlehung an die Empfehlung van den Berghs [118], nach der die Peakflächen wie in Abbildung 9.10 gezeigt nach unten hin durch die Talpunkte der Banden begrenzt werden sollten (nach [118, S. 130f, 150]). Die seitlichen Integrationsgrenzen wurden anhand der 90 vorliegenden Bitumenproben bzw. der vorliegenden Spektren festgelegt und somit an die Randbedingungen des verwendeten IR-Spektrometers angepasst. Tabelle 9.2 zeigt einen Überblick über die gewählten Integrationsgrenzen.
Für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe wurden dabei sieben verschiedene Bereiche betrachtet, die sich jeweils in den Banden und Schultern der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen ($\nu_{\mathrm{as}}(CH_3), \nu_{\mathrm{as}}(CH_2), \nu_{\mathrm{s}}(CH_3), \nu_{\mathrm{s}}(CH_2)$), der Bande der antisymmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppe sowie der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylengruppe ($\delta_{\mathrm{as}}(CH_3), \delta_{\mathrm{s}}(CH_2)$), der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe ($\delta_{\mathrm{s}}(CH_3)$) und der Schaukelschwingung der Methylengruppe (r(-$(CH_2)_n$-)) zeigen. In Bezug auf die aromatischen Verbindungen wurden die Flächen der Banden der Valenzschwingung der aromatischen C=C-Verbindungen ($\nu(C=C)_{\mathrm{arom}}$) sowie der Deformationsschwingungen der aromati-

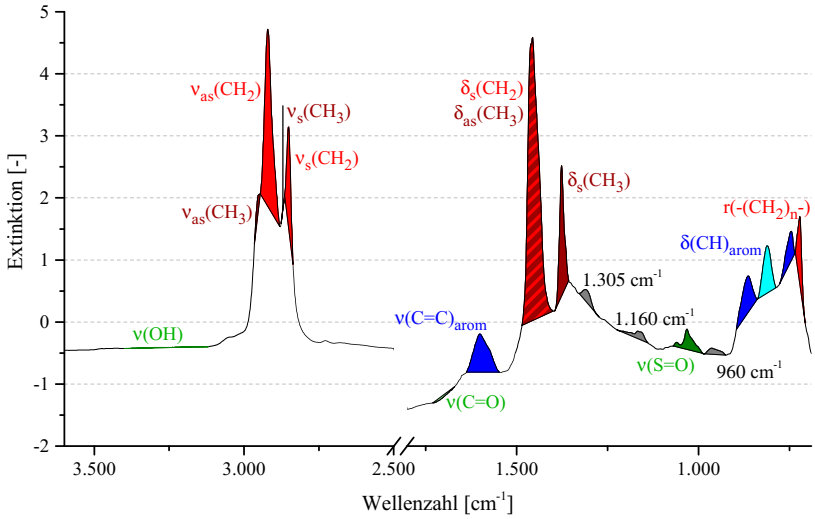


Abb. 9.10.: Berechnete Flächen der SNV-standardisierten Bitumenspektren am Beispiel der Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand

schen C-H-Verbindungen ($\delta(\mathrm{CH})_{\mathrm{arom}}$) für die jeweils unterschiedlich substituierten Moleküle berechnet. Weiterhin wurden für die sauerstoffhaltigen Verbindungen die Bandenflächen der Valenzschwingung der Hydroxygruppe ($\nu(\mathrm{OH})$), der Carbonyl- ($\nu(\mathrm{C=O})$) und der Sulfoxidverbindung ($\nu(\mathrm{S=O})$) betrachtet, während zusätzlich auch die Flächen der unbekannten Peaks bei ca. 1.305 $\mathrm{cm^{-1}}$, 1.160 $\mathrm{cm^{-1}}$ und 960 $\mathrm{cm^{-1}}$ berechnet wurden. Gegenübergestellt wurden die berechneten Flächen jeweils in Boxplot-Diagrammen, in denen die Verteilung der Proben innerhalb der verschiedenen Gruppen verglichen und somit die Tendenz zu kleineren oder größeren Bandenflächen überprüft werden konnte. Für diesen Vergleich wurden negative Flächen grundsätzlich als nicht vorhandene Banden und die dazugehörigen Verbindungsarten bzw. Molekülbausteine somit als nicht im Bitumen präsent bewertet.
Das beschriebene Vorgehen aus Modellerstellung, Validierung des ermittelten binären Entscheidungsbaums und die Betrachtung der relevanten Wellenzahlen wurde analog zur Zuordnung der Bitumenproben nach der Raffinerie ebenso für die übergeordenten Eigenschaften in Form des Alterungszustands und der Sorte durchgeführt.

Tab. 9.2.: Integrationsgrenzen zur Berechnung der Peakflächen

Bande	Grenzen [$\mathrm{cm^{-1}}$] Beginn	Ende	Bande	Grenzen [$\mathrm{cm^{-1}}$] Beginn	Ende
Aliphatische Strukturen					
$\nu_{\mathrm{as}}(\mathrm{CH_3})$	2.965	2.946	$\delta_{\mathrm{as}}(\mathrm{CH_3}), \delta_{\mathrm{s}}(\mathrm{CH_2})$	1.485	1.400
$\nu_{\mathrm{as}}(\mathrm{CH_2})$	2.946	2.880	$\delta_{\mathrm{s}}(\mathrm{CH_3})$	1.400	1.357
$\nu_{\mathrm{s}}(\mathrm{CH_3})$	2.876	2.864	r(-$(\mathrm{CH_2})_{\mathrm{n}}$-)	734	707
$\nu_{\mathrm{s}}(\mathrm{CH_2})$	2.864	2.800			
Aromatische Strukturen					
$\nu(\mathrm{C=C})_{\mathrm{arom}}$	1.637	1.547	$\delta(\mathrm{CH})_{\mathrm{arom,2\text{-}3\,H}}$	839	786
$\delta(\mathrm{CH})_{\mathrm{arom,1\text{-}2\,H}}$	896	839	$\delta(\mathrm{CH})_{\mathrm{arom,4\text{-}5\,H}}$	777	734
Sauerstoffverbindungen					
$\nu(\mathrm{OH})$	3.400	3.120	$\nu(\mathrm{S=O})$	1.070	983
$\nu(\mathrm{C=O})$	1.730	1.670			
Unbekannte Peaks bei ca.					
1.305 $\mathrm{cm^{-1}}$	1.328	1.273	960 $\mathrm{cm^{-1}}$	983	925
1.160 $\mathrm{cm^{-1}}$	1.225	1.139			

9.3.2. Modelle zur Beschreibung charakteristischer Kennwerte

Das zweite wesentliche Ziel dieser Arbeit liegt in der Erfassung konkreter Bitumenkennwerte mithilfe der FTIR-Spektren, wobei in diesem Zusammenhang zwischen der Erstellung von Linearkombinationen zur Beschreibung von chemischen und physikalischen Kennwerten und der Bewertung der Alterungsempfindlichkeit unterschieden wird.

Linearkombinationen zur Beschreibung chemischer und physikalischer Bitumenkennwerte

Nach diesem Ansatz erfolgte die Erstellung von Linearkombinationen, um in Bezug auf die chemischen Kennwerte den Asphaltengehalt, die SC- und DC-Maltenfraktionen sowie die Molmassenmittelwerte M_n und M_w des Gesamtbitumens, der Asphaltene und der SC-Maltenfraktionen mithilfe der FTIR-Spektren zu erfassen. Als physikalische Bitumenkennwerte wurden sowohl die konventionellen Prüfgrößen in Form des Erweichungspunkts und der Nadelpenetration als auch die Kennwerte der performanceorientierten Verfahren betrachtet, zu denen der komplexe Schermodul $|G^*|$ und der Phasenwinkel δ aus den DSR-Untersuchungen sowie die Biegekriechsteifigkeit S_m, der m-Wert, die Temperatur T und der m-Wert bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,\text{MPa}$ und die Temperatur T bei einem m-Wert von $m = 0,3$ aus den BBR-Untersuchungen zählen. Als weiterer physikalischer Kennwert wurde zudem die Affinität zwischen den Bitumen und verschiedenen Gesteinskörnungen betrachtet, die mithilfe des Umhüllungsgrads des Rolling Bottle Tests erfasst wurde.
Als Grundlage für die Erstellung der Linearkombinationen wurden die in Abschnitt 9.2.2 definierten Datensätze I bis IV herangezogen, von denen beim Fehlen einzelner Messwerte die entsprechenden Proben ausgeschlossen wurden.
Für jeden Bitumenkennwert wurde mithilfe der Partial Least Square Regression eine eigene Linearkombination der Form $y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + ... + b_J \cdot x_J$ erstellt, die eine Berechnung des jeweiligen Kennwerts y auf der Grundlage der Extinktionen der einzelnen Wellenzahlen $x_{1..J}$ erlaubte (vgl. Abschnitt 9.1.3). Grundsätzlich erfolgte die Erstellung der Modelle wiederum mithilfe des Kalibrierdatensets des jeweiligen Datensatzes, während für die Validierung das Validierdatenset herangezogen wurde. Bei einzelnen Analysen mit sehr kleinen Datensätzen wie bspw. bei der getrennten Betrachtung der einzelnen Raffinerien oder der Erfassung der Affinität war aufgrund der geringen Probenanzahl eine getrennte Betrachtung von Kalibrier- und Validierdatenset hingegen nicht möglich. In diesen Fällen wurden daher alle zur Verfügung stehenden Proben zur Erstellung des Modells herangezogen, das anschließend mithilfe einer Kreuzvalidierung überprüft wurde (vgl. Abschnitt 9.2.2).
Als unabhängige Variablen dienten der PLSR wiederum die FTIR-Spektren im Wellenzahlbereich zwischen 3.600 und 2.500 cm^{-1} sowie 1.800 und 690 cm^{-1}, die abermals zunächst einer SNV-Transformation und einer 1. Ableitung sowie anschließend einer Mittenzentrierung unterzogen wurden. Weiterhin wurden für ein möglichst robustes Modell erneut die drei Einzelmessungen jeder Probe in den Analysen berücksichtigt, da auf diese Weise der Stichprobenumfang erhöht und die Messschwankungen in die Auswertung einbezogen werden konnten. Die Festlegung der Anzahl der PLSR-Komponenten erfolgte im Rahmen dieser Auswertung anhand des Bestimmtheitsmaßes R^2 und des mittleren Fehlers RMSE (vgl. Abschnitt 9.1.3). Für eine zufriedenstellende Anpassung sollte das Bestimmtheitsmaß einen Wert von $R^2 \geq 81\,\%$ annehmen, da dieses einen sehr starken Zusammenhang zwischen dem jeweils betrachteten Kennwert und den FTIR-Spektren verdeutlicht. Entscheidender für die Festlegung der Komponentenanzahl war jedoch der mittlere Fehler RMSE, der sowohl für die Kalibrierung als auch für die Validierung unterhalb der Präzision des Referenzverfahrens des jeweiligen Kennwerts liegen sollte (nach [120, S. 102; 135, S. 45ff, 104ff]). Als geeignete Anzahl an PLSR-Komponenten wurde somit zunächst diejenige gewählt, bei der die mittleren Fehler RMSE unterhalb der Präzision des jeweiligen Referenzverfahrens lag. Anschließend wurde die Anzahl aufgrund zu geringer Bestimmtheitsmaße R^2

gegebenenfalls noch erhöht, sodass auch das Kriterium von $R^2 \geq 81\,\%$ erfüllt wurde. Grundsätzlich wurde jedoch eine Maximalanzahl an PLSR-Komponenten festgelegt, um ein Overfitting der Modelle zu vermeiden. Dabei wurde der von de Peinder [135] angesetzte Grenzwert von neun bis zehn PLSR-Komponenten noch reduziert, da bei dieser Anzahl bereits relativ starke Rauscheffekte in den Modellen zu finden waren. Stattdessen wurde die Anzahl der Komponenten auf sieben festgelegt. Diese Anzahl war bei einer Vielzahl von Anpassungen erforderlich, in denen insbesondere unterschiedliche Raffinerien und somit unterschiedliche chemische Strukturen gemeinsam betrachtet wurden. Somit scheint diese Anzahl zur Erfassung dieser strukturellen Unterschiede grundsätzlich angebracht zu sein.
Abbildung 9.11 zeigt das Vorgehen zur Bestimmung der Linearkombinationen nochmals grafisch.

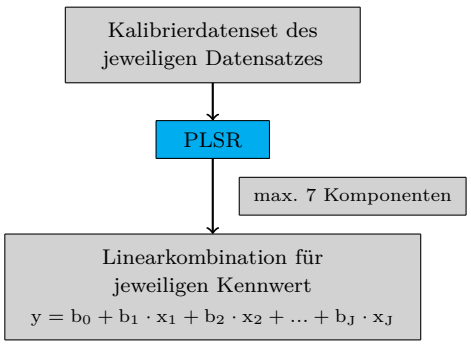


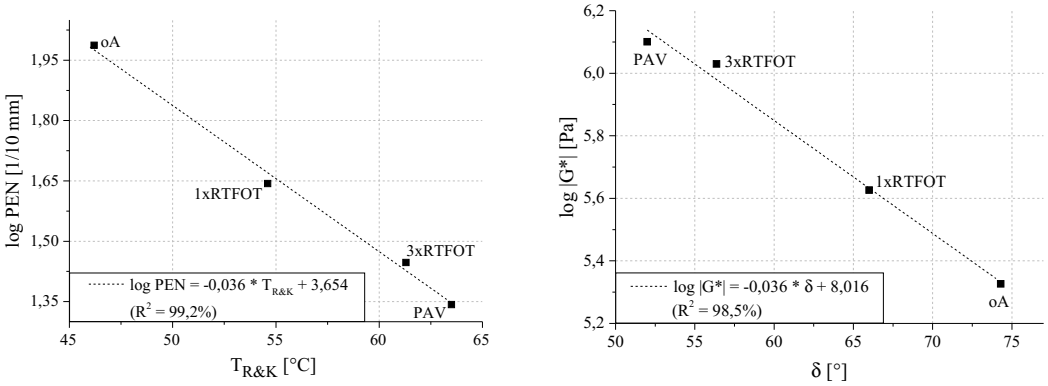
Abb. 9.11.: Schema zur Modellerstellung der Linearkombinationen

Nach der Erstellung erfolgte die Validierung des Modells generell anhand des Validierdatensets, während bei kleineren Stichprobenumfängen auf eine Aufteilung in Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet und alternativ eine Kreuzvalidierung herangezogen wurde. Die PLSR wurde mithilfe der Software *The Unscrambler X 10.3*© durchgeführt, die neben der Erstellung der Modelle anhand der Kalibrierdatensets auch eine Validierung durch unabhängige Validierproben bzw. eine Kreuzvalidierung erlaubt.

Analog zur Auswertung der übergeordneten Eigenschaften stellte sich auch für die Linearkombinationen mit zufriedenstellender Güte die Frage nach den Wellenzahlbereichen und somit den Verbindungen im Bitumen, die für die Beschreibung des jeweiligen Kennwerts und somit für die jeweilige Eigenschaft entscheidend sind. In Bezug auf die Linearkombinationen der FTIR-Spektren konnten zur Identifizierung der relevanten Wellenzahlen direkt die Regressionskoeffizienten $b_{1...J}$ herangezogen werden, wobei hohe Werte der Koeffizienten einen starken Einfluss und geringe Werte einen geringen Einfluss der dazugehörigen Wellenzahl auf die Berechnung des betrachteten Kennwerts verdeutlichen. Mithilfe von hohen Regressionskoeffizienten ließen sich demnach die relevanten Wellenzahlbereiche und somit die Verbindungen im Bitumen identifizieren, die für die jeweils hinter dem Kennwert stehende Eigenschaft entscheidend sind. Zur tiefergehenden Bewertung von Unterschieden zwischen den Proben wurden wiederum die Peakflächen der entsprechenden Wellenzahlbereiche berechnet, die den jeweiligen Kennwerten anschließend in einer Korrelationsanalyse gegenübergestellt wurden. In dieser Korrelationsanalyse wurde der Zusammenhang zwischen den einzelnen Kennwerten und den verschiedenen Peakflächen mithilfe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson-Bravais bewertet (vgl. Abschnitt 9.1.1), wobei aufgrund der zum Teil geringen Stichprobenzahl bspw. bei einer getrennten Betrachtung der Raffinerien insbesondere die Richtung der Korrelation zur Bewertung herangezogen wurde. Anhand dieser Korrelationsrichtung wurde eine Aussage über die Zusammenhänge zwischen den Gehalten einzelner Verbindungen im Bitumen und der Ausprägung der Kennwerte möglich. Die Flächenberechnung der Banden erfolgte dabei entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 9.3.1.

Bewertung des Alterungsverhaltens

Zur Bewertung des Alterungsverhaltens werden in der Literatur häufig die Alterungsindizes herangezogen, die das Verhältnis eines Kennwerts im gealterten und im nicht gealterten Zustand des Bitumens wiedergeben (vgl. Abschnitt 5.2). Als Kennwerte können dabei beliebige chemische und physikalische Prüfgrößen betrachtet werden, während als gealterter Zustand üblicherweise der PAV-gealterte Zustand herangezogen wird. Im Rahmen dieser Auswertung bestand jedoch die Problematik, dass die vorliegenden Bitumenproben in unterschiedlichen Alterungsstufen untersucht wurden. Demnach lagen nicht alle Proben im PAV-gealterten Zustand vor, sodass für eine Vielzahl der Bitumenproben die Berechnung dieser Indizes nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde für die Bewertung des Alterungsverhaltens ein alternatives Vorgehen mit einer allgemeineren Betrachtung erarbeitet. Dabei wurden die Bitumen in Abhängigkeit der Alterungseigenschaften in Gruppen unterteilt, in denen Bitumen vergleichbarer Alterungsempfindlichkeiten zusammengefasst wurden. Zur Charakterisierung der Alterungseigenschaften wurden analog zu Abschnitt 7 das Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm und das Black-Diagramm herangezogen, wobei die Penetration im Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm in einer logarithmischen Skalierung betrachtet wurde. Auf diese Weise zeigte sich in diesem und auch im Black-Diagramm ein annähernd linearer Verlauf, wenn die jeweiligen Messwerte der Bitumenproben auf den unterschiedlichen Alterungsstufen eingetragen wurden. Abbildung 9.12 zeigt diese Verläufe beispielhaft für die Probe 70/100 G1, die in vier Alterungszuständen vorlag.



(a) Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm **(b)** Black-Diagramm bei T = 30°C

Abb. 9.12.: Erweichungspunkt-Penetrations- und Black-Diagramm für die Probe 70/100 G1 zur Bewertung der Alterungsempfindlichkeit

Die linearen Verläufe der Kennwerte wurden anschließend für jede Probe mithilfe einer linearen Regressionsanalyse[7] angepasst (Software *Origin 9.1.*©), wobei die ermittelte Steigung eine direkte Aussage über das Alterungsverhalten der Bitumenproben zulässt. Diese beschreibt dabei die alterungsbedingte Veränderung, die sich für das Verhältnis von Penetration und Erweichungspunkt bzw. komplexem Schermodul und Phasenwinkel einstellt. Somit wurde sowohl eine Aussage über das Alterungsverhalten in Bezug auf die konventionellen als auch auf die rheologischen Prüfgrößen möglich. Die Anpassung des Alterungsverlaufs wurde dabei für alle Bitumenproben mit mindestens drei untersuchten Alterungszuständen betrachtet, um somit eine repräsentative und möglichst robuste Beschreibung zu bekommen. Die ermittelte Steigung bildete anschließend die Grundlage für die Unterteilung der Alterungsgruppen, die mithilfe der Clusteranalyse und der Software *IBM SPSS Statistics 24*© erfolgte (vgl. Abschnitt 9.1.4). Dabei wurden die konventionellen und rheologischen Kennwerte getrennt betrachtet, da insbesondere

[7] Die univariate lineare Regressionsanalyse erlaubt auf der Grundlage der *Methode der kleinsten Quadrate* die Aufstellung des funktionalen Zusammenhangs $y = m \cdot x + b$ zwischen einer unabhängigen x-Variablen und einer abhängigen y-Variablen, wobei m die Steigung und b den y-Achsenabschnitt darstellt [9, S. 153ff].

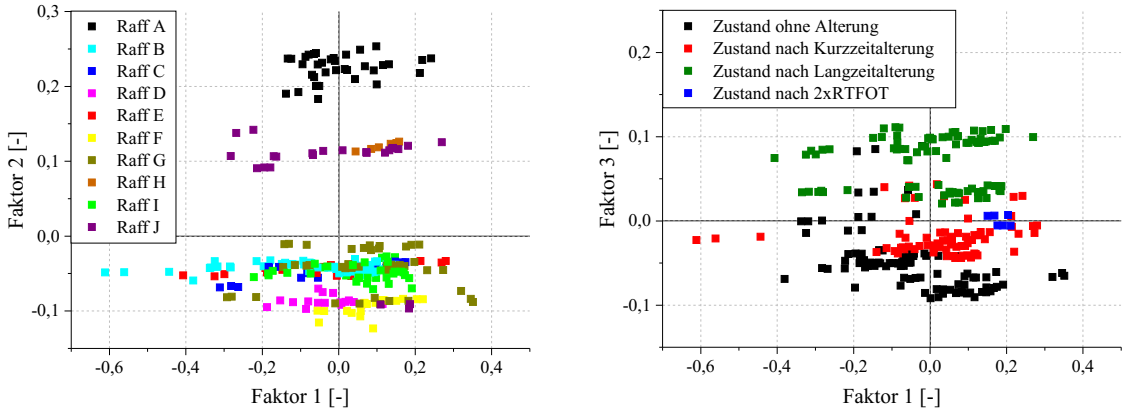
die rheologischen Kennwerte nicht für alle Bitumenproben vorlagen bzw. nach unterschiedlichen Vorgehensweisen bestimmt wurden und somit unterschiedliche Datensätze betrachtet werden mussten. Daher war die Durchführung verschiedener Clusteranalysen erforderlich, wobei für die Bewertung des konventionellen Alterungsverhaltens lediglich die in Abbildung 9.12a betrachtete Steigung des Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramms als Variable herangezogen wurde. Für die rheologischen Kennwerte erfolgte die Bewertung des Alterungsverhaltens hingegen anhand verschiedener Steigungen im Black-Diagramm, da diese für verschiedene Temperaturstufen vorlagen.
Grundsätzlich basierten die durchgeführten Clusteranalysen auf dem Ward-Verfahren und der quadrierten euklidischen Distanz, wobei die Eingangsvariablen zunächst einer z-Transformation unterzogen wurden. Weiterhin wurde die Anzahl der zu ermittelnden Cluster als Kompromiss einer möglichst detaillierten Unterscheidung der Bitumenproben einerseits und der geringen Probenanzahl andererseits auf drei festgelegt. Nach diesem Vorgehen wurden auf der Grundlage des Erweichungspunkt-Penetrations- sowie des Black-Diagramms somit drei verschiedene Alterungsgruppen bestimmt, die grundsätzlich als Gruppen geringer, mäßiger und starker Alterungsempfindlichkeit bewertet wurden. Zur Erfassung und Beschreibung dieser Gruppen mithilfe der FTIR-Spektren wurde analog zur Trennung der Bitumenproben nach den übergeordneten Eigenschaften die Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse angewandt, sodass sich als Ergebnis wiederum ein binärer Entscheidungsbaum ergab (vgl. Abschnit 9.3.1). Abweichend zur Trennung der übergeordneten Eigenschaften wurden zur Unterteilung des Alterungsverhaltens jedoch lediglich die Spektren der nicht gealterten Bitumenproben betrachtet, um anhand des Ausgangszustands des Bindemittels eine Aussage über die Alterungsempfindlichkeit treffen zu können.
Da für die Bewertung des Alterungsverhaltens lediglich eine vergleichsweise geringe Anzahl an Proben vorlag, wurde auf die Aufteilung in Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet. Stattdessen wurden alle vorliegenden Bitumenproben zur Erstellung der Modelle herangezogen, während die Modellgüte anhand der Gütekriterien der Diskriminanzfunktion bewertet wurde. Aus diesem Grund bilden die Ergebnisse dieser Auswertung vorwiegend erste Trends, nach denen eine grundsätzliche Abschätzung des Alterungsverhaltens anhand der FTIR-Spektren überprüft werden konnte.

Teil III.

Auswertung und Diskussion

10. Allgemeine Informationen der Spektren

Für einen ersten Überblick zum Informationsgehalt der Spektren erfolgte zunächst eine allgemeine Faktorenanalyse aller 90 Bitumenproben, da diese neben der Datenreduktion weiterhin das Auffinden von Zusammenhängen innerhalb eines Datensatzes erlaubt (vgl. Abschnitt 9.1.1). Bei dieser Faktorenanalyse wurden jeweils alle drei Einzelmessungen jeder Probe berücksichtigt, wobei mit sieben Faktoren 98 % der Varianz der Spektren erklärt werden konnten. Zur Bewertung des Informationsgehalts der Spektren bzw. der Faktoren wurden zunächst die Faktorenwerte herangezogen, die die Ausprägung der Bitumenproben auf den einzelnen Faktoren beschreiben. Abbildung 10.1 zeigt eine grafische Darstellung ausgewählter Faktoren, zu denen zum einen die Gegenüberstellung der Faktoren 1 und 2 (Abbildung 10.1a) und zum anderen der Faktoren 1 und 3 (Abbildung 10.1b) zählen.



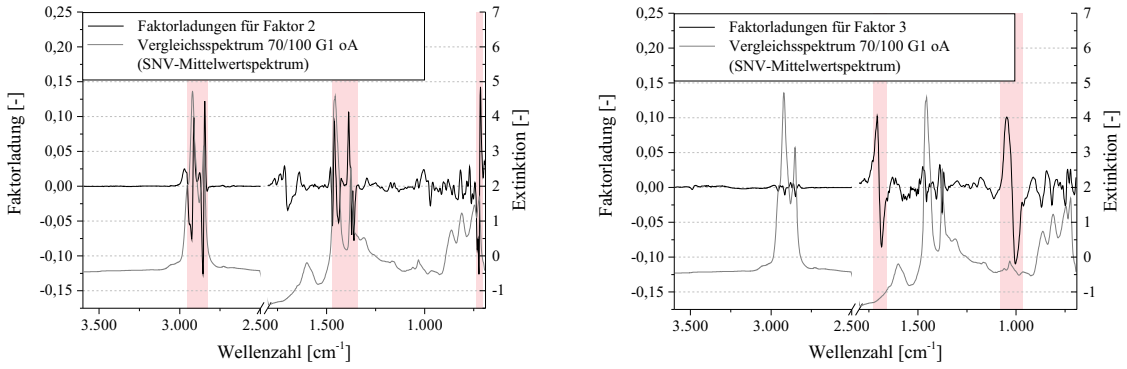
(a) Faktoren 1 und 2

(b) Faktoren 1 und 3

Abb. 10.1.: Grafische Darstellung der Faktorenwerte ausgewählter Faktoren der FA aller 90 Bitumenproben

Durch die Gruppierungen in den beiden Darstellungen wird deutlich, dass mithilfe der Faktoren Unterschiede zwischen den Bitumenproben erkannt werden können. Dabei erlauben die Faktoren 1 und 2 eine erste grobe Trennung der Bitumenproben in Abhängigkeit der Raffinerie, wobei sich insbesondere die Raffinerien A, H und J von den übrigen Raffinerien unterscheiden (vgl. Abbildung 10.1a). Die Bitumenproben dieser Raffinerien weisen dabei in Bezug auf den Faktor 2 eine überdurchschnittliche Ausprägung auf, während diese bei den Bitumenproben der übrigen Raffinerien unterdurchschnittlich ausfällt. Die Proben der übrigen Raffinerien liegen zudem relativ nah beieinander und sind weniger eindeutig zu trennen. Dennoch ist auch für die verbliebenen Raffinerien teilweise eine grobe Gruppierung zu erkennen, die durch den Ausschluss der Raffinerien A, H und J noch verstärkt werden könnte.
Demgegenüber verdeutlichen die Faktoren 1 und 3 Alterungsunterschiede zwischen den Bitumenproben, wobei die sechs verschiedenen Alterungsstufen aus Gründen der Übersichtlichkeit in einen nicht gealterten, einen kurzzeitgealterten und einen langzeitgealterten Zustand zusammengefasst wurden. Die Proben im zweifach RTFOT-gealterten Zustand wurden als eigenständige Gruppe betrachtet, da sich diese keinem der zuvor definierten Zustände zuordnen lassen. In Bezug auf die Unterschiede der Alterungszustände zeigt sich für den nicht gealterten Zustand eine unterdurchschnittliche Ausprägung auf dem Faktor 3, während die Ausprägung mit zunehmender Alterungsstufe ansteigt. Dabei gehen die einzelnen Gruppen ineinander über, sodass an dieser Stelle noch keine absolute Trennung der

Alterungszustände möglich ist. Dennoch sind nach diesen Erkenntnissen grundsätzlich Informationen über den Alterungszustand der Bitumenproben in den Spektren enthalten.
In einem weiteren Schritt wurden im Rahmen dieser ersten Auswertung neben den Faktorenwerten die Faktorladungen betrachtet, die eine Aussage über die auf die jeweiligen Faktoren aufladenden Wellenzahlen erlauben. Durch die Identifizierung dieser Wellenzahlen konnten die Bereiche des Spektrums und somit die chemischen Verbindungen identifiziert werden, die für die Unterscheidung der jeweiligen übergeordneten Eigenschaft maßgebend sind. Für die in Abbildung 10.1 betrachteten Unterscheidungen nach Raffinerie und Alterungszustand zeigen sich die Faktoren 2 und 3 als relevant, deren Faktorladungen in Abbildung 10.2 dargestellt sind.



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 3

Abb. 10.2.: Ladungen der Faktoren 2 und 3 nach der FA aller 90 Bitumenproben

Neben den Faktorladungen selbst ist in den Abbildungen 10.2a und 10.2b das SNV-standardisierte Mittelwertspektrum der Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand dargestellt, um eine Orientierung zur Lage der Banden im FTIR-Spektrum zu geben. Für den Faktor 2 ergeben sich die höchsten Ladungen für die Bereiche zwischen 2.950 und 2.825 cm^{-1}, 1.475 und 1.345 cm^{-1} sowie 740 und 705 cm^{-1}, die alle den aliphatischen Kohlenwasserstoffen zugordnet werden können (vgl. Abbildung 10.2a). Demnach unterscheiden sich die Raffinerien insbesondere durch die Struktur der aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Auf den Faktor 3 laden hingegen maßgeblich die Bereiche zwischen 1.730 und 1.660 cm^{-1} sowie 1.080 und 970 cm^{-1} auf, die den sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Carbonyl- (ca. 1.700 cm^{-1}) und der Sulfoxidverbindungen (ca. 1.030 cm^{-1}) zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 10.2b). Die unterschiedlichen Alterungszustände lassen sich demnach mithilfe der Carbonyl- und Sulfoxidbanden unterscheiden, wobei die Proben im nicht gealterten Zustand entsprechend den in Abbildung 10.1b gezeigten Faktorenwerten unterdurchschnittliche Bandenhöhen für diese Sauerstoffverbindungen aufweisen. Mit zunehmendem Alterungsfortschritt nehmen die Banden zu, sodass im langzeitgealterten Zustand eine überdurchschnittliche Bandenhöhe der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen erreicht wird. Somit stimmen die Ergebnisse dieser Faktorenanalyse mit den bisherigen Erkenntnissen verschiedener Studien überein, in denen die Carbonyl- und Sulfoxidbanden als Alterungsindizes verwendet und mit zunehmender Alterung steigende Indizes festgestellt wurden (vgl. Abschnitt 6.3). Diese Übereinstimmung verdeutlicht die Plausibilität der Ergebnisse der Faktorenanalyse und bestätigte somit einen sinnvollen Einsatz der multivariaten Analysemethode.
Anhand der Faktorenwerte und -ladungen der Faktoren 2 und 3 lässt sich demnach zeigen, dass in den FTIR-Spektren Informationen über die Raffinerie und den Alterungszustand der Bitumenproben enthalten sind. Darauf aufbauend werden auch den höheren Faktoren 4 bis 7 weitere Informationen zugesprochen, für die jedoch keine eindeutigen Zusammenhänge zu den weiteren Bitumeneigenschaften bzw. Verbindungsgruppen gefunden werden konnten. Weiterhin interessant ist der Faktor 1, da dieser definitionsgemäß die größte Varianz des Datensatzes erklärt und dennoch keine bitumenspezifischen

Informationen bspw. zur Raffinerie oder zum Alterungzustand enthält. Zur Identifizierung der Information dieses Faktors wurden zunächst die Faktorenwerte auf eine mögliche Gruppierung bspw. nach den den Proben zugrunde liegenden Projekten und somit den Entnahmedaten der Proben hin untersucht, die jedoch nicht gefunden werden konnte. Eine Betrachtung der Faktorladungen des ersten Faktors ergab hingegen eine Übereinstimmung zwischen den auf diesen Faktor aufladenden Wellenzahlen und den charakteristischen Spektrenbanden des Lösemittels Cyclohexan. Abbildung 10.3 zeigt diese Übereinstimmung durch eine Gegenüberstellung der Faktorladungen und des SNV-standardisierten Spektrums des Cyclohexans.[1] Diese Ergebnisse deuten auf Cyclohexanrückstände in den Bitumenproben hin, weshalb die FTIR-Spektren der Proben zusätzlich auf diesen Aspekt hin untersucht wurden. Für diese Untersuchung wurden die Proben herangezogen, die nach Abbildung 10.1 die stärkste und schwächste Ausprägung auf dem ersten Faktor aufweisen. Dabei handelt es sich zum einen um die Probe 50/70 B im RFT-gealterten Zustand sowie die Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand, deren SNV-standardisierte Spektren in Abbildung 10.4 dargestellt sind.

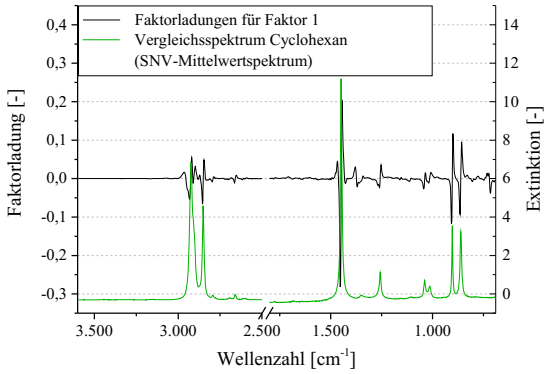


Abb. 10.3.: Vergleich zwischen den Ladungen des Faktors 1 und dem Spektrum von Cyclohexan

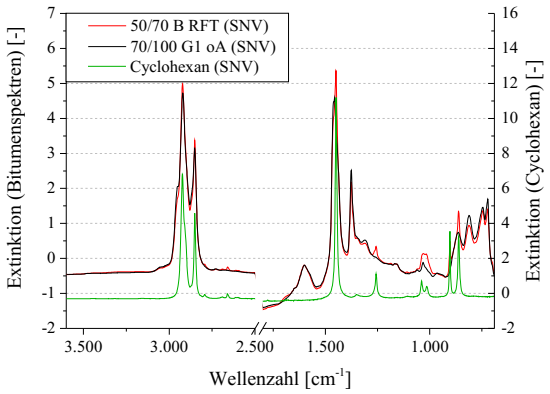


Abb. 10.4.: Spektren zur Überprüfung von Cyclohexanrückständen

Anhand dieser Abbildung lassen sich für die Probe 50/70 B im RFT-gealterten Zustand tatsächlich Veränderungen feststellen, die mit den charakteristischen Peaks des Cyclohexans übereinstimmen und somit Rückstände des Lösemittels bestätigen. Aufgrund der Ausprägungen der beiden betrachteten Proben auf dem Faktor 1 bilden diese die Extrema in Bezug auf die Rückstandsmenge, wobei die Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand keine und die Probe 50/70 B im RFT-gealterten Zustand die stärksten Cyclohexanrückstände aufweist. Aufgrund der Orthogonalität zwischen den verschiedenen Faktoren scheinen die Cyclohexanrückstände jedoch vollkommen unabhängig von der Raffinerie sowie dem Alterungszustand der Proben zu sein. Somit zeigen sich nach den Ergebnissen der durchgeführten Faktorenanalyse auch keinerlei negative Auswirkungen auf die statistische Auswertung der Spektren, da die Cyclohexanrückstände auf dem ersten Faktor erkannt und somit für die Bestimmung der weiteren Faktoren aus den spektralen Daten nicht weiter berücksichtigt wurden (vgl. Abschnitt 9.1.1). Da die Faktorenanalyse sowohl der Diskriminanzanalyse zur Trennung der übergeordneten Eigenschaften vorgeschaltet als auch Bestandteil der Partial Least Square Regression ist, erfolgt auch die weitere Modellerstellung zur Erfassung der Bitumeneigenschaften an den rückstandsbereinigten Spektren, sodass durch die Rückstände keine Beeinflussung auf die erstellten Modelle zu erwarten ist.
Fraglich war einzig der Einfluss der Cyclohexanrückstände auf die berechneten Peakflächen und somit die tiefergehende Auswertung zum Auffinden von Zusammenhängen zwischen der Bitumenstruktur und den Eigenschaften des Bindemittels. Um diesen möglichen Einfluss bewerten zu können, wurde mithilfe

[1] Abweichend zu den Bitumenproben wurde das Cyclohexan mithilfe einer ATR-Einheit auf Basis einer Einfachreflexion gemessen, da für diese ein spezieller Aufbau zur Messung leicht flüchtiger Verbindung zur Verfügung stand.

von Korrelationsanalysen nach Zusammenhängen zwischen den Ausprägungen der Proben auf dem Faktor 1 und somit der Menge des Cyclohexanrückstands einerseits und den Kennwerten des Bitumens andererseits gesucht. In diesen Korrelationsanalysen konnten jedoch keine signifikanten Zusammenhänge festgestellt werden, da die erreichten Korrelationsstärken bei maximal $r = 0{,}5$ liegen. Somit scheinen die Cyclohexanrückstände unabhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Bitumens und demnach vollkommen zufällig aufzutreten. Vermutlich lag der maßgebende Einflussfaktor für die vorhandenen Rückstände in der Gleichmäßigkeit des auf den ZnSe-Kristall aufgebrachten Bitumenfilms, da eine Verdunstung des Lösemittels bei lokal höheren Schichtdicken verzögert wurde. Grundsätzlich kann den Cyclohexanrückständen in den Bitumenproben jedoch eine vernachlässigbare Bedeutung zugesprochen werden, da diese aufgrund des zufälligen Auftretens die bestehenden Zusammenhänge nicht beeinflussen sollten.

Zusammenfassend konnte somit anhand dieser ersten Faktorenanalyse gezeigt werden, dass die FTIR-Spektren wesentliche Informationen bspw. über die Raffinerie und den Alterungszustand der Bitumen enthalten. Diese Informationen können mithilfe der multivariaten Analysemethoden erfasst werden, während zudem chemische Informationen von Störeffekten wie bspw. von Lösemittelrückständen getrennt werden können.

11. Trennung übergeordneter Eigenschaften

11.1. Trennung nach Raffinerie

Nachdem durch eine erste Auswertung grundsätzliche Informationen zur Raffinerie der Bitumen in den FTIR-Spektren festgestellt werden konnten, wurde ein Modell zur Unterscheidung und zur Zuordnung unbekannter Proben zu diesen Raffinerien erstellt. Für diese Modellerstellung wurde das Kalibrierdatenset des Datensatzes I sowie die Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse nach Abschnitt 9.3.1 angewandt. Aufgrund der geringen Probenanzahl einzelner Raffinerien musste der Datensatz I für die weiteren Analysen jedoch modifiziert werden. Zum einen zeigte sich die Problematik, dass die Raffinerie H lediglich durch zwei Proben im gesamten Datensatz vertreten wurde. Infolge dieser geringen Probenanzahl konnte diese Raffinerie mithilfe der multivariaten Analysemethoden nicht definiert werden, sodass diese in dem Modell zur Zuordnung nach der Raffinerie ausgeschlossen werden musste. Zum anderen lagen für die Raffinerie C lediglich fünf Proben vor, von denen zwei dem Validierdatenset zugeordnet wurden. Da jedoch auch drei Proben im Kalibrierdatenset zur Beschreibung einer Raffinerie nicht ausreichen, wurde eine weitere Probe der Raffinerie C als Kalibrierprobe (50/70 C oA) und lediglich eine Probe der Raffinerie C als Validierprobe (30/45 C oA) angesetzt. Abweichend zu den Datensets nach Abschnitt 9.2.2 ergab sich für die Modellerstellung zur Zuordnung der Raffinerie somit ein Kalibrierdatenset von 59 Proben (67 %) sowie ein Validierdatenset von 29 Proben (33 %). Als Ergebnis der Analysen zeigte sich der in Abbildung 11.1 dargestellte binäre Entscheidungsbaum.

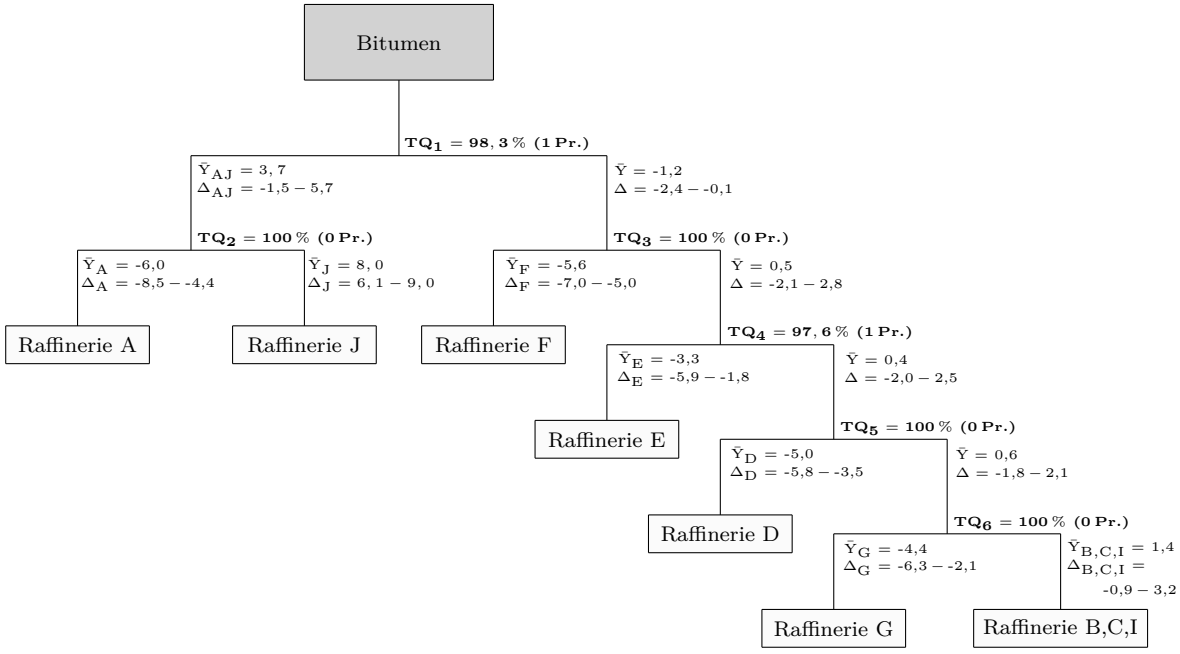
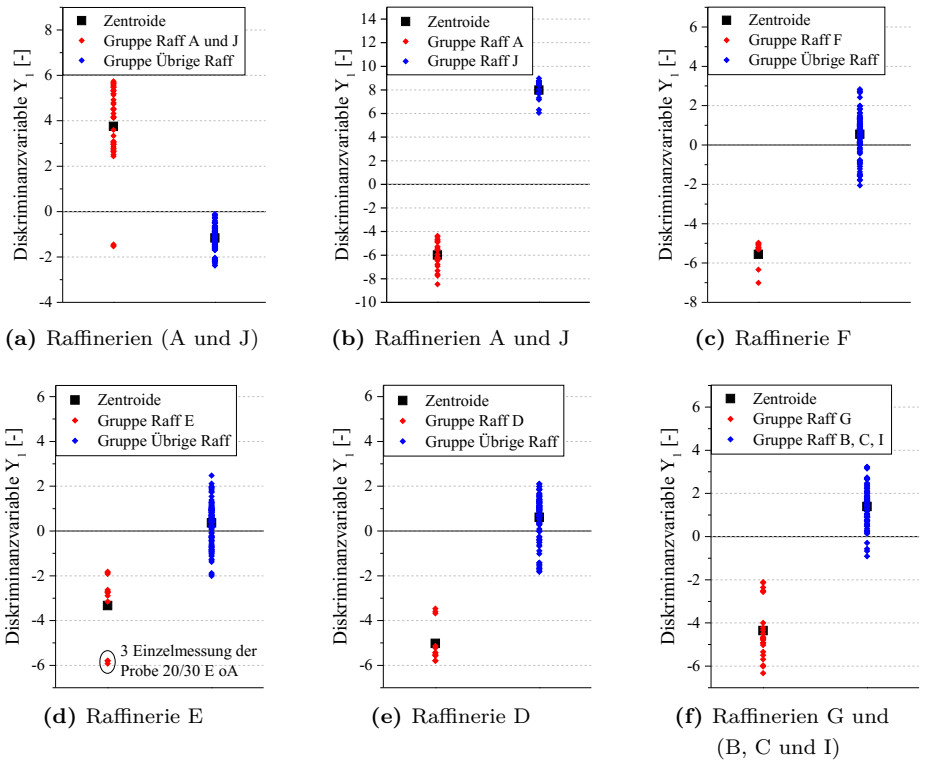


Abb. 11.1.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den einzelnen Raffinerien unter Angabe der erreichten Trefferquote (TQ) und der Anzahl an falsch gruppierten Proben sowie des Zentroids $\bar{Y}_x$ und der Spanne Δ der jeweiligen Raffineriegruppe

Nach diesem Entscheidungsbaum erfolgt zunächst eine Abgrenzung der Raffinerien A und J von den restlichen Raffinerien, während in weiteren Schritten die Raffinerien A und J sowie die übrigen Raffinerien voneinander abgegrenzt werden. Grundsätzlich lässt sich dabei ein Großteil der betrachteten Gruppen unterscheiden, da lediglich die Raffinerien B, C und I nicht eindeutig voneinander abzugrenzen sind und daher in einer Gruppe zusammengefasst wurden.
Für eine erste Bewertung des erstellten Modells ist in Abbildung 11.1 zu jeder Entscheidungsebene die erreichte Trefferquote (TQ) sowie die Anzahl der nicht korrekt gruppierten Proben aufgeführt, wobei die Trefferquote den prozentualen Anteil der korrekt gruppierten Proben angibt. Zusätzlich sind die Gruppenzentroide ($\bar{Y}_x$) und die Spannen (Δ) der jeweiligen Raffineriegruppen in der Diskriminanzebene angegeben, um die Güte der Gruppentrennung abschätzen zu können. Diese Zentroide und Spannen sind zudem in Abbildung 11.2 grafisch dargestellt, wofür die jeweiligen Diskriminanzvariablen Y der Bitumenproben über die dazugehörige Raffinerie aufgetragen sind.



(a) Raffinerien (A und J) **(b)** Raffinerien A und J **(c)** Raffinerie F

(d) Raffinerie E **(e)** Raffinerie D **(f)** Raffinerien G und (B, C und I)

Abb. 11.2.: Abgrenzungen der verschiedenen Raffinerien auf den einzelnen Entscheidungsebenen (Darstellung aller Einzelmessungen)

Diese Diskriminanzebenen zeigen die im Vergleich zu den Gruppenspannen relativ großen Abstände zwischen den Zentroiden, wodurch sich die einzelnen Raffineriegruppen auf den unterschiedlichen Entscheidungsebenen grundsätzlich gut voneinander abgrenzen. Eine Ausnahme bildet die Abgrenzung der Raffinerie E, da die Gruppe trotz der relativ geringen Probenanzahl eine vergleichsweise große Spanne und zudem eine leichte Überlappung mit der Gruppe der übrigen Raffinerien aufweist (vgl. Abbildung 11.2d). Besonders auffällig zeigt sich in Bezug auf die Raffinerie E die Probe 20/30 E im nicht gealterten Zustand (3 Einzelmessungen), die eine Verschiebung des Gruppenzentroids herbeiführt und somit die Abgrenzung dieser Raffinerie begünstigt. Zur Bestätigung der Gruppenspanne sollten in künftigen Untersuchungen größere Stichprobenumfänge mit einer erhöhten Anzahl an Bitumen der Raffinerie E herangezogen werden, um den anscheinend stark variierenden Eigenschaften der Bitumen dieser Raffinerie gerecht zu werden. Mögliche Ursachen für diese stark schwankenden Eigenschaften

könnten Variationen des Ausgangserdöls oder der Randbedingungen bei der Destillation des Erdöls sein. Die Raffinerie E bezieht das verwendete Erdöl über eine Pipeline, die in Rotterdam überwiegend durch die Lieferung von Tankschiffen gespeist wird. Durch die Belieferung mit Tankschiffen können die jeweiligen Erdöle stark variieren bzw. verschiedenste Gemische von Erdölen entstehen, wodurch auch die Beschaffenheit des daraus gewonnenen Bitumens variiert und die auftretenden Schwankungen im chemischen Aufbau der Bitumen erklärt werden würden.
Innerhalb des im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Datensatzes stammen auch die Bitumen der Raffinerien G und J von Standorten, die durch die sogenannte Rotterdam-Pipeline versorgt werden.[1] In diesem Zusammenhang zeigen sich auch für die Gruppe der Raffinerie G und in schwächerer Ausprägung für die Raffinerie J Proben mit größerem Abstand der Diskriminanzvariablen zu den übrigen Proben, obwohl diese eine größere Probenanzahl umfasst (vgl. Abbildung 11.2b und 11.2f). Somit liegen auch für diese Raffinerien Bitumen mit leicht unterschiedlichen chemischen Strukturen vor, was vermutlich auf die variierenden Erdölkombinationen zurückzuführen ist. Neben der Provenienz der Erdöle scheinen jedoch weiterhin die Destillationsbedingungen der Raffinerien einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der Bitumen zu haben, da diese trotz der Anbindung an die gleiche Pipeline auf sehr unterschiedlichen Diskriminanzebenen voneinander getrennt wurden.
Auch für die Raffinerien D und F zeigen sich zum Teil unterschiedliche Diskriminanzvariablen in den Gruppen, die entweder auf die geringe Probenanzahl oder auch auf unterschiedliche Ausgangserdölkombinationen zurückgeführt werden können. Die Raffinerie D wird über die transalpine Pipeline (TAL-Pipeline) versorgt, in die über den Hafen in Triest ebenfalls verschiedene Erdöle durch Tankschiffe angeliefert werden. Die Raffinerie F hingegen bezieht das Erdöl einerseits aus dem Gebiet Mittelplate und wird andererseits auch über Tankschiffe mit Erdölen beliefert. Somit ergeben sich auch für diese beiden Raffinerien Erdölgemische, die die Ausgangsprodukte für die Gewinnung des Bitumens darstellen und zu unterschiedlichen Strukturen führen können. Demgegenüber stehen die Bitumenproben der Raffinerie A, die eine gleichmäßige Verteilung der Diskriminanzkoeffizienten innerhalb der Gruppe aufweisen. Für die Gewinnung dieser Bitumen wird nach Angaben der Hersteller ausschließlich Erdöl einer einzigen Quelle aus Mittelamerika verwendet, sodass die einheitliche Beschaffenheit dieser Bitumen die gleichmäßige Verteilung der Proben in der Diskriminanzebene erklärt.[2]
Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte somit grundsätzlich gezeigt werden, dass sich die Raffinerien mithilfe der FTIR-Spektren voneinander unterscheiden lassen. Weiterhin konnte anhand der Verteilung der Proben innerhalb der Gruppen abgeleitet werden, wie stark die Strukturen der Bitumen und somit die Ausgangsprodukte und die Herstellungsbedingungen innerhalb der einzelnen Raffinerien variieren.
Insgesamt konnte durch das erarbeitete Modell eine Trefferquote der Kalibrierdaten von 95,9 % erreicht werden, während lediglich zwei Proben falsch eingruppiert wurden (vgl. Abbildung 11.1 und Tabelle 11.1). Für eine hohe Güte eines Diskriminanzmodells sollte die erreichte Trefferquote grundsätzlich über der Trefferquote liegen, die durch eine zufällige Zuordnung der Objekte zu den vorgegeben Gruppen erreicht werden würde (vgl. Abschnitt 9.1.2). Im vorliegenden Kalibrierdatenset ergab sich für die verschiedenen Raffinerien A : J : F : E : D : G : (B,C,I) eine Trefferwahrscheinlichkeit von 13,6 % : 10,2 % : 6,8 % : 6,8 % : 6,8 % : 13,6 % : 40,7 %, sodass die Trefferquote einer zufälligen Zuordnung für die größte Gruppe bei 40,7,% lag. Somit übersteigt die mit dem erarbeiteten Modell erreichte Trefferquote die zufällige Trefferquote deutlich, was die Güte des Modells unterstreicht.
Als weiteres Bewertungskriterium für die Modellgüte bildet das Wilks' Lambda ein inverses Gütemaß,

[1] Auch die Bitumen der Raffinerie H stammen von Standorten mit einem Anschluss an die Rotterdam-Pipeline. Da aufgrund der geringen Anzahl an Proben aus dieser Raffinerie jedoch keine Aussage über die Spanne der Gruppe auf der Diskriminanzebene getroffen werden kann, wurde an dieser Stelle nicht weiter auf diese Proben eingegangen.
[2] Für die Angaben zu den einzelnen Raffinerien wurde auf Literaturverweise verzichtet, um die Anonymität der Raffinerien aufrecht zu erhalten.

mit dem sich wiederum eine Signifikanzprüfung über eine an χ^2 angenäherte Variable durchführen lässt (vgl. Abschnitt 9.1.2). Tabelle 11.1 zeigt die ermittelten Gütekriterien für die einzelnen Entscheidungsebenen des erarbeiteten Diskriminanzmodells.

Tab. 11.1.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Raffinerie

Trennung von Raffinerie	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl nicht korrekt gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
A+J und Rest	0,184	290,4	0,000	1 (3)	98,3 %
A und J	0,020	143,7	0,000	0	100,0 %
F	0,246	181,6	0,000	0	100,0 %
E	0,451	93,7	0,000	1 (3)	97,6 %
D	0,243	149,0	0,000	0	100,0 %
G und B+C+I	0,139	184,4	0,000	0	100,0 %
				Gesamt	*95,9 %*
I	0,462	53,6	0,000	4 (10)	83,3 %
B und C	0,405	35,7	0,000	2 (4)	85,7 %
				Gesamt mit Trennung von B, C und I	*71,3 %*

Nach diesen ermittelten Kriterien ergibt sich für alle Entscheidungsebenen ein Signifikanzniveau von 0,000, sodass für die Annahme unterschiedlicher Gruppen eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,0 % besteht. Demnach liegen auf allen Entscheidungsebenen signifikante Unterschiede zwischen den Gruppen vor, was die Güte des erarbeiteten Modells erneut betont. Bezüglich des Wilks' Lambda sowie der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ ergeben sich die ungünstigsten Werte für die Trennung der Raffinerien unter Berücksichtigung einer gemeinsamen Gruppe der Raffinerien B, C, und I für die Abgrenzung der Raffinerie E, was die bisherigen Beobachtungen bezüglich der Zentroide und Spannen der verschiedenen Gruppen unterstreicht. Grundsätzlich zeigt sich nach diesen Ergebnissen und unter Berücksichtigung der gemeinsamen Gruppe der Raffinerien B, C und I jedoch eine hohe Güte für das erarbeitete Diskriminanzmodell zur Unterscheidung der Bitumen nach deren Raffinerie.
In zusätzlichen Analysen wurde weiterhin versucht, die gemeinsame Gruppe der Raffinerien B, C und I voneinander zu trennen. Dabei zeigen sich jedoch insbesondere für die Abgrenzung der Proben der Raffinerie I Probleme, was Tabelle 11.1 und Abbildung 11.3 anhand des binären Entscheidungsbaums für die Trennung dieser Raffinerien verdeutlichen.

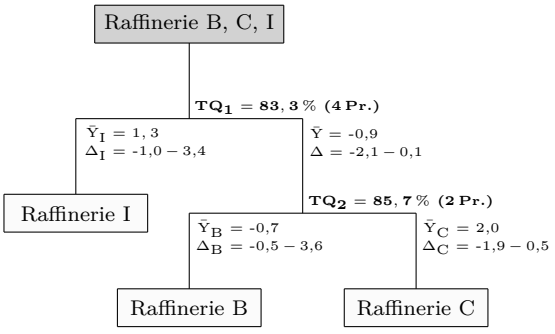
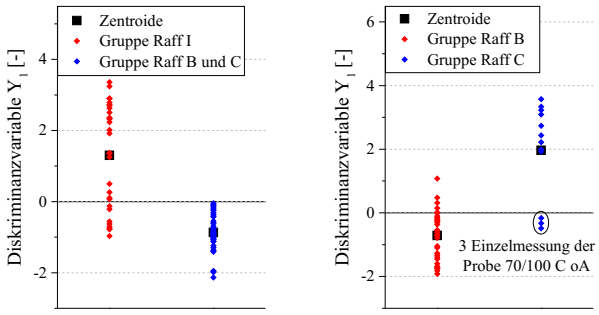


Abb. 11.3.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den Raffinerien B, C und I unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

Bei der Abgrenzung der Raffinerie I wurden 4 Proben (10 Einzelmessungen) sowie bei der Trennung der Raffinerien B und C zwei Proben (4 Einzelmessungen) falsch gruppiert, sodass die Trefferquote auf diesen Entscheidungsebenen bei lediglich 83,3 % bzw. 85,7 % liegt. Für die Betrachtung des Diskriminanzmodells zur Unterscheidung aller Raffinerien würde sich unter Berücksichtigung einzelner Gruppen

für die Raffinerien B, C und I somit eine Gesamttrefferquote von lediglich 71,3 % ergeben, die ebenfalls deutlich über der zufälligen Trefferquote von 18,6 % (B : C : I 18,6 % : 6,8 % : 16,9 %), aber deutlich unter der des Modells mit einer gemeinsamen Gruppe der Raffinerien B, C, und I mit 95,9 % liegt und somit wenig zufriedenstellend wäre. Zudem werden für die Entscheidungsebenen zur Trennung dieser drei Raffinerien vergleichsweise hohe Werte für Wilks' Lambda und vergleichsweise geringe Werte für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ erreicht, was die geringere Güte dieser Trennungsebenen zusätzlich verdeutlicht. Demgegenüber werden jedoch auch für diese Raffinerietrennungen Irrtumswahrscheinlichkeiten von 0,0 % bestimmt, sodass grundsätzlich Unterschiede zwischen den Gruppen bzw. Raffinerien zu bestehen scheinen. Dennoch ist die erreichte Trennung insbesondere aufgrund der hohen Anzahl an Fehlzuordnung nicht zufriedenstellend, was auch die Zentroide und Spannen in Abbildung 11.4 unterstreichen.



(a) Raffinerie I **(b)** Raffinerien B und C

Abb. 11.4.: Abgrenzungen der verschiedenen Raffinerien B, C und I

Nach dieser Abbildung zeigen sich insbesondere für die Abgrenzung der Raffinerie I starke Überlappungen, sodass keine klare Trennung zwischen den beiden Gruppen möglich ist (vgl. Abbildung 11.4a). Für die Trennung von Raffinerie B und C sind die Überlappungen weniger stark, wobei sich für die Gruppe der Raffinerie C jedoch eine auffällige Probe mit deutlich abweichenden Diskriminanzvariablen zeigt (vgl. Abbildung 11.4b). Bei dieser Probe handelt es sich um die Probe 70/100 C im nicht gealterten Zustand (3 Einzelmessungen), die zu einer deutlichen Verschiebung des Zentroids sowie zu einer deutlichen Aufweitung der Gruppenspanne führt. Bezüglich des Standorts der Raffinerie C lässt sich sagen, dass diese über die sogenannte Druschba-Pipeline und somit mit einer Mischung aus verschiedenen russischen Erdölen versorgt wird. Demnach könnten für die Gewinnung des Bitumens innerhalb der Raffinerie C wiederum unterschiedliche Erdölkombinationen vorliegen, die zu Strukturunterschieden der Bindemittel innerhalb der Gruppe führen. Gleichzeitig basieren jedoch auch die Bitumen der Raffinerie B auf russischen Erdölgemischen der Druschba-Pipeline, wobei sich die Diskriminanzvariablen der Proben dieser Raffinerie jedoch relativ gleichmäßig verteilen und diese keine auffällige Probe zeigt.
Aufgrund der gleichen Erdölbasis sind sich die Bitumen der Raffinerie B und C vermutlich sehr ähnlich, wodurch eine Trennung auf der letzten Entscheidungsebene und somit nach Abgrenzung der Bitumen aller anderen Raffinerien sinnvoll ist. Dennoch scheinen sich die Proben der Raffinerien B und C mit Ausnahme einiger auffälliger Proben grundsätzlich zu unterscheiden, was auf die unterschiedlichen Bedingungen bei der Destillation der Erdöle zurückzuführen ist. Möglicherweise lassen sich mit größeren Datensätzen einschließlich einer größeren Anzahl an Proben der Raffinerien B und C deutlichere Trennungen zwischen den Gruppen erreichen, wobei jedoch aufgrund der chemisch sehr ähnlichen Struktur auch immer eine gewisse Überschneidung dieser Gruppen bestehen könnte.
Anders verhält es sich bei den Proben der Raffinerie I, die wie auch die Proben der Raffinerie F auf Erdölen aus dem Gebiet Mittelplate sowie zusätzlich mit Tankschiffen angelieferten Erdölen basieren. Grundsätzlich können sich für die Bitumen dieser Raffinerie somit stark unterschiedliche chemische

Strukturen ergeben, was auch durch die große Spanne der Gruppe in der Diskriminanzebene deutlich wird (vgl. Abbildung 11.4a). Dennoch überrascht die unbefriedigende Abgrenzung dieser Raffinerie von den Raffinerien B und C, da diese eigentlich von sehr unterschiedlichen Erdögemischen abstammen sollten. Schließlich lassen sich auch die Bitumen der Raffinerie F deutlich von den übrigen Raffinerien trennen, obwohl diese aus vergleichbaren Erdölgemischen wie die der Raffinerie I gewonnen werden. Die starken Unterschiede zwischen den Strukturen der Proben der Raffinerien F und I deuten daher auf erheblich unterschiedliche Randbedingungen bei der Destillation der Erdölgemische hin.
Eine mögliche Erklärung für die starken Überschneidungen zwischen den Gruppen der Raffinerien I sowie B und C könnten eventuell die in der Raffinerie I angelieferten Erdöle bilden, die möglicherweise eine hohe Ähnlichkeit zu den Erdölen der Druschba-Pipeline aufweisen. Doch auch diese Annahme sollte mit einem größeren Datensatz mit zusätzlichen Proben der Raffinerie I überprüft werden.
Insgesamt zeigen die zusätzlichen Untersuchungen zur Trennung der Raffinerien B, C und I, dass grundsätzlich Unterschiede zwischen den Bitumen dieser Raffinerien bestehen. Dennoch lassen sich die Proben dieser drei Raffinerien und insbesondere die der Raffinerie I vermutlich aufgrund ähnlicher chemischer Strukturen nicht problemlos voneinander trennen.

Zur weiteren Bewertung des erarbeiteten Modells wurde dieses auf das Validierdatenset des Datensatzes I angewandt und so überprüft, ob unbekannte Proben anhand der FTIR-Spektren den jeweils zugrunde liegenden Raffinerien zugeordnet werden können. Tabelle 11.2 gibt einen Überblick über die Anzahl der korrekt und falsch zugeordneten Einzelmessungen sowie die nicht zuordenbaren Proben.

Tab. 11.2.: Validierung des erstellten Modells zur Raffineriezuordnung

Raffinerie	Korrekt gruppierte Proben	Nicht korrekt gruppierte Proben	davon korrekt gruppierte Einzelmessungen	davon falsch gruppierte Einzelmessungen (in Raffinerie)	davon Einzelmessungen ohne mögliche Zuordnung
A	4	/	/	/	/
J	2	/	/	/	/
F	2	/	/	/	/
E	1	1	2	1 (G)	/
D	2	/	/	/	/
G	6	1	/	/	3
B+C+I	8	2	2	2 (F)	2
I	1	1	1	2 (F)	/
B	6	1	1	/	2
C	1	/	/	/	/

Nach diesem Ergebnis wurden 89,7 % der unbekannten Proben korrekt zugeordnet, wobei dies überraschenderweise sowohl für die Berücksichtigung einer gemeinsamen als auch einer getrennten Betrachtung der Raffinerien B, C und I gilt. Anhand der Validierergebnisse wird somit die hohe Güte des erarbeiteten Diskriminanzmodells bestätigt, da bei lediglich vier Proben Probleme bei der Zuordnung auftraten. Diese Probleme beruhen jedoch auf unterschiedlich gruppierten Einzelmessungen oder nicht zuordenbaren Einzelmessungen, sodass bei diesem Validierdatenset bei keiner der Proben alle drei Einzelmessungen der gleichen falschen Raffinerie zugeordnet wurden. Bei der Anwendung des Modells scheinen demnach problematische Proben durch eine uneinheitliche Zuordnung der Einzelmessungen aufzufallen, anstatt unmittelbar einer falschen Raffinerie zugeordnet zu werden. Zwischen den problematischen Proben (30/45 E RFT, 70/100 I5 oA, 70/100 B4 PAV, 70/100 G4 oA) konnten zudem keine Gemeinsamkeiten wie bspw. eine einheitliche Raffinerie, Alterungsstufe oder tatsächliche Sorte gefunden werden, die auf mögliche systematische Fehler hinweisen. Dennoch deuten die Ergebnisse der Validierung mit vier nicht eindeutig zuordenbaren Proben darauf hin, dass das Modell mithilfe eines

größeren Kalibrierdatensatzes noch erweitert und die Robustheit erhöht werden sollte. Grundsätzlich bestätigt die Validierung jedoch, dass die Zuordnung der Bitumen zu den jeweils zugrunde liegenden Raffinerien mithilfe der FTIR-Spektren möglich ist.

Neben der Kalibrierung und der Validierung des Modells wurde in einem weiteren Schritt überprüft, welche Wellenzahlen und daraus abgeleitete strukturellen Unterschiede zur Abgrenzung der einzelnen Raffinerien entscheidend sind. Dafür wurden entsprechend des beschriebenen Vorgehens in Abschnitt 9.3.1 für jede Entscheidungsebene zunächst über die standardisierten Diskriminanzkoeffizienten die Faktoren mit der höchsten diskriminatorischen Bedeutung und anschließend über die Faktorladungen die auf die jeweiligen Faktoren aufladenden Wellenzahlen bestimmt. Tabelle 11.3 und Abbildung 11.5 zeigen die Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen beispielhaft für die erste Entscheidungsebene und die Abgrenzung der gemeinsamen Gruppe der Raffinerien A und J von den übrigen Raffinerien, wobei für diese Ebene der Faktor 2 entscheidend ist. Die Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen für die übrigen Entscheidungsebenen sind im Anhang C.1.2 zu finden.

Tab. 11.3.: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zur Abgrenzung der Raffinerien A und J

Entscheidungsebene	
Raffinerien (A,J) und Rest	
Faktor	b_j^*
Faktor 2	**1,084**
Faktor 1	0,410
Faktor 4	0,287
Faktor 5	0,120
Faktor 6	0,112
Faktor 7	0,095
Faktor 3	0,086

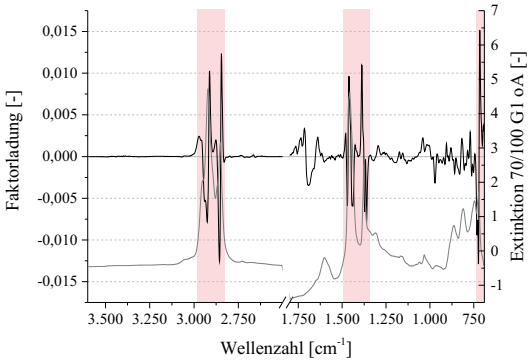


Abb. 11.5.: Faktorladung des Faktors 2 zur Abgrenzung der Raffinerien A und J

Die Darstellung der Faktorladungen in Abbildung 11.5 verdeutlicht, dass auf den Faktor 2 zur Abgrenzung der Raffinerien A und J insbesondere die aliphatischen Kohlenwasserstoffe aufladen. Somit bestätigt diese Erkenntnis die Ergebnisse der Faktorenanalyse aller 90 Bitumenproben, in der bereits eine deutliche Abgrenzung der Proben der Raffinerien A und J von den Proben der übrigen Raffinerien aufgrund der aliphatischen Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde (vgl. Abschnitt 10). Über diese Erkenntnis hinausgehend sollte nun überprüft werden, ob die strukturellen Unterschiede der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zwischen den Bitumen der unterschiedlichen Raffineriegruppen tiefergehender erfasst werden können. Dafür wurden die nach Abschnitt 9.3.1 berechneten Peakflächen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe herangezogen und für die Gruppe der Raffinerien A und J sowie die Gruppe der übrigen Raffinerien gegenübergestellt. Diese Gegenüberstellung erfolgte mithilfe von Boxplot-Darstellungen, die für die betrachtete Entscheidungsebene in Abbildung 11.6 dargestellt sind. In diesen Darstellungen sind zum Teil deutliche Unterschiede in der Lage der Box zu erkennen, die auf eine unterschiedliche Struktur der Bitumen der verschiedenen Raffineriegruppen hindeuten. Dabei zeigen sich für die Spektren der Bitumen der Raffinerien A und J im Bereich der Valenz- und der symmetrischen Deformationsschwingungen der Methylgruppe CH_3 (vgl. Abbildung 11.8a, c und f) größere und im Bereich der Valenz- und Schaukelschwingung der Methylengruppe CH_2 (vgl. Abbildung 11.8b, d und g) geringere Flächen. Im Bereich der gemeinsamen Deformationsschwingung der Methyl- (CH_3) und Methylengruppe (CH_2) ist hingegen keine Unterscheidung der beiden Gruppen möglich (vgl. Abbildung 11.6e). Somit verdeutlichen die Vergleiche der Bandenflächen, dass die Bitumen der Raffinerien A

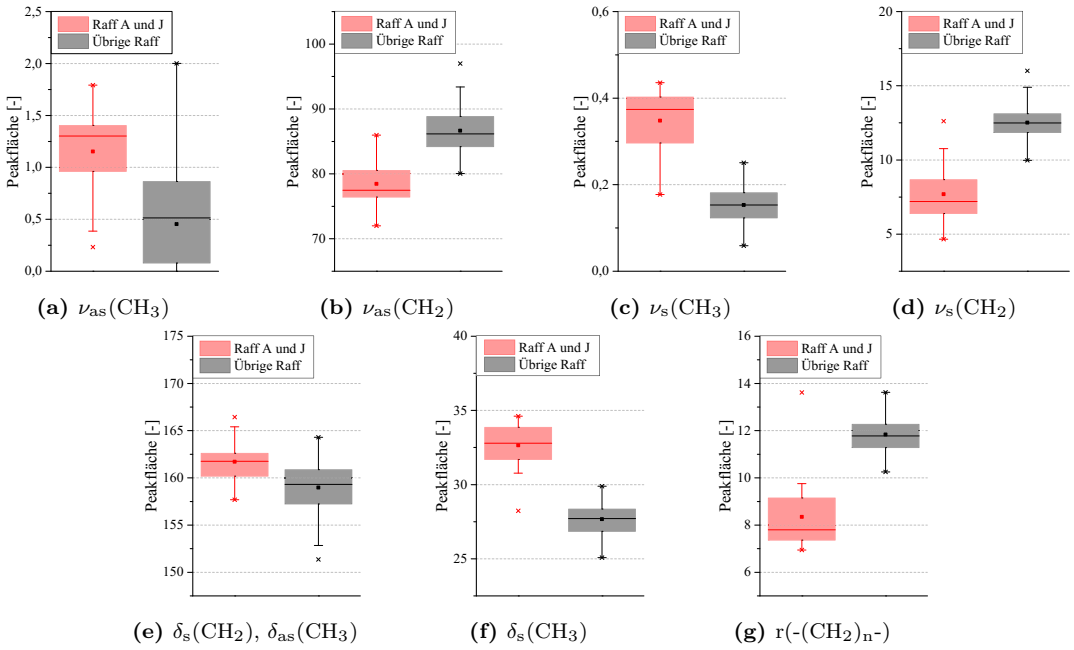
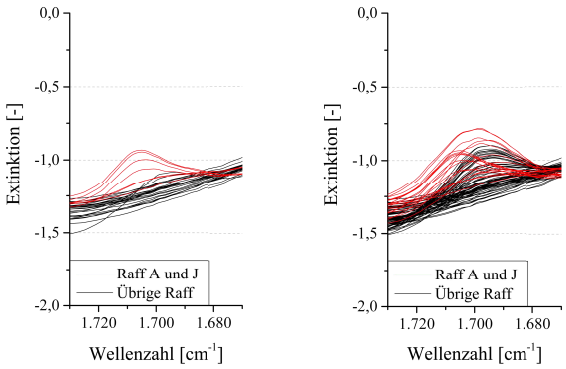


Abb. 11.6.: Unterschiede der Proben der Raffinerien A und J und der übrigen Raffinerien in Form der Peakflächen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe

und J höhere Gehalte an Methylgruppen (CH_3) und geringere Gehalte an Methylengruppen (CH_2) aufweisen. Dies lässt wiederum den Schluss zu, dass die Moleküle der Bitumen aus den Raffinerien A und J zum einen eine höhere Anzahl an endständigen bzw. substituierenden Methylgruppen (CH_3) und zum anderen eine geringere Anzahl an Methylengruppen (CH_2) und somit kürzere oder verzweigtere Moleküle enthalten. Anhand der übrigen Banden des Spektrums kann die gemeinsame Gruppe der Raffinerien A und J hingegen nicht von der Gruppe der verbleibenden Raffinerien abgegrenzt werden (vgl. Anhang C.1.2), sodass sich die Bitumen der Raffinerien A und J demnach maßgeblich aufgrund von kürzeren oder verzweigteren Molekülen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von den Proben der übrigen Raffinerien unterscheiden. Eine Besonderheit zeigt sich jedoch in Bezug auf die Bande der Carbonyle ($\nu(C=O)$), da die Bitumen der Raffinerien A und J im Vergleich zu den Bitumen der übrigen Raffinerien grundsätzlich erhöhte Carbonylgehalte aufweisen. Diese Beobachtung lässt sich insbesondere anhand der FTIR-Spektren der nicht gealterten Proben verdeutlichen, die in Abbildung 11.7a dargestellt sind. Nach dieser Darstellung unterscheiden sich die Bitumen der Raffinerien A und J im nicht gealterten Zustand in Bezug auf die Carbonylbande merklich von den Bitumen der übrigen Raffinerien. Infolge der Alterung wachsen die Carbonylbanden jedoch auch für die Bitumen der übrigen Raffinerien an (vgl. Abbildung 11.7b), da diese Bande neben der Raffinerie auch eine Abhängigkeit zum Alterungsfortschritt aufweist (vgl. Abschnitt 10). Bei der Betrachtung unterschiedlicher Alterungszustände können die Bitumen der Raffinerien A und J somit nicht unmittelbar anhand der Carbonylbande von den Bitumen der übrigen Raffinerien abgegrenzt werden, weshalb diese Bande für die erste Entscheidungsebene zur Trennung der Raffinerien nicht maßgebend wird.

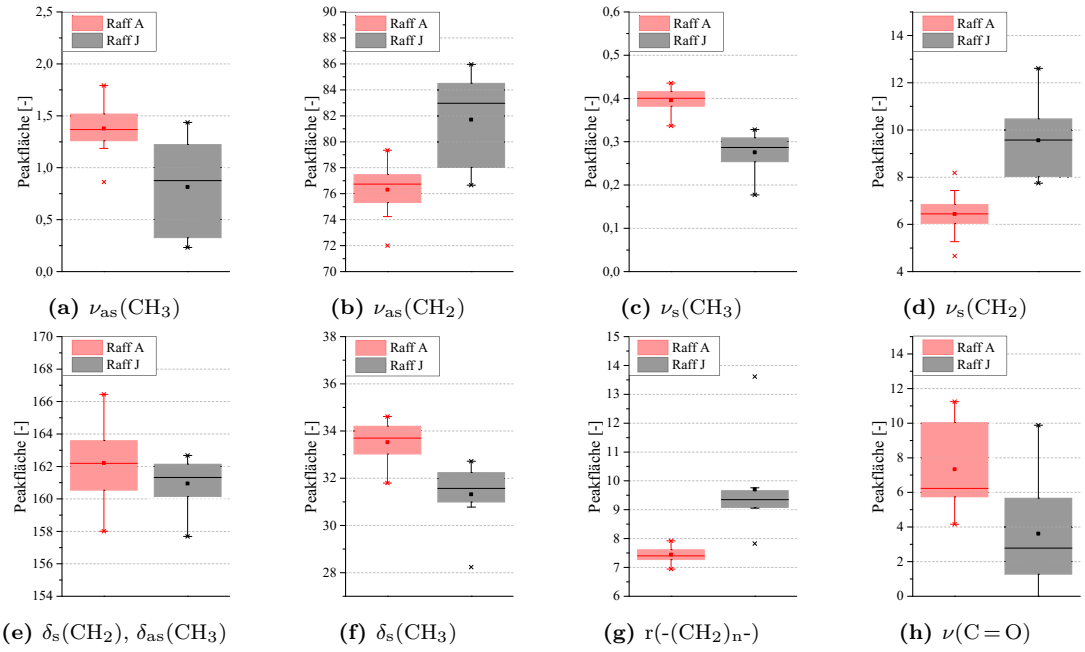
Auf der zweiten Entscheidungsebene erfolgt die Trennung der Raffinerien A und J, wofür die Faktoren 2 und 5 entscheidend sind. Auf den Faktor 2 laden dabei wiederum die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, während der Faktor 5 maßgeblich durch die Carbonyle bestimmt wird (vgl. Anhang C.1.2). Für diese Bereiche wurden wiederum die Peakflächen berechnet und in Abbildung 11.8 gegenübergestellt. Auch auf dieser Entscheidungsebene sind Unterschiede zwischen den Raffinerien zu erkennen. Bezüglich der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen sich an dieser Stelle für die Bitumen der Raffinerie A höhere Peakflächen für die Banden der Methylgruppe (CH_3) und geringere Peakflächen für die



(a) Nicht gealterte Bitumen **(b)** Alle Alterungszustände

Abb. 11.7.: Auszug der Carbonylbanden (Mittelwertspektren)

Banden der Methylengruppe (CH_2) als für die Bitumen der Raffinerie J, wobei für die Bande der Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppe ($\delta_{as}(CH_3), \delta_s(CH_2)$) wiederum keine deutliche Trennung möglich ist. Beim Vergleich dieser beiden Raffinerien scheinen somit die Bitumen der Raffinerie A kleinere oder verzweigtere Moleküle der aliphatischen Kohlenwasserstoffe aufzuweisen. Neben den aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird zur Trennung der Bitumen der Raffinerien A und J weiterhin auch die Carbonylbande maßgebend, während diese zur Abgrenzung dieser beiden Raffinerien von den übrigen Raffinerien noch eine untergeordnete Bedeutung spielte. Für die alleinige Betrachtung der Bitumen der Raffinerien A und J übersteigen die raffineriebedingten Unterschiede des Carbonylgehalts demnach die Einflüsse der Alterung. Dabei zeigt die Betrachtung der Carbonylbande für die Bitumen der Raffinerie A merklich höhere Peakflächen als die Bitumen der Raffinerie J, was auf einen höheren Gehalt an Carbonylen in den Bitumen der Raffinerie A hindeutet. Grundsätzlich konnte somit festgestellt werden, dass sich für die Bitumen der Raffinerie A kürzere oder verzweigtere Moleküle der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und höhere Carbonylgehalte zeigen als für die der Raffinerie J.



(a) $\nu_{as}(CH_3)$ **(b)** $\nu_{as}(CH_2)$ **(c)** $\nu_s(CH_3)$ **(d)** $\nu_s(CH_2)$

(e) $\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$ **(f)** $\delta_s(CH_3)$ **(g)** r(-$(CH_2)_n$-) **(h)** $\nu(C=O)$

Abb. 11.8.: Unterschiede der Proben der Raffinerien A und J in Form der Peakflächen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und der Carbonyle

Die dritte Entscheidungsebene umfasst die Abgrenzung der Raffinerie F, wofür die Faktoren 5 und 4 entscheidend sind. Auf diese Faktoren laden die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowie die unterschiedlich substituierten Aromaten auf (vgl. Anhang C.1.2), deren berechnete Flächen in Abbildung 11.9 für die Abgrenzung der Bitumen der Raffinerie F dargestellt sind.

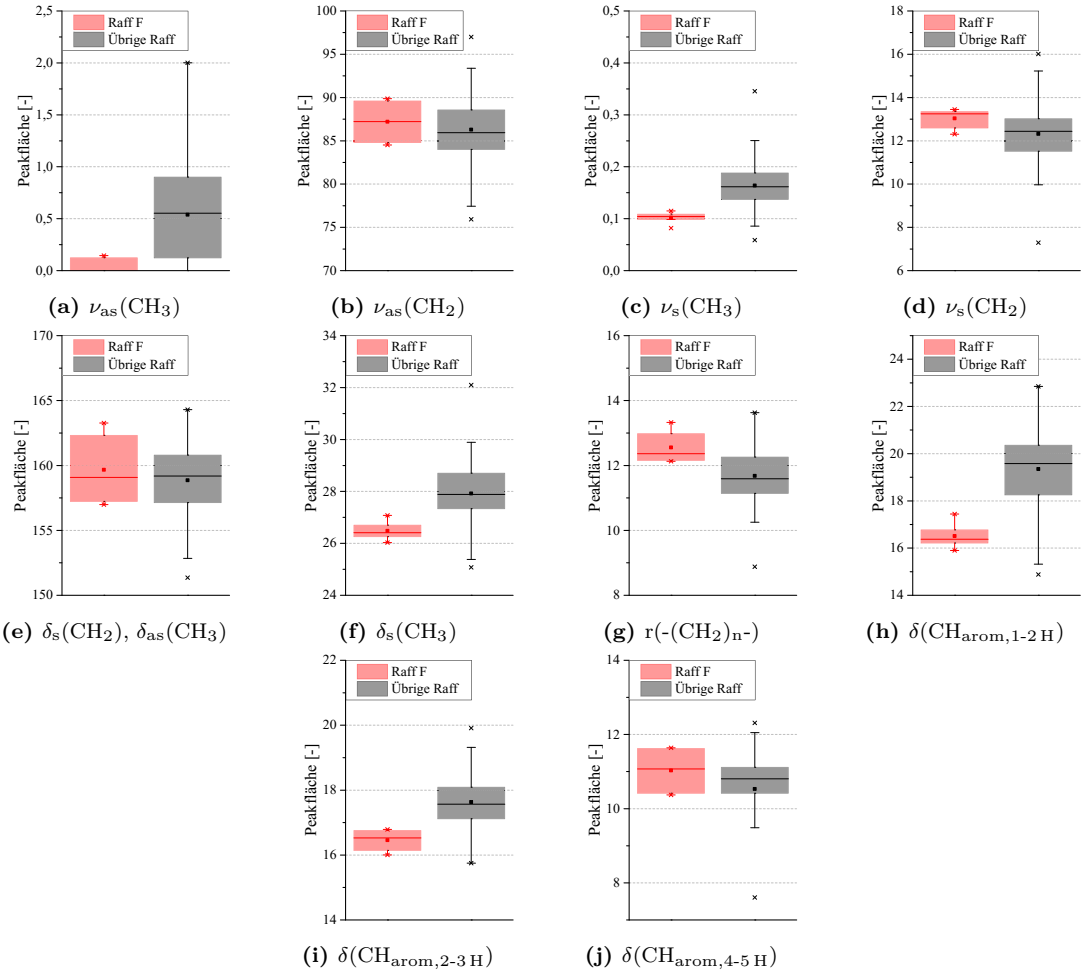
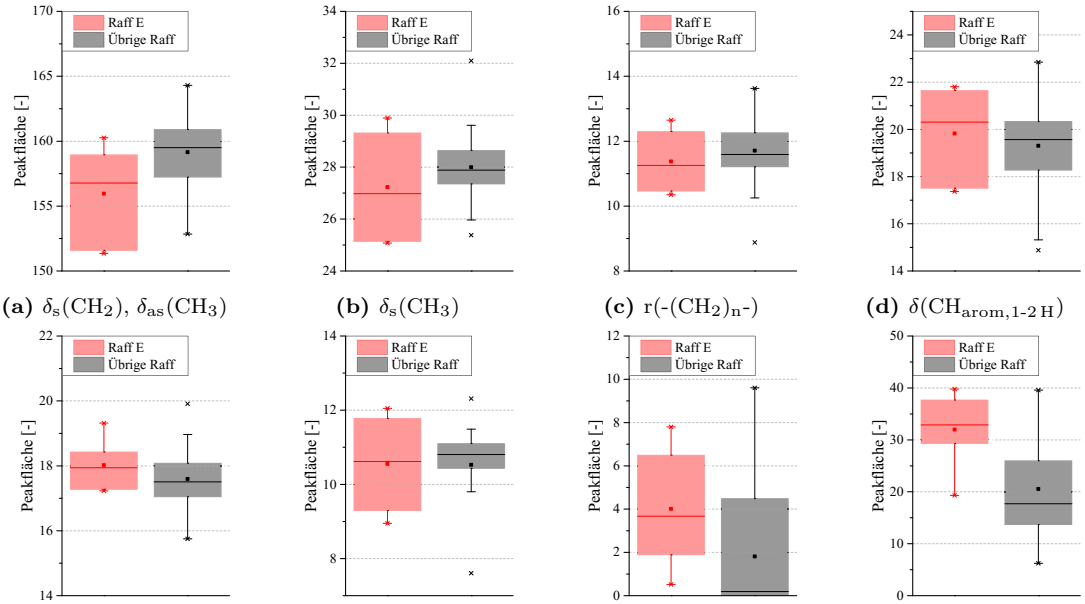


Abb. 11.9.: Unterschiede der Proben der Raffinerie F und der übrigen Raffinerien in Form der Peakflächen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und der substituierten Aromaten

Die Betrachtung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigt im Vergleich zu den vorherigen Abgrenzungen tendenziell geringere Unterschiede zwischen den Raffineriegruppen, wobei jedoch für die Banden der Methylgruppen (CH_3) tendenziell geringere Peakflächen für die Bitumen der Raffinerie F bestimmt werden. Für die Methylengruppe (CH_2) zeigen die Bitumen der Raffinerie F hingegen höhere Peakflächen, wobei die Ausprägungen der Unterschiede geringer als bei den Banden der Methylgruppe sind. Dieser reduzierte Gehalt an Methyl- und der leicht erhöhte Gehalt an Methylengruppen könnten auf insgesamt längere oder weniger verzweigte Moleküle für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe der Bitumen der Raffinerie F im Vergleich zu den Bitumen der verbliebenen Raffinerien hindeuten, da weniger endständige Methylgruppen für die aliphatischen Strukturen zur Verfügung stehen.
Zudem zeigen sich für die substituierten, aromatischen Strukturen im Bereich der Aromaten mit ein bis zwei und zwei bis drei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten tendenziell geringere Peakflächen für die Bitumen der Raffinerie F, was auf einen geringeren Gehalt dieser Aromaten hindeutet. Da für die Valenzschwingung der Aromaten (ν(C = C) bei ca. 1.600 cm^{-1}) jedoch kein geringerer Gehalt festgestellt werden konnte, scheint es keinen generellen Unterschied im Gehalt der Gesamtaromaten zu

geben. Stattdessen weisen die geringeren Flächen auf eine veränderte Aromatenstruktur hin, wobei sich die Zahl der Wasserstoffatome zwischen den Substituenten sowohl durch eine geringere als auch durch eine höhere Anzahl an Substituenten verändern kann.
Anhand der Ergebnisse scheinen sich die Bitumen der Raffinerie F somit durch tendenziell längere oder weniger verzweigte Moleküle der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowie durch eine abweichende Struktur der aromatischen Verbindungen von den verbliebenen Bitumen zu unterscheiden.
Die folgende Entscheidungsebene erlaubt die Abgrenzung der Raffinerie E, für die anhand der standardisierten Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen die alipahtischen Kohlenwasserstoffe zwischen 1.455 und 1.375 cm^{-1} sowie bei 720 cm^{-1}, die Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen sowie die substituierten, aromatischen Verbindungen als relevant identifiziert wurden (vgl. Anhang C.1.2). Auf dieser Ebene steigt grundsätzlich die Anzahl der relevanten Faktoren und auch der relevanten Verbindungen, was auf eine weniger deutliche Abgrenzung der Raffineriegruppe hinweist. Abbildung 11.10 zeigt die Verteilung der berechneten Flächen für die Bitumen der Raffinerie E und die übrigen Bitumen.



(a) $\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$ **(b)** $\delta_s(CH_3)$ **(c)** r(-$(CH_2)_n$-) **(d)** $\delta(CH_{arom,1\text{-}2\,H})$

(e) $\delta(CH_{arom,2\text{-}3\,H})$ **(f)** $\delta(CH_{arom,4\text{-}5\,H})$ **(g)** $\nu(C=O)$ **(h)** $\nu(S=O)$

Abb. 11.10.: Unterschiede der Proben der Raffinerie E und der übrigen Raffinerien in Form der Peakflächen verschiedener Bereiche

Bei der Betrachtung der Abbildung fallen zunächst die starken Ausdehnungen der Boxen auf, die die bereits beschriebene große Spanne der Bitumen der Raffinerie E widerspiegeln. Bezüglich der aliphatischen Kohlenwasserstoffe lassen sich zwischen den Bitumen kaum Unterschiede feststellen, wobei der größte bestehende Unterschied der Bitumen der Raffinerie E in einer geringfügig höheren Bandenfläche für die Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppe ($\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$) festgestellt werden kann. Für die anderen beiden Bereiche der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowie die substituierten, aromatischen Verbindungen zeigen sich hingegen keine Unterschiede, sodass an dieser Stelle vermutlich nicht die einzelnen Bereiche, sondern Kombinationen von unterschiedlichen Bereichen für die Abgrenzung der Bitumen der Raffinerie E ursächlich werden.
Für die Carbonyl- ($\nu(C=O)$) und die Sulfoxidbanden ($\nu(S=O)$) wurden jedoch größere Peakflächen für die Bitumen der Raffinerie E festgestellt, wobei die Ausprägung für die Bande der Sulfoxide deutlich stärker als für die Bande der Carbonyle ist. Somit weisen die Bitumen der Raffinerie E tendenziell höhere Gehalte an Carbonylen und Sulfoxiden als die Bitumen der verbliebenen Raffinerien auf.

Auf der fünften Entscheidungsebene erlaubt der Faktor 3 die Abgrenzung der Bitumen der Raffinerie D, wobei auf den Faktor 3 die alipahtischen Kohlenwasserstoffe bei 1.455 und 1.375 cm^{-1} sowie 720 cm^{-1} und die substituierten Aromaten aufladen (vgl. Anhang C.1.2). Die zwischen den Bitumen der Raffinerie D und den der verbliebenen Raffinerien gegenübergestellten Flächen sind in Abbildung 11.11 dargestellt.

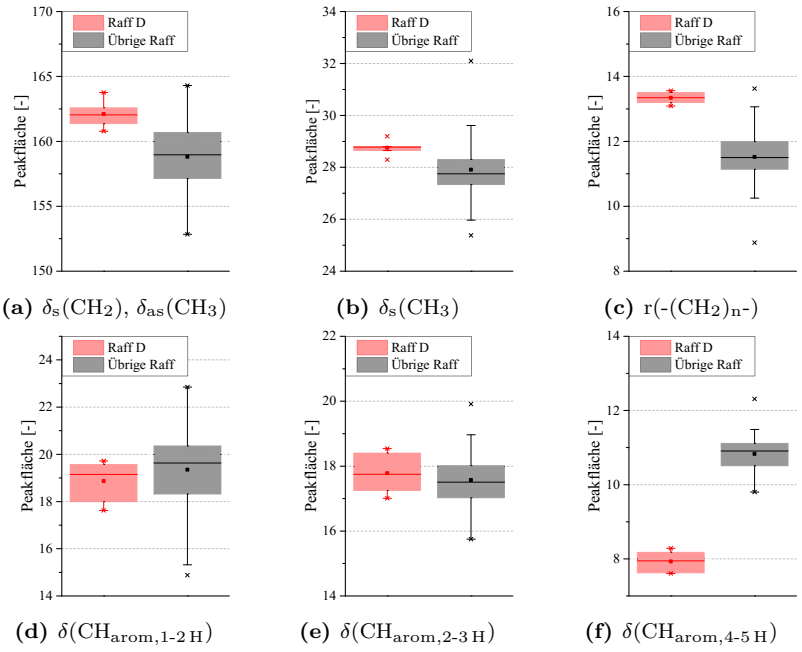


Abb. 11.11.: Unterschiede der Proben der Raffinerie D und der übrigen Raffinerien in Form der Peakflächen verschiedener Bereiche

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ergeben sich für die Bitumen der Raffinerie D merkliche Unterschiede zu den Bitumen der verbliebenen Raffinerien, da sowohl die Bandenflächen der Methyl-(CH_3) als auch der Methylengruppe (CH_2) erhöht sind. Diese Beobachtung deutet für die Bitumen der Raffinerie D auf einen höheren Gehalt an aliphatischen Kohlenwasserstoffen hin, wobei diese aufgrund der größeren Peakfläche der Schaukelschwingung der Methylengruppe r(-$(CH_2)_n$-) einen höheren Gehalt an Alkanen mit mindestens vier Methylengruppen und somit langkettigere Moleküle enthalten.
In Bezug auf die aromatischen Strukturen zeigen sich für die Aromaten mit ein bis drei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten keine merklichen Unterschiede zwischen den Bitumen, während die Bitumenproben der Raffinerie D für die Bandenfläche der Aromaten mit vier bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten deutlich geringere Werte annehmen. Demnach weisen die Bitumen der Raffienerie D eine abweichende aromatische Struktur gegenüber den verbliebenen Bitumen auf, wobei der geringe Gehalt an Aromaten mit vier bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten auf eine Struktur mit einer deutlich höheren Anzahl an Substituenten hindeutet. Die Bitumen der Raffinerie D scheinen demnach längerkettigere Moleküle an aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie eine aromatische Struktur mit einer relativ hohen Anzahl an Substituenten aufzuweisen.
Auf der sechsten und letzten Enscheidungsebene erfolgt die Trennung zwischen den Bitumen der Raffinerie G sowie den Bitumen der Raffinerien B, C und I, für die die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Sulfoxide und die substituierten Aromaten relevant werden (vgl. Anhang C.1.2). Die für diese Verbindungen berechneten Flächen sind für die Bitumen der verschiedenen Raffineriegruppen in Abbildung 11.8 gegenübergestellt.

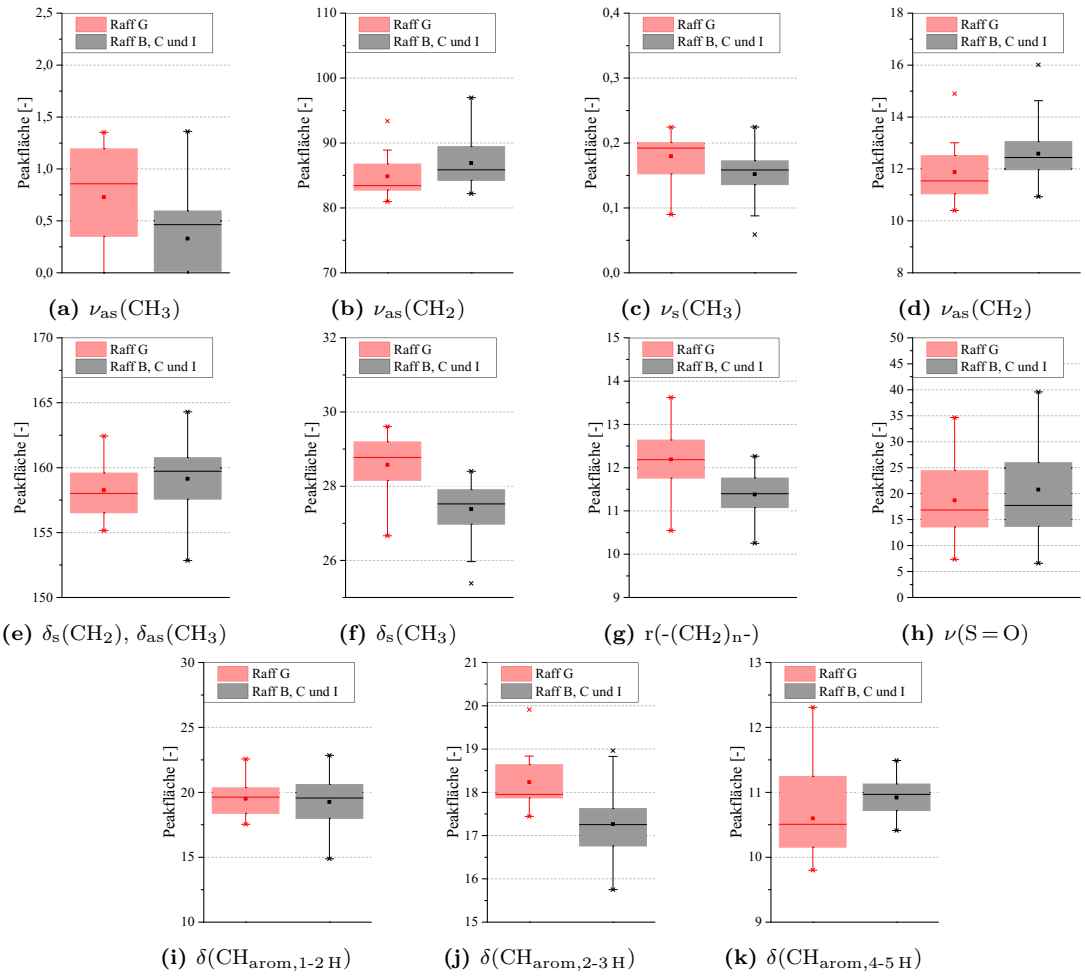


Abb. 11.12.: Unterschiede der Proben der Raffinerie G und der Raffinerien B, C und I in Form der Peakflächen verschiedener Spektrenbereiche

Bei der Betrachtung der Abbildung fällt zunächst auf, dass sich die Proben auf dieser Entscheidungsebene stark ähneln und sich daher nicht mehr eindeutig durch einzelne Banden trennen lassen. Für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen sich die stärksten Unterschiede bei der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe (CH_3) sowie der Schaukelschwingung der Methylengruppe (CH_2). Die Deformationsschwingung der Methylgruppe (CH_3) deutet auf einen höheren Gehalt an Methylgruppen in den Bitumen der Raffinerie G hin, was ansatzweise auch durch die übrigen Banden der Methylgruppe bestätigt werden kann. Für die Methylengruppe (CH_2) weisen die Valenzschwingungen tendenziell auf einen geringeren Gehalt für die Bitumen der Raffinerie G hin, wobei sich aufgrund der höheren Peakfläche der Schaukelschwingung r(-$(CH_2)_n$-) vermehrt Alkane mit mindestens vier Methylengruppen zeigen. Der erhöhte Gehalt an Methylgruppen (CH_3) deutete somit weniger auf endständige Gruppen, sondern vielmehr auf aliphatische Methylsubstituenten hin.
Für die Sulfoxide ($\nu(S=O)$) sowie die Aromaten ($\delta(CH_{arom})$ mit ein bis zwei und vier bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten lassen sich keine merklichen Unterschiede zwischen den Raffineriegruppen feststellen. Der Peak der Aromaten mit zwei bis drei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten zeigt jedoch eine größere Bandenfläche für die Bitumen der Raffinerie G und deutet somit auf eine veränderte aromatische Struktur der Bitumen der Raffinerie G gegenüber den verbliebenen Raffinerien hin.

Bei der Trennung der Bitumen der Raffinerie G sowie der Raffinerien B, C und I wurde die Unterscheidung der chemischen Strukturen zunehmend schwieriger, was eine wachsende Ähnlichkeit der Proben vermuten lässt. Insgesamt weisen die Ergebnisse für die Bitumen der Raffinerie G jedoch auf längerkettige Moleküle der aliphatischen Kohlenwasserstoffen sowie eine abweichende aromatische Struktur hin, wobei eine Trennung der Bitumen jedoch erst durch eine gemeinsame Betrachtung der verschiedenen Banden möglich wird.
Anhand dieser Auswertung konnten somit strukturelle Unterschiede zwischen den Bitumen unterschiedlicher Raffinerien festgestellt werden, die sich insbesondere in den Strukturen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen. Zudem wurden teilweise abweichende aromatische Strukturen in Bezug auf die jeweiligen Substituenten aufgedeckt, während vereinzelt auch sauerstoffhaltige Verbindungen in Form der Carbonyle und Sulfoxide für die Trennung der Raffinerien relevant werden. Im Vergleich zur Literatur konnten somit die von Thimm [29] identifizierten relevanten Verbindungen zur Unterscheidung der Raffinerien bzw. Provenienzen bestätigt werden (vgl. Abschnitt 6.3), wobei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nach den Ergebnissen dieser Arbeit die größte diskriminatorische Bedeutung zukommt. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Struktur des Bitumens und der Herkunft der Erdöle aus bestimmten Pipelines konnte jedoch nicht gefunden werden, was auf einen erheblichen Einfluss der Destillationsbedingungen in den verschiedenen Raffinerien hindeutet.

Zusammenfassend zeigen die Analysen, dass mithilfe der FTIR-Spektren und einer Auswertung mittels LDA mit vorgeschalteter FA eine Unterscheidung der Bitumenproben nach deren Raffinerie möglich ist. Dabei konnte zum einen ein Modell zur Trennung der Raffinerien und zur Zuordnung unbekannter Proben erstellt werden, während anhand der FTIR-Spektren zum anderen strukturelle Unterschiede zwischen den Bitumen der unterschiedlichen Raffinerien nachgewiesen werden konnten.

11.2. Trennung nach Alterungszustand

Neben der Raffinerie wurde in weiteren Analysen die Trennung der Alterungszustände der verschiedenen Bitumenproben anhand der FTIR-Spektren untersucht, wobei wiederum die Erstellung eines binären Entscheidungsbaums mithilfe der Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse erfolgte (vgl. Abschnitt 9.3.1). Die Grundlage bildete abermals das Kalibrierdatenset des Datensatzes I, wobei der Zustand nach zweifacher RTFOT-Alterung aufgrund der geringen Anzahl von lediglich zwei Proben aus den Analysen ausgeschlossen wurde. In einem ersten Schritt wurden die verschiedenen Alterungsstufen unabhängig von der Raffinerie und der tatsächlichen Sorte in drei übergeordnete Zustände zusammengefasst, wozu der nicht gealterte Zustand, der kurzzeitgealterte Zustand mit den RFT- und einfach RTFOT-gealterten Proben sowie der langzeitgealterte Zustand mit den dreifach RTFOT- und den PAV-gealterten Proben zählen. Abbildung 11.13 zeigt den ermittelten Entscheidungs-

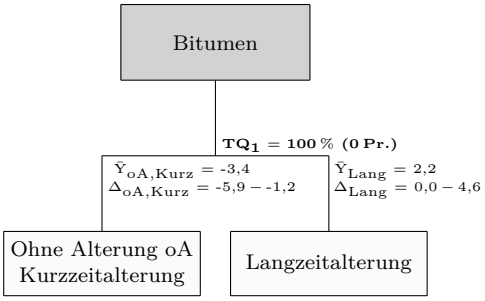
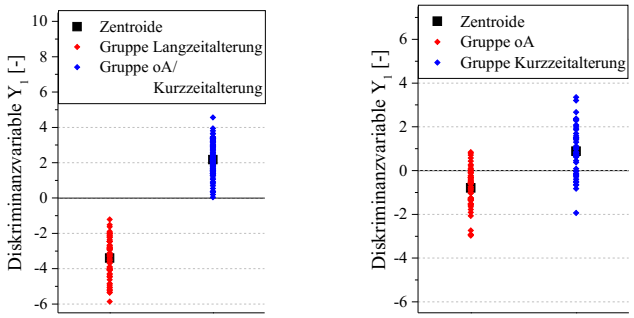


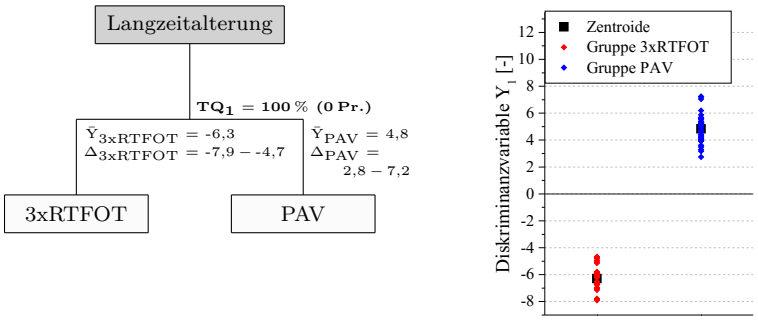
Abb. 11.13.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den einzelnen Alterungszuständen unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid Y_x und Spanne Δ der Gruppen



(a) Langzeitalterung **(b)** oA und Kurzzeitalterung

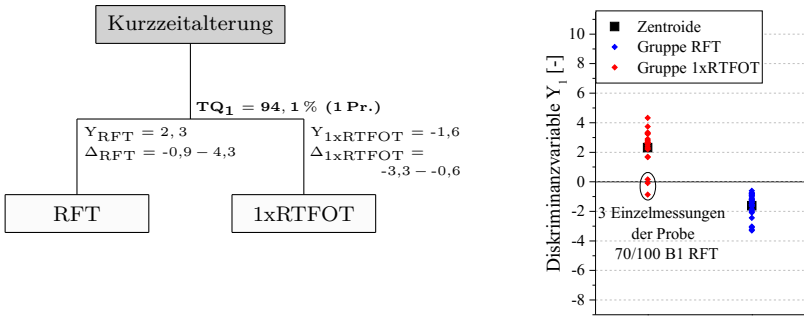
Abb. 11.14.: Abgrenzungen der übergeordneten Alterungszustände auf den einzelnen Entscheidungsebenen

baum, nach dem für die Bitumenproben verschiedener Raffinerien und Sorten zunächst eine eindeutige Trennung des langzeitgealterten Zustands vom nicht und kurzzeitgealterten Zustand möglich wurde. Nach diesem Modell wurden 100 % der Proben des Kalibrierdatensets korrekt gruppiert, während anhand der Zentroide und Spannen zudem eine zufriedenstellende Trennung der Gruppen erreicht wurde (vgl. Abbildung 11.14a). Demnach unterscheiden sich die Spektren der langzeitgealterten Proben deutlich von denen der Proben im nicht bzw. kurzzeitgealterten Zustand.
In einem weiteren Schritt wurde zudem die Trennung des nicht gealterten und des kurzzeitgealterten Zustands untersucht, wobei sich bei der Berücksichtigung von Bindemitteln unterschiedlicher Raffinerien und Sorten eine deutliche Überschneidung zwischen den Gruppen einstellt (vgl. Abbildung 11.14b). Diese Überschneidung führt zu dem unbefriedigenden Ergebnis von zehn falsch eingruppierten Proben (22 Einzelmessungen), die einem Probenanteil von 27,8 % entsprechen.
Nach diesen Ergebnissen lässt sich bei der Betrachtung von Bitumenproben unterschiedlicher Raffinerien und Sorten somit vorrangig der langzeitgealterte Zustand abgrenzen, während eine Trennung des nicht gealterten und des kurzzeitgealterten Zustands nicht zufriedenstellend möglich ist. Für die Praxis bildet der langzeitgealterte Zustand jedoch die interessantere Alterungsstufe, da diese für die Wiederverwendung des Bindemittels entscheidend ist. Aus diesem Grund wurde tiefergehend eine mögliche Trennung der verschiedenen langzeitgealterten Zustände überprüft, da durch die dreifache RTFOT-Alterung einerseits und die PAV-Alterung andererseits generell unterschiedliche Alterungszustände hervorgerufen werden. Dies zeigten bereits die in Abschnitt 7 dargestellten Alterungsverläufe der verschiedenen Proben in Form des Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramms und des Black-Diagramms (vgl. Abbildung 7.1), nach denen sich für die PAV-gealterten Proben eine stärkere Verhärtung und somit ein größerer Alterungsfortschritt als für die dreifach RTFOT-gealterten Proben zeigte. Die Ergebnisse der multivariaten Analysen unterstreichen diese Beobachtung, da nach dem Entscheidungsbaum in



(a) Entscheidungsbaum **(b)** Abgrenzung

Abb. 11.15.: Zuordnung der Bitumenproben zu den langzeitgealterten Zuständen



(a) Entscheidungsbaum **(b)** Abgrenzung

Abb. 11.16.: Zuordnung der Bitumenproben zu den kurzzeitgealterten Zuständen

Abbildung 11.15a tatsächlich eine Trennung der unterschiedlichen Langzeitalterungszustände mithilfe der FTIR-Spektren möglich wird. Anhand des Entscheidungsbaums lassen sich die Einzelmessungen der Bitumenproben im dreifach RTFOT-gealterten und im PAV-gealterten Zustand bei der Anwendung des betrachteten Kalibrierdatensets zu 100 % korrekt unterscheiden, wobei aufgrund der erheblichen Distanz zwischen den Zentroiden auch eine deutliche Unterscheidung der Gruppen möglich ist (vgl. Abbildung 11.15b). Somit können unterschiedlich langzeitgealterte Bitumen mithilfe der FTIR-Spektren unterschieden und eine Bewertung des Alterungsfortschritts der Bindemittel getroffen werden.
Der Vollständigkeit halber wurde weiterhin auch eine Trennung der kurzzeitgealterten Zustände in Form des RFT-gealterten Zustands und des einfach RTFOT-gealterten Zustands überprüft, obwohl diese nicht eindeutig von den nicht gealterten Proben zu unterscheiden sind. Dennoch zeigt der ermittelte Entscheidungsbaum in Abbildung 11.16a, dass mithilfe der FTIR-Spektren auch eine grobe Trennung der kurzzeitgealterten Zustände möglich ist. Auf der Grundlage des vorliegenden Kalibrierdatensets konnten dabei 94,1 % der Proben korrekt zugeordnet werden, während die drei Einzelmessungen der Probe 70/100 B1 RFT dem falschen Alterungszustand zugewiesen wurden. Bei der Betrachtung der Zentroide und Spannen der beiden Gruppen in Abbildung 11.16b fällt zudem auf, dass sich die Gruppen leicht überschneiden. Diese Überschneidung ist auf die Position der Probe 70/100 B1 RFT zurückzuführen, während für die weiteren Bitumen beider Gruppen eine vergleichsweise gute Trennung möglich ist. Für eine konkrete Bewertung der Aussagekraft des erarbeiteten Modells zur Trennung der kurzzeitgealterten Zustände sollte daher eine breitere Datengrundlage analysiert werden, um u.a. das Bitumen 70/100 B1 im RFT-gealterten Zustand als möglicherweise extreme Probe einschätzen zu können und eine genauere Definition der Gruppenspanne der RFT-gealterten Proben zu erhalten.
Zur tiefergehenden Bewertung der vier Entscheidungsebenen der ermittelten Diskriminanzmodelle wurden analog zur Trennung der Raffinerien auch an dieser Stelle das Wilks' Lambda, die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ und die Signifikanzprüfung sowie die Trefferquote und die Anzahl der falsch gruppierten Proben betrachtet (vgl. Tabelle 11.4).

Tab. 11.4.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Alterungszustand

Trennung von Alterungsstufe	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl falsch gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
Langezeitalterung und Rest	0,118	366,2	0,000	0	100 %
oA und Kurzzeitalterung	0,584	55,1	0,000	10 (22)	72,2 %
3xRTFOT und PAV	0,027	228,3	0,000	0	100 %
RFT und 1xRTFOT	0,204	72,3	0,000	1 (3)	94,1 %

Nach diesen Bewertungskriterien zeigt sich insbesondere für die Abgrenzung der Langzeitalterung sowie die Trennung der dreifach RTFOT-gealterten und der PAV-gealterten Zustände eine sehr hohe Güte des Modells, da neben den geringen Werten für Wilks' Lambda und den sehr hohen Werten für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ alle Proben korrekt zugeordnet und somit eine Trefferquote von 100 % erreicht wurde. Die erreichte Trefferquote überschreitet zudem wiederum die zufällig erreichbaren Trefferquoten, die für die Abgrenzung der Langzeitalterung bei 61,0 % (oA+Kurzzeitalterung : Langzeitalterung 36 Proben : 23 Proben) und für die Trennung der langzeitgealterten Zustände bei 56,5 % (3xRTFOT : PAV 10 Proben : 13 Proben) lag. Weiterhin ergeben sich für die Abgrenzung und der Trennung der langzeitgealterten Zustände Signifikanzniveaus von 0,000, was ebenfalls für die Trennung von nicht gealtertem und kurzzeitgealtertem sowie zwischen dem RFT-gealterten und einfach RTFOT-gealterten Zustand erreicht wurde. Für die zuletzt genannten Ebenen zeigen sich jedoch vergleichsweise hohe Werte für Wilks' Lambda bzw. vergleichsweise geringe Werte für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$, was für eine abnehmende Güte der Modelle spricht. Für die Trennung der kurzzeitgealterten Zustände RFT und 1xRTFOT ergab sich mit einer erreichten Trefferquote von 94,1 % zwar eine geringere Differenz zur zufälligen Trefferquote von 58,8 % (RFT : 1xRTFOT 7 Proben : 10 Proben), wobei eine erreichte Trefferquote von über 90 % jedoch als durchaus zufriedenstellend bewertet wurde. Dennoch bleibt für diese Trennung zu beachten, dass der kurzzeitgealterte Zustand nicht vom ungealterten Zustand abgegrenzt werden kann. Zur Anwendung dieses Modells muss daher die Kenntnis über das Vorliegen des kurzzeitgealterten Zustands bekannt sein. Dies wird durch die lediglich erreichte Trefferquote von 72,2 % für die Trennung des nicht gealterten und des kurzzeitgealterten Zustands deutlich, die merklich unter 90 % liegt und eine noch geringere Differenz zur zufälligen Trefferquote von 52,8 % (oA : Kurzzeitalterung 19 Proben : 17 Proben) aufweist. Aufgrund dieser niedrigen Trefferquote, der hohen Anzahl von 22 falsch gruppierten Einzelmessungen sowie den Werten für Wilks' Lambda und die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ wurde die Trennung des nicht gealterten und des kurzzeitgealterten Zustands als nicht zufriedenstellend bewertet und in der Tabelle 11.4 grau gehalten.
Auf den übrigen drei Entscheidungsebenen erfolgte für die erarbeiteten Modelle als weitere Maßnahme zur Qualitätsprüfung die Anwendung auf das Validierdatenset (vgl. Tabelle 11.5), wobei für die Abtrennung des langzeitgealterten Zustands und die Trennung zwischen den langzeitgealterten Zuständen 3xRTFOT und PAV das gesamte Validierdatenset herangezogen wurde. Für die Trennung der kurzzeitgealterten Zustände RFT und 1xRTFOT wurden hingegen lediglich die Proben im kurzzeitgealterten Zustand berücksichtigt.

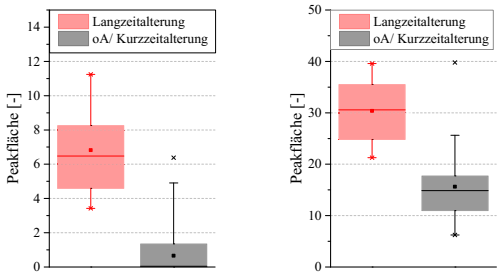
Tab. 11.5.: Validierung des erstellten Modells zur Zuordnung des Alterungszustands

Alterungs-zustand	Korrekt gruppierte Proben	Nicht korrekt gruppierte Proben	davon korrekt gruppierte Einzelmessungen	davon falsch gruppiert Einzelmessungen	davon Einzelmessungen ohne mögliche Zuordnung
oA und Kurzzeitalterung	21	1	2	/	1 (RFT)
Langezeitalterung	7	/	/	/	/
3xRTFOT	2	/	/	/	/
RTFOT+PAV	5	/	/	/	/
RFT	2	1	2	/	1
1xRTFOT	4	1	/	2	1

Für die Abgrenzung der langzeitgealterten von den nicht und kurzzeitgealterten Proben konnte lediglich eine Probe nicht eindeutig zugeordnet werden. Bei den übrigen 21 Validierproben war die Zuordnung korrekt, sodass mit einer Trefferquote von 95,5 % ein sehr gutes Ergebnis erzielt wurde. Für die weitere Trennung der langzeitgealterten Bitumen konnte sogar eine Trefferquote von 100 % erreicht werden, wobei eine Anzahl von sieben Validierproben jedoch vergleichsweise gering ist. Somit zeigt sich für

die Abgrenzung und weitere Trennung der langzeitgealterten Proben sowohl durch die Anwendung des Validierdatensets als auch durch die zuvor betrachteten Gütekriterien eine sehr hohe Güte der erarbeiteten Modelle, die unabhängig von der vorliegenden Raffinerie und Sorte die Identifizierung sowie die Bewertung des Alterungsfortschritts langzeitgealterter Proben anhand der FTIR-Spektren ermöglicht. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass mithilfe der FTIR-Spektren auch eine Abschätzung des Alterungsfortschritts für natürlich gealterte Bitumenproben möglich sein könnte. Für diese Abschätzung müsste ein angepasstes Diskriminanzmodell auf der Grundlage eines Datensatzes erstellt werden, der anstelle von labortechnisch gealterten Bindemitteln natürlich gealterte Bitumenproben aus Ausbauasphalten enthielte. In Abhängigkeit des vorliegenden Alters der Ausbauasphalte wäre anschließend die Bildung von Alterungsgruppen von bspw. 0 bis 5 Jahre, 5 bis 10 Jahre usw. oder möglicherweise von noch kleineren Spannen denkbar. In der Praxis könnte diese Methode bspw. zur Abschätzung des häufig unbekannten Einbauzeitraums von Asphaltstraßen herangezogen werden.
Gegenüber dem langzeitgealterten Zustand zeigte sich bei der Anwendung des Modells zur Trennung der kurzzeitgealterten Zustände auf das vorliegende Validierdatenset hingegen ein wenig zufriedenstellendes Ergebnis, da zwei Proben (4 Einzelmessungen) der insgesamt acht Validierproben nicht korrekt zugeordnet wurden und somit lediglich eine Trefferquote von 75 % erreicht wurde. Zwar ist auch an dieser Stelle die vergleichsweise geringe Anzahl an Validierproben zu berücksichtigen, wodurch nicht eindeutig zuordenbare oder falsch zugeordnete Proben relativ stark gewichtet werden. Dennoch ermöglichen diese Ergebnisse keine befriedigende Trennung der kurzzeitgealterten Zustände, weshalb das mithilfe der vorliegenden Daten erarbeitete Modell als nicht zufriedenstellend bewertet wurde. Möglicherweise kann die Güte dieses Modells jedoch durch einen größeren Datensatz aus kurzzeitgealterten Proben verbessert werden.

In einem weiteren Schritt wurden analog zur Raffineriebetrachtung ebenfalls die für die Trennung der Alterungszustände relevanten Wellenzahlbereiche der FTIR-Spektren und somit der Verbindungsarten identifiziert. Die dazu erforderlichen standardisierten Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen sind im Anhang C.2.1 zu finden.
Für die Abgrenzung des langzeitgealterten Zustands zeigen sich insbesondere die Carbonyl- und Sulfoxidbanden und somit zwei sauerstoffhaltige Verbindungen als relevant. Zur Bewertung der Unterschiede zwischen der Gruppe der langzeitgealterten Bitumen einerseits und der Gruppe der nicht und kurzzeitgealterten Bitumen andererseits wurden abermals die Peakflächen der einzelnen Proben herangezogen, die in Abbildung 11.17 in Form einer Boxplot-Darstellung gegenübergestellt sind.



(a) $\nu(\mathrm{C=O})$ **(b)** $\nu(\mathrm{S=O})$

Abb. 11.17.: Unterschiede der Proben des langzeitgealterten sowie des nicht und kurzzeitgealterten Zustands in Form der Peakflächen der Carbonyle und Sulfoxide

Anhand dieses Flächenvergleichs lassen sich für die langzeitgealterten Proben im Mittel merklich höhere Gehalte an Carbonylen und Sulfoxiden als für die nicht und kurzzeitgealterten Proben feststellen. Diese Ergebnisse stimmen somit mit den bisherigen Erkenntnissen der Forschung überein, nach denen

es infolge der Alterung und der dabei stattfindenden Oxidation zu einer Sauerstoffaufnahme und einer zunehmenden Bildung von Carbonylen und Sulfoxiden kommt. In einer Vielzahl von Studien zur Bitumenanalyse mittels FTIR wurden daher bereits die Anstiege der Carbonyl- und Sulfoxidbanden zur Verfolgung der Alterung herangezogen (vgl. Abschnitte 5.1 und 6.3). Die Ergebnisse der multivariaten Auswertung liefern somit plausible Ergebnisse, wobei die Zunahme der Carbonyl- und Sulfoxidbanden nach diesen Ergebnissen insbesondere der Langzeitalterung zugewiesen werden können.
Zudem wurde die weitere Trennung des langzeitgealterten Zustands in Form der dreifach RTFOT-gealterten und der PAV-gealterten Bitumenproben ausgewertet, wobei aufgrund mehrerer relevanter Faktoren verschiedene Verbindungen auf dieser Entscheidungsebene bedeutsam werden (vgl. Anhang C.2.1). Zu diesen Verbindungen zählen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowie die substituierten Aromaten, während die Banden der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen hingegen von untergeordneter Bedeutung für die Trennung der langzeitgealterten Proben sind. Zur Identifizierung möglicher Unterschiede zwischen den dreifach RTFOT-gealterten und den PAV-gealterten Proben wurden wiederum die Peakflächen berechnet und in Abbildung 11.18 gegenübergestellt.

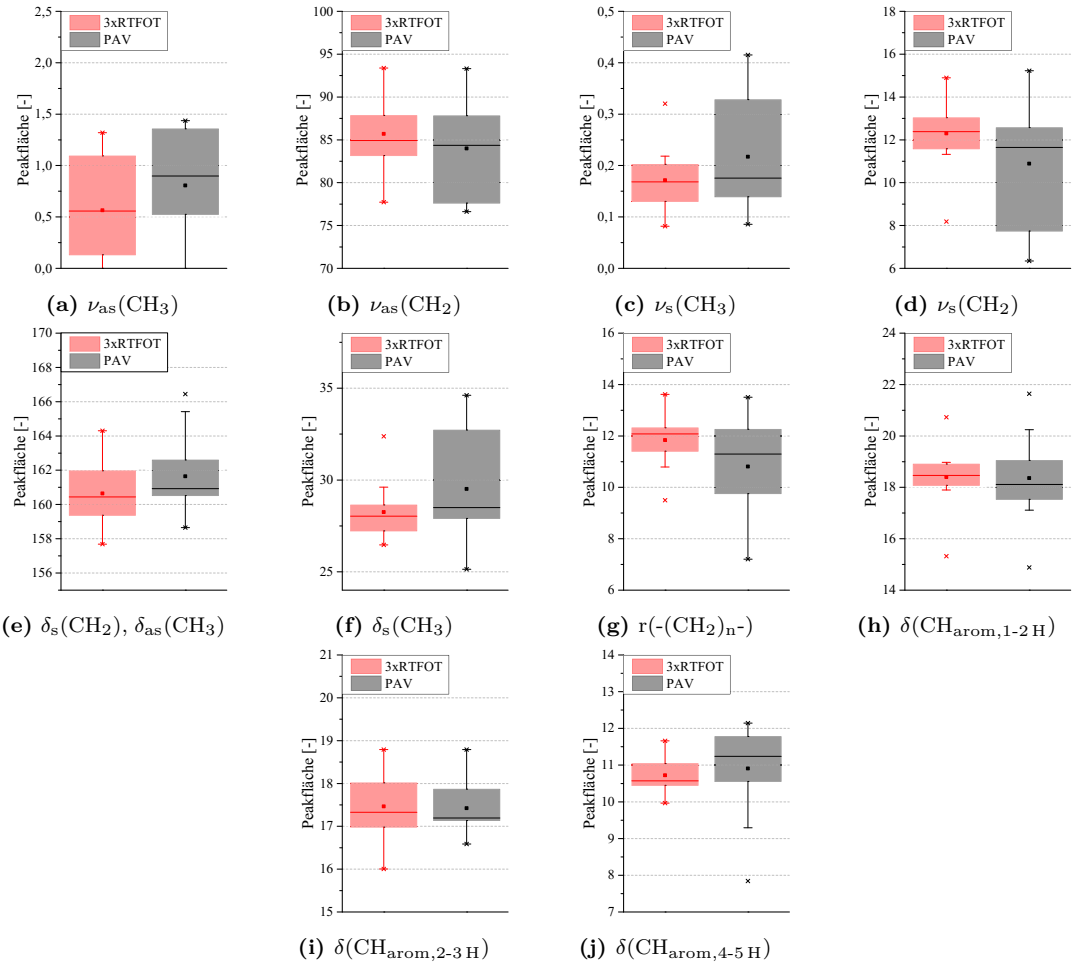


Abb. 11.18.: Unterschiede der Proben im dreifach RTFOT-gealterten sowie im PAV-gealterten Zustand in Form der Peakflächen verschiedener Spektrenbereiche

Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich zwischen den Alterungsstufen keine eindeutigen, sondern vielmehr leichte Unterschiede der Peakflächen einstellen. In Bezug auf die aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist dabei für die dreifach RTFOT-gealterten Proben ein tendenziell geringerer Gehalt der Methylgruppe (CH_3) und ein tendenziell höherer Gehalt der Methylengruppe (CH_2) festzustellen. Diese Beobachtungen deuten auf geringe strukturelle Unterschiede der aliphatischen Kohlenwasserstoffe

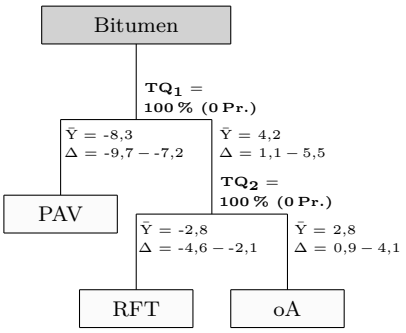
zwischen beiden langzeitgealterten Zuständen hin, wobei in den dreifach RTFOT-gealterten Proben aufgrund des leicht geringeren Gehalts der endständigen Methylgruppe (CH_3), dem leicht höheren Gehalt der mittelständigen Methylengruppe (CH_2) sowie der leicht höheren Peakfläche für die Schaukelschwingung der Methylengruppe möglicherweise längere bzw. weniger verzweigtere Moleküle vorliegen könnten. Grundsätzlich konnte jedoch keine konsistente Veränderung der aliphatischen Strukturen in Abhängigkeit des Alterungsfortschritts gefunden werden (vgl. Anhang C.2.2).
Für die Bandenflächen der substituierten Aromaten sind ebenfalls kaum Unterschiede zwischen den beiden Alterungsstufen zu erkennen. Am deutlichsten ist dies noch der Fall für die Aromten mit vier bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten, für die sich ein geringfügig niedrigerer Gehalt für die dreifach RTFOT-gealterten Proben andeuten könnte. Insgesamt sind die beschriebenen Unterschiede zwischen den Proben der beiden langzeitgealterten Zustände jedoch sehr gering, sodass im Gegensatz zur Abgrenzung der langzeitgealterten von den nicht und kurzzeitgealterten Proben keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Spektren identifiziert werden können. Dies lässt vermuten, dass für die Unterscheidung des dreifach RTFOT-gealterten und des PAV-gealterten Zustands keine einzelnen Wellenzahlbereiche, sondern vielmehr Kombinationen von Bereichen relevant sind.
Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse deutlich, dass sich Bitumen im langzeitgealterten Zustand durch erhöhte Carbonyl- und Sulfoxidgehalte von den Proben im nicht und kurzzeitgealterten Zustand unterscheiden. Die langzeitgealterten Proben lassen sich zudem in den dreifach RTFOT- und den PAV-gealterten Zustand trennen, wofür eine kombinierte Betrachtung von aliphatischen Kohlenwasserstoffe und den unterschiedlich substituierten Aromaten ausschlaggebend ist. Demnach scheint die Alterung nicht nur einen Einfluss auf die Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen, sondern zudem auch auf die aliphatischen und aromatischen Strukturen zu haben.

Grundsätzlich kann sich das Alterungsverhalten der Bitumenproben jedoch sehr stark voneinander unterscheiden, da sowohl die Provenienz des Erdöls als auch die Herstellungsbedingungen in den Raffinerien einen erheblichen Einfluss auf die chemische Struktur und somit das Alterungsverhalten der Bitumen haben kann [23, S. 58]. Um eine Überlagerung dieser raffineriebedingten Einflüsse und den Alterungsauswirkungen zu vermeiden, wurde neben der bisherigen gemeinsamen Auswertung aller Bitumenproben zusätzlich eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien vorgenommen. Dabei wurde für jede einzelne Raffinerie wiederum ein binärer Entscheidungsbaum nach Abschnitt 9.3.1 aufgestellt. Aufgrund der vergleichsweise geringen Probenanzahl innerhalb der Raffinerien wurden jedoch in den vorgeschalteten Faktorenanalysen zum Teil weniger als sieben Faktoren zur Beschreibung der Spektren ermittelt, sodass die Anzahl der in die anschließenden Diskriminanzanalysen eingehenden Faktoren vereinzelt unter sieben lag. Die Aufstellung eines Diskriminanzmodells war zudem nicht für jede Raffinerie möglich, da innerhalb einiger Raffinerien lediglich eine Probe je Alterungszustand vorlag. Zur Definition und Abgrenzung einer Gruppe mithilfe der Diskriminanzanalyse war eine Probe jedoch nicht ausreichend, weshalb die betreffenden Raffinerien bzw. Alterungszustände in den Analysen nicht berücksichtigt werden konnten. Tabelle 11.6 gibt einen Überblick über die Raffinerien und die Verteilung der Proben in den Alterungszuständen, wobei die grau und kursiv gehaltenen Raffinerien bzw. Alterungszustände von der nachfolgenden Auswertung ausgeschlossen wurden. Neben den einzelnen Raffinerien wurde zudem die Raffineriegruppe B, C und I betrachtet, da diese nach den bisherigen Ergebnissen mithilfe der FTIR-Spektren nicht getrennt werden können (vgl. Abschnitt 11.1).
Tabelle 11.6 zeigt zudem die geringe Fallzahl je Raffinerie und Alterungszustand, die eine Aufteilung der Daten in Kalibrier- und Validierdatenset unmöglich machte. Stattdessen wurden alle Proben einer Raffinerie zur Erstellung des Diskriminanzmodells herangezogen, während die Bewertung der Modellgüte mithilfe der statistischen Gütekriterien in Form des Wilks' Lambda und der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ erfolgte. Da die Probenanzahl grundsätzlich jedoch auch für die Erstellung der Modelle vergleichsweise gering

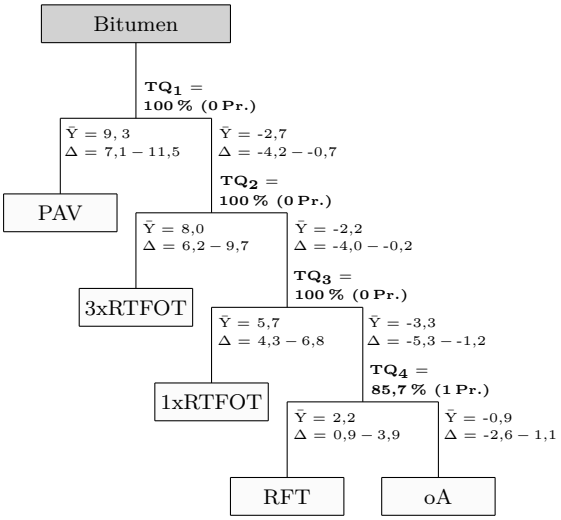
Tab. 11.6.: Überblick zu Alterungszuständen der Proben für die einzelnen Raffinerien (Ausschluss von grau, kursiv gehaltenen Raffinerien bzw. Zuständen in getrennter Raffineriebetrachtung)

Raffinerien	Gesamtanzahl der Proben	Alterungszustände					
		oA	RFT	1xRTFOT	2xRTFOT	3xRTFOT	PAV
A	12	4	4				4
B	18	5	2	4		3	4
C	*5*	*3*		*1*			*1*
D	6	2	2				2
E	6	2	2				2
F	*6*	*2*		*2*	*1*	*1*	
G	15	5		4	*1*	3	2
H	*2*	*1*		*1*			
I	12	6		*1*		3	2
J	8	3		2		3	*1*
B, C und I	35	14	2	6		6	7

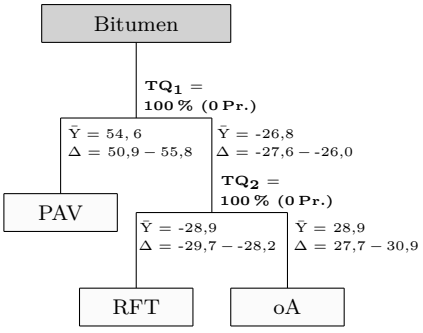
war, sollten die Ergebnisse dieser Analysen als erste Tastversuche bewertet und mithilfe eines größeren Datensatzes verifiziert werden.
Die mithilfe der vorliegenden Daten ermittelten binären Entscheidungsbäume sind in Abbildung 11.19 für die einzelnen Raffinerien bzw. die Gruppe der Raffinerien B, C und I dargestellt.



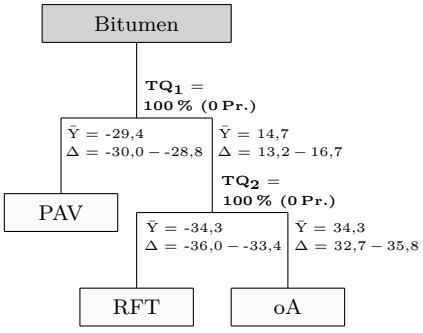
(a) Raffinerie A



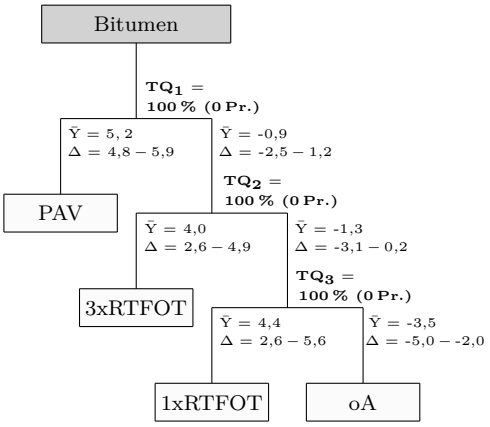
(b) Raffinerie B



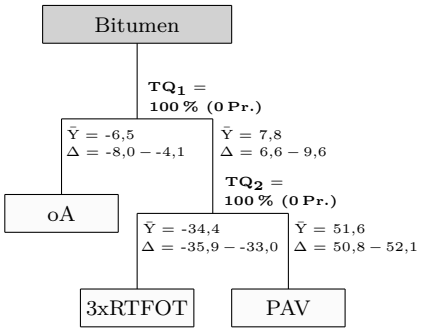
(c) Raffinerie D



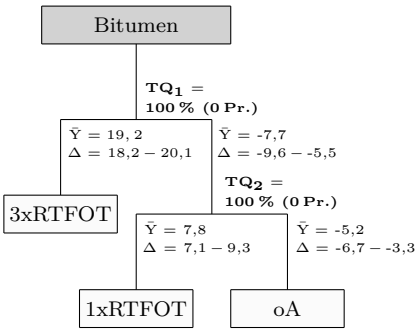
(d) Raffinerie E



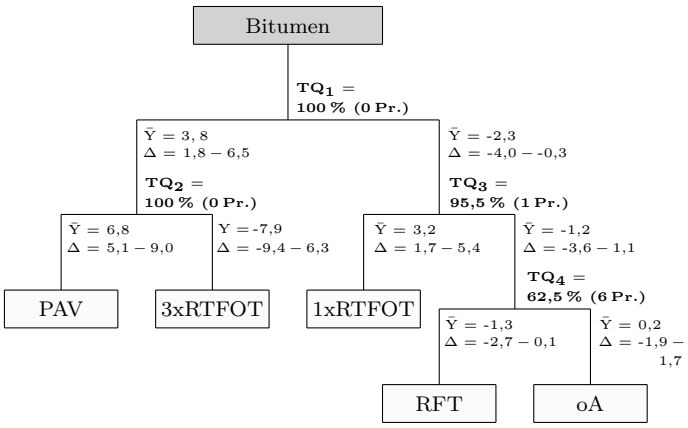
(e) Raffinerie G



(f) Raffinerie I



(g) Raffinerie J



(h) Raffinerie B, C und I

Abb. 11.19.: Entscheidungsbäume zur Zuordnung der Bitumenproben der einzelnen Raffinerien zu den einzelnen Alterungszuständen unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid Y_x und Spanne Δ der Gruppen

Nach diesen Entscheidungsbäumen lassen sich für alle einzelnen Raffinerien nahezu alle Alterungszustände eindeutig voneinander unterscheiden, was durch die erreichte Trefferquote von 100 % sowie die Zentroide und Spannen der Gruppen deutlich wird. Eine Ausnahme bildet die Trennung des nicht gealterten und des RFT-gealterten Zustands der Raffinerie B, für die eine Einzelmessung falsch gruppiert und somit lediglich sechs der sieben Proben (85,7 %) eindeutig zuzuordnen waren. Weiterhin ergeben sich für die Gruppe der Raffinerien B, C und I Probleme bei der Unterscheidung der nicht und kurzzeitgealterten Zustände, da bei der Abgrenzung des einfach RTFOT-gealterten Zustands eine Einzelmessung falsch gruppiert und somit eine Probe nicht eindeutig zuzuordnen war. Zudem wurden bei dieser Raffineriegruppe und der Trennung des nicht und des RFT-gealterten Zustands 12 Einzelmessungen falsch gruppiert und dabei sechs Proben nicht korrekt oder eindeutig zugeordnet. Somit ergab sich für die Abgrenzung des einfach RTFOT-gealterten Zustand eine Trefferquote von 95,5 %, die für die Trennung des nicht und des RFT-gealterten Zustands noch auf 62,5 % absank. Durch die Kombination der Raffinerien scheint sich somit die Trennung der nicht und kurzzeitgealterten Zustände zu erschweren, was insbesondere auf den nicht und den RFT-gealterten Zustand zutrifft.
Die Entscheidungsbäume verdeutlichen weiterhin, dass bei der Trennung der Alterungszustände innerhalb der Raffinerien zunächst grundsätzlich die langzeitgealterten Zustände von den nicht bzw. kurzzeitgealterten Zuständen abgegrenzt werden. Somit bestätigen auch diese Ergebnisse deutliche

Differenzen zwischen den Spektren der langzeitgealterten Bitumenproben einerseits und den nicht bzw. kurzzeitgealterten Bitumen andererseits. Bezüglich der langzeitgealterten Zustände scheint sich zudem der PAV-gealterte Zustand am stärksten von den übrigen Zuständen zu unterscheiden, da dieser in den meisten Fällen direkt in der ersten Ebene abgetrennt wird. Somit unterstreichen diese Ergebnisse wiederum die Plausibilität der multivariaten Auswertung der FTIR-Spektren, da die PAV-gealterten Proben den stärksten Alterungsfortschritt im Erweichungspunkt-Penetrations- und dem Black-Diagramm zeigen (vgl. Abschnitt 7).
Lagen der nicht gealterte sowie beide kurzzeitgealterten Zustände innerhalb einer Raffinerie oder Raffineriegruppe vor (vgl. Abbildung 11.19b und 11.23i), ergaben sich für den einfach RTFOT-gealterten Zustand die stärksten Abweichungen. Demnach weisen der nicht und der RFT-gealterte Zustand die geringsten Unterschiede und somit die höchsten Ähnlichkeiten auf.
Zur Bewertung der einzelnen Diskriminanzmodelle wurden wiederum die Gütekriterien in Form des Wilks' Lambda, der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ sowie des Signifikanzniveaus herangezogen, die gemeinsam mit der Anzahl der falsch gruppierten Proben, der erreichten Trefferquoten und der Anzahl der in die Diskriminanzanalysen eingegangenen Faktoren in Tabelle 11.7 zusammengefasst sind.

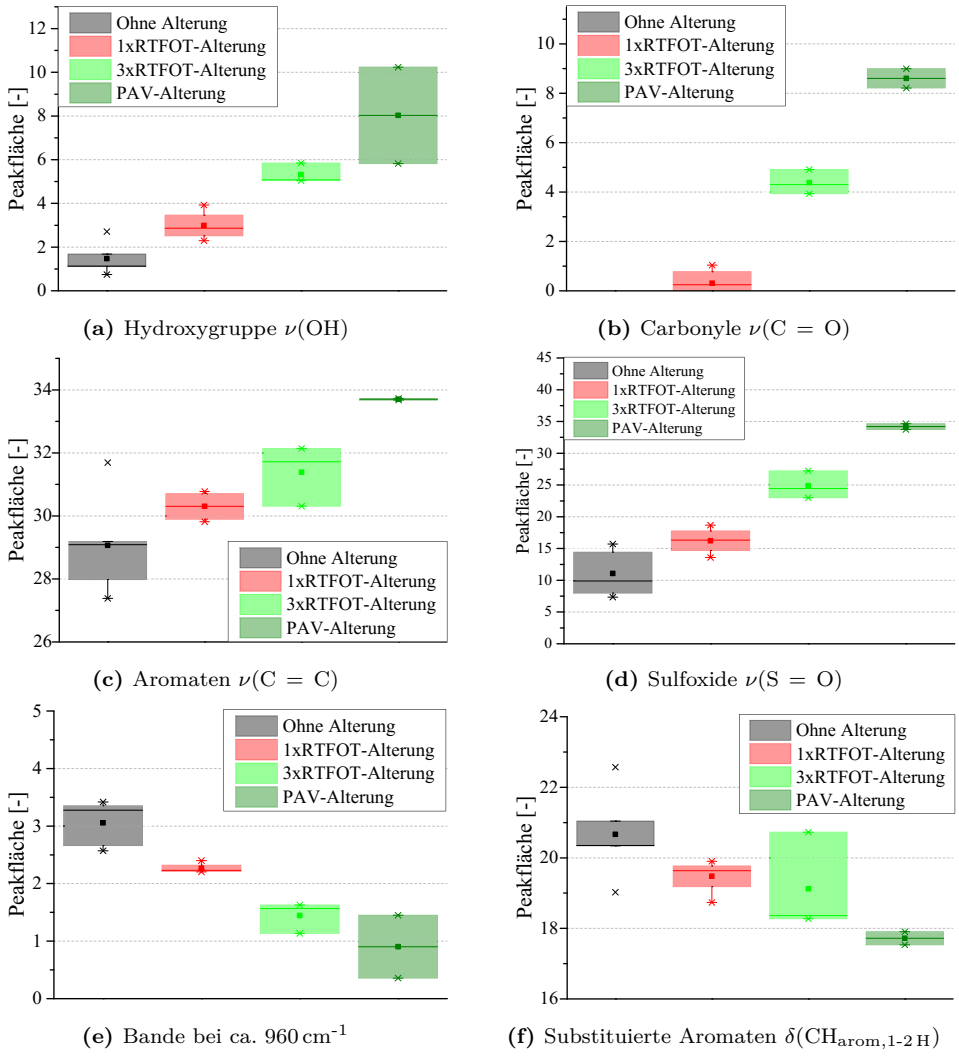
Tab. 11.7.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Alterungszustand innerhalb der einzelnen Raffinerien

Trennung der Alterungsstufen	Anzahl an Faktoren in LDA	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl nicht korrekt gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
Raffinerie A						
PAV	7	0,026	110,7	0,000	0	100 %
RFT und oA	7	0,103	42,1	0,000	0	100 %
Raffinerie B						
PAV	7	0,038	159,2	0,000	0	100 %
3xRTFOT	7	0,052	107,9	0,000	0	100 %
1xRTFOT	7	0,048	83,4	0,000	0	100 %
RFT und oA	6	0,313	8,6	0,005	1 (1)	85,7 %
Raffinerie D						
PAV	7	0,001	92,4	0,000	0	100 %
RFT und oA	7	0,001	44,9	0,000	0	100 %
Raffinerie E						
PAV	6	0,002	80,5	0,000	0	100 %
RFT und oA	4	0,001	58,0	0,000	0	100 %
Raffinerie G						
PAV	7	0,172	64,2	0,000	0	100 %
3xRTFOT	7	0,149	58,0	0,000	0	100 %
1xRTFOT und oA	7	0,056	62,0	0,000	0	100 %
Raffinerie I						
oA	7	0,018	110,3	0,000	0	100 %
3xRTFOT und PAV	7	0,0005	76,3	0,000	0	100 %
Raffinerie J						
3xRTFOT	7	0,006	79,1	0,000	0	100 %
1xRTFOT und oA	6	0,021	38,7	0,000	0	100 %
Raffineriegruppe B, C, I						
PAV+3xRTFOT und Rest	7	0,102	226,9	0,000	0	100 %
PAV und 3xRTFOT	7	0,017	135,7	0,000	0	100 %
1xRTFOT	7	0,197	98,2	0,000	1 (1)	95,5 %
RFT und oA	7	0,800	9,5	0,219	6 (12)	62,5 %

Aus dieser Tabelle gehen zum Teil deutliche Unterschiede für die Werte des Wilks' Lambda sowie der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ hervor, wobei die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ bereits aufgrund der unterschiedlichen Probenanzahl innerhalb der einzelnen Raffinerien stark variiert. Daher wurden zur Bewertung der Entscheidungsbäume für die einzelnen Raffinerien vorrangig das Wilks' Lambda sowie das Signifikanzniveau herangezogen. Bezüglich des Wilks' Lambda fallen für die einzelnen Raffinerien grundsätzlich geringere Werte für die Abgrenzung der langzeitgealterten Zustände und höhere Werte für die Abgrenzung der nicht und kurzzeitgealterten Proben auf, die aufgrund der Definition des Wilks' Lambda als inverses Maß für eine höhere Abtrennungsgüte der langzeitgealterten Zustände und für eine geringere Trennungsgüte der nicht und kurzzeitgealterten Zustände sprechen. Somit bestätigen sich wiederum die mit zunehmendem Alterungsfortschritt wachsenden Unterschiede in den Spektren der Bitumenproben. Die mit Abstand höchsten Werte für Wilks' Lambda zeigen sich für die Trennung des nicht und des RFT-gealterten Zustands für die Raffinerie B ($\Lambda = 0,313$) und die Raffineriegruppe B, C und I ($\Lambda = 0,800$), die zudem Signifikanzniveaus von über 0,000 (Irrtumswahrscheinlichkeiten $> 0{,}0\,\%$) aufweisen. Aufgrund dieser Gütekriterien sowie den bereits beschriebenen vergleichsweise geringen Trefferquoten werden diese Entscheidungsebenen zur Trennung des nicht und des RFT-gealterten Zustands als unbefriedigend bewertet und verworfen. Die Modelle für die übrigen Entscheidungsebenen sind infolge der vergleichsweise geringen Werte für Wilks' Lambda, Signifikanzniveaus von 0,000 sowie einer Trefferquote von über 90 % hingegen sehr zufriedenstellend.
Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien die Unterscheidung der Bitumenproben in Bezug auf die Alterungszustände verbessert. Die getrennte Betrachtung ermöglicht dabei eine spezifischere Bewertung des Alterungsverhaltens, da Überlagerungen von raffineriebedingt abweichenden chemischen Strukturen der Bitumen und variierenden Alterungsauswirkungen vermieden werden. Die langzeitgealterten Zustände lassen sich dabei aufgrund des starken Alterungsfortschritts am deutlichsten abgrenzen, während sich die nicht und kurzzeitgealterten Zustände zunehmend ähneln. Im Zusammenhang mit den nicht und kurzzeitgealterten Zuständen weisen die Bitumen im einfach RTFOT-gealterten Zustand die stärksten Abweichungen auf, während der nicht und der RFT-gealterte Zustand grundsätzlich erst auf der letzten Entscheidungsebene und teilweise auch gar nicht eindeutig unterschieden werden können. Mit Ausnahme dieser beider Zustände ist mithilfe der FTIR-Spektren jedoch grundsätzlich eine zufriedenstellende Trennung der Bitumen nach dem Alterungszustand möglich.

In einem weiteren Schritt wurden wiederum die für die jeweiligen Trennungen relevanten Wellenzahlbereiche bzw. Verbindungen betrachtet und für jede Ebene der Entscheidungsbäume der einzelnen Raffinerien untersucht. Die für diese Auswertung erforderlichen Diskriminanzkoeffizienten und Darstellungen der Faktorladungen sind im Anhang C.2.1 aufgeführt. Bei dieser Untersuchung zeigte sich, dass sich die langzeitgealterten Zustände wiederum maßgeblich anhand der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen abgrenzen lassen und lediglich für einzelne Raffinerien weitere Verbindungen in Form der Methyl- und Methylengruppen oder der substituierten Aromaten relevant sind. Für die Unterscheidung der nicht und kurzzeitgealterten Zustände sind hingegen die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten und zum Teil die Sulfoxidverbindungen ausschlaggebend. Für die Carbonyle und Sulfoxide zeigt sich analog zur gemeinsamen Auswertung aller Raffinerien ein Anstieg und für die substituierten Aromaten eine Abnahme mit stiegendem Alterungsfortschritt, während für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe keine eindeutigen Abhängigkeiten vom Alterungszustand festzustellen waren.
Darüber hinaus wurden in einem zusätzlichen Schritt weitere Bereiche der FTIR-Spektren tiefergehender untersucht. Auch wenn diese nach den Diskriminanzmodellen nicht maßgeblich zur Trennung der unterschiedlichen Alterungszustände beitragen, wurde anhand dieser Bereiche nach weiteren Parallelen

und Unterschieden im Alterungsverhalten der Bitumenproben unterschiedlicher Raffinerien gesucht. Auf diese Weise sollten insbesondere durch das Auffinden von Parallelen weitere allgemeine Aussagen über die Auswirkungen der Alterung auf die Bitumenstruktur möglich werden. In diesem Zusammenhang konnten neben den Entwicklungen der Carbonyle, Sulfoxide und der Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten tatsächlich weitere einheitliche Veränderungen der Struktur gefunden werden, wobei sich diese für die Hydroxygruppe (ν(OH)) und die Aromaten (ν(C = C)) sowie die nicht eindeutig zu identifizierende Bande bei ca. 960 cm^{-1} zeigen. Die Veränderungen der genannten Peaks sind in Abbildung 11.20 beispielhaft für die Bitumen der Raffinerie G dargestellt, da die beobachteten Veränderungen für diese Raffinerie am stärksten ausgeprägt sind. Die Entwicklungen der betrachteten Verbindungen für die übrigen Raffinerien sind im Anhang C.2.2 zu finden.



(a) Hydroxygruppe ν(OH) **(b)** Carbonyle ν(C = O)

(c) Aromaten ν(C = C) **(d)** Sulfoxide ν(S = O)

(e) Bande bei ca. 960 cm^{-1} **(f)** Substituierte Aromaten $\delta(CH_{arom,1\text{-}2\,H})$

Abb. 11.20.: Allgemeine Alterungseinflüsse am Beispiel der Raffinerie G

Abbildung 11.20 zeigt mit fortschreitender Alterung eine Zunahme der Hydroxygruppe und somit der Wasserstoffbrückenbindungen, der Carbonyle, der Aromaten und der Sulfoxide sowie gleichzeitig eine Abnahme der Bande bei ca. 960 cm^{-1} und der substituierten Aromaten (1 bis 2 Wasserstoffatome zwischen den Substituenten). Die Zunahmen der Hydroxygruppen, der Carbonyle und der Sulfoxide lassen sich als Folge der bei der Alterung auftretenden Sauerstoffaufnahme interpretieren, wobei die Bildung von Carbonyl- und Sulfoxidbanden infolge der Alterung bereits umfassend bekannt ist (vgl. Abschnitt 5.2 und Abschnitt 6.3). Für die Carbonyle wurden anhand der Spektren der nicht gealterten und teilweise auch der einfach RTFOT-gealterten Bitumen der meisten Raffinerien negative

Flächen berechnet, die nicht vorhandene Carbonylpeaks beschreiben. Lediglich Bitumen einzelner Raffinerien wie z.B. der Raffinerie A weisen hingegen bereits im nicht gealterten Zustand eine vergleichsweise große Fläche des Carbonylpeaks und somit einen relativ großen Gehalt an Carbonylen auf (vgl. Anhang C.2.2, Abbildung C.27). Unabhängig vom Ausgangsgehalt kann für die Carbonyle jedoch ein relativ leichter Anstieg infolge der Kurzzeitalterung und ein deutlicher Anstieg infolge der Langzeitalterung festgestellt werden. Für die Sulfoxide ergibt sich die stärkste Zunahme ebenfalls infolge der Langzeitalterung, während die Proben im nicht und kurzzeitgealterten Zustand lediglich geringe Unterschiede zeigen (vgl. Anhang C.2.2, Abbildung C.30). Im Gegensatz zu den Carbonylen weisen die Bitumen im nicht gealterten Zustand zudem bereits relativ hohe Gehalte an Sulfoxiden auf. Weiterhin zeigt sich eine Zunahme der Aromaten, die in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerie unterschiedlich stark ausgeprägt ist (vgl. Anhang C.2.2, Abbildung C.28). Auch diese Beobachtung erweist sich als durchaus plausibel, da mit fortschreitender Alterung eine Zunahme der aromatischen Bestandteile des Bitumens zu beobachten ist (vgl. Abschnitt 5.1). Die gleichzeitige Abnahme der substituierten Aromaten (1 bis 2 Wasserstoffatome zwischen den Substituenten) deutet zudem darauf hin, dass sich auch die Struktur der Aromaten während der Alterung verändert.
Demgegenüber lässt sich die Abnahme des Peaks bei ca. 960 cm^{-1} aufgrund der uneindeutigen Identifizierung der Bande nicht problemlos interpretieren. Unter der Annahme einer Zugehörigkeit zu den Carbonsäuren oder Sulfonen spräche die abnehmende Bandenfläche für einen Rückgang dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen, sodass diese aufgrund der bekannten alterungsbedingten Sauerstoffaufnahme des Bitumens auf eine Veränderung der Struktur der Sauerstoffverbindungen hindeuten könnte. Wahrscheinlicher wäre aufgrund der festgestellten Abnahme jedoch die Zuordnung dieser Bande zu den Alkenen, die aufgrund des Angriffs auf die Doppelbindungen während der Alterung abgebaut oder sich in der Struktur verändern würden [98].
Eine weitere, schwach ausgeprägte und daher nicht dargestellte Veränderung kann zudem für die Bande bei ca. 1.160 cm^{-1} festgestellt werden, wobei diese jedoch nicht bei allen Raffinerien und teilweise nur tendenziell auftritt (vgl. Anhang C.2.2, Abbildung C.29). Diese Veränderung zeigt sich in einem leichten Anstieg der Bandenfläche, sodass diese unabhängig von der Zuordnung zu den Sulfonen oder den aliphatischen Ketonen ebenfalls eine Zunahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen verdeutlicht.
Für die übrigen Wellenzahlbereiche und Verbindungstypen konnten hingegen keine für alle Raffinerien geltenden Tendenzen oder Entwicklungen festgestellt werden, da sich bspw. unterschiedliche Auswirkungen für die Methyl- und Methylengruppen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen. Für die Bande bei ca. 1.305 cm^{-1} sowie die substituierten Aromaten mit zwei bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ergeben sich infolge der Alterung dagegen gar keine signifikanten Veränderungen (vgl. Anhang C.2.2). Um auch für diese Banden tiefergehende Informationen über die Entwicklung infolge der Alterung zu bekommen, wurden in einem zusätzlichen Schritt alle Bitumenproben und deren Alterungsverhalten nochmals separat betrachtet. Auf diese Weise wurden neben dem Raffinerieeinfluss auch Einflüsse der Bitumensorte eliminiert, die sich möglicherweise mit den Alterungsauswirkungen überlagerten. Auch mit diesem Ansatz ergaben sich jedoch keine weiteren allgemeinen Aussagen über das Alterungsverhalten der Bitumenproben, da stattdessen die bisherigen Ergebnisse weitestgehend bestätigt wurden. Danach zeigen sich für die substituierten Aromaten mit zwei bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten nur sehr geringfügige Veränderungen infolge der Alterung, während sich die Auswirkungen der Alterung im Bereich der aliphatischen Kohlenwasserstoffe sowie dem Peak bei ca. 1.305 cm^{-1} unterscheiden (vgl. Anhang C.2.2).

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Analysen grundsätzlich, dass mithilfe der FTIR-Spektren eine Unterscheidung der Alterungszustände der Bitumenproben möglich ist. Für eine gemeinsame Betrachtung verschiedener Raffinerien ist dabei nicht nur eine Trennung zwischen nicht gealterten

und kurzzeitgealterten Proben einerseits und langzeitgealterten Proben andererseits möglich, sondern darüber hinaus auch eine Abgrenzung verschiedener langzeitgealterter Zustände voneinander. Bei einer getrennten Betrachtung der verschiedenen Raffinerien ist darüber hinaus auch eine Trennung des nicht gealterten sowie verschiedener kurzzeitgealterter Zustände möglich. Neben der generellen Trennung konnten mithilfe der FTIR-Spektren zudem strukturelle Veränderungen der Bitumenproben während der Alterung erfasst werden, die sich insbesondere in einer Zunahme der sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen sowie einer Veränderung der aromatischen Strukturen zeigen.

11.3. Trennung nach Sorte

Eine weitere übergeordnete Eigenschaft der Bitumen bildet die Sorte, wobei im Rahmen dieser Auswertung insbesondere für die gealterten Proben die mittels Erweichungspunkt und Nadelpenetration nach DIN EN 12591 [18] bestimmten tatsächlichen Sorten betrachtet wurden (vgl. Abschnitt 9.3.1). Für die Erstellung des binären Entscheidungsbaums zur Trennung der verschiedenen Sorten wurde wiederum die Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse nach Abschnitt 9.3.1 angewandt, wobei als Grundlage abermals das Kalibrierdatenset des Datensatzes I diente. Aus diesem Datensatz wurden jedoch sämtliche Proben ausgeschlossen, die anhand des Erweichungspunkts und der Nadelpenetration keiner Sorte nach DIN EN 12591 [18] zugeordnet werden konnten. Dies betraf insgesamt zehn Bitumenproben, wobei sieben Proben aus dem Kalibrier- und drei Proben aus dem Validierdatenset eliminiert wurden.[3] Grundsätzlich erfolgte die Betrachtung der Sorten 0/20, 20/30, 30/45, 40/60, 50/70 und 70/100, wobei die Auswertung zunächst ein Modell zur Trennung von drei groben Gruppen ergab. Dabei handelt es sich um die Gruppe der weichen Sorten (50/70 und 70/100), die Gruppe der harten bis mittelharten Sorten (20/30, 30/45 und 40/60) und die Gruppe der sehr harten Sorte (0/20), die sich entsprechend des binären Entscheidungsbaums in Abbildung 11.21 trennen lassen.

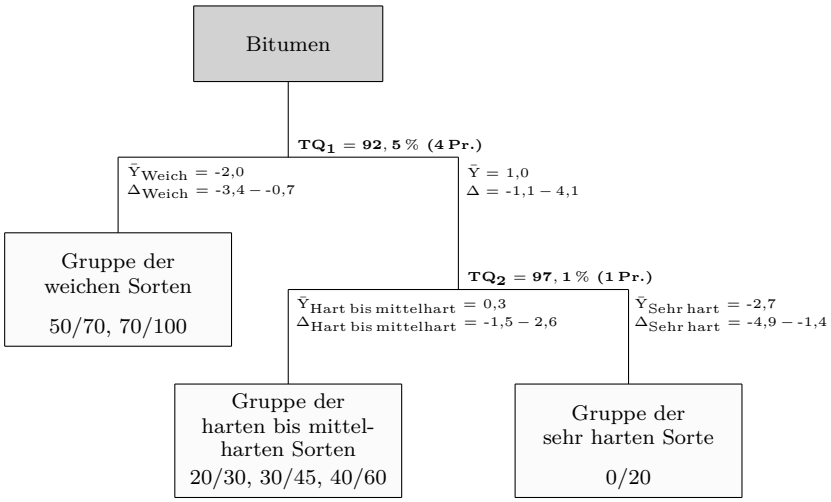
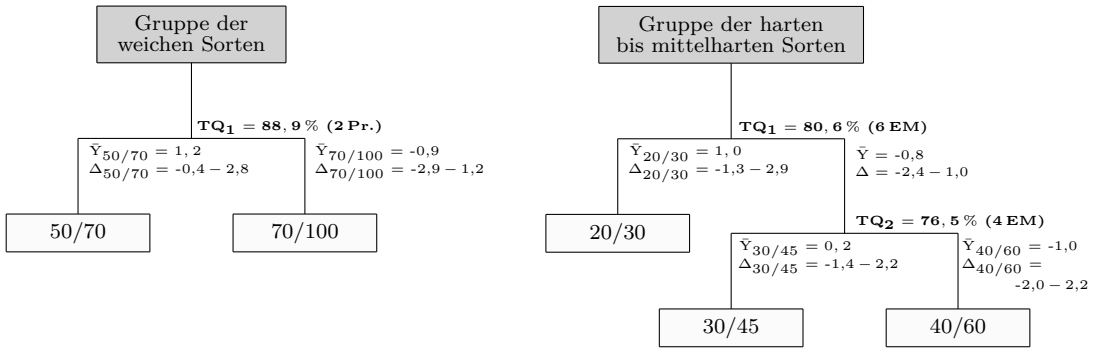


Abb. 11.21.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den groben Gruppen der Sorten unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

Nach diesem Entscheidungsbaum lassen sich insgesamt 89,8 % der Kalibrierproben der korrekten Gruppe von Sorten zuordnen, wobei zunächst die Gruppe der weichen Sorten von den übrigen Sorten abgetrennt und anschließend die Gruppen der sehr harten Sorte und der harten bis mittelharten Sorten voneinander separiert werden. Auf der ersten Entscheidungsebene konnten dabei vier Proben

[3] Bei diesen Proben handelt es sich um 20/30 I oA, 50/70 F 2xRTFOT, 50/70 G 2xRTFOT, 70/100 G1 PAV, 70/100 G2 1xRTFOT, 70/100 I1 PAV, 70/100 I2 1xRTFOT, 70/100 I2 3xRTFOT, 70/100 I2 PAV und 70/100 J1 3xTFOT.

(9 Einzelmessungen) und auf der zweiten Entscheidungsebene eine Probe (2 Einzelmessungen) nicht korrekt zugeordnet werden, sodass sich insbesondere für die erste Entscheidungsebene bereits eine vergleichsweise große Unsicherheit ergibt. Zudem deuten die Zentroide und Spannen der jeweiligen Gruppen auf eine relativ geringe und wenig eindeutige Gruppentrennung hin. Dennoch spricht eine Trefferquote von fast 90 % zunächst für ein relativ erfolgreiches Modell zur Trennung der Bitumensorte. In einem nächsten Schritt wurde die weitere Trennung der Gruppe der harten bis mittelharten Sorten sowie der Gruppe der weichen Sorten überprüft, wobei die ermittelten Entscheidungsbäume in Abbildung 11.22 jedoch wenig zufriedenstellende Ergebnisse präsentieren.



(a) Gruppe der weichen Sorten **(b)** Gruppe der harten bis mittelharten Sorten

Abb. 11.22.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den tatsächlichen Sorten der Gruppe der harten bis mittelharten und der Gruppe der weichen Sorten unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

Für die Trennung der weichen Sorten 50/70 und 70/100 zeigt sich eine Trefferquote von 88,9 %, da zwei Proben (6 Einzelmessungen) des Kalibrierdatensets nicht korrekt zugeordnet werden konnten. Trotz der vergleichsweise hohen Trefferquote von nahezu 90 % ergeben sich für die Gruppen der beiden weichen Sorten ungünstige Verhältnisse von Zentroiden und Spannen, sodass sich deutliche Überschneidungen der Gruppen und somit eine vergleichsweise geringe Trennungsgüte einstellt.
Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für die Trennung der harten bis mittelharten Sorten, bei der sich eine Gesamttrefferquote von lediglich 61,7 % ergab. Dabei wurden auf der ersten Entscheidungsebene zur Abgrenzung der Sorte 20/30 sechs Proben (18 Einzelmessungen) und auf der zweiten Entscheidungsebene vier Proben (12 Einzelmessungen) nicht korrekt gruppiert. Auch die Zentroide und Spannen verdeutlichen zum Teil merkliche Überschneidungen zwischen den Gruppen, sodass sich auch für die Trennung dieser Sorten eine vergleichsweise geringe Güte ergibt.
Zur weiteren Bewertung der ermittelten Modelle wurden auch an dieser Stelle wiederum das Wilks' Lambda, die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ und die Signifikanzprüfung als Gütekriterien herangezogen, die gemeinsam mit der Anzahl an falsch gruppierten Proben und der erreichten Trefferquote in Tabelle 11.8 zusammengefasst sind. Nach dieser Tabelle ergeben sich bereits für die Trennung der Bitumenproben in die groben Gruppen der Sorten vergleichsweise hohe Werte für Wilks' Lambda, während sich die Werte für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ in einem annehmbaren Rahmen und Irrtumswahrscheinlichkeiten von 0,0 % zeigen. Die erreichte Trefferquote für die Trennung der groben Gruppen liegt mit 89,8 % trotz der vergleichsweise hohen Anzahl an falsch gruppierten Proben zudem deutlich über der zufällig erreichbaren Trefferquote von 58,5 % (Weiche Sorten : Harte bis mittelharte Sorten : Sehr harte Sorte 18 Proben : 31 Proben : 4 Proben), was wiederum zunächst auf ein zufriedenstellendes Modell hindeutet. Für die weitere Auftrennung der groben Gruppen wurden wiederum vergleichsweise hohe Werte für Wilks' Lambda und zudem relativ geringe Werte für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ ermittelt, die für die Trennung der Sorten 30/45 und 40/60 zu einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 25,8 % führt. Das

Tab. 11.8.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren tatsächlicher Sorte

Trennung von Sorte	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl falsch gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
Gruppe der weichen Sorten und Rest	0,332	169,1	0,000	4 (9)	92,5 %
Gruppen der sehr harten Sorte und der harten bis mittelharten Sorten	0,510	67,0	0,000	1 (2)	97,1 %
				Gesamt	*89,8 %*
50/70 und 70/100	0,473	36,3	0,000	2 (6)	88,9 %
20/30 und Rest	0,528	55,8	0,000	6 (18)	80,6 %
30/45 und 40/60	0,822	8,9	0,258	4 (12)	76,5 %
		Gesamt mit Trennung jeder einzelnen Sorte			*50,7 %*

Modell zur Trennung dieser beiden Sorten ist somit nicht zufriedenstellend. Für die Trennung der weichen Sorten 50/70 und 70/100 sowie die Abgrenzung der Sorte 20/30 ergeben sich hingegen Irrtumswahrscheinlichkeiten von 0,0 %, die eine deutlich höhere Trennungsgüte verdeutlichen. Bezüglich der erreichten Trefferquoten wurde für die Trennung der Sorten 50/70 und 70/100 mit 88,9 % zudem ein deutlich höherer Wert als für die zufällige Trefferquote von 55,6 % (50/70 : 70/100 8 Proben : 10 Proben) und somit ein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht. Für die Abtrennung der Sorte 20/30 ergibt sich eine geringere Distanz zwischen der erreichten Trefferquote von 80,6 % und der zufälligen Trefferquote von 54,8 % (20/30 : Rest 14 Proben : 17 Proben), die aber dennoch als annehmbar angesehen wird.
Zur weiteren Überprüfung wurden die Modelle wiederum auf das Validierdatenset des Datensatzes I angewandt, wobei die ermittelten Ergebnisse in Tabelle 11.9 zusammengefasst sind.

Tab. 11.9.: Validierung des erstellten Modells zur Zuordnung der Sorte

Tatsächliche Sorte	Korrekt gruppierte Proben	Nicht korrekt gruppierte Proben	davon korrekt gruppierte Einzelmessungen	davon falsch gruppierte Einzelmessungen	davon Einzelmessungen ohne mögliche Zuordnung
Weichen Sorten	/	1	/	3	/
Harte/ mittelharte Sorten	7	4	/	6	6
Sehr harte Sorte	2	13	4	10	25
0/20	/	1	/	/	3
20/30	1	3	2	/	7
30/45	5	1	/	3	1
40/60	/	1	/	3	/
50/70	1	7	/	21	/
70/100	6	1	1	2	/

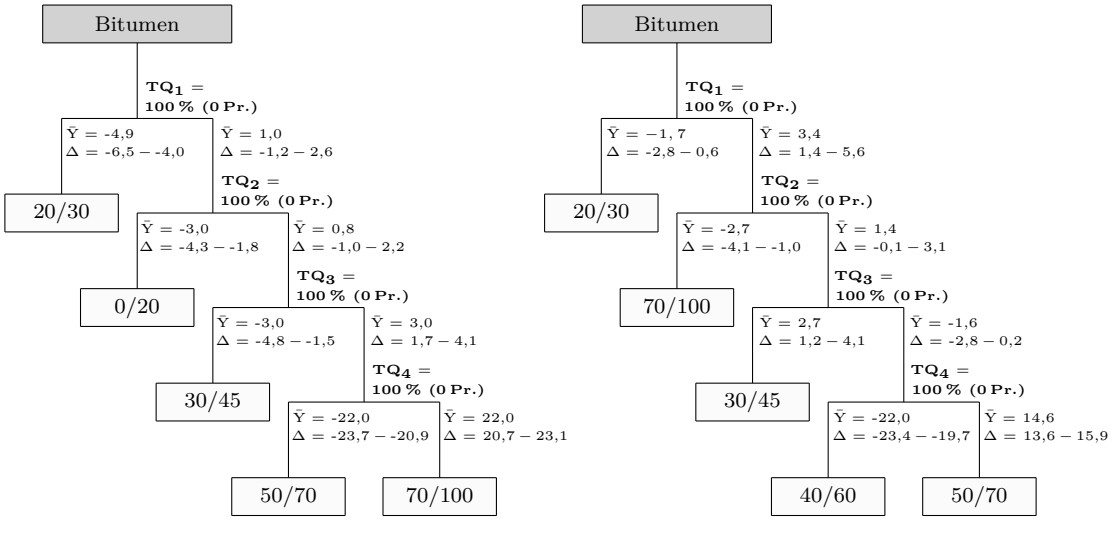
Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl für die Trennung der groben Gruppen als auch der einzelnen Sorten eine Vielzahl der Validierproben nicht korrekt zugeordnet werden konnten. Viele der zugehörigen Einzelmessungen wurden falsch gruppiert oder konnten keiner der zuvor definierten Gruppen bzw. Sorten zugeordnet werden. Bezüglich der Trefferquote der Validierung ergab sich für die Betrachtung der groben Gruppen ein Wert von lediglich 50,0 %, der für die Trennung der einzelnen Sorten weiter auf 31,4 % abfiel. Nach dieser Validierung ergeben sich für die Trennung der tatsächlichen Sorte somit absolut unbefriedigende Ergebnisse. Da bislang die Bitumen verschiedener Raffinerien gemeinsam ausgewertet wurden, wurde in einem nächsten Schritt analog zu den Auswertungen zum Alterungszustand eine mögliche Verbesserung der Trennung durch eine getrennte Betrachtung der Raffinerien untersucht. Auf diese Weise wurden mögliche Überlagerungen aus den Einflüssen der Sorte und den raffineriebedingten Strukturunterschieden eliminiert. Da für diese Auswertung wiederum mindestens zwei Proben je Raffinerie und Sorte vorliegen mussten, konnten auch an dieser Stelle nicht alle Raffinerien bzw. alle

Sorten für die Auswertung herangezogen werden. Einen Überblick über die Verteilung der vorliegenden Proben gibt Tabelle 11.10, wobei die grau und kursiv gehaltenen Raffinerien bzw. Sorten in den nachfolgenden Analysen nicht berücksichtigt wurden. Zusätzlich zu den einzelnen Raffinerien erfolgte auch die Betrachtung der Gruppe der mithilfe der FTIR-Spektren nicht zu trennenden Raffinerien B, C und I, um auch für diese Bitumen eine mögliche Trennung der tatsächlichen Sorte zu überprüfen.

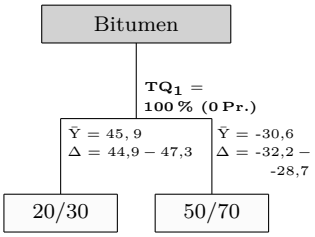
Tab. 11.10.: Überblick zu tatsächlichen Sorten der Proben für die einzelnen Raffinerien (Ausschluss von grau, kursiv gehaltenen Raffinerien bzw. Sorten in getrennter Raffineriebetrachtung)

Raffinerien	Gesamtanzahl der Proben	Sorten						
		0/20	20/30	30/45	40/60	50/70	70/100	Keine Zuordnung
A	12	2	2	4		2	2	
B	18		6	3	2	3	4	
C	*5*	*1*		*2*		*1*	*1*	
D	6		2		*1*	3		
E	6	2	2	2				
F	6			2		2	*1*	*1*
G	15		2	4		2	4	*3*
H	*2*			*1*		*1*		
I	12		2	*1*	*1*	*1*	2	*5*
J	8		2	*1*		*1*	3	*1*
B, C und I	35	*1*	8	6	3	5	7	*5*

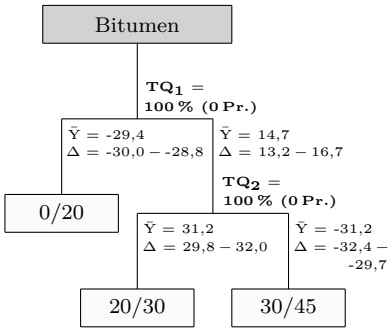
Nach dieser Tabelle lag die größte Anzahl an Proben in unterschiedlichen Sorten für die Raffinerien A, B und G sowie die Raffineriegruppe B, C, I vor. Dennoch wurden trotz der vergleichsweise geringen Probenanzahl auch die Raffinerien D, E, F, I und J in den nachfolgenden Analysen berücksichtigt, um möglichst viele Raffinerien in der Auswertung zu betrachten und somit möglichst vielseitige Informationen über die Trennmöglichkeiten der Sorten zu erhalten. Aufgrund der geringen Probenanzahl innerhalb der Raffinerien handelt es sich bei den nachfolgenden Ergebnissen auch an dieser Stelle vorwiegend um Trends, die mithilfe eines größeren Datensatzes verifiziert werden sollten.
Weiterhin war wegen der geringen Probenanzahl wiederum keine Unterteilung der jeweiligen Daten in Kalibrier- und Validierdatensets möglich, weshalb alle Proben in die Kalibrierung und somit die Erstellung der Modelle eingegangen sind. Die Erarbeitung der binären Entscheidungsbäume erfolgte abermals nach Abschnitt 9.3.1 mithilfe der Diskriminanzanalyse und der vorgeschalteten Faktorenanalyse, wobei diese für die einzelnen Raffinerien in Abbildung 11.23 dargestellt sind.



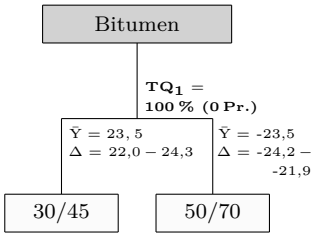
(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B



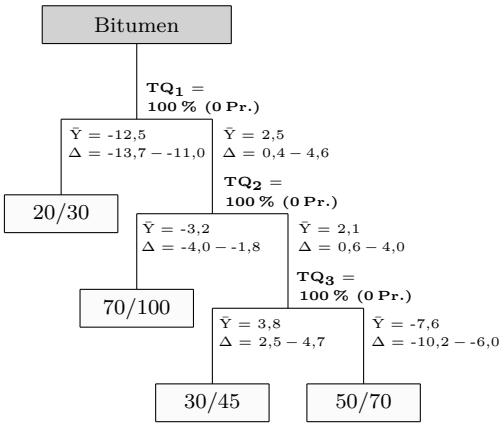
(c) Raffinerie D



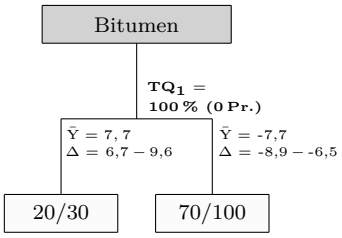
(d) Raffinerie E



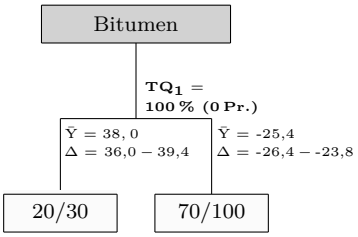
(e) Raffinerie F



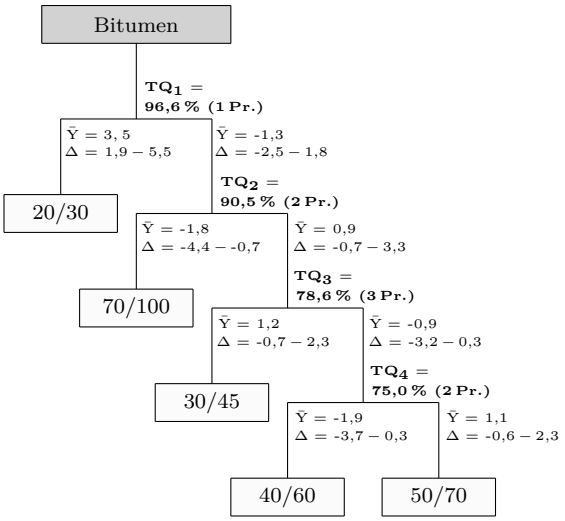
(f) Raffinerie G



(g) Raffinerie I



(h) Raffinerie J



(i) Raffinerie B, C und I

Abb. 11.23.: Entscheidungsbäume zur Zuordnung der Bitumenproben zu den tatsächlichen Sorten in Abhängigkeit der Raffinerie unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

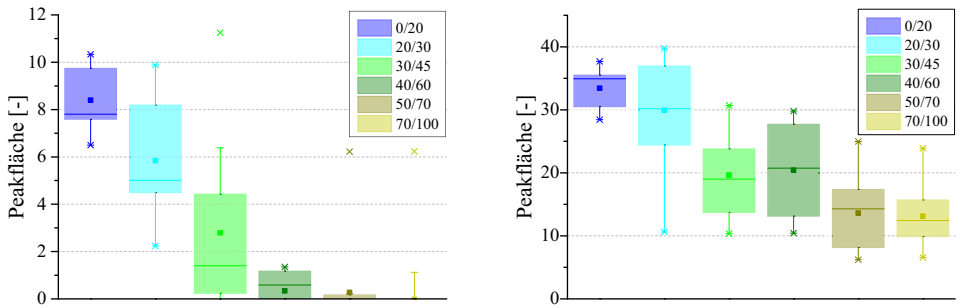
Die Entscheidungsbäume zeigen, dass die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien eine sehr gute Trennung der Bitumensorten ermöglicht. Verdeutlicht wird dies zum einen durch die auf allen Entscheidungsebenen erreichte Trefferquote von 100 %, während zum anderen größtenteils sehr große Abstände zwischen den Zentroiden und gleichzeitg vergleichsweise geringe Spannen der einzelnen Sorten

Tab. 11.11.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren tatsächlicher Sorte innerhalb der einzelnen Raffinerien

Trennung der Sorten	Anzahl an Faktoren in LDA	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl nicht korrekt grup-pierter Proben (Einzelmessungen)	Treffer-quote
Raffinerie A						
20/30	7	0,164	55,1	0,000	0	100 %
0/20	7	0,291	30,3	0,000	0	100 %
30/45	7	0,090	44,6	0,000	0	100 %
50/70 und 70/100	7	0,002	41,4	0,000	0	100 %
Raffinerie B						
20/30	7	0,139	95,5	0,000	0	100 %
70/100	7	0,201	48,9	0,000	0	100 %
30/45	6	0,172	33,5	0,000	0	100 %
40/60 und 50/70	6	0,003	59,2	0,000	0	100 %
Raffinerie D						
20/30 und 50/70	7	0,001	73,9	0,000	0	100 %
Raffinerie E						
0/20	6	0,002	80,5	0,000	0	100 %
20/30 und 30/45	4	0,001	56,5	0,000	0	100 %
Raffinerie F						
30/45 und 50/70	6	0,002	45,4	0,000	0	100 %
Raffinerie G						
20/30	7	0,030	107,5	0,000	0	100 %
70/100	7	0,123	51,3	0,000	0	100 %
30/45 und 50/70	7	0,030	43,8	0,000	0	100 %
Raffinerie I						
20/30 und 70/100	6	0,014	32,0	0,000	0	100 %
Raffinerie J						
20/30 und 70/100	6	0,001	70,2	0,000	0	100 %
Raffineriegruppe B, C, I						
20/30	7	0,171	143,8	0,000	1 (3)	96,6 %
70/100	7	0,365	58,0	0,000	2 (3)	90,5 %
30/45	7	0,488	26,2	0,000	3 (7)	78,6 %
40/60 und 50/70	7	0,296	22,5	0,002	2 (2)	75,0 %

festzustellen sind. Die weiteren Kennwerte zur Überprüfung der Modellgüte sowie die Anzahl der in den jeweiligen Diskriminanzanalysen berücksichtigten Faktoren sind in Tabelle 11.11 zusammengefasst. Demnach führen auch die Gütekriterien in Form des Wilks' Lambda, der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ und der Irrtumswahrscheinlichkeit zu guten bis sehr guten Ergebnisse für die Diskriminanzmodelle innerhalb der getrennt betrachteten Raffinerien. Bezüglich der Variablen $\chi^2_{\text{Näherung}}$ ist auch an dieser Stelle zu beachten, dass diese sehr stark von der Probenanzahl beeinflusst wird und sich daher unterschiedliche Niveaus dieser Variablen für die verschiedenen Raffinerien einstellen. Die Ergebnisse zeigen somit trotz der relativ geringen Anzahl an Proben und zum Teil Sorten je Raffinerie, dass mithilfe der FTIR-Spektren auch die Sorten der Bitumenproben voneinander getrennt werden können.
Bezüglich der Reihenfolge der abgetrennten Sorten erfolgt auf jeder Entscheidungsebene jeweils die Abgrenzung der härtesten oder der weichesten Sorte und somit der Extrema von den verbliebenen Sorten. Eine Ausnahme bildet der Entscheidungsbaum der Raffnerie A, nach dem auf der ersten Ebene die Sorte 20/30 und erst auf der zweiten Ebene die Sorte 0/20 von den weicheren Sorten abgetrennt wird. Diese unerwartete Reihenfolge ist möglicherweise auf die geringe Probenanzahl zurückzuführen, sodass an dieser Stelle die Erfordernis einer Verifizierung der Modelle mit einem größeren Datensatz nochmals deutlich wird. Da für die übrigen Raffinerien jedoch eine sinnvolle Reihenfolge der abgetrenn-

ten Sorten zu beobachten ist, wurde dieser Ausnahme der Raffinerie A eine untergeordnete Bedeutung zugesprochen und die Trennung der Sorten innerhalb einer Raffinerien als zufriedenstellend bewertet. In der kombinierten Gruppe der Raffienrien B, C und I lassen sich die einzelnen Sorten hingegen weniger deutlich voneinander trennen, da lediglich eine Gesamttrefferquote von 51,5 % erreicht wurde. Auch wenn diese über der zufällig erreichbaren Trefferquote von 27,6 % (20/30 : 30/45 : 40/60 : 50/70 : 70/100 8 Proben : 6 Proben : 3 Proben : 5 Proben : 7 Proben) liegt, verdeutlicht die Gesamttrefferquote ein nicht zufriedenstellendes Modell. Nach Abbildung 11.23i und Tabelle 11.11 wurde zudem auf jeder Entscheidungsebene mindestens eine Probe nicht korrekt gruppiert, während sich anhand der Zentroide und Spannen vergleichsweise geringe Abstände bzw. Überschneidungen zwischen den Gruppen zeigen. In Bezug auf das Gütekriterium Wilks' Lambda ergeben sich zudem insbesondere für die letzten drei Entscheidungsebenen vergleichsweise hohe Werte, auch wenn die Signifikanzprüfung Irrtumswahrscheinlichkeiten von 0,0 % bzw. für die letzte Entscheidungsebene von 0,2 % zeigt. Aufgrund dieser unbefriedigenden Gütekriterien wird die Trennung der Sorten für die Raffineriegruppe B, C und I insgesamt als nicht zufriedenstellend bewertet, was vermutlich auf Überlagerungen zwischen den Einflüssen der Sorte und der Raffinerie auf die Bitumenstruktur zurückzuführen ist.
In diesem Zusammenhang stellte sich weiterhin die Frage, worin sich die Bitumenstruktur der verschiedenen Sorten unterscheidet und welche Verbindungen somit maßgebend für die Trennung der Sorten sind. Zur Beantwortung dieser Frage wurden wiederum auf jeder Ebene der Entscheidungsbäume der einzelnen Raffinerien die standardisierten Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen herangezogen (vgl. Anhang C.3.1), wobei insbesondere die Carbonyle und Sulfoxide sowie die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und zum Teil auch die substituierten Aromaten (1 bis 2 Wasserstoffatome zwischen den Substituenten) als relevante Verbindungen indentifiziert wurden. Für die Raffinerien E und G sind auf vereinzelten Entscheidungsebenen zudem weitere substituierte Aromaten mit vier bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten sowie die nicht eindeutig zu identifizierenden Banden bei ca. 1.160 cm^{-1} und 960 cm^{-1} entscheidend, wobei diesen aufgrund des Einzelfallcharakters eine geringere Bedeutung zugeschrieben wird. Für die übrigen genannten Verbindungen bzw. Banden erfolgte eine Gegenüberstellung der Peakflächen zwischen den verschiedenen Sorten innerhalb der Raffinerien, um über alle Raffinerien hinweg gültige, allgemeine Aussagen zu den Strukturunterschieden zwischen den verschiedenen Sorten treffen zu können (vgl. Anhang C.3.2).
Für die Carbonyl- und Sulfoxidgehalte zeigt sich dabei für nahezu alle Raffinerien eine Zunahme mit steigender Bitumenhärte. Eine Ausnahme bilden lediglich die Bitumen der Raffinerie A mit einem leicht unstetigen Verlauf, der jedoch auf die geringe Anzahl der Proben zurückzuführen sein dürfte. Unerwarteter Weise ergibt sich der beschriebene Zusammenhang auch für die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien, was in Abbildung 11.24 dargestellt ist.



(a) Carbonyle **(b)** Sulfoxide

Abb. 11.24.: Unterschiede der Proben unterschiedlicher Sorten in Form der Peakflächen der Carbonyle und Sulfoxide

Entsprechend dieser Gegenüberstellung nimmt der Carbonylgehalt mit abnehmender Härte der Sorten deutlich ab (vgl. Abbildung 11.24a), wobei negative Peakflächen der Carbonylbande wiederum als nicht vorhandener Carbonylpeak und somit nicht vorhandenen Carbonylverbindungen im Bitumen bewertet werden. Für den Sulfoxidgehalt lässt sich ebenfalls eine Abnahme mit geringer werdender Härte der Sorte erkennen, wobei die Sorten 0/20 und 20/30, 30/45 und 40/60 sowie 50/70 und 70/100 jeweils auf einem einheitlichen Niveau zu liegen scheinen (vgl. Abbildung 11.24b). Die Ergebnisse zeigen somit grundsätzlich eine Zunahme der Carbonyl- und Sulfoxidgehalte mit wachsender Härte des Bitumens, die auch bei der gemeinsamen Analyse verschiedener Raffinerien sichtbar wird. Gleichzeitig bestätigen die Ergebnisse den Zusammenhang zwischen der Sorte und dem Alterungsfortschritt des Bitumens, da im Abschnitt 11.2 steigende Carbonyl- und Sulfoxidgehalte mit zunehmend gealterten und insbesondere langzeitgealterten Proben festzustellen waren. Bereits im Abschnitt 7 wurde anhand der Abbildung 7.1 die Entwicklung der Bitumen im Erweichungspunkt-Penetrations- und Black-Diagramm gezeigt, nach der sich die Bitumen in Abhängigkeit des Alterungsfortschritts und somit auch der Sorte entlang eines stetigen Verlaufs anordnen. Bitumen härterer Sorten weisen dabei einen zunehmenden Alterungsfortschritt auf, was mit einem Anstieg der Carbonyl- und Sulfoxidgehalte verbunden ist.
Weiterhin lässt sich für die substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten eine leichte Abnahme mit zunehmender Härte feststellen, was tendenziell wiederum die Ergebnisse zu den Alterungszuständen bestätigt (vgl. Anhang C.3.2, Abbildungen C.69). Für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe ergeben sich in Abhängigkeit der Raffinerie hingegen zum Teil unterschiedliche Trends zwischen den Sorten (vgl. Anhang C.3.2, Abbildung C.60 bis C.66).

Zusammenfassend lässt sich somit für die verschiedenen Sorten des Bitumens feststellen, dass diese mithilfe der FTIR-Spektren zu erfassen sind. Dies ist jedoch lediglich bei einer getrennten Betrachtung einzelner Raffinerien möglich, da bei einer gemeinsamen Betrachtung die Raffinerieeffekte die Strukturunterschiede der Sorte überlagern. Weiterhin konnten mithilfe der FTIR-Spektren auch strukturelle Unterschiede zwischen den Bitumen der verschiedenen Sorten erfasst werden, wobei sich diese insbesondere für die Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen zeigen und diese die Ergebnisse in Bezug auf das Alterungsverhalten der Bitumenproben bestätigen.

11.4. Zusammenfassung - Trennung übergeordneter Eigenschaften

Das erste Ziel dieser Arbeit stellte eine mögliche Unterscheidung der Bitumenproben nach deren übergeordneten Eigenschaften mithilfe der FTIR-Spektren dar, wozu neben der Herkunftsraffinerie auch der Alterungszustand sowie die Sorte der Bindemittel zählen. In diesem Zuammenhang zeigen die durchgeführten Analysen, dass die FTIR-Spektren umfassende Informationen über die genannten übergeordneten Eigenschaften enthalten. Mithilfe der Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse können diese Informationen aus den FTIR-Spektren gewonnen und Modelle zur Trennung der unterschiedlichen Eigenschaftsgruppen erstellt werden. Tabelle 11.12 fasst diese Modelle nochmals zusammen, wobei für die Trennung des Alterungszustands und der Sorte zwischen der gemeinsamen und der getrennten Betrachtung der Raffinerien unterschieden wird.
Bezüglich der Raffinerien zeigt sich anhand der durchgeführten Analysen eine grundsätzliche Unterscheidbarkeit mithilfe der FTIR-Spektren, auch wenn sich drei Raffinerien nicht zufriedenstellend voneinander trennen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit werden diese unter den Raffinerien B, C und I geführt, wobei die unbefriedigende Trennung der Raffinerien B und C vermutlich auf den Anschluss an die gleiche Pipeline (Druschba-Pipeline) zurückzuführen ist. Die problematische Abgrenzung der Raffinerie I wird hingegen möglicherweise durch unzureichend repräsentative Proben verursacht, weshalb die Abgrenzung dieser Raffinerie nochmals mit einem größeren Datensatz verifiziert werden sollte.

Tab. 11.12.: Überblick der Modellgüte zur Trennung der übergeordneten Eigenschaften mithilfe der FTIR-Spektren

Übergeordnete Eigenschaft	Modellgüte	
Raffinerie	++ (Zusammenfassung von Raffinerien B, C, I)	
	Gemeinsame Betrachtung der Raffinerien	Getrennte Betrachtung der Raffinerien
Alterungszustand	++ (Abgrenzung der langzeitgealterten Zustände)	++ (Trennung aller Alterungszustände)
Tatsächliche Sorte	-	++

++ Gute bis sehr gute Trennung der Eigenschaftsgruppen mittels FTIR-Spektren möglich *(Trefferquote 90 bis 100 %)*
\+ Grobe Trennung der Eigenschaftsgruppen mittels FTIR-Spektren möglich *(Trefferquote 80 bis 90 %)*
\- Trennung mittels FTIR-Spektren nicht möglich *(Trefferquote < 80 %)*

Unter Berücksichtigung der zusammengefassten Gruppe der Raffinerien B, C, I wurde mithilfe des Modells zur Raffinerietrennung eine Gesamttrefferquote für die Kalibrierung von 95,9 % und für die Validierung von 89,7 % erreicht, was eine hohe Modellgüte verdeutlicht. Die bei der Validierung nicht korrekt zuordenbaren Proben deuten jedoch darauf hin, dass die Robustheit des ermittelten Modells mithilfe weiterer Analysen mit umfangreicheren Datensätzen noch erhöht werden kann.
Weiterhin ist mithilfe der FTIR-Spektren eine Trennung der Bitumen nach dem Alterungszustand möglich. Bei einer gemeinsamen Betrachtung von Proben unterschiedlicher Raffinerien und Sorten lassen sich zunächst Proben im langzeitgealterten Zustand abtrennen, wobei weiterhin auch eine Trennung des dreifach RTFOT-gealterten und des PAV-gealterten Zustands möglich ist. Für diese Abgrenzung und Trennung der langzeitgealterten Zustände konnte eine Gesamttrefferquote für die Kalibrierung von 100 % sowie für die Validierung von 95,5 % erreicht werden, was die hohe Güte des Modells verdeutlicht. Eine Trennung des nicht gealterten und des kurzzeitgealterten Zustands sowie eine weitere Auftrennung der kurzzeitgealterten Zustände (RFT und 1xRTFOT) ist ebenfalls möglich, wenn die Proben einzelner Raffinerien getrennt betrachtet werden. Für die getrennte Betrachtung der Raffinerien ergaben sich für die Abgrenzung aller Alterungszustände Gesamttrefferquoten von nahezu ausschließlich 100 %, was erneut die hohe Modellgüte verdeutlicht. Als Ursache für die verbesserte Trennwirkung wird die Eliminierung von Überlagerungen zwischen den Einflüssen der Alterung und der raffineriebedingten Strukturunterschiede angenommen. Grundsätzlich bleibt dabei zu berücksichtigen, dass eine Abgrenzung zwischen dem nicht gealterten und dem RFT-gealterten Zustand aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit nicht für alle Raffinerien möglich war. Auch dieser Aspekt sollte in künftigen Untersuchungen mit spezifischen Datengrundlagen weiterverfolgt werden.
Neben der Raffinerie und den Alterungszuständen wurde als dritte übergeordnete Eigenschaft eine Unterscheidung der Sorte untersucht, wobei die tatsächliche Sorte der Proben mithilfe des Erweichungspunkts und der Nadelpenetration nach den Spezifikationen der DIN EN 12591 [18] bestimmt wurden. Dabei stellte sich heraus, dass die Trennung der Sorten bei der Berücksichtigung von Bitumenproben aus unterschiedlichen Raffinerien keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Für eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien ergibt sich hingegen eine sehr gute Trennung der verschiedenen Sorten, da die Gesamttrefferquote innerhalb einer Raffinerie stets bei 100 % lag. Auch an dieser Stelle

wird die erreichte Trennwirkung auf die Eliminierung von Überlagerungen zwischen den Einflüssen der verschiedenen Sorten und der raffineriebedingten Strukturunterschiede zurückgeführt. Diese Annahme bestätigt insbesondere die gemeinsame Betrachtung der Raffinerien B, C und I, da sich für diese Raffineriegruppe Probleme bei der Sortentrennung ergaben und lediglich eine Gesamttrefferquote von 51,5 % erreicht werden konnte.

Zusätzlich zu den grundlegenden Modellen zur Trennung der Bitumen nach den übergeordneten Eigenschaften wurden weiterhin die für die Trennung der jeweiligen Gruppen relevanten Wellenzahlbereiche und somit Verbindungen im Bitumen untersucht. In Bezug auf die unterschiedlichen Raffinerien konnte in diesem Zusammenhang festgestellt werden, dass sich die Bitumen maßgeblich in den aliphatischen und aromatischen Strukturen unterscheiden. Für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe konnten dabei variierende Gehalte an endständigen Methyl- (CH_3) und mittelständigen Methylengruppen (CH_2) im Bitumen festgestellt werden, von denen auf Unterschiede in der Länge oder des Verzweigungsgrads der Moleküle geschlossen wird. Die Aromaten variieren hingegen in den Gehalten verschiedener substituierter Moleküle, sodass sich die aromatischen Strukturen in Bezug auf die Substituenten der Moleküle unterscheiden. Für einzelne Raffinerien werden zudem weitere Verbindungsgruppen relevant, die sich insbesondere in den Gehalten der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen zeigen.
Neben den Unterschieden zwischen den Raffinerien konnten weiterhin auch Zusammenhänge zwischen der Bitumenstruktur und dem Alterungsverhalten festgestellt werden, wobei zur Abgrenzung der langzeitgealterten Zustände die Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen maßgebend sind. Zur Trennung der langzeitgealterten Zustände (3xRTFOT und PAV) sowie der nicht und kurzzeitgealterten Zustände sind hingegen die aliphatischen und aromatischen Strukturen sowie zum Teil auch die Sulfoxidverbindungen entscheidend. Grundsätzlich konnte infolge der Alterung ein Anstieg der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Hydroxygruppe und somit der Wasserstoffbrückenbindungen, der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen sowie vermutlich der Ketone bzw. Sulfone (Bande bei 1.160 cm^{-1}) und ein Anstieg der aromatischen Strukturen festgestellt werden. Diese Ergebnisse unterstreichen die aus der Literatur bekannten Auswirkungen der Alterung, nach denen der Sauerstoffgehalt sowie die Aromatizität der Bitumen zunimmt (vgl. Abschnitt 5.2). Darüber hinaus verdeutlichen die Auswertungen der FTIR-Spektren, dass die Zunahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen und insbesondere der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen vorwiegend während der Langzeitalterung erfolgt. Weiterhin weisen die FTIR-Spektren auf eine infolge der Alterung veränderte Aromatenstruktur hin, da sich die Anzahl der zwischen den Substituenten vorliegenden Wasserstoffatome und somit die Anordnung der Substituenten verändert. Zudem deuten die Ergebnisse darauf hin, dass es zu einer alterungsbedingten Abnahme der Alkene bzw. zu einer Veränderung der Alkenstruktur (Bande bei 960 cm^{-1}) kommt, da diese infolge der Oxidationsreaktionen möglicherweise verstärkt angegriffen werden.
Für die weiteren Verbindungsgruppen wurden hingegen unterschiedliche alterungsbedingte Entwicklungen für die Bitumen verschiedener Raffinerien festgestellt, wobei dies insbesondere für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe zutrifft. Diese unterschiedlichen Entwicklungen lassen vermuten, dass sich die im Bitumen ablaufenden Alterungsprozesse in Abhängigkeit der jeweiligen Herkunftsraffinerie unterscheiden. Unabhängig von der Raffinerie ist die Alterung grundsätzlich mit einer Zunahme der Bitumenhärte verbunden, wodurch sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Alterungsverhalten und der Bitumensorte ergibt. Entsprechend dieses Zusammenhangs konnte analog zu den Beobachtungen des Alterungsverhaltens ein Anstieg der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen und somit der sauerstoffhaltigen Verbindungen mit steigender Härte der Bitumensorte festgestellt werden. Neben diesen Verbindungen sind zudem die aliphatischen Kohlenwasserstoffe und die substituierten Aromaten für die Trennung der Sorten relevant, wobei für diese jedoch keine über alle Raffinerien einheitlichen Entwicklungen in Abhängigkeit der Bitumensorte festgestellt werden konnten.

Grundsätzlich ist nach diesen Ergebnissen mithilfe der FTIR-Spektren eine Trennung der Bitumenproben nach der Raffinerie, dem Alterungszustand sowie der Sorte möglich. Dabei führt eine separate Betrachtung der einzelnen Raffinerien bei der Trennung des Alterungszustands und insbesondere der Sorte zu einer deutlichen Verbesserung der Trennwirkung. Zur Verifizierung, der Erhöhung der Robustheit sowie der Erweiterung der Modelle sollten die Analysen mit einem umfassenderen Datensatz wiederholt werden, um insbesondere die bei der getrennten Betrachtung der Raffinerien mit zunächst vergleichsweise geringer Probenanzahl gewonnenen Trends bzw. tendenziellen Erkenntnisse zu vertiefen.

12. Erfassung charakteristischer Kennwerte

Neben der Zuordnung der Bitumenproben zu verschiedenen übergeordneten Eigenschaften wurde als weiteres Ziel dieser Arbeit die Erfassung unterschiedlicher charakteristischer Kennwerte verfolgt, wobei zunächst verschiedene chemische und physikalische Kenngrößen und anschließend die Alterungsempfindlichkeit der Bitumenproben untersucht wurden.

12.1. Chemische Kennwerte

12.1.1. Asphaltengehalt

Als erster chemischer Kennwert wurde der Asphaltengehalt $w_{Asphaltene}$ betrachtet, der mithilfe der Asphaltenabtrennung in Anlehnung an die DIN 51595 [53] bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 8.2.1). Die Grundlage zur Erstellung der Linearkombination bildete der Datensatz I, wobei eine Probe aufgrund des nicht vorliegenden Asphaltengehalts aus dem Datensatz eliminiert wurde.[1] Somit lagen für die Auswertung in Bezug auf den Asphaltengehalt insgesamt 89 Proben unterschiedlicher Raffinerien, Alterungszustände und Sorten vor, von denen 59 Proben dem Kalibrierdatenset und 30 Proben dem Validierdatenset zugeordnet waren. Als Ergebnis der Partial Least Square Regression ist in Abbildung 12.1 eine Gegenüberstellung des gemessenen und des mittels Linearkombination berechneten Asphaltengehalts dargestellt, wobei für jede Probe jeweils alle drei Einzelmessungen einbezogen wurden. Für eine erste Bewertung des Modells ist die Winkelhalbierende in der Abbildung dargestellt, wobei sich die Proben für eine gute Anpassung dieser Halbierenden annähern sollten. Weiterhin wurden die Proben farblich in Kalibrier- und Validierdaten unterschieden und für beide Datensets der mittlere Fehler RMSE sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 angegeben.

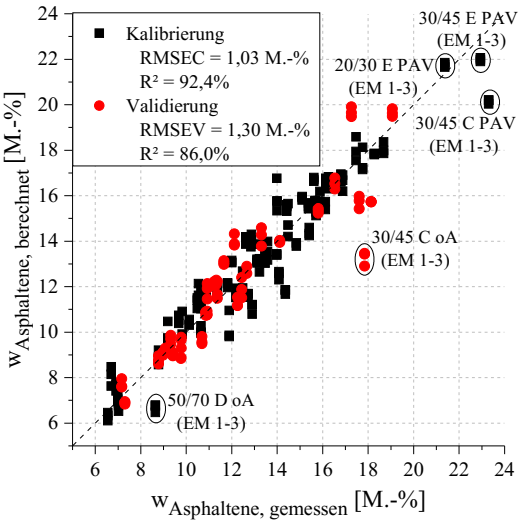


Abb. 12.1.: Gegenüberstellung des gemessenen und des berechneten Asphaltengehalts $w_{Asphaltene}$ für die Bitumen verschiedener Raffinerien (Anzahl der PLSR-Komponenten: 7)

[1] Bei dieser Probe handelt es sich um die Probe 70/100 I3 im dreifach RTFOT-gealterten Zustand, die aufgrund einer zu geringen Probemenge in Bezug auf den Asphaltengehalt nicht analysiert werden konnte.

Als Ergebnis der Kalibrierung ergibt sich ein mittlerer Fehler von RMSEC = 1,03 M.-% und der Validierung von RMSEV = 1,30 M.-%, was für die Kalibrierung einer prozentualen Abweichung von 7,8 % (Mittelwert des Asphaltengehalts der Kalibrierdaten $\bar{w}_{Asphaltene,Kal}$ = 13,2 M.-%) und für die Validierung einer Abweichung von 10,6 % (Mittelwert des Asphaltengehalts der Validierdaten $\bar{w}_{Asphaltene,Val}$ = 12,3 M.-%) entspricht. Nach der DIN 51595 [53] liegen die zulässigen Abweichungen für die Wiederholbarkeit bei 10 % und für die Vergleichbarkeit bei 15 %, wobei die Asphaltengehalte für den vorliegenden Datensatz in zwei verschiedenen Laboren und somit unter Vergleichsbedingungen bestimmt wurden. Somit lag der mittlere Fehler der Linearkombination merklich unter der nach Norm zulässigen Spanne von 15 %, womit sich ein zufriedenstellendes Ergebnis einstellt.
Neben dem Vergleich zur Präzision des Referenzverfahrens wurde der mittlere Fehler zudem der auftretenden Spanne des Asphaltengehalts gegenübergestellt, um eine mögliche Differenzierung zwischen den Bitumenproben zu überprüfen. Dabei stehen abnehmende Verhältnisse von Spanne und mittlerem Fehler für eine Annäherung der Präzisionsschwankungen und der charakteristischen Schwankungen zwischen den Proben, sodass eine Unterscheidung zunehmend problematisch wird. Wächst das Verhältnis hingegen an, wird eine zunehmend deutlichere Differenzierung zwischen den einzelnen Bitumenproben möglich. Als günstiges Zusammenspiel von Spanne zu mittlerem Fehler ergibt sich nach den Auswertungen im Rahmen dieser Arbeit ein Verhältnis von mindestens 4:1, sodass die Spanne eines Kennwerts für eine zufriedenstellende Anpassungen mindestens dem Vierfachen des mittleren Fehlers entsprechen sollte. Bezogen auf den Asphaltengehalt stellt sich bei einer Spanne von ca. 18 M.-% und einem mittleren Validierfehler von 1,3 M.-% ein Verhältnis von ca. 14:1 ein, was die zufriedenstellende Anpassungsgüte des Modells unterstreicht.
Zusätzlich zum mittleren Fehler verdeutlichen auch die Bestimmtheitsmaße mit Werten von über $R^2 = 81,0\,\%$ die gute Anpassung des Asphaltengehalts durch die FTIR-Spektren. Ebenso bestätigt die grafische Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Asphaltengehalts das zufriedenstellende Ergebnis, da sich die Proben entlang der Winkelhalbierenden anordnen.
Dennoch können einige Auffälligkeiten in der grafischen Gegenüberstellung festgestellt werden. Diese zeigen sich bspw. im Bereich hoher Asphaltengehalte von $w_{Asphaltene} > 19,5$ M.-%, da dieser lediglich durch drei Proben beschrieben wird. Bei diesen handelt es sich um die Proben 20/30 E, 30/45 E und 30/45 C jeweils im langzeitgealterten Zustand, die aufgrund der bereits im Originalzustand vorliegenden hohen Härte und der starken Alterung mittels PAV nachvollziehbar die höchsten Asphaltengehalte in diesem Datensatz aufweisen. Diese drei Proben sind zur Erfassung des Bereichs hoher Asphaltengehalte jedoch nicht ausreichend, da die Abweichungen der Validierproben von der Winkelhalbierenden mit steigendem Asphaltengehalt zunehmen und zudem die Kalibrierprobe 30/45 C im PAV-gealterten Zustand vergleichsweise große Abweichungen aufweist. Zur Verbesserung des Modells in diesem Bereich sollte daher ein Datensatz mit einer größeren Anzahl an Bitumenproben mit Asphaltengehalten von $w_{Asphaltene} > 19,5$ M.-% herangezogen werden. Weiterhin sollte in dem Datensatz die Anzahl an Proben mit einem Asphaltengehalt zwischen $7,5\,\text{M.-\%} < w_{Asphaltene} < 8,5\,\text{M.-\%}$ erhöht werden, da für diesen Bereich ebenfalls wenige Proben vorlagen und daher vermutlich die Abweichung der Probe 50/70 D im nicht gealterten Zustand vergleichsweise groß ist. Als eine weitere Auffälligkeit zeigt sich die Probe 30/45 C im nicht gealterten Zustand, die einen relativ großen Abstand zur Winkelhalbierenden aufweist und somit weniger gut durch das erstellte Modell beschrieben werden kann. Als eine mögliche Ursache dieser starken Abweichung konnte das Vorliegen eines auffälligen bzw. extremen Asphaltengehalts dieser Probe anhand der durchgeführten Ausreißerprüfung mithilfe der Boxplot-Darstellung ausgeschlossen werden. Da die Probe aber auch bereits im PAV-gealterten Zustand eine vergleichsweise große Abweichung zur Halbierenden zeigt, könnte für diese möglicherweise ein abweichendes Verhalten gegenüber den übrigen Bitumenproben vorliegen. Zudem lässt sich aufgrund der geringen Anzahl von lediglich fünf Proben ein Zusammenhang zwischen der unbefriedigenden Anpassung und der Raffinerie C nicht

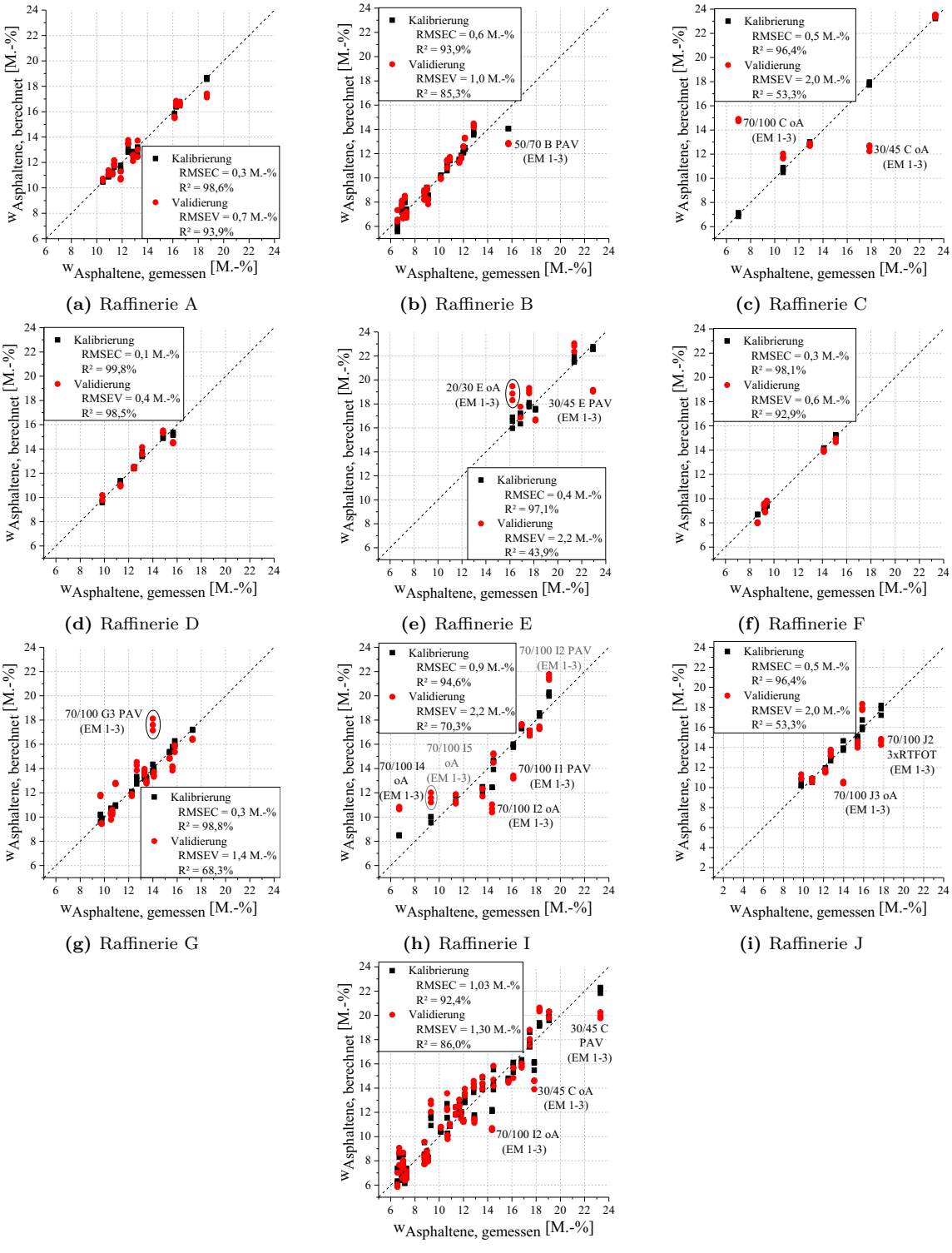
ausschließen, auch wenn die übrigen Proben dieser Raffinerie gut durch das Modell beschrieben werden. Bei weiteren Analysen sollten daher zusätzliche Proben der Raffinerie C herangezogen werden, die möglichst alle unterschiedlichen Eigenschaften der Bitumen dieser Raffinerie abdecken.
Weiterhin bleibt die Anzahl der für die Erstellung der Linearkombination herangezogenen PLSR-Komponenten zu berücksichtigen, die mit sieben Komponenten vergleichsweise hoch liegt. Der zuvor festgelegte Grenzwert von sieben Komponenten wird dabei zwar erreicht, aber nicht überschritten, sodass die vorliegende Anzahl als annehmbar bewertet wird.
Insgesamt zeigt sich für die Erfassung des Asphaltengehalts durch die FTIR-Spektren trotz einzelner Auffälligkeiten ein sehr gutes Ergebnis. Demnach lässt sich der Asphaltengehalt mithilfe der Linearkombination zufriedenstellend beschreiben und abschätzen.

Trotz dieses zufriedenstellenden Ergebnisses bleibt in Bezug auf die Struktur der Asphaltene zu beachten, dass sich diese in Abhängigkeit der Provenienz sowie der Herstellungsbedingungen und somit in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerien unterscheiden kann. Aus diesem Grund erfolgte in einem weiteren Schritt eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien, um die Aussagekraft des Modells möglicherweise noch zu verbessern. In diesem Ansatz wurde für jede der vorliegenden Raffinerien eine separate Linearkombination zur Beschreibung des Asphaltengehalts erstellt und dabei lediglich die Bitumen der jeweiligen Raffinerie berücksichtigt. Da die Anzahl der Proben innerhalb einer Raffinerie vergleichsweise gering war, wurden die jeweils vorliegenden Proben nicht in ein Kalibrier- und Validierdatenset unterteilt. Stattdessen wurden alle Proben einer Raffinerie als Kalibrierdaten zur Erstellung des Modells herangezogen, während die Validierung mithilfe einer Kreuzvalidierung erfolgte (vgl. Abschnitt 9.3.2). Aus diesem Grund handelt es sich bei den erstellten Modellen vorwiegend um Trends bzw. erste tendenzielle Ergebnisse, die mithilfe größerer Datensätze verifiziert werden sollten. Grundsätzlich wurden nahezu alle Raffinerien für diese Untersuchung herangezogen, da lediglich die Raffinerie H aufgrund der geringen Anzahl von lediglich zwei Proben aus den Analysen ausgeschlossen werden musste. Zusätzlich zu den einzelnen Raffinerien wurde weiterhin die Gruppe der Raffinerien B, C und I betrachtet, da sich diese anhand der FTIR-Spektren nicht zufriedenstellend trennen lassen.
Als Ergebnis der Analysen zeigt Tabelle 12.1 zum einen eine Übersicht über die Randbedingungen der durchgeführten PLSR in Form der Probenanzahl sowie dem Mittelwert und der Spanne des Asphaltengehalts für die Proben der jeweiligen Raffinerie. Zum anderen enthält die Tabelle die Gütekriterien der ermittelten Linearkombinationen, wozu die Anzahl der erforderlichen PLSR-Komponenten, der mittlere Fehler RMSE sowie die Bestimmtheitsmaße R^2 der Kalibrierung (Kal) und Validierung (Val) gehören. Der mittlere Fehler ist dabei sowohl als absoluter als auch als relativer Wert bezogen auf den Mittelwert des Asphaltengehalts der jeweiligen Raffinerie angegeben.
Nach den Gütekriterien der Tabelle 12.1 zeigen sich für die Erfassung der Asphaltengehalte innerhalb der einzelnen Raffinerien grundsätzlich zufriedenstellende Ergebnisse, da die Werte des mittleren Kalibrier- und Validierfehlers für nahezu alle Raffinerien die nach Norm zulässige Abweichung von 15 % einhalten. Eine leichte Überschreitung zeigt sich einzig für die Validierung der Linearkombination der Raffinerie I, wobei der mittlere Fehler mit 15,5 % jedoch in gleicher Größenordnung wie die zulässige Abweichung liegt und daher ebenfalls als annehmbar bewertet wird. Zudem ergeben sich für nahezu alle Anpassungen günstige Verhältnisse zwischen dem mittleren Fehler und der Spanne des jeweiligen Asphaltengehalts, wobei lediglich für die Anpassung der Raffinerie E ein nicht zufriedenstellendes Verhältnis von 1:3 erreicht wird. Die Bestimmtheitsmaße unterstreichen die zufriedenstellenden Ergebnisse insbesondere für die Kalibrierung der Modelle, während für die Validierung hingegen vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaße für die Modelle der Raffinerien C, E, G, I und J erreicht wurden. Diese geringen Bestimmtheitsmaße deuten auf Proben innerhalb der jeweiligen Datensätze hin, die ein auffälliges Verhalten zeigen und sich daher mithilfe des erstellten Modells nicht gut beschreiben lassen.

Tab. 12.1.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Asphaltengehalts $w_{Asphaltene}$ in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
A	12 (36)	13,5 M.-% (Δ 8,2 M.-%)	4	0,31 M.-% 2,3 %	98,6 %	0,69 M.-% 5,1 %	93,9 %
B	18 (54)	9,9 M.-% (Δ 9,2 M.-%)	4	0,60 M.-% 6,0 %	93,9 %	0,99 M.-% 9,9 %	85,3 %
C	5 (15)	14,4 M.-% (Δ 16,3 M.-%)	4	0,48 M.-% 3,3 %	96,4 %	1,97 M.-% 13,7 %	53,3 %
D	6 (18)	11,0 M.-% (Δ 6,5 M.-%)	4	0,12 M.-% 1,1 %	99,8 %	0,38 M.-% 3,5 %	98,5 %
E	6 (18)	18,9 M.-% (Δ 6,7 M.-%)	4	0,42 M.-% 2,2 %	97,1 %	2,20 M.-% 11,7 %	43,9 %
F	6 (18)	12,9 M.-% (Δ 5,9 M.-%)	3	0,28 M.-% 2,1 %	98,1 %	0,64 M.-% 4,9 %	92,9 %
G	15 (45)	13,0 M.-% (Δ 7,6 M.-%)	7	0,25 M.-% 1,9 %	98,8 %	1,39 M.-% 10,6 %	68,3 %
I	11 (33)	14,3 M.-% (Δ 12,4 M.-%)	4	0,86 M.-% 6,0 %	94,6 %	2,21 M.-% 15,5 %	70,3 %
J	8 (24)	13,6 M.-% (Δ 8,0 M.-%)	4	0,48 M.-% 3,5 %	96,4 %	1,97 M.-% 14,5 %	53,3 %
B, C, I	34 (102)	12,3 M.-% (Δ 16,7 M.-%)	5	1,00 M.-% 8,1 %	94,2 %	1,56 M.-% 10,2 %	86,7 %

Zur Identifizierung dieser auffälligen Proben wurden die grafischen Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten Asphaltengehalte der Raffinerien herangezogen, die in Abbildung 12.2 gezeigt sind. Die Gegenüberstellungen verdeutlichen zunächst die unterschiedlichen Niveaus der Asphaltengehalte in Abhängigkeit der Raffinerie, wobei die Proben der Raffinerien B, D und F vergleichsweise geringe und die Proben der Raffinerie E vergleichsweise hohe Asphaltengehalte aufweisen. Für die Proben der übrigen Raffinerien liegen die Asphaltengehalte vorwiegend im mittleren Bereich, wobei die Proben der Raffinerie C eine sehr große Spanne aufzeigen. Weiterhin lassen sich mithilfe dieser Gegenüberstellungen die guten Anpassungen ohne auffällige Proben für die Bitumen der Raffinerien A, D und F bestätigen. Eine gute Anpassung ergibt sich weiterhin auch für die Proben der Raffinerie B, da lediglich die drei Einzelmessungen der Validierprobe 50/70 B im PAV-gealterten Zustand eine vergleichsweise große Abweichung zur Winkelhalbierenden aufweisen. Aufgrund der hohen Probenanzahl innerhalb dieser Raffinerie ist der Einfluss dieser Probe jedoch gering, sodass sich für das Bestimmtheitsmaß der Validierung ein Wert von $R^2 = 85,3\,\%$ ergibt. Weiterhin zeigt sich für die Gruppe der Raffinerien B, C und I ebenfalls eine zufriedenstellende Anpassung, da die drei auffälligen Proben in Form des 30/45 C im nicht und im PAV-gealterten Zustand sowie des 70/100 I2 im nicht gealterten Zustand die Anpassung aufgrund der hohen Probenanzahl in dieser Gruppe lediglich geringfügig beeinflussen.
Demgegenüber wurde für die Validierung der Linearkombination der Raffinerie C lediglich ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 53,3\,\%$ erreicht, da sowohl die drei Einzelmessungen der Probe 30/45 C als auch der Probe 70/100 C im jeweils nicht gealterten Zustand auffällig sind. Da die Raffinerie C insgesamt lediglich fünf Proben umfasst, fallen diese stark abweichenden Proben besonders ins Gewicht. Zudem sind fünf Proben eine sehr geringe Anzahl zur Aufstellung einer Linearkombination, sodass diese geringe Anzahl eine mögliche Ursache für die unbefriedigende Validierung darstellt. Zur Verifizierung sollte die Erstellung der Linearkombination mit einem größeren Datensatz wiederholt werden.
Auch für die Raffinerie E zeigen sich mit den drei Einzelmessungen der Proben 20/30 E im nicht gealterten Zustand und 30/45 E im PAV-gealterten Zustand zwei auffällige Proben, die aufgrund der



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B **(c)** Raffinerie C

(d) Raffinerie D **(e)** Raffinerie E **(f)** Raffinerie F

(g) Raffinerie G **(h)** Raffinerie I **(i)** Raffinerie J

(j) Raffinerien B, C, I

Abb. 12.2.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Asphaltengehalte $w_{Asphaltene}$ in Abhängigkeit der Raffinerie

wiederum geringen Anzahl von lediglich sechs Bindern innerhalb der Raffinerie einen starken Einfluss aufweisen. Für die Proben der Raffinerie E war jedoch generell an verschiedenen Stellen der bisherigen Auswertung ein abweichendes Verhalten zu den übrigen Bitumenproben festzustellen, sodass speziell diese Proben in künftigen Untersuchungen zu verifizieren sind.
Für die Anpassung zur Raffinerie G weisen die drei Einzelmessungen der Validierprobe 70/100 G im PAV-gealterten Zustand ein auffälliges Verhalten auf, was das vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaß der Validierung dieses Modells erklärt. Zudem zeigt sich für die Linearkombination der Raffinerie G eine relativ hohe Anzahl an sieben erforderlichen PLSR-Komponenten, die möglicherweise auch auf die auffällige Probe 70/100 G3 zurückzuführen ist. Da für andere Raffinerien mit auffälligen Proben jedoch keine so hohe Anzahl an PLSR-Komponenten erforderlich ist, deutet diese vielmehr auf stärkere Strukturunterschiede der Bitumen dieser Raffinerie hin. Zur Erfassung dieser Unterschiede scheint demnach eine höhere Komponentenanzahl erforderlich zu sein als bei anderer Raffinerien.
Für die Raffinerie I zeigt sich eine vergleichsweise hohe Zahl an auffälligen Validierproben, zu denen die drei Einzelmessungen der Proben 70/100 I1 im PAV-gealterten Zustand, 70/100 I3 und I4 im nicht gealterten Zustand sowie eventuell auch der Probe 70/100 I2 im PAV-gealterten Zustand und der Probe 70/100 I5 im nicht gealterten Zustand zählen. Für die Anordnung der Validier- und auch der Kalibrierproben ergibt sich für diese Raffinerie jedoch eine Besonderheit, da diese von dem linearen Verlauf der Winkelhalbierenden abzuweichen und einen nicht linearen Verlauf anzunehmen scheint. Da für keine der übrigen Raffinerien eine vergleichbare Beobachtung gemacht werden konnte, wird dieser Verlauf jedoch als zufällig und eine nicht lineare Anpassung als wenig zielführend bewertet. In Anlehnung an die bisherige Auswertung verstärken diese Ergebnisse die Annahme, dass die vorliegenden Bitumenproben der Raffinerie I nicht ausreichend repräsentativ für diese Raffinerie sind.
In Bezug auf die Raffinerie J lässt sich das vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaß der Validierung auf die Einzelmessungen der Validierproben 70/100 J3 im nicht gealterten und 70/100 J2 im dreifach RTFOT-gealterten Zustand zurückführen.
Mithilfe der grafischen Gegenüberstellung konnte somit gezeigt werden, dass geringe Bestimmtheitsmaße nicht zwangsweise auf unbefriedigende Anpassungen durch die Linearkombinationen, sondern vielmehr auf auffällige Proben im Datensatz hindeuten können. Bei diesen auffälligen Proben kann es sich bspw. aufgrund variierender Ausgangsprodukte um Proben mit abweichenden Eigenschaften handeln, die entweder aus statistischer Sicht zulässige Extremwerte bilden oder im vorliegenden Datensatz nicht ausreichend repräsentiert werden (nach [120, S. 168]). Aufgrund der vergleichsweise hohen Anzahl werden die auffälligen Proben im Rahmen dieser Auswertung jedoch weniger als Extremwerte, sondern vielmehr als ungenügend repräsentierte Bitumengruppen interpretiert. Für Verifizierungsversuche sollten die Datensätze daher grundsätzlich vergrößert und zudem um Proben erweitert werden, die den auffälligen Proben in den betrachteten Eigenschaften ähneln.
Eine alternative Erklärung für die auffälligen Proben könnte das Vorliegen von Messfehlern in der abhängigen Variablen sein, wobei diesen Messfehlern jedoch durch Doppelbestimmungen der Asphaltenabtrennung entgegengewirkt wurde. Ebenso zeigen sich die drei Einzelmessungen der FTIR-Messungen jeweils nah beieinander, sodass auch für diese Spektren von einer hohen Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann.
Grundsätzlich verdeutlichen die Ergebnisse, dass die Beschreibung und Erfassung des Asphaltengehalts durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien zum Teil noch verbessert werden kann. Für einige Raffinerien wurde insbesondere in Bezug auf die Validierung jedoch eine Verschlechterung festgestellt, die auf die vergleichsweise geringe Probenanzahl bzw. auf in den Datensätzen nicht ausreichend repräsentierte Bitumen bzw. Eigenschaften zurückgeführt werden. Die erstellten Modelle sollten daher anhand eines Datensatzes mit größerem Stichprobenumfang und ausreichend repräsentativen Bitumenproben je Raffinerie verifiziert werden.

In einem nächsten Schritt wurden die für die Erfassung des Asphaltengehalts relevanten Wellenzahlbereiche und somit Verbindungen untersucht, wofür die Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen betrachtet wurden. Für einen umfassenden Überblick wurde dabei neben den Linearkombinationen der einzelnen Raffinerien auch das Modell einer gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien herangezogen. Bei dieser Untersuchung stellte sich heraus, dass nahezu alle Bereiche der Spektren zur Beschreibung des Asphaltengehalts relevant sind, wobei sich in Abhängigkeit der zugrunde liegenden Raffinerie die Gewichtung der einzelnen Wellenzahlbereiche unterscheidet (vgl. Anhang C.4.1). Diese Beobachtungen lassen sich zum einen durch die grundsätzlich komplexe Zusammensetzung der Asphaltene erklären, die sowohl aromatische als auch aus aliphatische und sauerstoffhaltige Verbindungen enthalten und somit die verschiedensten Banden im FTIR-Spektrum relevant werden. Zum anderen kann die unterschiedliche Gewichtung der Banden auf die raffineriebedingten Unterschiede der Bitumenstrukturen zurückgeführt werden, da sich neben der Gesamtstruktur des Bitumens auch die Struktur der Asphaltene in Abhängigkeit der Raffinerie unterscheidet.
Um dennoch mögliche Zusammenhänge zwischen dem Asphaltengehalt und den Verbindungen im Gesamtbitumen zu finden, wurden Korrelationsanalysen zwischen den gemessenen Asphaltengehalten und den berechneten Peakflächen der im Bitumenspektrum identifizierten Banden durchgeführt (vgl. Abschnitt 9.3.2). Dabei wurden die einzelnen Raffinerien jedoch ausschließlich getrennt voneinander betrachtet, um mögliche Überlagerungen verschiedener Einflüsse auf die vorliegenden Zusammenhänge zu vermeiden. Aufgrund der zum Teil vergleichsweise geringen Probenanzahl je Raffinerie und der darauf basierenden Unsicherheit der Korrelationsstärke wurde für die Bewertung der Zusammenhänge jedoch vorrangig die Richtung der Korrelationen betrachtet. Auf diese Weise wurden qualitative Aussagen darüber möglich, welche Verbindungen im Bitumen mit einem steigenden Asphaltengehalt zu- oder abnehmen. Als Kriterium für das Vorliegen eines solchen Zusammenhangs zwischen den Verbindungen im Bitumen und der jeweiligen Zielgröße sollte dieser möglichst für alle betrachteten Raffinerien gelten. Nach diesem Vorgehen konnten für den Asphaltengehalt tatsächlich Zusammenhänge zu verschiedenen aliphatischen, aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen gefunden werden, die in Tabelle 12.2 zusammengefasst sind. In dieser Tabelle verdeutlichen nach oben gerichtete Pfeile eine positive Korrelation, während nach unten gerichtete Pfeile einen negativen Zusammenhang zeigen.

Tab. 12.2.: Trends der Korrelationen zwischen dem Asphaltengehalt $w_{Asphaltene}$ und den Peakflächen verschiedener Verbindungen im Bitumen (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation)

		Asphaltengehalt
Aliphatische Strukturen		
Bande bei 960 cm^{-1}		↓
Aromatische Strukturen		
Aromaten	$\nu(C=C)$	↑
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓
Sauerstoffhaltige Strukturen		
Hydroxygruppe	$\nu(OH)$	↑
Carbonyle	$\nu(C=O)$	↑
Sulfoxide	$\nu(S=O)$	↑
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑

Die größte Anzahl an Korrelationen zeigt sich für die sauerstoffhaltigen Verbindungen, die sich insbesondere zu den Hydroxygruppen und somit den Wasserstoffbrückenbindungen, den Carbonylen und Sulfoxiden ergeben. Zusätzlich konnte eine Korrelation zur Peakfläche der Bande bei ca. 1.160 cm^{-1} festgestellt werden, hinter der die Sulfone oder Ketone vermutet werden. Da eine eindeutige Zuordnung

jedoch nicht möglich ist, ist diese Bande in der Tabelle 12.2 kursiv gehalten. Grundsätzlich stellen sich zwischen den genannten sauerstoffhaltigen Verbindungen und dem Asphaltengehalt positive Korrelationen ein, sodass mit steigendem Asphaltengehalt auch der Gehalt dieser Verbindungen im Bitumen zunimmt. Da ein steigender Asphaltengehalt i.d.R. mit einer fortschreitenden Alterung und somit mit der Aufnahme von Sauerstoff verbunden ist, sind die gefundenen Zusammenhänge durchaus plausibel. In Bezug auf die aromatischen Strukturen des Bitumens konnte weiterhin eine positive Korrelation zwischen dem Asphaltengehalt und dem Aromatengehalt ($\nu(\mathrm{C=C})$) sowie ein negativer Zusammenhang zur Bande der Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten festgestellt werden. Nach diesen Ergebnissen nehmen mit steigendem Asphaltengehalt somit grundsätzlich die aromatischen Strukturen im Gesamtbitumen zu, während sich zudem die Struktur der Aromaten in den vorliegenden Substituenten verändert.
Weiterhin zeigt sich eine negative Korrelation zwischen dem Asphaltengehalt und der Peakfläche der Bande bei ca. $960\,\mathrm{cm^{-1}}$, die vermutlich den Alkenen zuzuordnen ist. Da eine eindeutige Identifizierung dieser Bande jedoch nicht möglich ist, wurde auch diese in Tabelle 12.2 kursiv dargestellt. Unter der Annahme einer Zugehörigkeit zu den Alkenen zeigt sich entsprechend der gefundenen Korrelation eine Abnahme der C=C-Doppelbindungen bzw. eine Veränderung der Alkenstruktur mit steigendem Asphaltengehalt, sodass diese möglicherweise Bindungsstellen für den eingebundenen Sauerstoff bilden. Grundsätzlich konnten plausible Zusammenhänge zwischen den im Bitumen vorliegenden Verbindungen und dem Asphaltengehalt des Bindemittels gefunden werden. Diesbezüglich bleibt jedoch zu beachten, dass anhand der FTIR-Spektren der Gesamtbitumen keine allgemeinen Aussagen über die Zusammensetzung der Asphaltene möglich sind, sondern stattdessen die im Gesamtbitumen und somit über alle Fraktionen vorliegenden Verbindungen dem Asphaltengehalt gegenübergestellt wurden. In Bezug auf die unterschiedliche Struktur der Asphaltenmoleküle der verschiedenen Bitumen müssten anstelle der Gesamtbitumen die Spektren der Asphaltene tiefergehender untersucht werden, wobei mithilfe der multivariaten Auswertung vermutlich eine Vielzahl an Informationen über die Zusammensetzung dieser Fraktion gewonnen werden könnte. Diese Untersuchung war jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit und wurde daher nicht weiterverfolgt.

Zusammenfassend zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass der Asphaltengehalt im Bitumen mithilfe der FTIR-Spektroskopie erfasst werden kann. Dabei erlaubt bereits eine gemeinsame Auswertung aller Raffinerien eine Abschätzung des Asphaltengehalts, die durch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien teilweise noch verbessert werden kann. Für einige Raffinerien ergibt sich jedoch auch eine abnehmende Modellgüte, wofür als Ursache ungenügend repräsentative Proben angenommen werden. Neben der Modellerstellung konnten weiterhin Zusammenhänge zwischen dem Asphaltengehalt und den Verbindungen im Gesamtbitumen festgestellt werden, wobei sich mit steigendem Asphaltengehalt eine Zunahme der sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen ergeben. Zudem zeigt sich mit steigendem Asphaltengehalt auch eine Veränderung der aromatischen Struktur in Bezug auf die Substituenten, während weiterhin Anzeichen für eine Veränderung der vorliegenden Alkene festgestellt wurden.

12.1.2. Gehalte der Maltenfraktionen

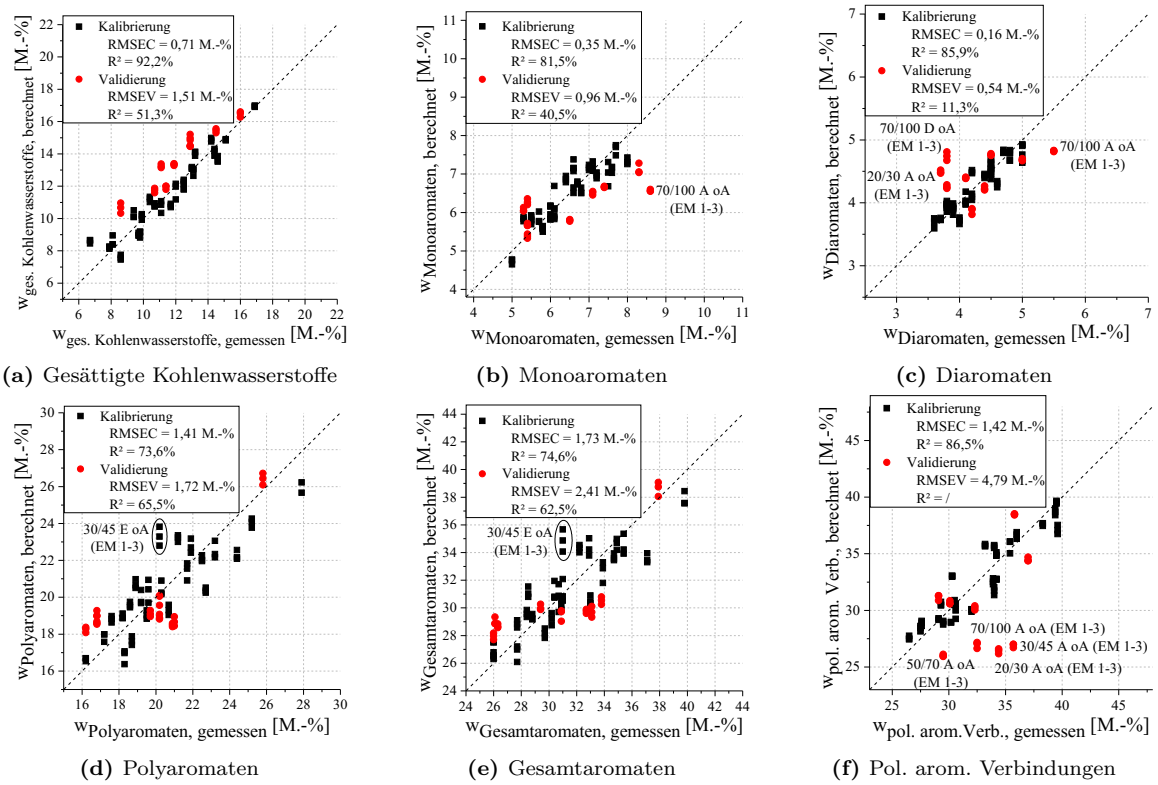
Neben Zusammenhängen zwischen den FTIR-Spektren und dem Asphaltengehalt wurden weiterhin auch die Maltenfraktionen betrachtet, die zum einen mittels Säulenchromatographie und zum anderen mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt wurden (vgl. Abschnitt 8.2.1). Die mittels der SC untersuchten Proben waren im Datensatz II zusammengefasst, der sich aus 23 Kalibrier- und neun Validierproben zusammensetzt. Somit lag für diese Auswertung eine vergleichsweise geringe Anzahl an

Proben vor, sodass die ermittelten Modelle als erste Trends zu bewerten sind. Grundsätzlich wurden mithilfe der Säulenchromatographie die Gehalte von fünf SC-Fraktionen bestimmt, zu denen die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die Mono-, Di- und Polyaromaten sowie die polaren aromatischen Verbindungen zählen. Zudem wurde aus der Summe der drei Aromatenfraktionen der Gehalt der SC-Gesamtaromaten bestimmt, die als zusätzliche Fraktion in den Analysen berücksichtigt wurde. Für jede Fraktion wurde dabei ein eigenes Modell und somit eine eigene Linearkombination erstellt, deren Ergebnisse zum einen in Form der erreichten Gütekriterien in Tabelle 12.3 und zum anderen in Form einer grafischen Gegenüberstellung der jeweils gemessenen und mithilfe des Modells berechneten Fraktionsgehalte in Abbildung 12.3 dargestellt sind.

Tab. 12.3.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der SC-Maltenfraktionen

Fraktion	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	$\bar{x}_{Kal} = 11{,}6$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 10{,}1$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 12{,}2$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 7{,}4$ M.-%)	7	0,71 M.-% 6,1 %	92,2 %	1,51 M.-% 12,4 %	51,3 %
Monoaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 6{,}5$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 3{,}0$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 6{,}6$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 3{,}3$ M.-%)	7	0,35 M.-% 5,4 %	81,5 %	0,96 M.-% 14,6 %	40,5 %
Diaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 4{,}3$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 1{,}4$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 4{,}3$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 1{,}8$ M.-%)	6	0,16 M.-% 3,6 %	85,9 %	0,54 M.-% 12,3 %	11,3 %
Polyaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 20{,}6$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 11{,}7$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 19{,}7$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 9{,}6$ M.-%)	5	1,41 M.-% 6,8 %	73,6 %	1,72 M.-% 8,7 %	65,5 %
Gesamtaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 31{,}3$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 13{,}8$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 30{,}7$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 11{,}9$ M.-%)	5	1,73 M.-% 5,5 %	74,6 %	2,41 M.-% 7,8 %	62,5 %
Polare aromatische Verbindungen	$\bar{x}_{Kal} = 32{,}8$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 13{,}1$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 32{,}9$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 7{,}8$ M.-%)	5	1,42 M.-% 4,3 %	86,5 %	4,79 M.-% 15,1 %	/

Die Ergebnisse zeigen für die mittlere Abweichung RMSE der betrachteten Anpassungen Werte zwischen 0,16 M.-% und 4,79 M.-%, die bezogen auf die jeweiligen Mittelwerte der Fraktionsgehalte relative mittlere Fehler zwischen 3,6 % und 6,8 % für die Kalibrierung sowie zwischen 7,8 % und 15,1 % für die Validierung ergeben. Zur Bewertung der erreichten mittleren Fehler wurde auch an dieser Stelle die DIN 51595 [53] zur Bestimmung des Asphaltengehalts herangezogen, da für die säulenchromatographische Auftrennung derzeit noch keine Norm vorliegt. Obwohl sich die Asphaltenfraktion deutlich von den Maltenfraktionen unterscheidet, gibt die Norm dennoch einen ersten Hinweis auf die Präzision einer Bitumenauftrennung und wurde daher auf die Auftrennung der übrigen Fraktionen übertragen. Unter Wiederholbedingungen sieht die Norm eine zulässige Abweichung von 10 % vor, die jedoch lediglich für die Fraktionen der Polyaromaten und der Gesamtaromaten eingehalten wird. Weiterhin deutet eine Betrachtung der Verhältnisse zwischen mittleren Fehlern und Spannen der jeweiligen Fraktionsgehalte auf eine unbefriedigende Erfassung der SC-Maltenfraktionen hin, da das angestrebte Verhältnis von mindestens 1:4 lediglich von der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Polyaromaten und



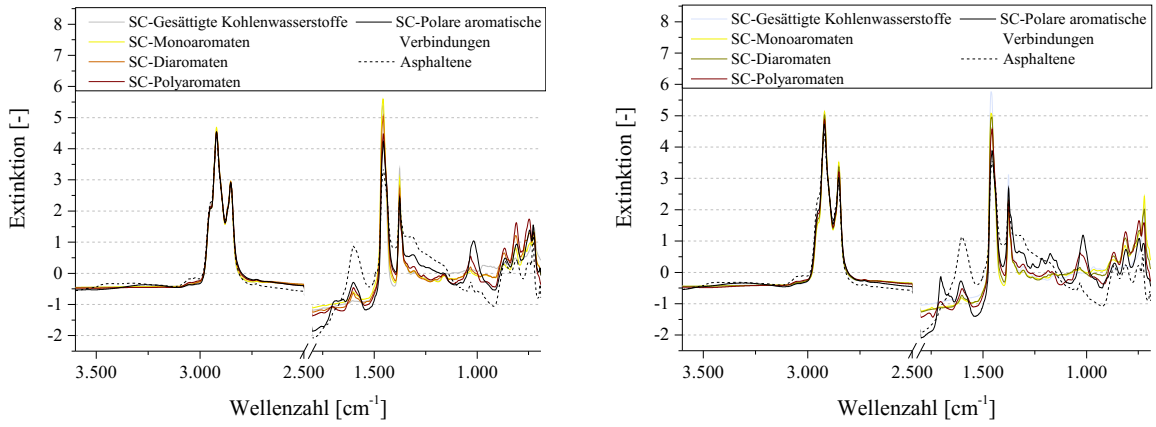
(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Monoaromaten **(c)** Diaromaten

(d) Polyaromaten **(e)** Gesamtaromaten **(f)** Pol. arom. Verbindungen

Abb. 12.3.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Gehalte der SC-Maltenfraktionen

der Gesamtaromaten erreicht wird. Als weiteres unbefriedigendes Kriterium zeigen sich zudem die Bestimmtheitsmaße der Validierungen und zum Teil auch der Kalibrierungen, da diese unterhalb eines zufriedenstellenden Werts von $R^2 = 81\,\%$ liegen. Für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen konnte darüber hinaus gar kein sinnvoller Wert für das Bestimmtheitsmaß R^2 ermittelt werden, sodass die Varianz der Validierdaten mithilfe des erstellten Modells zu keinem Bruchteil erklärt werden kann. Bestätigt werden die unbefriedigenden Ergebnisse weiterhin durch die grafischen Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten Fraktionsgehalte (vgl. Abbildung 12.3), da sich insbesondere für die Validierproben Abweichungen von der Winkelhalbierenden einstellen. Für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe kommt es zudem zu einer konsequenten Überschätzung der Gehalte der Validierproben, da diese vollständig oberhalb der Winkelhalbierenden liegen.
Die ermittelten Modelle eignen sich demnach in keiner Weise zur Beschreibung der SC-Fraktionsgehalte, sodass eine Erfassung dieser Kennwerte mithilfe der FTIR-Spektren problematisch erscheint.
Für eine mögliche Verbesserung der Anpassung erfolgte in einem nächsten Schritt eine getrennte Betrachtung der Raffinerien, um mögliche Einflüsse aus Raffinerieeffekten zu eliminieren. Dabei wurden wiederum in Abhängigkeit der Raffinerie eigene Linearkombinationen zur Erfassung der einzelnen Fraktionen erstellt. Für die einzelnen Raffinerien ergab sich dabei wiederum eine vergleichsweise geringe Anzahl an Proben, sodass die folgenden Ergebnisse abermals vorwiegend als Trends zu bewerten sind. Doch auch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien erlaubt keine signifikante Verbesserung der Anpassungen (vgl. Anhang C.4.2). Lediglich für einzelne Kombinationen von Raffinerien und Fraktionen konnten zufriedenstellende Anpassungen erreicht werden, die aufgrund des Einzelfallcharakters jedoch als zufällig bewertet wurden. Somit führt weder eine gemeinsame noch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien zu einer zufriedenstellenden Erfassung der Gehalte der SC-Maltenfraktionen. Diese Ergebnisse widersprechen dabei den Erkenntnissen von Hongfu et al. [134], denen mithilfe der FTIR-Spektren eine erfolgreiche Beschreibung der SARA-Fraktionen gelang (vgl. Abschnitt 6.3).

Eine Erklärung für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten unbefriedigenden Anpassungen könnte die vergleichsweise geringe Fallzahl des vorliegenden Datensatzes bilden, da mithilfe eines größeren Stichprobenumfangs eventuell eine Verbesserung der Modelle möglich wäre. Die wahrscheinlichere Ursache ist jedoch die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Fraktionen. Grundsätzlich setzen sich die einzelnen Maltenfraktionen des Bitumens aus den gleichen Verbindungen bzw. Molekülbausteinen zusammen, die sich lediglich in den Anteilen unterscheiden. Dies verdeutlichen die in Abbildung 12.4 dargestellten SNV-standardisierten FTIR-Spektren der verschiedenen Bitumenfraktionen von zwei Bindemitteln unterschiedlicher Raffinerien.[2]



(a) 50/70 A oA **(b)** 50/70 B oA

Abb. 12.4.: Mittelwertspektren der SC-Maltenfraktionen verschiedener Bitumen nach SNV-Standardisierung

In den Spektren der einzelnen Fraktionen treten größtenteils die gleichen Banden auf, die sich lediglich in den Intensitäten unterscheiden. Dabei ist von den gesättigten Kohlenwasserstoffen über die Aromaten zu den polaren aromatischen Verbindungen eine tendenzielle Abnahme der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (2.990 bis 2.800 cm^{-1}, 1.480 bis 1.350 cm^{-1}, ca. 720 cm^{-1}) sowie eine tendenzielle Zunahme der Carbonyle (ca. 1.700 cm^{-1}), Aromaten (ca. 1.600 cm^{-1}) und Sulfoxide (ca. 1.030 cm^{-1}) festzustellen. Ausnahmen ergeben sich dabei zum Teil für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die die höchste Intensität teilweise für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe und teilweise für die Fraktion der Monoaromaten aufweisen. Für die substituierten aromatischen Stukturen (890 bis 735 cm^{-1}) zeigt sich von der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe über die Mono- und Di- zu den Polyaromaten hin eine Zunahme der Intensität, während für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen wiederum eine Abnahme festzustellen ist. Weiterhin weisen die Spektren der polaren aromatischen Verbindungen Wölbungen im Bereich von 3.350 bis 3.120 cm^{-1} auf, die auf das vermehrte Vorliegen von Hydroxygruppen und somit von Wasserstoffbrückenbindungen hindeuten. Trotz dieser kleineren Unterschiede zeigen sich zwischen den Spektren jedoch starke Übereinstimmungen, die wiederum auf hohe strukturelle Ähnlichkeiten zwischen den Fraktionen schließen lassen. Aufgrund dieser Ähnlichkeiten ist die Erfassung der Fraktionen durch die PLSR problematisch, da diese vorwiegend nach charakteristischen Merkmalen bzw. Alleinstellungsmerkmalen der jeweils betrachteten Substanz sucht (nach [120, S. 145]). Die Maltenfraktionen unterscheiden sich hingegen lediglich in den Anteilen der verschiedenen Bestandteile, wobei diese nicht allein von den Fraktionen, sondern weiterhin auch von der jeweiligen Raffinerie und auch dem Alterungszustand abhängen. Möglicherweise ist aus diesem Grund

[2] Abweichend zu den übrigen Bitumenproben wurden die Maltenfraktionen mithilfe einer ATR-Einheit auf Basis einer Einfachreflexion gemessen. Um trotz der Einfachreflexion repräsentative Spektren zu bekommen, wurde die Anzahl der Einzelmessungen auf sieben erhöht (Scananzahl: 32). Die Asphaltene wurden hingegen mithilfe des ZnSe-Kristalls nach Abschnitt 8.1 analysiert, wobei Toluol als Lösemittel verwendet wurde (Verhältnis ca. 1:15).

neben der getrennten Betrachtung der Raffinerie auch eine Trennung der Alterungszustände für eine zufriedenstellende Anpassung der Fraktionsgehalte erforderlich. Aufgrund der geringen vorliegenden Probenzahl konnte diese Annahme im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht überprüft werden.
Zum Vergleich zeigt Abbildung 12.4 neben den Maltenfraktionen auch die Spektren der Asphaltenfraktion des jeweiligen Bitumens, da diese entgegen den Maltenfraktionen mithilfe der FTIR-Spektren des Gesamtbitumens erfasst werden kann. Die Spektren der Asphaltenfraktion unterscheiden sich von den Maltenfraktionen insbesondere in einer deutlich höheren Intensität der Aromaten (ca. 1.600 cm^{-1}), einer zum Teil merklich geringeren Intensität der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (2.990 bis 2.800 cm^{-1}, 1.480 bis 1.350 cm^{-1}, ca. 720 cm^{-1}) und der substituierten Aromaten (ca. 890 bis 734 cm^{-1}) sowie in einem abweichenden Verhalten des Fingerprintbereichs zwischen 1.350 und 915 cm^{-1}. Grundsätzlich lässt sich für die Asphaltenfraktion somit auch kein Alleinstellungsmerkmal in Form einer separaten Bande feststellen. Allerdings bestehen insbesondere in Bezug auf die Aromatizität und den Fingerprintbereich signifikante Unterschiede zwischen den Spektren der Asphalten- und Maltenfraktionen. Nach den vorliegenden Ergebnissen erklären diese Unterschiede, warum die Erfassung der Maltenfraktionen problematisch und die Erfassung des Asphaltengehalts mithilfe der FTIR-Spektren möglich ist.[3]

Zur Überprüfung der bisherigen Auswertung zu den Fraktionen der Säulenchromatographie wurde weiterhin auch eine Erfassung der Maltenfraktionen der Dünnschichtchromatographie untersucht. Aufgrund der in beiden Verfahren eingesetzten, unterschiedlichen Lösmittel bzw. Lösemittelgemische ist zu beachten, dass sich die Fraktionen der Dünnschichtchromatographie in der Art, der Zusammensetzung und daher auch dem Gehalt von den SC-Fraktionen unterscheiden. Ein direkter Vergleich der Fraktionen ist somit nicht möglich. Grundsätzlich wurden mithilfe der Dünnschichtchromatographie die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die Gesamtaromaten sowie die polaren Verbindungen I und II gewonnen. Zur Erstellung der Linearkombinationen wurde der Datensatz III herangezogen, wobei drei Proben aufgrund fehlender Messdaten aus den Analysen ausgeschlossen werden mussten.[4] Für den reduzierten Datensatz ergab sich somit eine Anzahl von 42 Proben, wobei 31 Proben dem Kalibrierdatenset und zehn Proben dem Validierdatenset zugeordnet waren. Zusätzlich wurde in einem weiteren Schritt eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien vorgenommen, um auf diese Weise mögliche Raffinerieeffekte zu eliminieren. Da für die jeweiligen Raffinerien lediglich eine geringe Anzahl an Proben vorlag, wurde für diesen Ansatz wiederum auf die Unterteilung in Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet und eine Kreuzvalidierung angewandt. Innerhalb des betrachteten Datensatzes lagen die Raffinerien B, C, F, G, I und J vor, wobei für die Raffinerie C lediglich eine Probe und für die Raffinerie F lediglich drei Proben vorlagen und diese daher aus den Analysen ausgeschlossen wurden. Zusätzlich zu den einzelnen Raffinerien wurde weiterhin die kombinierte Gruppe der Raffinerien B, C und I herangezogen, da diese mithilfe der FTIR-Spektren nicht eindeutig zu trennen sind. Nach den Ergebnissen dieser Analyse konnte jedoch auch für die Maltenfraktionen der Dünnschichtchromatographie festgestellt werden, dass diese mithilfe der FTIR-Spektren nicht zufriedenstellend beschrieben werden können (vgl. Anhang C.4.2). Somit bestätigen diese Analysen, dass eine Erfassung der Maltenfraktionen des Bitumens mithilfe der FTIR-Spektren des Gesamtbitumens und der anschließenden multivariaten Auswertung nicht problemlos möglich ist.

[3] In Bezug auf die Asphaltenspektren fallen weiterhin die Banden der Carbonyle und Sulfoxide auf, da diese vergleichsweise geringe Intensitäten aufweisen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Gehalt an Sauerstoff- und Schwefelatomen in den höhermolekularen Maltenfraktionen höher ist als in der Asphaltenfraktion, was gegen die bisherigen Erkenntnisse zur Struktur der Bitumenfraktionen und dem in der Asphaltenfraktion vermuteten höchsten Gehalt an Heteroatomen spricht (vgl. Abschnitt 3.2). Da diese Thematik jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit war, wurde auf diese Beobachtungen nicht weiter eingegangen.

[4] Bei diesen Proben handelt es sich um die Probe 70/100 J2 im einfach RTFOT-gealterten Zustand sowie die Proben 70/100 I1 und I3 im dreifach RTFOT-gealterten Zustand.

Trotz der unbefriedigenden Erfassung der Maltenfraktionen mithilfe der FTIR-Spektren wurde in einem weiteren Schritt nach möglichen Zusammenhängen zwischen den Fraktionsgehalten und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen gesucht. Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Linearkombinationen wurde an dieser Stelle auf eine Identifizierung der relevanten Wellenzahlen mithilfe der Regressionskoeffizienten verzichtet und stattdessen wiederum Korrelationsanalysen zwischen den Peakflächen der Spektrenbanden und den Fraktionsgehalten durchgeführt. Diese Korrelationsanalysen erfolgten sowohl für die Gehalte der SC- als auch der DC-Maltenfraktionen zur Eliminierung raffineriebedingter Einflüsse getrennt nach der Raffinerie. Bewertet wurden wiederum die Korrelationsrichtungen, um grundsätzliche Zusammenhänge zwischen den Gehalten der Fraktionen und der Verbindungen im Bitumen zu finden. In Bezug auf die SC-Fraktionen ergaben sich insgesamt jedoch wenig plausible Ergebnisse, die vermutlich auf die geringe Probenanzahl von überwiegend sechs Proben je Raffinerie zurückzuführen sind. Aus diesem Grund wurden die zu den SC-Maltenfraktionen gefundenen Korrelationen an dieser Stelle nicht weiter betrachtet, wobei jedoch im Anhang 12.4 eine tiefergehende Auswertung dieser Zusammenhänge zu finden ist. Für die Gehalte der DC-Maltenfraktionen sind die gefundenen Korrelationen in Tabelle 12.4 zusammengefasst, wobei nach oben gerichtete Pfeile wiederum positive, nach unten gerichtete Pfeile negative Korrelationen und leere Felder uneinheitliche Trends über die verschiedenen Raffinerien symbolisieren. Nicht zuordenbare Korrelationsrichtungen ergaben sich, wenn mehr als eine Raffinerie ein abweichendes Verhalten gegenüber den übrigen Raffinerien aufwies. Grundsätzlich ist zu beachten, dass die Korrelationen auf einer geringen Fallzahl von lediglich acht bis 12 Proben je Raffinerie basieren und somit als erste Trends bewertet werden sollten.

Tab. 12.4.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und den Gehalten der DC-Maltenfraktionen (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation)

		Gesättigte Kohlenwasserstoffe	Gesamt-aromaten	Polare Verbindungen I	Polare Verbindungen II
Aliphatische Strukturen					
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$		↓	↑	
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$	↑	↑	↓	↑
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)			↑	↓
Bande bei 960 cm^{-1}		↑	↑	↓	↑
Aromatische Strukturen					
Aromaten	ν(C = C)		↓	↑	↓
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↑	↑	↓	↑
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$			↑	↓
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$		↓		↓
Sauerstoffhaltige Strukturen					
Hydroxygruppe	ν(OH)		↓	↑	↓
Carbonyle	ν(C = O)	↓	↓	↑	↓
Sulfoxide	ν(S = O)		↓	↑	↓
Bande bei 1.305 cm^{-1}		↓		↑	↓
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑	↓	↑	↓

Nach dieser Tabelle zeigen sich für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Gesamtaromaten mit steigendem Gehalt eine überwiegende Abnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Hydroxygruppen, der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen sowie vermutlich der Carbonsäuren, Sulfone oder Ketone, die sich hinter den Banden bei ca. 1.305 und 1.160 cm^{-1} verbergen könnten. Grundsätzlich handelt es sich bei dieser Abnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen um eine plausible Beobachtung, da die gesättigten Kohlenwasserstoffe und die Gesamtaromaten die Fraktionen mit der geringsten Polarität bilden. Eine Ausnahme ergibt sich lediglich für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe, für die sich mit steigendem Gehalt eine Zunahme der Bande

bei ca. 1.160 cm^{-1} einstellt. Weiterhin zeigt sich für die Gesamtaromaten überraschenderweise eine Abnahme des Aromatenpeaks, während die substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten zunehmen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass sich die aromatischen Strukturen im Gesamtbitumen mit steigendem Gehalt der Gesamtaromaten verändern oder sich die Gesamtaromaten vermehrt aus substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten zusammensetzen.
Für die Fraktion der polaren Verbindungen I ergibt sich wie erwartet mit steigendem Gehalt eine Zunahme der sauerstoffhaltigen sowie aromatischen Strukturen, während sich weiterhin die Situation der Substituenten verändert. Die polaren Verbindungen II weisen mit steigendem Gehalt überraschenderweise jedoch eine Abnahme dieser sauerstoffhaltigen und aromatischen Verbindungen auf. Bei genauer Betrachtung der Trends zwischen den Fraktionen der polaren Verbindungen zeigt sich, dass sich diese vollständig gegensätzlich verhalten. Diese Beobachtung könnte ein Indiz dafür sein, dass mit steigendem Gehalt der einen Fraktion die andere Fraktion abnimmt. Alternativ könnten die Bestandteile der Fraktion der polaren Verbindungen II auch überwiegend unpolare Moleküle darstellen, die bspw. aufgrund einer erheblichen Molekülgröße nicht auf dem Quarzstäbchen transportiert werden.
Zusätzlich zu den beschriebenen Zusammenhängen zeigen sich für zunehmende Gehalte der einzelnen Fraktionen Veränderungen in den Strukturen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wobei neben den Valenz- und Deformationsschwinungen der Methylgruppe ($\nu, \delta(CH_3)$) und der Methylengruppe ($\nu, \delta(CH_2)$) die Schaukelschwingung der Methylengruppe (r(-$(CH_2)_n$-)) aufgrund des häufiger abweichenden Verhaltens separat betrachtet wurde. Für steigende Fraktionsgehalte der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Gesamtaromaten stellen sich dabei tendenziell abnehmende Gehalte für die Methylgruppe und zunehmende Gehalte der Methylengruppe ein, während sich für steigende Gehalte der Fraktion der polaren Verbindungen I entgegengesetzte Veränderungen zeigen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass sich mit den Gehalten der Fraktionen auch die Strukturen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe verändern und sich diese somit innerhalb der einzelnen Fraktionen unterscheiden. Dabei scheinen mit den Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Gesamtaromaten auch der Gehalt an mittelständigen Methylengruppen zu- und der Gehalt an endständigen Methylgruppen abzunehmen, was auf längere oder weniger verzweigte Moleküle hindeutet. Demgegenüber nehmen mit steigendem Gehalt der Fraktion der polaren Verbindungen I die Methylgruppen zu und die Methylengruppen ab, während zudem der Gehalt längerer Alkane anzusteigen scheint. Nach diesen Beobachtungen könnten sich somit zum einen zunehmend verzweigtere Moleküle oder zum anderen zunehmend aliphatische Methylsubstituenten im Bitumen zeigen. Weiterhin deuten die Korrelationen zu der Bande bei ca. 960 cm^{-1} an, dass sich die Struktur der Alkene im Gesamtbitumen mit variierenden Gehalten an gesättigten Kohlenwasserstoffen, Gesamtaromaten und polaren Verbindungen I verändert. Grundsätzlich ist an dieser Stelle jedoch wiederum zu beachten, dass durch die Analyse des Gesamtbitumens keine Charakterisierung der einzelnen Fraktionen möglich ist, sondern Zusammenhänge zwischen den Fraktionen und den im Gesamtbitumen vorliegenden Verbindungen bewertet wurden.

Zusammenfassend zeigen sich nach diesen Ergebnissen weder für die Maltenfraktionen der Säulenchromatographie noch für die Fraktionen der Dünnschichtchromatographie zufriedenstellende Anpassungen der Fraktionsgehalte mithilfe der FTIR-Spektren. Die Ursache liegt in der großen strukturellen Ähnlichkeit der Fraktionen, die eine Unterscheidung mithilfe des chemometrischen Ansatzes erschwert.
Bezüglich der Zusammenhänge zwischen den Verbindungen im Bitumen und den Faktionsgehalten ergaben sich für die Fraktionen der Säulenchromatographie und der Dünnschichtchromatographie unterschiedliche Beobachtungen, wobei in Bezug auf die SC keine plausiblen Ergebnisse gewonnen werden konnten. Für die DC-Fraktionen konnte hingegen eine Abnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bitumen mit steigenden Gehalten der Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der

Gesamtaromaten festgestellt werden, während sich für steigende Fraktionsgehalte der polaren Verbindungen I zunehmend sauerstoffhaltige und aromatische Strukturen im Bitumen zeigen. Zudem führen variierende Fraktionsgehalte zu unterschiedlichen Strukturen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe.

12.1.3. Molmassenmittelwerte

Weiterhin wurden Zusammenhänge zwischen den FTIR-Spektren und den Molekülgrößen der Bitumenbestandteile untersucht, wofür die mithilfe der GPC nach Abschnitt 8.2.2 ermittelten Molmassenmittelwerte M_n und M_w des Gesamtbitumens, der Asphaltenfraktion und der mittels SC bestimmten Maltenfraktionen in Form der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Mono-, Di-, Poly- und Gesamtaromaten sowie der polaren aromatischen Verbindungen herangezogen wurden. Die Grundlage der PLSR bildete dabei der Datensatz II mit 32 Proben, von denen 23 dem Kalibrier- und neun dem Validierdatenset zugeordnet waren. Aufgrund der geringen Probenanzahl sind auch diese Ergebnisse vorrangig als Trends zu betrachten. Tabelle 12.5 fasst die Ergebnisse der PLSR zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_n unter der gemeinsamen Berücksichtigung aller Raffinerien zusammen, während Abbildung 12.5 die Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten Mittelwerte M_n zeigt.

Tab. 12.5.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Molmassenmittelwerte M_n für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Fraktion	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesamtbitumen	$\bar{x}_{Kal} = 883\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 268\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 891\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 256\,g/mol$)	5	34,4 g/mol 3,9 %	81,6 %	43,6 g/mol 4,9 %	74,7 %
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	$\bar{x}_{Kal} = 914\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 509\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 832\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 399\,g/mol$)	6	40,0 g/mol 4,4 %	93,2 %	50,0 g/mol 6,0 %	91,0 %
Monoaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 914\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 555\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 821\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 386\,g/mol$)	4	42,4 g/mol 4,6 %	92,3 %	57,1 g/mol 7,0 %	88,7 %
Diaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 807\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 437\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 730\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 356\,g/mol$)	4	31,5 g/mol 3,9 %	93,5 %	41,2 g/mol 5,6 %	92,6 %
Polyaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 722\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 338\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 652\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 234\,g/mol$)	4	20,1 g/mol 2,8 %	94,9 %	25,4 g/mol 3,9 %	95,0 %
Gesamtaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 781\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 390\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 716\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 262\,g/mol$)	4	26,3 g/mol 3,4 %	93,9 %	34,8 g/mol 4,5 %	91,5 %
Polare aromatische Verbindungen	$\bar{x}_{Kal} = 853\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 235\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 846\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 195\,g/mol$)	7	21,0 g/mol 2,5 %	88,4 %	35,5 g/mol 4,2 %	70,5 %
Asphaltene	$\bar{x}_{Kal} = 2.084\,g/mol$ ($\Delta_{Kal} = 1.289\,g/mol$) $\bar{x}_{Val} = 2.244\,g/mol$ ($\Delta_{Val} = 1.653\,g/mol$)	7	154,7 g/mol 7,4 %	79,6 %	405,4 g/mol 18,1 %	54,3 %

Nach diesen Ergebnissen ergeben sich teilweise merkliche Unterschiede in der Anpassungsgüte der ermittelten Modelle. Dabei konnten für die Erfassung des Molmassenmittelwerts des Gesamtbitumens sowie der Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe, der Aromaten und auch der polaren aromatischen Verbindungen relative mittlere Kalibrier- und Validierfehler unter 10 % sowie zum Teil unter 5 % erreicht werden, sodass diese grundsätzlich in einem annehmbaren Bereich liegen. Als zusätzlicher Referenzwert wurde die mittlere Abweichung der Einzelmessungen der GPC herangezogen, wobei diese für das Gesamtbitumen sowie die Maltenfraktionen unter 1,1 % liegen und somit durch die mittleren Fehler der Linearkombinationen überschritten werden. Diese Überschreitungen werden jedoch als annehmbar bewertet, da mithilfe der Linearkombinationen dennoch eine erste Abschätzung des Molmassenmittelwerts M_n möglich wird. Dies trifft insbesondere auf die einzelnen Fraktionen zu, da für diese so auch ohne eine lösemittel- und zeitintensive Auftrennung der Bitumen mit anschließender GPC eine Aussage zur Molekülgröße möglich wird.
Gegenüber dem Gesamtbitumen und den SC-Maltenfraktionen zeigen sich für die Asphaltenfraktion hingegen größere mittlere Fehler, wobei insbesondere der Validierfehler die mittlere Abweichung des Referenzverfahrens von 5,8 % sowie die bisher angesetzten 10 % übersteigt und mit einem Wert von ca. 18 % ein unbefriedigendes Ergebnis annimmt. Für den Vergleich der ermittelten Fehler mit der auftretenden Spanne des Molmassenmittelwerts ergeben sich hingegen sowohl für das Gesamtbitumen als auch für alle Bitumenfraktionen annehmbare Ergebnisse. In Bezug auf die erreichten Bestimmtheitsmaße R^2 sowie die grafischen Gegenüberstellung zeigen sich jedoch zum Teil deutliche Unterschiede zwischen dem Gesamtbitumen bzw. den verschiedenen Fraktionen. Für das Gesamtbitumen konnte für die Validierung lediglich ein Bestimmtheitsmaß von unter $R^2 = 81\,\%$ erreicht werden, während sich zudem vergleichsweise starke Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende einstellen (vgl. Abbildung 12.5a). Insbesondere die Validierproben verteilen sich nicht um die Winkelhalbierende, sondern liegen nahezu vollständig darunter, sodass die Molmassen der Validierproben durch die ermittelte Linearkombination überwiegend unterschätzt werden. Aufgrund dieser Beobachtung wird die Güte des ermittelten Modells für das Gesamtbitumen als fragwürdig bewertet.
Für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der Aromaten zeigen sich dagegen hohe Bestimmtheitsmaße sowie geringe Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierenden, weshalb diese Anpassungen auch aufgrund der übrigen Gütekriterien als zufriedenstellend bewertet werden (vgl. Abbildung 12.5b bis 12.5f). Für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen ist gegenüber den Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten eine Abnahme der Bestimmtheitsmaße sowie eine Zunahme der Streuungen zu erkennen, sodass sich für diese eine geringe Anpassungsgüte ergibt (vgl. Abbildung 12.5g). Da die Proben jedoch gleichmäßig um die Winkelhalbierende streuen, scheint die erstellte Linearkombination grundsätzlich eine grobe Abschätzung des Molmassenmittelwerts M_n dieser Fraktion zu erlauben. Demgegenüber ergeben sich für die Asphaltene unbefriedigende Ergebnisse, die sich neben der Bewertung des mittleren Fehlers auch in den Bestimmtheitsmaßen und den Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende zeigen. In der grafischen Gegenüberstellung fallen insbesondere die Validierproben auf, da diese zum Teil einen gegenläufigen Trend zur Winkelhalbierenden aufweisen (vgl. Abbildung 12.5h).
In einem nächsten Schritt erfolgte eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien (Raffinerie A, B, D, E und Kombination B und C), wobei keine grundsätzliche Verbesserung der Anpassungsgüte für den Molmassenmittelwert M_n erreicht werden konnte (vgl. Anhang C.4.3). Für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und die Aromaten konnten wie auch bei der gemeinsamen Betrachtung überwiegend zufriedenstellende Ergebnisse für die einzelnen Raffinerien ermittelt werden, wobei die Raffinerie B jedoch häufig durch unbefriedigende Anpassungen auffällt. In Bezug auf die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen wurden für die getrennte Betrachtung der Raffinerien überwiegend Verschlechterungen festgestellt, während sich für die Fraktion der Asphaltene lediglich für die

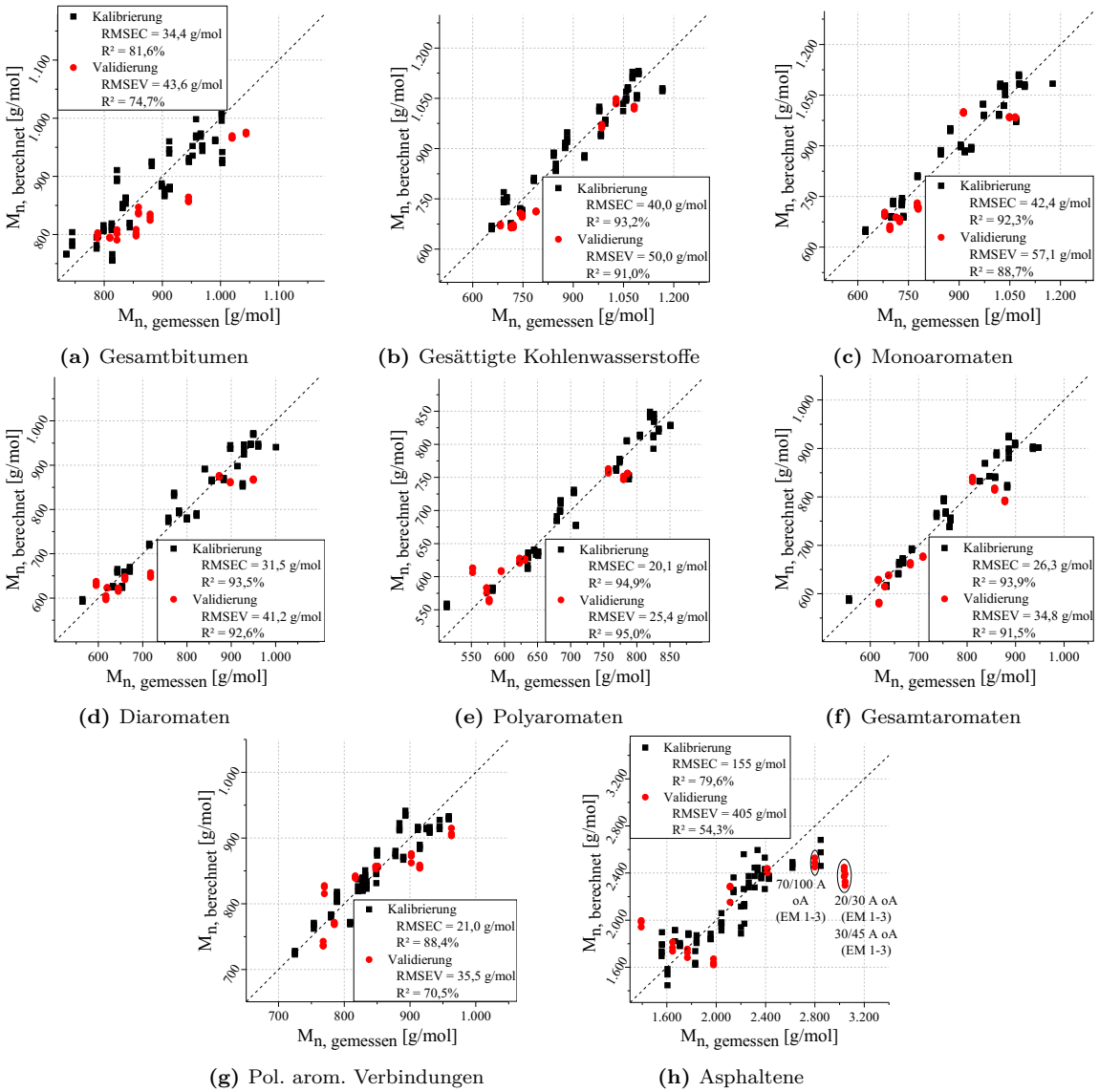


Abb. 12.5.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Molmassenmittelwerte M_n des Gesamtbitumens und der einzelnen SC-Fraktionen

Raffinerien A und B eine Verbesserung einstellt. Die Anpassungen des Molmassenmittelwerts M_n für das Gesamtbitumen zeigen ebenfalls lediglich vereinzelte Verbesserungen der Modellgüte.
Durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien spiegeln sich somit grundsätzlich die Ergebnisse der gemeinsamen Betrachtung der Raffinerien wider, die sich in einer zufriedenstellenden Anpassung des Molmassenmittelwerts M_n für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten sowie in weniger bis gar nicht zufriedenstellenden Anpassungen für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene sowie für das Gesamtbitumen zeigten.
Neben dem zahlenmittleren Molmassenmittelwert M_n wurde weiterhin auch der gewichtsmittlere Mittelwert M_w mithilfe der FTIR-Spektren untersucht, wobei sich für diese Anpassungen überwiegend vergleichbare Ergebnisse zu den Analysen zum Mittelwert M_n zeigen (vgl. Anhang C.4.3). Grundsätzlich ergibt sich zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_w jedoch eine höhere Anzahl an zur Modellerstellung erforderlichen PLSR-Komponenten, was auf eine insgesamt geringere Anpassungsgüte hindeutet. Dennoch konnte die höchste Anpassungsgüte wiederum für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der Aromatenfraktionen gefunden werden, während sich für die Erfassung der Fraktionen der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene unbefriedigende Ergebnisse zei-

gen. Gegenüber dem Molmassenmittelwert M_n ergibt sich somit eine Verschlechterung für die Erfassung der Molmassen der polaren aromatischen Verbindungen, was sich in einem mittleren Validierfehler von über 10 %, einem ungünstigen Verhältnis von mittlerem Fehler und Spanne des Kennwerts, geringeren Bestimmtheitsmaßen sowie deutlichen Schwankungen der Validierproben um die Winkelhalbierende zeigen. Für den Mittelwert M_w des Gesamtbitumens ergeben sich hingegen wiederum durchwachsende Ergebnisse, die lediglich eine sehr grobe Erfassung des Kennwerts ermöglichen.
Demnach lassen sich die Molmassenmittelwerte M_n und M_w lediglich teilweise mithilfe der FTIR-Spektren erfassen und beschreiben, da lediglich für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der Mono-, Di-, Poly- und der Gesamtaromaten zufriedenstellende Linearkombinationen erstellt werden konnten. Für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen sowie für das Gesamtbitumen zeigen sich zum Teil ebenfalls annehmbare Modelle, die jedoch eine merklich geringere Güte aufweisen. In Bezug auf die Asphaltenfraktion konnten keine zufriedenstellende Anpassungen bestimmt werden. Grundsätzlich scheinen in den FTIR-Spektren jedoch Informationen über die Molmassen verschiedener Bitumenbestandteile vorzuliegen, wobei dies insbesondere für die Moleküle der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten sowie teilweise auch für die Moleküle der polaren aromatischen Verbindungen gilt. Nach diesen Ergebnissen lassen sich somit vorrangig die Molmassen der niedermolekularen Bestandteile des Bitumens erfassen, die eine vergleichsweise einfache Struktur an überwiegend aliphatischen und aromatischen sowie vereinzelten sauerstoffhaltigen Verbindungen aufweisen. Diese Struktur ist durch die FTIR-Spektren gut erfassbar, sodass von diesen ein Rückschluss auf die Molmassenmittelwerte möglich wird. In den höhermolekularen Fraktionen des Bitumens liegen demgegenüber zunehmend komplexere Strukturen mit stärkeren Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen vor, die nach diesen Ergebnissen mithilfe der FTIR-Spektroskopie nicht ausreichend erfasst werden können. Die Komplexität der höhermolekularen Fraktionen beeinflusst nach diesen Ergebnissen auch die Betrachtung des Gesamtbitumens, weshalb die Molmassenmittelwerte für dieses ebenfalls nicht mithilfe der FTIR-Spektren beschrieben werden kann.

In einem weiteren Schritt wurden die für die Anpassungen relevanten Wellenzahlbereiche und somit die für die Erfassung der Molmassenmittelwerte entscheidenden Verbindungen im Bitumen untersucht, wofür die Regressionskoeffizienten der zufriedenstellenden Linearkombinationen für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten herangezogen wurden (vgl. Anhang C.4.3). Nach diesen Regressionskoeffizienten sind überwiegend die gesamten Spektren und somit sowohl die aliphatischen und aromatischen als auch die sauerstoffhaltigen Verbindungen zur Erfassung der Molmassenmittelwerte relevant, wobei sich in Abhängigkeit der jeweiligen Fraktion zum Teil unterschiedliche Gewichtungen für die einzelnen Banden ergeben. Diese Beobachtung erweist sich als plausibel, da die Molekülgrößen der Bitumenbestandteile von allen Verbindungen sowie deren Wechselwirkungen und nicht nur von einzelnen Verbindungen beeinflusst werden.
Für eine tiefergehende Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den Molmassenmittelwerten und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen wurden wiederum Korrelationsanalysen mit den Peakflächen der verschiedenen Spektrenbanden durchgeführt, mit denen wiederum die Korrelationsrichtungen bewertet wurden. Die gefundenen Korrelationen sind für den Molmassenmittelwert M_n in Tabelle 12.6 zusammengefasst. Für den Molmassenmittelwert M_w konnten grundsätzlich übereinstimmende Zusammenhänge gefunden werden, die im Anhang C.4.3 zusammengefasst sind. In Tabelle 12.6 kennzeichnen schwarze Pfeile über alle vier betrachtete Raffinerien geltende Trends, während graue Pfeile Korrelationen angeben, die über drei der vier Raffinerien gefunden wurden. Aufgrund der geringen Probenanzahl innerhalb der Raffinerien und die vergleichsweise geringe Anzahl an Raffinerien werden die gefundenen Zusammenhänge vorwiegend als erste tendenzielle Ergebnisse bewertet.
Nach diesen Ergebnissen zeigen sich grundsätzlich gegenläufige Trends für das Gesamtbitumen und die

Tab. 12.6.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und dem Mittelwert M_n (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation, grau - Korrelation lediglich bei einer der Raffinerien nicht gefunden)

		Gesamt-bitumen	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	Gesamt-aromaten	Polare arom. Verbindungen	Asphaltene
Aliphatische Strukturen						
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$		↓	↓	↓	↓
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$		↑		↑	↑
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)	↑	↓	↓	↓	↓
Bande bei 960 cm^{-1}			↑	↑	↑	↑
Aromatische Strukturen						
Aromaten	$\nu(C=C)$	↑	↑		↓	↓
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓	↑	↑	↑	↑
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$		↓	↓	↓	↓
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$				↓	↓
Sauerstoffhaltige Strukturen						
Hydroxygruppe	$\nu(OH)$	↑	↓	↓	↓	↓
Carbonyle	$\nu(C=O)$	↑	↓	↓	↓	↓
Sulfoxide	$\nu(S=O)$	↑	↓	↓	↓	↓
Bande bei 1.305 cm^{-1}		↑	↓	↓	↓	↓
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑		↓	↓	↓

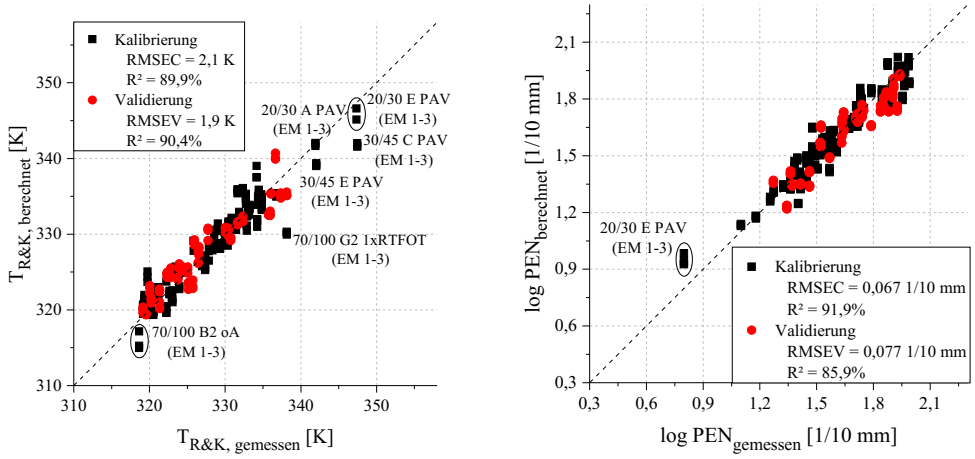
getrennte Betrachtung der einzelnen Fraktionen, wobei sich für das Gesamtbitumen die plausibleren Ergebnisse feststellen lassen. Für das Gesamtbitumen ist dabei mit steigendem Molmassenmittelwert und somit mit steigender Molmasse eine Zunahme des Gehalts an langkettigen Alkanen zu beobachten, sodass die schwereren Moleküle u.a. auf das Vorliegen längerer Ketten zurückgeführt werden kann. Zudem ergibt sich für die aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen des Gesamtbitumens eine tendenzielle Zunahme mit steigender Molmasse, was zum einen auf die zunehmende Polarität und die damit verbundenen stärkeren Wechselwirkungen und Bindungskräfte zwischen den Moleküle zurückzuführen ist. Zum anderen stellt der Sauerstoff gegenüber Kohlen- und Wasserstoff ein schwereres Atom dar, sodass zunehmende Gehalte dieses Heteroatoms höhere Molekülmassen verursachen.
Demgegenüber zeigen die einzelnen Fraktionen fast ausschließlich gegenläufige Zusammenhänge, nach denen sich mit steigender Molmasse ein geringerer Gehalt an langkettigen Alkanen, aromatischen sowie sauerstoffhaltigen Verbindungen ergäbe. In Bezug auf die aliphatischen Kohlenwasserstoffe deuten die für die einzelnen Fraktionen gefundenen Zusammenhänge auf eine Abnahme der Methylgruppe (CH_3) und eine Zunahme der Methylengruppe (CH_2) hin, sodass die steigenden Molmassen auf eventuell stärker verzweigte Moleküle zurückzuführen wären. Insgesamt bilden die Korrelationen der einzelnen Fraktionen jedoch unerwartete Ergebnisse. Eine mögliche Ursache für diese unterwarteten Ergebnisse könnte die vergleichsweise geringe Probenanzahl sein, da innerhalb der Raffinerien selten mehr als sechs Proben vorliegen. Eine alternative Erklärung könnte nach Petersen et al. [22] und Redelius [26] hingegen die getrennte Untersuchung der einzelnen Fraktionen sein, da eine Fraktionierung des Bitumens die Beschaffenheit der einzelnen Fraktionen aufgrund der abweichenden Randbedingungen wie bspw. der Löslichkeitsbedingungen verändert [22, S. 17; 26]. Im Zusammenhang mit den Molmassenmittelwerten wäre somit bspw. eine veränderte Struktur der Moleküle innerhalb der einzelnen Fraktionen denkbar, da sich aufgrund der Abtrennung von den übrigen Fraktionen und dem Einsatz eines Lösemittels abweichende Löslichkeitsbedingungen einstellen könnten. Durch die veränderte Struktur könnten sich somit weiterhin auch veränderte Molekülgrößen und somit Molmasse ergeben. Dies sollte in künftigen Untersuchungen detaillierter analysiert werden.

Zusammenfassend lassen sich mithilfe der FTIR-Spektren grundsätzlich die Molmassenmittelwerte M_n und M_w der niedermolekularen Bestandteile beschreiben, zu denen die Moleküle der SC-Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der Mono-, Di-, Poly- und der Gesamtaromaten zählen. Für die höhermolekulare SC-Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen ergibt sich hingegen eine abnehmende Anpassungsgüte, während für die Fraktion der Asphaltene gar keine zufriedenstellenden Modelle erstellt werden konnten. Die Ursache der abnehmenden Anpassungsgüte wird auf die zunehmende Komplexität der Strukturen der höhermolekularen Bestandteile zurückgeführt.
In Bezug auf Zusammenhänge zwischen den Molmassenmittelwerten der einzelnen Fraktionen bzw. des Gesamtbitumens und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen können aufgrund gegenläufiger Korrelationen keine eindeutigen Aussagen getroffen werden.

12.2. Physikalische Kennwerte

12.2.1. Konventionelle Prüfgrößen

Nach der Auswertung der chemischen Kennwerte wurden weiterhin Zusammenhänge zwischen den FTIR-Spektren und den physikalischen Kennwerten des Bitumens untersucht. Dabei wurden zunächst die konventionellen Prüfgrößen in Form des Erweichungspunkts Ring und Kugel $T_{R\&K}$ nach DIN EN 1427 [139] und der Penetration PEN nach DIN EN 1426 [140] betrachtet (vgl. Abschnitt 8.3.3). Die Erfassung dieser Kennwerte in Abhängigkeit der FTIR-Spektren erfolgte wiederum mithilfe der PLSR auf Grundlage des Datensatzes I mit 60 Kalibrier- und 30 Validierproben (vgl. Abschnitt 9.2.2). In Bezug auf den Erweichungspunkt musste aufgrund eines fehlenden Messwerts jedoch eine Probe aus den Analysen ausgeschlossen werden, sodass sich für die Anpassung des Erweichungspunkts ein Kalibrierdatenset von 59 Proben ergab.[5]
Die Ergebnisse der ermittelten Modelle sind in Form der grafischen Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten konventionellen Prüfgrößen in Abbildung 12.6 dargestellt, wobei der Erweichungspunkt grundsätzlich in Kelvin und die Penentration in einem logarithmischen Maßstab betrachtet wurden.



(a) Erweichungspunkt $T_{R\&K}$ (7 PLSR-Komponenten)

(b) Penetration log PEN (7 PLSR-Komponenten)

Abb. 12.6.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten konventionellen Prüfgrößen des Bitumens

Zur Bewertung der Linearkombinationen in Bezug auf die mittleren Fehler RMSE wurde aufgrund der Untersuchung der Bitumenproben in verschiedenen Laboren die Vergleichspräzison der jeweiligen Norm herangezogen. Für den Erweichungspunkt liegt diese bei 2 K, sodass der mittlere Fehler des

[5] Bei dieser Probe handelt es sich um das Bitumen 70/100 I2 im einfach RTFOT-gealterten Zustand.

erstellten Modells mit dieser in einer Größenordnung liegen. Der mittlere Kalibrierfehler überschreitet den Wert von 2 K dabei geringfügig, was jedoch als annehmbar bewertet wird. Die mittleren Fehler der Anpassung weisen weiterhin ein günstiges Verhältnis zur Spanne des Erweichungspunkts von 28,8 K, hohe Bestimmtheitsmaße von über $R^2 = 81{,}0\,\%$ sowie eine relativ enge Anordnung der Proben um die Winkelhalbierende auf, sodass sich grundsätzlich eine gute Anpassung ergibt. In der grafischen Gegenüberstellung zeigen sich jedoch auch einige Auffälligkeiten, zu denen u.a. die deutlich von der Winkelhalbierenden abweichende Probe 70/100 G2 im einfach RTFOT-gealterten Zustand zählt. Diese Probe war bereits bei der Alterungsbetrachtung in Abschnitt 7 aufgefallen, da der Erweichungspunkt für diese deutlich von anderen Proben mit ähnlichen Penentrationswerten abweicht. Da sich für diese Probe in Bezug auf die übrigen Kennwerte wie z.B. im Black-Diagramm jedoch keine auffälligen Eigenschaften zeigen (vgl. Abschnitt 7), wurde an dieser Stelle ein fehlerhafter Erweichungspunkt vermutet. Grundsätzlich zeigt sich diese Probe im Zusammenhang mit der Ausreißeridentifizierung mittels der Boxplot-Diagramme jedoch nicht auffällig.
Als weitere Besonderheit der Anpassung liegen im Bereich hoher und niedriger Erweichungspunkte nur wenige Proben vor, was in ähnlicher Form bereits für die Anpassung des Asphaltengehalts festgestellt wurde. Für eine ideale Erfassung des Erweichungspunkts und die Reduzierung der Abweichungen in diesen Bereichen sollten weitere Proben mit sehr hohen und sehr geringen Eweichungspunkten in den Datensatz aufgenommen werden. Trotz dieser Auffälligkeiten wurde die Anpassung der FTIR-Spektren an den Erweichungspunkt als zufriedenstellend bewertet, wobei jedoch die vergleichsweise hohe Anzahl von sieben erforderlichen PLSR-Komponenten zu beachten ist.

Bezüglich der Vergleichspräzision der Penetration wird grundsätzlich zwischen Proben mit Penetrationswerten von $\text{PEN} < 50\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ und $\text{PEN} \geq 50\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ unterschieden, während im vorliegenden Datensatz Proben mit Penetrationswerten von $6\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm} \leq \text{PEN} \leq 98\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ und somit beider Kriterien vorliegen. Da der größere Anteil der Proben jedoch eine Penetration von $\text{PEN} < 50\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ aufweist, wurde für alle Proben die für diese Penetrationswerte geltende Vergleichspräzision von $3\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ zur Bewertung der Linearkombinationen herangezogen.[6] Um die mittleren Fehler der Linearkombination mit diesem Wert vergleichen zu können, wurden diese zunächst aus dem logarithmischen in den linearen Maßstab überführt. Dabei ergibt sich ein mittlerer Fehler von $1{,}16\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ für die Kalibrierung und von $1{,}19\,{}^1\!/_{10}\,\text{mm}$ für die Validierung, sodass diese in einem zufriedenstellenden Bereich liegen. Weiterhin verdeutlichen auch das günstige Verhältnis von mittlerem Fehler zur Spanne, die hohen Bestimmtheitsmaße von über $R^2 = 81{,}0\,\%$ und die grafische Gegenüberstellung die gute Anpassung der Penetration. Allerdings zeigt die grafische Gegenüberstellung auch, dass für eine ideale Anpassung und die Reduzierung der Abweichungen im Bereich niedriger Penetrationen in künftigen Untersuchungen weitere Proben mit geringen Penetrationswerten in den Datensatz aufgenommen werden sollten. Insgesamt lässt sich die Linearkombination zur Erfassung der Penetration jedoch als zufriedenstellend bewerten, wobei wiederum die hohe Anzahl von sieben erforderlichen PLSR-Komponenten zu berücksichtigen ist.

Für eine weitere mögliche Verbesserung der Modelle wurde zusätzlich eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien und der Raffineriegruppe B, C, I überprüft, wobei die Raffinerie H aufgrund von lediglich zwei vorliegenden Proben von den Analysen ausgeschlossen wurde. Innerhalb der einzelnen Raffinerien zeigt sich wiederum eine vergleichsweise geringe Probenanzahl, weshalb anstelle der Teilung in Kalibrier- und Validierdatenset eine Kreuzvalidierung durchgeführt wurde. Die Ergebnisse der ermittelten Linearkombinationen für die einzelnen Raffinerien sind für den Erweichungspunkt in Tabelle 12.7 und für die Penetration im Anhang C.4.4 zusammengefasst.

[6] Durch dieses Kriterium werden die Proben mit höheren Penetrationswerten strenger bewertet als in der Norm vorgegeben, sodass diese in jedem Fall den Anforderungen der DIN EN 1426 [140] entsprechen.

Tab. 12.7.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Erweichungspunkts $T_{R\&K}$ in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
A	12 (36)	329,0 K (Δ 21,9 K)	4	0,82 K	98,5 %	1,39 K	96,3 %
B	18 (54)	326,5 K (Δ 16,2 K)	5	0,85 K	97,1 %	1,68 K	90,0 %
C	5 (15)	330,3 K (Δ 26,9 K)	5	0,01 K	99,9 %	4,53 K	84,9 %
D	6 (18)	316,7 K (Δ 14,6 K)	4	0,67 K	98,5 %	1,78 K	92,8 %
E	6 (18)	336,1 K (Δ 18,8 K)	4	0,58 K	99,2 %	3,05 K	85,5 %
F	6 (18)	328,4 K (Δ 15,0 K)	3	0,35 K	99,5 %	0,77 K	98,3 %
G	15 (45)	328,5 K (Δ 18,8 K)	4	2,88 K	80,3 %	5,44 K	38,6 %
I	11 (33)	329,4 K (Δ 19,0 K)	5	0,83 K	98,2 %	2,35 K	88,1 %
J	8 (24)	327,6 K (Δ 14,6 K)	2	2,17 K	83,6 %	3,21 K	72,4 %
B+C+I	34 (102)	328,3 K (Δ 28,8 K)	4	1,80 K	92,1 %	2,64 K	84,0 %

Die getrennte Betrachtung der Raffinerien führt für die Anpassung des Erweichungspunkts lediglich für eine einzelne Raffinerie zu einer Verbesserung, während für andere Raffinerien sogar Verschlechterungen festzustellen sind. So überschreitet eine Vielzahl der mittleren Fehler der Linearkombinationen die von der Norm vorgegebene Vergleichspräzision von 2 K, wozu die mittleren Kalibrier- und Validierfehler der Anpassung der Raffinerien G und J sowie die Validierfehler der Raffinerien C, E, I und der Raffineriegruppe B, C und I zählen. Bei der Raffinerie C könnte die unbefriedigende Anpassung möglicherweise auf die sehr geringe Anzahl von lediglich fünf Proben zurückzuführen sein, die für die Erfassung dieser konventionellen Prüfgröße aus den FTIR-Spektren nicht ausreichen. Die höchsten mittleren Fehler ergeben sich für die Anpassung der Raffinerie G, zu der auch die bereits als auffällig identifizierte Probe 70/100 G2 im einfach RTFOT-gealterten Zustand zählt. Doch auch eine wiederholte Analyse unter Ausschluss dieser Probe führt zu keiner zufriedenstellenden Anpassung des Erweichungspunkts. Trotz der hohen absoluten mittleren Fehler zeigt sich für diese grundsätzlich jedoch ein günstiges Verhältnis zur auftretenden Spanne des Erweichungspunkts, wobei dieses günstige Verhältnis für die Raffinerie G nur nach einer Eliminierung der Probe 70/100 G2 1xRTFOT erreicht wird. Auch die Bestimmtheitsmaße liegen mit Werten von größtenteils $R^2 \geq 81{,}0\,\%$ generell in einem zufriedenstellenden Bereich, während sich für die Raffinerien G und J insbesondere für die Validierung jedoch deutlich geringere Bestimmtheitsmaße ergeben. Aufgrund dieser Ergebnisse in Bezug auf die mittleren Fehler sowie die Bestimmtheitsmaße werden die Anpassungen für die Raffinerien C, G und J als insgesamt nicht zufriedenstellend bewertet. Für die übrigen Raffinerien ergeben sich teilweise ebenfalls Verschlechterungen der Anpassungen gegenüber der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien, wobei diese aufgrund des günstigen Verhältnisses von mittlerem Fehler zur Spanne, den hohen Bestimmtheitsmaßen sowie der vergleichsweise geringen Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten dennoch eine grobe Abschätzung des Erweichungspunkts erlauben.

Für die Anpassung der Penetration ergeben sich durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien hingegen überwiegend Verbesserungen der Anpassungen, da sich die mittleren Fehler unterhalb

der Vergleichspräzision von 3 1/10 mm und in einem günstigen Verhältnis zur auftretenden Spanne zeigen, sich zudem hohe Bestimmtheitsmaße von größtenteils über $R^2 = 81{,}0\,\%$ und eine Anzahl von drei bis sechs erforderlichen PLSR-Komponenten einstellen (vgl. Anhang C.4.4).
Nach diesen Auswertungen zeigen sich somit unterschiedliche Ergebnisse für die Erfassung der beiden betrachteten konventionellen Prüfgrößen. Für den Erweichungspunkt ist dabei mithilfe der FTIR-Spektren lediglich eine grobe Erfassung und somit eine grobe Abschätzung des Kennwerts möglich, während sich für die Penetration sowohl für eine gemeinsame als auch für eine getrennte Raffineriebetrachtung eine zufriedenstellende Beschreibung anhand der Spektren ergibt.

Als weiterer, interessanter Aspekt wurde untersucht, welche Wellenzahlbereiche bzw. Verbindung zur Erfassung der konventionellen Prüfgrößen relevant sind. Nach den Regressionskoeffizienten ist wiederum nahezu das gesamte Spektrum entscheidend, wobei sich für die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien sowie die einzelnen Raffinerien zwar vergleichbare qualitative Verläufe, aber unterschiedliche Gewichtungen der einzelnen Bereiche ergeben (vgl. Anhang C.4.4). Diese Beobachtung ist durchaus plausibel, da die physikalischen Eigenschaften wesentlich durch die Asphaltene bestimmt bzw. beeinflusst werden. Für die Asphaltene wurden im Abschnitt 12.1.1 ebenfalls unterschiedliche Gewichtungen der einzelnen Wellenzahlbereiche zur Erfassung der Gehalte festgestellt, die auf die variierende Zusammensetzung der Asphaltene für die Bitumen der unterschiedlichen Raffinerien zurückzuführen sind und somit auch für die Erfassung der konventionellen Prüfgrößen auftreten. Zusätzlich verdeutlicht die Relevanz des nahezu gesamten Spektrums, dass alle im Bitumen vorliegenden Verbindungen einen Einfluss auf die konventionellen Prüfgrößen und die dahinter stehenden Eigenschaften aufweisen.
Um darüber hinaus allgemeine Zusammenhänge zwischen den Verbindungen im Bitumen einerseits und dem Erweichungspunkt sowie der Penetration andererseits zu finden, wurden wiederum die Peakflächen der Spektren den gemessenen Kennwerten gegenübergestellt und Korrelationsanalysen durchgeführt. Die ermittelten Korrelationsrichtungen sind in Tabelle 12.8 zusammengefasst.

Tab. 12.8.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und den konventionellen Prüfgrößen (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation)

		Erweichungspunkt $T_{R\&K}$	Nadelpenetration PEN
Aliphatische Strukturen			
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$		
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$		
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)		
Bande bei 960 cm^{-1}		↓	↑
Aromatische Strukturen			
Aromaten	$\nu(C=C)$	↑	↓
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓	↑
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$		
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$		
Sauerstoffhaltige Strukturen			
Hydroxygruppe	$\nu(OH)$	↑	↓
Carbonyle	$\nu(C=O)$	↑	↓
Sulfoxide	$\nu(S=O)$	↑	↓
Bande bei 1.305 cm^{-1}			
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑	↓

Demnach zeigt sich mit steigendem Erweichungspunkt eine Abnahme der Bande bei ca. 960 cm^{-1} und somit vermutlich eine Abnahme oder Veränderung der Alkene, eine Zunahme der aromatischen Strukturen ($\nu(C=C)$) und eine Veränderung deren Substituenten ($\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$) sowie eine Zunahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Hydroxygruppe ($\nu(OH)$), der Carbonyle ($\nu(C=O)$),

der Sulfoxide (ν(S = O)) sowie der Bande bei 1.160 cm^{-1} und somit vermutlich der Sulfone oder Ketone. Nach diesen Ergebnissen ist das Anwachsen des Erweichungspunkts somit insbesondere mit einer Zunahme der Polarität der Bitumenbestandteile verbunden, die sich durch die vermehrten aromatischen und sauerstoffhaltigen Strukturen ergibt. Diese Beobachtung zeigt sich durchaus plausibel, da mit steigender Polarität eine wachsende Viskosität des Bitumens und damit auch ein Anstieg des Erweichungpunkts einhergeht (vgl. Abschnitt 4.1.3). Zudem scheinen die aliphatischen Doppelbindungen mit steigendem Erweichungspunkt abzunehmen bzw. sich zu verändert, was in Anlehnung an die bisherige Auswertung als eine Begleiterscheinung der Alterung bewertet werden kann (vgl. Abschnitt 11.2).
Für die Penetration zeigen sich gegenüber dem Erweichungspunkt gegenläufige Tendenzen für die Zusammenhänge zu den verschiedenen Wellenzahlbereichen bzw. Verbindungen, sodass die Zunahme der aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen und somit der Polarität im Bitumen mit einer Abnahme der Penetration einhergeht. Durch die zunehmende Polarität und die steigenden Wechselwirkungen im Bitumen steigt dementsprechend die Härte des Bitumens an. Grundsätzlich zeigen die Korrelationen, dass mit zunehmendem Gehalt an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen die Härte der Bitumenproben zunimmt. Somit bestätigen diese Ergebnisse die bisherigen Erkenntnisse in Bezug auf die übergeordneten Eigenschaften der Bitumen, für die mit fortschreitender Alterung und zunehmend härterer Sorte ebenfalls ein Anstieg der aromatischen und sauertoffhaltigen Verbindungen zu beobachten ist (vgl. Abschnitt 11.2 und 11.3).

Zusammenfassend erlauben die FTIR-Spektren nach diesen Analysen eine grobe Erfassung des Erweichungspunkts sowie eine präzise Beschreibung und Abschätzung der Penetration. Weiterhin zeigt sich mit zunehmendem Erweichungspunkt und abnehmender Penetration ein Anstieg der aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bitumen.

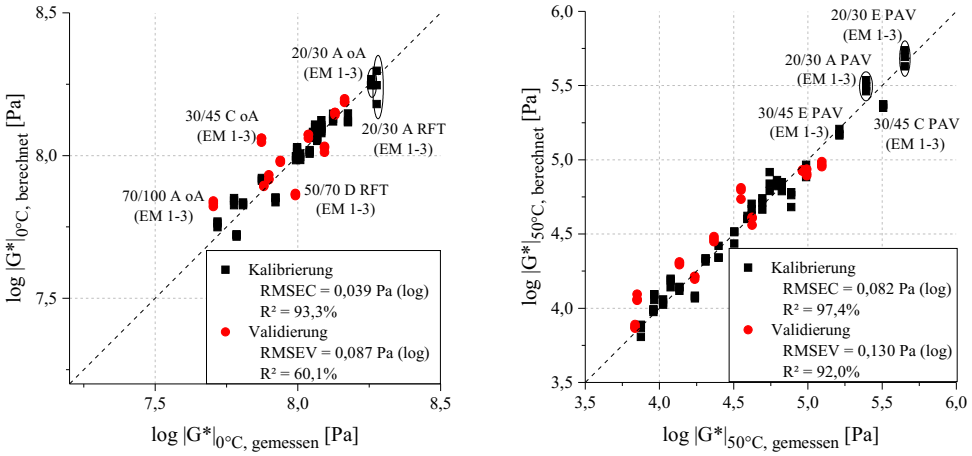
12.2.2. DSR - Komplexer Schermodul

Neben den konventionellen Prüfgrößen wurden weiterhin auch performance-orientierte bzw. rheologische Kennwerte betrachtet, zu denen u.a. der mittels DSR bestimmte komplexe Schermodul |G*| zählt (vgl. Abschnitt 8.3.2). Der komplexe Schermodul wurde dabei auf unterschiedlichen Temperaturstufen bestimmt, wobei für eine möglichst präzise Erfassung des komplexen Schermoduls für jede Temperaturstufe ein eigenes Modell erstellt wurde. Weiterhin wurde der komplexe Schermodul in einem logarithmischen Maßstab betrachtet, um das exponentielle Verhalten des Kennwerts mithilfe einer Linearkombination erfassen zu können. Zur Beschreibung des komplexen Schermoduls mithilfe der FTIR-Spektren lagen zwei verschiedene Datensätze vor, da die Proben durch zwei unterschiedliche Messmethodiken charakterisiert wurden (vgl. Abschnitt 8.3.2). Dabei handelt es sich zum einen um den Datensatz II mit 23 Kalibrier- und neun Validierproben. Für die Proben dieses Datensatzes wurde der komplexe Schermodul auf den Temperaturstufen zwischen 0°C und 90°C bestimmt, wobei die Untersuchung der Proben 20/30 A und 20/30 E im PAV-gealterten Zustand aufgrund der zu steifen Konsistenz auf der Temperaturstufe von 0°C nicht möglich war und diese daher für diese Temperaturstufe aus dem Datensatz ausgeschlossen wurden. Zum anderen handelt es sich um den Datensatz III mit 31 Kalibrier- und 13 Validierproben, die auf Temperaturstufen von 30°C bis 100°C untersucht wurden. Die Ergebnisse der ermittelten Linearkombinationen wurden zunächst für den Datensatz II betrachtet, wobei diese in Tabelle 12.9 zusammengefasst sind.
Zur Bewertung der Linearkombinationen wurden wiederum die mittleren Fehler der Anpassungen den Präzisionswerten der Norm gegenübergestellt, wobei in der DIN EN 14770 [149] eine zulässige Abweichung von 15 % für die Wiederholpräzision des komplexen Schermoduls angegeben ist. Mit mittleren Abweichungen für den logarithmischen Maßstab von maximal 4,0 % und für den rückgerechneten

Tab. 12.9.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
0°C	$\bar{x}_{Kal} = 1,00 \cdot 10^8$ Pa ($\Delta_{Kal} = 1,37 \cdot 10^8$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 1,14 \cdot 10^8$ Pa ($\Delta_{Val} = 1,04 \cdot 10^8$ Pa)	7	0,039 Pa (log) 1,1 Pa	93,3 %	0,087 Pa (log) 1,2 Pa	60,1 %
10°C	$\bar{x}_{Kal} = 3,27 \cdot 10^7$ Pa ($\Delta_{Kal} = 6,70 \cdot 10^7$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 3,27 \cdot 10^7$ Pa ($\Delta_{Val} = 4,45 \cdot 10^7$ Pa)	7	0,055 Pa (log) 1,1 Pa	95,6 %	0,108 Pa (log) 1,3 Pa	79,3 %
20°C	$\bar{x}_{Kal} = 8,06 \cdot 10^6$ Pa ($\Delta_{Kal} = 2,48 \cdot 10^7$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 7,49 \cdot 10^6$ Pa ($\Delta_{Val} = 1,19 \cdot 10^7$ Pa)	7	0,067 Pa (log) 1,2 Pa	95,9 %	0,114 Pa (log) 1,3 Pa	87,8 %
30°C	$\bar{x}_{Kal} = 1,72 \cdot 10^6$ Pa ($\Delta_{Kal} = 7,25 \cdot 10^6$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 1,48 \cdot 10^6$ Pa ($\Delta_{Val} = 2,61 \cdot 10^6$ Pa)	7	0,074 Pa (log) 1,2 Pa	97,1 %	0,129 Pa (log) 1,3 Pa	90,1 %
40°C	$\bar{x}_{Kal} = 3,39 \cdot 10^5$ Pa ($\Delta_{Kal} = 1,78 \cdot 10^6$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 2,64 \cdot 10^5$ Pa ($\Delta_{Val} = 5,35 \cdot 10^5$ Pa)	7	0,078 Pa (log) 1,2 Pa	97,4 %	0,121 Pa (log) 1,3 Pa	92,6 %
50°C	$\bar{x}_{Kal} = 78.030$ Pa ($\Delta_{Kal} = 4,43 \cdot 10^5$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 54.927$ Pa ($\Delta_{Val} = 1,17 \cdot 10^5$ Pa)	7	0,082 Pa (log) 1,2 Pa	97,4 %	0,130 Pa (log) 1,3 Pa	92,0 %
60°C	$\bar{x}_{Kal} = 17.149$ Pa ($\Delta_{Kal} = 1,01 \cdot 10^5$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 11.476$ Pa ($\Delta_{Val} = 26.560$ Pa)	7	0,081 Pa (log) 1,2 Pa	97,4 %	0,115 Pa (log) 1,3 Pa	93,1 %
70°C	$\bar{x}_{Kal} = 4.487$ Pa ($\Delta_{Kal} = 25.536$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 2.908$ Pa ($\Delta_{Val} = 6.784$ Pa)	7	0,081 Pa (log) 1,2 Pa	97,2 %	0,120 Pa (log) 1,3 Pa	91,7 %
80°C	$\bar{x}_{Kal} = 1.281$ Pa ($\Delta_{Kal} = 6.982$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 947$ Pa ($\Delta_{Val} = 1.830$ Pa)	7	0,089 Pa (log) 1,2 Pa	96,5 %	0,101 Pa (log) 1,3 Pa	93,2 %
90°C	$\bar{x}_{Kal} = 403$ Pa ($\Delta_{Kal} = 1.837$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 298$ Pa ($\Delta_{Val} = 525$ Pa)	7	0,077 Pa (log) 1,2 Pa	96,8 %	0,098 Pa (log) 1,3 Pa	92,1 %

linearen Maßstab von unter 1,0 % sowie den günstigen Verhältnissen dieser Abweichungen zu der Spanne des komplexen Schermoduls ergeben sich zufriedenstellende Anpassungen, die weiterhin durch die hohen Bestimmtheitsmaße von über $R^2 = 81,0\,\%$ auf nahezu allen Temperaturstufen bestätigt werden. Lediglich auf den Temperaturstufen von 0°C und 10°C weisen diese für die Validierung geringere Werte auf, weshalb die Anpassungen insbesondere auf einer Temperaturstufe von 0°C als unbefriedigend bewertet werden. Die Ursache für diese geringen Bestimmtheitsmaße liegt in den vergleichsweise starken Streuungen der Validierproben um die Winkelhalbierende, was in der grafischen Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Kennwerte für die Temperaturstufe von 0°C deutlich wird (vgl.Abbildung 12.7a). Demnach scheinen im Bereich der tieferen Temperaturen Einflussfaktoren auf



(a) Temperaturstufe 0°C **(b)** Temperaturstufe 50°C

Abb. 12.7.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten komplexen Schermoduls |G*| auf verschiedenen Temperaturstufen

die Steifigkeit des Bitumens zu wachsen, die mithilfe der Spektren nicht erfasst werden können. Diese Einflussfaktoren könnten bspw. die Molekülgrößen der höhermolekularen Bestandteile des Bitumens sein, da diese nach dem kolloidalen Modell die Mizellen des Bitumens bilden. Bei sinkenden Temperaturen steigt sowohl die Anzahl als auch die Größe dieser Mizellen, sodass diese die physikalischen Eigenschaften zunehmend beeinflussen (vgl. Abschnitt 3.3). Da die Molekülgröße der höhermolekularen Bestandteile mithilfe der FTIR-Spektren nicht erfasst werden kann (vgl. Abschnitt 12.1.3), wäre dies eine mögliche Erklärung für die unbefriedigende Anpassung des komplexen Schermoduls auf den tieferen Temperaturstufen.

Abbildung 12.7 zeigt neben der Temperaturstufe von 0°C weiterhin die grafische Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten komplexen Schermoduls für eine Temperatur von 50°C, wobei sich die Proben auf dieser Temperaturstufe deutlich näher an der Winkelhalbierenden anordnen und somit die zufriedenstellende Anpassung auf den höheren Temperaturstufen bestätigen. Wie bereits bei der Auswertung des Asphaltengehalts und der konventionellen Prüfgrößen wird anhand der grafischen Gegenüberstellung wiederum deutlich, dass für ideale Anpassungen weitere Proben mit insbesondere hohen Werten für den komplexen Schermodul herangezogen werden sollten.

Grundsätzlich zeigen sich für die Erfassung und Beschreibung des komplexen Schermoduls auf den Temperaturstufen von 20°C bis 90°C mithilfe der FTIR-Spektren zufriedenstellende Modelle, wobei die Linearkombinationen jedoch wie auch bei den konventionellen Prüfgrößen auf einer vergleichsweise hohen Anzahl von sieben erforderlichen PLSR-Komponenten basieren.

Für den Datensatz III konnten ebenfalls zufriedenstellende Anpassungen für den komplexen Schermodul bei einer gleichzeitig geringeren Anzahl von fünf PLSR-Komponenten erreicht werden, was in Anhang C.4.5 gezeigt ist. Für diesen Datensatz ergibt sich eine abnehmende Anpassungsgüte für den sehr hohen Temperaturbereich zwischen 80°C und 100°C, was möglicherweise auf die mit steigenden Temperaturen abnehmende Spanne des komplexen Schermoduls zurückzuführen sein könnte.

Für eine mögliche Verbesserung der Anpassungen erfolgte in einem weiteren Schritt die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien für die beiden Datensätze, wobei aufgrund der geringen Probenanzahl je Raffinerie wiederum auf eine Unterteilung in Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet und stattdessen eine Kreuzvalidierung herangezogen wurde. Aufgrund der geringen Probenanzahl sind die ermittelten Modelle dieser Analysen abermals als Trends bzw. tendenzielle Erkenntnisse zu bewerten. Nach den Ergebnissen dieser Analysen kann durch die getrennte Betrachtung der Raffinerien die Anpassungsgüte für die Beschreibung des komplexen Schermoduls noch verbessert werden, wobei

sich auch an dieser Stelle eine abnehmende Güte für den tiefen (< 20°C bis 30°C) sowie den sehr hohen Temperaturbereich (80°C bis 90°C) ergibt (vgl. Anhang C.4.5). Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass auch der komplexe Schermodul insbesondere im mittleren Temperaturbereich mithilfe der FTIR-Spektren beschrieben werden kann. Die Beschreibung ist dabei sowohl für eine gemeinsame als auch eine getrennte Betrachtung der Raffinerien möglich.

Da sich der komplexe Schermodul grundsätzlich mithilfe der FTIR-Spektren erfassen lässt, wurden in einem nächsten Schritt die für diese Erfassung relevanten Wellenzahlbereiche und somit Verbindungen im Bitumen untersucht. Anhand der Regressionskoeffizienten ist dabei wie bereits bei den konventionellen Prüfgrößen nahezu das gesamte Spektrum relevant, wobei in Abhängigkeit der betrachteten Raffinerien sowie den Temperaturstufen unterschiedliche Gewichtungen der einzelnen Bereiche festgestellt werden konnten (vgl. Anhang C.4.5). Analog zu den Ausführungen zum Erweichungspunkt und der Nadelpenetration ist diese Beobachtung ebenfalls plausibel, da das rheologische Verhalten zum einen abermals durch die Asphaltene beeinflusst wird und diese in Abhängigkeit der Raffinerie unterschiedliche Strukturen aufweisen. Zum anderen erklärt sich die Bedeutung des gesamten Spektrums dadurch, dass alle im Bitumen vorkommenden Verbindungen relevant für die physikalischen und insbesondere die rheologischen Eigenschaften sind.
Für eine tiefergehende Aussage über die Zusammenhänge zwischen der Steifigkeit und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen wurden in einem weiteren Schritt wiederum die Peakflächen der verschiedenen Wellenzahlbereiche herangezogen, die dem komplexen Schermodul in Form von Korrelationsanalysen gegenübergestellt wurden. Dabei konnten sowohl für den Datensatz II als auch für den Datensatz III insbesondere Zusammenhänge zu verschiedenen aromatischen und sauerstoffhaltigen Strukturen gefunden werden. In Bezug auf die aromatischen Verbindungen zeigt sich mit wachsendem komplexen Schermodul grundsätzlich eine Zunahme der Bande der C=C-Doppelbindungen ($\nu(\mathrm{C=C})$), während die Abnahme der Bande der substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ($\delta(\mathrm{CH_{arom.,1\text{-}2\,H}})$) auf eine Veränderung der aromatischen Strukturen hindeutet. Für die sauerstoffhaltigen Strukturen konnte mit steigendem komplexen Schermodul eine Zunahme der Hydroxygruppe ($\nu(\mathrm{OH})$), der Carbonyle ($\nu(\mathrm{C=O})$), der Sulfoxide ($\nu(\mathrm{S=O})$) sowie der Bande bei ca. 1.160 $\mathrm{cm^{-1}}$ und somit vermutlich der Sulfone oder Ketone festgestellt werden. Darüber hinaus stellt sich mit steigendem komplexen Schermodul eine Abnahme der Bande bei ca. 960 $\mathrm{cm^{-1}}$ ein, was auf einen Rückgang bzw. eine Veränderung der Alkene hindeutet. Nach diesen Ergebnissen wird die Steifigkeit des Bitumens durch die Zunahme der aromatischen und sauerstoffhaltigen Strukturen verstärkt, während zudem die Alkene abnehmen bzw. sich verändern. Diese Ergebnisse bestätigen somit die Erkenntnisse bezüglich der konventionellen Prüfgrößen, für die mit steigendem Gehalt an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen eine zunehmend zähere Konsistenz sowie eine Zunahme der Bitumenhärte festgestellt wurde (vgl. Abschnitt 12.2.1).

Zusammenfassend ist mithilfe der FTIR-Spektren die Erfassung und Beschreibung des komplexen Schermoduls möglich, wobei eine abnehmende Anpassungsgüte für tiefe und sehr hohe Temperaturstufen festgestellt wurde. In Bezug auf die Struktur des Bitumens zeigt sich mit steigender Steifigkeit insbesondere eine Zunahme der aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bindemittel.

12.2.3. DSR - Phasenwinkel

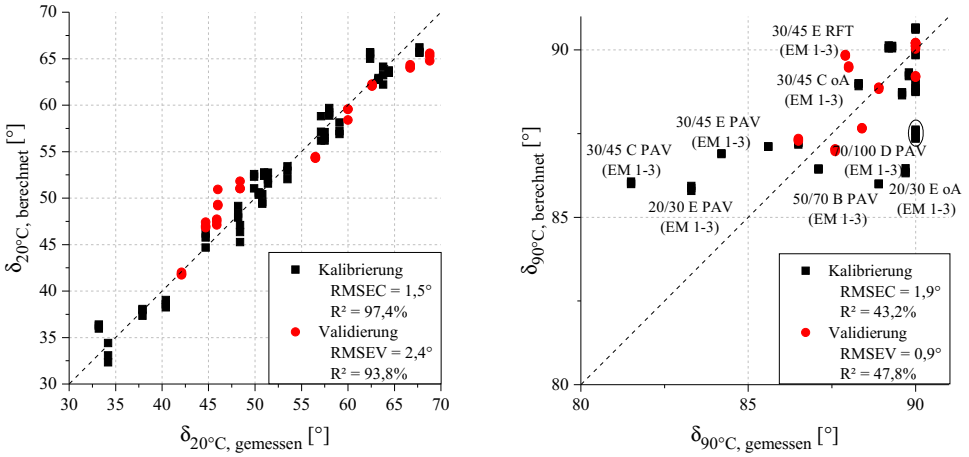
Als weiterer rheologischer Kennwert wurde der Phasenwinkel δ betrachtet, der wie auch der komplexe Schermodul $|G^*|$ mithilfe des DSR bestimmt wurde (vgl. Abschnitt 8.3.2). Aufgrund der verschiedenen Messmethodiken wurden auch an dieser Stelle die Datensätze II und III herangezogen, wobei aus

Tab. 12.10.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
0°C	$\bar{x}_{Kal} = 29,3°$ ($\Delta_{Kal} = 19,7°$) $\bar{x}_{Val} = 29,8°$ ($\Delta_{Val} = 18,7°$)	7	1,2° 4,1 %	93,9 %	1,3° 4,4 %	94,5 %
10°C	$\bar{x}_{Kal} = 40,2°$ ($\Delta_{Kal} = 29,3°$) $\bar{x}_{Val} = 42,5°$ ($\Delta_{Val} = 25,8°$)	7	1,4° 3,5 %	96,4 %	2,1° 4,9 %	93,6 %
20°C	$\bar{x}_{Kal} = 52,1°$ ($\Delta_{Kal} = 34,5°$) $\bar{x}_{Val} = 54,5°$ ($\Delta_{Val} = 26,7°$)	7	1,5° 2,9 %	97,4 %	2,4° 4,4 %	93,8 %
30°C	$\bar{x}_{Kal} = 62,7°$ ($\Delta_{Kal} = 39,3°$) $\bar{x}_{Val} = 64,6°$ ($\Delta_{Val} = 22,3°$)	7	1,5° 2,4 %	97,9 %	1,6° 2,5 %	97,1 %
40°C	$\bar{x}_{Kal} = 70,3°$ ($\Delta_{Kal} = 35,8°$) $\bar{x}_{Val} = 71,7°$ ($\Delta_{Val} = 17,6°$)	7	1,3° 1,8 %	98,1 %	1,9° 2,6 %	93,7 %
50°C	$\bar{x}_{Kal} = 75,9°$ ($\Delta_{Kal} = 31,7°$) $\bar{x}_{Val} = 77,0°$ ($\Delta_{Val} = 14,6°$)	7	1,3° 1,7 %	97,5 %	2,3° 3,0 %	86,3 %
60°C	$\bar{x}_{Kal} = 80,6°$ ($\Delta_{Kal} = 26,1°$) $\bar{x}_{Val} = 81,7°$ ($\Delta_{Val} = 12,3°$)	5	2,7° 3,3 %	85,4 %	2,7° 3,3 %	69,0 %
70°C	$\bar{x}_{Kal} = 84,2°$ ($\Delta_{Kal} = 20,5°$) $\bar{x}_{Val} = 85,3°$ ($\Delta_{Val} = 8,9°$)	5	2,2° 2,6 %	83,6 %	2,2° 2,6 %	56,3 %
80°C	$\bar{x}_{Kal} = 86,6°$ ($\Delta_{Kal} = 14,0°$) $\bar{x}_{Val} = 87,4°$ ($\Delta_{Val} = 5,8°$)	5	1,7° 2,0 %	80,7 %	1,7° 1,9 %	46,5 %
90°C	$\bar{x}_{Kal} = 88,3°$ ($\Delta_{Kal} = 8,5°$) $\bar{x}_{Val} = 88,7°$ ($\Delta_{Val} = 3,5°$)	3	1,9° 2,2 %	43,2 %	0,9° 1,0 %	47,8 %

dem Datensatz II wiederum die für die Messtechnik zu steifen Proben 20/30 A und 20/30 E im PAV-gealterten Zustand auf einer Temperaturstufe von 0°C eliminiert wurden. Analog zur Auswertung des komplexen Schermoduls wurden auch für den Phasenwinkel Modelle für jede Temperaturstufe erstellt, wobei die Ergebnisse für den Datensatz II in Tabelle 12.10 zusammengefasst sind. Zur Bewertung der mittleren Fehler der Linearkombinationen wurde wiederum die Wiederholpräzision nach DIN EN 14770 [149] herangezogen, die für den Phasenwinkel bei einer zulässigen Abweichung von 3° liegt. Diese zulässige Abweichung wird von allen mittleren Kalibrier- und Validierfehlern unterschritten, die somit auf zufriedenstellende Anpassungen hindeuten. Weiterhin stellt sich mit Ausnahme der Stufe von 90°C auf allen Temperaturstufen ein günstiges Verhältnis des mittleren Fehlers zur Spanne des

Phasenwinkels ein. Durch die Betrachtung der Bestimmtheitsmaße lassen sich die zufriedenstellenden Ergebnisse in Bezug auf den mittleren Fehler jedoch lediglich bis zu einer Temperaturstufe von 50°C bestätigen, wobei für die Stufen zwischen 0°C und 50°C hohe bis sehr hohe Bestimmtheitsmaße von über $R^2 = 81{,}0\,\%$ und größtenteils sogar über $R^2 = 90{,}0\,\%$ erreicht werden. Ab einer Temperatur von 60°C nehmen die Bestimmtheitsmaße insbesondere für die Validierung deutlich ab, sodass diese unterhalb von $R^2 = 81{,}0\,\%$ und lediglich für die Temperaturstufe von 60°C über $R^2 = 64{,}0\,\%$ liegen. Diese abnehmenden Bestimmtheitsmaße sind auf stark zunehmende Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierenden zurückzuführen, sodass die Anpassungen keine zufriedenstellende Beschreibung und Vorhersage des Phasenwinkels erlauben. Die Ursache für die abnehmende Anpassungsgüte liegt in den Eigenschaften des Bitumens, da dieses mit steigenden Temperaturen ein zunehmend viskoses Verhalten aufweist. Dieses zunehmend viskose Verhalten bedingt eine Annäherung des Phasenwinkels an einen Wert von $\delta = 90°$, sodass sich auch die Spanne der auftretenden Phasenwinkel mit steigender Temperatur verkleinert (vgl. Tabelle 12.10). Die Eigenschaften der verschiedenen Bitumen näheren sich somit stetig an, sodass sich die Proben weniger gut unterscheiden lassen und die Güte der Anpassungen abnimmt. Zur Veranschaulichung der Beobachtungen zeigt Abbildung 12.8 die grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Phasenwinkel auf ausgewählten Temperaturstufen.



(a) Temperaturstufe 20°C **(b)** Temperaturstufe 90°C

Abb. 12.8.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Phasenwinkels δ auf verschiedenen Temperaturstufen

Die grafische Gegenüberstellung verdeutlicht die hohe Anpassungsgüte für eine Temperaturstufe von 20°C, während für eine Temperaturstufe von 90°C die Annäherung des Phasenwinkels an einen Wert von $\delta = 90°$ festzustellen ist. Bei dieser Temperatur weist der Großteil der Proben bereits einen Phasenwinkel von über $\delta = 85°$ auf, während zudem die starken Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende deutlich werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass der Phasenwinkel mithilfe der FTIR-Spektren im tieferen und mittleren Temperaturbereich beschrieben und erfasst werden kann. Ab einer Temperatur von ca. 60°C sind die Anpassungen aufgrund der Annäherung des Phasenwinkels an einen Wert von $\delta = 90°$ jedoch nicht zufriedenstellend. Für die Anpassungen des Phasenwinkels bis zu einer Temperaturstufe von 50°C bleibt zudem zu beachten, dass die Modelle wie bereits die Linearkombinationen der konventionellen Prüfgrößen und des komplexen Schermoduls auf einer vergleichsweise hohen Anzahl von sieben PLSR-Komponenten basieren.

Die gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf den Phasenwinkel können zudem durch die Ergebnisse der Analysen des Datensatzes III bestätigt werden, wobei ebenfalls ab einer Temperaturstufe von 60°C eine Abnahme der Anpassungsgüte zu beobachten ist (vgl. Anhang C.4.6).

Für eine mögliche Verbesserung der Ergebnisse insbesondere in Bezug auf die Anpassung im höheren Temperaturbereich erfolgte weiterhin eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien. Aufgrund der geringen Probenanzahl innerhalb der Raffinerien wurde zur Überprüfung der Linearkombinationen wiederum eine Kreuzvalidierung durchgeführt, während die Erkenntnisse der Analysen erneut als Trends zu bewerten sind. Anhand dieser Analysen konnte die zufriedenstellende Erfassung des Phasenwinkels mithilfe der FTIR-Spektren bestätigt werden, wobei wiederum eine abnehmende Anpassungsgüte mit steigender Temperaturen ab 50°C bis 60°C festzustellen ist (vgl. Anhang C.4.6). Gleichzeitig reduziert sich die Anzahl der erforderlichen PLSR-Komponenten auf maximal vier, während die mittleren Fehler jedoch zum Teil die nach Norm zulässige Abweichung von 3° leicht überschreiten. Da diese Überschreitungen jedoch in einem Bereich von maximal 0,2° liegen, wird diese als annehmbar bewertet. Grundsätzlich ist nach diesen Ergebnissen sowohl für eine gemeinsame als auch für eine getrennte Betrachtung der Raffinerien eine Beschreibung des Phasenwinkels mithilfe der FTIR-Spektren möglich, wobei sich aufgrund des zunehmend viskosen Verhaltens des Bitumens ab einer Temperaturstufe von ca. 60°C eine merklich abnehmende Anpassungsgüte zeigt.

In einem weiteren Schritt wurden wiederum die für die Erfassung der Kenngröße relevanten Wellenzahlbereiche und somit Verbindungen im Bitumen untersucht. Nach den Regressionskoeffizienten ist dabei abermals nahezu das gesamte Spektrum relevant (vgl. Anhang C.4.6), was zum einen wiederum auf den starken Einfluss der Asphaltene auf das Verformungsverhalten des Bitumens zurückzuführen ist. Zum anderen verdeutlicht diese Beobachtung, dass wie bei den konventionellen Prüfgrößen und dem komplexen Schermodul alle im Bitumen vorliegenden Verbindungen die physikalischen Eigenschaften des Binders beeinflussen.
Um gezieltere Aussagen über die Zusammenhänge zwischen dem Phasenwinkel und somit dem Verformungsverhalten des Binders einerseits und den Verbindungen im Bitumen andererseits treffen zu können, wurden wiederum die Korrelationsrichtungen zwischen dem gemessenen Phasenwinkel und den Peakflächen der in den Spektren auftretenden Banden bestimmt. Dabei zeigen sich auch für den Phasenwinkel Zusammenhänge zu den aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, wobei mit abnehmendem Phasenwinkel eine grundsätzliche Zunahme der Aromaten ($\nu(\mathrm{C=C})$) festzustellen ist. Zudem deutet die Abnahme der substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ($\delta(\mathrm{CH_{arom.,1\text{-}2\,H}})$) auf eine Veränderung der Aromatenstruktur mit abnehmendem Phasenwinkel hin. Für die sauerstoffhaltigen Verbindungen zeigt sich mit abnehmendem Phasenwinkel eine Zunahme der Hydroxygruppe ($\nu(\mathrm{OH})$), der Carbonyle ($\nu(\mathrm{C=O})$), der Sulfoxide ($\nu(\mathrm{S=O})$) sowie der Bande bei ca. 1.160 $\mathrm{cm^{-1}}$ und somit vermutlich der Sulfone oder Ketone. Zudem ergibt sich mit abnehmendem Phasenwinkel eine Abnahme der Bande bei ca. 960 $\mathrm{cm^{-1}}$ und somit vermutlich eine Veränderung der aliphatischen C=C-Doppelbindungen im Bitumen.
Insgesamt ist ein abnehmender Phasenwinkel bzw. ein ansteigendes elastisches Verformungsverhalten des Binders daher mit einer Zunahme der aromatischen und sauerstoffhaltigen Strukturen im Bitumen verbunden. Diese Beobachtung bestätigt somit die vorherigen Erkenntnisse zu den physikalischen Kennwerten, da mit einem Anstieg der aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bitumen neben dem elastischen Verformungsverhalten auch die Steifigkeit, die Härte sowie die Zähigkeit des Bindemittels wächst (vgl. Abschnitt 12.2.1 und 12.2.2).

Zusammenfassend konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, dass der Phasenwinkel mithilfe der FTIR-Spektren erfasst werden kann. Mit steigenden Temperaturen ab ca. 50°C ist aufgrund des zunehmend viskosen Verhaltens des Bitumens jedoch eine abnehmende Anpassungsgüte festzustellen, während in Bezug auf die Struktur des Bitumens mit zunehmend elastischem Verformungsverhalten auch der Gehalt an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen zunimmt.

12.2.4. BBR - Steifigkeit und m-Wert

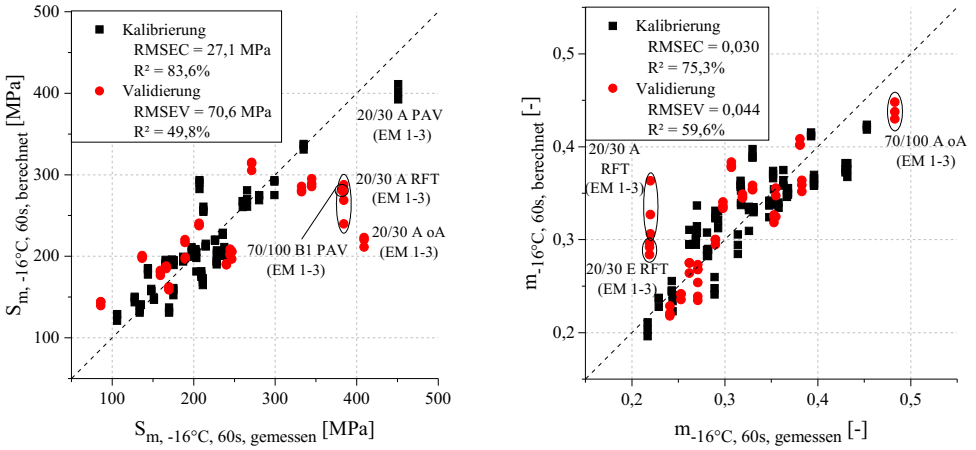
Neben den bisherigen rheologischen Eigenschaften wurde auch das Tieftemperaturverhalten der Bitumen betrachtet, wofür die mithilfe der BBR-Untersuchung ermittelte Biegekriechsteifigkeit S_m und der m-Wert auf einer Temperaturstufe von -16°C und den Belastungszeiten von 8 s bis 240 s herangezogen wurde (vgl. Abschnitt 8.3.2). Analog zur Anpassung des komplexen Schermoduls $|G^*|$ und des Phasenwinkels δ wurden für die Erfassung der BBR-Kennwerte jeweils Linearkombinationen für jede einzelne Belastungszeit ermittelt, wofür der Datensatz IV zur Verfügung stand (vgl. Abschnitt 9.2.2). Dieser Datensatz umfasste insgesamt 50 Proben, von denen 33 dem Kalibrier- und 17 dem Validierdatensatz zugeordnet waren. Die Probe 20/30 E im PAV-gealterten Zustand musste jedoch aus dem Kalibrierdatenset ausgeschlossen werden, da aufgrund der hohen Biegekriechsteifigkeit keine sinnvollen Ergebnisse mithilfe der BBR-Untersuchung bestimmt werden konnten.
Die Ergebnisse der PLSR-Analysen zur Anpassung der Biegekriechsteifigkeit und des m-Werts auf einer Temperaturstufe von -16°C sind in Tabelle 12.11 zusammengefasst, während im Anhang C.4.7 und C.4.8 eine ausführlichere Beschreibung zu den ermittelten Linearkombinationen zu finden ist.

Tab. 12.11.: Zusammenfassung der Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m und des m-Werts auf einer Temperaturstufe von -16°C bei unterschiedlichen Belastungszeiten für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

		Biegekriechsteifigkeit S_m				m-Wert			
Belastungszeit	Anzahl PLSR-Komp.	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
8 s	7	35,6 MPa 9,7 %	84,3 %	94,9 MPa 23,2 %	49,7 %	0,023 9,6 %	72,4 %	0,0043 18,7 %	38,7 %
15 s	7	38,8 MPa 12,3 %	85,0 %	97,6 MPa 27,6 %	49,3 %	0,025 9,1 %	73,4 %	0,041 16,1 %	48,7 %
30 s	7	29,6 MPa 11,4 %	85,2 %	79,8 MPa 26,9 %	48,9 %	0,027 9,1 %	74,6 %	0,042 14,9 %	55,8 %
60 s	7	27,1 MPa 12,9 %	83,6 %	70,6 MPa 28,8 %	49,8 %	0,030 9,2 %	75,3 %	0,044 14,3 %	49,8 %
120 s	7	25,3 MPa 14,9 %	84,8 %	59,2 MPa 31,2 %	52,3 %	0,032 9,0 %	76,0 %	0,047 14,1 %	61,5 %
240 s	7	21,9 MPa 16,5 %	84,8 %	50,2 MPa 31,7 %	53,4 %	0,035 9,0 %	76,4 %	0,052 14,4 %	62,1 %

Zur Bewertung der Linearkombinationen wurde abermals die Präzision nach DIN EN 14771 [154] herangezogen, wobei aufgrund der Analyse in verschiedenen Laboren die Vergleichspräzision betrachtet wurde. Diese liegt für die Biegekriechsteifigkeit S_m bei vergleichsweise hohen 27 %. Die Betrachtung der mittleren Validierfehler der Anpassungen zeigt jedoch, dass sich auch diese in einem solch hohen Bereich befinden. Unterschritten wird die zulässige Abweichung lediglich von den Anpassungen für die Belastungszeiten von 8 s und 30 s.

Für den m-Wert gibt die DIN EN 14471 [154] eine Präzision von 13 % an, wobei dieser Wert insbesondere durch die mittleren Fehler der Validierung überschritten werden. Weiterhin weisen die Anpassungen beider Kennwerte insbesondere in Bezug auf die Validierung für alle Belastungszeiten unbefriedigende Bestimmtheitsmaße unter $R^2 = 64\,\%$ auf. Verursacht werden diese geringen Bestimmtheitsmaße durch die vergleichsweise starken Schwankungen der Validierproben, was in Abbildung 12.9 beispielhaft für eine Belastungszeit von 60 s gezeigt ist.



(a) Biegekriechsteifigkeit S_m **(b)** m-Wert

Abb. 12.9.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten BBR-Kennwerte bei -16°C und 60 s Belastungszeit

Nach diesen Ergebnissen zeigen sich für eine gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien somit insgesamt keine zufriedenstellenden Modelle zur Beschreibung und Erfassung der Biegekriechsteifigkeit und des m-Werts auf einer Temperaturstufe von -16°C. Und auch durch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien kann keine grundsätzliche Verbesserung erreicht werden, da sich weiterhin starke Streuungen der Proben um die Winkelhalbierende einstellen (vgl. Anhang C.4.7 und C.4.8).
Neben der Biegekriechsteifigkeit und dem m-Wert wurden als weitere Bitumenkennwerte der BBR-Untersuchung die Temperatur und der m-Wert bei einer Biegekriechsteifgkeit von $S_m = 300$ MPa sowie die Temperatur bei einem m-Wert von $m = 0{,}3$ betrachtet, die nach der TL Bitumen-StB [150] ebenfalls zur Bewertung der Bitumeneigenschaften dienen (vgl. Abschnitt 8.3.2). Diese wurden für eine Belastungszeit von 60 s bestimmt und ebenfalls mithilfe der PLSR auf Basis der FTIR-Spektren angepasst, wofür wiederum der Datensatz IV als Grundlage diente. Doch auch für diese Kenngrößen konnten keine zufriedenstellenden Anpassungen erreicht werden (vgl. Anhang C.4.7 und C.4.8).
Nach diesen Ergebnissen lassen sich die Biegekriechsteifigkeit und die Kriechrate im Tieftemperaturbereich mithilfe der FTIR-Spektren nicht beschreiben und erfassen. Somit werden die Erkenntnisse zur Auswertung des komplexen Schermoduls bestätigt, für den sich mit abnehmender Temperatur eine Abnahme der Anpassungsgüte einstellt. Die ebenfalls unbefriedigenden Anpassungen an die mittels BBR ermittelte Biegekriechsteifigkeit auf der Temperaturstufe von -16°C unterstreichen, dass bei tiefen Temperaturen Einflussfaktoren auf die Steifigkeit des Bitumens wachsen, die mithilfe der Infrarotspektroskopie nicht erfasst werden können. Nach den bisherigen Annahmen könnte es sich bei diesen Einflussfaktoren bspw. um die Molekülgrößen der höhermolekularen Bestandteile des Bitumens handeln, denen aufgrund des zunehmenden Gelcharakters des Bindemittels bei tiefen Temperaturen eine stärkere Bedeutung zukommt.

Ungeachtet der unbefriedigenden Anpassungen wurde in einem weiteren Schritt nach Zusammenhängen zwischen den BBR-Kennwerten und den relevanten Verbindungen im Bitumen gesucht, wofür wiederum die Korrelationsrichtungen zu den Peakflächen betrachtet wurden (vgl. Tabelle 12.12).

Tab. 12.12.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und den BBR-Kennwerten (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation, grau - Korrelation lediglich bei einer der Raffinerien nicht gefunden)

		Biegekriechsteifigkeit S_m bei -16°C						Temperatur bei	
		8 s	15 s	30 s	60 s	120 s	240 s	$S_m = 300$ MPa	
Aliphatische Strukturen									
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$								
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$								
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)								
Bande bei 960 cm^{-1}				↓	↓	↓	↓	↓	
Aromatische Strukturen									
Aromaten	ν(C = C)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$							↓	
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$								
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$	↑	↑	↑	↑	↑	↑		
Sauerstoffhaltige Strukturen									
Hydroxygruppe	ν(OH)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
Carbonyle	ν(C = O)			↑	↑	↑	↑		
Sulfoxide	ν(S = O)	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
Bande bei 1.305 cm^{-1}									
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	
		m-Wert bei -16°C						m-Wert bei	Temperatur bei
		8 s	15 s	30 s	60 s	120 s	240 s	$S_m = 300$ MPa	m = 0,3
Aliphatische Strukturen									
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$								
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$								
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)								
Bande bei 960 cm^{-1}		↑							
Aromatische Strukturen									
Aromaten	ν(C = C)	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↑
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$								
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$								↓
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$								
Sauerstoffhaltige Strukturen									
Hydroxygruppe	ν(OH)	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↑
Carbonyle	ν(C = O)	↓	↓	↓	↓	↓	↓		↑
Sulfoxide	ν(S = O)	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑
Bande bei 1.305 cm^{-1}									
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑

Die meisten eindeutigen Trends zeigen sich wiederum zu den aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen, wobei sich grundsätzlich gegenläufige Trends zwischen den Kennwerten der Biegekriechsteifigkeit und denen des m-Werts einstellen. Eine Ausnahme bildet die Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3, wobei diese aufgrund der Definition entgegengerichtete Trends zum m-Wert zeigt.
Die ermittelten Korrelationen verdeutlichen, dass mit steigender Biegekriechsteifigkeit und abnehmendem m-Wert die Aromaten sowie die sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bitumen zunehmen. In Bezug auf die Aromaten stellt sich mit steigender Biegekriechsteifigkeit zudem eine Veränderung der Struktur ein, da sich eine Zunahme der Bande der substituierten Aromaten mit vier bis fünf Wasserstoffatomten zwischen den Substituenten ($\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$) einstellt. Weiterhin ist mit steigender Biegekriechsteifigkeit eine Abnahme der Bande bei ca. 960 cm^{-1} zu beobachten, die auf eine Abnahme bzw. Veränderung der Alkene hindeutet.
Zunehmend steifere Bitumen weisen demnach zunehmende Gehalte an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen auf, während sich zudem eine Veränderung der aromatischen Strukturen einstellt. In Bezug auf die m-Werte symbolisieren steigende Werte eine wachsende Kriechrate und somit eine

wachsende Empfindlichkeit der Biegekriechsteifigkeit gegenüber der Belastungszeit, wobei die Kriechrate mit zunehmenden Gehalten der aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen abnimmt. Da die Kriechrate bei härteren Bitumen tendenziell geringer als bei weicheren Bindemitteln ist, bestätigen diese Ergebnisse zu den BBR-Kennwerten wiederum die bisher festgestellten Zusammenhänge zwischen zunehmenden Gehalten an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen und der Zunahme der Härte, Zähigkeit, Steifigkeit und dem elastischen Verformungsanteil (vgl. Abschnitt 12.2.1 bis 12.2.3).

Zusammenfassend zeigt sich nach diesen Ergebnissen keine zufriedenstellende Erfassbarkeit der Biegekriechsteifigkeit und des m-Werts mithilfe der FTIR-Spektren, sodass sich eine unbefriedigende Beschreibung des Tieftemperaturverhaltens ergibt. Dennoch ist mit steigender Biegekriechsteifigkeit und abnehmender Kriechrate des Bitumens ein zunehmender Gehalt an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bitumen festzustellen.

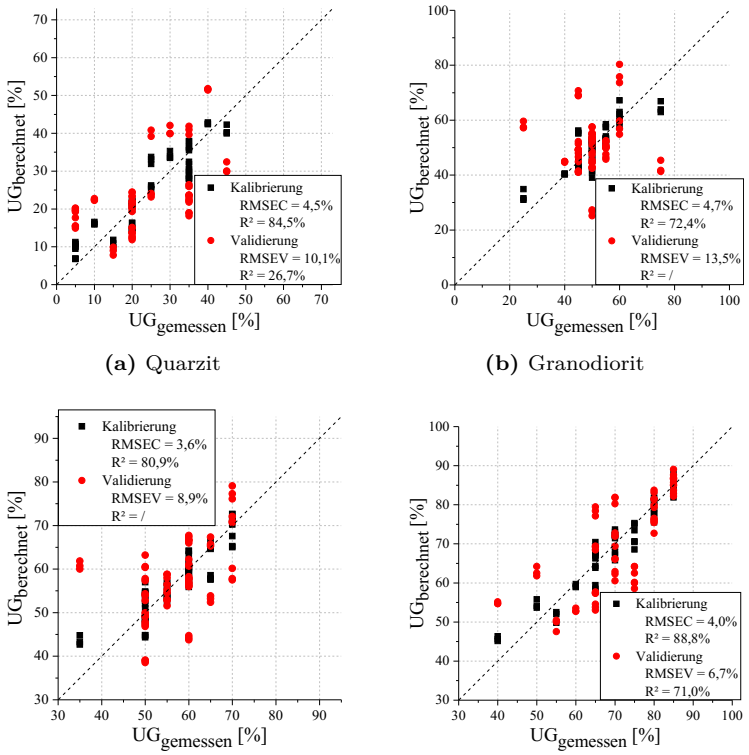
12.2.5. RBT - Umhüllungsgrad

Zusätzlich zu den konventionellen und rheologischen Eigenschaften wurde das Haftverhalten der Bitumen betrachtet, das mithilfe des Umhüllungsgrads nach dem Rolling Bottle Test charakterisiert wurde (vgl. Abschnitt 8.3.3). Das Haftverhalten der Bitumen wurde zu den vier Gesteinen Quarzit, Granodiorit, Diabas und Kalkstein sowie für Beanspruchungszeiten von 6 und 24 Stunden untersucht, wobei für jede Kombination von Gestein und Beanspruchungszeit ein eigenes Modell mithilfe der PLSR erstellt wurde. Als Grundlage diente ein modifizierter Datensatz II, in dem die Ergebnisse des RBT für die 22 nicht gealterten und PAV-gealterten Proben vorlagen. Aufgrund der geringen Anzahl erfolgte auch an dieser Stelle die Überprüfung der ermittelten Linearkombinationen mithilfe einer Kreuzvalidierung, weshalb die Ergebnisse als Trends zu bewerten sind. Die Ergebnisse der Analysen für eine gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien sind in Tabelle 12.13 zusammengefasst. Im Fall des Umhüllungsgrads weisen der absolute und der relative Fehler RMSE die Einheit Prozent auf, wobei sich der absolute Fehler auf einen Umhüllungsgrad von maximal 100 % und der relative Fehler auf den jeweiligen Mittelwert der betrachteten Proben bezieht.

Tab. 12.13.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Umhüllungsgrads verschiedener Gesteinskörnungen und Belastungszeiten für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Gestein	Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Quarzit	6 h	48,64 % (Δ 45,00 %)	7	4,56 % 9,4 %	81,8 %	10,56 % 21,7 %	10,8 %
	24 h	23,64 % (Δ 40,00 %)	7	4,45 % 18,8 %	84,5 %	10,14 % 42,8 %	26,7 %
Granodiorit	6 h	74,32 % (Δ 30,00 %)	7	5,29 % 7,1 %	47,2 %	12,42 % 16,7 %	/
	24 h	50,23 % (Δ 50,00 %)	7	4,72 % 9,4 %	72,4 %	13,46 % 26,8 %	/
Diabas	6 h	79,32 % (Δ 25,00 %)	7	3,20 % 4,0 %	74,0 %	7,02 % 8,9 %	/
	24 h	57,27 % (Δ 35,00 %)	7	3,59 % 6,3 %	80,9 %	8,87 % 15,5 %	/
Kalkstein	6 h	83,86 % (Δ 30,00 %)	7	3,49 % 4,2 %	78,5 %	7,42 % 8,8 %	11,4 %
	24 h	70,68 % (Δ 45,00 %)	7	3,96 % 5,6 %	88,8 %	6,66 % 9,4 %	71,0 %

Die Betrachtung der Tabelle zeigt unmittelbar die wenig zufriedenstellenden Ergebnisse der Anpassung an den Umhüllungsgrad der verschiedenen Gesteine. Die mittleren Fehler der Anpassungen belaufen sich auf absolute Werte zwischen 3,2 und 5,3 % für die Kalibrierung und Werte zwischen 6,6 und 13,5 % für die Validerung. Trotz der zum Teil vergleichsweise großen Werte für die Validierung liegen die mittleren Fehler unter der Wiederholpräzision der DIN EN 12697-11 [157], in der eine zulässige Abweichung von 20 % angegeben ist. Dennoch verdeutlichen die relativen Werte der mittleren Fehler große Schwankungen bezogen auf den Mittelwert der jeweiligen Gruppe. Zudem ist ein günstiges Verhältnis von mittlerem Validierfehler und der auftretenden Spanne des Umhüllungsgrads lediglich für die Anpassung des Quarzits bei einer Beanspruchungszeit von 6 Stunden sowie für die Anpassungen des Kalksteins festzustellen. Grundsätzlich führt zudem die Erfassung des Umhüllungsgrads nach einer Beanspruchungsdauer von 24 Stunden zu höheren Anpassungsgüten als nach einer Beanspruchungsdauer von 6 Stunden, was möglicherweise durch die geringe Probenanzahl begründet sein könnte.
Weiterhin unterstreichen auch die erreichten Bestimmtheitsmaße die unbefriedigenden Modelle, da für die Anpassungen des Granodiorits sowie des Diabas zum einen bereits bei der Kalibrierung Werte unter $R^2 = 81{,}0\,\%$ und zum anderen gar keine Varianzerklärungen der Validierproben erreicht wurden. Für die Anpassungen des Quarzits sowie des Kalksteins zeigen sich tendenziell höhere Bestimmtheitsmaße, wobei sich lediglich für die Anpassung des Umhüllungsgrads des Kalksteins nach einer Beanspruchungszeit von 24 Stunden eine annehmbare Güte einstellt. Die geringen Bestimmtheitsmaße der Modelle sind auf starke Streuungen der Proben um die Winkelhalbierende zurückzuführen, was in der grafischen Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Umhüllungsgrade der vier Gesteine für eine Beanspruchungszeit von 24 Stunden in Abbildung 12.10 deutlich wird.



(a) Quarzit **(b)** Granodiorit

(c) Diabas **(d)** Kalkstein

Abb. 12.10.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Umhüllungsgrads der verschiedenen Gesteinskörnungen nach einer Belastungszeit von 24 Stunden

Aus den grafischen Gegenüberstellungen geht zudem hervor, dass der gemessene Umhüllungsgrad entsprechend den Vorgaben der DIN EN 12697-11 [157] Niveaus im Abstand von 5 %-Schritten annimmt. Diese unstetige Bestimmung des Umhüllungsgrads erschwert die Erfassung der Zusammenhänge zwischen dem Haftverhalten und der Struktur des Bitumens, sodass diese eine negative Auswirkung auf die Anpassungsgüte aufweist. Zur Verbesserung der Anpassungen sollte der Umhüllungsgrad daher vorzugsweise in einer stetigen Skalierung aufgenommen werden, was bspw. mit bildgebenden Verfahren möglich ist (nach [167, S. 10f]). Durch die Auswertung des Rolling Bottle Tests mittels bildgebender Verfahren würde zudem der subjektive Einfluss des Prüfers auf den Umhüllungsgrad wegfallen, der sich aufgrund der größeren Unsicherheit der Messergebnisse ebenfalls negativ auf die Modellgüte auswirkt. Für eine mögliche Verbesserung der Anpassungen erfolgte wiederum eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien, was sich bei der Erfassung des Umhüllungsgrads jedoch aus zwei Gründen problematisch zeigte. Zum einen ergab sich im Vergleich zu den anderen Datensätzen eine noch geringere Probenanzahl des modifizierten Datensatzes I. Zum anderen stellte sich die unstetige Erfassung des Umhüllungsgrads als große Schwierigkeit heraus, da für den Großteil der Kombinationen von Raffinerie, Gestein und Beanspruchungszeit lediglich zwei bis drei, selten vier Messniveaus vorlagen. Diese reichten für eine aussagekräftige Anpassung des Umhüllungsgrads jedoch nicht aus. Die größte Anzahl an Messniveaus ergibt sich noch für die Proben der Raffinerie A, für die sich eine tendezielle Verbesserung der Anpassungsgüte zeigt (vgl. Anhang C.4.9).
Grundsätzlich ist eine getrennte Betrachtung der Raffinerien insbesondere in Bezug auf das Affinitätsverhalten des Bitumens jedoch durchaus sinnvoll, da die Zusammensetzung und Struktur des Bindemittels einen wesentlichen Einfluss auf das Haftverhalten aufweisen. Dafür ist allerdings eine ausreichend große Datengrundlage erforderlich.
Insgesamt zeigen sich anhand der vorliegenden Ergebnisse vorwiegend unbefriedigende Ergebnisse zur Erfassung des Umhüllungsgrads mithilfe der FTIR-Spektren. Eine mögliche Verbesserung könnte sich durch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien ergeben, wobei dies im Rahmen dieser Arbeit lediglich stichprobenartig untersucht werden konnte. Zudem könnten die Anpassungen vermutlich durch eine Bestimmung des Umhüllungsgrads mithilfe bildgebender Verfahren verbessert werden, da sich zum einen eine stetige Verteilung ergäbe und zum anderen der Fehler einer subjektiven Einschätzung eliminiert werden würde.

In einem weiteren Schritt wurde nach vorliegenden Zusammenhängen zwischen dem Umhüllungsgrad und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen gesucht, wobei aufgrund der unbefriedigenden Anpassungen auf eine Auswertung der Regressionskoeffizienten verzichtet wurde. Stattdessen wurde wiederum die Korrelationsrichtung zwischen den Flächen verschiedener Spektrenbanden und den gemessenen Umhüllungsgraden bewertet, wobei sich auch an dieser Stelle aufgrund der geringen Anzahl an Messniveaus Probleme für die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien ergaben. Lediglich auf zwei Messniveaus basierende Korrelationen wurden für die folgende Auswertung ausgeschlossen, wobei jedoch auch die Aussagekraft von Korrelationen mit lediglich drei oder vier Messniveaus vergleichsweise gering ist. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse dieser Korrelationsanalysen mit Vorsicht zu bewerten und vorrangig als tendenzielle Aussagen zu verstehen. Die ermittelten Korrelationen lassen letztendlich auch wenig Rückschlüsse auf mögliche Zusammenhänge zwischen dem Umhüllungsgrad und den Verbindungen im Bitumen zu, da sich in Bezug auf die Richtung der Korrelationen keine einheitlichen Trends über alle Gesteine und Raffinerien finden lassen. Lediglich für einzelne Gesteine zeigen sich zum Teil einheitliche Trends über die verschiedenen Beanspruchungszeiten und Raffinerien, wobei diese für andere Gesteine jedoch auch durchaus gegenläufige Richtungen aufweisen können (vgl. Anhang C.4.9). Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass die für die Affinität des Bitumens entscheidenden Verbindungen bzw. die Einflüsse der Verbindungen auf das Haftverhalten in Abhängigkeit des jeweiligen Gesteins variieren

können [113]. Aufgrund der geringen Probenanzahl sollte den Ergebnissen der Korrelationsanalysen jedoch nicht zu viel Bedeutung zugesprochen werden. Insgesamt sollten die Ergebnisse in Bezug auf das Haftverhalten des Bitumens zudem anhand eines umfangreicheren Datensatzes verifiziert werden, um die festgestellten Trends zu überprüfen.

Zusammenfassend erlauben die Ergebnisse dieser Auswertung keine Erfassung des Umhüllungsgrads mithilfe der FTIR-Spektren, während zudem auch keine einheitlichen Zusammenhänge zwischen der Struktur des Bitumens und dem Haftverhalten zum Gestein festgestellt werden konnte.

12.3. Alterungsverhalten

Als eine weitere wesentliche Eigenschaft wurde das Alterungsverhalten der Bitumen betrachtet, wofür zunächst die in Abschnitt 9.3.2 beschriebenen drei Gruppen unterschiedlicher Alterungsempfindlichkeit gebildet wurden. Zur Bildung der Alterungsgruppen wurden das Erweichungspunkt-Penetrations- und das Black-Diagramm herangezogen, wobei für diese Auswertungen verschiedene Datensätze mit einer unterschiedlichen Anzahl an Proben zur Verfügung standen. Für die Bewertung des Alterungsverhaltens mithilfe des Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramms wurde ein modifizierter Datensatz I mit 22 Proben in mindestens drei verschiedenen Alterungszuständen herangezogen. Von diesen 22 Proben musste die Probe 70/100 B4 ausgeschlossen werden, da für diese Probe keine Messwerte im nicht gealterten Zustand vorlagen. Dieser bildet jedoch den Ausgangszustand des Bitumens und ist somit entscheidend für das Alterungsverhalten. Somit ergab sich für die Bewertung des Alterungsverhaltens der konventionellen Kennwerte nach Abschnitt 8.3.1 eine Datengrundlage von 21 Proben, für die das Alterungsverhalten im Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm mithilfe einer linearen Regressionsfunktion erfasst wurde.[7] Auf der Grundlage der Steigung dieser Regressionsfunktionen wurden anschließend mithilfe der Clusteranalyse drei Gruppen identifiziert, die eine unterschiedliche Alterungsempfindlichkeit aufweisen. Abbildung 12.11 zeigt das Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm mit den identifizierten Gruppen, worin die linearen Anpassungsfunktionen der einzelnen Bitumenproben entsprechend der jeweiligen Gruppe gefärbt sind.

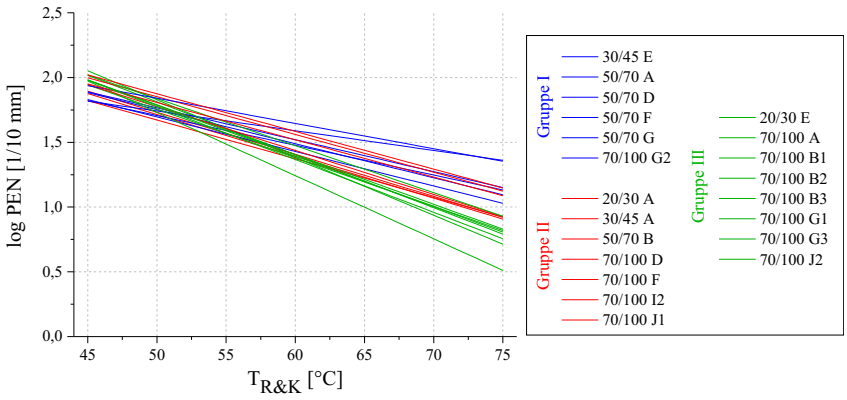


Abb. 12.11.: Gruppen der Alterungsempfindlichkeiten anhand der Steigungen im Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm

In dieser Abbildung lassen sich die identifizierten Gruppen tendenziell erkennen, wobei sich diese jedoch relativ stark vermischen. Die Vermischung ist vermutlich auf den y-Achsenabschnitt der linearen Anpassungen zurückzuführen, da sich dieser für die Proben unterscheidet, aber aufgrund der geringeren

[7] Die Regressionsanalysen führten für die betrachteten Proben zu überwiegend hohen Anpassungsgüten, sodass sich ein mittleres Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 88{,}9\,\%$ ergab (vgl. Anhang C.4.10).

Aussagekraft gegenüber der Steigung nicht zur Gruppenbildung herangezogen wurde. Dennoch lässt der erkennbare Trend eine Definition der Gruppen zu. Die blau gehaltene Gruppe I zeigt tendenziell eine geringe Steigung, sodass die Veränderung der Penetration mit wachsendem Erweichungspunkt vergleichsweise gering ist. Diese Steigung wächst über die in rot dargestellte Gruppe II bis hin zur grün gehaltenen Gruppe III, in der die stärksten Steigungen und somit die größten Veränderungen der Penetration mit steigendem Erweichungspunkt festzustellen sind. Demnach unterscheiden sich die Gruppen darin, dass die Härte des Bitumens infolge der Alterung mit steigender Viskosität des Bindemittels bei der Gruppe I weniger stark, bei Gruppe II stärker und bei Gruppe III am stärksten zunimmt. Dementsprechend werden die Gruppen in Gruppe I mit geringer Härtezunahme, Gruppe II mit mäßiger Härtezunahme und Gruppe III mit starker Härtezunahme infolge der Alterung benannt. Bei tiefergehender Betrachtung der einzelnen Gruppen fällt auf, dass sich diese aus Bitumenproben unterschiedlicher Raffinerien und Sorten zusammensetzen. Demnach scheint für die Alterungstendenzen in Bezug auf die konventionellen Prüfgrößen keine Abhängigkeit zur Raffinerie oder Sorte zu bestehen. Nach der Identifizierung und Definition der unterschiedlichen Alterungsgruppen sollten diese mithilfe der FTIR-Spektren erfasst und getrennt werden, wofür ausschließlich die Spektren der nicht gealterten Bitumenproben herangezogen wurden. Durch dieses Vorgehen sollte eine Erfassung und Beschreibung des Alterungsverhaltens der Bitumen auf der Grundlage der nicht gealterten Proben möglich werden, um ohne aufwendige labortechnische Alterungssimulationen Aussagen über die Alterungsempfindlichkeiten der Bitumen treffen zu können. Die Erstellung des entsprechenden Modells erfolgte mithilfe der LDA mit vorgeschalteter FA (vgl. Abschnitt 9.3.2), wobei aufgrund der geringen Probenanzahl auf eine Trennung in Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet wurde. Stattdessen wurden alle Proben zur Modellerstellung herangezogen, während die Bewertung anhand verschiedener Gütekriterien erfolgte. Das Ergebnis der LDA ist in Form des binären Entscheidungsbaums in Abbildung 12.12 dargestellt.

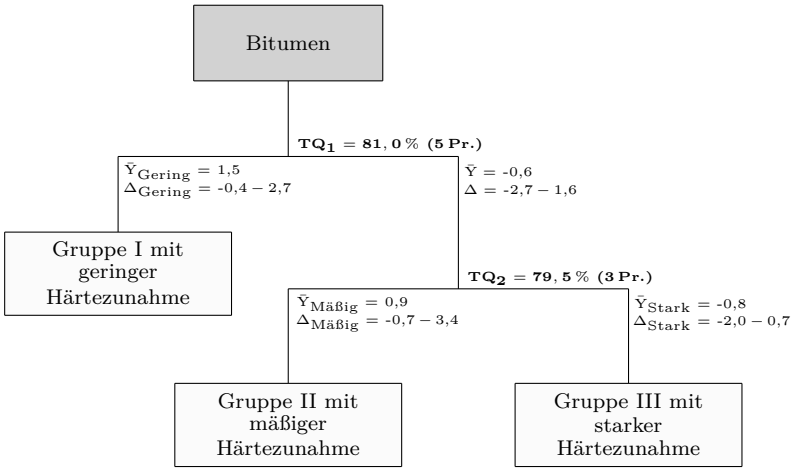


Abb. 12.12.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den verschiedenen Alterungsgruppen nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

Nach diesem Entscheidungsbaum erfolgt auf der ersten Entscheidungsebene zunächst eine Abtrennung der Gruppe I mit geringer Härtezunahme, während sich auf der zweiten Ebene eine Trennung der Gruppen II mit mäßiger und III mit starker Härtezunahme zeigt. Insgesamt lassen sich jedoch lediglich 64,4 % der Proben den korrekten Gruppen zuordnen, da auf der ersten Ebene fünf Proben (12 Einzelmessungen) und auf der zweiten Ebene drei Proben (9 Einzelmessungen) falsch bzw. nicht eindeutig zuzuordnen sind. Anhand der Zentroide und Spannen sind zudem deutliche Überschneidungen zwischen den Gruppen zu erkennen, sodass die Ergebnisse zunächst als wenig zufriedenstellend bewertet werden. Weitere Gütekriterien des ermittelten Modells sind in Tabelle 12.14 zusammengefasst.

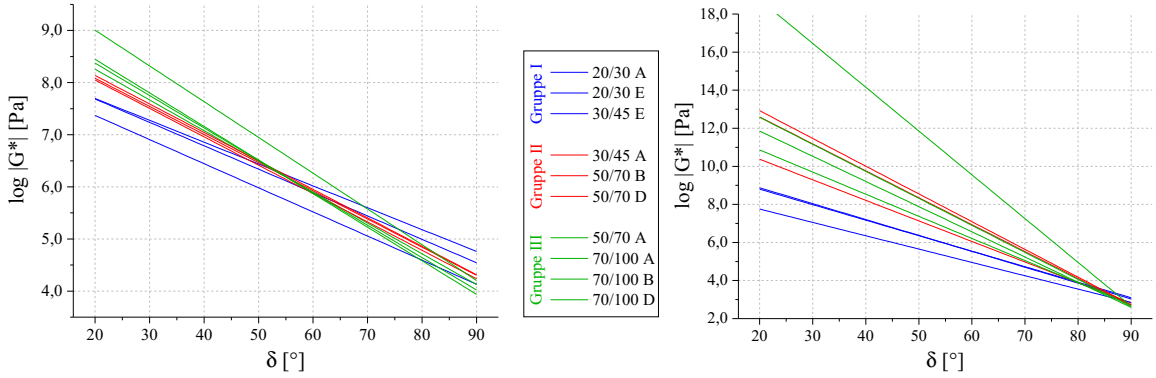
Tab. 12.14.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Alterungsverhalten nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm

Trennung nach Alterungsverhalten	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl falsch gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
Gruppe I der geringen Härtezunahme und Rest	0,530	36,5	0,000	5 (12)	81,0 %
Gruppen II der mäßigen und III der starken Härtezunahme	0,568	21,7	0,003	3 (9)	79,5 %
				Gesamt	*64,4 %*

Die Tabelle zeigt relativ hohe Werte für das inverse Gütemaß Wilks' Lambda und vergleichsweise geringe Werte für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$, die die unbefriedigende Modellgüte unterstreichen. Dennoch liegt die Irrtumswahrscheinlichkeit auf beiden Entscheidungsebenen deutlich unter 1,0 %, während die erreichte Trefferquote von 64,4 % die zufällige Trefferquote von 38,1 % (Gruppe I : Gruppe II : Gruppe III 6 Proben : 7 Proben : 8 Proben) merklich übersteigt. Somit scheinen grundsätzlich Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen zu bestehen, die jedoch lediglich ansatzweise durch das ermittelte Modell erfasst werden. Aufgrund der hohen Anzahl an falsch bzw. nicht eindeutig zuordenbaren Proben sowie der Überschneidungen der Gruppen und den vergleichsweise hohen Werten für Wilks' Lambda wird die Trennung der Alterungsgruppen nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm jedoch als insgesamt nicht zufriedenstellend bewertet. Eine mögliche Ursache für diese unbefriedigenden Ergebnisse könnte in den konventionellen Prüfgrößen selbst liegen, da diese die Eigenschaften des Bitumens lediglich punktuell erfassen. Der Informationsgehalt dieser Prüfgrößen ist somit begrenzt und zur Erfassung des Alterungsverhaltens möglicherweise nicht ausreichend.
Für eine mögliche Verbesserung der Modellgüte wäre auch an dieser Stelle eine getrennte Betrachtung der Raffinerien sinnvoll, da dies auch insbesondere bei der auf der LDA basierenden Trennung des Alterungszustands und der Sorte zu einer Steigung der Trennungsgüte führte (vgl. Abschnitt 11.2 und 11.3). Im Rahmen dieser Auswertung war diese Überprüfung jedoch nicht möglich, da innerhalb der 21 betrachteten Bitumenproben lediglich jeweils eine bis vier Proben je Raffinerie vorlagen. Dies machte eine repräsentative Trennung der Proben in Alterungsgruppen und die verlässliche Beschreibung der Gruppen mithilfe der FTIR-Spektren und der LDA unmöglich. Die geringe Probenanzahl ergab sich, da jedes Bitumen als Gesamtprobe und nicht in den einzelnen Alterungszuständen betrachtet wurde. Beim Vorliegen eines größeren Datensatzes ist die Verfolgung dieses Ansatzes jedoch durchaus sinnvoll, da nach den Ergebnissen zur Trennung des Alterungszustands auch Überlagerungen zwischen dem Raffinerieeffekt und dem betrachteten Alterungsverhalten wahrscheinlich sind.

Trotz der unbefriedigenden Anpassungsgüte deuten die erreichte Trefferquote sowie die geringe Irrtumswahrscheinlichkeit beider Entscheidungsebenen darauf hin, dass zwischen den Proben der unterschiedlichen Alterungsgruppen tendenzielle Unterschiede in der Bitumenstruktur bestehen. Daher wurde in einem nächsten Schritt untersucht, ob sich diese Unterschiede auch in den FTIR-Spektren identifizieren lassen. Aufgrund der unbefriedigenden Modellgüte wurde jedoch auf eine Betrachtung der standardisierten Diskriminanzkoeffizienten sowie der Faktorladungen der relevanten Faktoren verzichtet, mit denen zuvor die entscheidenden Wellenzahlbereiche zur Trennung der übergeordneten Eigenschaften identifiziert wurden (vgl. Abschnitt 9.3.1). Stattdessen wurden wiederum die Peakflächen der verschiedenen Bandenspektren betrachtet und in einer Boxplot-Darstellung gegenübergestellt. Dabei konnten jedoch keine eindeutigen Unterschiede zwischen den Alterungsgruppen nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm festgestellt werden.

Da das Alterungsverhalten der Bitumen mithilfe der konventionellen Prüfgrößen möglicherweise nicht ausreichend erfasst wird, wurde weiterhin die Alterungsempfindlichkeit in Bezug auf die rheologischen Kennwerte betrachtet. Dafür wurden die Kennwerte der DSR-Messung in Form des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels herangezogen und deren alterungsbedingter Verlauf im Black-Diagramm linear angepasst (vgl. Abschnitt 9.3.2). Aufgrund der unterschiedlichen Messmethodiken wurden für die Betrachtung des Alterungsverhaltens wie auch für die direkte Erfassung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels zwei verschiedene Datensätze herangezogen (vgl. Abschnitt 12.2.2 und 12.2.3). Der modifizierte Datensatz II umfasste dabei zehn Bitumenproben in drei verschiedenen Alterungszuständen, wobei die DSR-Kennwerte auf den Temperaturstufen 0°C bis 90°C vorlagen. Auch der modifizierte Datensatz III enthielt zehn Proben in mindestens drei verschiedenen Alterungszuständen auf den Temperaturstufen von 30°C bis 100°C, wobei die Probe 70/100 B4 wiederum aufgrund der fehlenden Messwerte im nicht gealterten Zustand eliminiert wurde. Somit ergab sich für diese Analysen lediglich eine geringe Probenanzahl, weshalb die Ergebnisse als Trends zu verstehen sind.
Zunächst erfolgte die Betrachtung des modifizierten Datensatzes II, wobei für jede Probe die linearen Regressionsfunktionen der Messwerte in den unterschiedlichen Alterungszuständen ermittelt wurde. Diese wurden auf allen Temperaturstufen zwischen 10°C und 70°C bestimmt, um auf diese Weise auch die Temperaturabhängigkeit des Alterungsverhaltens zu erfassen.[8] Auf den Temperaturstufen von 0°C, 80°C und 90°C ergaben sich jedoch vermehrt unbefriedigende lineare Anpassungen mit Bestimmtheitsmaßen von $R^2 < 81{,}0\,\%$ und auch von $R^2 < 64{,}0\,\%$ (vgl. Anhang C.4.10), sodass diese Temperaturstufen aufgrund der ungenauen Erfassung der Steifigkeit und somit des Alterungsverhaltens aus den Analysen ausgeschlossen wurden. Die Steigungen der linearen Anpassungsfunktionen auf den Temperaturstufen von 10°C bis 70°C dienten anschließend als Eingangsvariablen der CA, mit der wiederum drei Alterungsgruppen unterteilt wurden. Für die Temperaturstufen von 40°C und 70°C sind die ermittelten Gruppen in Form der farblich markierten Regressionsgeraden der verschiedenen Bitumenproben in Abbildung 12.13 dargestellt.



(a) Temperaturstufe von 40°C **(b)** Temperaturstufe von 70°C

Abb. 12.13.: Gruppen der Alterungsempfindlichkeiten im Black-Diagramm auf unterschiedlichen Temperaturstufen (Modifizierter Datensatz II)

Nach dieser Darstellung ist für eine Temperaturstufe von 40°C eine sehr gute Trennung der einzelnen Alterungsgruppen im Black-Diagramm zu erkennen, während sich die Gruppen bei einer Temperatur von 70°C vermischen. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass sich das Alterungsverhalten der Bitumenproben

[8] Für die Regressionsanalysen ergaben sich wiederum überwiegend hohe Anpassungsgüten, die zu einem mittleren Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 97{,}7\,\%$ führten (vgl. Anhang C.4.10). Gegenüber den Anpassungen im Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm zeigte sich somit eine deutliche Steigerung der Anpassungsgüte.

auf den verschiedenen Temperaturstufen unterscheidet. Durch die multivariate Bewertung in Form der Clusteranalyse unter Berücksichtigung der Steigungen auf den verschiedenen Temperaturstufen wird diese Temperaturabhängigkeit des Alterungsverhaltens jedoch bei der Bildung der Gruppen berücksichtigt, was eine umfassende Auswertung der Alterungsempfindlichkeit ermöglicht.
Zur Benennung der verschiedenen Gruppen wird die Temperaturstufe von 40°C herangezogen, da die Gruppen bei dieser Temperatur am deutlichsten zu unterscheiden sind. Mit wachsendem Phasenwinkel zeigen sich dabei unterschiedlich starke Veränderungen des komplexen Schermoduls, wobei die blau gehaltene Gruppe I die geringste Steigung und somit die geringste Veränderung, die rot gefärbte Gruppe II eine größere Steigung und somit eine stärkere Veränderung und die grün gehaltene Gruppe III die größte Steigung und somit die stärkste Veränderung des komplexen Schermoduls aufweist. Demnach unterscheiden sich die Gruppen aufgrund der Steifigkeitsabnahme bei wachsendem viskosen Verformungsanteil des Bitumens, wobei die Gruppe I eine geringe, die Gruppe II eine mäßige und die Gruppe III eine starke Steifigkeitsabnahme zeigt. Grundsätzlich bleibt jedoch zu beachten, dass diese Gruppenbezeichnungen insbesondere für den mittleren Temperaturbereich gelten.
Weiterhin fällt bei der Betrachtung der einzelnen Gruppen im Gegensatz zu den Alterungsgruppen nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm eine Häufung der Sorten auf, wobei in Gruppe I vorrangig die Proben der härteren Sorten 20/30 und 30/45, in Gruppe II vorrangig die Proben der weicheren Sorte 50/70 und in Gruppe III vorrangig die Proben der noch weicheren Sorte 70/100 enthalten sind. Somit lässt sich für den mittleren Temperaturbereich feststellen, dass Bitumen zunehmend härterer Sorten eine geringere Steifigkeitsabnahme infolge der Alterung aufweisen und demnach stärker vorgealterte Bitumen eine geringere Alterungsempfindlichkeit zu zeigen scheinen.
Für die ermittelten Alterungsgruppen nach dem Black-Diagramm des Datensatzes II wurde anschließend wiederum ein Modell erstellt, nach dem diese Gruppen mithilfe der FTIR-Spektren der Bitumenproben im nicht gealterten Zustand unterschieden werden sollten. Das Ergebnis dieses Modells ist in Form des Entscheidungsbaums in Abbildung 12.14 dargestellt.

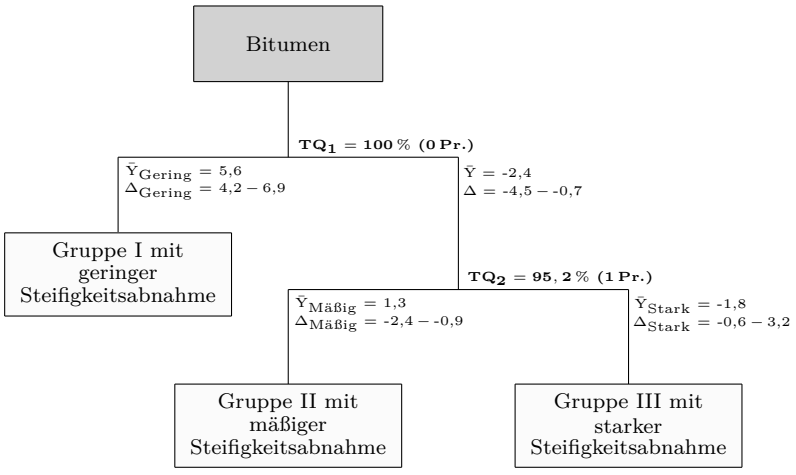


Abb. 12.14.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den verschiedenen Alterungsgruppen nach dem Black-Diagramm (Modifizierter Datensatz II) unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

Gegenüber den Alterungsgruppen nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm ergibt sich für die Alterungsgruppen nach dem Black-Diagramm eine deutliche Verbesserung der Trennwirkung durch die FTIR-Spektren der nicht gealterten Bitumen. Auf der ersten Entscheidungsebene wird dabei wiederum die Gruppe I mit einer geringen Alterungsempfindlichkeit abgetrennt, wobei alle Proben korrekt gruppiert werden konnten. Die zweite Ebene erlaubt die Trennung der Gruppen mit mäßiger und starker Alterungsempfindlichkeit, auf der lediglich eine Probe (1 Einzelmessung) nicht eindeutig

zugeordnet werden konnte. Insgesamt wurden somit 95,2 % der Proben korrekt gruppiert, was für eine hohe Modellgüte spricht. Diese hohe Güte wird zudem durch das günstige Verhältnis der Zentroide und Spannen der Gruppen unterstrichen, da diese eine relativ deutliche Trennung der Alterungsgruppen erlauben. Auch die übrigen in Tabelle 12.15 zusammengefassten Gütekriterien unterstreichen die zufriedenstellende Modellgüte.

Tab. 12.15.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Alterungsverhalten nach dem Black-Diagramm (Modifizierter Datensatz II)

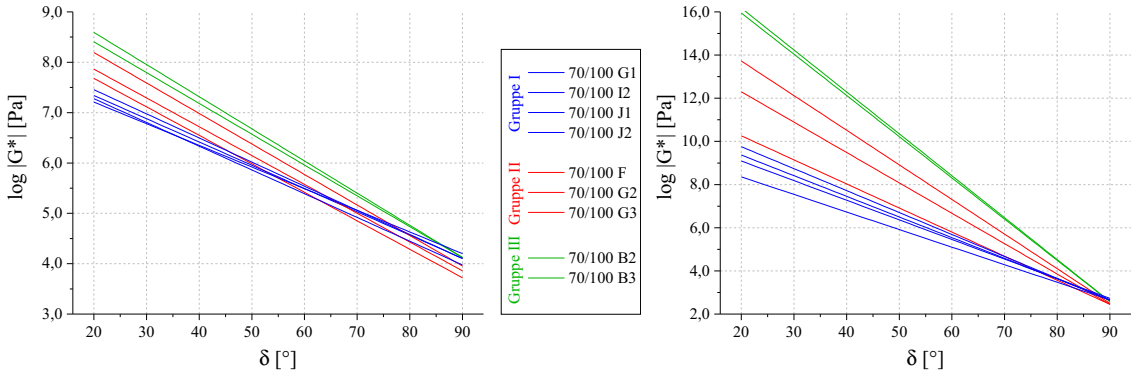
Trennung nach Alterungsverhalten	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl falsch gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
Gruppe I der geringen Steifigkeitsabnahme und Rest	0,065	67,1	0,000	0 (0)	100 %
Gruppen II der mäßigen und III der starken Steifigkeitsabnahme	0,272	20,8	0,002	1 (1)	95,2 %
				Gesamt	*95,2 %*

Für die erste Entscheidungsebene ergibt sich aufgrund des sehr geringen Wilks' Lambda, der für die geringe Probenanzahl relativ hohen Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ und einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,0 % eine sehr positive Bewertung. Die Trennung der Gruppen II und III führt zu einer etwas geringeren Güte, die aber aufgrund des noch befriedigenden Wilks' Lambdas und einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,2 % ebenfalls positiv bewertet wird. Die vergleichsweise geringe Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$ ist vermutlich auf die geringe Zahl an Proben zurückzuführen und wird daher weniger stark gewichtet. Weiterhin übersteigt die Gesamttrefferquote von 95,2 % deutlich die zufällige Trefferquote von 40,0 % (Gruppe I : Gruppe II : Gruppe III 3 Proben : 3 Proben : 4 Proben), was die hohe Anpassungsgüte unterstreicht. Eine weitere Verbesserung des Modells durch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien konnte im Rahmen dieser Auswertung nicht untersucht werden, da wie auch für die Auswertung des Alterungsverhaltens nach dem Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramms eine zu geringe Probenzahl mit lediglich zwei bis vier Proben je Raffinerie vorlag. Dennoch bleibt dieser Ansatz interessant, um mögliche Überlagerungen durch Raffinerieeffekte zu eliminieren.

Die zufriedenstellenden Ergebnisse lassen sich weiterhin auch durch die Auswertung des modifizierten Datensatzes III bestätigen, sodass die grundsätzliche Modellierbarkeit des Alterungsverhaltens mithilfe der FTIR-Spektren trotz der geringen Probenanzahl an Verlässlichkeit gewinnt. Analog zum Datensatz II wurden auch für die Proben des Datensatzes III drei Alterungsgruppen bestimmt, wofür die Clusteranalyse unter Berücksichtigung der alterungsbedingten Steigungen im Black-Diagramm auf den Temperaturstufen von 30°C bis 70°C angewandt wurde.[9] Die ermittelten Gruppen sind für die Temperaturstufen von 40°C und 70°C in Abbildung 12.15 dargestellt, wobei die Farbgebung der Regressionsgeraden der Proben wiederum in Abhängigkeit der jeweiligen Gruppe erfolgte.

Nach dieser Abbildung ist auf beiden Temperaturstufen eine Unterscheidung der Gruppen möglich, während sich insgesamt eine geringere Temperaturabhängigkeit und weniger Überschneidungen zwischen den Regressionsgeraden als beim modifizierten Datensatz II zeigen. Dies ist vermutlich auf die Zusammensetzung des Datensatzes III zurückzuführen, der ausschließlich Bitumen der Sorte 70/100 enthält. Grundsätzlich ergeben sich zum modifizierten Datensatz II jedoch vergleichbare Alterungsgruppen, wobei die blau gehaltene Gruppe I eine geringe, die rot gehaltene Gruppe II eine mäßige und die grün gehaltene Gruppe III insbesondere auf einer Temperaturstufe von 70°C eine starke Steifigkeitsabnahme aufweist. Bei tiefergehender Betrachtung der Gruppen zeigt sich zudem entgegen dem modifizierten Datensatz II, dass sich innerhalb einer Gruppe Bitumen einer Raffinerie häufen. Während Gruppe I

[9] Die Regressionsanalysen führten wiederum zu sehr hohen Anpassungsgüten mit einem mittleren Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 98{,}0\,\%$ (vgl. Anhang C.4.10).

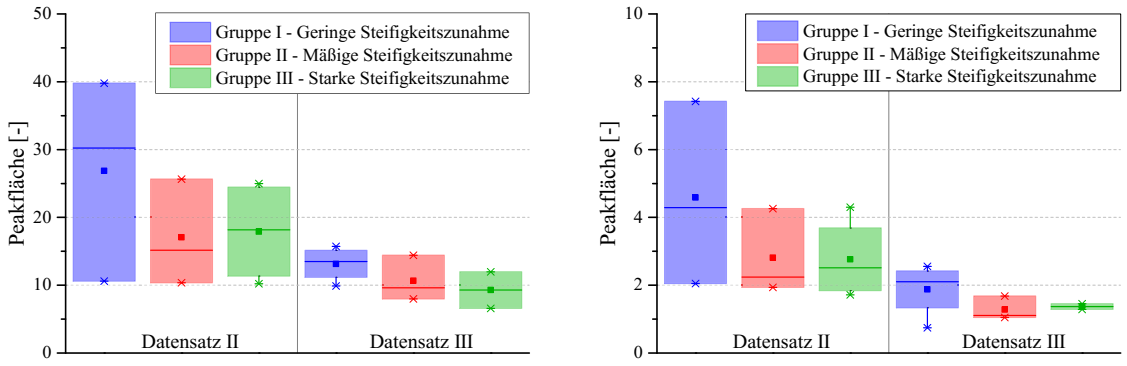


(a) Temperaturstufe von 40°C **(b)** Temperaturstufe von 70°C

Abb. 12.15.: Gruppen der Alterungsempfindlichkeiten im Black-Diagramm auf unterschiedlichen Temperaturstufen (Modifizierter Datensatz III)

zwar Bitumen verschiedener Raffinerien enthält, liegen in Gruppe II vorrangig Bitumen der Raffinerie G und in Gruppe III ausschließlich Bitumen der Raffinerie B vor. Demnach scheint sich beim Vorliegen lediglich einer Sorte eine Abhängigkeit des Alterungsverhaltens zur Raffinerie zu ergeben, was jedoch durch einen größeren Datensatz überprüft werden sollte.
Zur Trennung der Alterungsgruppen des modifizierten Datensatzes III konnte wiederum mithilfe der LDA mit vorgeschalteter FA ein Modell erstellt werden, mit dem eine sehr hohe Anpassungsgüte erreicht wird. Diese übersteigt noch die zufriedenstellende Anpassungsgüte für die Auswertung des modifizierten Datensatzes II, da alle Proben zu 100 % korrekt gruppiert werden konnten, sich sehr günstige Verhältnisse zwischen den Zentroiden und Spannen der Gruppen einstellen und sich zudem für die weiteren Gütekriterien zufriedenstellende Werte ergeben (vgl. Anhang C.4.10).
Nach diesen Ergebnissen der modifizierten Datensätze II und III scheint somit das rheologische Alterungsverhalten mithilfe der FTIR-Spektren erfassbar zu sein, sodass eine Zuordnung der Bitumenproben zu verschiedenen Alterungsgruppen möglich wird. Entscheidend zeigt sich dabei, dass diese Zuordnung auf der Grundlage der FTIR-Spektren der nicht gealterten Bitumenproben möglich ist und für eine erste Abschätzung des Alterungsverhaltens somit keine aufwendige Laboralterung erforderlich ist.

Nach der Erstellung der Modelle wurden in einem weiteren Schritt die für die Trennung relevanten Wellenzahlbereiche und somit Verbindungen im Bitumen bzw. mögliche strukturelle Unterschiede zwischen den Bitumen der verschiedenen Alterungsgruppen untersucht. Zur Identifizierung der zur Trennung der Alterungsgruppen relevanten Wellenzahlbereiche wurden abermals die standardisierten Regressionskoeffizienten und Darstellungen der Faktorladungen der relevanten Faktoren herangezogen, wobei insbesondere unterschiedliche Peaks der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Sulfoxide und die substituierten Aromaten sowie für den modifizierten Datensatz II zusätzlich die Carbonyle entscheidend sind (vgl. Anhang C.4.10). Für eine tiefergehende Untersuchung des Einflusses dieser Verbindungen auf das Alterungsverhalten des Bitumens wurden wiederum die Peakflächen betrachtet und deren Verteilungen innerhalb der verschiedenen Gruppen in einer Boxplot-Darstellung gegenübergestellt, wobei weder für die Proben des modifzierten Datensatzes II noch des modifizierten Datensatzes III eindeutige Abhängigkeiten des Alterungsverhaltens von den Verbindungen im Bitumen festgestellt werden konnten. Lediglich für die Sulfoxidverbindungen $\nu(\mathrm{S=O})$ und darüber hinaus für die Hydroxygruppe $\nu(\mathrm{OH})$ konnten tendenzielle Entwicklungen über die Gruppen der verschiedenen Alterungsempfindlichkeiten hinweg gefunden werden, die sowohl für den modifizierten Datensatz II als auch für den modifizierten Datensatz III gelten und in Abbildung 12.16 dargestellt sind.



(a) Sulfoxide $\nu(S = O)$ **(b)** Hydroxygruppe $\nu(OH)$

Abb. 12.16.: Unterschiede der Proben der verschiedenen Alterungsgruppen nach dem Black-Diagramm in Form der Peakflächen verschiedener Verbindungen

Sowohl für die Sulfoxidverbindungen als auch für die Hydroxygruppe und somit die Wasserstoffbrückenbindungen zeigt sich mit steigender Alterungsempfindlichkeit tendenziell eine Abnahme, wobei sich die Absolutwerte der Peakflächen beider Datensätze zum Teil deutlich unterscheiden. Nach dieser Beobachtung scheinen alterungsempfindlichere Bitumen demnach einen geringeren Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen und somit eine geringere Voralterungsstufe aufzuweisen. Demnach unterstreichen diese Ergebnisse die Vermutung, dass weniger vorgealterte Proben eine verstärkte Empfindlichkeit gegenüber der Alterung zeigen. Dahingegen konnte für die weiteren sauerstoffhaltigen sowie die aromatischen Strukturen kein Zusammenhang zu den Alterungsgruppen der Bitumen gefunden werden, obwohl diese ebenfalls unmittelbar mit der Alterung verknüpft sind. Aufgrund dieser lediglich teilweise gefundenen Zusammenhänge sowie die insgesamt geringe Probenanzahl in beiden Datensätzen sollten die Ergebnisse mit Vorsicht bewertet und durch einen umfangreicheren Datensatz verifiziert werden.

Zusammenfassend lässt sich jedoch nach diesen Ergebnissen in Bezug auf die DSR-Kennwerte und somit die rheologischen Eigenschaften der Bitumen im mittleren bis hohen Temperaturbereich zeigen, dass das Alterungsverhalten der Binder grundsätzlich durch die FTIR-Spektren der nicht gealterten Bitumen erfasst und beschrieben werden kann. Dabei deutet sich an, dass Bitumen in einem weniger stark vorgealterten Zustand eine stärkere Alterungsempfindlichkeit aufweisen.
Demgegenüber konnte anhand der konventionellen Prüfgröße keine zufriedenstellende Unterscheidung unterschiedlicher Alterungsempfindlichkeiten erreicht werden, was möglicherweise an einer unzureichenden Erfassung des Alterungsverhaltens der Bitumen mit den konventionellen Kennwerten liegt.

12.4. Zusammenfassung - Erfassung charakteristischer Kennwerte

Das zweite Ziel dieser Arbeit bestand in einer möglichen Erfassung unterschiedlicher Bitumenkennwerte anhand der FTIR-Spektren. Zur Beschreibung verschiedener chemischer und physikalischer Kennwerte wurde die Partial Least Square Regression unter Berücksichtigung der relevanten Wellenzahlbereiche angewandt. Darüber hinaus wurde zur Bewertung der Alterungsempfindlichkeit der Bitumenproben analog zur Gruppierung nach den übergeordneten Eigenschaften die Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse durchgeführt. Für verschiedene charakteristische Kennwerte konnten dabei zufriedenstellende Modelle gefunden werden, die eine Beschreibung des Kennwerts auf Grundlage der FTIR-Spektren erlauben. Tabelle 12.16 gibt einen Überblick über die betrachteten Kennwerte und die jeweils erreichte Anpassungsgüte der Modelle.

Tab. 12.16.: Überblick der Modellgüte für die Erfassung und Beschreibung verschiedener Bitumenkennwerte mithilfe der FTIR-Spektren

Kennwert	Gemeinsame Betrachtung der Raffinerien	Getrennte Betrachtung der Raffinerien
Chemische Kennwerte		
Asphaltengehalt $w_{Asphaltene}$	++	+ bis ++
Maltenfraktionen		
Säulenchromatographie	-	-
Dünnschichtchromatographie	-	-
Molmassen		
Molmassenmittelwert M_n	+ (ges. Kohlenwasserstoffe, Aromaten, pol. arom. Verb.) - (Asphaltene, Gesamtbitumen)	+ (ges. Kohlenwasserstoffe, Aromaten, pol. arom. Verb.) - (Asphaltene, Gesamtbitumen)
Molmassenmittelwert M_w	+ (ges. Kohlenwasserstoffe, Aromaten) - (pol. arom. Verb., Asphaltene Gesamtbitumen)	+ (ges. Kohlenwasserstoffe, Aromaten) - (pol. arom. Verb., Asphaltene, Gesamtbitumen)
Physikalische Kennwerte		
Erweichungspunkt $T_{R\&K}$	+	-/ +
Penetration PEN	++	++
Komplexer Schermodul $\|G^*\|$	++ (20°C - 70°C)	++ (20°C - 70°C)
Phasenwinkel δ	++ (0°C - 50°C)	++ (0°C - 50°C)
Steifigkeit S_m	-	-
m-Wert	-	-
Grad der Umhüllung (RBT)	+ (Kalkstein, 24 h) - (6 h und 24 h: Quarzit, Granodiorit, Basalt; 6 h: Kalkstein)	(+) (nur für Raffinerie A analysierbar)
Alterungsverhalten		
Konventionelles Alterungsverhalten	-	/
Rheologisches Alterungsverhalten	++	/

++ Gute bis sehr gute Abschätzung des Kennwerts mittels FTIR-Spektren möglich *(RMSE ≤ Präzision nach Norm, $R^2 \geq 81\,\%$)*

\+ Grobe Abschätzung des Kennwerts mittels FTIR-Spektren möglich *(RMSE ≤ Präzision nach Norm, $64\,\% < R^2 < 81\,\%$)*

\- Erfassung mittels FTIR-Spektren nicht möglich *(RMSE > Präzision nach Norm, $R^2 < 64\,\%$)*

In Bezug auf die chemischen Kennwerte wurden zur Charakterisierung der Bitumen der Asphaltengehalt, die Maltenfraktionen aus der Säulenchromatographie und der Dünnschichtchromatographie sowie die Molmassenmittelwerte M_n und M_w herangezogen. Für den Asphaltengehalt des Bitumens konnte anhand der durchgeführten Analysen gezeigt werden, dass sich dieser mithilfe der FTIR-Spektren beschreiben und abschätzen lässt. Bereits bei einer gemeinsamen Betrachtung der Bitumen aller Raffinerien konnten zufriedenstellende Ergebnisse für die Anpassung des Asphaltengehalts erzielt werden, wobei der mittlere Vorhersagefehler des Modells unter der in der entsprechenden Norm geforderten maximal zulässigen Abweichung blieb. Durch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien

konnte darüber hinaus für einige Raffinerien noch eine Verbesserung der Modellgüte erreicht werden. Allerdings kam es dabei für einzelne Raffinerien auch zu einer Verschlechterung der Anpassungsgüte bzw. zur Identifzierung auffälliger Proben, was auf variierende Ausgangsprodukte für die Bitumen oder auch einen unzureichend repräsentativen Datensatz in Bezug auf den Asphaltengehalt innerhalb der einzelnen Raffinerien hindeuten kann.
Entgegen den zufriedenstellenden Modellen zur Beschreibung des Asphaltengehalts konnten für die Gehalte der Maltenfraktionen der Säulenchromatographie und der Dünnschichtchromatographie keine befriedigenden Anpassungen ermittelt werden. Grundsätzlich zeigte sich für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien eine höhere Anpassungsgüte als für die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien, was möglicherweise auf die höhere Probenanzahl zurückzuführen ist. Eine mögliche Ursache für die insgesamt unbefriedigenden Ergebnisse können die starken strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Bitumenfraktionen sein, die eine Unterscheidung mithilfe der PLSR erschweren. Die Asphaltene bilden hingegen die polarste Fraktion der Bitumen mit dem höchsten Gehalt an Aromaten, wodurch sich diese vermutlich stärker von den übrigen Fraktionen abheben und somit anhand der FTIR-Spektren und der PLSR erfasst werden können.
In Bezug auf die Molekülgrößen konnten Zusammenhänge zwischen den FTIR-Spektren und dem zahlenmittleren Molmassenmittelwert M_n und dem gewichtsmittleren Molmassenmittelwert M_w verschiedener Bitumenfraktionen gefunden werden, wozu insbesondere die SC-Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der Mono-, Di-, Poly- und Gesamtaromaten zählen. Für die SC-Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen konnte lediglich für den Molmassenmittelwert M_n eine zufriedenstellende Anpassung gefunden werden, die gegenüber den Anpassungen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten jedoch eine geringere Güte aufwies. Nicht zufriedenstellend waren hingegen die Anpassungen der Molmassenmittelwerte für die Asphaltene und auch das Gesamtbitumen, sodass diese für eine Abschätzung der Kennwerte nicht herangezogen werden sollten. Dies wurde sowohl für eine gemeinsame als auch für eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien festgestellt, wobei die getrennte Betrachtung keine grundsätzliche Verbesserung der Anpassungen hervorrief. Eine mögliche Erklärung für die Erfassbarkeit der Molekülgrößen der niedermolekularen Fraktionen bildet vermutlich deren vergleichsweise einfache Struktur der aliphatischen und aromatischen Verbindungen, über die unmittelbar Informationen in den FTIR-Spektren enthalten sind. Demgegenüber wächst für die höhermolekularen Fraktionen die Komplexität der Struktur, sodass für diese anscheinend der Einfluss von nicht mittels FTIR-erfassbaren Faktoren ansteigt. Diese könnten sich bspw. in komplexeren Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen der Moleküle zeigen.
In diesem Zusammenhang ergibt sich die Frage, warum die Molmassen, aber nicht die Gehalte der niedermolekularen Fraktionen mithilfe der FTIR-Spektren erfasst werden konnten. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass die Molmassen unabhängig von den betrachteten niedermolekularen Substanzklassen maßgeblich durch die aliphatischen und aromatischen Strukturen bestimmt werden. Eine Vorhersage der Molmassen wäre demnach auch für eine zusammengefasste Substanzklasse aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten möglich, da für die Molekulgröße dieser niedermolekularen Fraktionen generell die aliphatischen und aromatischen Strukturen im Bitumen entscheidend sind. Mit steigender Polarität der Moleküle scheint der maßgebende Einfluss der aliphatischen und aromatischen Strukturen hingegen abzunehmen, während der Einfluss anderer Faktoren steigt. Die Veränderung dieser Einflussfaktoren ist jedoch unabhängig von den beliebig definierten Substanzklassen, da diese vorwiegend auf die steigende Komplexität der Molekülstrukturen zurückzuführen ist. Für die Betrachtung der Molekülgröße ist somit nicht die Unterteilung in die einzelnen Substanzklassen, sondern vielmehr die Unterscheidung in nieder- und höhermolekulare Bestandteile entscheidend.
Neben den chemischen Kennwerten wurden weiterhin verschiedene konventionelle und rheologische Bitumenkennwerte betrachtet, wozu der Erweichungspunkt, die Nadelpenetration, der komplexe Scher-

modul und der Phasenwinkel aus den DSR-Messungen sowie die Biegekriechsteifigkeit und der m-Wert aus den BBR-Untersuchungen zählen. Für die konventionellen Prüfgrößen zeigte sich grundsätzlich, dass der Erweichungspunkt lediglich grob und die Penetration sehr gut mithilfe der FTIR-Spektren erfasst und abgeschätzt werden kann. In Bezug auf den Erweichungspunkt führte die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien noch zu einer befriedigenden Anpassung, während sich bei der getrennten Betrachtung zum Teil eine deutliche Verschlechterung für einzelne Raffinerien einstellte. Diese Ergebnisse könnten darauf hindeuten, dass der Erweichungspunkt als empirische Prüfgröße möglicherweise zu ungenau zur Erfassung der Bitumeneigenschaften ist. Für die Penetration zeigte sich hingegen bereits für eine gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien eine gute Anpassung, während sich die Modellgüte durch eine getrennte Betrachtung der Raffinerien noch erhöhte. Somit scheinen die Penetrationswerte die Bitumeneigenschaften gegenüber dem Erweichungspunkt deutlich präziser zu erfassen.
Weiterhin zeigte sich für den komplexen Schermodul, dass dieser mithilfe der FTIR-Spektren erfasst und beschrieben werden kann. Dies war bereits bei einer gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien möglich, wobei die Anpassungen durch eine getrennte Bewertung der einzelnen Raffinerien noch verbessert werden konnte. Abnehmende Anpassungsgüten zeigen sich jedoch im Bereich tiefer sowie sehr hoher Temperaturen, was für den Bereich der hohen Temperaturen auf die abnehmende Spanne des komplexen Schermoduls zurückzuführen sein könnte.
Auch für den Phasenwinkel zeigte sich, dass sich dieser grundsätzlich mithilfe der FTIR-Spektren erfassen und beschreiben lässt. Dies gilt dabei insbesondere für den tieferen und mittleren Temperaturbereich, während es ab einer Temperatur von ca. 60°C zu einer deutlichen Abnahme der Anpassungsgüte und somit zu unbefriedigenden Modellen kam. Die Ursache für dieses Phänomen bildet die mit steigenden Temperaturen auftretende Annäherung des Phasenwinkels an einen Wert von $\delta = 90°$, der sich durch die zunehmend viskosen Verformungsanteile des Bitumens ergibt. Aufgrund dieser Annäherung werden die Eigenschaften der Bitumenproben zunehmend ähnlicher, sodass die Proben mithilfe der Linearkombinationen weniger gut unterschieden werden können. Die zufriedenstellenden Anpassungen im tieferen und mittleren Temperaturbereich ließen sich jedoch sowohl für eine gemeinsame als auch für eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien feststellen.
Für die Bitumensteifigkeit bei tiefen Temperaturen und deren Empfindlichkeit gegenüber der Belastungszeit ist eine Erfassung mithilfe der FTIR-Spektren hingegen nicht möglich, da weder für die Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m und des m-Werts auf einer Temperaturstufe von -16°C noch für die Temperatur und den m-Wert bei einer Steifigkeit von $S_m = 300\,\text{MPa}$ sowie die Temperatur bei einem m-Wert von $m = 0{,}3$ zufriedenstellende Linearkombinationen erstellt werden konnten. Dies gilt grundsätzlich sowohl für die gemeinsame als auch für die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien. Diese Ergebnisse bestätigten somit die Erkenntnisse bezüglich der Erfassung der Steifigkeit in Form des komplexen Schermoduls, der auf den geringen Temperaturstufen ebenfalls nicht zufriedenstellend beschrieben werden kann. Somit deuten diese Analysen darauf hin, dass das Tieftemperaturverhalten der Bitumensteifigkeit grundsätzlich nicht mithilfe der Infrarospektroskopie erfasst werden kann. Die Ursache bilden vermutlich die mit abnehmender Temperatur wachsenden Einflussfaktoren auf die Bindemitteleigenschaften, die mithilfe der FTIR-Spektren nicht erfasst werden können und sich möglicherweise in den Molekülgrößen der höhermolekularen Bestandteile zeigen.
Zur Bewertung des Haftverhaltens der Bitumen wurde weiterhin eine Beschreibung des mittels Rolling Bottle Test bestimmten Umhüllungsgrads mithilfe der FTIR-Spektren überprüft, wobei aufgrund der relativ geringen Probenanzahl lediglich Trends gewonnen werden konnten. Generell wurden für den Umhüllungsgrad eines Quarzits, Granodiorits, Diabas und Kalksteins für eine Beanspruchungszeit von 6 und 24 Stunden bei einer gemeinsamen Betrachtung aller Proben nahezu ausschließlich unbefriedigende Anpassungen gefunden, wobei lediglich für die Anpassung des Umhüllungsgrads des Kalksteins bei einer Beanspruchungszeit von 24 Stunden eine annehmbare Güte festzustellen war. Eine getrennte

Betrachtung der Raffinerien war für die Anpassung des Umhüllungsgrads problematisch, da zum einen eine sehr geringe Probenanzahl vorlag. Zum anderen ergaben sich aufgrund der unstetigen Bestimmung lediglich wenige Messniveaus des Umhüllungsgrads innerhalb der einzelnen Raffinerien, wodurch die ermittelten Modelle eine geringe Aussagekraft aufwiesen. Lediglich für die Raffinerie A lag eine relativ hohe Anzahl von Messniveaus vor, die eine erste Abschätzung einer getrennten Betrachtung der Raffinerien erlaubte. Diese Anpassungen deuten dabei auf eine Verbesserung der Modelle bei getrennter Betrachtung der Raffinerien hin, was aufgrund des starken Einflusses der Zusammensetzung und Struktur des Bitumens auf das Haftverhalten plausibel wäre. Grundsätzlich sind die Ergebnisse zum Haftverhalten jedoch zwingend anhand eines umfassenderen Datensatzes zu verifizieren. Eine weitere Verbesserung der Modelle wäre zudem durch die Bewertung des Umhüllungsgrads mithilfe bildgebender Verfahren denkbar, da auf diese Weise sowohl eine stetige Verteilung als auch eine Eliminierung des subjektiven Einflusses auf den Umhüllungsgrad erreicht werden würde.
Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit war die Erfassung des physikalischen Alterungsverhaltens der Bitumenproben mithilfe der FTIR-Spektren der Bitumen im nicht gealterten Zustand. Zur Bewertung des Alterungsverhaltens wurden im Rahmen dieser Arbeit das Erweichungspunkt-Penetrations- sowie das Black-Diagramm herangezogen, in dem der Verlauf der Bitumenproben über die verschiedenen Alterungsstufen anhand der Steigung charakterisiert wurde. Mithilfe der Clusteranalyse erfolgte auf der Basis dieser Steigungen die Definition der Gruppen mit geringer, mäßiger und starker Alterungsempfindlichkeit, die anschließend mithilfe der Diskriminanzanalyse mit vorgeschalteter Faktorenanalyse getrennt und beschrieben wurden. Für die konventionellen Prüfgrößen ergab sich dabei keine zufriedenstellende Beschreibung der Alterungsgruppen der Bitumen, was höchstwahrscheinlich auf eine unzureichende Erfassung des Alterungsverhaltens anhand Nadelpenetration und insbesondere des Erweichungspunkts zurückzuführen ist. Für die rheologischen Alterungsgruppen nach den DSR-Kennwerten konnte hingegen eine zufriedenstellende Erfassung des Alterungsverhaltens festgestellt werden, wobei für die Trennung der Alterungsgruppen Gesamttrefferquoten zwischen 95,2 % und 100 % erreicht wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Alterungsverhalten der Bitumen mithilfe der FTIR-Spektren im nicht gealterten Zustand und daher ohne aufwendige Alterungssimulationsverfahren abschätzen lässt.
Insgesamt lassen sich nach den vorgestellten Ergebnissen dieser Arbeit somit verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften der Bitumen mithilfe der FTIR-Spektren erfassen, beschreiben und prognostizieren, sodass mit nur einem Untersuchungsverfahren eine umfassende Charakterisierung der Bindemittelproben möglich wird.

Neben der generellen Erstellung der Modelle zur Beschreibung der verschiedenen Bitumenkennwerte wurde weiterhin nach Zusammenhängen zwischen diesen Kennwerten und den Verbindungen im Bitumen gesucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass zur Erfassung der chemischen und physikalischen Kennwerte grundsätzlich nahezu das gesamte Spektrum relevant ist. Nach diesem Ergebnis sind demnach alle im Bitumen vorliegenden Verbindungen entscheidend für die resultierenden Eigenschaften, was aufgrund der Komplexität der Bitumenstruktur durchaus plausibel erscheint. Für detaillierte Aussagen über mögliche Zusammenhänge zwischen den Bitumeneigenschaften und den vorliegenden Verbindungen wurden die Peakflächen verschiedener Spektrenbanden berechnet und mithilfe von Korrelationsanalysen die Richtung der Beziehungen zwischen den Gehalten der Verbindungen und den verschiedenen Bitumenkennwerten bestimmt. Tabelle 12.17 zeigt einen Überblick über die ermittelten Richtungen, während der Korrelationsstärke aufgrund der teilweise sehr geringen Probenanzahl lediglich eine geringe Aussagekraft zugesprochen und diese daher nicht weiter berücksichtigt wurde.
Für die Asphaltene der Bitumen zeigte sich grundsätzlich mit steigendem Gehalt an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen eine Zunahme des Fraktionsgehalts, wobei sich die aromatische Struktur aufgrund der Abnahme der Bande der substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen

Tab. 12.17.: Überblick zu Zusammenhängen zwischen den chemischen und physikalischen Kennwerten und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation)

		Chemische Kennwerte						
		Asphalten-gehalt	DC-Gesättigte Kohlen-wasserstoffe	DC-Gesamt-aromaten	DC-Polare Verbindungen I	DC-Polare Verbindungen II		
Aliphatische Strukturen								
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$			↓	↑			
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$		↑	↑	↓	↑		
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)				↑	↓		
Bande bei 960 cm^{-1}		↓	↑	↑	↓	↑		
Aromatische Strukturen								
Aromaten	ν(C = C)	↑		↓	↑	↓		
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓	↑	↑	↓	↑		
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$				↑	↓		
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$			↓		↓		
Sauerstoffhaltige Strukturen								
Hydroxygruppe	ν(OH)	↑		↓	↑	↓		
Carbonyle	ν(C = O)	↑	↓	↓	↑	↓		
Sulfoxide	ν(S = O)	↑		↓	↑	↓		
Bande bei 1.305 cm^{-1}			↓		↑	↓		
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑	↑	↓	↑	↓		
		Physikalische Kennwerte						
		Erweichungs-punkt $T_{R\&K}$	Penetration PEN	Komplexer Schermodul log |G*|	Phasenwinkel δ	Biegekriech-steifigkeit S_m	m-Wert	Rheologisches Alterungs-verhalten
Aliphatische Strukturen								
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$							
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$							
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)							
Bande bei 960 cm^{-1}		↓	↑	↓	↑	↓		
Aromatische Strukturen								
Aromaten	ν(C = C)	↑	↓	↑	↓	↑	↓	
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓	↑	↓	↑	↓		
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$							
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$							
Sauerstoffhaltige Strukturen								
Hydroxygruppe	ν(OH)	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓
Carbonyle	ν(C = O)	↑	↓	↑	↓	↑	↓	
Sulfoxide	ν(S = O)	↑	↓	↑	↓	↑		↓
Bande bei 1.305 cm^{-1}								
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑	↓	↑	↓	↑		

zwischen den Substituenten ($\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$) gleichzeitig veränderte. Zudem deutete die Abnahme der Bande bei ca. 960 cm^{-1} auf eine Reduzierung bzw. Veränderung der im Bitumen vorliegenden Alkene mit steigendem Asphaltengehalt hin. Diese Ergebnisse entsprechen somit grundsätzlich dem aktuellen Forschungsstand, da mit Anstieg der polarsten Fraktion des Bitumens auch die aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Gesamtbitumen zunehmen. Dennoch ist an dieser Stelle zu beachten, dass die zunehmenden aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht unmittelbar der Fraktion der Asphaltene zuzuschreiben sind, sondern sich auf das Gesamtbitumen beziehen.
In Bezug auf die Relevanz der einzelnen Verbindungen für die Erfassung des Asphaltengehalts zeigten sich für die getrennte Betrachtung der Raffinerien zum Teil sehr unterschiedliche Gewichtungen je Raffinerie, die sich höchstwahrscheinlich durch die unterschiedliche Zusammensetzung und Struktur der Asphaltene in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerie ergaben. Diese unterschiedlichen Gewichtungen zeigten sich insbesondere auch für die Modelle der physikalischen Kennwerte, was vermutlich auf die maßgebenden Einflüsse der Asphaltene auf die Bitumeneigenschaften und die Variation der Asphaltenstrukturen zwischen den Raffinerien zurückzuführen ist.
Bezüglich der Maltenfraktionen ergaben sich für die Zusammenhänge zwischen den Verbindungen im Bitumen und den Fraktionsgehalten nach der Säulenchromatographie wenig plausible Ergebnisse, die auf die geringe Probenanzahl zurückgeführt und daher nicht weiter betrachtet wurden. Für die Fraktionen der Dünnschichtchromatographie waren die Korrelationen hingegen aussagekräftiger, da eine Zunahme der aromatischen und sauerstoffhaltigen Strukturen im Gesamtbitumen mit einer Abnahme der Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Gesamtaromaten sowie einer Zunahme der Fraktionen der polaren Verbindungen I verbunden war. Für den Gehalt der polaren Verbindungen II ergaben sich hingegen vergleichbare Zusammenhänge zu den Bitumenverbindungen der niedermolekularen Fraktionen und somit unerwartete Beziehungen. Diese Zusammenhänge sind jedoch möglicherweise auf die Struktur der Moleküle der polaren Verbindungen II zurückzuführen, da sich die Moleküle eventuell aufgrund der Größe und nicht zwangsweise aufgrund der hohen Polarität nicht mithilfe der Dünnschichtchromatographie auftrennen ließen. Generell basierten die gefundenen Korrelationen zu den Gehalten auf einer vergleichsweise geringen Anzahl an Bitumenproben, weshalb diese mithilfe umfassenderer Datensätze verifiziert werden sollten.
Bezüglich der Molmassenmittelwerte konnten keine eindeutigen Zusammenhänge zu den im Bitumen vorliegenden Verbindungen festgestellt werden, da sich zwischen der Betrachtung des Gesamtbitumens und der Betrachtung der aufgetrennten Fraktionen gegenläufige Trends zeigten. Eine mögliche Ursache für dieses Phänomen könnte die Fraktionstrennung selbst sein, da sich durch diese eventuell die Eigenschaften der einzelnen Fraktionen ändern. Doch auch diese Beobachtung sollte mithilfe entsprechender Datensätze verifiziert werden.
Für die physikalischen Kennwerte konnten die stärksten und eindeutigsten Korrelationen zu verschiedenen aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Bitumen festgestellt werden. Ein zunehmender Gehalt der aromatischen Verbindungen ($\nu(C=C)$) und der sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Hydroxygruppe ($\nu(OH)$), der Carbonyl- ($\nu(C=O)$) und Sulfoxidverbindungen ($\nu(S=O)$) sowie der Bande bei ca. 1.160 cm^{-1} und somit vermutlich der Sulfone oder Ketone führte dabei zu einem Anstieg des Erweichungspunkts, des komplexen Schermoduls und der Biegekriechsteifigkeit sowie zu einer Abnahme der Penetration, des Phasenwinkels und des m-Werts. Demnach erhöhte sich mit steigendem Gehalt an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen die Viskosität ($T_{R\&K}$), die Steifigkeit ($|G^*|$, S_m), die Härte (PEN) und der elastische Verformungsanteil (δ), während sich die Kriechrate (m-Wert) verringerte. Gleichzeitig stellte sich eine Veränderung der aromatischen und auch der aliphatischen Strukturen ein, die sich in einer Abnahme der Bande der substituierten Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ($\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$) und der Bande bei ca. 960 cm^{-1} und somit vermutlich der Alkene zeigte. Nach diesen Ergebnissen konnten anhand der

FTIR-Spektren vergleichsweise differenzierte Aussagen über die Zusammenhänge zwischen den physikalischen Bitumenkennwerten und den Verbindungen im Bitumen getroffen werden. Zudem stimmen die Ergebnisse mit den Erkenntnissen zur Unterscheidung der verschiedenen Alterungszustände überein (vgl. Abschnitt 11.2), sodass diese aufgrund des Zusammenhangs zwischen einer fortschreitenden Alterung und der stetigen Zunahme der Härte und Steifigkeit des Bitumens abermals bestätigt wurden. Für die Zusammenhänge zwischen der Alterungsempfindlichkeit des Bindemittels und den im nicht gealterten Bitumen vorliegenden Verbindungen konnten hingegen weniger eindeutige Ergebnisse gewonnen werden, was möglicherweise wiederum auf die geringe Probenanzahl zurückzuführen ist. Dennoch zeigte sich bezogen auf die rheologischen Kennwerte mit wachsender Alterungsempfindlichkeit eine tendenzielle Abnahme der Sulfoxidverbindungen ($\nu(\mathrm{S=O})$) sowie der Hydroxygruppe ($\nu(\mathrm{OH})$) und somit einiger sauerstoffhaltiger Verbindungen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich bei geringen Gehalten an sauerstoffhaltigen Verbindungen eine höhere Alterungsempfindlichkeit einstellt und so weniger vorgealterte Bitumen eine höhere Alterungsempfindlichkeit aufweisen könnten. Grundsätzlich waren diese Zusammenhänge jedoch nicht bei allen alterungsrelevanten sauerstoffhaltigen sowie aromatischen Verbindungen zu beobachten, zumal lediglich eine vergleichsweise geringe Probenanzahl vorlag und eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien nicht möglich war. Aus diesem Grund sind auch diese Ergebnisse als Trends zu bewerten, die mithilfe eines größeren und entsprechend ausgerichteten Datensatzes verifiziert werden sollten.
In Bezug auf vorliegende Zusammenhänge zwischen dem Haftverhalten und den Verbindungen im Bitumen konnten im Rahmen dieser Auswertung keine einheitlichen Aussagen getroffen werden. Die Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, dass die Relevanz und der Einfluss der im Bitumen vorliegenden Verbindungen auf das Haftverhalten in Abhängigkeit des jeweiligen Gesteins variiert. Für differenzierte Aussagen sind auch an dieser Stelle weitere Untersuchungen erforderlich.

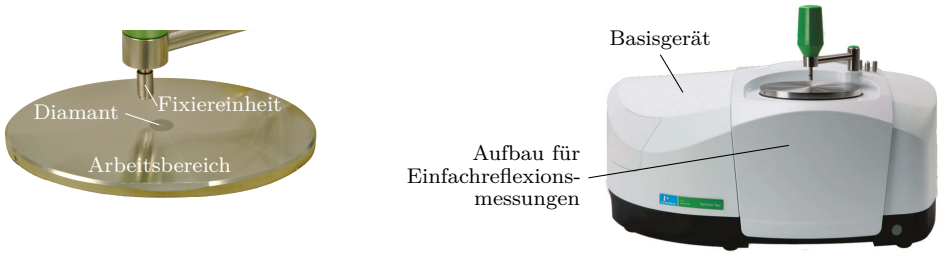
Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass mithilfe der FTIR-Spektren sowie der multivariaten Regressionsanalyse eine Vielzahl von Bitumenkennwerten erfasst werden können. Dabei ist eine Beschreibung des Asphaltengehalts, der Molmassen der niedermolekularen Bestandteile, der Penetration, des komplexen Schermoduls, des Phasenwinkels und der rheologischen Alterungsemfindlichkeit sowie eine grobe Abschätzung des Erweichungspunkts möglich. Die Infrarotspektroskopie stellt somit ein Verfahren dar, mit dem eine schnelle und umfassende Charakterisierung von Bitumenproben möglich ist. Weiterhin stimmen die mithilfe der FTIR-Spektren gefundenen Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen grundsätzlich mit den Erkenntnissen des aktuellen Forschungsstands überein, was die Aussagekraft der Infrarotspektroskopie und die Plausibilität der multivariaten Auswertung unterstreicht. Über die aktuellen Forschungskenntnisse hinaus konnten zudem zusätzliche und differenziertere Informationen über die bestehenden Zusammenhänge gewonnen werden. Die Infrarotspektroskopie kombiniert mit der multivariaten Auswertung bietet somit ein wirkungsvolles Verfahren, um Zusammenhänge zwischen der Struktur und den Eigenschaften des Bitumens zu ermitteln und darüber hinaus verschiedene Eigenschaften zu erfassen und zu beschreiben.

13. Weitere Analysen und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen, dass mithilfe der FTIR-Spektren eine umfassende Charakterisierung der Bitumenproben möglich ist. Als Folge dieses Nachweises ergeben sich über die bisherigen Untersuchungen hinaus eine Vielzahl weiterer Fragestellungen, die sich sowohl auf die verwendete Messmethode als auch auf die Beschreibung weiterer Eigenschaften beziehen. Aus diesem Grund wurde in diesem Abschnitt ein Ausblick zu weiterführenden Untersuchungen gegeben, die teilweise bereits durch stichprobenartige Analysen getestet wurden.

13.1. FTIR-Spektren auf Basis einer Einfachreflexion

Die Charakterisierung der Bitumenproben basiert in den bisherigen Auswertungen auf FTIR-Spektren, die auf der Grundlage einer Mehrfachreflexion gewonnen wurden. In der Praxis sind jedoch auch FTIR-ATR-Spektrometer auf der Grundlage einer Einfachreflexion weit verbreitet, sodass sich die Frage stellt, ob auch diese FTIR-Spektren eine Charakterisierung der Bitumenproben ermöglichen. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Proben mithilfe der ATR-Technik auf Basis der Einfachreflexion analysiert und stichprobenartig die Erstellung verschiedener Modelle zur Charakterisierung der Bindemittel überprüft. Die Analyse der Proben erfolgte dabei mithilfe eines Diamants der Abmessungen $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$, der gemeinsam mit dem Messaufbau in Abbildung 13.1 gezeigt ist.

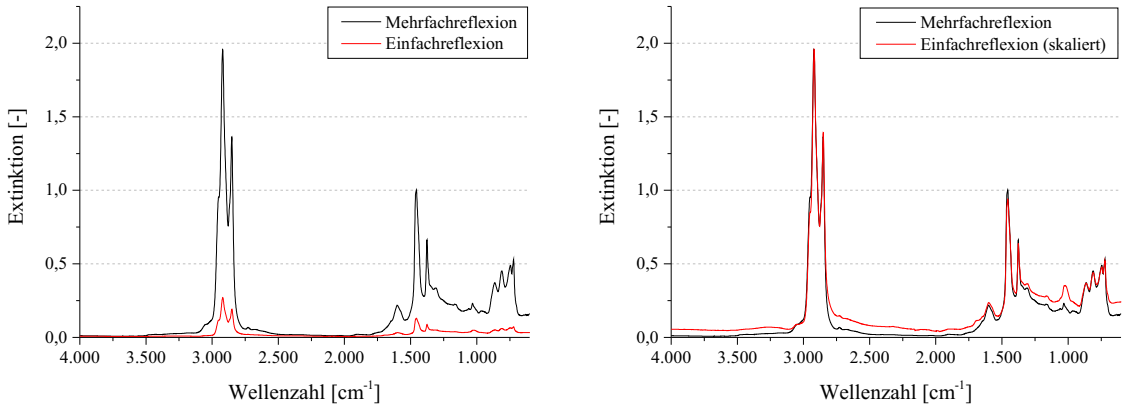


(a) Diamant **(b)** Messaufbau des Geräts *FT-IR C 96108*

Abb. 13.1.: ATR-Messsystem mit Diamant (nach [142])

Der wesentliche Vorteil der Messungen mithilfe des Diamanten besteht darin, dass die Bitumenproben ohne eine weitere Probenvorbereitung und somit noch zeitsparender untersucht werden können. Dafür wurden direkt die bei -18°C gelagerten Bitumenfäden auf den Diamanten aufgebracht, die aufgrund der raschen Wiedererwärmung auf Raumtemperatur mithilfe eines Spatels auf dem Diamant verstrichen werden konnten. Während der Messung wurden die Bitumenproben mit einem konstanten Anpressdruck von 60 N auf dem Diamanten fixiert. Weiterhin wurden je Bitumenprobe sieben Einzelmessungen durchgeführt, um auch anhand dieser Spektren die Heterogenität der Bitumen erfassen zu können. Während einer Messungen wurden wiederum 32 Probenscans mit einer Scangeschwindigkeit von 0,2 $^{\mathrm{cm}}/_{\mathrm{s}}$ durchgeführt, wobei abermals ein Wellenzahlbereich zwischen 4.000 und 600 cm^{-1} und eine Auflösung von 4 cm^{-1} betrachtet wurden. Als Ergebnis der Analyse ergab sich wiederum das Mittelwertspektrum der 32 Probenscans als ATR-Reflexionsspektrum, wobei sich aufgrund der einfachen Reflexion jedoch vergleichsweise geringe Bandenintensitäten zeigten. Die geringeren Bandenintensitäten bilden den

wesentlichen Nachteil dieser ATR-Methode auf Basis der Einfachreflexion, da diese gegenüber den Spektren auf der Grundlage einer Mehrfachreflexion ein merklich ungünstigeres Signal-Rausch-Verhältnis hervorrufen. Zur Verdeutlichung des starken Intensitätsunterschieds zeigt Abbildung 13.2a den direkten Vergleich der Extinktionsspektren mittels Einfach- und Mehrfachreflexion für die Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand, wobei jeweils die Mittelwertspektren der sieben bzw. drei Einzelmessungen dargestellt sind.



(a) Vergleich der Intensitäten

(b) Vergleich des qualitativen Spektrenverlaufs

Abb. 13.2.: Vergleich zwischen den Mittelwertspektren aus Einfach- und Mehrfachreflexion anhand der Bitumenprobe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand

Für einen Vergleich der qualitativen Spektrenverläufe wurde das Spektrum auf Basis der Einfachreflexion zudem skaliert, sodass die Maxima der Spektren eine einheitliche Intensität aufweisen (Faktor: 7,230). Dieser Vergleich ist in Abbildung 13.2b zu sehen. Trotz der grundsätzlich starken Ähnlichkeit zwischen den Spektren sind in dieser Abbildung nicht nur das deutlich günstigere Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion, sondern auch die zum Teil ausgeprägteren Peaks der aliphatischen Kohlenwasserstoffe (3.000 bis 2.750 cm^{-1}, ca. 1.450 cm^{-1} und ca. 720 cm^{-1}) und der substituierten Aromaten (885 bis 730 cm^{-1}) zu erkennen. Die Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion zeigen sich somit detailreicher, was auf einen höheren Informationsgehalt dieser Spektren hindeutet.
Zur stichprobenartigen Bewertung der FTIR-Spektren auf Grundlage der Einfachreflexion bezüglich einer möglichen Charakterisierung der Bitumenproben wurden insgesamt 82 Proben untersucht, die größtenteils den im Datensatz I vorliegenden Bitumenproben entsprachen.[1] Aufgrund dieser Ähnlichkeit wird der Datensatz der 82 Proben im Folgenden als *Datensatz Ia* bezeichnet. Anhand der ermittelten Spektren wurde anschließend eine Trennung der Proben nach der Raffinerie sowie die Erfassung des Asphaltengehalts, des Erweichungspunkts, der Penetration, des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels überprüft, wobei zur Vorverarbeitung analog zu den Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion eine SNV-Standardisierung sowie die Bildung der 1. Ableitung der Extinktionsspektren erfolgte. Zur Überprüfung einer möglichen Trennung der Bitumenproben nach der Raffinerie wurden alle 82 Bitumenproben des Datensatzes Ia herangezogen und analog zur Auswertung der Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion mithilfe der Faktorenanalyse in ein Kalibrier- (57 Proben) und ein Validierdatenset (25 Proben) unterteilt. Innerhalb des Datensatzes lagen Proben der Raffinerien A bis J vor. Da für die Raffinerie H lediglich zwei Proben vorlagen, wurde diese wiederum aus den Analysen

[1] Gegenüber dem Datensatz I aus der Auswertung der Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion fehlten in diesem Datensatz die Proben 20/30 I oA, 30/45 I oA, 50/70 I oA, 70/100 B3 oA, 1xRTFOT und 3xRTFOT, 70/100 B5 1xRTFOT, 70/100 G2 1xRTFOT und 3xRTFOT, 70/100 I3 3xRTFOT und 70/100 I5 oA, während zusätzlich die Spektren der Proben 70/100 B4 oA, 70/100 F PAV, 70/100 I1 oA vorlagen.

ausgeschlossen. Somit ergab sich ein Kalibrierdatenset von 55 Proben, wobei zur Erstellung des Modells wiederum die LDA mit vorgeschalteter FA nach Abschnitt 9.3.1 sowie alle sieben Einzelmessungen der Proben herangezogen wurden.
Als Ergebnis der Analysen zeigt sich, dass grundsätzlich auch mithilfe der FTIR-Spektren auf Grundlage der Einfachreflexion eine grobe Unterscheidung der Bitumen nach der Raffinerie möglich ist (vgl. Anhang D). Dabei ähnelt die Struktur des Entscheidungsbaums deutlich der des Modells auf Basis der Mehrfachreflexion, während es auch an dieser Stelle durch die Zusammenfassung der Raffinerien B, C, und I zu einer merklichen Verbesserung kam. Dennoch liegt die Trefferquote des Modells auf Grundlage der Einfachreflexion für die gemeinsame Betrachtung der Raffinerien B, C und I für die Kalibrierung bei lediglich 85,8 % sowie für die Validierung bei lediglich 64,0 %, sodass diese die Trefferquoten des Mehrfachreflexionsmodells von 95,9 % bzw. 89,7 % merklich unterschreitet. An dieser Stelle ist jedoch zu beachten, dass von einigen Proben lediglich eine der sieben Einzelmessungen falsch gruppiert wurde, während die übrigen sechs Einzelmessungen der korrekten Raffinerie zugeordnet werden konnten. Werden diese Proben ebenfalls als korrekt zugeordnete Proben bewertet, wächst die Trefferquote von 64,0 % auf 76,0 % an. Dennoch ergeben sich auch unter Berücksichtigung dieser Proben geringere Trefferquoten als für das Modell auf Basis der Mehrfachreflexion, was eine geringere Modellgüte verdeutlicht. Die geringere Anpassungsgüte wird zudem durch gegenüber dem Mehrfachreflexionsmodell verstärkte Überschneidungen zwischen den Gruppen bestätigt.
Insgesamt zeigt diese Auswertung, dass mithilfe der FTIR-Spektren auf Basis der Einfachreflexion lediglich eine grobe Trennung der Bitumenproben nach deren Raffinerie möglich ist. Aufgrund der stärkeren Überschneidungen der Raffineriegruppen sowie der höheren Anzahl an falsch gruppierten Bitumenproben ergibt sich gegenüber dem Mehrfachreflexionsmodell generell eine merklich geringere Modellgüte. Diese deutet wiederum darauf hin, dass die FTIR-Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion einen höheren Informationsgehalt aufweisen und somit eine differenziertere Unterscheidung der Bitumenproben erlauben.

Neben der Trennung nach den Raffinerien wurde weiterhin durch stichprobenartige PLSR-Analysen überprüft, ob auch mithilfe der FTIR-Spektren auf Grundlage der Einfachreflexion eine Charakterisierung der Bitumenproben in Bezug auf verschiedene chemische und physikalische Kennwerte möglich ist. Dafür wurden der Asphaltengehalt, der Erweichungspunkt, die Nadelpenetration sowie der komplexe Schermodul und der Phasenwinkel auf ausgewählten Temperaturstufen betrachtet, wobei für die Erfassung des Asphaltengehalts, des Erweichungspunkts und der Penetration wiederum der Datensatz Ia herangezogen wurde. Für die Beschreibung des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels lagen infolge der unterschiedlichen Untersuchungsmethodiken wiederum zwei Datensätze vor, die aufgrund der Ähnlichkeiten zu den Datensätzen der FTIR-Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion als *Datensatz IIa* und *IIIa* bezeichnet werden.[2] Die Ergebnisse der stichprobenartigen PLSR-Analysen für die verschiedenen Kennwerte sind in Tabelle 13.1 zusammengefasst, wobei zusätzlich der jeweilige Datensatz sowie die Anzahl der Kalibrier- und Validierproben angegeben sind.
Nach den Ergebnissen dieser Analysen zeigt sich, dass auch mithilfe der FTIR-Spektren auf Grundlage der Einfachreflexion eine Erfassung verschiedener Bitumenkennwerte möglich ist. Für den Asphaltengehalt ergibt sich grundsätzlich eine annehmbare Anpassung, wobei der mittlere Validierfehler jedoch über der nach DIN 51595 [53] zulässigen Spanne von 10 % liegt. Im Vergleich zum Mehrfachreflexionsmodell wächst der mittlere Validierfehler von 1,30 M.-% auf 1,49 M.-% an, während sich die Bestimmtheitsmaße

[2] Der Datensatz IIa unterscheidet sich vom Datensatz II lediglich in den FTIR-Spektren, während der Datensatz IIIa im Gegensatz zum Datensatz III anstelle der Proben 70/100 B3 oA, 1xRTFOT und 3xRTFOT, 70/100 B5 1xRTFOT, 70/100 G2 1xRTFOT und 3xRTFOT und 70/100 I3 3xRTFOT die Proben 70/100 B4 oA, 70/100 F PAV, 70/100 I1 oA enthält.

Tab. 13.1.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung verschiedener chemischer und physikalischer Kennwerte mithilfe der FTIR-Spektren auf Basis einer Einfachreflexion

Kennwert	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komp.	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
Asphaltengehalt - Datensatz Ia ($n_{Kal} = 57$, $n_{Val} = 25$)						
$w_{Asphaltene}$	$\bar{x}_{Kal} = 12,9$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 12,4$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 13,1$ M.-% ($\Delta_{Val} = 16,7$ M.-%)	7	1,08 M.-% 8,4 %	88,1 %	1,49 M.-% 11,4 %	90,2 %
Konventionelle Prüfgrößen - Datensatz Ia ($n_{Kal,T_{R\&K}} = 56$, $n_{Kal,PEN} = 57$, $n_{Val} = 25$)						
$T_{R\&K}$	$\bar{x}_{Kal} = 328,2$ K ($\Delta_{Kal} = 19,0$ K) $\bar{x}_{Val} = 329,0$ K ($\Delta_{Val} = 28,8$ K)	7	1,95 K	88,7 %	3,20 K	85,9 %
PEN	$\bar{x}_{Kal} = 45,8$ $\frac{1}{10}$ mm ($\Delta_{Kal} = 80,0$ $\frac{1}{10}$ mm) $\bar{x}_{Val} = 47,3$ $\frac{1}{10}$ mm ($\Delta_{Val} = 86,7$ $\frac{1}{10}$ mm)	7	0,068 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,17 $\frac{1}{10}$ mm	88,7 %	0,141 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,38 $\frac{1}{10}$ mm	75,5 %
Rheologische Kennwerte - Datensatz IIa ($n_{Kal} = 23$, $n_{Val} = 9$)						
$\log\lvert G^*\rvert_{20°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 8,79 \cdot 10^6$ Pa ($\Delta_{Kal} = 2,48 \cdot 10^7$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 5,64 \cdot 10^6$ Pa ($\Delta_{Val} = 1,18 \cdot 10^7$ Pa)	5	0,101 Pa (log) 1,3 Pa	91,0 %	0,130 Pa (log) 1,3 Pa	82,5 %
$\log\lvert G^*\rvert_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 86.112$ Pa ($\Delta_{Kal} = 4,43 \cdot 10^5$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 34.273$ Pa ($\Delta_{Val} = 90.235$ Pa)	5	0,130 Pa (log) 1,3 Pa	93,9 %	0,153 Pa (log) 1,4 Pa	86,6 %
$\delta_{20°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 51,3°$ ($\Delta_{Kal} = 34,5°$) $\bar{x}_{Val} = 56,5°$ ($\Delta_{Val} = 24,1°$)	5	2,0° 4,0 %	95,7 %	2,9° 5,1 %	90,7 %
$\delta_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 75,2°$ ($\Delta_{Kal} = 31,7°$) $\bar{x}_{Val} = 78,9°$ ($\Delta_{Val} = 13,5°$)	5	1,9° 2,6 %	94,7 %	2,9° 3,7 %	77,2 %
Rheologische Kennwerte - Datensatz IIIa ($n_{Kal} = 26$, $n_{Val} = 14$)						
$\log\lvert G^*\rvert_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 20.453$ Pa ($\Delta_{Kal} = 68.769$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 27.720$ Pa ($\Delta_{Val} = 45.409$ Pa)	6	0,085 Pa (log) 1,2 Pa	95,9 %	0,117 Pa (log) 1,3 Pa	91,2 %
$\delta_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 80,1°$ ($\Delta_{Kal} = 22,1°$) $\bar{x}_{Val} = 76,5°$ ($\Delta_{Val} = 15,9°$)	7	1,7° 2,1 %	93,8 %	2,6° 3,4 %	80,7 %

für das Einfachreflexionsmodell vermutlich aufgrund der höheren Anzahl an Einzelmessungen und somit der Gesamtprobenanzahl hingegen verbessern. Insgesamt sind die Ergebnisse der beiden Modelle relativ ähnlich, wobei das Einfachreflexionsmodell aufgrund des höheren mittleren Validierfehlers jedoch eine etwas geringere Anpassungsgüte aufweist.

Die Anpassung des Erweichungspunkts ergibt einen vergleichsweise hohen mittleren Validierfehler, der die nach DIN EN 1427 [139] zulässige Abweichung von 2 K merklich übersteigt. Dabei wächst der Validierfehler gegenüber dem Mehrfachreflexionsmodells von 1,90 K auf 3,20 K, während sich auch die Bestimmtheitsmaße verringern. Da bereits für das Mehrfachreflexionsmodell lediglich eine grobe Erfassung des Erweichungspunkts möglich ist, wird die Anpassung des Erweichungspunkts nach dem

Einfachreflexionsmodells aufgrund der geringeren Aussagekraft als wenig zufriedenstellend bewertet. Für die Linearkombination der Penetration wird die in der DIN EN 1426 [140] vorgegebene Spanne von $3\,\frac{1}{10}$ mm von den mittleren Fehlern eingehalten, während sich jedoch ein vergleichsweise geringes Bestimmtheitsmaß für die Validierung ergibt. Dieses ist auf die Validierprobe 20/30 E im PAV-gealterten Zustand (7 Einzelmessungen) zurückzuführen, da sich diese als auffällige Probe zeigt. Grundsätzlich lässt sich gegenüber dem Mehrfachreflexionsmodell neben der Abnahme der Bestimmtheitsmaße zudem auch eine Zunahme des mittleren Validierfehlers von 0,077 auf 0,141 $\frac{1}{10}$ mm feststellen.
In Bezug auf die konventionellen Prüfgrößen zeigt sich für die Einfachreflexionsmodelle somit im Vergleich zu den Mehrfachreflexionsmodellen eine geringere Anpassungsgüte. Dabei ist für die Anpassung des Erweichungspunkts lediglich eine sehr grobe Beschreibung möglich, während für die Nadelpenetration hingegen anhand des Einflachreflexionsmodells annehmbare Ergebnisse erreicht werden konnten. Für den komplexen Schermodul ergeben die Anpassungen beider Datensätze grundsätzlich zufriedenstellende Modelle, wobei die mittleren Fehler im logarithmischen Maßstab bei maximal 3,4 % sowie im linearen Maßstab unter 1 % und somit merklich unterhalb der nach DIN EN 14770 [149] zulässigen Abweichung von 15 % liegen. Im Vergleich zu den Mehrfachreflexionsmodellen ergeben sich für den Datensatz IIIa zudem vergleichbare Ergebnisse zu den Auswertungen des Datensatzes III, wohingegen für den Datensatz IIa eine abnehmende Anpassungsgüte gegenüber den Anpassungen des Datensatzes II festzustellen ist. Für den Datensatz IIa steigen die mittleren Validierfehler auf einer Temperaturstufe von 20°C von 0,114 auf 0,130 Pa sowie auf einer Temperaturstufe von 50°C von 0,130 auf 0,153 Pa, während zudem die Bestimmtheitsmaße eine Abnahme zeigen.
Die Anpassungen des Phasenwinkels führen zu mittleren Fehlern von unter 3°, sodass die nach DIN EN 14770 [149] vorgegebene Präzision eingehalten werden. Die Bestimmtheitsmaße der Anpassungen sind hingegen vergleichsweise gering, was beim Datensatz IIa auf die auffällige Probe 20/30 E (7 Einzelmessungen) und beim Datensatz IIIa auf die Probe 70/100 F jeweils im nicht gealterten Zustand (7 Einzelmessungen) zurückzuführen ist. Im Vergleich zu den Mehrfachreflexionsmodellen wächst der mittlere Validierfehler von 0,5 bis 0,6°, während gleichzeitig die Bestimmtheitsmaße abnehmen.
Insgesamt können nach diesen Analysen auch die Einfachreflexionsmodelle zur Erfassung der rheologischen Kennwerte herangezogen werden, wobei diese überwiegend jedoch eine geringere Güte aufweisen als die Mehrfachreflexionsmodelle.
Anhand der stichprobenartig durchgeführten PLSR-Analysen lässt sich schlussfolgern, dass auch die FTIR-Spektren auf Basis einer Einfachreflexion eine generelle Erfassung verschiedener Bitumenkennwerte erlaubt. Eine Ausnahme bildet die Anpassung des Erweichungspunkts, die lediglich eine sehr grobe Abschätzung des betrachteten Kennwerts zulässt. Gegenüber den Mehrfachreflexionsmodellen zeigen die Einfachreflexionsmodelle jedoch eine tendenziell geringere Anpassungsgüte.

Zusammenfassend deuten die stichprobenartigen Analysen darauf hin, dass grundsätzlich auch anhand der FTIR-Spektren auf Basis der Einfachreflexion eine grobe Charakterisierung der Bitumenproben möglich ist. Dabei scheinen sowohl eine grobe Trennung der Raffinerien als auch die Erfassung der Penetration, des komplexen Schermoduls sowie des Phasenwinkels möglich zu sein, während der Asphaltengehalt lediglich grob und der Erweichungspunkt anhand der Spektren nur sehr grob abgeschätzt werden kann. Im Vergleich zu den Mehrfachreflexionsmodellen nimmt die Modellgüte bei den Einfachreflexionsmodellen jedoch tendenziell ab. Demnach scheinen die FTIR-Spektren auf Basis der Mehrfachreflexion einen größeren Informationsgehalt in Bezug auf die Bitumenstruktur zu enthalten, die eine differenzierte Unterscheidung der Eigenschaften zwischen den Proben erlaubt.

13.2. Weitere Forschungsansätze

Nach den bisherigen Ergebnissen lassen sich auf der Basis der FTIR-Spektren verschiedene Eigenschaften von Straßenbaubitumen erfassen und abschätzen. Aufgrund dieser erfolgreichen Erfassung verschiedener chemischer sowie physikalischer Kennwerte insbesondere im mittleren Temperaturbereich sollte eine mögliche Erweiterung dieser Charakterisierung der Bitumenproben anhand der FTIR-Spektren verfolgt werden. Für diese Erweiterung könnten neben den direkt aus den verschiedenen Verfahren ermittelten Kenngrößen weitere Kennwerte bestimmt werden, die sich entweder unmittelbar aus den bisher berücksichtigten Kenngrößen oder mithilfe von Regressionsanalysen berechnen lassen. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen dieser Arbeit stichprobenartige PLSR-Analysen an verschiedenen zusätzlichen chemischen und physikalischen Kennwerten durchgeführt. Weitere interessante chemische Kennwerte bilden bpsw. der Gaestel-Index $I_{c,\,Gaestel}$ sowie verschiedene Fraktionsverhältnisse wie z.B. von Asphaltenen und Erdölharzen $I_{Asp/Erd}$ oder von Aromaten und Asphaltenen $I_{Arom/Asp}$, die die Stabilität des kolloidalen Systems und die Solvatationsfähigkeit des Bitumens erfassen (vgl. Abschnitt 3.3 und [168]). In Bezug auf die physikalischen Kennwerte könnte zudem der Penetrationsindex I_p interessant sein, der sich nach DIN EN 12591 Anhang A [18] aus dem Erweichungspunkt und der Penetration berechnet. Weiterhin zeigen sich als zusätzliche rheologische Kennwerte bezüglich der DSR-Untersuchung auch der Speichermodul G', der Verlustmodul G'' und die komplexe Viskosität $|\eta^*|$ relevant, da diese zur Beschreibung der Bitumeneigenschaften ebenfalls weit verbreitet sind (vgl. Abschnitt 8.3.2). Während für die angesprochenen chemischen Kennwerte in Form des Gaestel-Indexes und der Fraktionsverhältnisse sowie den Penetrationsindex keine zufriedenstellenden Anpassungen gefunden werden konnten, ergaben sich in den stichprobenartig durchgeführten PLSR-Analysen jedoch zufriedenstellende Modelle zur Erfassung des Speicher- und Verlustmoduls sowie der komplexen Viskosität (vgl. Abschnitt D). Somit ist neben der Erfassung der Steifigkeit mithilfe der FTIR-Spektren auch eine Aussage über die elastische und viskose Komponente der Steifigkeit möglich.
Aus den DSR-Kenngrößen lassen sich zudem mithilfe von Regressionsanalysen weitere Kennwerte wie bspw. verschiedene Äquiviskositätstemperaturen bestimmen. Bei einer Äquiviskositätstemperatur handelt es sich um eine Temperatur, bei der die Bitumen eine definierte Konsistenz aufweisen. Grundsätzlich können für diese Äquiviskositätstemperatur beliebige Konsistenzen herangezogen werden, wobei üblicherweise die Steifigkeit und somit der komplexe Schermodul oder die Viskosität und somit die komplexe Viskosität betrachtet werden [13, S. 49; 152, S. 52]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden exemplarisch zwei Äquiviskositätstemperaturen untersucht (Datensatz II), zu denen zum einen die Temperatur bei einem komplexen Schermodul von $|G^*| = 15.000\,\mathrm{Pa}$ [152, S. 52] und zum anderen die Temperatur bei einer Viskosität von $|\eta^*| = 10^4\,\mathrm{Pa}\cdot\mathrm{s}$ (nach [13, S. 49]) zählt. Einen weiteren charakteristischen Kennwert des Bitumens bildet die Temperatur bei einem Phasenwinkel von $\delta = 45°$, an dem Speicher- und Verlustmodul die gleichen Werte annehmen und der somit den Übergang zwischen einem vorherrschend elastischen und einem vorherrschend viskosen Verhaltensbereich der Bitumenproben beschreibt [84, S. 143; 89]. Diese Temperatur und auch die zuvor betrachteten Äquiviskositätstemperaturen lassen sich ebenfalls mithilfe der FTIR-Spektren erfassen, wodurch der bestehende Zusammenhang zwischen den FTIR-Spektren und den rheologischen Eigenschaften des Bitumens im mittleren Temperaturbereich nochmals unterstrichen wird (vgl. Anhang D).
Weitere interessante, in dieser Arbeit bisher unberücksichtigte Kennwerte zur Bitumencharakterisierung könnten zudem bspw. die Löslichkeit (nach DIN EN 12592), die Duktilität (Formänderungsarbeit und Kraftduktilität nach DIN EN 13589 und DIN EN 13703) oder die Viskosität bei sehr hohen Temperaturen (Dynamische Viskosität mittels Rotationsviskosimeter nach DIN EN 13302) sein.
Eine weitere potentiell praxisrelevante Fragestellung basiert auf der Trennung der Bitumenproben in Abhängigkeit des vorliegenden Alterungszustands, da die FTIR-Spektren auch bei einer gemeinsamen

Betrachtung aller Raffinerien eine Unterscheidung unterschiedlich langzeitgealterter Bitumenproben erlauben. Möglicherweise lässt sich dieses Ergebnis auf im Feld gealterte Bitumenproben übertragen, sodass mithilfe der FTIR-Analyse eine Bewertung des Alterungszustands von Bindemitteln aus Ausbauasphalten möglich werden würde.
Als weiteren interessanten Untersuchungsansatz in Bezug auf die FTIR-Bitumencharakterisierung ergibt sich zudem die Frage, ob mithilfe der FTIR-Spektroskopie neben den Straßenbaubitumen auch die Eigenschaften von modifizierten Bitumen erfasst und beschrieben werden können. In bisherigen Arbeiten konnte mithilfe der FTIR-Spektroskopie bereits die grundlegende Möglichkeit einer Identifizierung verschiedener Additive im Bitumen nachgewiesen werden, wobei bei Kenntnis der Ausgangsstoffe zudem eine Vorhersage des Gehalts der Additive möglich ist [21, S. 45; 29, S. 54ff; 104; 125]. Darüber hinaus wäre in einem weiteren Schritt eine umfassende Charakterisierung der Eigenschaften der modifizierten Bitumen interessant, wobei den polymermodifzierten Bitumen aufgrund der weiten Verbreitung im Asphaltstraßenbau die größte Bedeutung zukommen. Dabei könnten wiederum eine Trennung nach den übergeordneten Eigenschaften in Form der Raffinerie, des Alterungszustands und der Sorte sowie die Erfassung und Beschreibung verschiedener chemischer und physikalischer Kennwerte sowie des Alterungsverhaltens betrachtet werden. In Bezug auf die chemische Struktur könnte die FTIR-Spektroskopie nach den Ergebnissen dieser Arbeit zudem ein effektives Analyseverfahren darstellen, mit dem die Auswirkungen der Addivite auf die Verbindungen im Bitumen sowohl unmittelbar nach der Zugabe als auch während einer Alterung identifiziert und bewertet werden könnten.
Schließlich sollten künftige Forschungen die Erkenntnisse zu den Bitumeneigenschaften mit den Eigenschaften des Asphalts verknüpfen, um anhand der Bindemittelcharakterisierungen unmittelbare Aussagen über das Verhalten des Straßenbelags zu ermöglichen. Für diesen Ansatz wäre zunächst die Übertragung der angewandten Untersuchungs- und Auswertungsmethoden auf Mörtelproben denkbar, da der im Asphalt vorliegende Füller die Eigenschaften des Bitumens stark beeinflusst. Somit wäre die Erstellung einer Vielzahl von Einzelmodellen erforderlich, um sowohl den Einfluss der Raffinerie der Bitumen als auch der verschiedenen Füller erfassen zu können. Trotz der hohen Anzahl an erforderlichen Einzelmodellen böte die FTIR-Spektroskopie bei einem vorliegenden Bewertungshintergrund eine schnelle und effiziente Methode zur Abschätzung der Mörtel- bzw. Asphalteigenschaften.

13.3. Praxisinteresse zur FTIR-Bitumencharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben der theoretischen Erstellung der Modelle auch ein erster Praxisbezug hergestellt, um das Interesse der erarbeiteten Charakterisierung der Bitumenproben mittels FTIR in der Praxis abschätzen zu können. Dafür wurde ein Fragebogen erstellt und eine Umfrage in verschiedenen Unternehmen und Instituten der Bitumenindustrie durchgeführt.[3] Aus dieser Umfrage ging hervor, dass die Infrarotspektroskopie von einem Großteil der Unternehmen bzw. Institute als eine geeignete Methode zur Charakterisierung von Bitumen bewertet wurde (75 %). Von größtem Interesse wäre für die Umfrageteilnehmer dabei die Abschätzung des Asphaltengehalts, was auf den Wegfall der zeit- und kostenintensiven Asphaltenabtrennung zurückzuführen ist. Weitere interessante Eigenschaften bilden der Alterungszustand bzw. das Alterungsverhalten und die Raffinerie, während das Interesse an der Erfassung der konventionellen Prüfgrößen sowie dem komplexen Schermodul und

[3] Insgesamt lagen nach dieser Umfrage Rückmeldung acht verschiedener Unternehmen bzw. Institute vor, zu denen bitumenherstellende und -weiterverarbeitende Unternehmen, Unternehmen zur Herstellung von Asphalt bzw. den Bau und Erhalt von Straßen sowie Forschungs- und Prüfinstitute zählen. Insgesamt ergab sich somit eine vergleichsweise geringe Anzahl an Teilnehmern, wobei diese dennoch eine erste Auswertung zum Praxisinteresse erlaubt. Der erstellte Fragebogen ist im Anhang D.3 zu finden, wobei die Antworten der einzelnen Unternehmen bzw. Institute vollständig anonymisiert wurden.

dem Phasenwinkel am geringsten sind. Das vergleichsweise geringe Interesse an den konventionellen Prüfgrößen sowie den DSR-Kennwerten ist darauf zurückzuführen, dass diese Untersuchungen zur Spezifizierung und Prüfung der Bindemittel nach der aktuellen Normung generell durchzuführen sind. Über die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Kennwerte hinaus besteht nach dieser Umfrage in der Praxis zudem ein Interesse an der Charakterisierung des Kälteverhaltens, der Verarbeitbarkeit sowie der Bestimmung der Art und Menge von Zusätzen im Bitumen. Bezüglich des Kälteverhaltens haben die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit jedoch gezeigt, dass dieses mithilfe der FTIR-Spektren der Bitumen nicht zufriedenstellend abgeschätzt werden kann. Die Verarbeitbarkeit oder die Identifizierung von Additiven sind hingegen Bitumeneigenschaften bzw. Kennwerte, die Bestandteil von weiteren, über diese Arbeit hinausgehenden Untersuchungen sein sollten.
Einigen der befragten Unternehmen würde die Charakterisierung der Bitumenproben bei der Optimierung von Arbeiten helfen (ca. 60 %), wobei dies jedoch überwiegend bei seltenen als bei täglichen Arbeiten der Fall wäre (75 %). Für die Anwendung der IR-Spektroskopie verfügen einige Teilnehmer bereits über ein Infrarotspektrometer (25 %), während ein Großteil der Labore zu einer Anschaffung des Geräts bereit wäre (ca. 60 %). Die Vergabe der FTIR-Analyse als Dienstleistung ist für die überwiegende Anzahl der Umfrageteilnehmer hingegen nicht vorstellbar (ca. 60 %).
Nach diesen Umfrageergebnissen scheint in der Praxis ein grundlegendes Interesse an der FTIR-Charakterisierung von Bitumen zu bestehen.
Im Rahmen dieser Umfrage ergab sich weiterhin auch ein kritischer Aspekt in Bezug auf die Raffinerietrennung mithilfe der FTIR-Spektren, da aufgrund der häufig wechselnden Rohöle bzw. Rohölgemische innerhalb einer Raffinerie möglicherweise keine ausreichende Robustheit des Modells erreicht werden könnte. Die häufig wechselnden Rohöle in den Raffinerien sind ein durchaus bekanntes Problem in Bezug auf die chemische Analyse der Bitumen, da die Ausgangserdöle einen wesentlichen Einfluss auf die Zusammensetzung und Struktur der Bitumen haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die untersuchten Proben jedoch zu unterschiedlichen Zeitpunkten von den Raffinerien entnommen, wobei sich der Zeitraum über die Jahre von 2012 (4. Quartal) bis 2016 (1. Quartal) erstreckte. Der überwiegende Teil der Proben wurde zwar in den Jahren 2012 und 2013 von den Raffinerien bezogen, wobei sich dennoch keine signifikanten Anhäufungen von falsch gruppierten Proben mit abweichenden Entnahmezeitpunkten zeigten. Somit deuten die Ergebnisse dieser Arbeit darauf hin, dass das erarbeitete Modell auch über längere Zeiträume hinweg eine verlässliche Trennung der Bitumenproben nach der Raffinerie erlaubt. Dies könnte an dem ebenfalls starken Einfluss der Herstellungsbedinungen auf die Struktur der Bitumenproben liegen, da sich neben der Provenienz des Erdöls auch die Randbedingungen der Destillationen wie variierende Temperaturen und Drücke auf die Bitumenstruktur auswirken. Zudem verdeutlichen die Ergebnisse in diesem Zusammenhang, dass der Großteil der Raffineriegruppen bereits eine vergleichsweise große Spanne an unterschiedlichen Bitumenproben aufweisen. Für eine verlässliche Anwendung des Modells sollte dieses dennoch kontinuierlich anhand von Referenzproben überprüft und bei Bedarf angepasst werden, sodass schleichend oder sprunghaft veränderte Strukturen von Bitumen einzelner Raffinerien erkannt werden können. Zudem sollte das erarbeitete Modell wie bereits beschrieben noch durch weitere Untersuchungen mit umfassenderen Datensätzen erweitert werden, sodass die einzelnen Raffinerien ausreichend repräsentiert und dabei im Idealfall auch die auftretenden Schwankungen in den Ausgangserdölen bzw. Erdölgemischen bestmöglich erfasst werden. Nach den Ergebnissen dieser Arbeit ist jedoch grundsätzlich eine Unterscheidung der Herkunftsraffinerien der Bitumenproben mithilfe der FTIR-Spektren möglich.

Teil IV.

Abschließende Betrachtung

Das Ziel dieser Arbeit war eine umfassende Charakterisierung von Bitumenproben mithilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, um mithilfe eines einzigen Verfahrens Aussagen über verschiedene Eigenschaften des Bitumens treffen zu können. In der Literatur sind bereits verschiedene Studien zur FTIR-Analyse von Bitumen zu finden, wobei überwiegend jedoch lediglich die Peakflächen einzelner Banden zur Bewertung des Alterungsfortschritts der Bindemittel betrachtet wurden. Eine ganzheitliche Auswertung der Spektren erfordert hingegen eine gleichzeitige Betrachtung aller relevanten Wellenzahlbereiche, die bislang lediglich ansatzweise in verschiedenen Forschungsarbeiten verfolgt wurde. Grundsätzlich zeigten diese Ansätze einen hohen Informationsgehalt der FTIR-Spektren, der bei geeigneter Auswertung eine umfassende Charakterisierung von Bitumen erlauben sollte. Aus diesem Grund erfolgte im Rahmen dieser Arbeit die intensive Betrachtung einer ganzheitlichen Auswertung der FTIR-Spektren, wofür verschiedene multivariate Analysemethoden herangezogen wurden. Dabei wurde sowohl eine Trennung der Bitumenproben nach deren übergeordneten Eigenschaften in Form der Raffinerie, des Alterungszustands und der Sorte sowie die Erfassung und Beschreibung von Kennwerten verschiedener chemischer und physikalischer Untersuchungsmethoden überprüft.

Als Grundlage dieser Arbeit stand ein Datensatz mit 90 Straßenbaubitumen zur Verfügung, wobei für alle Proben neben der Raffinerie, dem Alterungszustand und der Sorte auch der Erweichungspunkt, die Penetration und der Asphaltengehalt bekannt waren. Zudem wurden mithilfe weiterer Verfahren zusätzliche Kennwerte bestimmt, wobei sich aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen oder lediglich an ausgewählten Proben durchgeführter Untersuchungen verschiedene Teildatensätze mit variierender Fallzahl ergaben. Durch diese Teildatensätze wurde die Überprüfung weiterer Kennwerte möglich, zu denen die Gehalte der Maltenfraktionen aus der Säulenchromatographie und der Dünnschichtchromatographie mit angeschlossener Flammenionisationsdetektion, die Molmassenmittelwerte aus der Gelpermeationschromatographie, der komplexe Schermodul und der Phasenwinkel aus den DSR-Untersuchungen, die Biegekriechsteifigkeit und der m-Wert aus den BBR-Untersuchungen sowie der Grad der Umhüllung aus dem Rolling Bottle Test zählen. Darüber hinaus wurde sowohl anhand der konventionellen Prüfgrößen in Form des Erweichungspunkts und der Nadelpenetration als auch anhand der rheologischen DSR-Kennwerte das Alterungsverhalten der Bitumenproben erfasst. Für diese Eigenschaften und Kennwerte wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft, ob diese mithilfe der FTIR-Spektren erfasst und beschrieben werden können. Zur Erfassung der Spektren wurden alle 90 Bitumenproben mithilfe der FTIR-Analyse unter Anwendung der ATR-Methode (Methode der abgeschwächten Totalreflexion) mit einem Zink-Selenid-Kristall auf der Basis einer Mehrfachreflexion untersucht. Um die Heterogenität des Bitumens auschreichend erfassen zu können, wurden für jede Probe jeweils drei Einzelmessungen mit jeweils 32 Scans aufgenommen. Für die quantitative Auswertung mithilfe der multivariaten Analysemethoden wurden die ermittelten ATR-Spektren in Extinktionsspektren umgerechnet, wodurch ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der Banden und den Gehalten der Verbindungen im Bitumen hergestellt wurde. Weiterhin erfolgte eine Spektrenvorverarbeitung, um negative Messeinflüsse aus den Spektren zu eliminieren. Dafür wurden zunächst die relevanten Wellenzahlbereiche (3.600 bis 2.500 cm^{-1} und 1.800 bis 690 cm^{-1}) identifiziert und anschließend beide Teilspektren getrennt vorverarbeitet, wofür zum einen eine Standard Normal Variate Transformation zur Eliminierung von Intensitätsunterschieden und potentiell auftretenden Streueffekten und zum anderen die Bildung der 1. Ableitung zur Eliminierung von Basislinieneffekten und zur Erhöhung der spektralen Auflösung durchgeführt wurden. Die standardisierten und abgeleiteten Spektren dienten daraufhin als Eingangsvariablen der multivariaten Analysemethoden, wobei die Trennung der Bitumenproben nach den übergeordneten Eigenschaften und die Erfassung bzw. Beschreibung der verschiedenen Kennwerte als zwei getrennte Teilbereiche der Auswertung betrachtet wurden. Für die Trennung der Bitumenproben nach den übergeordneten Eigenschaften wurde die Lineare Diskriminanzanalyse angewandt, der zur Datenreduktion eine Faktorenanalyse vorgeschaltet wurde. Zur Erfassung und

Beschreibung der Kennwerte diente hingegen die Partial Least Square Regression. Für die Erstellung und Überprüfung der mit den genannten Verfahren erarbeiteten Modelle wurden der Gesamt- sowie die Teildatensätze jeweils in Kalibrier- und Validierdatenset unterteilt, wobei für eine gleichmäßige Abdeckung des Spektrenraums wiederum die Faktorenanalyse herangezogen wurde. Darüber hinaus erfolgte innerhalb der verschiedenen Datensätze eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien, um eine Beeinflussung des Modells durch provenienz- und herstellungsbedingte Strukturunterschiede zu überprüfen und zu minimieren. Da sich bei dieser getrennten Betrachtung der einzelnen Raffinerien eine vergleichsweise geringe Probenanzahl ergab, wurde in diesen Fällen auf eine getrennte Betrachtung von Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet. Stattdessen wurden alle Proben zur Erstellung der Modelle herangezogen, während die Überprüfung anhand von Gütekriterien oder einer Kreuzvalidierung erfolgte.

Nach den Ergebnissen dieser Analysen ist mithilfe der FTIR-Spektren eine umfassende Charakterisierung der Bitumen möglich, auch wenn vereinzelte Eigenschaften und Kennwerte nicht erfasst werden konnten. Generell umfassen die Charakterisierungsmöglichkeiten eine Trennung der Bitumenproben nach den Raffinerien, da sechs von neun Raffinerien eindeutig abzugrenzen waren. Für drei Raffinerien ließ sich hingegen keine zufriedenstellende Trennung erreichen, wobei dies für zwei der drei Raffinerien auf den Anschluss an dieselbe Pipeline zurückzuführen sein könnte. Die Bitumen der dritten Raffinerie basieren hingegen auf einem anderen Erdöl, weshalb die Ergebnisse vermutlich auf eine zu geringe Anzahl an Proben zurückzuführen ist. Grundsätzlich bleibt festzuhalten, dass mithilfe der FTIR-Spektren eine Trennung der Raffinerien möglich ist und somit auch das Aufstellen von raffinerieabhängigen Modellen zur Erfassung weiterer Eigenschaften und Kennwerte anwendbar wird.
Bezüglich des Alterungszustands ist für die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien eine deutliche Abgrenzung und Unterscheidung von verschiedenen langzeitgealterten Zuständen möglich, während eine Trennung des nicht gealterten und des kurzzeitgealterten Zustands sowie die Unterscheidung zwischen verschiedenen kurzzeitgealterten Zuständen erst durch die getrennte Betrachtung der Raffinerien und die Minimierung von provenienz- und herstellungsbedingten Strukturunterschieden möglich wird.
Die Sorte der Bitumenproben lässt sich bei der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien hingegen nicht unterscheiden, da die strukturellen Unterschiede der Provenienz bzw. Herstellung die der Sorte überlagern. Bei einer getrennten Betrachtung der Raffinerien werden diese Überlagerungen jedoch eliminiert, sodass für diese eine Trennung der Sorten möglich ist.
Zusätzlich lassen sich verschiedene chemische und physikalische Kennwerte mithilfe der FTIR-Spektren erfassen und beschreiben. Für den Asphaltengehalt ist bei gemeinsamer Betrachtung aller Raffinerien eine zufriedenstellende Abschätzung möglich, die sich bei einer getrennten Betrachtung zudem für einzelne Raffinerien noch verbesserte. Für einige Raffinerien wurden hingegen Verschlechterungen für die Erfassung des Asphaltengehalts festgestellt, was möglicherweise auf schwankende Provenienzen des Ausgangserdöls hindeutet. Weiterhin lassen sich die Molmassenmittelwerte der niedermolekularen Bestandteile des Bitumens mithilfe der FTIR-Spektren abschätzen, während dies für die höhermolekularen Bestandteile vermutlich aufgrund der Komplexität der Strukturen nicht möglich ist.
Bezüglich der physikalischen Kennwerte ist mithilfe der FTIR-Spektren eine grobe Abschätzung des Erweichungspunkts möglich, während die Penentration gut bis sehr gut erfasst werden kann. Für den komplexen Schermodul und den Phasenwinkel lässt sich mithilfe der FTIR-Spektren ebenfalls eine gute bis sehr gute Anpassung erreichen, wobei für den komplexen Schermodul und somit die Steifigkeit des Bitumens bei sehr hohen und sehr geringen Temperaturen eine abnehmende Modellgüte vorliegt. Für den Phasenwinkel ist die zufriedenstellende Anpassung im Temperaturbereich zwischen 0°C und 50°C möglich, während die Anpassungsgüte bei höheren Temperaturen aufgrund der Annäherung des Phasenwinkels an einen Wert von 90° relativ stark abnimmt.
Weiterhin lässt sich anhand der FTIR-Spektren der Bitumenproben im nicht gealterten Zustand eine

Aussage über das Alterungsverhalten in Bezug auf die rheologischen DSR-Kennwerte treffen, wobei zwischen Bitumen mit geringer, mäßiger und hoher Alterungsempfindlichkeit unterschieden werden kann. Somit erlauben die FTIR-Spektren die Erfassung des Alterungsverhaltens der Bitumen, ohne dass aufwendige Laboralterungsmethoden zum Einsatz kommen müssen.
Einige Kennwerte konnten jedoch auch nicht mithilfe der FTIR-Spektren erfasst werden. Dazu zählen nach den Ergebnissen im Rahmen dieser Arbeit die Gehalte der Maltenfraktionen nach der Säulen- und der Dünnschichtchromatographie, was vermutlich auf die starke Ähnlichkeit der chemischen Struktur in Bezug auf die grundsätzlich vorliegenden funktionellen Gruppen zurückzuführen ist. So weisen die FTIR-Spektren der Maltenfraktionen überwiegend die gleichen Banden auf, sodass Alleinstellungsmerkmale zur Unterscheidung der Fraktionen fehlen.
Weiterhin lassen sich auch die Biegekriechsteifigkeit und der m-Wert der BBR-Untersuchung nicht mithilfe der FTIR-Spektren erfassen, sodass diese Ergebnisse mit der abnehmenden Anpassungsgüte des komplexen Schermoduls bei tieferen Temperaturen zusammenpassen. Für die Steifigkeit zeigt sich demnach mit abnehmenden Temperaturen eine geringere Anpassungsfähigkeit durch die FTIR-Spektren, was möglicherweise auf einen mit abnehmenden Temperaturen zunehmenden Einfluss der höhermolekularen Bestandteile auf die Bitumeneigenschaften zurückzuführen ist.
Einen weiteren physikalischen Kennwert zur Erfassung der Bitumeneigenschaften stellt der Grad der Umhüllung aus dem Rolling Bottle Test dar, für den ebenfalls keine überzeugende Anpassung ermittelt werden konnte. Mögliche Ursachen könnten in der subjektiven und intervallskalierten Erfassung des Umhüllungsgrads liegen, sodass bspw. eine verbesserte Anpassung des mittels bildgebender Verfahren bestimmten Umhüllungsgrads denkbar wäre.
Zudem lässt sich die anhand der konventionellen Prüfgrößen bestimmte Alterungsempfindlichkeit nicht mithilfe der FTIR-Spektren erfassen, da die konventionellen Prüfgrößen vermutlich zur Erfassung des Alterungsverhaltens nicht ausreichend sind.

Trotz vereinzelter nicht erfassbarer Kennwerte konnte anhand der durchgeführten Untersuchungen gezeigt werden, dass mithilfe der FTIR-Analyse und einer anschließenden multivariaten Auswertung eine umfassende Charakterisierung von Bitumen möglich ist. Darüber hinaus konnten verschiedene Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften und Kennwerten einerseits und den Verbindungen im Bitumen andererseits gefunden werden, wobei für eine Unterscheidung der verschiedenen Raffinerien bspw. vorwiegend die aliphatischen und aromatischen Strukturen relevant sind. In Bezug auf die Aliphaten deuten unterschiedliche Gehalte der Methyl- (CH_3) und Methylengruppe (CH_2) auf variierende Kettenlängen oder Verzweigungsgrade der Moleküle hin, während sich bezüglich der Aromaten unterschiedliche Strukturen der substituierten Moleküle zeigen. Neben den aliphatischen und aromatischen Strukturen weisen einzelne Raffinerien zudem vergleichsweise hohe Gehalte an Carbonyl- ($C=O$) und Sulfoxidverbindungen ($S=O$) auf.
Weiterhin konnten infolge der Alterung Entwicklungen verschiedener Verbindungen im Bitumen festgestellt werden, die über alle Raffinerien hinweg gelten. Dabei konnte die bereits aus der Literatur bekannte Zunahme an sauerstoffhaltigen Verbindungen mit der Alterung bestätigt werden, wobei neben einem Anstieg der Carbonyl- ($C=O$) und Sulfoxidverbindungen ($S=O$) auch eine Zunahme der Hydroxygruppe (OH) bspw. in Alkoholen oder Carbonsäuren sowie vermutlich von Ketonen oder Sulfonen festzustellen ist. Zudem stellt sich infolge der Alterung eine Zunahme der Aromaten und somit der Aromatizität des Bitumens ein, während sich gleichzeitig die Struktur der substituierten aromatischen Moleküle verändert. Zusätzlich wurden in Bezug auf das Alterungsverhalten jedoch auch Unterschiede für die Bitumen der einzelnen Raffinerien gefunden, die sich bspw. für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe zeigen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es Unterschiede im Alterungsverhalten von Bitumen verschiedener Raffinerien gibt.

Bezüglich der Sorte konnte für zunehmend härtere Bitumen ein Anstieg der Carbonyl- (C = O) und Sulfoxidverbindungen (S = O) festgestellt werden, sodass sich aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Sorte und dem Alterungsfortschritt des Bitumens ein einheitliches Bild ergibt. Weitere für das Alterungsverhalten aufgedeckte Abhängigkeiten konnten für die Sorte hingegen nicht gefunden werden, was auf eine vergleichsweise starke Überschneidung der strukturellen Eigenschaften zwischen den verschiedenen Sorten hindeutet.
In Bezug auf die chemischen und physikalischen Kennwerte zeigte sich zunächst, dass nahezu das gesamte Bitumenspektrum und somit alle im Bitumen vorliegenden Verbindungen und funktionellen Gruppen für die Erfassung der Kennwerte entscheidend sind. Darüber hinaus konnten verschiedene Korrelationen zwischen den Verbindungen im Bitumen und unterschiedlichen Kennwerten gefunden werden. Dabei nimmt mit steigendem Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Hydroxygruppe (OH), der Carbonyl- (C = O) und Sulfoxidverbindungen (S = O) sowie vermutlich der Ketone und Sulfone der Asphaltengehalt, die Härte, die Viskosität, die Steifigkeit und der elastische Verformungsanteils zu, während die Kriechrate abnimmt. Gleichzeitig ist diese Veränderung der chemischen und physikalischen Kennwerte mit einer Zunahme der Aromaten sowie einer Veränderung der substituierten Aromatenstruktur verbunden. Mit steigenden Gehalten an aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen lässt sich somit eine Zunahme des Gelcharakters des Bitumens feststellen.
Bezüglich des rheologischen Alterungsverhaltens deutete sich zudem für höhere Gehalte an sauerstoffhaltigen Verbindungen in Form der Sulfoxidverbindungen (S = O) und der Hydroxygruppe (OH) im Bitumen eine geringere Alterungsempfindlichkeit an, sodass sich für stärker vorgealterterte Bitumenproben eine geringere Empfindlichkeit gegenüber einer weiteren Alterung einzustellen scheint.
Mithilfe der FTIR-Analyse sind nach diesen Ergebnissen neben der Modellerstellung zur Erfassung verschiedener Eigenschaften und Kennwerte auch Aussagen über Zusammenhänge zwischen der Struktur des Bitumens und diesen Eigenschaften und Kennwerten möglich.

Bei einigen der im Rahmen dieser Arbeit aufgestellten Anpassungen zeigten sich jedoch vereinzelt auffällige Proben mit abweichenden Eigenschaften bzw. lag für einige Analysen eine vergleichsweise geringe Probenanzahl vor, was insbesondere auf die getrennte Betrachtung der Raffinerien zutrifft. Zur Bestätigung der erstellten Modelle sollten daher Verifizierungs- und Anpassungsversuche mit einem Datensatz mit größerem Stichprobenumfang durchgeführt werden. Im Idealfall sollte dieser Datensatz Bitumen aller gängigen Raffinerien in ausreichender Anzahl ($n \geq 30$ je Raffinerie) enthalten, sodass umfassende Modelle auf der Grundlage von Kalibrier- und Validierdatensets gewonnen werden können. Jede Raffinerie sollte durch die Bitumenproben zudem ausreichend repräsentiert werden, sodass die auftretenden Spannen der chemischen und physikalischen Kennwerte möglichst vollständig und gleichmäßig abgedeckt sind.
Neben den Auswertungen in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerie stand im Rahmen dieser Arbeit auch für die Untersuchungen zur Alterungsempfindlichkeit und die Erfassung der Umhüllungsgrade lediglich eine vergleichsweise geringe Probenanzahl zur Verfügung, sodass auch speziell für die zu diesen Kennwerten erstellten Modelle Verifizierungsversuche erfolgen sollten. Dabei sollte die Datengrundlage entsprechend groß sein, damit auch für eine getrennte Betrachtung der Raffinerien noch eine sinnvolle Auftrennung der Daten in Kalibrier- und Validierdatenset möglich ist ($n \geq 30$ je Raffinerie).
Weiterhin wurden auffällige Proben nicht aus den Datensätzen ausgeschlossen, um möglicherweise bisher unbekannte Einflussfaktoren nicht aus den Analysen und den ermittelten Modellen zu eliminieren. In künftigen Untersuchungen sollten daher weitere Proben mit vergleichbaren auffälligen Eigenschaften in den Datensatz aufgenommen werden, um die möglicherweise vorliegenden unbekannten Einflussfaktoren tiefergehender untersuchen zu können.

Grundsätzlich konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die FTIR-Analyse und die anschließende multivariate Auswertung eine umfassende Charakterisierung von Bitumenproben erlaubt. Dabei ist sowohl eine Unterscheidung nach der Raffinerie, dem Alterungszustand, den Sorten und der Alterungsempfindlichkeit sowie eine Erfassung des Asphaltengehalts, der Molmassenmittelwerte der niedermolekularen Bestandteile, der konventionellen Prüfgrößen im Form des Erweichungspunkts und der Nadelpenetration sowie der rheologischen Kennwerte in Form des komplexen Schermoduls und dem Phasenwinkel möglich. Das Ziel dieser Arbeit konnte somit erreicht und die FTIR-Spektroskopie als eine praxistaugliche und einfach durchzuführende Methode bestätigt werden, die eine schnelle, erste Charakterisierung des Bindemittels erlaubt.

Literaturverzeichnis

[1] Zirkler, E.: *Asphalt - Ein Werkstoff durch Jahrtausende.* Giesel Verlag Isernhagen, 2001

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

[3] Eurobitumen - European Bitumen Consumption Statistics for Europe 2016 - http://www.eurobitume.eu/de/publikationen/dokumente [03.02.2018]

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

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

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

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

[8] Kessler, R.W. (Hrsg.): *Prozessanalytik.* Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2006

[9] Fahrmeir, L.; Künstler, R.; Pigeot, I. ; Tutz, G.: *Statistik - Der Weg zur Datenanalyse.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – 6. überarbeitete Auflage

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

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

[12] Zakar, P.: *Bitumen.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1967. – 2., überarbeitete Auflage

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

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

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

[16] Wollrab, A.: *Organische Chemie.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 3. Auflage

[17] Jeromin, G.: *Organische Chemie.* Wissenschaftlicher Verlag Harri Deutsch Frankfurt am Main, 2006. – 2. Auflage

[18] DIN EN 12591: 2009 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Anforderungen an Straßenbaubitumen

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

[20] Baginska, K.; Gawel, I.: Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens. In: *Fuel Processing Technology* (2004), Nr. 85, S. 1453–1462

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

[22] Petersen, J.C.; Robertson, R.E.; Branthaver, J.F.; Anderson, D.A. ; Christiansen, D.W.: *SHRP-A-367 Binder Characterization and Evaluation - Volume 1.* National Research Council Washington D.C., 1994

[23] Lesueur, D.: The colloid structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. In: *Advances in Colloid and Interface Science* (2009), Nr. 145, S. 42–82

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

[25] Yu, X.; Burnham, N.A. ; Tao, M.: Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy. In: *Advances in Colloid and Interface Science* (2015), Nr. 218, S. 17–33

[26] Redelius, P.G.: The structure of asphaltenes in bitumen. In: *Road Materials and Pavement Design* (2006), Nr. 7, S. 143–162

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

[28] Beyer, H.; Walter, W.: *Lehrbuch der organischen Chemie.* S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1991. – 22. Auflage

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

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

[31] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.: *Organische Chemie.* Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2011. – 5. Auflage

[32] Fessmann, J.; Orth, H.: *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure.* ecomed Sicherheit Landsberg, 2002

[33] Heitmann, U.; Welz, B.: Bestimmung von Nickel und Vanadium. In: *GIT - Labor-Fachzeitschrift* (2006), Nr. 5, S. 430–433

[34] Letters, K.: Bericht über das RILEM-Symposium 1968. In: *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche und verwandte Stoffe* (1969), Nr. 3, S. 134–143

[35] Boduszyński, M.; Chadha, B.R. ; Pineles, H.: Investigation on Romashkino asphaltic bitumen. 1. Use of ion-exchange and adsorption chromatography for the separation of maltenes. In: *Fuel* (1977), Nr. 56, S. 445–448

[36] Boduszyński, M.; Chadha, B.R. ; Szkuta-Pochopien, T.: Investigation on Romashkino asphaltic bitumen. 3. Fractionation of asphaltenes using ion-exchange chromatography. In: *Fuel* (1977), Nr. 56, S. 432–436

[37] Yen, T.F.: Asphaltic materials. In: Mark, H.F. (Hrsg.): *Encyclopedia of polymer science and engineering.* Wiley-VCH Verlag New York, 1990, Kapitel A, S. 1–10

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

[39] Lu, X.; Isacsson, U.: Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. In: *Construction and Building Materials* (2002), Nr. 16, S. 15–22

[40] Groenzin, H.; Mullins, O.C.: Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. In: *Energy and Fuels* (2000), Nr. 14, S. 677–684

[41] Mullins, O.C.: The modified Yen model. In: *Energy and Fuels* (2010), Nr. 24, S. 2179–2207

[42] 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 asphaltene science and the Yen-Mullins model. In: *Energy and Fuels* (2012), Nr. 26, S. 3986–4003

[43] Letters, K.: Versuche zur Prüfung von bituminösen Bindemitteln in dünnen Spreitschichten. In: *Bitumen, Teere, Asphalte, Peche und verwandte Stoffe (Sonderdruck)* (1956), Nr. 3, S. 1–10

[44] Zenke, G.: *Zum Löseverhalten von "Asphaltenen": Anwendung von Löslichkeitsparameter-Konzepten auf Kolloidfraktionen schwerer Erdölprodukte*, Technische Hochschule Clausthal - Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, Dissertation, 1989

[45] Ouyang, C.; Wang, S.; Zhang, Y. ; Zhang, Y.: Improving the ageing resistance of asphalt by addition of zinc dialkyldithiophosphate. In: *Fuel* (2004), Nr. 85, S. 1060–1066

[46] Cortizo, M.S.; Larsen, D.O.; Bianchetto, H. ; Alessandrini, J.L.: Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts. In: *Polymer Degradation and Stability* (2004), Nr. 86, S. 275–282

[47] Corbett, L.W.: Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphaltening, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. In: *Analytical Chemistry* (1969), Nr. 41-4, S. 576–579

[48] Suzuki, T.; Itoh, M.; Takegami, Y. ; Watanabe, Y.: Chemical structure of tar-sand bitumens by ^{13}C and ^{1}H n.m.r. spectroscopic methods. In: *Fuel* (1982), Nr. 61, S. 402–410

[49] Piéri, N.: *Etude du Vieillissement Simulé et In-Situ des Bitumes Routiers par IRTF et Fluorescence UV en Excitation-Emission Synchrones*, Université Aix-Marseille St-Joseph, Dissertation, 1995

[50] Ecker, A.: The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen. In: *Petroleum and Coal* (2001), Nr. 43, S. 51–53

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

[52] Ha, T.B.; Rahimian, I.: Über den Einfluss der Erdölharze auf das Alterungsverhalten von Bitumen. In: *Bitumen* (1990), Nr. 3, S. 111–114

[53] DIN EN 51595: 2000 Bestimmung des Gehalts an Asphaltenen - Fällung mit Heptan (Prüfung von Mineralölerzeugnissen)

[54] Speight, J.G.; Moschopedis, S.E.: On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes. In: Bunger, J.W. (Hrsg.); Li, N.C. (Hrsg.): *Chemistry of Asphaltenes.* American Chemical Society Washington, D.C., 1981, Kapitel 1, S. 1–15

[55] Neunmann, H.-J.: Was ist Bitumen? In: *Bitumen* (1995), Nr. 4, S. 146–151

[56] Alshareef, A.H.; Scherer, A.; Tan, X.; Azyat, K.; Stryker, J.M.; Tykwinski, R.R. ; Gray, M.R.: Formation of Archipelago structures during thermal cracking implicates a chemical mechanism for the formation of petroleum asphaltenes. In: *Energy and Fuels* (2011), Nr. 25, S. 2130–2136

[57] Pfeiffer, J.P.; Saal, R.N.J.: Asphaltic bitumen as colloid system. In: *Physical Chemistry* (1940), Nr. 44, S. 139–149

[58] Rakotondradany, F.; Fenniri, H.; Rahimi, P.; Gawrys, K.L.; Kilpatrick, P.K. ; Gray, M.R.: Hexabenzocoronene model compounds for asphaltene fractions: Synthesis and characterization. In: *Energy and Fuels* (2006), Nr. 20, S. 2439–2447

[59] Sabbah, H.; Morrow, A.L.; Pomerantz, A.E. ; Zare, R.N.: Evidence for Island structure as the dominant architecture of asphaltenes. In: *Energy and Fuels* (2011), Nr. 25, S. 1597–1604

[60] Strausz, O.P.; Mojelsky, T.W. ; Lown, E.M.: The moleculare structure of asphaltene: An unfolding story. In: *Fuel* (1992), Nr. 71(12), S. 1355–1363

[61] Murgich, J.; Abanero, J.A. ; Strausz, O.P.: Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from Athabasca oil sand. In: *Energy and Fuels* (1999), Nr. 13, S. 278–286

[62] Miller, J.T.; Fisher, R.B.; Thiyagarajan, P.; Winans, R.E. ; Hunt, J.E.: Subfractionation and characterization of Mayan asphaltene. In: *Energy and Fuels* (1998), Nr. 12, S. 1290–1298

[63] Boduszyński, M.: Asphaltenes in Petroleum Asphalts: Composition and Formation. In: Bunger, J.W. (Hrsg.); Li, N.C. (Hrsg.): *Chemistry of Asphaltenes.* American Chemical Society Washington, D.C., 1981, Kapitel 7, S. 119–135

[64] Dettmann, H.; Inman, A. ; Salmon, S.: Chemical characterization of GPC fractions of Athabasca bitumen asphaltenes isolated before and after thermal treatment. In: *Energy and Fuels* (2005), Nr. 19, S. 1399–1404

[65] Koots, J.A.; Speight, J.G.: Relation of petroleum resins to asphaltens. In: *Fuel* (1975), Nr. 54, S. 179–184

[66] Dickie, J.P.; Yen, T.F.: Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. In: *Analytical Chemistry* (1967), Nr. 39, S. 1847–1852

[67] Everett, D.H.: *Grundzüge der Kolloidwissenschaft.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992

[68] Hofko, B.; Hospodka, M.; Eberhardsteiner, L.; Blab, R.; Füssl, J.; Grothe, H.; Grossegger, D. ; Handle, F.: Aktuelle Erkenntnisse zum Alterungsverhalten von Bitumen und Asphalt. In: *Straße und Autobahn* (2014), Nr. 8, S. 591–597

[69] Lian, H.; Lin, J.R. ; Yen, T.F.: Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. In: *Fuel* (1994), Nr. 73, S. 423–428

[70] Neumann, H.J.; Rahimian, I.: Über die Kolloidchemie des Bitumens. In: *Bitumen* (1973), Nr. 1, S. 1–5

[71] Storm, D.A.; Sheu, E.Y. ; DeTar, M.M.: Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-ray scattering. In: *Fuel* (1993), Nr. 72, S. 977–981

[72] Overfield, R.E.; Sheu, E.Y.; Sinha, S.K. ; Liang, K.S.: SANS study of asphaltene aggregation. In: *Fuel Science and Technology International* (1989), Nr. 7, S. 611–624

[73] Park, S.J.; Mansoori, G.A.: Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes. In: *Energy Sources* (1988), Nr. 10, S. 109–125

[74] Priyanto, S.; Mansoori, G.A. ; Suwono, A.: Structure and properties of micelles and micelle coacervates of asphaltene macromolecule. In: *Presentation at 2001 AIChE Annual Meeting* (2001)

[75] Taylor, S.E.: The electrodeposition of asphaltenes and implications for asphaltene structure and stability in crude and residual oils. In: *Fuel* (1998), Nr. 77, S. 821–828

[76] Fotland, P.; Anfindsen, H.: Conductivity of asphaltenes. In: Mullins, O.C. (Hrsg.); Sheu, E.Y. (Hrsg.): *Structures and Dynamics of Asphaltenes.* Plenum Press New York, 1998, Kapitel VIII, S. 247–266

[77] Gawrys, K.L.; Kilpatrick, P.K.: Asphaltene aggregation: Techniques for Analysis. In: *Instrumentation Science and Technology* (2004), Nr. 32, S. 247–253

[78] Espinat, D.; Rosenberg, E.; Scarsella, M.; Barré, L.; Fenistein, D. ; Broseta, D.: Colloidal structural evolution from stable to flocculated state of asphaltene solutions and heavy crudes. In: Mullins, O.C. (Hrsg.); Sheu, E.Y. (Hrsg.): *Structures and Dynamics of Asphaltenes.* Plenum Press New York, 1998, Kapitel V, S. 145–201

[79] Fenistein, D.; Barré, L.; Broseta, D.; Espinat, D.; Livet, A.; Roux, J.N. ; Scarella, M.: Viscosimetric and neutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed Toluene/ Heptane solvents. In: *Langmuir* (1998), Nr. 14, S. 1013–1020

[80] Gray, M.R.; Tykwinski, R.R.; Stryker, J.M. ; Tan, X.: Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. In: *Energy and Fuels* (2011), Nr. 25, S. 3125–3134

[81] Maruska, H.P.; Rao, B.M.L.: The role of polar species in the aggregation of asphaltenes. In: *Fuel Science and Technology International* (1987), Nr. 5, S. 119–168

[82] Labout, J.W.A.: Constitution of asphaltic bitumen. In: Pfeiffer, J.P. (Hrsg.): *The Properties of asphaltic bitumen.* Elsevier Publisching Company Amsterdam, 1950, Kapitel I, S. 13–48

[83] Pauli, A.T.; Huang, S.-C.: Relationship between asphalt compatibility, flow properties, and oxidative aging. In: *International Journal of Pavement Research and Technology* (2013), Nr. 6, S. 1–7

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

[85] Gaestel, C.; Smadja, R. ; Lamminan, K.A.: Contribution à la connaissance des properiétés des bitumes routiers. In: *Revue générale des routes et des aérodromes* (1971), Nr. 466, S. 85–97

[86] Hirsch, V.; Mayerl-Rampp, L.: Ansprache von Bindemitteln mit chemischen Untersuchungsverfahren. In: *Straße und Autobahn* (2014), Nr. 1.2014, S. 23–29

[87] Lesueur, D.; Gerard, J.F.; P-Claudy; Letoffe, J.M.; Planche, J.P. ; Martin, D.: A structure-related model to discribe asphalt linear viscoelasticity. In: *Journal of Rheology* (1996), Nr. 40, S. 813–836

[88] Nösler, I.: *Beitrag zur prüftechnischen Ansprache des Haftverhaltens zwischen Mineralstoff und Bitumen*, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal - Lehr- und Forschungsgebiet Straßenentwurf und Straßenbau, Dissertation, 2000

[89] Bonnot, J.: Rheologische Eigenschaften von Bitumen - Interpretation der Prüfergebnisse (Teil 1). In: *Bitumen* (1996), Nr. 4, S. 162–172

[90] Lin, M.-S.; Chaffin, J.M.; Liu, M.; Glover, C.J.; Davison, R.R. ; Bullin, J.A.: The effect of asphalt composition on the formation of asphaltenes and their contribution to asphalt viscosity. In: *Fuel Science and Technology International* (1996), Nr. 14/1-2, S. 139–162

[91] Simpson, W.C.; Griffin, R.L. ; Miles, T.K.: Relationship of asphalt properties to chemical constitution. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* (1961), Nr. 6/3, S. 426–429

[92] Hirsch, V.; Friemel-Göttlich, B.: Bestimmung des adhäsiven Potentials von Bitumen und Gesteinsoberflächen mit Hilfe der Kontaktwinkelmessmethode / Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt). 2009 (Straßenbau Heft S 59). – Forschungsbericht

[93] Neumann, H.J.: Über die Grundlagen des Haftens von Bitumen an Mineralstoffen. In: *Bitumen* (1971), Nr. 8, S. 238–240

[94] Jamieson, I.L.; Moulthrop, J.S. ; Jones, D.R.: SHRP results on binder-aggregate adhesion and resistance to stripping. In: *Asphalt Yearbook.* Institute of Asphalt Technolgy, 1995, S. 17–21

[95] Vogler, H.: Untersuchungen über die Haftung von Bitumen an verschiedenen Gesteinsarten. In: *Bitumen* (1980), Nr. 1, S. 18–24

[96] Gragger, F.: Der Einfluß von Wasser auf bituminöses Mischgut / Ilseder Schlackerverwertung Dr. Schmidt und Co. KG. 1971 (Heft 11). – Forschungsbericht

[97] Neumann, H.-J.; Rahimian, I. ; Paczynska-Lahme, B.: Zur Strukturalterung von Bitumen. In: *Bitumen* (1992), Nr. 2, S. 54–56

[98] Neumann, H.J.: Oxidationsverhalten von Bitumen bei Gebrauchstemperaturen. In: *Erdöl Erdgas Kohle* (1987), Nr. 3, S. 131–133

[99] Petersen, J.C.: Asphalt oxidation - An overview including a new model for oxidation proposing that physiochemical factors dominate the oxidation kinetics. In: *Fuel Science and Technology International* (1993), Nr. 11(1), S. 57–87

[100] Richter, E.: Zur Verhärtung des Bitumens und deren Auswirkungen auf die Lebensdauer von Asphaltbetondeckschichten. In: *Bitumen* (1989), Nr. 1, S. 13–18

[101] Hirsch, V.; Ripke, O.: Lernen von den Straßen - Offenporige Asphalte. In: *Straße und Autobahn* (2008), Nr. 1, S. 12–19

[102] Thyrion, F.C.: Asphalt oxidation. In: Yen, T.F. (Hrsg.); Chilingarian, G.V. (Hrsg.): *Asphaltenes and asphalts, 2.* Elsevier Science Amsterdam, 2000, Kapitel 16, S. 445–474

[103] Valcke, E.; Rorif, F. ; Smets, S.: Ageing of Eurobitum bituminised radioactive waste: An ATR-FTIR spectroscopy study. In: *Journal of Nuclear Materials* (2009), Nr. 393, S. 175–185

[104] Wu, S.; Pang, L.; Liu, G. ; Zhu, J.: Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitumen. In: *Journal of Materials in Civil Engineering* (2010), Nr. 22, S. 767–772

[105] Petersen, J.C.; Harnsberger, P.M. ; Robertson, E.: Factors affecting the kinetics and mechanisms of asphalt oxidation and the relative effects of oxidation products on age hardening. In: *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry, Preprints* (1996), Nr. 41(4), S. 1232–1244

[106] Petersen, J.C.: A dual, sequential mechanism for the oxidation of petroleum asphalts. In: *Petroleum Science and Technology* (1998), Nr. 16(9,10), S. 1023–1059

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

[108] Zenke, G.: Modellversuche zum Ablauf der thermischen Alterung von Bitumen. In: *Bitumen* (1975), Nr. 2, S. 44–48

[109] Lerfald, B.O.: *Ageing and degradation of asphalt pavements on low volume roads*, The Norwegian University of Science and Technology - Department of Road and Railway Engineering, Dissertation, 2000

[110] Blokker, P.C.; van Hoorn, H.: Durabilily of bitumen in theory and practice. In: *Proceedings of the 5th World Petroleum Congress New York, USA* (1959), Nr. 27, S. 417

[111] Dickinson, E.J.; Nicholas, J.H. ; Boas-Traube, S.: Physical factors affecting the absorption of oxygen by thin film of bituminous road binders. In: *Journal of Applied Chemistry* (1958), Nr. 8(10), S. 673–687

[112] Bell, C.A.: *SHRP-A-384 - Aging: Binder Validation.* National Academy of Sciences Washington D.C., 1994

[113] Weigel, S.; Stephan, D.: Relationships between the chemistry and the physical properties of bitumen. In: *Road Materials and Pavement Design* (2018), Nr. 19(7), S. 1636–1650

[114] Weigel, S.; Stephan, D.: Modelling of rheological and ageing properties of bitumen based on its chemical structure. In: *Materials and Structures* (2017), Nr. 50:83, S. 1–15

[115] DIN EN 12607: 2007 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft - Teil 1: RTFOT-Verfahren

[116] DIN EN 12607: 2007 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Beständigkeit gegen Verhärtung unter Einfluss von Wärme und Luft - Teil 3: RFT-Verfahren

[117] DIN EN 14769: 2012 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeit-Alterung mit einem Druckalterungsbehälter (PAV)

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

[119] Hofko, B.: Forschungsprojekt Öekophalt. In: *GESTRATA Journal* (2014), Nr. 142, S. 16–20

[120] Kessler, W.: *Multivariate Datenanalyse.* Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2007

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

[122] PerkinElmer Spectrum Version 10.4.00 (Software zu FTIR Spectrum Two)

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

[124] Feng, Z.; Bian, H.; Li, X. ; Yu, J.: FTIR analysis of UV aging bitumen and its fractions. In: *Materials and Structures* (2016), Nr. 49, S. 1381–1389

[125] Mouillet, V.; Farcas, F. ; Besson, S.: Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen. In: *Fuel* (2008), Nr. 87, S. 2408–2419

[126] Feng, Z.; Yu, J.; Zhang, H.; Kuang, D. ; Xue, L.: Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen. In: *Materials and Structures* (2013), Nr. 46, S. 1123–1132

[127] Fernández-Gómez, W.D.; Rondón Quintana, H.A. ; Daza, C.E.: The effects of environmental aging on Colombian asphalts. In: *Fuel* (2014), Nr. 115, S. 321–328

[128] Wu, S.; Pang, L.; Mo, L.; Chen, Y. ; Zhu, G.: Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. In: *Construction and Building Materials* (2009), Nr. 23, S. 1005–1010

[129] Smiljanić, M.; Stefanocić, J.; Neumann, H.-J.; Rahimian, I. ; Jovanović, J.: Ageing of asphalt on paved roads. In: *Erdöl Kohle Erdgas* (1993), Nr. 46(6), S. 238–244

[130] Marsac, P.; Piérard, N.; Porot, L.; van den Bergh, W.; Grenfell, J.; Mouillet, V.; Pouget, S.; Besamusca, J.; Farcas, F.; Gabet, T. ; Hugener, M.: Potential and limits of FTIR methods for reclaimed asphalt characterisation. In: *Materials and Structures* (2014), Nr. 47, S. 1273–1286

[131] Kister, J.; Piéri, N. ; Germanaud, L.: Etude du vieillissement des bitumes par fluorescence en excitation-emission synchrones (EES) et par IRTF. In: *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists* (1993), Nr. 30, S. 359–372

[132] Lamontagne, J.; Dumas, P.; Mouillet, V. ; Kister, J.: Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: Application to road bitumens. In: *Fuel* (2001), Nr. 80, S. 483–488

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

[134] Hongfu, Y.; Xiaoli, C.; Haoran, L. ; Yupeng, X.: Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. In: *Fuel* (2006), Nr. 85, S. 1720–1728

[135] de Peinder, P.: *Characterization and Classification of Crude Oils Using a Combination of Spectroscopy and Chemometrics*, Universiteit Utrecht, Dissertation, 2009

[136] Delfosse, F.; Drouadaine, I.; Faucon-Dumont, S.; Largeaud, S.; Eckmann, B.; Planche, J.P.; Turner, F. ; Glaser, R.: Impact of the bitumen quality on the asphalt mixes performances. In: *Proceedings of the 6th Eurobitume and Eurasphalt Congress Praque* (2016), Nr. 49

[137] Hofko, B.; Eberhardsteiner, L.; Füssl, J.; Handle, F.; Hospodka, M.; Steiner, D.; Blab, R. ; Grothe, H.: Endbericht zum FFG-Bridge Projekt "Oekophalt" / Bericht für FFG. 2014. – Forschungsbericht

[138] GESTRATA - Merkblatt 01 (2008): Alterungsbeständigkeit von Straßenbaubitumen

[139] DIN EN 1427: 2007 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunktes - Ring- und Kugel-Verfahren

[140] DIN EN 1426: 2007 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadelpenetration

[141] Hagner, T.: *Untersuchung und Bewertung von bitumenhaltigen Bindemitteln für Asphalt mittels Dynamischem Scher-Rheometer*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig - Fachbereich Bauingenieurwesen, Dissertation, 2003

[142] PerkinElmer. – Benutzerhandbuch zur Spectrum Two ATR/ HATR

[143] IP 469/01: Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection

[144] Atkins, P.W.; de Paula, J.: *Physikalische Chemie.* Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2006

[145] Mouazen, M.; Poulesquen, A.; Bart, F.; Masson, J.; Charlot, M. ; Vergnes, B.: Rheological, structural and chemical evolution of bitumen binder under gamma irradiation. In: *Fuel Processing Technology* (2013), Nr. 114, S. 144–153

[146] Domin, M.; Herod, A.; Kandiyoti, R.; Larsen, J.W.; Lazaro, M.-J.; Li, S. ; Rahimi, P.: A comparative study of bitumen molecular-weight distributions. In: *Energy and Fuels* (1999), Nr. 13, S. 552–557

[147] Wood, J.R.; Kung, J.; Pleizier, G.; Kotlyar, L.S.; Sparks, B.D.; Adjaye, J. ; Chung, K.H.: Characterization of a coker gas oil fraction from Athabasca oilsands bitumen. In: *Fuel* (2004), Nr. 83, S. 1907–1914

[148] Neumann, H.J.; Rahimian, I.: Zur Rheologie des kolloidalen Systems Bitumen. In: *Wissenschaft und Technik* (1992), Nr. 45(1), S. 41–44

[149] DIN EN 14770: 2012 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des komplexen Schubmoduls und des Phasenwinkels - Dynamisches Scherrheometer (DSR)

[150] TL Bitumen-StB: 2007 Technische Lieferbedingungen für Straßenbaubitumen und gebrauchsfertige Polymermodifizierte Bitumen

[151] Bellin, P.: Die Ergebnisse der Bitumen- und Asphaltforschung des Strategic Highway Research Program SHRP - Teil 1: Bindemittel-Spezifikationen. In: *Bitumen* (1995), Nr. 2, S. 50–65

[152] Radenberg, M.: Einfluss der chemischen, rheologischen und physikalischen Grundeigenschaften von Straßenbaubitumen auf das Adhäsionsverhalten unterschiedlicher Gesteinskörnungen / Schlussbericht AiF-Projekt. 2014. – Forschungsbericht

[153] Teugels, W.: The Black Diagram - Only a Rheological Data Presentation? In: *Proceedings of the 2nd Eurobitume and Eurasphalt Congress Barcelona* (2000), Nr. 1, S. 862–872

[154] DIN EN 14771: 2012 Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Biegekriechsteifigkeit - Biegebalkenrheometer (BBR)

[155] Harrigan, E.T.; Leahy, R.B. ; Youtcheff, J.S.: *SHRP-A-379 - The Superpave Mix Design System - Manual of specifications, Test Methods, and Practices.* National Academy of Sciences Washington D.C., 1994

[156] Petersen, J.C.; Robertson, R.E.; Branthaver, J.F. ; Anderson, D.A.: *SHRP-A-370 Binder Characterization and Evaluation - Volume 4 - Test Methods.* National Research Council Washington D.C., 1994

[157] DIN EN 12697: 2012 Asphalt - Prüfverfahren für Heißasphalt - Teil 11: Bestimmung der Affinität von Gesteinskörnung und Bitumen

[158] TP Asphalt-StB: 2012 Technische Prüfvorschriften für Asphalt - Teil 11: Haftverhalten zwischen Gestein und Bitumen

[159] Sebastian, U.: *Gesteinskunde - Ein Leitfaden für Einsteiger und Anwender.* Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2009

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

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

[162] FGSV-Merkblatt über die statistische Auswertung von Prüfergebnissen: Teil 1 (2000) - Grundlagen zur Präzision von Prüfverfahren

[163] Ester, M.; Sander, J.: *Knowledge Discovery in Databases - Techniken und Anwendungen.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000

[164] Bacher, J.; Pöge, A. ; Wenzig, K.: *Clusteranalyse - Anwendungsorientierte Einführung in Klassifikationsverfahren.* Oldenbourg Verlag München, 2010. – 3., ergänzte, vollständig überarbeitete und neu gestaltete Auflage

[165] CAMO Software AS: *Benutzerhandbuch: The Unscrambler - Methods*, 2006

[166] Jiang, J.-H.; Tsenkova, R. ; Ozaki, Y.: Principle discriminant variate method for classification of multicollinear data: Principle and applications. In: *Analytical Science* (2001), Nr. 17 Supplement, S. 471–474

[167] Radenberg, M.; Nytus, N.; Boetcher, S.; Diedel, R. ; Peuker, M.: Weiterführende Untersuchungen zur Beurteilung des Adhäsionsverhaltens zwischen Bitumen und Gestein / Schlussbericht BASt-Projekt FE 07.0261/2012/BRB. 2015. – Forschungsbericht

[168] Loeber, L.; Muller, G.; Morel, J. ; Sutton, O.: Bitumen in colloid science: A chemical, structural and rheological approach. In: *Fuel* (1998), Nr. 77(13), S. 1443–1450

[169] AVK - Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. (Hrsg.): *Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendung*. Vieweg und Teubner Verlag Wiesbaden, 2010. – 3. Auflage

[170] Green, E.H.: *An Acceptance Test for Bitumen for Rolled Asphalt Wearing Course - Laboratory Report 777*. Transport and Road Research Laboratory Crowthorne, 1977

[171] Technische Regeln für Gefahrenstoffe - TRGS 551 - Teer und andere Pyrolyseprodukte aus organischem Material

[172] Technische Regeln für Gefahrenstoffe - TRGS 905 - Verzeichnis krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe

[173] PerkinElmer. – Benutzerhandbuch zur Software Spectrum (Software zu FTIR Spectrum Two)

[174] Curran, P.J.; West, S.G. ; Finch, J.F.: The robustness of test statistics to nonnormality and specification error in confirmatory Factor Analysis. In: *Psychological Methods* (1996), Nr. 1, S. 16–29

[175] Meyberg, K.; Vachenauer, P.: *Höhere Mathematik 1*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001

[176] Schendera, C.: *Clusteranalyse mit SPSS*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, 2010

[177] Cooley, W.; Lohnes, P.: *Multivariate Data Analysis*. Wiley-VCH Verlag New York, 1971

[178] Loeber, L.; Sutton, O.; Morel, J.; Valleton, J.M. ; Muller, G.: New direct oberservation of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. In: *Journal of Microscopy* (1996), Nr. 182, S. 32–39

[179] Sourty, E.D.; Tamminga, A.Y.; Michels, M.A.J.; Vellinga, W.-P. ; Meijer, H.E.H.: The microstructure of petroleum vacuum residue films for bituminous concrete: A microscopy approach. In: *Journal of Microscopy* (2011), Nr. 241, S. 132–146

[180] 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. In: *Journal of Microscopy* (2007), Nr. 227, S. 191–202

[181] Handle, F.; Füssl, J.; Neudl, S.; Grossegger, D.; Eberhardsteiner, L.; Hofko, B.; Hospodka, M.; Blab, R. ; Grothe, H.: The bitumen microstructure: A fluorescent approach. In: *Materials and Structures* (2016), Nr. 49, S. 167–180

[182] Fischer, H.R.; Dillingh, E.C. ; Hermse, C.G.M.: On the microstructure of bituminous binders. In: *Road Materials and Pavement Design* (2014), Nr. 15, S. 1–15

[183] Masson, J.-F.; Leblond, V. ; Margeson, J.: Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. In: *Journal of Microscopy* (2006), Nr. 221, S. 17–29

[184] Jäger, A.; Lackner, R.; Eisenmenger-Sittner, C. ; Blab, R.: Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy. In: *Road Materials and Pavement Design* (2004), Nr. 5, S. 9–24

[185] Pauli, A.T.; Grimes, R.W.; Beemer, A.G.; Turner, T.F. ; Branthaver, J.F.: Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy. In: *International Journal of Pavement Engineering* (2011), Nr. 12(4), S. 291–309

[186] Mulisch, M.; Welsch, U.: *Romeis Mikroskopische Technik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. – 19. Auflage

[187] Kubitscheck, U.: *Fluorescence Microscopy*. Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2013

Eigene Veröffentlichungen und Publikationen

Bitumen - Zusammenspiel zwischen Chemie und Rheologie
Weigel, S.; Stephan, D.
GDCh-Tagung Bauchemie, Kassel, Deutschland, 2014

Bitumen as required - the dream of a designed binder
Weigel, S.; Stephan, D.
6th Eurasphalt & Eurobitume Congress (E&E Congress), Prag, Tschechien, 2016

Investigations of bitumen with Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR)
Weigel, S.; Stephan, D.
2nd International Conference on the chemistry of Construction Materials (ICCCM), München, Deutschland, 2016

Modelling of rheological and ageing properties of bitumen based on its chemical structure
Weigel, S.; Stephan, D.
Materials and Structures, Nr. 50:83, S. 1-15, 2017

Relationships between the chemistry and the physical properties of bitumen
Weigel, S.; Stephan, D.
Road Materials and Pavement Design, Nr. 19(7), S. 1636-1650, 2017

The prediction of bitumen properties based on FTIR and multivariate analysis methods
Weigel, S.; Stephan, D.
Fuel, Nr. 208, S. 655-661, 2017

Bindemitteldesign für Asphaltstraßen durch Definition eines chemisch-rheologischen Anforderungsprofils
Stephan, D.; Weigel, S.
Schlussbericht zu BASt-Projekt FE 07.0249/2011/BRB, ISBN 978-3-95606-397-3, 2018

Differentiation of bitumen according to the refinery and ageing state based on FTIR spectroscopy and multivariate analysis methods
Weigel, S.; Stephan, D.
Materials and Structures, Nr. 51:130, S. 1-11, 2018

Bitumen characterization with FTIR spectroscopy and multivariate evaluation: Prediction of various physical and chemical parameters
Weigel, S.; Stephan, D.
Energy & Fuels (published online: DOI 10.1021/acs.energyfuels.8b02096), 2018

Teil V.

Anhang

Anhangsverzeichnis

A Theoretischer Hintergrund **216**

A.1 Kolloidales Modell der Bitumenstruktur 216

A.2 Eigenschaften des Bitumens 217

B Methodik **220**

B.1 Verfahren zur Bitumencharakterisierung 220

B.1.1 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie 220

B.1.2 Chemische und strukturerfassende Verfahren 221

B.2 Ergänzungen zu multivariaten Analysemethoden 222

B.2.1 Faktorenanalyse 222

B.2.2 Lineare Diskriminanzanalyse 225

B.2.3 Partial Least Square Regression 229

B.3 Datenvorverarbeitung 233

B.4 Datensätze mit Kalibrier- und Validierdatensets 236

B Auswertung und Ergebnisse **239**

C.1 Trennung übergeordneter Eigenschaften - Raffinerie 239

C.1.1 Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen 239

C.1.2 Irrelevante Wellenzahlen zu Abgrenzung der Raffinerien A und J 243

C.2 Trennung übergeordneter Eigenschaften - Alterungszustand 244

C.2.1 Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen 244

C.2.2 Alterungsverhalten der einzelnen Raffinerien 255

C.3 Trennung übergeordneter Eigenschaften - Sorte 272

C.3.1 Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen 272

C.3.2 Strukturelle Unterschiede zwischen Bitumen verschiedener Sorten 282

C.4 Linearkombinationen charakteristischer Kennwerte 292

C.4.1 Chemische Kennwerte - Asphaltengehalt 292

C.4.2 Chemische Kennwerte - Gehalte der Maltenfraktionen 293

C.4.3 Chemische Kennwerte - Molmassenmittelwerte 307

C.4.4 Physikalische Kennwerte - Konventionelle Prüfgrößen 317

C.4.5 Physikalische Kennwerte - DSR - Komplexer Schermodul 321

C.4.6 Physikalische Kennwerte - DSR - Phasenwinkel 331

C.4.7 Physikalische Kennwerte - BBR - Biegekriechsteifigkeit 340

C.4.8 Physikalische Kennwerte - BBR - m-Wert 348

C.4.9 Physikalische Kennwerte - RBT - Umhüllungsgrad 357

C.4.10 Physikalische Kennwerte - Alterungsverhalten 361

D Weitere Analysen **366**
D.1 Raffinerietrennung nach FTIR-Einfachreflexionsspektren 366
D.2 Erfassung zusätzlicher charakteristischer Kennwerte 369
D.3 Bewertung der Praxisrelevanz 371

A. Theoretischer Hintergrund

A.1. Kolloidales Modell der Bitumenstruktur

Theorien zum Aufbau des kolloidalen Bitumenmodells

Das Yen-Mullins-Modell basiert auf der Ausbildung von Dipol- bzw. π-π-Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringsystemen [41; 42]. Zur Erläuterung dieser Dipolbildung wird ein einzelner aromatischer Ring, das Benzol C_6H_6, und dessen Atomorbitale betrachtet, wobei an dieser Stelle das $2p_y$-Orbital entscheidend ist. Grundsätzlich charakterisieren die Orbitale eines Atoms den räumlichen Bereich, in dem sich die zu dem Atom gehörenden Elektronen wahrscheinlich aufhalten. Das $2p_y$-Orbital beschreibt dabei die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in y-Richtung [31, S. 26ff]. Das $2p_y$-Orbital des Benzols weist vom Kohlenstoffatom bzw. der Benzolebene aus gesehen einen oberen und einen unteren Teil auf und enthält je Kohlenstoffatom jeweils ein Elektron (vgl. Abbildung A.1). Bei der Bildung eines Dipols ordnen sich nun die Elektronen in den $2p_y$-Orbitalen jeweils auf einer Seite an, sodass sich eine positive und eine negative Seite ausbildet und eine gegenseitige Anziehung zwischen mehreren aromatischen Ringen möglich wird.

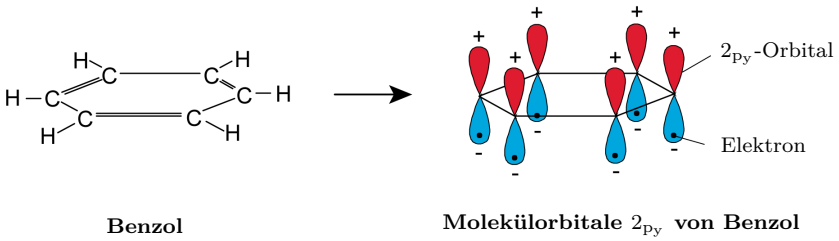


Abb. A.1.: Dipolbildung des Benzols (nach [31, S. 732ff])

A.2. Eigenschaften des Bitumens

Tabelle A.1 fasst verschiedene zusätzliche chemische und physikalische Eigenschaften des Bitumens zusammen, die sich auf die Dichte, die Oberflächenspannung, die Interaktion mit Wasser und das thermische sowie das elektrische Verhalten beziehen.

Tab. A.1.: Physikalische Eigenschaften des Bitumens [2, S. 739ff; 10, S. 36; 11, S. 422; 12, S. 22; 14, S. 14ff; 23, S. 46; 24, S. 759ff]

Eigenschaft	Charakteristischer Wert/ Bereich für Bitumen
Dichte	
Dichte ρ (bei 25°C)	1,00 - 1,06 g/cm^3 Straßenbaubitumen 1,015 - 1,040 g/cm^3 Oxidationsbitumen 1,015 - 1,035 g/cm^3
Oberflächenspannung	
Oberflächenspannung σ	25°C 31 - 35 mN/m 150°C 24 - 27 mN/m
Interaktion mit Wasser	
Diffusionswiderstandszahl μ	$\sim$ 50.000
Thermisches Verhalten	
Wärmeausdehnungskoeffizient α_T (15 bis 200°C)	6 - 6,1 $\cdot 10^{-4}$ K^{-1}
Wärmekontraktionskoeffizient	3,45 $\cdot 10^{-4}$ K^{-1}
Spezifische Wärmekapazität c	0°C 1,675 - 1,80 $J/g \cdot K$ 100°C 1,9 $J/g \cdot K$ 200°C 2,1 $J/g \cdot K$
Wärmeleitfähigkeit λ (0 bis 70°C)	0,15 - 0,17 $W/m \cdot K$
Glasübergangspunkt T_g	Mittel -20°C Spanne -40°C bis +5°C
Elektrisches Verhalten	
Elektrischer Widerstand ρ	30°C 10^{14} $\Omega \cdot m$ 50°C 10^{13} $\Omega \cdot m$ 80°C 10^{12} $\Omega \cdot m$
Elektrische Durchschlagfestigkeit E	20°C 20 - 30 kV/mm 60°C 5 kV/mm
Dielektrizitätskonstante ε	25°C ca. 2,7 100°C ca. 3,0

Für die Dichte des Bitumens zeigt sich bei gleichbleibender Temperatur mit steigender Härte des Bindemittels eine Zunahme, wobei sich für die Straßenbaubitumen der Sorte 160/220 Werte zwischen 1,015 und 1,025 g/cm^3 (T = 25°C) und für die Sorte 20/30 Werte zwischen 1,030 und 1,040 g/cm^3 (T = 25°C) einstellen. Zudem führt eine steigende Temperatur zu einer Abnahme der Dichte, wobei bei 100°C eine Abnahme um bis zu 5 % und bei 180°C um bis zu 10 % festzustellen ist [2, S. 739f].
Für die Oberflächenspannung zeigt sich ebenfalls eine Abnahme mit steigender Temperatur, wobei für Temperaturen von 25°C Werte zwischen 31 und 35 mN/m sowie für Temperaturen von 150°C Werte zwischen 24 und 27 mN/m gemessen wurden [10, S. 36; 12, S. 22].
Weiterhin gilt Bitumen aufgrund der hohen Diffusionswiderstandszahl μ als praktisch wasserundurchläs-

sig. Bitumen ist zudem in Wasser nahezu unlöslich, da die Löslichkeit des Bindemittels in Wasser oder Wasserdampf lediglich zwischen 0,001 und 0,1 % liegt. Aufgrund dieser Eigenschaften wird Bitumen auch als Abdichtungs- und Korrosionsschutzmittel verwendet [11, S. 422; 14, S. 14ff; 24, S. 761].
Bezüglich des thermischen Verhaltens zeigen sich zunächst ein geringer Wärmeausdehnungs- und -kontraktionskoeffizient, die unabhängig vom Härtegrad des Bitumens konstante Werte annehmen. Zudem weist Bitumen eine niedrige spezifische Wärmekapazität c sowie eine geringe Wärmeleitfähigkeit λ auf, weshalb das Bindemittel wärmedämmend und somit ein gutes thermisches Isoliermaterial darstellt. Im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeit zeigt sich die spezifische Wärmekapazität dabei jedoch abhängig von der Bitumenhärte und der Temperatur [2, S. 741f; 11, S. 422; 14, S. 16; 24, S. 761]. Nach Hunter et al. [2] steigt dabei die spezifische Wärmekapazität um 0,0017 bis 0,0025 $^{J}/_{g}$ pro 1°C Temperaturzunahme [2, S. 741f]. Weiterhin liegt der Glasübergang des Bitumens nach Lesueur [23] bei ca. - 20°C, wobei dieser in Abhängigkeit des Erdöls und dem Herstellungsprozess deutlich variieren kann [23, S. 46].
Bezogen auf das elektrische Verhalten zeigt Bitumen einen sehr hohen elektrischen Widerstand ρ, weshalb dieses auch als Isoliermaterial in der elektrotechnischen Industrie und der Kabelindustrie verwendet wird. Für den elektrischen Widerstand lässt sich ebenfalls eine Abhängigkeit zur Temperatur feststellen, wobei sich mit zunehmender Temperatur ein abnehmender Widerstand einstellt [2, S. 741; 24, S. 761]. Weiterhin geben Hunter et al. [2] die Durchschlagfestigkeit des Bitumens an, wobei geringere Temperaturen und steigende Bitumenhärten zu einer höheren Festigkeit führen [2, S. 741]. Die Durchschlagfestigkeit ist grundsätzlich ein Maß für die elektrische Feldstärke, bei der die Isoliereigenschaften des Bitumens verloren gehen [169, S. 575].
Einen weiteren Kennwert zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens stellt die Dielektrizitätskonstante ε dar, die bei Bitumen mit wachsender Temperatur und abnehmender Frequenz ansteigt [2, S. 741]. Zudem besteht die Vermutung, dass die Dielektrizitätskonstante mit dem Verwitterungsgrad des Bitumens und somit den kombinierten Einflüssen aus Sauerstoff, Regen, Ölbelastung durch den Verkehr und der UV-Strahlung des Sonnenlichts im Zusammenhang steht [170 nach 2, S. 741].
Neben den in Tabelle A.1 beschriebenen Eigenschaften gilt Bitumen weiterhin als schwer entflammbare Substanz, deren Flammpunkt nach DIN EN ISO 2592 bei über 220°C liegt. Für den Flammpunkt zeigt sich wiederum eine Abhängigkeit zur Bitumenhärte, wobei mit zunehmender Härte auch ein anwachsender Flammpunkt festzustellen ist [2, S. 67; 24, S. 761].

Bezüglich der Empfindlichkeit gegenüber Chemikalien zeigt Bitumen bei Raumtemperatur eine sehr hohe Beständigkeit in Kontakt mit organischen und anorganischen Salzen, aggressiven Wässern, schwachen Säuren jeder Konzentration, starken Säuren wie Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure in geringerer Konzentration sowie in Kontakt mit Basen unterschiedlicher Konzentrationen. Für diese Beständigkeit liegt eine Abhängigkeit zur Temperatur und zur Bitumenhärte vor, wobei mit steigender Temperatur und abnehmender Härte des Bitumens eine geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Einflüssen festzustellen ist [11, S. 422; 24, S. 759ff]. Grundsätzlich sind durch Chemikalien in flüssiger Form stärkere Auswirkungen auf das Bitumen festzustellen, als diese in fester oder gasförmiger Form hervorrufen [10, S. 34]. Weiterhin kann die Konzentrationsgrenze der Beständigkeit durch stark oxidierende Substanzen, wie z.B. Chlor, Königswasser oder Bleichlauge, herabgesetzt werden. Bezogen auf den Straßenbau gilt Bitumen jedoch als witterungsbeständig sowie beständig gegenüber Tausalzlösungen infolge des Winterdiensts, Harnstoff als Enteisungsmittel für Flugbetriebsflächen sowie der auf dem ländlichen Wegebau autretenden Jauche [24, S. 760].
Gegenüber organischen Lösemitteln weist Bitumen hingegen eine sehr hohe Empfindlichkeit auf, sodass dieses bspw. in Trichlorethen C_2HCl_3, Schwefelkohlenstoff CS_2, Benzol C_6H_6 oder Toluol $C_6H_5CH_3$ sowie in Erdölderivaten wie Benzin oder Öl löslich ist [11, S. 422; 24, S. 761].

Bezogen auf die Umwelt und den Menschen gilt Bitumen als ungefährlich und nach der Gefahrenstoffverordnung (GefStoffV) nicht als Gefahrenstoff [10, S. 40]. Dennoch stößt man immer wieder auf die Annahme, dass das Bitumen ein dem Steinkohleteer verwandter Baustoff sei. Dabei wurde dem Steinkohleteer eine kanzerogene Wirkung nachgewiesen, die sich aufgrund der bei der pyrolytischen Herstellung entstehenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) ergibt. Als Referenzverbindung zur Erfassung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt Benzo[a]pyren (BaP), dessen Gehalt im Steinkohleteer bei ca. 5.000 $^{mg}/_{kg}$ liegt [11, S. 425]. Nach der Gefahrenstoffverordnung gelten BaP-Gehalte oberhalb eines Grenzwerts von 50 $^{mg}/_{kg}$ als krebserzeugend [171; 172], der vom Steinkohleteer deutlich überschritten wird. Bitumen enthält demgegenüber lediglich einen BaP-Gehalt von ca. 2 bis 3 $^{mg}/_{kg}$, maximal jedoch 5 $^{mg}/_{kg}$ [11, S. 425], da dieses durch schonende Destillationsprozesse und nicht mithilfe pyrolytischer Verfahren gewonnen wird (vgl. Abschnitt 2). Somit liegen die BaP-Gehalte des Bitumens deutlich unterhalb des laut Gefahrenstoffverordnung geltenen Grenzwerts, sodass das Bindemittel als unbedenklich gilt.
Aufgrund dieser Unbedenklichkeit und dem Fehlen von wasserlöslichen Bestandteilen kommt Bitumen auch in Trinkwasserschutzgebieten sowie zum Auskleiden von Trinkwasserbecken und -leitungen zum Einsatz [24, S. 759], wodurch die Verträglichkeit zu Umwelt und Mensch nochmals unterstrichen wird.

B. Methodik

B.1. Verfahren zur Bitumencharakterisierung

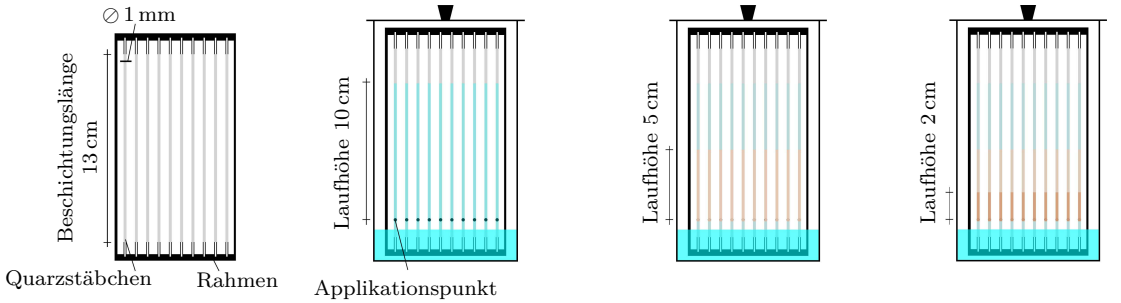
B.1.1. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Zur Eliminierung von Störeinflüssen wurden mithilfe der Software *Spectrum Version 10.4.00* verschiedene Korrekturen durchgeführt, zu denen die automatische Kompensation von Kohlenstoffdioxid- und Wasserbanden aus der Umgebungsatmosphäre, eine Phasenkorrektur und eine Apodisierung zählen.
Zur Kompensation der Kohlenstoffdioxid- und Wasserbanden greift die Software auf theoretische Spektren dieser Verbindungen zurück und passt diese mithilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das vorliegende Probenspektrum an [173, S. 214].
Die Phasenkorrektur und die Apodisierung bilden Randbedingungen für die Umrechnung der aufgenommenen Interferogramme in Transmissions- bzw. Reflexionsspektren. Durch die Phasenkorrektur können Asymmetrien in den aufgenommenen Interferogrammen ermittelt und korrigiert werden, die sich bspw. aufgrund von Geräteabweichungen einstellen können. Nach den Einstellungen der Software erfolgt diese Phasenkorrektur über den Effektivwert des Spektrums, der sich aus dem RMS-Wert (Root Mean Square) berechnet [4, S. 81, 255; 173, S. 212;].
Die Apodisierung beschreibt die Glättung der Enden der Interferogramme, wodurch das Rauschen der Spektren reduziert wird [4, S. 78f; 173, S. 213]. Die Software *Spectrum Version 10.4.00* führte eine starke Apodisierung auf Grundlage einer Norton-Beer-Apodisierungsfunktion durch [173, S. 213].

B.1.2. Chemische und strukturerfassende Verfahren

Dünnschichtchromatographie mit Flammenionisationsdetektor (DC/FID)

In Abbildung B.1 ist das Prinzip der DC nochmals grafisch dargestellt. Abbildung B.1a zeigt den mit den 10 Quarzstäbchen bespannten Rahmen, wobei die Stäbchen jeweils eine Gesamtlänge von ca. 150 mm, eine Beschichtung über eine Länge von ca. 130 mm und einen Durchmesser von ca. 1 mm aufweisen. In den Abbildungen B.1b bis B.1d sind die verschiedenen Entwicklungsgänge einschließlich der Laufhöhe und der verwendenten Lösemittel bzw. -gemische aufgeführt.



(a) Aufbau des Rahmens **(b)** 1. Entwicklungstank *Heptan* **(c)** 2. Entwicklungstank *Toluol/Heptan* **(d)** 3. Entwicklungstank *Dichlormethan/Methanol*

Abb. B.1.: Prinzip der dünnschichtchromatographischen Trennung der Maltenfraktion

Das Ergebnis der FID bildet ein Chromatogramm, in dem die Spannung am Detektor und somit die bei der Verbrennung erfasste Ionenmenge über die Scanzeit aufgetragen ist. Für jede der vier Fraktionen ist ein Peak zu erkennen, wobei über die Peakfläche eine Aussage über die Massenanteile der einzelnen Fraktionen möglich wird. Zur Berechnung der Flächenanteile wurden die Talpunkte zwischen den Peaks senkrecht bis auf die Basislinie geführt (vgl. Abbildung B.2).

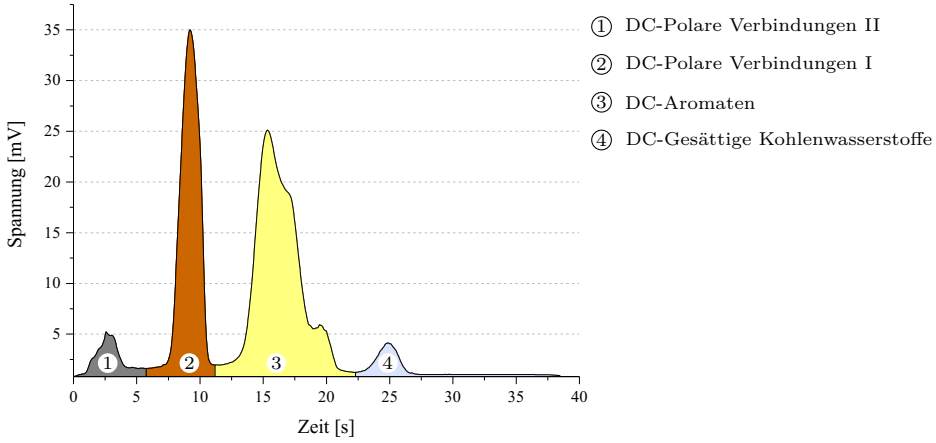


Abb. B.2.: Ergebnischromatogramm der DC am Beispiel der Probe 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand

B.2. Ergänzungen zu multivariaten Analysemethoden

B.2.1. Faktorenanalyse

Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte der Faktorenanalyse in Form der Festlegung der Ausgangsdaten und die Bestimmung der Faktorladungen und Faktorenwerte tiefergehender betrachtet.

Festlegung der Ausgangsdaten

Die Ausgangsdaten weisen einen entscheidenden Einfluss auf die Güte der Ergebnisse einer Faktorenanalyse auf, wobei sowohl der Umfang als auch die Qualität der Daten ausschlaggebend sind. Bezüglich des Umfangs gilt grundsätzlich, dass die Stabilität der Faktorenlösung mit steigender Stichprobenanzahl wächst [160, S. 193]. Für den Bereich der Fragebogenauswertung und somit der Psychometrie bestehen Empfehlungen, nach denen die Zahl der Fälle mindestens bei 50 liegen sollte und zudem der dreifachen Variablenanzahl entsprechen bzw. mindestens die Variablenanzahl übersteigen sollte [133, S. 367, 389; 160, S. 193]. In Bezug auf die Auswertung von spektralen Daten lässt sich die Forderung einer höheren Objekt- als Variablenanzahl praktisch jedoch nicht umsetzen, da bei der Berücksichtigung eines Wellenzahlbereichs von 4.000 bis 600 cm^{-1} bereits 3.400 Variablen vorliegen und somit mehr als 3.400 Proben untersucht werden müssten. Thimm [29], Kessler [120] und de Peinder [135] konnten jedoch in verschiedenen Analysen zeigen, dass sich die Faktorenanalyse trotz der deutlich höheren Variablen- als Fallzahl auch zur Auswertung von spektralen Daten eignet [29; 120, S. 72ff; 135]. Mit vier bis 67 untersuchten Proben für die verschiedenen Analysen zeigt sich auch eine Fallzahl unter 50 als zielführend, wobei jedoch den Faktorlösungen auf Basis von lediglich vier verschiedenen Proben nur eine geringe Stabilität und Aussagekraft zugesprochen wird.
Bezüglich der Qualität der Ausgangsdaten sollte beachtet werden, dass lediglich die für den Untersuchungsgegenstand relevanten Variablen berücksichtigt und irrelevante Variablen aus den Analysen ausgeschlossen werden sollten [133, S. 336]. Für die Auswertung spektraler Daten sollten daher die Wellenzahlbereiche eliminiert werden, in denen keine Banden und somit keine chemischen Informationen enthalten sind (nach [29, S. 57; 134; 135, S. 33]).
Weiterhin sollte fehlenden Werten eine besondere Beachtung geschenkt werden, da diese bei multivariaten Analysemethoden zum Ausschluss von Objekten oder Variablen führen [133, S. 384]. Dabei kann sich die Fahlzahl oder auch die Variablenzahl sehr stark reduzieren, wodurch auch die Stabilität und die Güte der Ergebnisse abnehmen. Alternativ können fehlende Werte auch durch die Mittelwerte der übrigen Variablen ersetzt werden, wobei sich bei diesem Vorgehen und einer hohen Anzahl an fehlenden Werten jedoch auch eine Verzerrung der vorliegenden Korrelationen und somit der Ergebnisse einstellen kann (nach [133, S. 384, 453]).
Nach der Festlegung der Ausgangsdaten werden diese für die weitere Auswertung zunächst standardisiert, wodurch zum einen die Interpretation der angestrebten Faktorlösung vereinfacht wird. Zum anderen erlaubt die Standardisierung einen direkten Vergleich der Relationen innerhalb verschiedener Variablen und führt somit zu einer einheitlichen Gewichtung aller Variablen, auch wenn diese unterschiedliche Einheiten aufweisen [120, S. 183; 133, S. 338]. Die angewandte Standardisierung basiert auf der z-Transformation, mit der die Mittelwerte einer Variablen zu 0 und die Standardabweichungen zu 1 gesetzt werden (vgl. Gleichung 9.2 in Abschnitt 9.1.1) [133, S. 338]. Anschließend erfolgt eine Korrelationsanalyse der standardisierten Ausgangsdaten, wobei die Zusammenhänge zwischen den Variablen mithilfe des Korrelationskoeffizienten nach Pearson-Bravais erfasst werden (vgl. Gleichung 9.3 in Abschnitt 9.1.1) [9, S. 139; 133, S. 336]. Dieser Korrelationskoeffizient wird für alle beliebigen Kombination der Ausgangsvariablen bestimmt und in der quadratischen Korrelationsmatrix $\mathbf{R}$ zusammengefasst, in der die Zeilen- und die Spaltenzahl der Anzahl der Ausgangsvariablen entspricht [120, S. 38f; 133,

S. 345]. Diese Korrelationsmatrix **R** bildet den Ausgangspunkt für die Lösung eines Eigenwertproblems und die Bestimmung der Faktorenladungen [120, S. 38ff; 133, S. 345; 160, S. 195f].
Vor der weiteren Auswertung sollte die Korrelationsmatrix jedoch in Bezug auf die Eignung zur Durchführung einer Faktorenanalyse überprüft werden, da für die Faktorenanalyse ausreichend hohe lineare Korrelationen vorliegen müssen [133, S. 339]. Aus diesem Grund empfehlen Backhaus et al. [133] eine Überprüfung der Datenstruktur, wofür unterschiedliche Methoden wie z.B. die Signifikanzprüfung der Korrelationen zur Verfügung stehen [133, S. 339ff; 160, S. 192, 207f]. Für spektrale Daten lässt sich diesbezüglich jedoch sagen, dass die Variablen in Form der einzelnen Wellenzahlen bereits aufgrund der Ausbildung der Banden zum Teil sehr hohe Korrelationsstärken und somit eine gute Eignung für die Anwendung der Faktorenanalyse aufweisen. Dies zeigte sich bereits in den erfolgreichen Analysen von Thimm [29], Kessler [120] und de Peinder [135].
Die Korrelationsstärken zwischen den Variablen können jedoch durch Ausreißer oder heterogene Verteilungen negativ beeinflusst werden [133, S. 339; 160, S. 191f]. Ausreißer können sowohl zu einer Steigerung als auch zu einer Reduzierung eines linearen Zusammenhangs führen, wobei bei der Identifizierung und dem Umgang mit Ausreißern jedoch große Vorsicht geboten ist [120, S. 168; 160, S. 191]. Zum Auffinden von Objekten bzw. Proben mit Ausreißercharakter können Plausibilitätsprüfungen mithilfe von Histogrammen oder Boxplots durchgeführt werden. Werden in diesen Prüfungen auffällige Proben gefunden, ist zwingend nach einem Grund für diese Auffälligkeit zu suchen. Bezogen auf spektrale Daten können sich diese Gründe bspw. in Fehlern in der Probenvorbereitung, einem Vertauschen von Proben oder auch einem Übertragungsfehler in den Ergebnissen zeigen. In diesem Fall sind die Messung zu wiederholen und die fehlerbehafteten Daten zu ersetzen. Kann die Messung bspw. aufgrund fehlenden Probenmaterials nicht wiederholt werden, dürfen die betreffenden Werte in den Variablen weggelassen werden. Ist der Grund für die Auffälligkeit der Probe jedoch nicht bekannt, sollte auf eine Eliminierung der Daten verzichtet werden. So könnte es sich bei der auffälligen Probe um einen Messwert am Rand der Verteilung handeln, dessen Auftrittswahrscheinlichkeit zwar gering, aber durchaus vorhanden ist. Andererseits kann sich in der auffälligen Probe eine bisher unbekannte Einflussgröße verbergen, die einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die Messung hat [120, S. 168].
Bezüglich der Verteilung der Variablen setzt die Faktorenanalyse grundsätzlich keine Annahmen voraus, wobei unterschiedliche Schiefen und Wölbungen jedoch zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Korrelationsstärke führen können [160, S. 192]. Aus diesem Grund sollten die Variablen eine vergleichbare Verteilung aufweisen, wobei als grobe Faustregel von allen Variablen eine Schiefe von ≤ 2 und eine Wölbung von ≤ 7 eingehalten werden sollte [160, S. 198; 174].[1]
Die Prüfung von Unregelmäßigkeiten in Form von Ausreißern oder ungleichen Verteilungen ist nach Kessler [120] bei spektralen Datensätzen jedoch nicht für jede einzelne Variable erforderlich, da diese nach der Ausführung der Faktorenanalyse in jedem Fall sichtbar werden. Alternativ empfiehlt Kessler [120] die gemeinsame, grafische Darstellung aller Spektren, in der starke Auffälligkeiten wie bspw. Verunreinigungen in der Probe oder Fehlmessungen unmittelbar auffallen [120, S. 8].

Bestimmung der Faktorenladungen

Mithilfe der Korrelationsmatrix **R** wird die Extraktion der Faktoren möglich, was durch die Bestimmung der Faktorladungen erfolgt. Zur Bestimmung der Faktoren wurden unterschiedliche Faktorextraktionsverfahren entwickelt, zu denen die *Hauptachsenanalyse* (*Principle Axis Factor Analysis* PAF), die *Maximum-Likelihood-Analyse* (ML) und *Hauptkomponentenanalyse* (*Principle Component Analysis* PCA) zählen [133, S. 356; 160, S. 181]. Nach Bühner [160] handelt es sich bei der Hauptkomponenten-

[1] Diese Annahmen wurden ursprünglich für Faktorenanalysen unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Methode als Extraktionsverfahren getroffen [160, S. 198; 174].

analyse jedoch nicht direkt um eine faktoranalytische Methode, da diese lediglich eine Datenreduktion und keine Aufklärung der ursächlichen Zusammenhänge zwischen den Variablen vornimmt [160, S. 181]. Dennoch wird diese häufig in Kombination mit der Faktorenanalyse beschrieben und auch in der Praxis eingesetzt [120, S. 22; 133, S. 355f; 160, S. 194]. Auch im Rahmen dieser Arbeit findet die Hauptkomponentenanalyse Anwendung.

Den Ausgangspunkt aller drei Extraktionsmethoden bilden die sogenannten *Kommunalitäten*. Mit der Kommunalität wird der Anteil der Gesamtvarianz einer Variablen beschrieben, der durch die extrahierten Faktoren erklärt werden soll. Somit gibt die Kommunalität an, wie gut eine Variable durch die Faktoren repräsentiert wird [133, S. 353f; 160, S. 186]. Nimmt die Kommunalität einen Wert von 1 an, wird die Variable vollständig von den Faktoren beschrieben. Dieses Phänomen tritt ein, wenn die Anzahl der extrahierten Faktoren der Anzahl der Ursprungsvariablen entspricht [133, S. 353]. In diesem Fall wird die Residuenmatrix $\mathbf{E}$ in der Grundgleichung der Faktorenanalyse nach Abbildung 9.3 zu 0, da bei der vollständigen Beschreibung der Variablen auch die Fehler den Wert 0 annehmen (nach [133, S. 356]). Aufgrund des Ziels der FA in Form einer Datenreduktion sollte die Anzahl der extrahierten Faktoren jedoch geringer sein als die Anzahl der Ausgangsvariablen, sodass sich die Kommunalitäten auf Werte unter 1 reduzieren. Werden die Kommunalitäten jedoch zu gering, wird die betreffende Variable durch die extrahierten Faktoren unzureichend beschrieben [133, S. 353, 377f].

Die Berechnung der Kommunalitäten h_j^2 erfolgt über die Summe der quadrierten Faktorladungen über alle Faktoren $h_j^2 = \sum_q a_{jq}^2$. Da es sich bei den Faktorladungen um die Korrelationen zwischen den Faktoren und den einzelnen Variablen handelt, entspricht die Kommunalität somit dem Bestimmtheitsmaß für die Berechnung der Variablen [133, S. 353; 160, S. 186].

Die drei genannten Faktorextraktionsmethoden unterscheiden sich nun in der Vorgabe bzw. Schätzung der Kommunalitäten. Bei der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Hauptkomponentenanalyse werden die Kommunalitäten zu 1 gesetzt, sodass die Variablen bei gleicher Anzahl an Variablen und Faktoren vollständig erklärt werden können. Durch die Datenreduktion und somit die Reduzierung der Faktoren nehmen auch die Kommunalitäten ab, wobei der nicht erklärte Varianzanteil (1 − Kommunalität) bewusst als Informationsverlust toleriert wird [133, S. 356; 160, S. 194].

Die vorgebenen Kommunalitäten werden in die Diagonale der Korrelationsmatrix eingesetzt und anschließend über einen iterativen Prozess die Eigenvektoren dieser Matrix und die Eigenwerte der Faktoren bestimmt. Über diese Eigenvektoren und -werte lassen sich wiederum die Faktorladungen berechnen [160, S. 195], die Informationen über die Struktur der Ausgangsdaten wie bspw. hoch korrelierende Variablen enthalten. Für die detaillierte Berechnung der Faktorladungen sei an dieser Stelle auf Backhaus et al. [133, S. 389f] und Bühner [160, S. 195f] verwiesen.

Die Anzahl der extrahierten Faktoren entspricht grundsätzlich der der Ausgangsvariablen, während die relevante Faktoranzahl mithilfe verschiedener statistischer Kriterien zu ermitteln ist [133, S. 359]. Das überweigend eingesetzte Verfahren zur Bestimmung der Faktorenanzahl ist das Kaiser-Kriterium, nach dem sich die relevanten Faktoren durch einen Eigenwert von größer als 1 auszeichnen. Der Eigenwert dient als Maß für die jeweils durch einen Faktor erklärte Varianz der Ausgangsdaten und berechnet sich aus der Summe der quadrierten Faktorladungen über alle Variablen $\lambda = \sum_j a_{jq}^2$. Die Begründung für dieses Kriterium liegt darin, dass die einzelnen Ausgangsvariablen aufgrund der Standardisierung eine Varianz von 1 aufweisen. Liegt der Erklärungsanteil eines Faktors unter 1, erklärt dieser Faktor weniger als eine einzelne Variable an der Gesamtvarianz der Ausgangsdaten [133, S. 359f; 160, S. 181, 185f]. Die Faktoren sollten jedoch mindestens den Erklärungsanteil einer einzelnen Variable aufweisen. Anstelle des Kaiser-Kriteriums erfolgt die Festlegung der Faktoranzahl zum Teil auch über die Definition eines Schwellenwerts für den Anteil der erklärten Varianz des gesamten Datensatzes. Dabei nennen Backhaus et al. [133] bspw. einen Schwellenwert von 95 % und Kessler [120] einen Wert von 90 % der Varianz, der durch die gewählte Anzahl an Faktoren erklärt werden soll [120, S. 35; 133, S. 375].

Bestimmung der Faktorenwerte

Zur Beschreibung der vorliegenden Objekte mit den extrahierten Faktoren ist die Bestimmung der Faktorenwerte erforderlich, die grundsätzlich die Koordinaten im neu erstellten Faktorenraum darstellen [120, S. 23; 133, S. 364; 160, S. 186]. Die Berechnung der Faktorenwerte erfolgt über die Gleichung $\mathbf{Z} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{A}^{\mathrm{T}} + \mathbf{E}_{\mathrm{z}}$, die entsprechend den Regeln der Matrizenrechnung nach $\mathbf{P} = \mathbf{Z} \cdot (\mathbf{A}^{\mathrm{T}})^{-1} + \mathbf{E}_{\mathrm{p}}$ aufgelöst wird. Bei der Matrix $(\mathbf{A}^{\mathrm{T}})^{-1}$ handelt es sich um die Inverse der Matrix der Faktorladungen, die jedoch ausschließlich für quadratische Matrizen bestimmbar ist [133, S. 365; 175, S. 270f].[2] Da mithilfe der Faktorenanalyse jedoch gerade eine Datenreduzierung erreicht werden soll, sollte die Matrix $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ eine geringere Anzahl an Zeilen (Faktoren) als Spalten (Variablen) enthalten [133, S. 365]. Aus diesem Grund erfolgt die Bestimmung der Faktorenwerte häufig über Schätzverfahren, zu denen die Regressionsanalyse sowie die Methode nach Bartlett oder Anderson-Rubin zählen [133, S. 365, 381; 160, S. 187]. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Schätzung der Faktorenwerte mithilfe der Regressionsanalyse, wobei die drei genannten Schätzverfahren für die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse zu den gleichen Ergebnissen führen [160, S. 187]. Das Ergebnis der Regressionsanalyse bildet eine Linearkombination, mit der die Faktorenwerte p durch die standardisierten Werte der Ausgangsvariablen z und die Regressionskoeffizienten b bestimmt werden können (nach [133, S. 365f]):

$$p_{kq} = z_{k1} \cdot b_{1q} + z_{k2} \cdot b_{2q} + ... + z_{kJ} \cdot a_{Jq} = \sum_{q=1}^{J} z_{kj} \cdot b_{jq} \qquad \text{(Gl. B.1)}$$

mit:
- p_{kq} Faktorenwert des Objekts bzw. der Probe k auf dem Faktor q
- z_{kj} Standardisierter Wert der Variablen j für Objekt bzw. Probe k
- b_{jq} Regressionskoeffizient der Variablen j für den Faktor q

B.2.2. Lineare Diskriminanzanalyse

Für die Diskriminanzanalyse zeigen sich die wesentlichen Schritte in der Festlegung der Ausgangsdaten, der Schätzung und Prüfung der Diskriminanzfunktion, der Bewertung der diskriminatorischen Bedeutung und der Klassifizierung unbekannter Objekte bzw. Proben.

Festlegung der Ausgangsdaten

Die Voraussetzung für die Durchführung einer Diskriminanzanalyse ist das Vorliegen von bekannten Gruppen innerhalb des Datensatzes [133, S. 189, 191]. Innerhalb der Gruppen sollte die Fallzahl nicht zu gering werden und zudem sollte die Anzahl der Gruppen die Zahl der Ausgangsvariablen nicht überschreiten [133, S. 191, 239]. Für spektrale Datensätze liegt die Anzahl der Ausgangsvariablen in Form der verschiedenen Wellenzahlen deutlich über der Zahl der Gruppen, aber jedoch auch über der Anzahl der Objekte bzw. Proben. Aus diesem Grund sollte eine Reduzierung der Daten bspw. mithilfe einer Faktorenanalyse erfolgen.
Bezüglich der Verteilungen der Ausgangsvariablen fordert Schendera [176] grundsätzlich eine Normalverteilung sowie das Vorliegen einer Varianzhomogenität, wobei sich die LDA jedoch vergleichsweise robust gegenüber Verstößen dieser Forderungen zeigt [176, S. 357f]. Analog zu den Ausführungen der Faktorenanalyse ist nach Kessler [120] jedoch nicht für jede einzelne Variable eine Prüfung der Verteilung erforderlich, da sich Unregelmäßigkeiten der Datensätze bei der Auswertung der multivariaten Analysen unmittelbar zeigen (nach [120, S. 8]).

[2] Bei einer inversen Matrix $\mathbf{B}^{-1}$ handelt es sich um eine Matrix, die multipliziert mit der Ausgangsmatrix $\mathbf{B}$ eine Einheitsmatrix $\mathbf{M}_{\mathrm{Einheit}}$ bildet: $\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}^{-1} = \mathbf{M}_{\mathrm{Einheit}}$. Die Einheitsmatrix stellt dabei eine quadratische Matrix dar, deren Elemente in der Hauptdiagonale 1 und deren übrigen Elemente 0 sind [175, S. 268, 270f].

Für den Umgang mit fehlenden Werten ergeben sich analog zu den Ausführungen zur FA unterschiedliche Vorgehensweisen, wobei das Ersetzen fehlender Werte durch die Mittelwerte zur Vermeidung einer Reduzierung der Fall- bzw. Variablenanzahl angemessen erscheint (nach [133, S. 224, 384, 453]).

Schätzung und Prüfung der Diskriminanzfunktion

Die Schätzung der Diskriminanzfunktion basiert auf dem *Diskriminanzkriterium*, in dem die Streuungen zwischen den Gruppen den Streuungen in den Gruppen gegenübergestellt werden [133, S. 195]:

$$\Gamma = \frac{\text{Streuung zwischen den Gruppen}}{\text{Streuung in den Gruppen}} = \frac{\mathrm{SS_b}}{\mathrm{SS_w}} = \frac{\sum_{g=1}^{G} \mathrm{K_g}(\bar{\mathrm{Y}}_\mathrm{g} - \bar{\mathrm{Y}})^2}{\sum_{g=1}^{G} \sum_{k=1}^{K_g} (\mathrm{Y_{gk}} - \bar{\mathrm{Y}}_\mathrm{g})^2} \qquad \text{(Gl. B.2)}$$

mit:
- $\mathrm{K_g}$ Anzahl der Objekte bzw. Proben k in Gruppe g
- $\bar{\mathrm{Y}}_\mathrm{g}$ Zentroid der Gruppe g
- $\bar{\mathrm{Y}}$ Gesamtmittelwert der Diskriminanzvariable aller Objekte bzw. Proben k über alle Gruppen g
- $\mathrm{Y_{gk}}$ Diskriminanzvariable des Objekts bzw. der Probe k der Gruppe g

Die Streuung zwischen den Gruppen $\mathrm{SS_b}$ (*Sum of Squares between*) berechnet sich dabei über die Summe der quadrierten Differenzen zwischen den einzelnen Gruppenzentroiden und dem Gesamtmittelwert der Diskriminanzvariablen, wobei zur Berücksichtigung unterschiedlicher Gruppengrößen auch die Anzahl der jeweils in den Gruppen enthaltenen Objekte bzw. Proben einbezogen wird. Die Berechnung der Streuungen innerhalb der Gruppen $\mathrm{SS_w}$ (*Sum of Squares within*) erfolgt über die quadrierten Differenzen zwischen der Diskriminanzvariablen der einzelnen Objekte bzw. Proben und dem jeweiligen Gruppenzentroid, wobei diese sowohl innerhalb jeder Gruppe als auch über alle Gruppen aufsummiert werden. Zum Erreichen einer idealen Gruppentrennung und einem damit verbundenen hohen Anteil an erklärter Streuung sollte das Diskriminanzkriterium folglich einen maximalen Wert annehmen [133, S. 194ff; 161, S. 525]. Die auftretenden Streuungen in den Diskriminanzvariablen hängen dabei grundsätzlich von den Diskriminanzkoeffizienten $\mathrm{b_j}$ ab, die zum Erreichen eines maximalen Werts für Γ entsprechend angepasst werden müssen. Bei dieser Optimierungsaufgabe handelt es sich aus mathematischer Sicht um ein Eigenwertproblem der Form $\gamma = \max \Gamma$, wobei die ermittelten Eigenwerte eine Beurteilung der Trennungsgüte erlauben [133, S. 196; 161, S. 525f]. Für eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Rechenschritte zur Lösung des Eigenwertproblems sei an dieser Stelle auf Backhaus et al. [133, S. 240ff] verwiesen.

Die Anzahl der bei der LDA ermittelten Diskriminanzfunktionen hängt grundsätzlich vom vorliegenden Datensatz ab, wobei für G Gruppen die Ermittlung von $\mathrm{G} - 1$ Diskriminanzfunktionen möglich ist bzw. die Anzahl der Diskriminanzfunktionen maximal die Anzahl der Ausgangsvariablen annehmen kann. Die Diskriminanzfunktionen sind dabei voneinander unabhängig und stehen orthogonal zueinander [133, S. 206; 161, S. 538]. Die Bestimmung der Diskriminanzfunktionen erfolgt generell auf die Weise, dass diese den größtmöglichen Anteil der vorliegenden Streuungen erklären. Aus diesem Grund erklärt die erste Diskriminanzfunktion im Allgemeinen den größten Streuungsanteil, während jede weitere Diskriminanzfunktion den größtmöglichen Anteil an der jeweils nach der Ermittlung der vorherigen Funktion verbleibenden Reststreuung erfasst. Aus diesem Grund nimmt der Anteil der erklärten Streuung mit zunehmendem Rang der Diskriminanzfunktion i.d.R. sehr stark ab, weshalb auch bei einer großen Anzahl von Gruppen und Ausgangsvariablen häufig zwei Diskriminanzfunktionen zur Erfassung der Struktur ausreichend sind [133, S. 206f; 161, S. 538; 177, S. 244 nach 133, S. 207]. Der Anteil der erklärten Streuung je Diskriminanzfunktion steht in direktem Zusammenhang mit den Eigenwerten jeder Funktion, wobei mit zunehmendem Rang der Funktion und dem damit verbundenen geringeren Erklärungsanteil auch der Eigenwert abnimmt: $\gamma_1 \geq \gamma_2 \geq \gamma_3 \geq \ldots$. Die Eigenwerte können

dabei beliebig hohe Werte annehmen, was den Vergleich verschiedener Analysen erschwert. Aus diesem Grund wird zur Bewertung der Relevanz einer Diskriminanzfunktion anstelle des Eigenwerts der Eigenwertanteil herangezogen, der direkt dem Anteil der erklärten Streuung bzw. der erklärten Varianz entspricht (vgl. Gleichung 9.7 in Abschnitt 9.1.2) [133, S. 206f; 161, S. 526, 538].
Neben den Eigenwerten selbst ergeben sich durch die Lösung des Eigenwertproblems $\gamma = \max \Gamma$ weiterhin auch die Diskriminanzkoeffizienten b_j, die die Berechnung der Diskriminanzvariable Y erst möglichen. Diese Diskriminanzkoeffizienten sind auf eine Innergruppen-Varianz von 1 normiert, wofür die Streuung innerhalb der Gruppen SS_w durch die Anzahl der Freiheitsgrade (Anzahl der Objekte bzw. Proben I − Anzahl der Gruppen G) dividiert wird (*Pooled within-groups variance*). Weiterhin wird der konstante Term b_0 der Diskriminanzfunktionen auf einen Wert festgelegt, der zu einem Gesamtmittelwert aller Diskriminanzvariablen Y von 0 führt [133, S. 204f; 161, S. 525].
Die Darstellung der Ergebnisse der LDA kann bei einer ermittelten Diskriminanzfunktion mithilfe einer Diskriminanzachse, bei zwei Funktionen in einer Diskriminanzebene oder bei drei Funktionen in einem Diskriminanzraum erfolgen, wobei auf den Achsen jeweils die Diskriminanzvariablen Y_k der einzelnen Objekte bzw. Proben k als Punkte abgetragen werden (nach [133, S. 193, 207]).

Vor der weiteren Auswertung der Ergebnisse sollte die Güte der ermittelten Diskriminanzfunktionen überprüft werden, wofür das inverse Gütemaß *Wilks' Lambda* Λ und die daraus berechnete Variable $\chi^2_{Näherung}$ sowie die erreichte Trefferquote herangezogen werden kann (vgl. Abschnitt 9.1.2). Wird für die Überprüfung der Gruppenzugehörigkeit dieselbe Stichprobe wie für die Erstellung der Diskriminanzfunktion verwendet, ergibt sich aufgrund des sogenannten *Stichprobeneffekts* eine maximale Trefferquote, die bei der Verwendung einer unbekannten Stichprobe höchstwahrscheinlich abnimmt. Zur Eliminierung dieses Stichprobeneffekts kann die vorliegende Stichprobe in eine Kalibrier- und eine Validierstichprobe unterteilt werden, wobei dies aufgrund einer potentiell abnehmenden Zuverlässigkeit des LDA-Modells jedoch lediglich bei ausreichend großen Stichprobenumfängen sinnvoll ist [133, S. 208].

Bewertung der diskriminatorischen Bedeutung

Nach der Schätzung und Prüfung der Diskriminanzfunktionen lässt sich weiterhin die diskriminatorische Wirkung (Trennwirkung) der Ausgangsvariablen in Bezug auf die vorliegenden Gruppen bestimmen [133, S. 192]. Im Rahmen dieser Arbeit soll mit diesem Ansatz untersucht werden, welche Wellenzahlen im FTIR-Spektrum und somit welche Verbindungen im Bitumen bspw. für die Unterscheidung nach der Raffinerie ausschlaggebend sind.
Den Ausgangspunkt für diese Bewertung der diskriminatorischen Bedeutung bildet die Beurteilung der Ausgangsvariablen bzw. der jeweils zugehörigen Diskriminanzkoeffizienten b_j, die unmittelbar den Einfluss einer Ausgangsvariablen auf die Diskriminanzvariable Y charakterisieren [133, S. 213]. Vor der Bewertung der Trennwirkung werden die Diskriminanzkoeffizienten jedoch zunächst standardisiert, um die Auswirkungen unterschiedlicher Skalierungen zu eliminieren [133, S. 213f; 161, S. 529]:

$$b_j^* = b_j \cdot s_j \qquad \text{(Gl. B.3)}$$

mit:
- b_j^* Standardisierter Diskriminanzkoeffizient der Ausgangsvariable j
- b_j Diskriminanzkoeffizient der Ausgangsvariable j
- s_j Standardabweichung der Ausgangsvariable j

Die Bewertung der diskriminatorischen Bedeutung erfolgt direkt über die Absolutwerte der standardisierten Diskriminanzkoeffizienten b_j^*, wobei zunehmende Absolutwerte eine wachsende Trennwirkung verdeutlichen [133, S. 214; 161, S. 529].

Klassifizierung unbekannter Objekte bzw. Proben

Für die Zuordnung unbekannter Objekte bzw. Proben in vorliegende Gruppen stehen verschiedene Konzepte zur Verfügung, zu denen das Klassifizierungskonzept nach Fischer, das Distanzkonzept und das Wahrscheinlichkeitskonzept zählen [133, S. 215]. Im Rahmen dieser Arbeit fand das Wahrscheinlichkeitskonzept Anwendung, das die Klassifizierung eines unbekannten Objekts bzw. einer unbekannten Probe als ein statistisches Entscheidungsproblem behandelt. Grundsätzlich beruht das Wahrscheinlichkeitskonzept auf dem Distanzkonzept, wobei für die Zugehörigkeit der unbekannten Objekte bzw. Proben Wahrscheinlichkeiten bestimmt und somit auch eine fehlende Zugehörigkeit zu den vorliegenden Gruppen identifiziert werden kann. Weiterhin kann das Wahrscheinlichkeitskonzept ebenfalls bei einer reduzierten Anzahl von Diskriminanzfunktionen sowie bei unterschiedlichen Streuungen innerhalb der vorliegenden Gruppen angewandt werden [133, S. 215, 218f].
Dieses Konzept basiert auf dem Bayes-Theorem, mit dem die Berechnung der Klassifizierungswahrscheinlichkeit oder A-posteriori-Wahrscheinlichkeit $P(g|Y_k)$ erfolgt [133, S. 218f; 161, S. 525]:

$$P(g|Y_k) = \frac{P(Y_k|g) \cdot P_k(g)}{\sum_{g=1}^{G} P(Y_k|g) \cdot P_k(g)} \qquad \text{(Gl. B.4)}$$

mit:

$P(g\|Y_k)$	A-posteriori-Wahrscheinlichkeit
$P(Y_k\|g)$	Bedingte Wahrscheinlichkeit
$P_k(g)$	A-priori-Wahrscheinlichkeit

Die Klassifizierungswahrscheinlichkeit $P(g|Y_k)$ beschreibt dabei, wie wahrscheinlich die Zugehörigkeit des Objekts bzw. der Probe k mit dem Diskriminanzwert Y_k zu der Gruppe g ist. Das Objekt bzw. die Probe k wird grundsätzlich der Gruppe zugeordnet, für die diese Wahrscheinlichkeit den größten Wert annimmt [133, S. 218]. Die Klassifizierungswahrscheinlichkeit berechnet sich nach dem Bayes-Theorem aus den bedingten und den A-priori-Wahrscheinlichkeiten, wobei die A-priori-Wahrscheinlichkeiten bereits vor der Durchführung der LDA bekannte Wahrscheinlichkeiten zur Zugehörigkeit der unbekannten Objekte bzw. Proben beschreiben [133, S. 216, 219]. Bezogen auf die Bitumen könnte mit den A-priori-Wahrscheinlichkeiten bspw. eine größere Zugehörigkeitswahrscheinlichkeit zu der Raffinerie berücksichtigt werden, die den größten Marktanteil besitzt. Da solche Aussagen zu den Bitumen jedoch nicht unmittelbar möglich sind, werden im Rahmen dieser Arbeit keine A-priori-Wahrscheinlichkeiten unterschieden und diese somit grundsätzlich zu $P_k(g) = 1/G$ gesetzt (nach [133, S. 216f]).
Die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(Y_k|g)$ beschreibt, wie wahrscheinlich das Auftreten der Diskriminanzvariable Y_k für die Gruppe g ist. Die Diskriminanzvariable Y_k berechnet sich entsprechend der Definition der LDA aus der Diskriminanzfunktion und beinhaltet somit die Informationen aus den Ausgangsvariablen des Datensatzes [133, S. 219]. Aufgrund der angenommenen Gültigkeit des zentralen Grenzwertsatzes der Statistik[3] kann zur Berechnung der Klassifizierungswahrscheinlichkeit $P(g|Y_k)$ auch die Dichtefunktion der Standardnormalverteilung herangezogen werden, die als Verteilungsfunktion die Berechnung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Diskriminanzwerts Y_k innerhalb der Gruppe g ermöglicht (nach [9, S. 87f; 133, S. 244]). Die Dichtefunktion $f(Y_k|g)$ ermöglicht dabei die Transformation der Distanz D_{kg} bzw. bei Gruppen ungleicher Streuungen der modifizierten Distanz Q_{kg} zwischen dem Diskriminanzwert des Objekts bzw. der Probe Y_k und dem Zentroid der Gruppe $\bar{Y}_g$ [9, S. 88; 133, S. 219, 221, 244]:

[3] Der zentrale Grenzwertsatz der Statistik besagt, dass die Verteilung von Zufallsvariablen für große Stichprobenumfänge annähernd normalverteilt ist [9, S. 316]. Aus diesem Grund wird im Rahmen der LDA auch die Verteilung der Diskiminanzvariable Y_k und damit der Distanzen zwischen den Diskriminanzvariablen und den Gruppenzentroiden als normalverteilt angenommen [133, S. 244].

$$f(Y_k|g) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot s_g}} \cdot e^{-\frac{D_{kg}^2}{2 \cdot s_g^2}} \qquad \text{bzw.} \qquad f(Y_k|g) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot e^{\frac{-Q_{kg}^2}{2}} \tag{Gl. B.5}$$

mit:
- $f(Y_k|g)$ Dichte oder Wert der Verteilungskurve
- s_g Standardabweichung der Gruppe g
- D_{kg} Distanz zwischen Objekt bzw. Probe k und dem Zentroid der Gruppe g
  $D_{kg}^2 = (Y_k - \bar{Y}_g)^2$
- Q_{kg} Modifizierte Distanz zwischen Objekt oder Probe k und dem Zentroid der Gruppe g
  Für eine Diskriminanzfunktion: $Q_{kg}^2 = \frac{(Y_k - \bar{Y}_g)^2}{s_g^2} + \ln s_g$
  Für mehrere Diskriminanzfunktion: $Q_{kg}^2 = (\mathbf{Y_k} - \mathbf{\bar{Y}_g})' \mathbf{C_g^{-1}} (\mathbf{Y_k} - \mathbf{\bar{Y}_g}) + \ln |\mathbf{C_g}|$

Die Berechnung der Klassifizierungswahrscheinlichkeit $P(g|Y_k)$ ergibt sich somit zu [133, S. 245]:

$$P(g|Y_k) = \frac{f(Y_{kg}|g) \cdot P_k(g)}{\sum_{g=1}^{G} f(Y_{kg}|g) \cdot P_k(g)} \tag{Gl. B.6}$$

mit:
- $P(g|Y_k)$ A-posteriori-Wahrscheinlichkeit
- $f(Y_{kg}|g)$ Wert der Dichtefunktion der Standardnormalverteilung für Distanz D_{kg} bzw. modifizierte Distanz Q_{kg}
- $P_k(g)$ A-priori-Wahrscheinlichkeit

Mithilfe dieser Gleichung wird die Zugehörigkeitswahrscheinlichkeit des Objekts bzw. der Probe k für jede Gruppe g berechnet, wobei die Summe der Wahrscheinlichkeiten über alle Gruppen einen Wert von 1 annimmt. Das Objekt bzw. die Probe k wird daraufhin der Gruppe g zugeordnet, für die die Klassifizierungswahrscheinlichkeit $P(g|Y_k)$ maximal ist [133, S. 218, 222, 245; 161, S. 526, 536].

B.2.3. Partial Least Square Regression

Als wesentliche Schritte der PLSR gelten die Festlegung der Ausgangsdaten, die modifizierte Faktorenanalyse sowie die multiple lineare Regressionsanalyse.

Festlegung der Ausgangsdaten

Für die Ausgangsdaten der PLSR gelten grundsätzlich die gleichen Anforderungen wie für die Ausgangsvariablen der Faktorenanalyse (vgl. Abschnitt B.2.1), wobei jedoch zusätzlich zur Datenmatrix $\mathbf{Z_x}$ der Vektor der Zielgröße $\mathbf{y}$ vorliegt. Bezüglich des Stichprobenumfangs darf die Anzahl der x-Variablen die Anzahl der Objekte bzw. Proben deutlich überschreiten, was bei der Auswertung spektraler Daten i.d.R. der Fall ist [8, S. 117; 120, S. 103]. Dennoch sollten für die Analyse nur die x-Variablen herangezogen werden, die einen relevanten Beitrag zur Beschreibung der Zielgröße beitragen [120, S. 125]. Die x-Variablen dürfen weiterhin hoch korreliert sein, da diese nicht unmittelbar in die multiple lineare Regressionsanalyse eingehen [8, S. 117].

Modifizierte Faktorenanalyse

Das Vorgehen der modifizierten Faktorenanalyse unter Anwendung der Hauptkomponentenanalyse wird in diesem Abschnitt anhand der Bestimmung der ersten PLSR-Komponente (K1) beschrieben. Ausgangspunkt der modifizierten FA ist die Datenmatrix $\mathbf{Z_x}$, aus der die Faktorladungen $\mathbf{A_x}$ und die Faktorenwerte $\mathbf{P_x}$ berechnet werden sollen. Die Berücksichtigung der Informationen der y-Variable erfolgt unmittelbar im ersten Schritt der FA, da die erste Spalte der Matrix der Faktorenwerte $\mathbf{P_x}$ und somit die Faktorenwerte der ersten PLSR-Komponente gleich dem Vektor der Zielgröße $\mathbf{y}$ gesetzt wird. Unter diesen angenommenen Faktorenwerten werden anschließend die Ladungen zu den

Ausgangsvariablen berechnet. Bei diesen Ladungen handelt es sich um die *gewichteten Ladungen*, die den Zusammenhang zwischen den x-Daten und der Zielgröße repräsentieren und in der Matrix $\mathbf{W}$ zusammengefasst sind [120, S. 114, 117]. Für die Bestimmung der ersten PLSR-Komponente wird nur die erste Spalte der Matrix $\mathbf{W}$ betrachtet, weshalb diese als Vektor $\mathbf{w_{K1}}$ dargestellt ist [120, S. 114]:

$$\mathbf{Z_x} = \mathbf{y} \cdot \mathbf{w_{K1}^T} + \mathbf{E} \tag{Gl. B.7}$$

Basierend auf dieser Gleichung erfolgt die Berechnung von $\mathbf{w_{K1}}$, wobei für diese gewichteten Ladungen zudem eine Nebenbedingung gilt. Nach dieser Nebenbedingung sollen die gewichteten Ladungen orthogonal zueinander sein, was mathematisch durch die Vorgabe $\mathbf{w_{K1}^T} \cdot \mathbf{w_{K1}} = 1$ erfüllt wird. Basierend auf dieser Bedingung sowie Gleichung B.7 lässt sich $\mathbf{w_{K1}}$ mithilfe folgender Gleichung berechnen, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least Square) bestimmt werden kann [120, S. 92, 115]:

$$\mathbf{w_{K1}} = \frac{\mathbf{Z_x^T} \cdot \mathbf{y}}{\sqrt{(\mathbf{Z_x^T} \cdot \mathbf{y})(\mathbf{Z_x^T} \cdot \mathbf{y})^{\mathrm{T}}}} \tag{Gl. B.8}$$

Durch die Berücksichtigung des Nenners in Gleichung B.8 wird der Vektor der gewichteten Ladungen $\mathbf{w_{K1}}$ auf eine Länge von 1 normiert [120, S. 115].
Mit wachsendem Einfluss der y-Variablen unterscheiden sich diese gewichteten Ladungen zunehmend von den Faktorladungen $\mathbf{A_x}$, wobei anhand der Unterschiede der Ladungen generell auch eine Aussage über die für die Beschreibung der y-Variablen relevanten x-Variablen möglich ist [120, S. 117].
Mithilfe des Vektors der gewichteten Ladungen $\mathbf{w_{K1}}$ werden anschließend die tatsächlichen Faktorenwerte p für die erste PLSR-Komponente bestimmt [120, S. 115]:

$$\mathbf{Z_x} = \mathbf{p_{x,K1}} \cdot \mathbf{w_{K1}^T} + \mathbf{E} \quad \xrightarrow{\text{Least Square}} \quad \mathbf{p_{x,K1}} = \mathbf{Z_x} \cdot \mathbf{w_{K1}} \tag{Gl. B.9}$$

Die Faktorenwerte $\mathbf{p_{x,K1}}$ erlauben wiederum die Berechnung der Faktorladungen $\mathbf{a_{x,K1}}$ für die erste PLSR-Komponente [120, S. 115]:

$$\mathbf{Z_x} = \mathbf{p_{x,K1}} \cdot \mathbf{a_{x,K1}^T} + \mathbf{E} \quad \xrightarrow{\text{Least Square}} \quad \mathbf{a_{x,K1}} = \frac{\mathbf{(Z_x)^T} \cdot \mathbf{p_{K1}}}{(\mathbf{p_{K1}^T} \cdot \mathbf{p_{K1}})} \tag{Gl. B.10}$$

Bei diesen Faktorladungen handelt es sich um die üblicherweise bei der FA ermittelten Ladungen, die den Zusammenang zwischen den x-Variablen und den Faktoren beschreiben. Da die PLSR häufig zur Auswertung spektraler Daten angewandt wird, werden diese Faktorladungen der x-Variablen a_x auch als *spektrale Ladungen* bezeichnet [120, S. 115, 117].
Auf der Seite der x-Daten sind somit sowohl die Faktorenwerte $\mathbf{p_{x,K1}}$ als auch die Faktorladungen $\mathbf{a_{x,K1}}$ für die erste PLSR-Komponente bekannt, sodass nun die y-Daten weiter betrachtet werden können. Analog zum ersten Schritt zur Bestimmung der ersten PLSR-Komponente und der Übertragung der Informationen der y-Variablen in die FA der x-Daten, werden an dieser Stelle die Informationen der x-Daten auf die Seite der y-Daten weitergegeben. Um dies zu erreichen, werden die Faktorladungen für die Variable y mithilfe der Faktorenwerte $\mathbf{p_{x,K1}}$ bestimmt [120, S. 115]:

$$\mathbf{y} = \mathbf{p_{x,K1}} \cdot \mathbf{a_{y,K1}^T} + \mathbf{f} \quad \xrightarrow{\text{Least Square}} \quad \mathbf{a_{y,K1}} = \frac{\mathbf{p_{K1}^T} \cdot \mathbf{y}}{(\mathbf{p_{K1}^T} \cdot \mathbf{p_{K1}})} \tag{Gl. B.11}$$

Entgegen den Faktorladungen der x-Daten werden die Faktorladungen der y-Daten häufig als *chemische Ladungen* bezeichnet, da es sich bei den Zielgrößen häufig um chemische Kennwerte handelt [120, S. 115]. Im Rahmen dieser Arbeit werden für die y-Variablen neben den chemischen auch physikalische Kennwerte betrachtet, sodass die Faktorladungen der y-Daten sowohl als *chemische* als auch als *physikalische Ladung* bezeichnet werden können.

Nach diesem Schritt zur Berechnung der Faktorladungen der y-Variablen $\mathbf{a_{y,K1}}$ ist die Bestimmung der ersten PLSR-Komponente abgeschlossen. Die durch die erste Komponente erklärte Varianz ist nun sowohl aus den x-Daten als auch aus den y-Daten zu entfernen [120, S. 115f]:

$$\mathbf{Z_{x,Ohne\,K1}} = \mathbf{Z_x} - \mathbf{p_{x,K1}} \cdot \mathbf{a_{x,K1}^T} \quad \text{(Gl. B.12)}$$

$$\mathbf{y_{Ohne\,K1}} = \mathbf{y} - \mathbf{a_{y,K1}} \cdot \mathbf{p_{x,K1}} \quad \text{(Gl. B.13)}$$

Auf der Grundlage der x-Datenmatrix $\mathbf{Z_{x,Ohne\,K1}}$ und dem y-Datenvektor $\mathbf{y_{Ohne\,K1}}$ werden anschließend die weiteren PLSR-Komponenten bestimmt, wobei analog zu den beschriebenen Schritten vorgegangen wird [120, S. 116]. Dabei werden wiederum auf der Grundlage des Zielgrößenvektors $\mathbf{y}$ die gewichteten Ladungen der jeweiligen PLSR-Komponente bestimmt, die die Grundlage für die Berechnung der Faktorenwerte $\mathbf{p_x}$ und Faktorladungen $\mathbf{a_x}$ bilden. Anschließend werden die Faktorenwerte $\mathbf{p_x}$ auch zur Bestimmung der Faktorladungen der y-Variable $\mathbf{a_y}$ herangezogen. Anhand dieses Vorgehens wird deutlich, dass die Informationen der x- und y-Seite kontinuierlich ausgetauscht werden und die ermittelten PLSR-Komponenten somit sowohl Informationen der x-Daten als auch der Zielgröße y enthalten (nach [8, S. 117; 120, S. 115f]).
Nach der Berechnung der letzten PLSR-Komponente Q sind in einem letzten Schritt die Restvarianzen der x-Datenmatrix $\mathbf{Z_x}$ und dem y-Datenvektor $\mathbf{y}$ zu bestimmen [120, S. 116]:

$$\mathbf{E} = \mathbf{Z_{x,Ohne\,K1\,bis\,KQ}} \quad \text{(Gl. B.14)}$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{y_{Ohne\,K1\,bis\,KQ}} \quad \text{(Gl. B.15)}$$

Multiple lineare Regressionsanalyse (MLR)

Die multiple lineare Regressionsanalyse erfolgt im Rahmen der PLSR auf der Basis der Faktorenwerte der x-Daten $\mathbf{P_x}$, sodass sich infolge der Regressionsanalyse und der darin mithilfe des Least Square-Verfahrens ermittelten Regressionskoeffizienten $\mathbf{q}$ ein Zusammenhang zwischen dem y-Variablenvektor $\mathbf{y}$ und den Faktorenwerten $\mathbf{P_x}$ ergibt [120, S. 104, 116]:

$$\mathbf{y} = \mathbf{P_x} \cdot \mathbf{q} + \mathbf{f} \quad \text{(Gl. B.16)}$$

Das Ziel der PLSR ist jedoch die Ermittlung einer Linearkombination zur Berechnung der Zielgröße y, die auf den Variablenwerten $\mathbf{Z_x}$ und den dazugehörigen Regressionskoeffizienten $\mathbf{d}$ beruht [120, S. 104, 116]:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Z_x} \cdot \mathbf{d} + \mathbf{f} \quad \text{(Gl. B.17)}$$

Durch das Gleichsetzen dieser beiden Regressionsansätze und das Einsetzen der Faktorladungen $\mathbf{A_x}$ zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Faktorenwerten und Ausgangsvariablen sowie der gewichteten Ladungen $\mathbf{W}$ können durch Umformen entsprechend der Regeln der Matrizenrechnung Gleichungen zur Berechnung der Regressionskoeffizienten $\mathbf{d}$ abgeleitet werden [120, S. 104, 116]:

$$\mathbf{d} = \mathbf{W}(\mathbf{A_x^T} \cdot \mathbf{W})^{-1}\mathbf{q} \quad \text{(Gl. B.18)}$$

$$d_0 = \bar{y} - \bar{\mathbf{x}}^\mathbf{T} \cdot \mathbf{d} \quad \text{(Gl. B.19)}$$

mit:

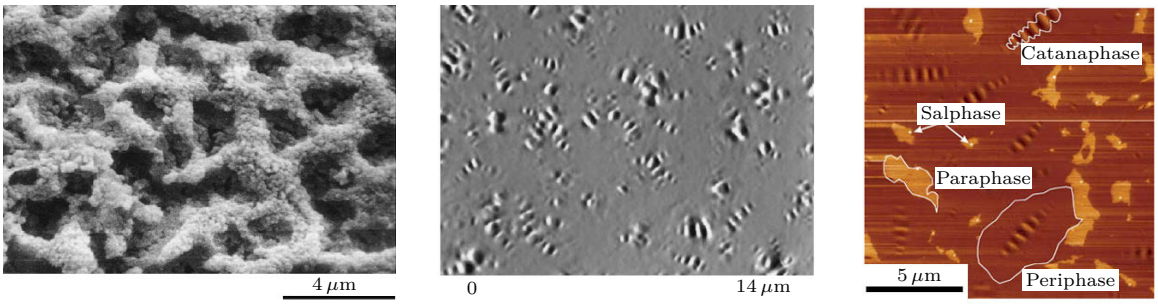
$\mathbf{d}$	Regressionskoeffizienten der Ausgangsvariablen zur Beschreibung von y
$\mathbf{W}$	Gewichtete Ladungen
$\mathbf{A_x}$	Faktorladungen der x-Daten
$\mathbf{q}$	Regressionskoeffizienten der Faktorenwerte $\mathbf{P_x}$ zur Beschreibung von y
d_0	Konstanter Term der Regressionskoeffizienten
$\bar{y}$	Mittelwert der Zielgröße y
$\bar{\mathbf{x}}$	Vektor der gemittelten x-Variablen (Mittelwertspektrum)

Nach diesen Gleichungen sind sowohl die gewichteten Ladungen $\mathbf{W}$ als auch die Faktorladungen $\mathbf{A_x}$ für die Berechnung der Regressionskoeffizienten und somit für das PLSR-Regressionsmodell relevant [120, S. 117]. Nach der Bestimmung der Regressionskoeffizienten steht zur Berechnung der Zielgröße y für ein bisher unbekanntes Objekt bzw. eine unbekannte Probe k anhand von gemessenen x-Variablen die folgende Gleichung zur Verfügung [120, S. 116]:

$$y_k = b_0 + \mathbf{x_k^T} \cdot \mathbf{d} \qquad \text{(Gl. B.20)}$$

B.3. Datenvorverarbeitung

In Bezug auf die Datenvorverarbeitung wurde im Rahmen dieser Arbeit u.a. eine SNV-Transformation durchgeführt, mit der neben Intensitätsunterschieden auch Streueffekte eliminiert werden können. Streueffekte treten auf, wenn Strahlung auf eine heterogene Struktur trifft. Somit scheint eine solche Korrektur auch für die FTIR-Spektren von Bitumenproben sinnvoll zu sein, da diese aufgrund des angenommenen kolloidalen Aufbaus eine heterogene Struktur aufweisen. Zum Nachweis dieser Heterogenität können verschiedene mikroskopische Verfahren eingesetzt werden, zu denen die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) zählen [178–182]. So konnten Loeber et al. [178] mithilfe des REM die Mizellenstruktur eines Bitumens erfassen, die sich in einem dreidimensionalen Netzwerk zusammensetzt (vgl. Abbildung B.3a). Darüber hinaus konnten Loeber et al. [178] die heterogene Struktur mithilfe des AFM darstellen, die sich in Abbildung B.3b in einer bienenähnlichen Beschaffenheit zeigt [178].



(a) Aufnahme mittels REM **(b)** Aufnahme mittels AFM **(c)** Bienenstruktur

Abb. B.3.: Mikroskopische Aufnahmen der Bitumenstruktur (nach [23, S. 55f; 178; 183]

Diese Bienenstruktur wurde bereits in einer Vielzahl von Arbeiten festgestellt und untersucht, sodass die unterschiedlichen Phasen dieser Struktur bereits als Catanaphase, Periphase, Paraphase und Salphase definiert wurden (vgl. Abbildung B.3c) [178; 179; 181–183]. Die Catanaphase umfasst dabei die bienenähnlichen Elemente, die sich durch eine abwechselnd harte und weiche Beschaffenheit auszeichnen und hauptsächlich elliptische Formen aufweisen. Die Periphase umschließt die Catanaphase und zeigt sich steif und fest. Die Para- oder auch Perpetuaphase ist hingegen weich und viskoelastisch und liegt zwischen den bienenförmigen Elementen und der darum liegenden Periphase vor [182]. In der Paraphase finden sich weiterhin nahezu sphärische Partikel, die als Salphase bezeichnet werden und nur in einigen Bitumen zu finden sind [183]. Die Verhältnisse der verschiedenen Phasen sind reversibel von der vorherrschenden Temperatur abhängig, wobei mit steigender Temperatur über 35°C eine stetige Abnahme des Gehalts der Catanaphase und eine Zunahme des Gehalts der Paraphase festzustellen ist [182]. Als Ursache der auftretenden Bienenstrukturen zeigen sich neben der Ausbildung von Mizellen weitere erklärende Ansätze, in denen diese den Wachsen oder den Metallen des Bitumens zugeschrieben werden [25; 183–185]. Unabhängig von der Ursache zeigen die beschriebenen Ergebnisse jedoch das Vorliegen einer heterogenen Bitumenstruktur.
Neben der Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie bietet weiterhin auch die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) die Möglichkeit zur Identifizierung der Bienenstrukturen, weshalb diese stichprobenartig auch im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fand. Die LSM erlaubt die Untersuchung der oberflächennahen Strukturen der Bitumen, wobei diese neben einer sehr hohen optischen Auflösung sowie starken Bildkontrasten die Erstellung dreidimensionaler Abbildung der zu untersuchenden Probe erlaubt. Das Prinzip der konfokalen LSM beruht auf dem in Abbildung B.4 gezeigten Aufbau.

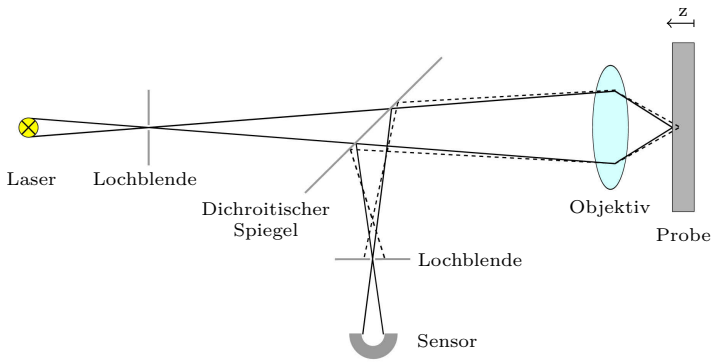


Abb. B.4.: Schematischer Aufbau eines konfokalen Laser-Scanning-Mikroskops (nach [186, S. 23])

Von einem Laser ausgehend passiert die Strahlung zunächst eine Lochblende, wodurch diese auf der Probe fokussiert wird. An der Probe wird die Strahlung reflektiert, die anschließend über einen dichroitischen Teilerspiegel[4] zum Detektor gelenkt wird. Vor dem Detektor befindet sich eine zweite Lochblende, durch die lediglich Signale aus der Fokusebene zum Detektor gelangen. Signale außerhalb der Fokusebene werden somit nicht detektiert, wodurch eine hohe optische Auflösung möglich wird. Ein vollständiges Bild der Probe ergibt sich nun dadurch, dass die Oberfläche Punkt für Punkt abgescannt wird. Für die dreidimensionale Darstellung wird die Probe zudem in z-Richtung verschoben, sodass Bilder in verschiedenen Probentiefen aufgenommen und anschließend zu einem dreidimensionalen Abbild zusammengesetzt werden können [186, S. 22ff; 187, S. 180f].

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit stand das Gerät *Laser Microscope VK-X260K* der Firma Keyence zur Verfügung. Dieses Gerät verfügt über einen violetten Halbleiterlaser, der die Bitumenproben mit einer Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 408\,\text{nm}$ (0,95 mW) anregt. Als Detektor dient ein Photomultiplier, bei dem es sich um einen Punktdetektor auf der Grundlage des photoelektrischen Effekts handelt [187, S. 121f].[5] Der Abstand zwischen den Aufnahmeebenen lag bei $0{,}5\,\mu\text{m}$, während verschiedene Vergrößerungen (10 x, 20 x, 50 x, 150 x) zur Verfügung standen.

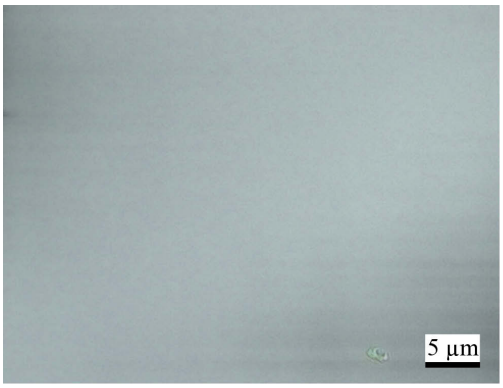
Zur Untersuchung der Bitumenproben wurden diese analog zu den Analysen mittels der FTIR-Spektroskopie in einem Verhältnis von 1:3 in Cyclohexan gelöst und auf einen Objektträger gegeben, sodass nach dem Verdunsten des Lösmittels ein Film von ca. $35\,\mu\text{m}$ verblieben sein sollte. Aufgrund der sehr geringen Filmdicke zeigte sich während der Untersuchung der Bitumenproben jedoch die Problematik, dass die Energie des Lasers bereits eine Zerstörung der Bitumenproben in den Randbereichen der jeweiligen Vergrößerungslinse verursachte und die Aufnahmen daher möglichst zügig erfolgen mussten. Insgesamt wurden mithilfe der Laser-Scanning-Mikroskopie die drei Proben 70/100 A, 70/100 G4 und 70/100 J3 jeweils im nicht gealterten Zustand untersucht, deren LSM-Aufnahmen in Abbildung B.5 erhebliche Unterschiede zwischen den Proben verdeutlichen.

Während sich für die Probe 70/100 A keine sichtbaren Strukturen feststellen lassen, zeigen sich für die Bitumenproben 70/100 G4 und 70/100 J3 Strukturen, die zum Teil bienenähnliche Muster annehmen. Weiterhin war zu beobachten, dass das Bitumen 70/100 G4 tendeziell größere Partikel und zudem eine größere Anzahl an Teilchen aufweist.

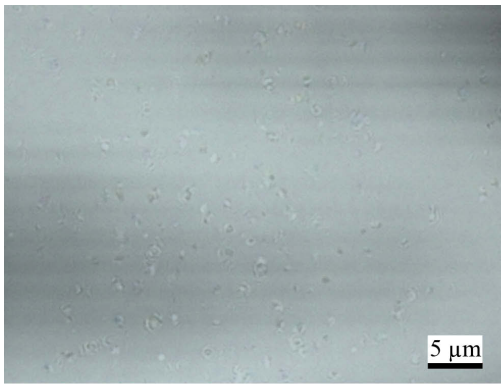
Nach diesen Ergebnissen sowie den bisherigen Erkenntnissen der Forschung zeigen sich die Bitumen

[4] Bei einem dichroitischen Spiegel handelt es sich um einen Reflektor, der lediglich Licht einer definierten Wellenlänge reflektiert. Licht anderer Wellenlängen hingegen durchdringen den Teilerspiegel [187, S. 20].

[5] Photomultiplier basieren auf dem photoelektrischen Effekt, wobei die im Detektor einfallenden Photonen zunächst auf eine Fokussierelektrode geleitet werden und dort Elektronen freisetzen. Diese Elektronen werden über mehrere hintereinander geschaltete Zwischenelektroden geleitet, die proportional zu den einfallenden Elektronen wiederum jeweils neue Elektronen freisetzen. Auf diese Weise wird das einfallende Signal in dem Detektor verstärkt und anschließend von der Anode erfasst und in ein Messsignal umgewandelt [187, S. 121f].



(a) 70/100 A oA



(b) 70/100 G4 oA



(c) 70/100 J3 oA

Abb. B.5.: LSM-Aufnahmen verschiedener Bitumenproben der Sorte 70/100

mikroskopisch somit tatsächlich als heterogene Materialien, da diese zum Teil Partikel im untersten Mikrometerbereich enthalten. Die Anzahl und Größe dieser Partikel scheinen dabei von der jeweils zugrunde liegenden Raffinerie und somit vermutlich der Provenienz des Ausgangserdöls abzuhängen. In der Probe der Raffinerie A liegen möglicherweise ebenfalls Teilchen vor, die jedoch mithilfe der angewandten Methodik nicht zu identifizieren sind.
Grundsätzlich lassen diese Ergebnisse jedoch den Schluss zu, dass in den untersuchten Bitumen Partikel vorliegen, die zu einer Streuung der Strahlung bei der Infrarotspektroskopie führen können. Eine Vorverarbeitungsmethode zur Eliminierung von Streueffekten war nach diesen Ergebnissen somit durchaus begründet.

B.4. Datensätze mit Kalibrier- und Validierdatensets

Die Tabellen B.1 bis B.4 zeigen die zu den jeweiligen Datensätzen gehörenden Proben und deren Zuordnung zum entsprechenden Kalibrier- und Validierdatenset.

Tab. B.1.: Datensatz I - Zuordnung der Proben zu Kalibrier- und Validierdatenset

Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset	Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset
20/30 A oA	x		70/100 B3 oA	x	
20/30 A RFT	x		70/100 B3 1xRTFOT	x	
20/30 A PAV	x		70/100 B3 3xRTFOT	x	
20/30 E oA	x		70/100 B4 1xRTFOT		x
20/30 E RFT		x	70/100 B4 3xRTFOT	x	
20/30 E PAV	x		70/100 B4 PAV		x
20/30 I oA	x		70/100 B5 oA		x
30/45 A oA		x	70/100 B5 1xRTFOT		x
30/45 A RFT	x		70/100 C oA	x	
30/45 A PAV		x	70/100 D oA	x	
30/45 C oA		x	70/100 D RFT	x	
30/45 C PAV	x		70/100 D PAV	x	
30/45 E oA	x		70/100 F oA	x	
30/45 E RFT		x	70/100 F 1xRTFOT		x
30/45 E PAV	x		70/100 F 3xRTFOT	x	
30/45 I oA	x		70/100 G1 oA	x	
50/70 A oA		x	70/100 G1 1xRTFOT		x
50/70 A RFT	x		70/100 G1 3xRTFOT	x	
50/70 A PAV	x		70/100 G1 PAV		x
50/70 B oA	x		70/100 G2 oA	x	
50/70 B RFT	x		70/100 G2 1xRTFOT	x	
50/70 B PAV	x		70/100 G2 3xRTFOT	x	
50/70 C oA		x	70/100 G3 oA		x
50/70 C 1xRTFOT	x		70/100 G3 1xRTFOT	x	
50/70 D oA	x		70/100 G3 3xRTFOT		x
50/70 D RFT		x	70/100 G3 PAV	x	
50/70 D PAV		x	70/100 G4 oA		x
50/70 F oA		x	70/100 I1 3xRTFOT	x	
50/70 F 1xRTFOT	x		70/100 I1 PAV	x	
50/70 F 2xRTFOT	x		70/100 I2 oA	x	
50/70 G oA		x	70/100 I2 1xRTFOT	x	
50/70 G 1xRTFOT	x		70/100 I2 3xRTFOT	x	
50/70 G 2xRTFOT		x	70/100 I2 PAV		x
50/70 H oA	x		70/100 I3 3xRTFOT	x	
50/70 H 1xRTFOT	x		70/100 I4 oA	x	
50/70 I oA	x		70/100 I5 oA		x
70/100 A oA		x	70/100 J1 oA		x
70/100 A RFT	x		70/100 J1 1xRTFOT	x	
70/100 A PAV	x		70/100 J1 3xRTFOT	x	
70/100 B1 oA		x	70/100 J1 PAV	x	
70/100 B1 RFT	x		70/100 J2 oA		x
70/100 B1 PAV	x		70/100 J2 1xRTFOT	x	
70/100 B2 oA	x		70/100 J2 3xRTFOT	x	
70/100 B2 1xRTFOT		x	70/100 J3 oA	x	
70/100 B2 3xRTFOT		x			
70/100 B2 PAV	x				

Tab. B.2.: Datensatz II - Zuordnung der Proben zu Kalibrier- und Validierdatenset

Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset	Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset
20/30 A oA		x	50/70 B oA	x	
20/30 A RFT	x		50/70 B RFT	x	
20/30 A PAV	x		50/70 B PAV		x
20/30 E oA	x		50/70 D oA	x	
20/30 E RFT	x		50/70 D RFT	x	
20/30 E PAV	x		50/70 D PAV		x
30/45 A oA		x	70/100 A oA		x
30/45 A RFT	x		70/100 A RFT	x	
30/45 A PAV		x	70/100 A PAV	x	
30/45 C oA	x		70/100 B1 oA	x	
30/45 C PAV	x		70/100 B1 RFT	x	
30/45 E oA	x		70/100 B1 PAV	x	
30/45 E RFT	x		70/100 D oA		x
30/45 E PAV	x		70/100 D RFT	x	
50/70 A oA		x	70/100 D PAV	x	
50/70 A RFT	x				
50/70 A PAV		x			

Tab. B.3.: Datensatz III - Zuordnung der Proben zu Kalibrier- und Validierdatenset

Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset	Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset
70/100 B2 oA	x		70/100 G3 oA	x	
70/100 B2 1xRTFOT		x	70/100 G3 1xRTFOT	x	
70/100 B2 3xRTFOT	x		70/100 G3 3xRTFOT		x
70/100 B2 PAV	x		70/100 G3 PAV	x	
70/100 B3 oA		x	70/100 G4 oA	x	
70/100 B3 1xRTFOT	x		70/100 I1 3xRTFOT		x
70/100 B3 3xRTFOT	x		70/100 I1 PAV	x	
70/100 B4 1xRTFOT	x		70/100 I2 oA		x
70/100 B4 3xRTFOT	x		70/100 I2 1xRTFOT	x	
70/100 B4 PAV	x		70/100 I2 3xRTFOT	x	
70/100 B5 oA	x		70/100 I2 PAV	x	
70/100 B5 1xRTFOT	x		70/100 I3 3xRTFOT		x
70/100 C oA		x	70/100 I4 oA		x
70/100 F oA	x		70/100 J1 oA		x
70/100 F 1xRTFOT	x		70/100 J1 1xRTFOT	x	
70/100 F 3xRTFOT	x		70/100 J1 3xRTFOT	x	
70/100 G1 oA	x		70/100 J1 PAV	x	
70/100 G1 1xRTFOT	x		70/100 J2 oA	x	
70/100 G1 3xRTFOT	x		70/100 J2 1xRTFOT		x
70/100 G1 PAV		x	70/100 J2 3xRTFOT	x	
70/100 G2 oA	x		70/100 J3 oA	x	
70/100 G2 1xRTFOT		x			
70/100 G2 3xRTFOT		x			

Tab. B.4.: Datensatz IV - Zuordnung der Proben zu Kalibrier- und Validierdatenset

Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset	Probename	Kalibrier-datenset	Validier-datenset
20/30 A oA		x	70/100 A oA		x
20/30 A RFT		x	70/100 A RFT	x	
20/30 A PAV	x		70/100 A PAV	x	
20/30 E oA	x		70/100 B1 oA	x	
20/30 E RFT		x	70/100 B1 RFT	x	
20/30 E PAV	x		70/100 B1 PAV		x
30/45 A oA		x	70/100 B2 oA	x	
30/45 A RFT	x		70/100 B3 oA		x
30/45 A PAV	x		70/100 B5 oA	x	
30/45 C oA		x	70/100 C oA		x
30/45 C PAV	x		70/100 D oA	x	
30/45 E oA	x		70/100 D RFT		x
30/45 E RFT	x		70/100 D PAV	x	
30/45 E PAV		x	70/100 F oA	x	
50/70 A oA	x		70/100 G1 oA	x	
50/70 A RFT	x		70/100 G2 oA	x	
50/70 A PAV		x	70/100 G3 oA		x
50/70 B oA	x		70/100 G4 oA	x	
50/70 B RFT	x		70/100 I2 oA	x	
50/70 B PAV		x	70/100 I4 oA	x	
50/70 C 1xRTFOT	x		70/100 J1 oA	x	
50/70 D oA	x		70/100 J2 oA		x
50/70 D RFT	x		70/100 J3 oA	x	
50/70 D PAV	x				
50/70 F 1xRTFOT		x			
50/70 G 1xRTFOT		x			
50/70 H 1xRTFOT	x				

C. Auswertung und Ergebnisse

C.1. Trennung übergeordneter Eigenschaften - Raffinerie

C.1.1. Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen

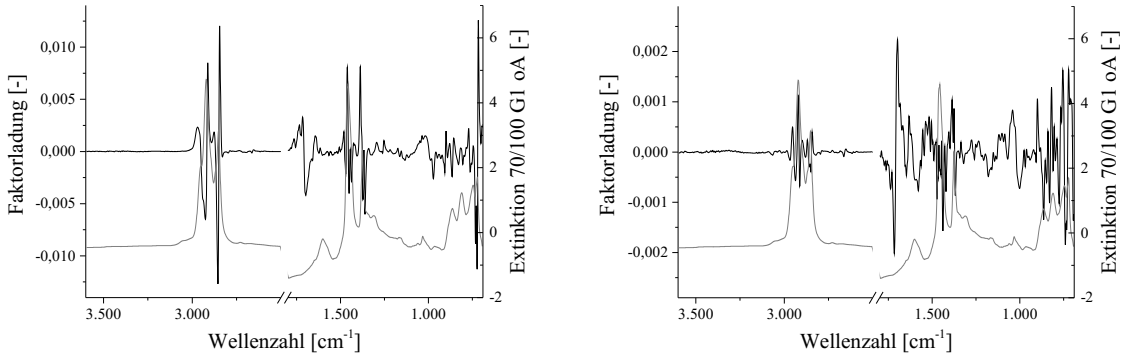
Tabelle C.1 zeigt die für die Identifizierung der relevanten Wellenzahlen herangezogenen standardisierten Diskriminanzkoeffizienten, wobei die jeweils entscheidenden Koeffizienten hervorgehoben sind. Als entscheidend wurden dabei die Koeffizienten definiert, die die höchsten Werte und einen vergleichsweise großen Abstand zu den Werten der nachfolgenden Koeffizienten aufweisen. Für die zu den entscheidenden Koeffizienten gehörenden Faktoren sind die entsprechenden Faktorladungen in den Abbildungen C.1 bis C.5 dargestellt, wobei die Abbildungen für eine vereinfachte Zuordnung der relevanten Bereiche zudem das SNV-standardisierte Spektrum des Bitumens 70/100 G1 im nicht gealterten Zustand enthalten.

Diskriminanzkoeffizienten

Tab. C.1.: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zur Abgrenzung der Raffinerien

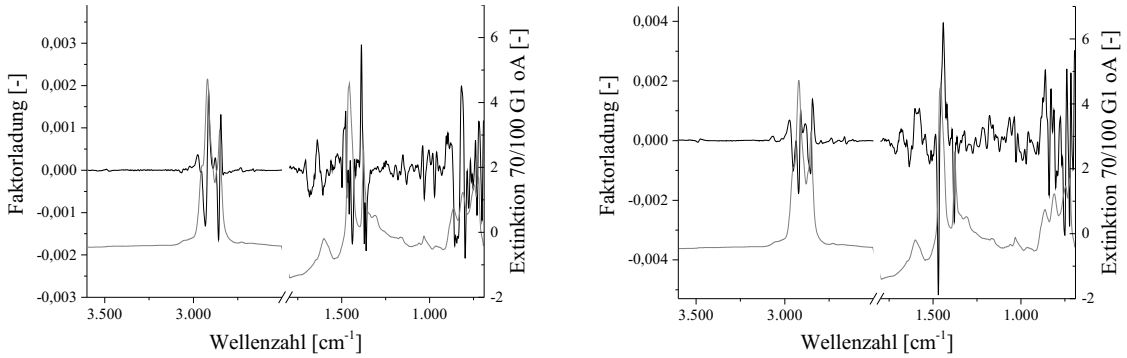
Entscheidungsebenen					
Raffinerien (A, J) und Rest		Raffinerien A und J		Raffinerie F und Rest	
Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
Faktor 2	**1,084**	**Faktor 2**	**3,552**	**Faktor 5**	**1,161**
Faktor 1	0,410	**Faktor 5**	**2,944**	**Faktor 4**	**0,949**
Faktor 4	0,287	Faktor 4	1,939	Faktor 1	0,424
Faktor 5	0,120	Faktor 6	1,624	Faktor 7	0,181
Faktor 6	0,112	Faktor 1	1,462	Faktor 6	0,159
Faktor 7	0,095	Faktor 7	0,421	Faktor 2	0,130
Faktor 3	0,086	Faktor 3	0,132	Faktor 3	0,072
Raffinerie E und Rest		Raffinerie D und Rest		Raffinerie G und (B, C, I)	
Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
Faktor 4	**0,916**	**Faktor 3**	**1,079**	**Faktor 5**	**1,183**
Faktor 2	**0,641**	Faktor 6	0,417	**Faktor 3**	**1,183**
Faktor 6	**0,596**	Faktor 5	0,305	**Faktor 4**	**1,105**
Faktor 1	**0,441**	Faktor 7	0,253	**Faktor 7**	**1,064**
Faktor 5	0,056	Faktor 1	0,171	**Faktor 1**	**0,841**
Faktor 3	0,032	Faktor 4	0,012	Faktor 2	0,120
Faktor 7	0,008	Faktor 2	0,009	Faktor 6	0,072

Faktorladungen



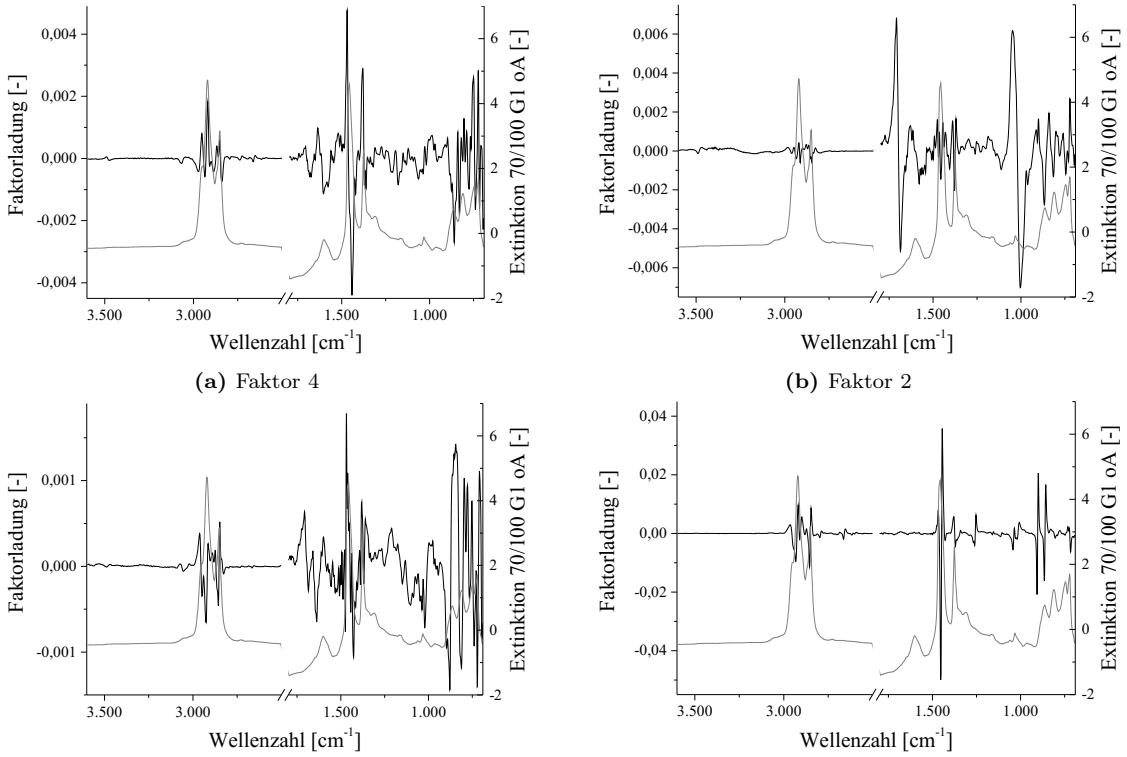
(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 5

Abb. C.1.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Raffinerien A und J



(a) Faktor 5 **(b)** Faktor 4

Abb. C.2.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Raffinerie F und der übrigen Raffinerien



(a) Faktor 4 **(b)** Faktor 2

(c) Faktor 6 **(d)** Faktor 1

Abb. C.3.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Raffinerie E und der übrigen Raffinerien

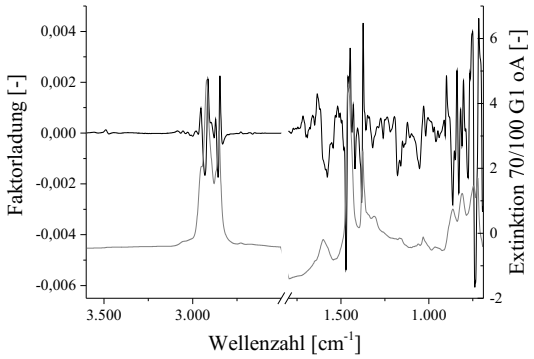
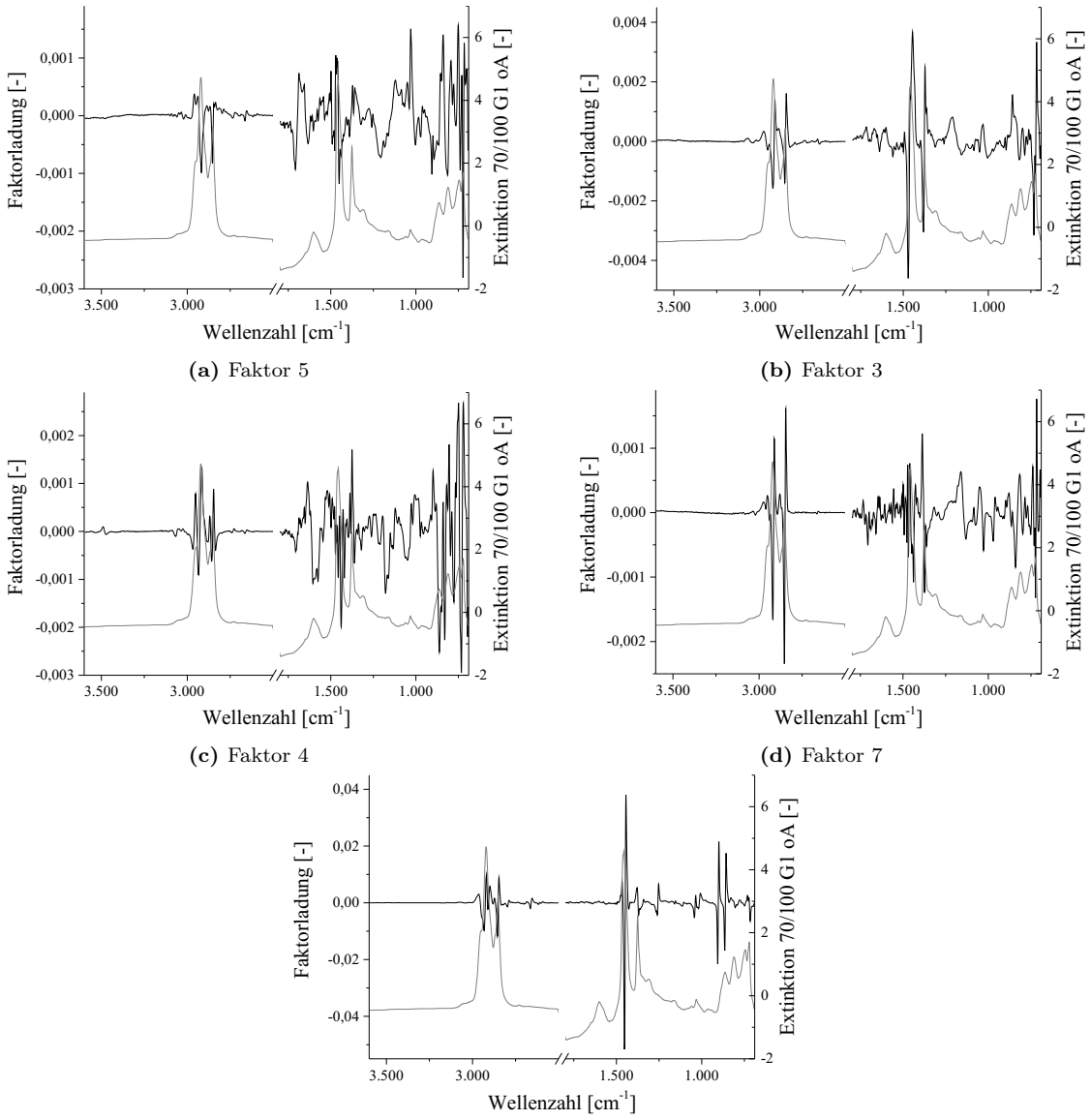


Abb. C.4.: Faktorladungen des Faktors 3 zur Trennung der Raffinerie D und der übrigen Raffinerien



(a) Faktor 5

(b) Faktor 3

(c) Faktor 4

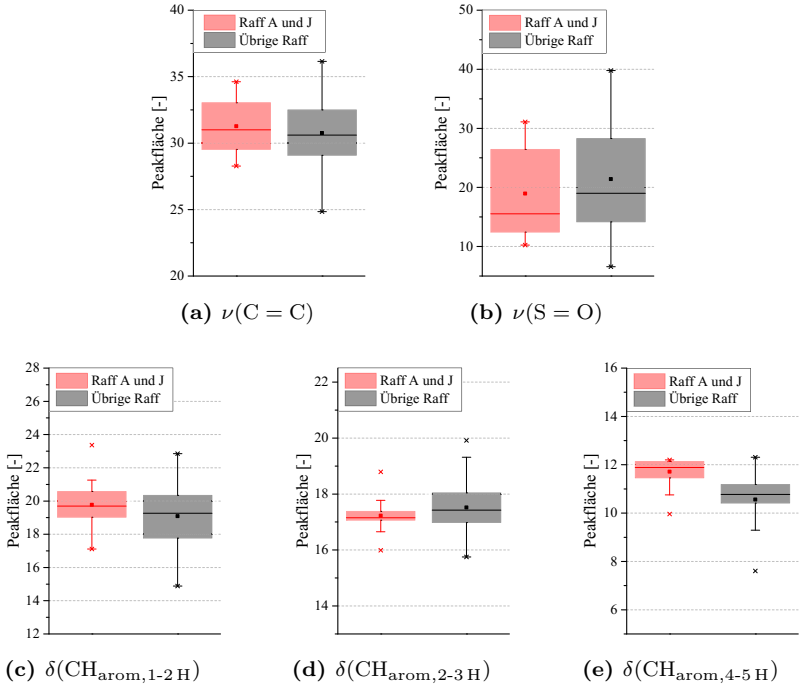
(d) Faktor 7

(e) Faktor 1

Abb. C.5.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Raffinerie G und der Raffineriegruppe B, C, I

C.1.2. Irrelevante Wellenzahlen zur Abgrenzung der Raffinerien A und J

Abbildung C.6 zeigt die Gegenüberstellung der Peakflächen der gemeinsamen Gruppe der Raffinerien A und J sowie der Gruppe der übrigen Raffinerien für einige ausgewählte Banden in Form der Aromaten (C = C), der Sulfoxidverbindungen (S = O) und der aromatischen Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten (CH_{arom}). Entgegen den Banden der aliphatischen Kohlenwasserstoffe erlauben diese Peaks keine eindeutige Trennung der betrachteten Gruppen.



(a) $\nu(C = C)$ **(b)** $\nu(S = O)$

(c) $\delta(CH_{arom,1\text{-}2\,H})$ **(d)** $\delta(CH_{arom,2\text{-}3\,H})$ **(e)** $\delta(CH_{arom,4\text{-}5\,H})$

Abb. C.6.: Unterschiede der Proben der Raffinerien A und J und der übrigen Raffinerien in Form der Peakflächen verschiedener Verbindungen

C.2. Trennung übergeordneter Eigenschaften - Alterungszustand

C.2.1. Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen

Gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien

Tabelle C.2 fasst die standardisierten Diskriminanzkoeffizienten der verschiedenen Entscheidungsebenen zur Trennung der Bitumenproben nach dem Alterungszustand zusammen, während die Abbildungen C.7 und C.8 die Ladungen der jeweils relevanten Faktoren zeigt.

Tab. C.2.: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zum Diskriminanzmodell zur Trennung der Alterungszustände

Entscheidungsebene			
Langzeitalterung und Rest		3xRTFOT und PAV	
Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
Faktor 3	**1,410**	**Faktor 5**	**0,681**
Faktor 7	0,983	**Faktor 7**	**0,654**
Faktor 5	0,651	**Faktor 1**	**0,554**
Faktor 6	0,334	**Faktor 2**	**0,522**
Faktor 4	0,135	Faktor 4	0,242
Faktor 2	0,122	Faktor 3	0,084
Faktor 1	0,051	Faktor 6	0,032

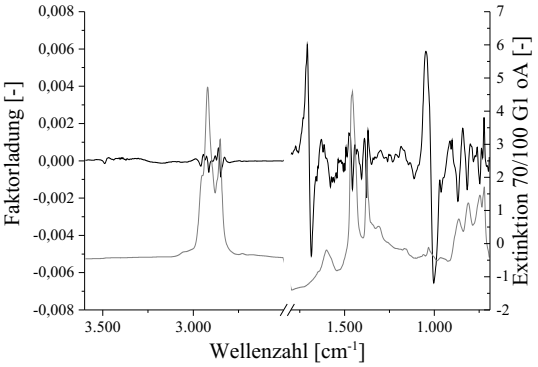
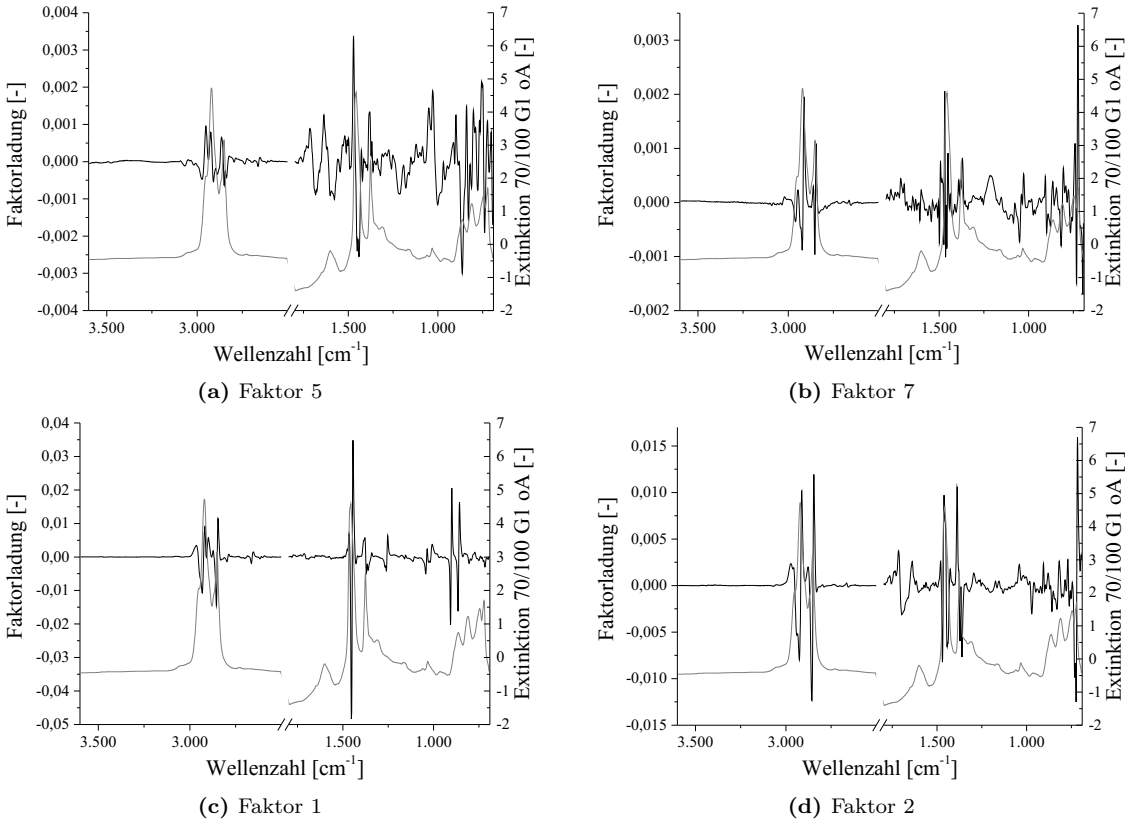


Abb. C.7.: Faktorladungen des Faktors 3 zur Trennung des langzeitgealterten Zustands von den übrigen Zuständen



(a) Faktor 5 **(b)** Faktor 7

(c) Faktor 1 **(d)** Faktor 2

Abb. C.8.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des dreifach RTFOT- und des PAV-gealterten Zustands

Getrennte Betrachtung aller Raffinerien

Weiterhin sind in Tabelle C.3 die standardisierten Diskriminanzkoeffizienten sowie in den Abbildungen C.9 bis C.25 die für die jeweils relevanten Faktoren bestehenden Faktorladungen dargestellt, die für die Trennung der Alterungszustände innerhalb der einzelnen Raffinerien bestimmt wurden.

Tab. C.3.: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zum Diskriminanzmodell zur Trennung der Alterungszustände in Abhängigkeit der einzelnen Raffinerien

Raffinerie	Entscheidungsebene							
Raffinerie A	PAV und Rest		RFT und oA					
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*				
	Faktor 2	**2,167**	**Faktor 1**	**1,645**				
	Faktor 1	1,623	**Faktor 3**	**1,221**				
	Faktor 4	1,158	**Faktor 5**	**1,084**				
	Faktor 6	0,358	Faktor 4	0,796				
	Faktor 7	0,222	Faktor 7	0,467				
	Faktor 5	0,157	Faktor 2	0,291				
	Faktor 3	0,048	Faktor 6	0,226				
Raffinerie B	PAV und Rest		3xRTFOT und Rest		1xRTFOT und Rest		RFT und oA	
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
	Faktor 2	**2,460**	**Faktor 2**	**2,230**	**Faktor 4**	**2,203**	**Faktor 4**	**1,011**
	Faktor 7	1,773	**Faktor 3**	**1,980**	**Faktor 3**	**1,944**	**Faktor 6**	**0,861**
	Faktor 5	1,100	Faktor 6	1,173	**Faktor 1**	**1,827**	**Faktor 1**	**0,732**
	Faktor 1	1,084	Faktor 4	0,579	**Faktor 2**	**1,568**	Faktor 5	0,287
	Faktor 6	0,915	Faktor 1	0,479	Faktor 6	0,921	Faktor 2	0,210
	Faktor 4	0,812	Faktor 7	0,438	Faktor 7	0,761	Faktor 3	0,078
	Faktor 3	0,498	Faktor 5	0,387	Faktor 5	0,433		
Raffinerie D	PAV und Rest		RFT und oA					
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*				
	Faktor 1	**20,066**	**Faktor 3**	**14,971**				
	Faktor 2	**19,602**	**Faktor 5**	**14,661**				
	Faktor 4	13,158	Faktor 4	10,959				
	Faktor 3	4,110	Faktor 1	10,748				
	Faktor 5	3,519	Faktor 2	7,973				
	Faktor 6	2,392	Faktor 7	4,118				
	Faktor 7	0,910	Faktor 6	0,228				
Raffinerie E	PAV und Rest		RFT und oA					
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*				
	Faktor 3	**10,496**	**Faktor 1**	**18,785**				
	Faktor 2	**9,697**	**Faktor 3**	**18,249**				
	Faktor 4	**9,486**	Faktor 2	10,900				
	Faktor 1	**7,816**	Faktor 4	3,877				
	Faktor 5	1,333						
	Faktor 6	0,198						
Raffinerie G	PAV und Rest		3xRTFOT und Rest		1xRTFOT und oA			
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*		
	Faktor 2	**1,321**	**Faktor 2**	**1,339**	**Faktor 4**	**2,159**		
	Faktor 6	0,904	Faktor 3	0,855	**Faktor 3**	**2,102**		
	Faktor 1	0,662	Faktor 7	0,518	**Faktor 7**	**1,375**		
	Faktor 7	0,656	Faktor 6	0,490	**Faktor 1**	**0,575**		
	Faktor 3	0,321	Faktor 1	0,389	Faktor 2	0,320		
	Faktor 4	0,236	Faktor 4	0,296	Faktor 6	0,129		
	Faktor 5	0,195	Faktor 5	0,005	Faktor 5	0,111		

Tab. C.3.: Fortsetzung: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zu Diskriminanzmodell zur Trennung der Alterungszustände in Abhängigkeit der einzelnen Raffinerien

Raffinerie	Entscheidungsebene							
Raffinerie I	oA und Rest		PAV und 3xRTFOT					
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*				
	Faktor 2	**3,600**	**Faktor 2**	**22,240**				
	Faktor 1	**3,193**	**Faktor 1**	**21,163**				
	Faktor 5	1,966	Faktor 3	11,068				
	Faktor 3	0,858	Faktor 4	6,210				
	Faktor 7	0,811	Faktor 6	0,814				
	Faktor 4	0,440	Faktor 5	0,185				
	Faktor 6	0,072						
Raffinerie J	3xRTFOT und Rest		oA und 1xRTFOT					
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*				
	Faktor 1	**6,421**	**Faktor 1**	**3,098**				
	Faktor 4	**5,743**	**Faktor 5**	**2,718**				
	Faktor 2	3,586	Faktor 4	1,170				
	Faktor 3	3,227	Faktor 2	1,020				
	Faktor 6	2,300	Faktor 3	0,722				
	Faktor 5	0,671	Faktor 6	0,047				
	Faktor 7	0,623						
Raffinerie B, C, I	3xRTFOT+PAV und Rest		3xRTFOT und PAV		1xRTFOT und Rest		RFT und oA	
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
	Faktor 2	**1,315**	**Faktor 2**	**1,557**	**Faktor 6**	**1,038**	**Faktor 1**	**0,958**
	Faktor 5	0,779	Faktor 5	0,960	**Faktor 4**	**0,926**	**Faktor 3**	**0,291**
	Faktor 3	0,441	Faktor 3	0,503	**Faktor 3**	**0,910**	**Faktor 4**	**0,130**
	Faktor 7	0,370	Faktor 4	0,337	Faktor 2	0,713	Faktor 7	0,126
	Faktor 6	0,213	Faktor 1	0,333	Faktor 1	0,690	Faktor 2	0,101
	Faktor 1	0,111	Faktor 7	0,314	Faktor 7	0,617	Faktor 6	0,054
	Faktor 4	0,050	Faktor 5	0,023	Faktor 5	0,446	Faktor 5	0,011

Raffinerie A

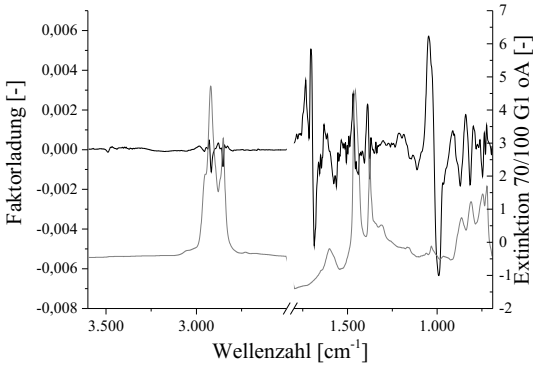
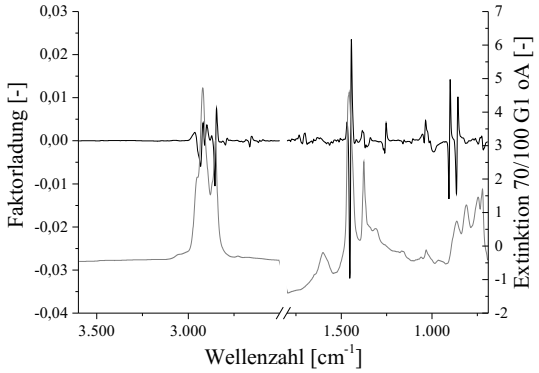
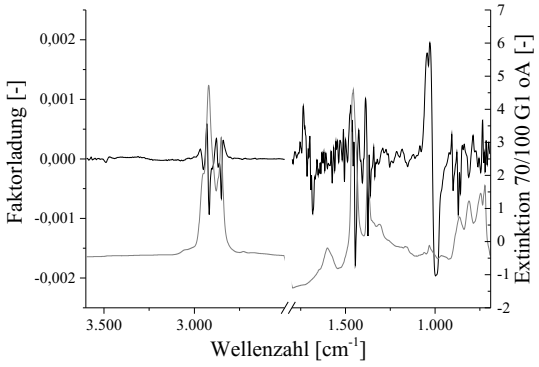


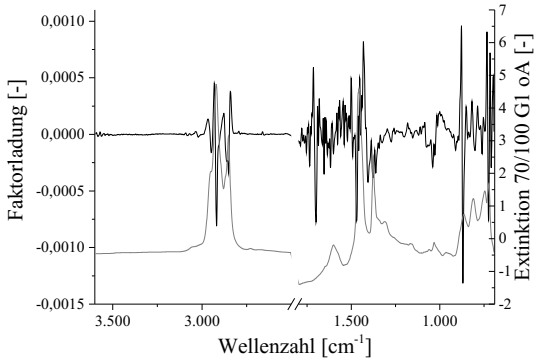
Abb. C.9.: Faktorladungen des Faktors 2 zur Trennung des langzeitgealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie A)



(a) Faktor 1



(b) Faktor 3



(c) Faktor 5

Abb. C.10.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des RFT- und des nicht gealterten Zustands (Raffinerie A)

Raffinerie B

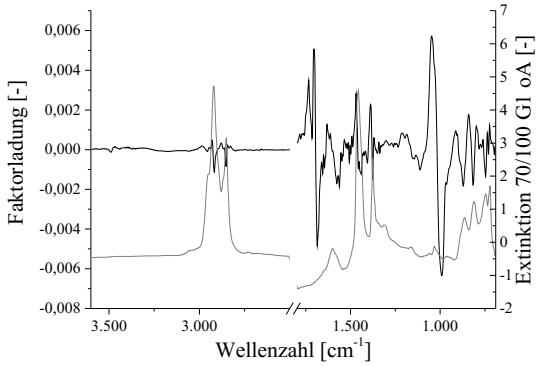
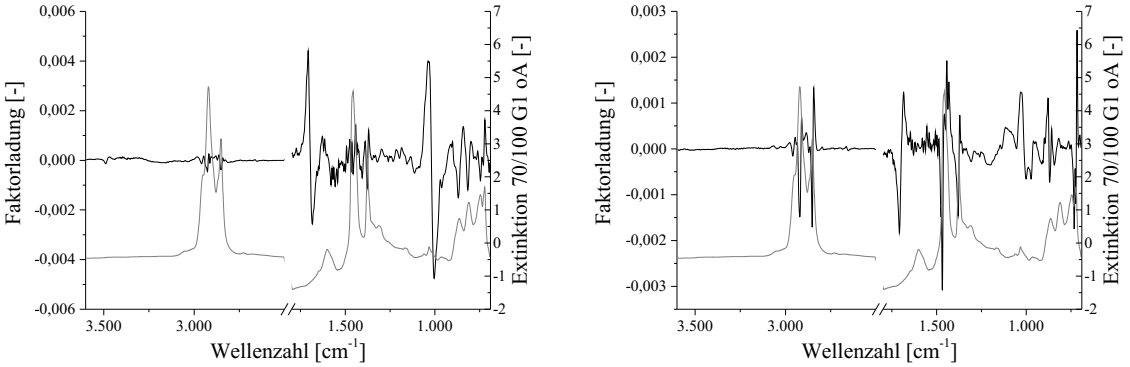
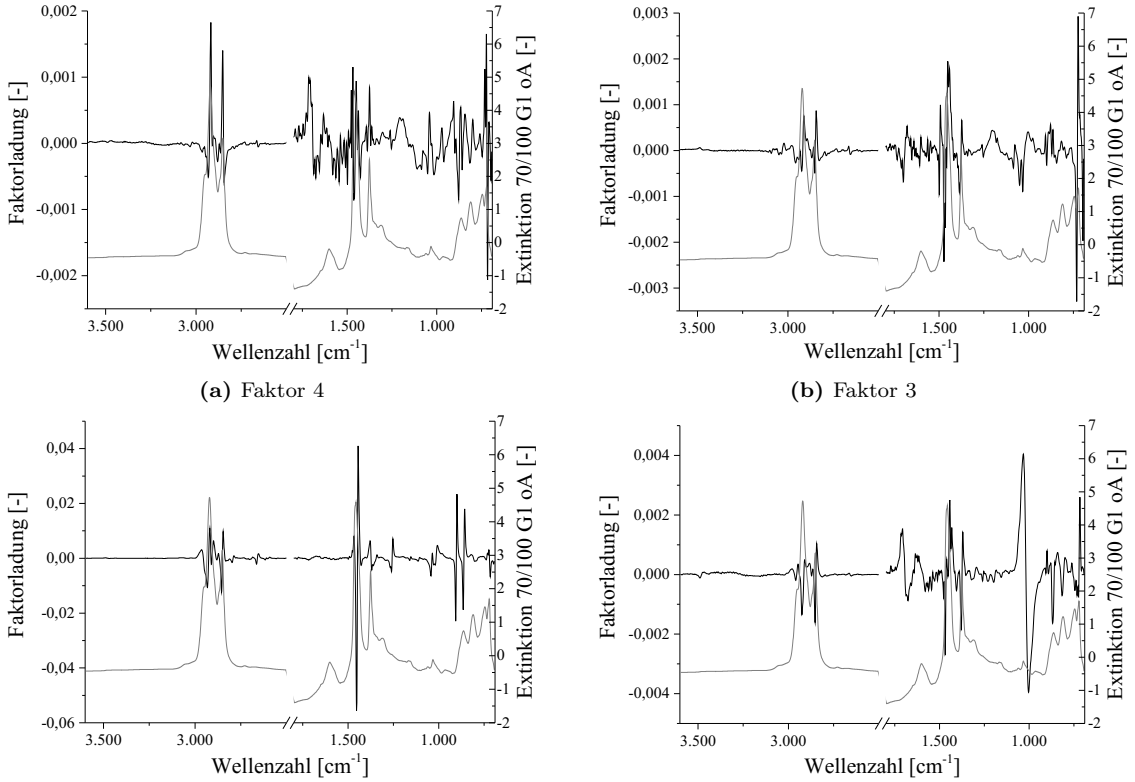


Abb. C.11.: Faktorladungen des Faktors 2 zur Trennung des PAV-gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie B)



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 3

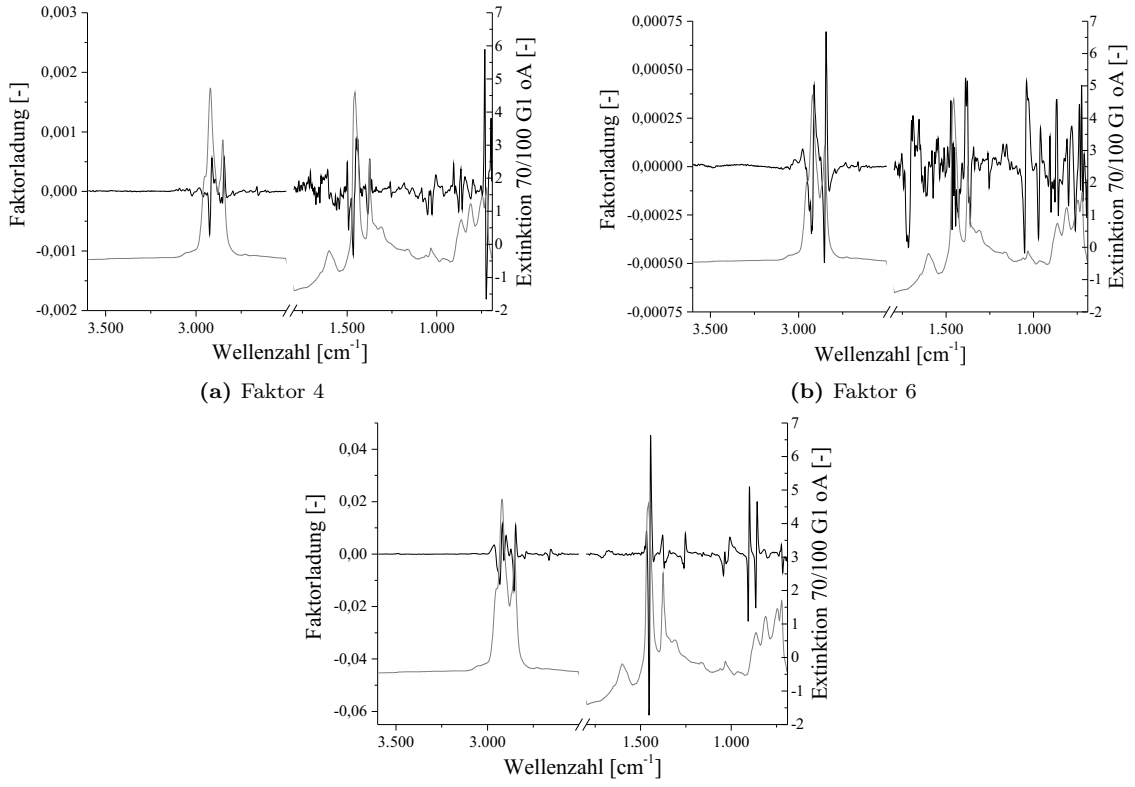
Abb. C.12.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des dreifach RTFOT-gealterten Zustands (Raffinerie B)



(a) Faktor 4 **(b)** Faktor 3

(c) Faktor 1 **(d)** Faktor 2

Abb. C.13.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des einfach RTFOT-gealterten Zustands (Raffinerie B)

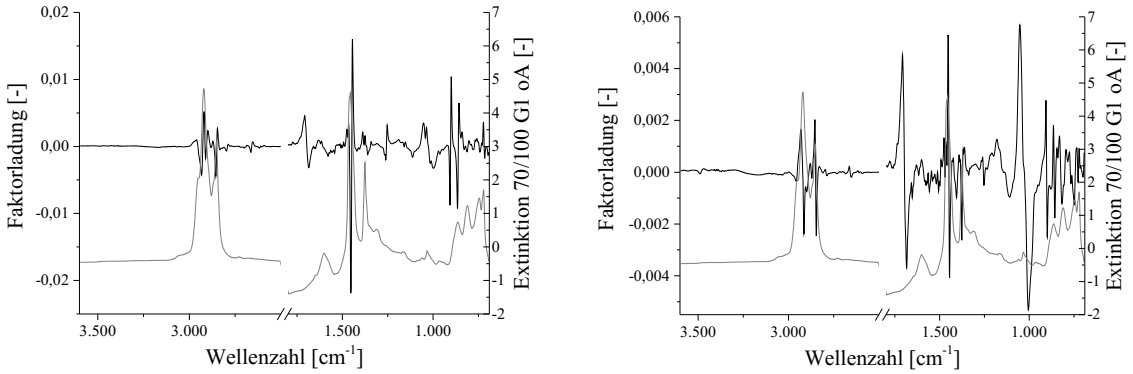


(a) Faktor 4 **(b)** Faktor 6

(c) Faktor 1

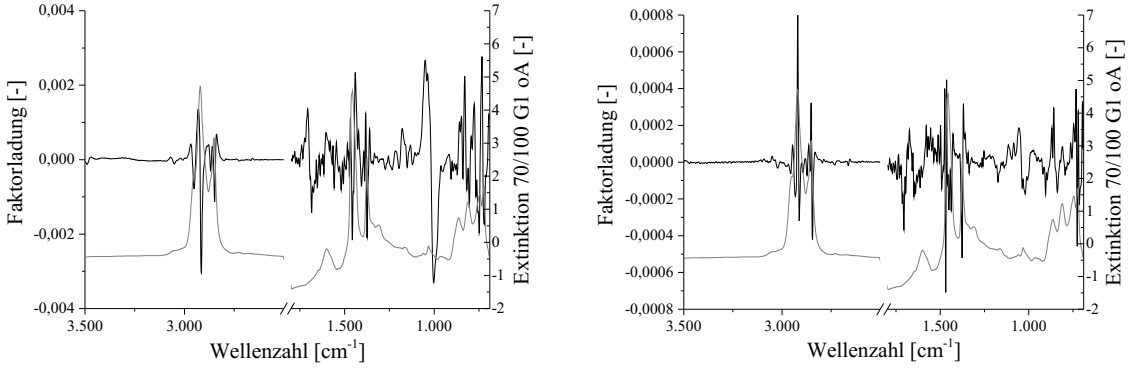
Abb. C.14.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des RFT- und des nicht gealterten Zustands (Raffinerie B)

Raffinerie D



(a) Faktor 1 **(b)** Faktor 2

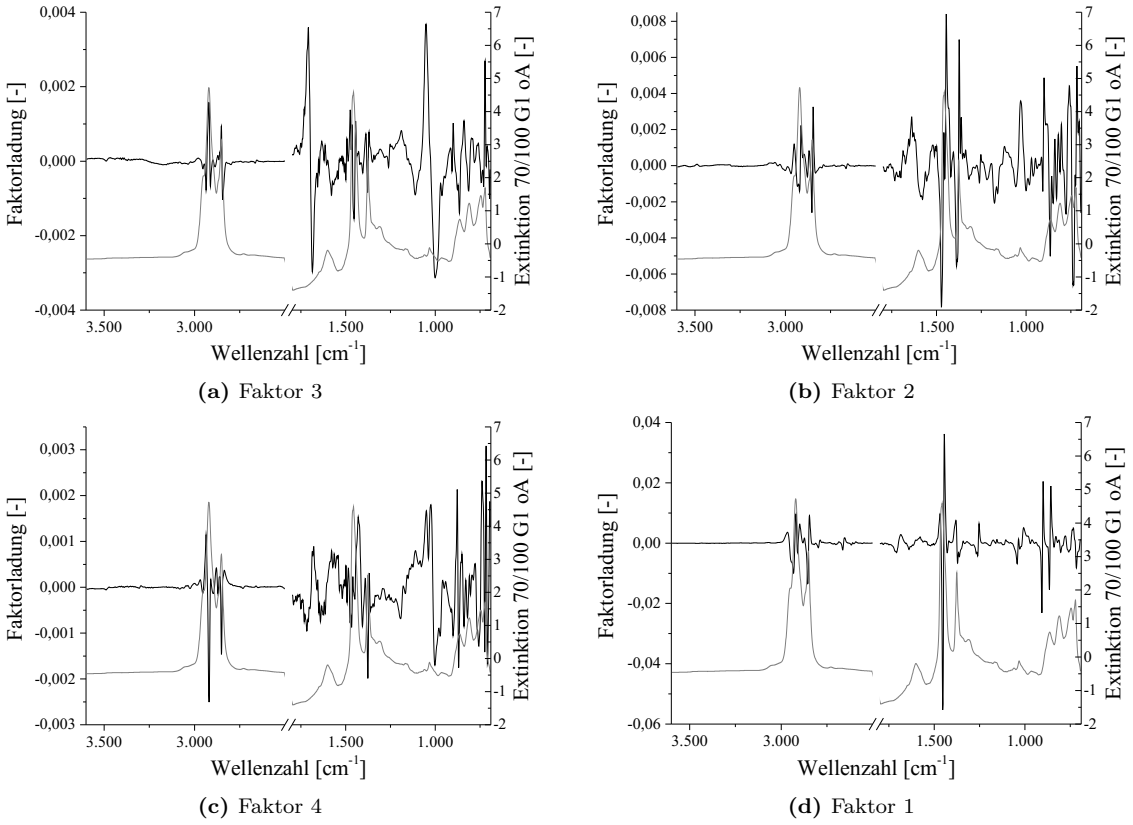
Abb. C.15.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des PAV-gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie D)



(a) Faktor 3 **(b)** Faktor 5

Abb. C.16.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des RFT- und des nicht gealterten Zustands (Raffinerie D)

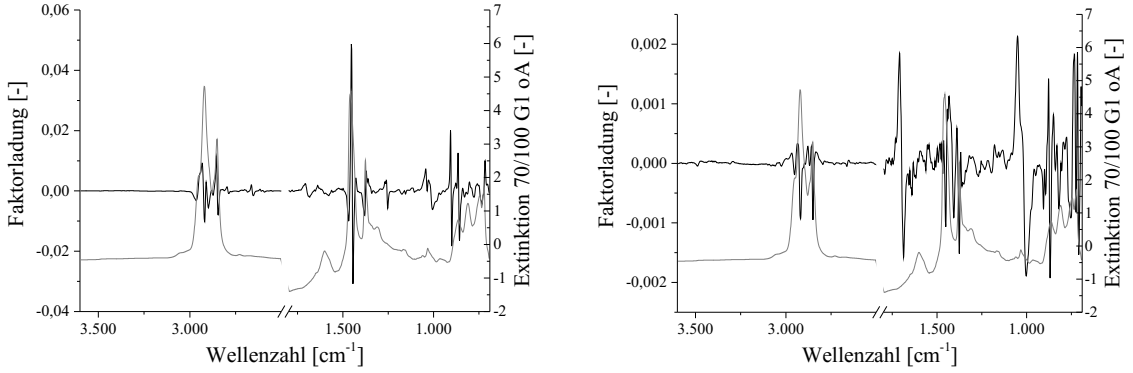
Raffinerie E



(a) Faktor 3 **(b)** Faktor 2

(c) Faktor 4 **(d)** Faktor 1

Abb. C.17.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des PAV-gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie E)



(a) Faktor 1 **(b)** Faktor 3

Abb. C.18.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des RFT- und des nicht gealterten Zustands (Raffinerie E)

Raffinerie G

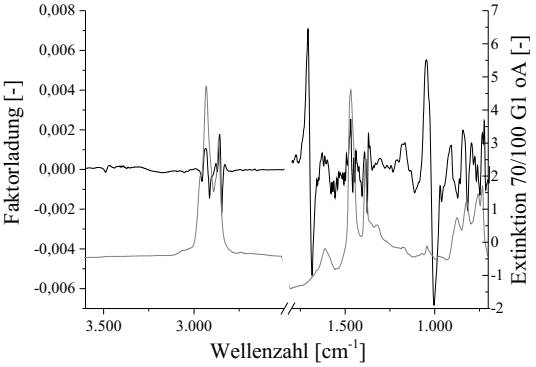


Abb. C.19.: Faktorladungen des Faktors 2 zur Trennung des PAV-gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie G)

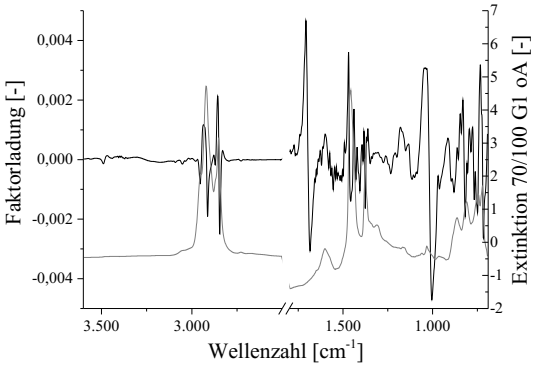
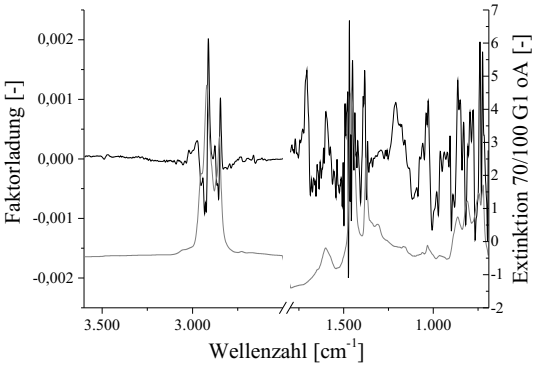
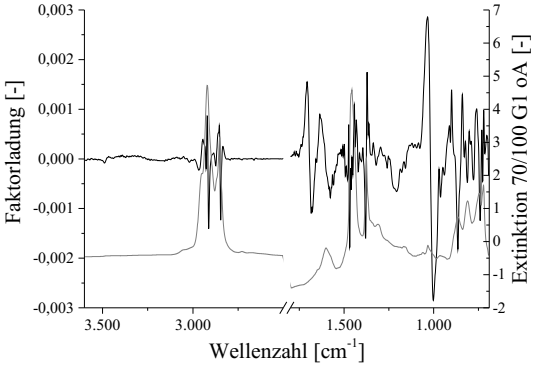


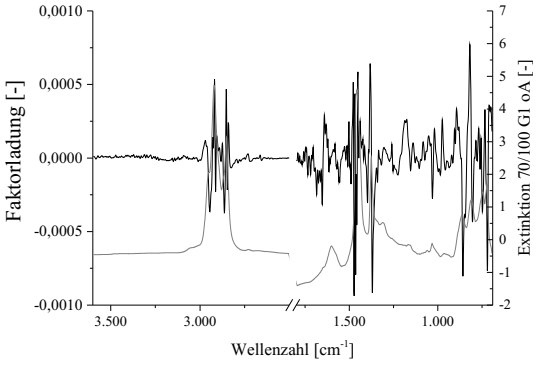
Abb. C.20.: Faktorladungen des Faktors 2 zur Trennung des dreifach RTFOT-gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie G)



(a) Faktor 4



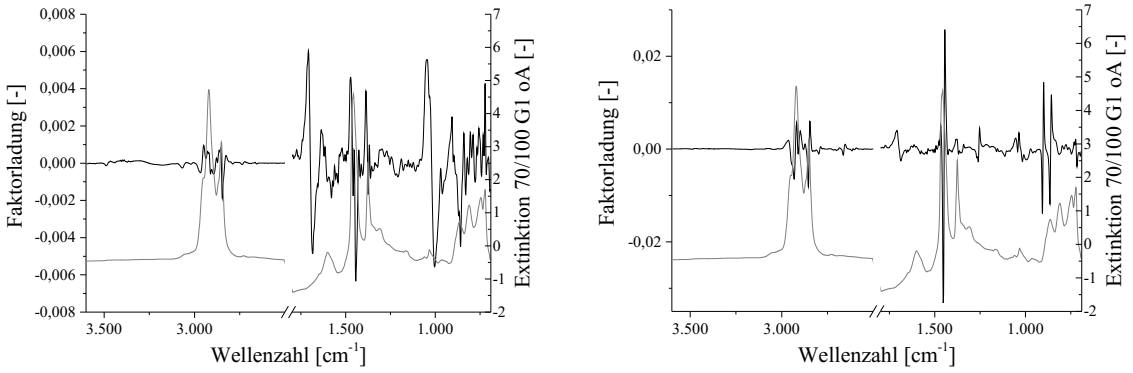
(b) Faktor 3



(c) Faktor 7

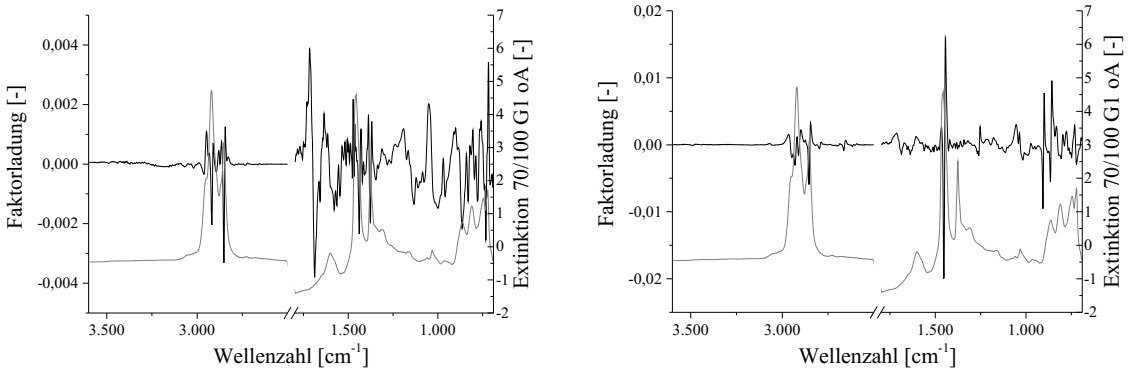
Abb. C.21.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des RTFOT- und des nicht gealterten Zustands (Raffinerie G)

Raffinerie I



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 1

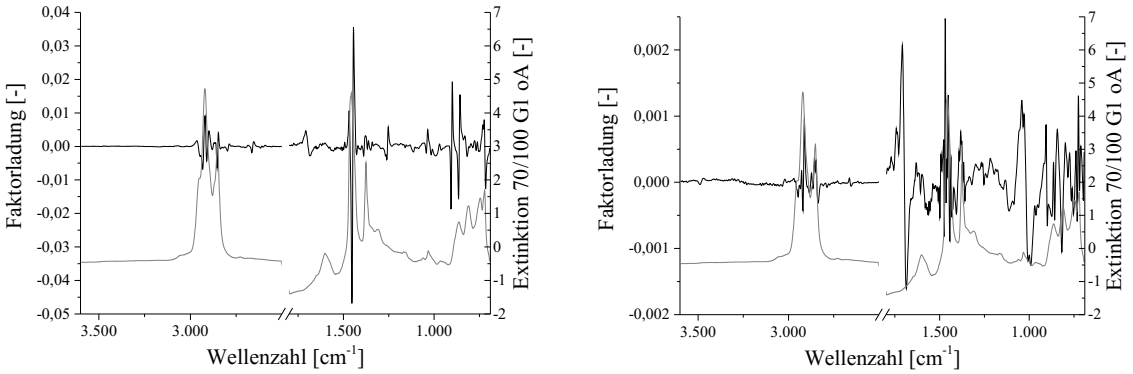
Abb. C.22.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des nicht gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie I)



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 1

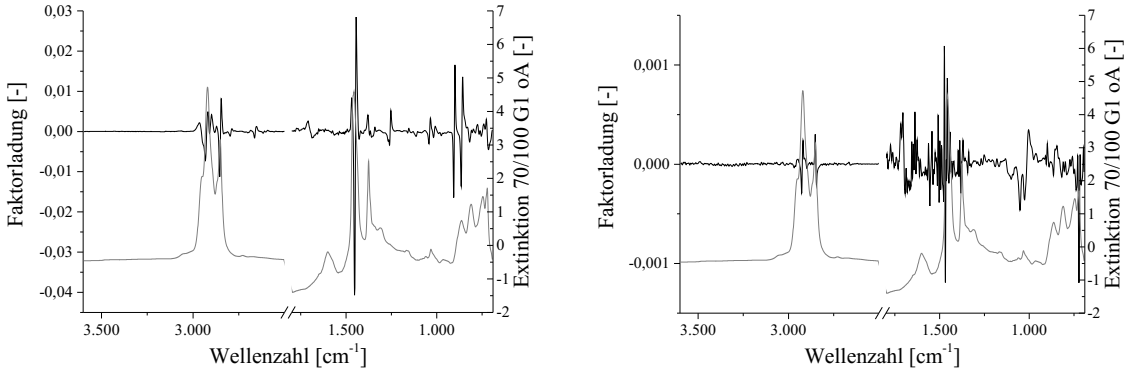
Abb. C.23.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des dreifach RTFOT- und des PAV-gealterten Zustands (Raffinerie I)

Raffinerie J



(a) Faktor 1 **(b)** Faktor 4

Abb. C.24.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des 3xRTFOT-gealterten Zustands von den übrigen Zuständen (Raffinerie J)



(a) Faktor 1 **(b)** Faktor 5

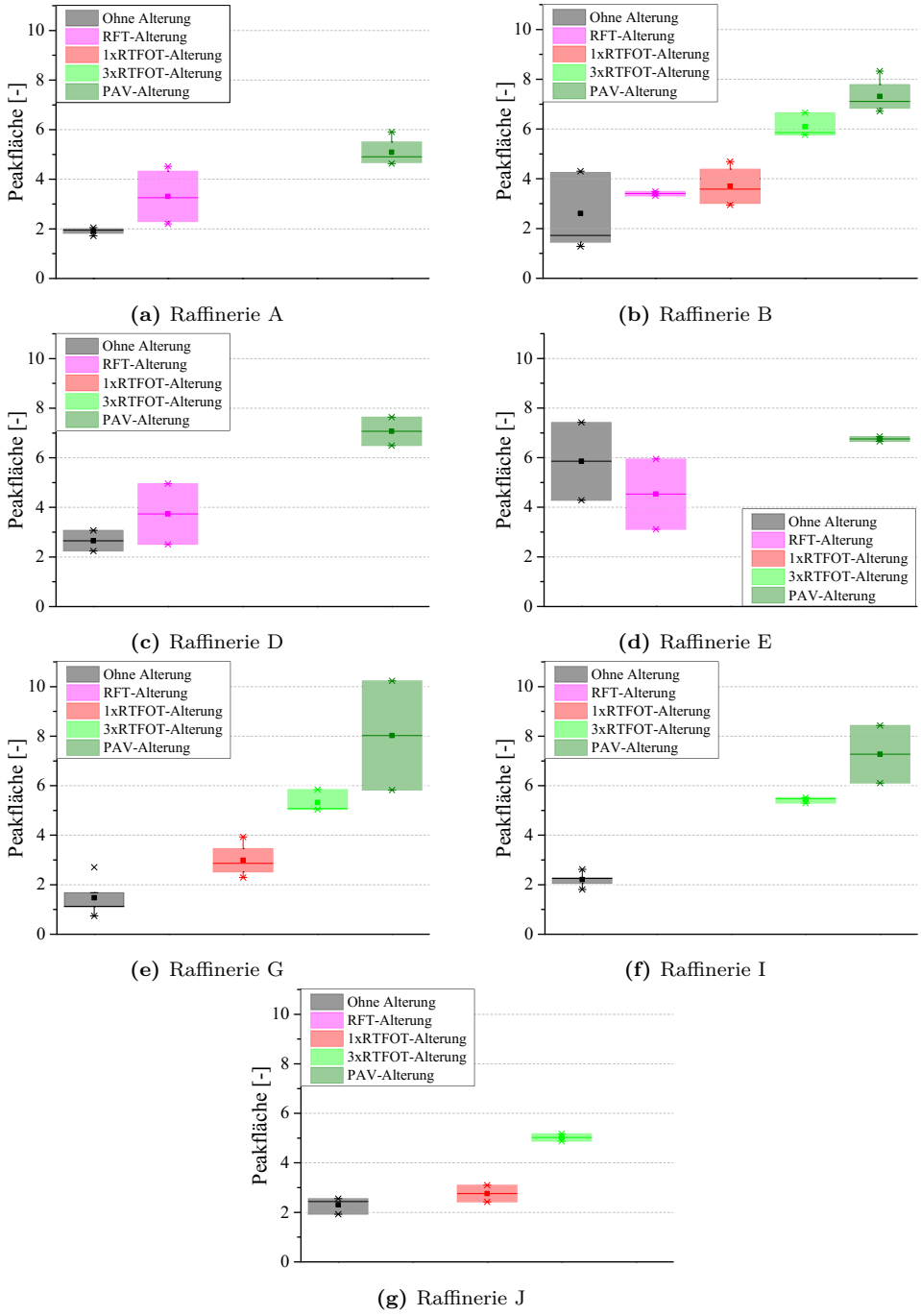
Abb. C.25.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung des einfach RTFOT- und des nicht gealterten Zustands (Raffinerie J)

C.2.2. Alterungsverhalten der einzelnen Raffinerien

In Bezug auf das Alterungsverhalten der Bitumenproben konnten zwischen den einzelnen Raffinerien Parallelen sowie Unterschiede in der Entwicklung verschiedener Strukturen festgestellt werden.

Parallelen zwischen den Raffinerien

Für die Hydroxygruppe (ν(OH)) ist infolge der alterungsbedingten Sauerstoffzunahme ein Anstieg zu erkennen (vgl. Abbildung C.26). Lediglich die Raffinerie E zeigt wiederum ein auffälliges Verhalten.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

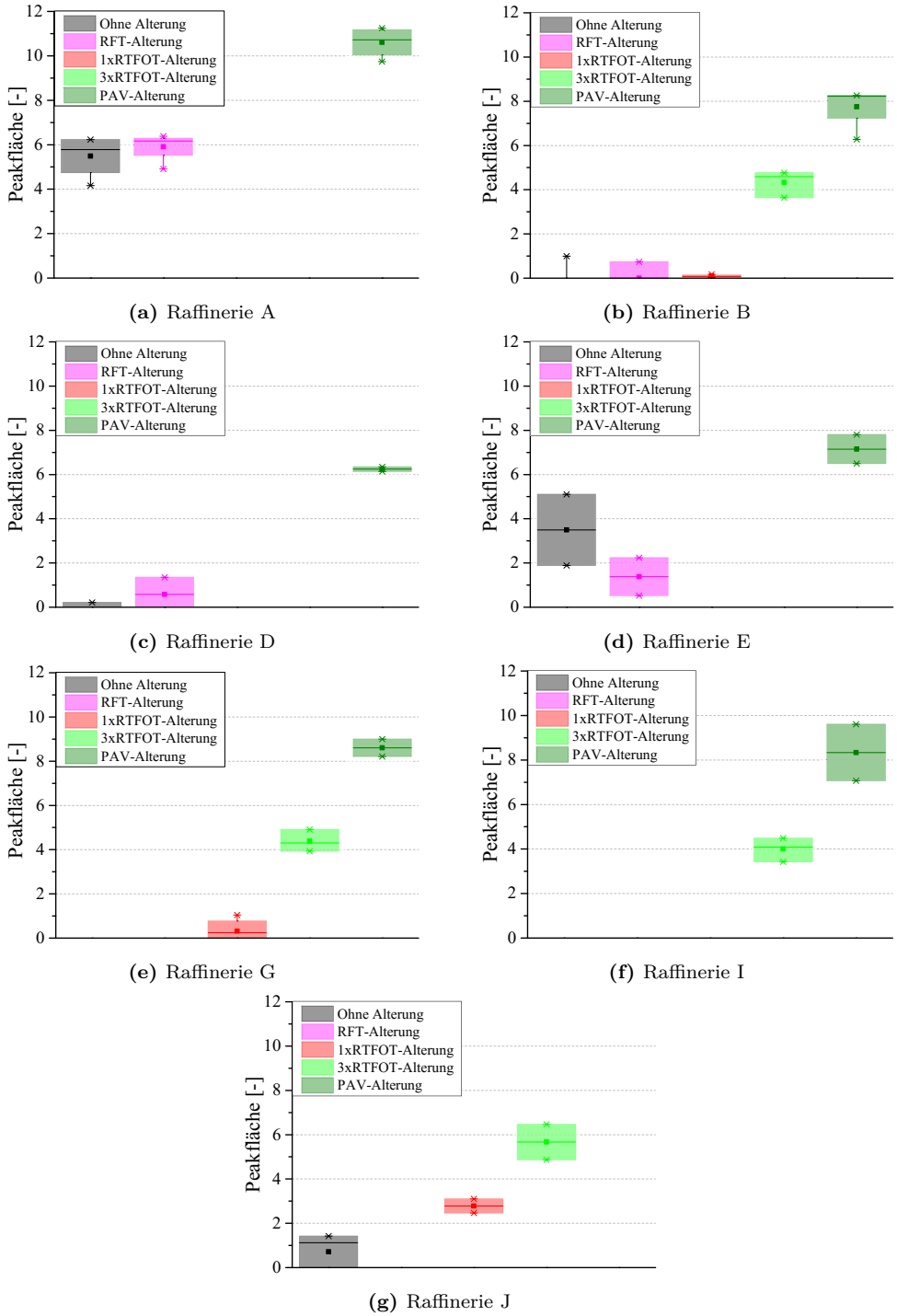
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.26.: Einfluss der Alterung auf den Peak der Hydroxygruppe ν(OH)

Die Carbonylbande (ν(C = O)) zeigt infolge der Alterung ebenfalls einen Anstieg (vgl. Abbildung C.27), was insbesondere auf den langzeitgealterten Zustand zutrifft. Die Proben der Raffinerie E zeigen jedoch wiederum ein auffälliges Verhalten. Grundsätzlich deuten die Unterschiede zwischen den einzelnen Raffinerien darauf hin, dass die Proben in Abhängigkeit der Raffinerie zum einen unterschiedliche Ausgangsgehalte der Carbonyle und zum anderen einen unterschiedlich stark ausgeprägtes Alterungsverhalten in Bezug auf die Carbonylverbindungen aufweisen.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

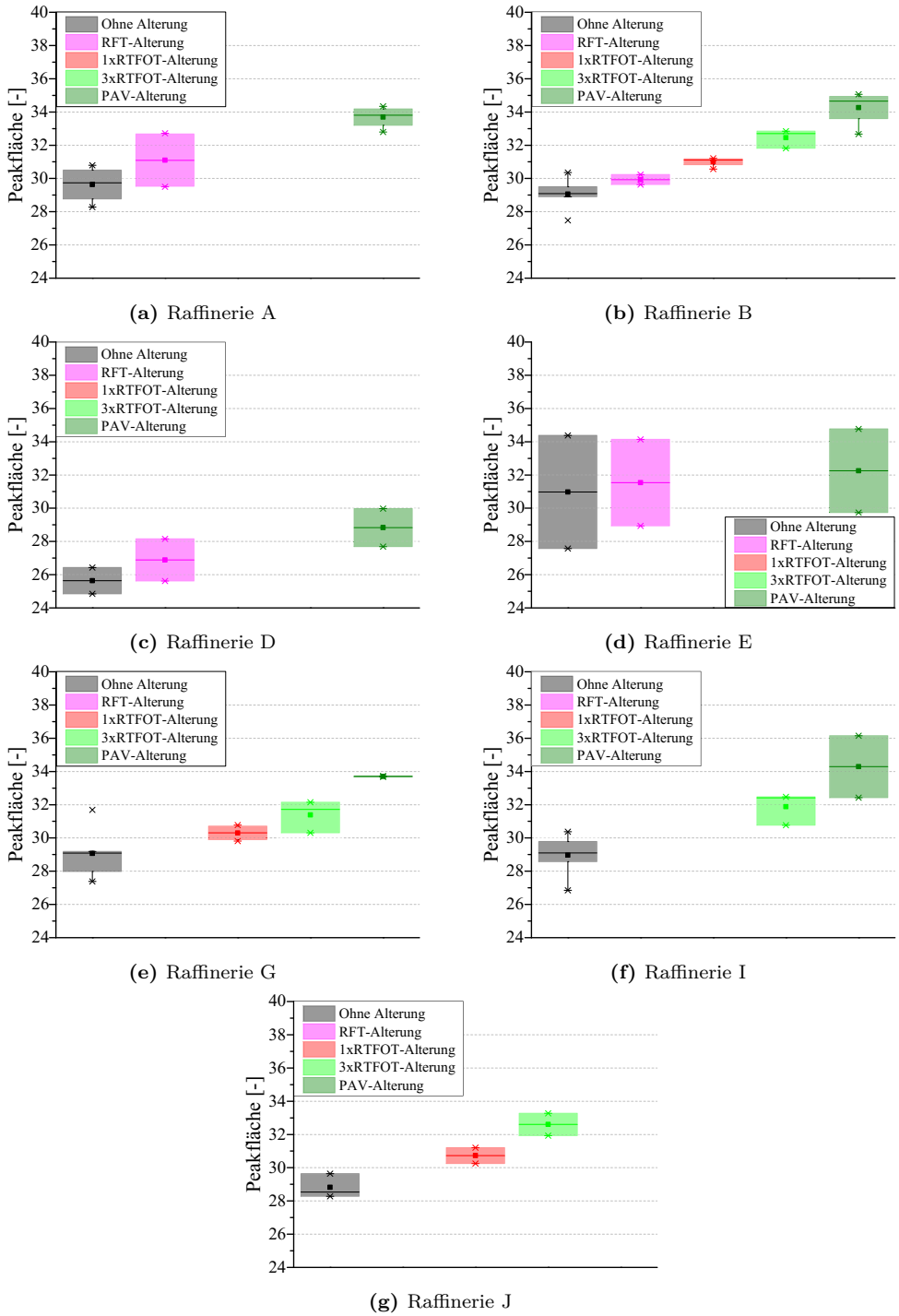
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.27.: Einfluss der Alterung auf den Peak der Carbonyle ν(C = O)

Auch für den Peak der Aromaten ($\nu(C=C)$) ist infolge der Alterung ein Anstieg festzustellen (vgl. Abbildung C.28), was die zunehmende Aromatizität der Bitumenbestandteile verdeutlicht (vgl. Abschnitt 5.2). Als Ausnahme dieser Beobachtung zeigen sich abermals die Proben der Raffinerie E.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

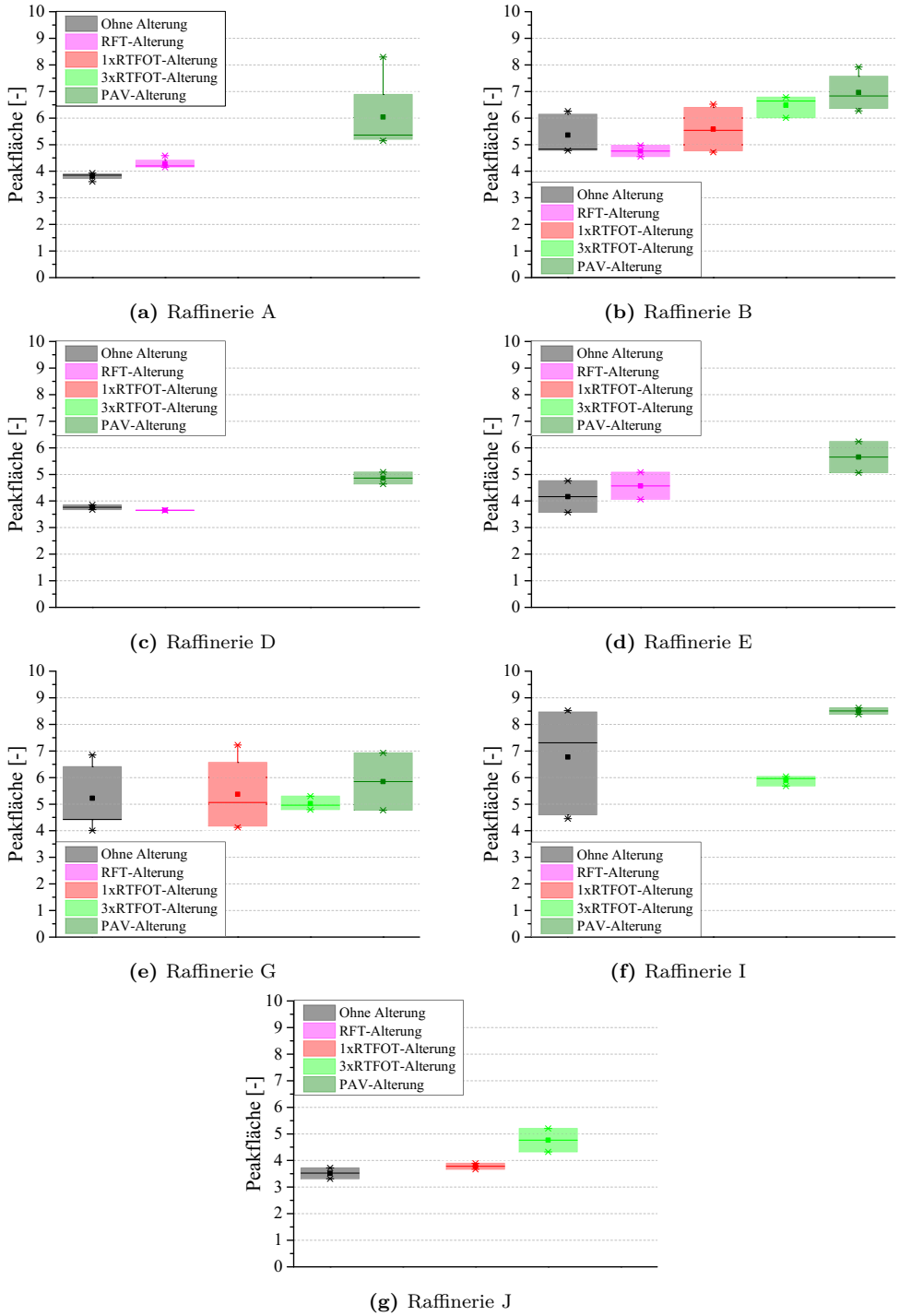
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.28.: Einfluss der Alterung auf den Peak der Aromaten $\nu(C=C)$

Die Bande bei ca. 1.160 cm^{-1} und somit vermutlich die Sulfone oder Ketone zeigen infolge der Alterung ebenfalls eine Zunahme (vgl. Abbildung C.29), die wiederum durch die Sauerstoffaufnahme während der Alterung begründet ist. Diese Beobachtung wird insbesondere bei den Raffinerien A, B, E und J deutlich, während bei den übrigen Raffinerien zum Teil einige Abweichungen zu erkennen sind.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

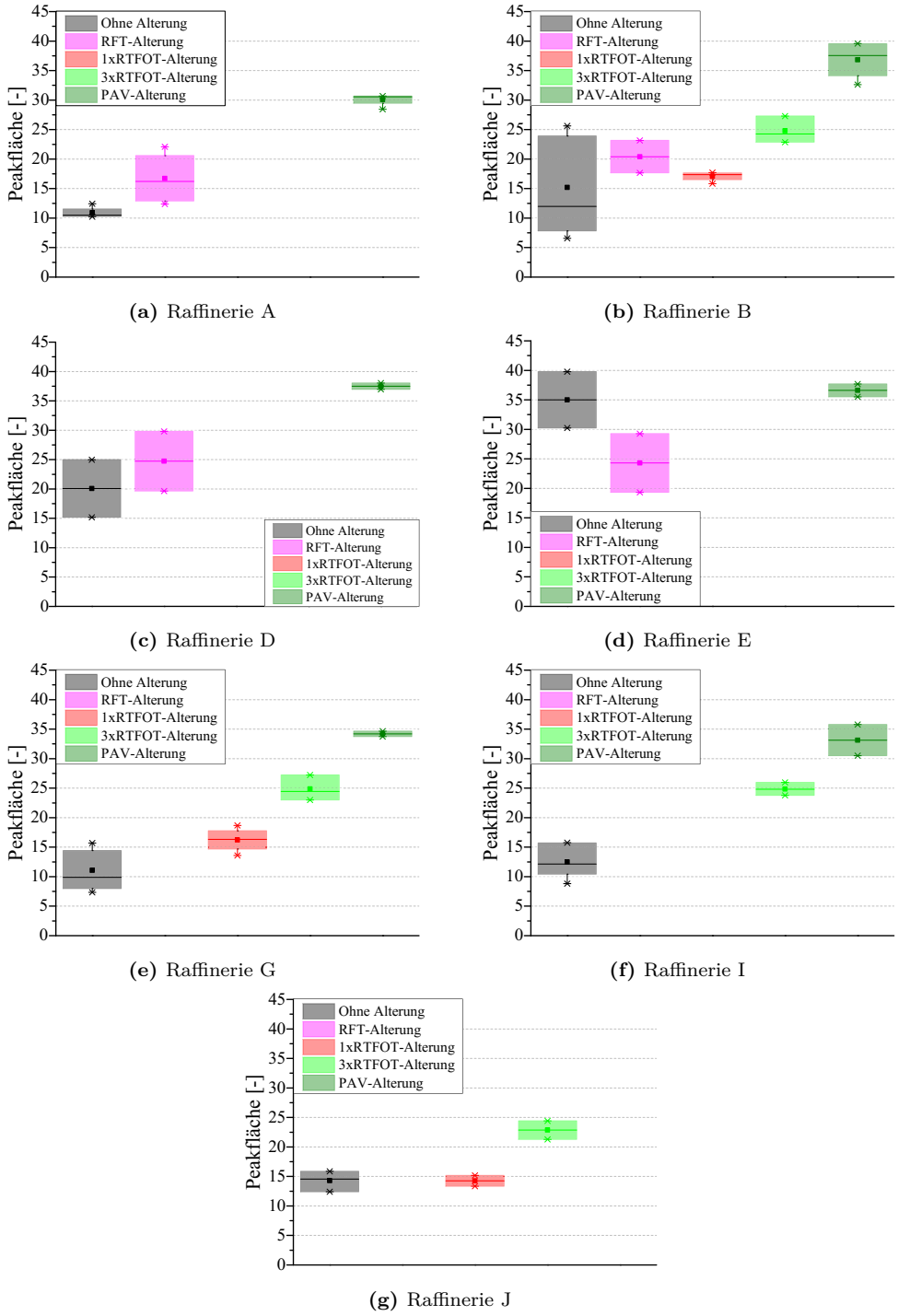
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.29.: Einfluss der Alterung auf den Peak bei ca. 1.160 cm^{-1}

Für die Sulfoxidbande (ν(S = O)) zeigt sich ebenfalls ein Anstieg infolge der Alterung und der damit verbundenen Sauerstoffaufnahme (vgl. Abbildung C.30), wobei der Anstieg erst für die Langzeitalterung signifikant wird. Die höchsten Gehalte werden für den PAV-gealterten Zustand und somit den am stärksten fortgeschrittenen Alterungszustand festgestellt. Zudem ergeben sich für die Proben der unterschiedlichen Raffinerien tendenziell vergleichbare Niveaus für den Sulfoxidgehalt.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

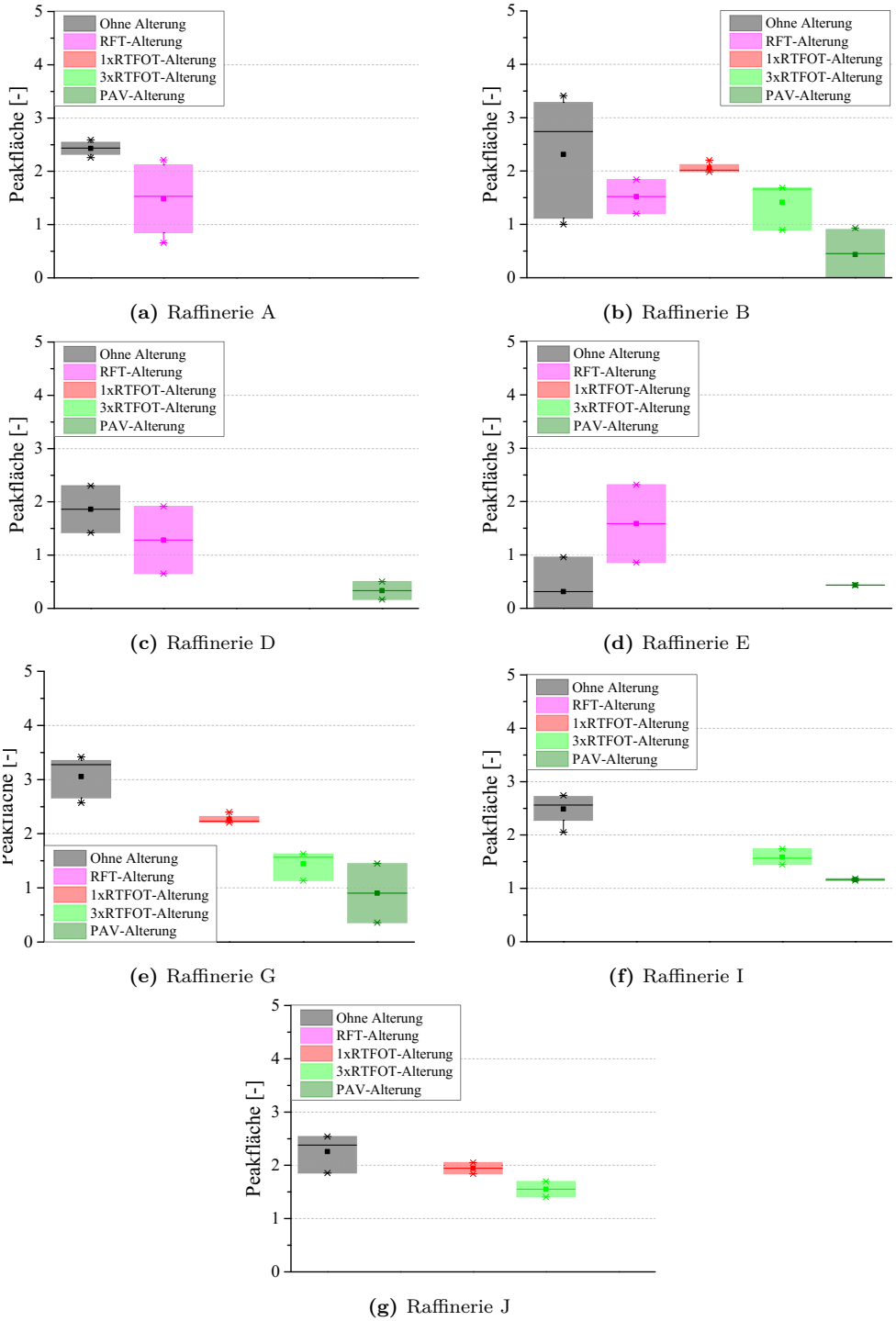
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie G **(f)** Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.30.: Einfluss der Alterung auf den Peak der Sulfoxide ν(S = O)

Für die Bande bei ca. 960 cm^{-1} ist infolge der Alterung eine tendenzielle Abnahme festzustellen (vgl. Abbildung C.31), die eventuell einer bei der Alterung erfolgenden Abnahme bzw. Veränderung der aliphatischen C=C-Doppelbindungen zugesprochen werden kann. Für die Proben der Raffinerie E ergibt sich wiederum ein abweichendes und somit auffälliges Verhalten. Zudem zeigen die Proben der Raffinerie A für den PAV-gealterten und somit den am stärksten gealterten Zustand negative Flächen, die als nicht vorhandene Banden gewertet werden.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

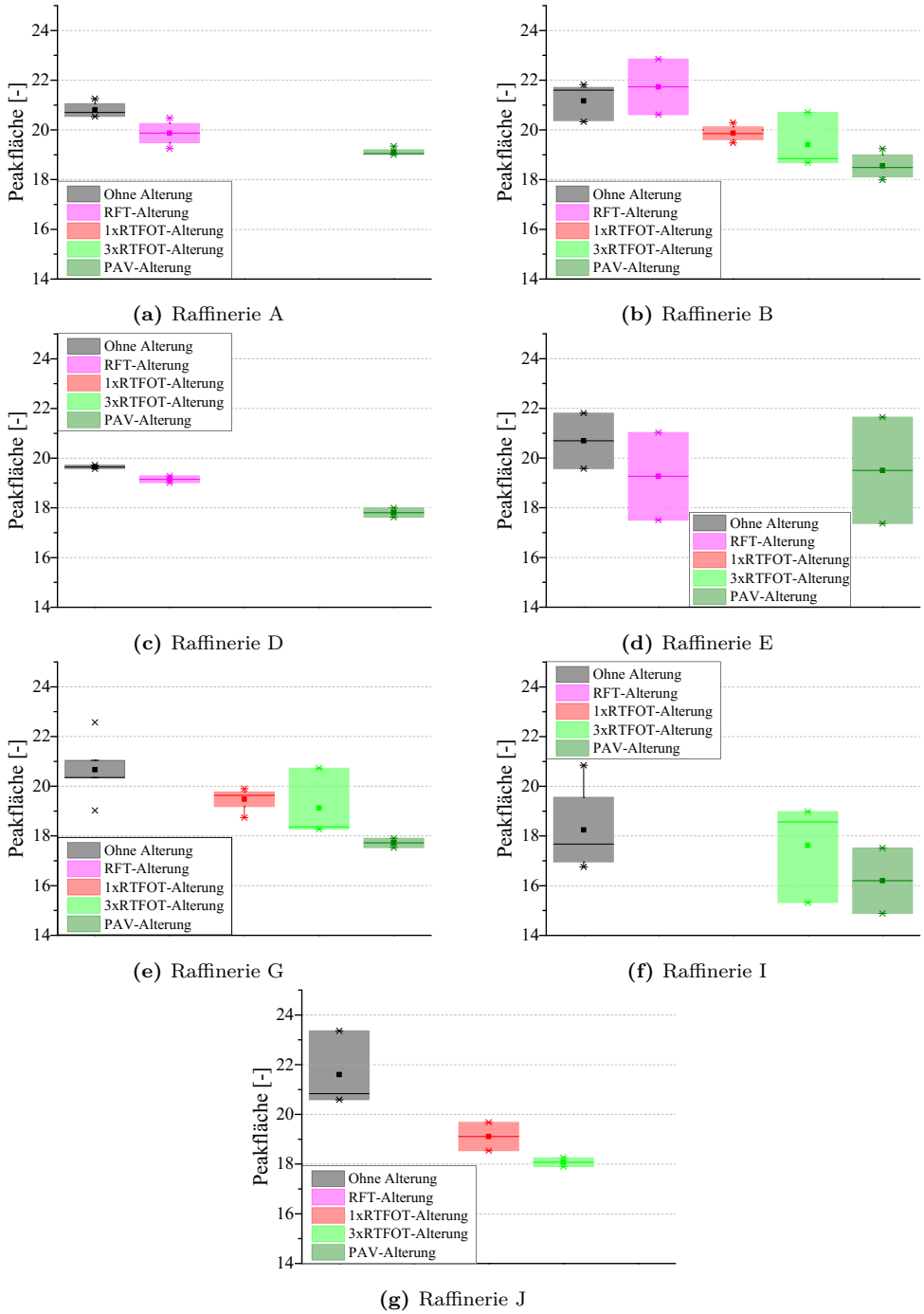
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.31.: Einfluss der Alterung auf den Peak bei ca. 960 cm^{-1}

Für die Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ($CH_{arom.,1\text{-}2\,H}$) ist ebenfalls eine Abnahme infolge der Alterung zu erkennen (vgl. Abbildung C.32), die auf eine Veränderung der aromatischen Strukturen hindeutet. Die beschriebene Abnahme kann für die Raffinerien A, B, D, G, I und J beobachtet werden, während sich wiederum eine Ausnahme für die bereits häufiger auffällig gewordenen Proben der Raffinerie E zeigt.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

(e) Raffinerie G

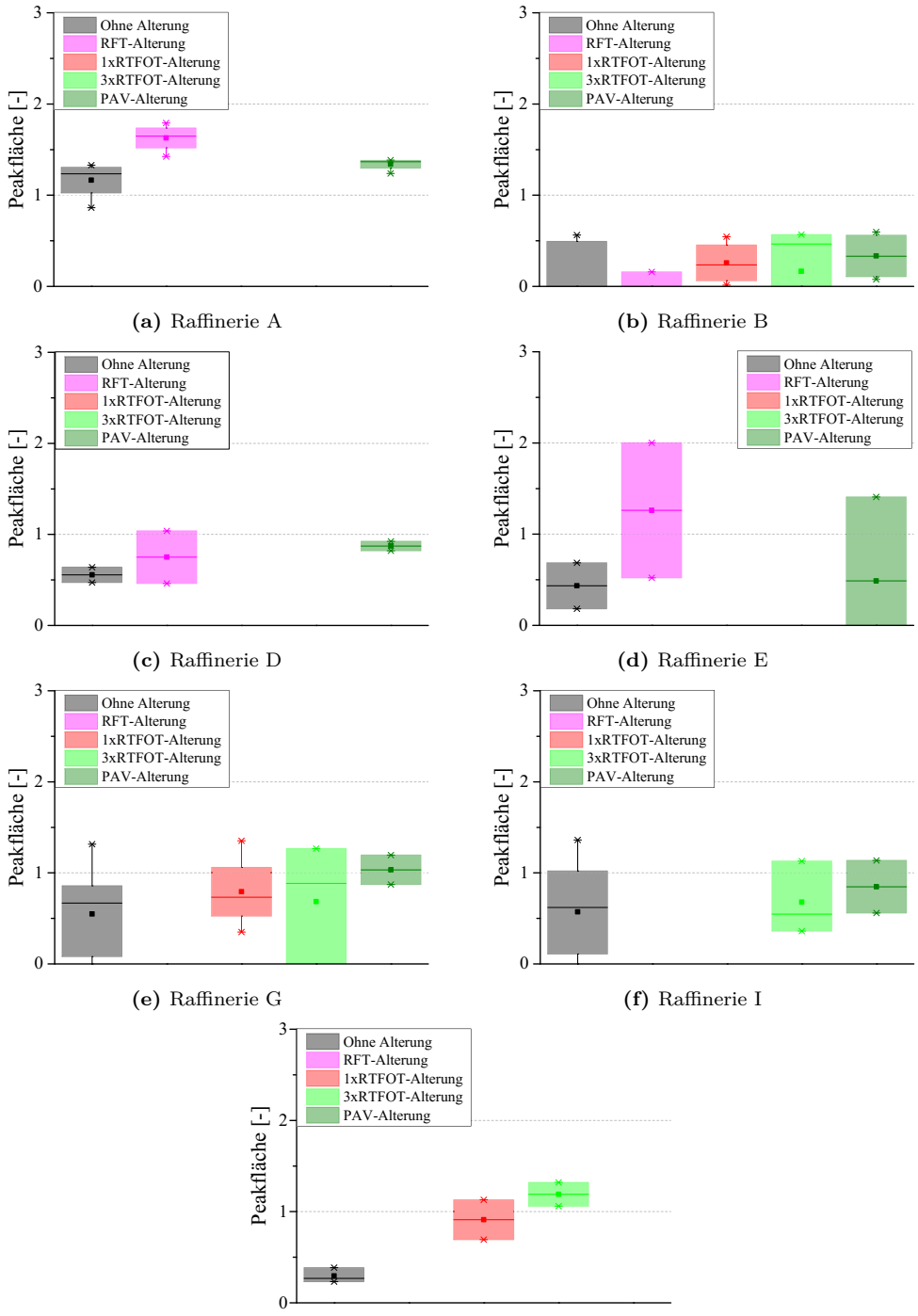
(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.32.: Einfluss der Alterung auf den Peak der substituierten Aromaten $\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$

Unterschiede zwischen den Raffinerien

Für die antisymmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe ($\nu_{as}(CH_3)$) ergeben sich keine einheitlichen Trends für die Auswirkungen der Alterung auf die Bitumen der unterschiedlichen Raffinerien (vgl. Abbildung C.33). Für einige Raffinerien (Raffinerie B, I) zeigen sich konstante Gehalte für die Methylgruppen, während zum Teil auch Zunahmen (Raffinerie D und J) oder auch unterschiedliche Entwicklungen in Abhängigkeit der Alterungstufen festzustellen sind.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

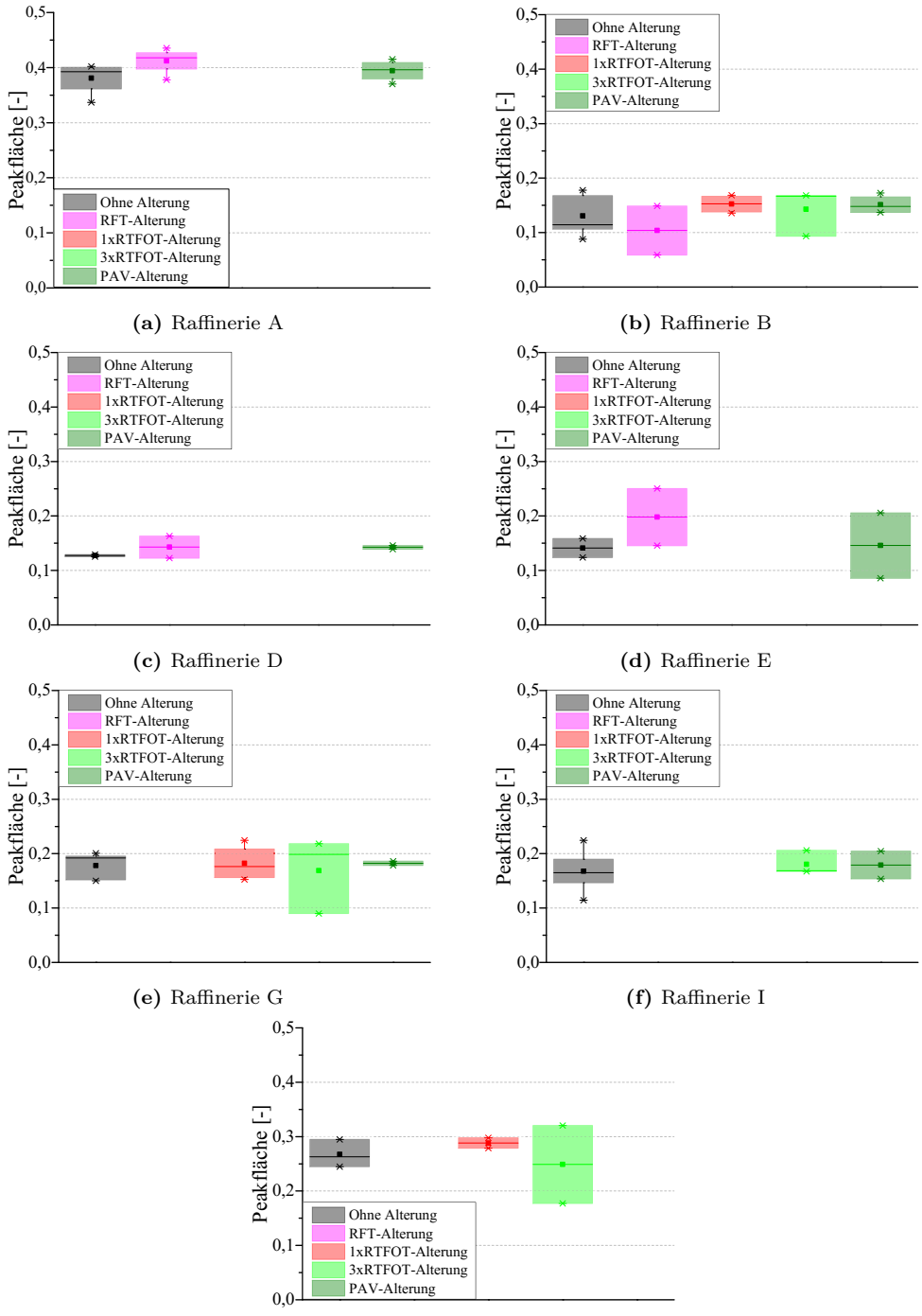
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.33.: Einfluss der Alterung auf den Peak der antisymmetrischen Valenzschwingung der Methylgruppe $\nu_{as}(CH_3)$

Ebenso lassen sich auch für die symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe ($\nu_s(CH_3)$) keine über alle Raffinerien einheitlichen Trends infolge der Alterung erkennen. Obwohl zum Teil Unterschiede zwischen den Gehalten der Methylgruppe auf den unterschiedlichen Alterungsstufen zu erkennen sind, lassen sich jedoch keine eindeutigen Trends ableiten. Bezüglich des Niveaus dieses Peaks zeigt sich, dass dieses bei den Proben der Raffinerie A deutlich und für die Proben der Raffinerie J tendenziell größere Flächen zeigt als bei den Bitumen der übrigen Raffinerien.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

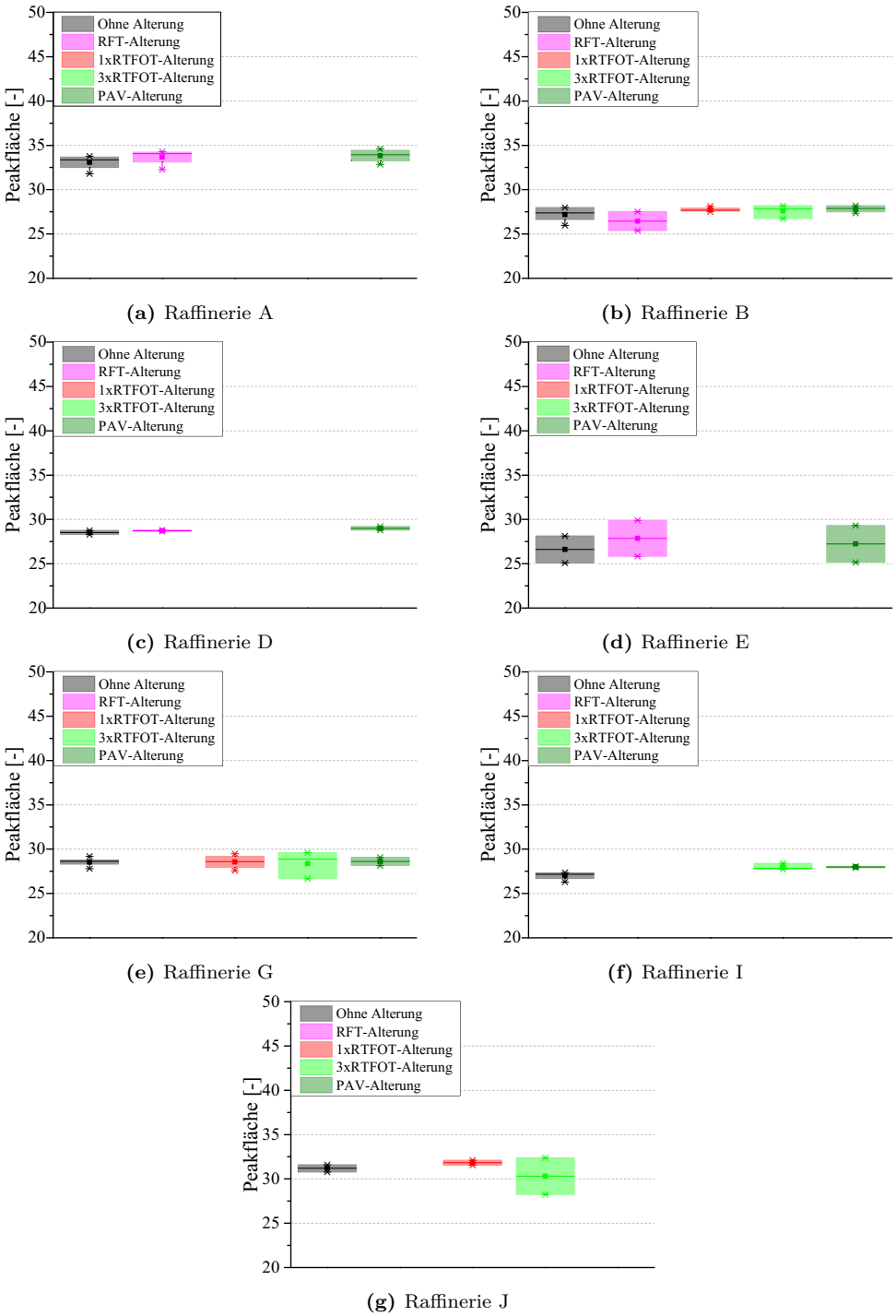
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.34.: Einfluss der Alterung auf den Peak der symmetrischen Valenzschwingung der Methylgruppe $\nu_s(CH_3)$

Auch für die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe ($\delta_s(CH_3)$) können keine eindeutigen Aussagen über die Alterungsauswirkungen getroffen werden (vgl. Abbildung C.35).



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

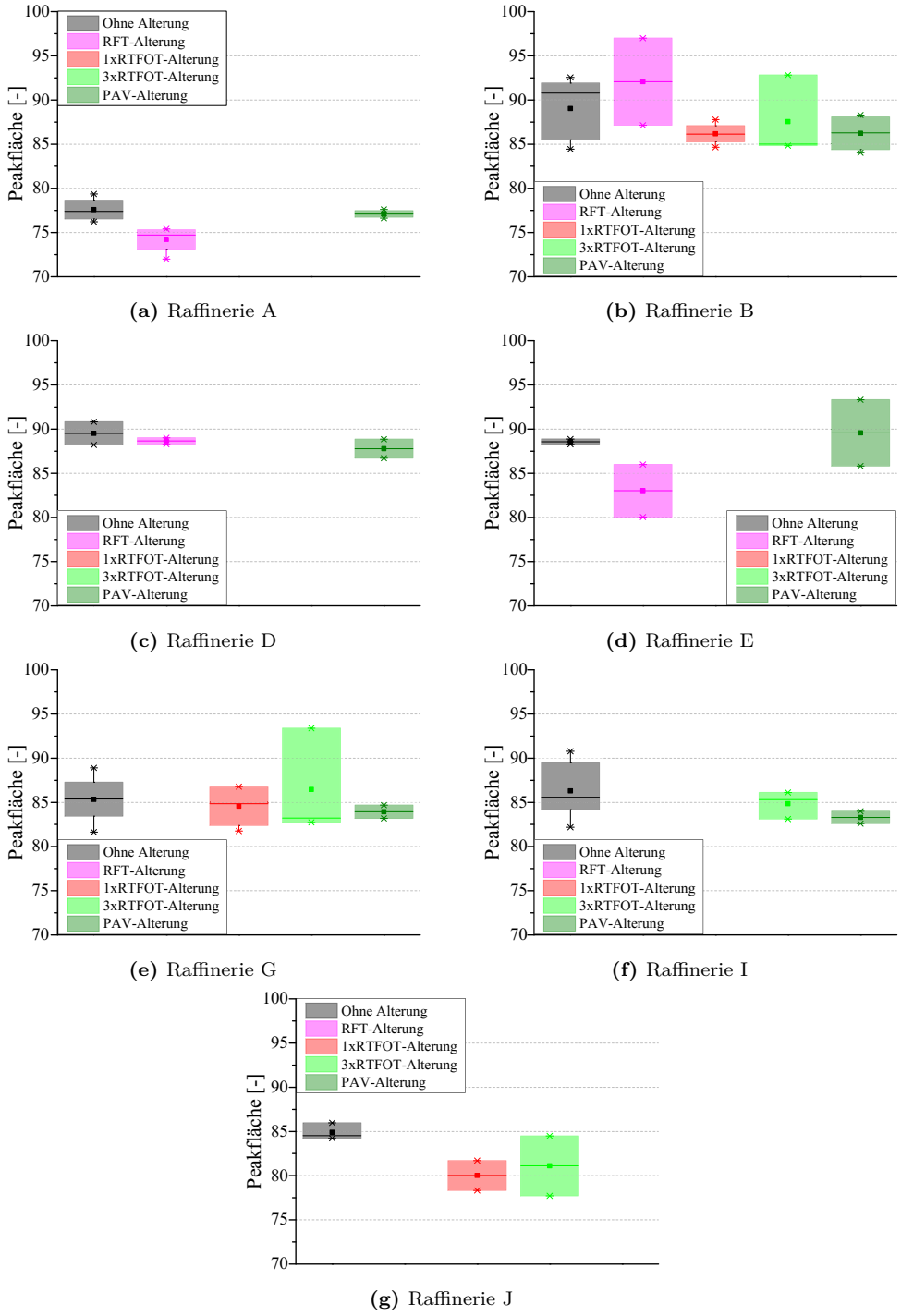
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.35.: Einfluss der Alterung auf den Peak der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe $\delta_s(CH_3)$

Weiterhin zeigen sich auch für die antisymmetrische Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu_{as}(CH_2)$) für die Bitumenproben der unterschiedlichen Raffinerien keine einheitlichen Entwicklungen infolge der Alterung, obwohl sich zum Teil Unterschiede zwischen den Gehalten der Methylengruppe auf den unterschiedlichen Alterungsstufen erkennen lassen. Anhand der Abbildung C.36 zeigt sich dennoch, dass sich für die Methylengruppe unterschiedliche Niveaus für die verschiedenen Raffinerien ergeben.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

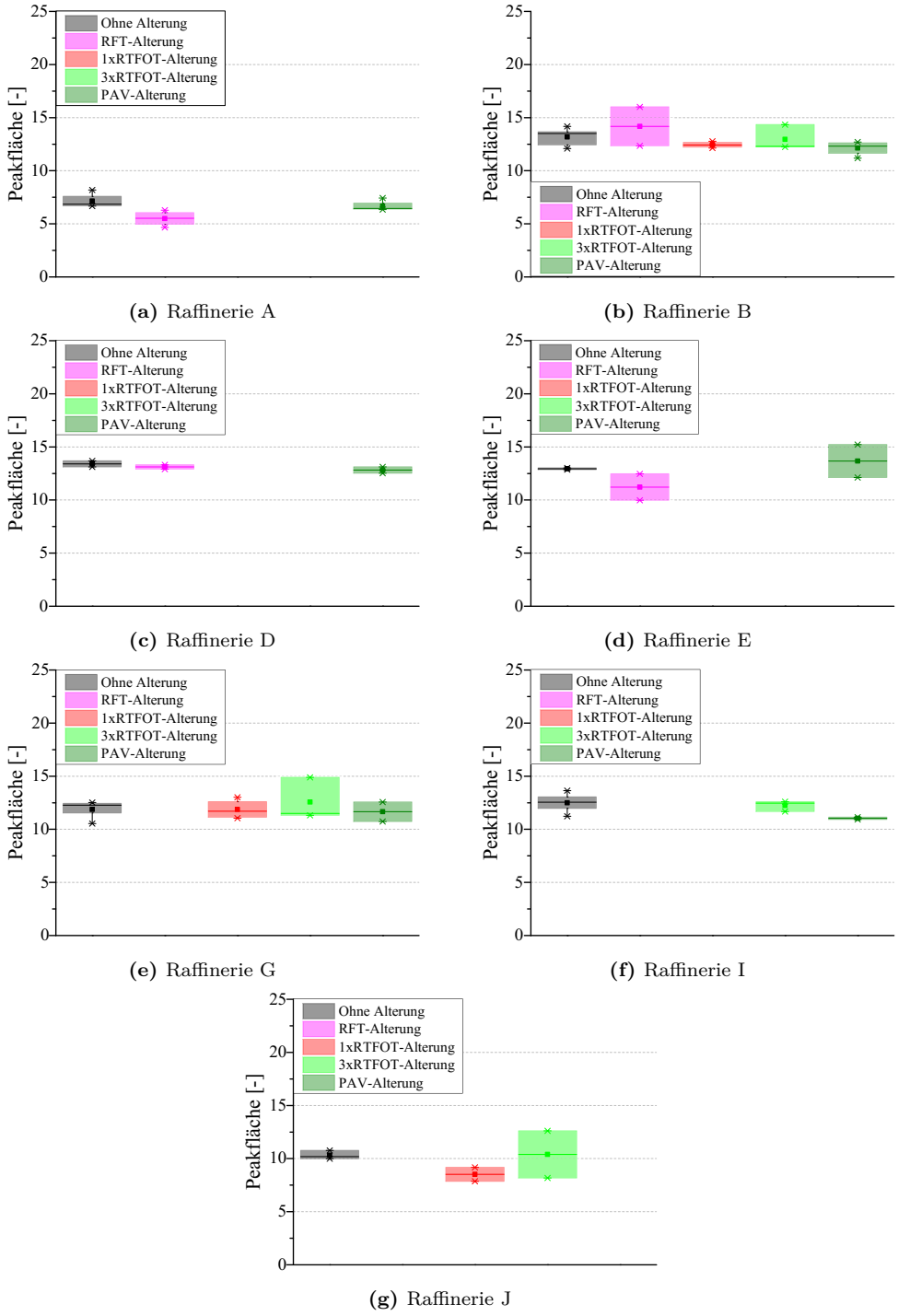
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.36.: Einfluss der Alterung auf den Peak der antisymmetrischen Valenzschwingung der Methylengruppe $\nu_{as}(CH_2)$

Auch die symmetrische Valenzschwingung der Methylengruppe ($\nu_s(CH_2)$) zeigt keine eindeutigen Entwicklungen infolge der Alterung (vgl. Abbildung C.37), wobei wiederum zum Teil Unterschiede zwischen den einzelnen Alterungsstufen zu erkennen sind. Bezüglich der Niveaus fallen wiederum die Bitumen der Raffinerien A und J auf, wobei insbesondere die Proben der Raffinerie A auffällig geringe Peakflächen aufweisen.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

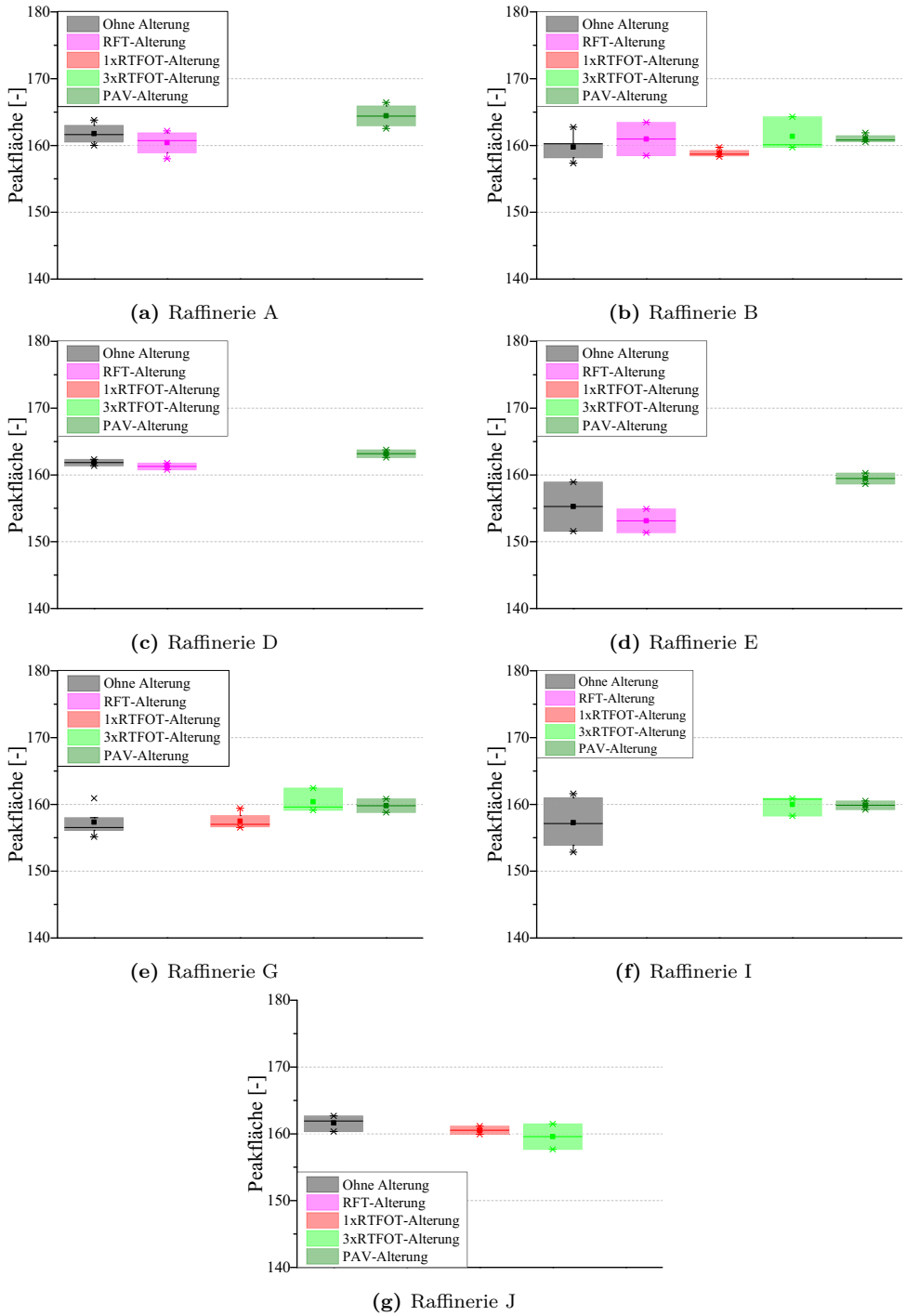
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.37.: Einfluss der Alterung auf den Peak der symmetrischen Valenzschwingung der Methylengruppe $\nu_s(CH_2)$

Auch für den Peak der Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppe ($\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$) ergeben sich keine eindeutigen Trends (vgl. Abbildung C.38). Bei genauerer Betrachtung lässt sich infolge der Alterung eventuell ein leichter Anstieg dieser Peakfläche feststellen (Raffinerie A, B, D, E, G und I), der jedoch sehr schwach ausgeprägt ist.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

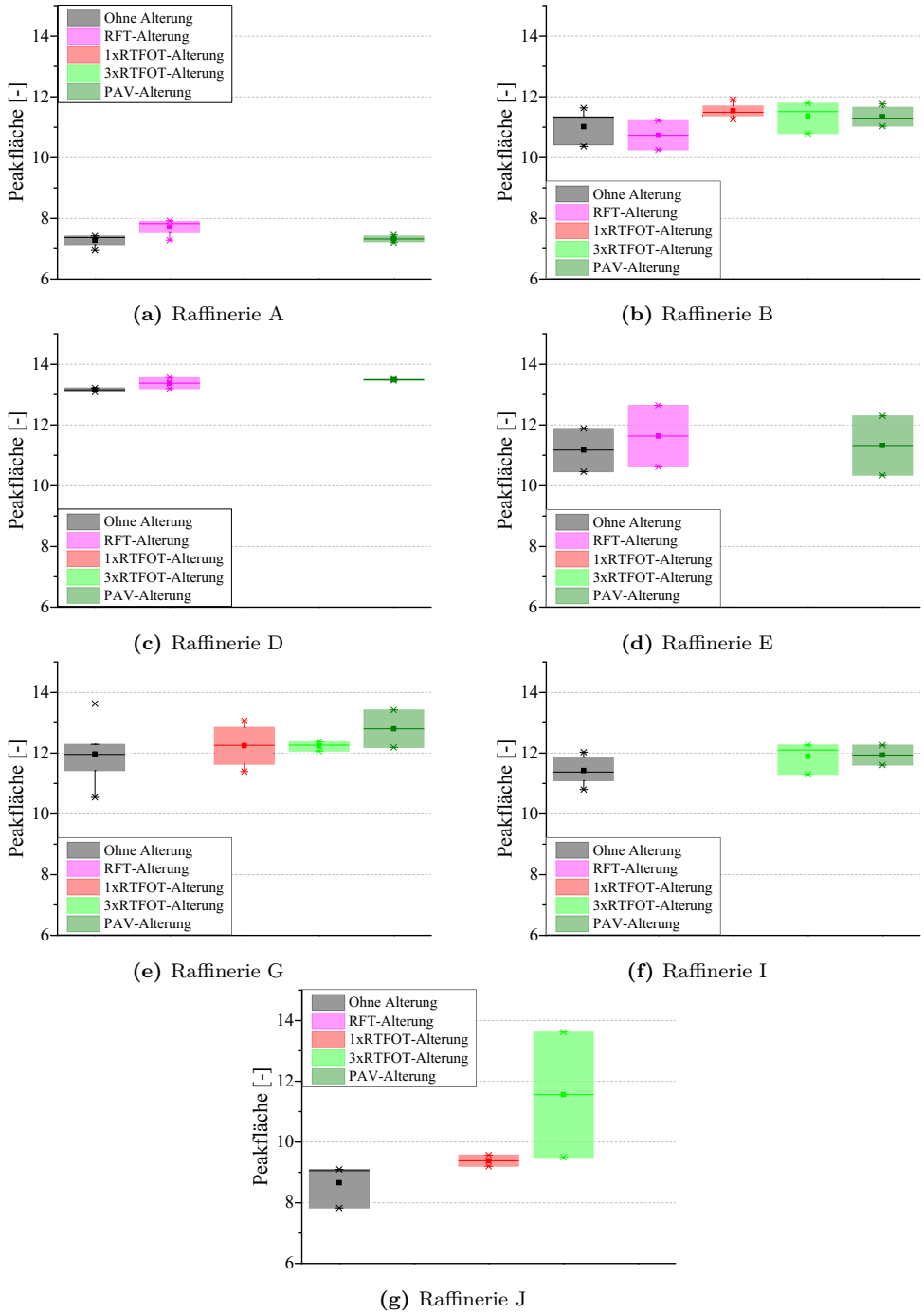
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.38.: Einfluss der Alterung auf den Peak der Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppe $\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$

Ebenso zeigen sich für die Schaukelschwingungen der Methylengruppe (r(-$(CH_2)_n$-)) keine eindeutigen Trends der Alterungsauswirkungen für die Bitumen der verschiedenen Raffinerien (vgl. Abbildung C.39). Dennoch lassen sich für die Bitumen der unterschiedlichen Raffinerien verschiedene Niveaus für die Flächen dieses Peaks feststellen, wobei die Bitumen der Raffinerie A wiederum durch vergleichsweise geringe Peakflächen auffallen.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

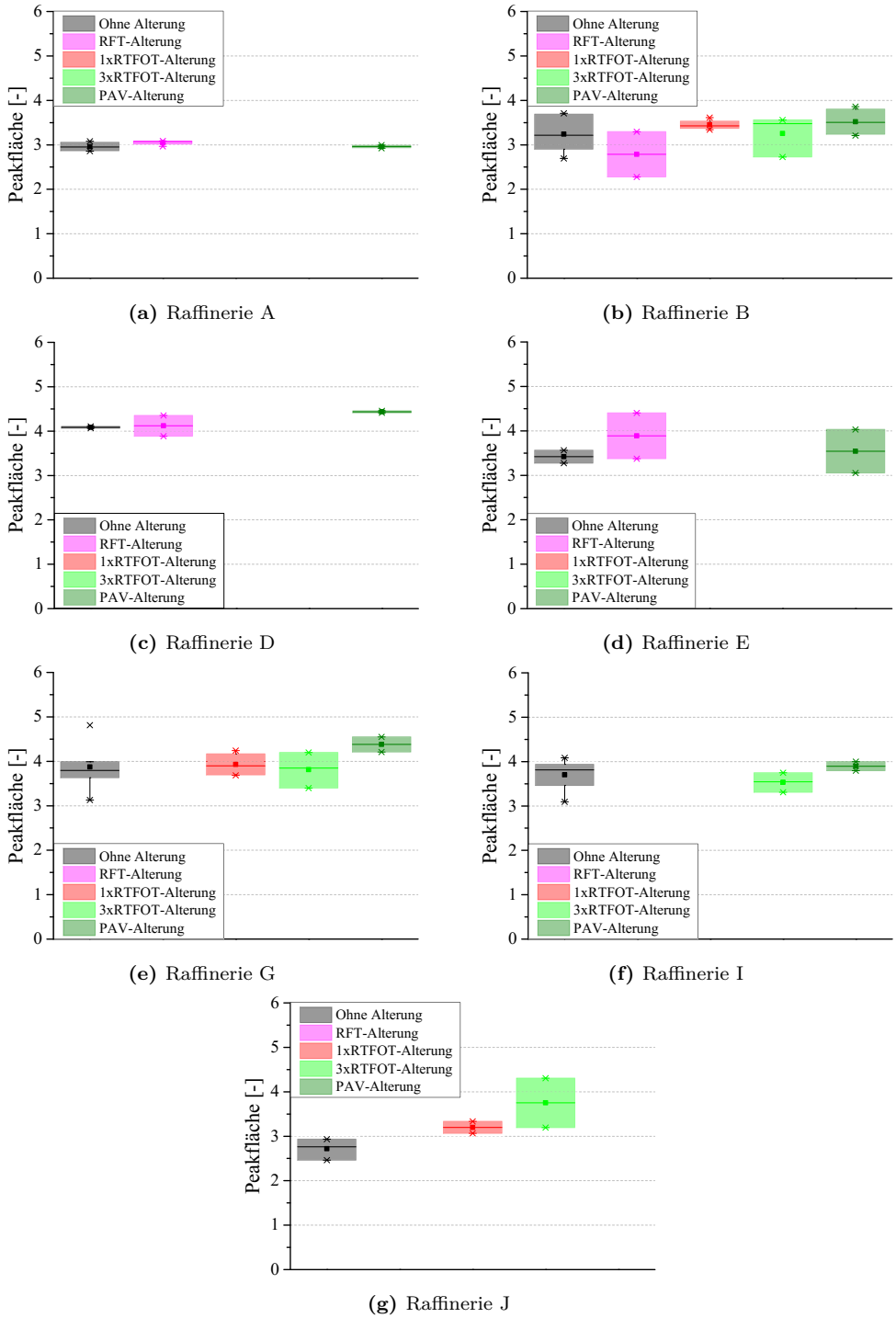
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.39.: Einfluss der Alterung auf den Peak der Schaukelschwingung der Methylengruppe r(-$(CH_2)_n$-)

Für die Bande bei ca. 1.305 cm^{-1}, die vermutlich den Carbonsäuren oder Sulfonen zuzuordnen ist, lassen sich weiterhin keine eindeutigen Trends erkennen (vgl. Abbildung C.40). Eine genauere Betrachtung lässt eventuell einen leichten Anstieg der Peakfläche für die Bitumen der Raffinerien B, D, G und J beobachten, der jedoch lediglich schwach ausgeprägt ist. Für die übrigen Raffinerien sind zum Teil auch Unterschiede zwischen den einzelnen Alterungsstufen erkennbar, wobei sich jedoch keine allgemein gültigen Trends ableiten lassen.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

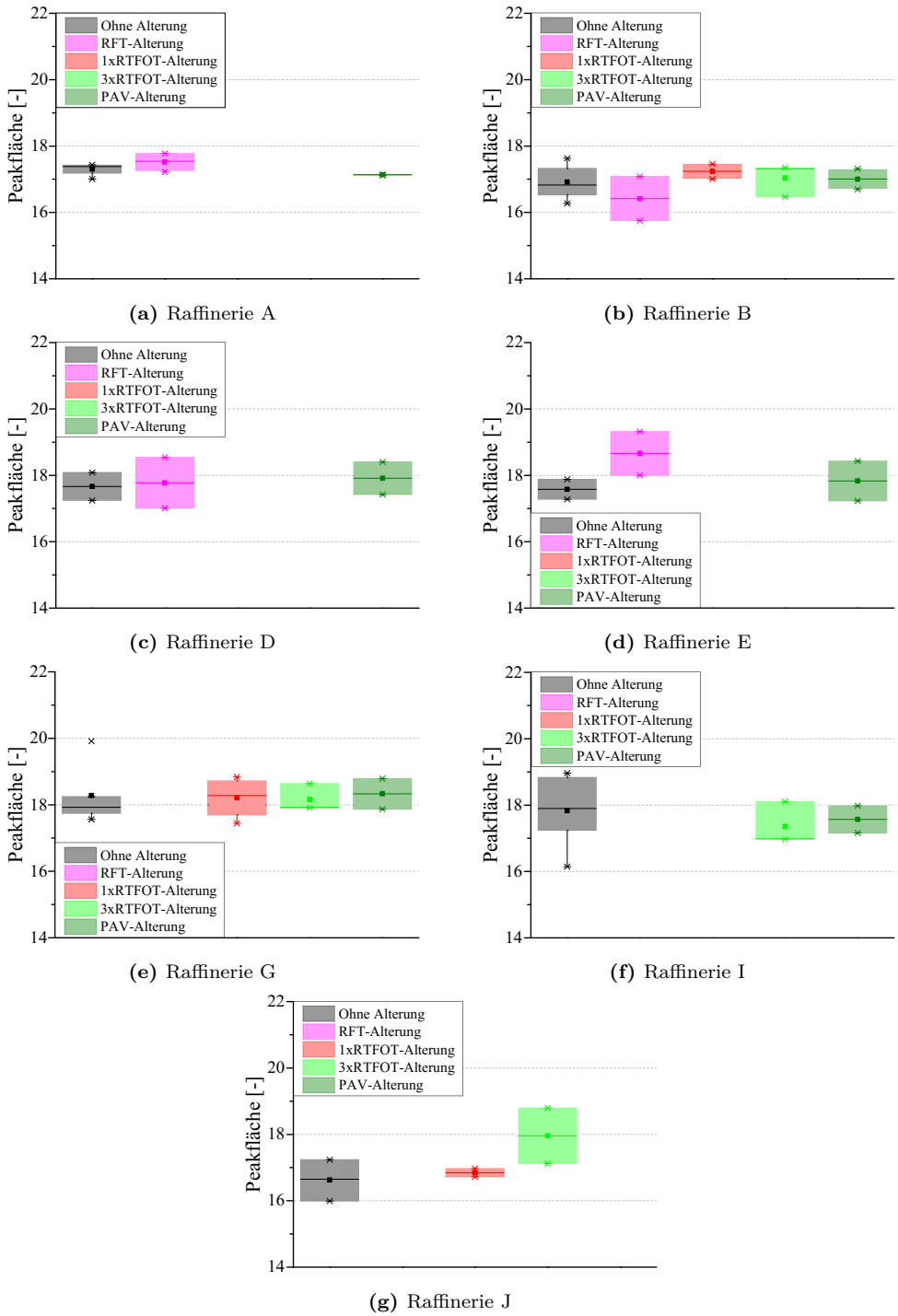
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie G **(f)** Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.40.: Einfluss der Alterung auf den Peak bei ca. 1.305 cm^{-1}

Für den Peak der substituierten Aromaten mit zwei bis drei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ($\delta(\mathrm{CH_{arom.,2\text{-}3\,H}})$) zeigen sich für die Proben der verschiedenen Raffinerien zum Teil entgegengesetzte Entwicklungen infolge der Alterung (vgl. Abbildung C.41), wobei für die Raffinerien D, G und J tendenziell leichte Zunahmen und für die Raffinerie I tendenziell eine Abnahme festzustellen ist. Für die Proben der Raffinerien A, B und E sind hingegen keine eindeutigen Aussagen möglich. Somit ergeben sich auch für diesen Peak keine allgemein gültigen Entwicklungen.



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

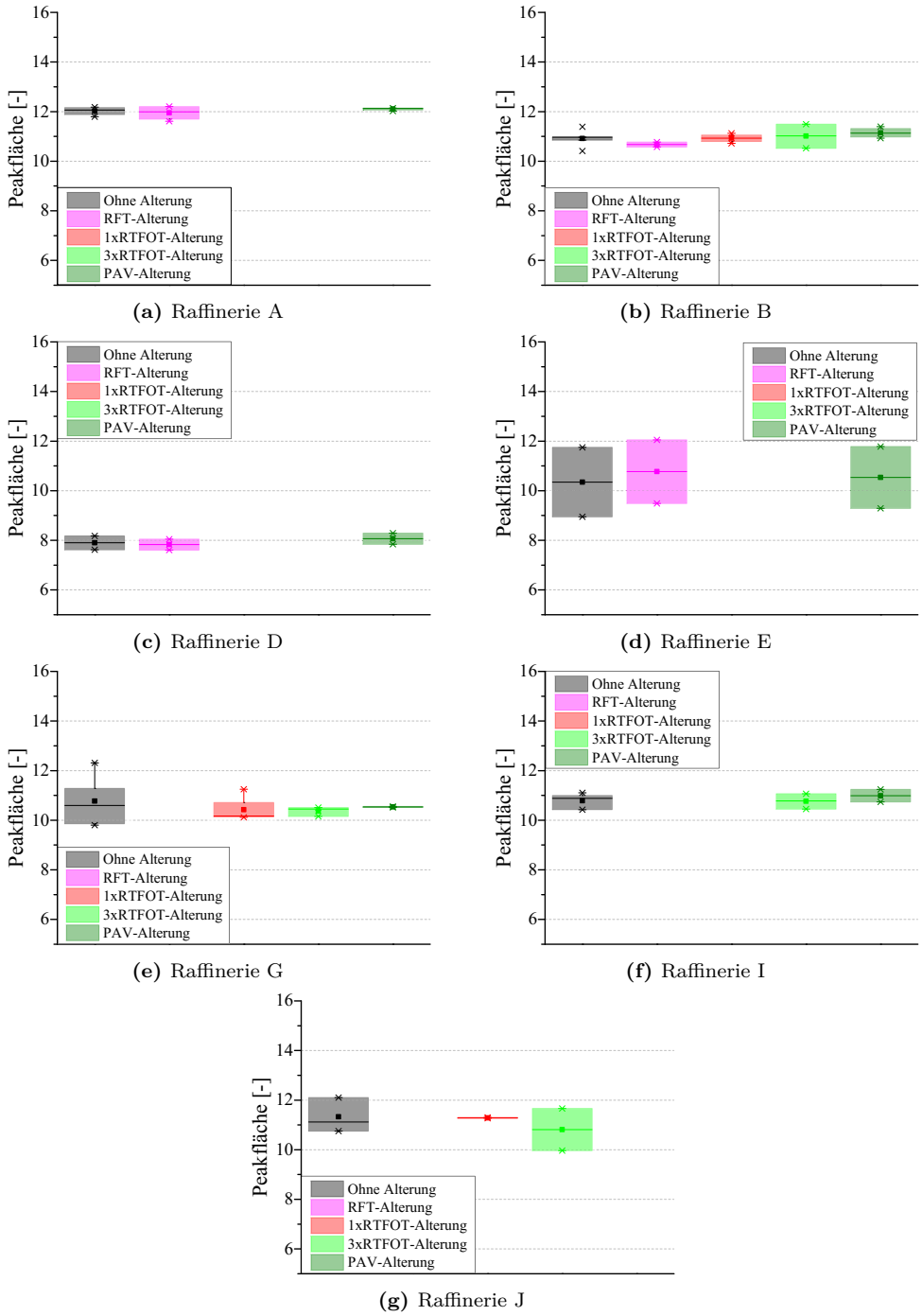
(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.41.: Einfluss der Alterung auf den Peak der substituierten Aromaten $\delta(\mathrm{CH_{arom.,2\text{-}3\,H}})$

Auch für den Peak der substituierten Aromaten mit vier bis fünf Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten ($\delta(\mathrm{CH_{arom.,4\text{-}5\,H}})$) lassen sich keine eindeutigen Trends infolge der Alterung feststellen (vgl. Abbildung C.42).



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

(e) Raffinerie G

(f) Raffinerie I

(g) Raffinerie J

Abb. C.42.: Einfluss der Alterung auf den Peak der substituierten Aromaten $\delta(\mathrm{CH_{arom.,4\text{-}5\,H}})$

C.3. Trennung übergeordneter Eigenschaften - Sorte

C.3.1. Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen

Tabelle C.4 zeigt die standardisierten Diskriminanzkoeffizienten zur Trennung der Bitumen nach der Sorte in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerie, während in den Abbildungen C.43 bis C.59 die Faktorladungen der relevanten Faktoren dargestellt sind.

Tab. C.4.: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zum Diskriminanzmodell zur Trennung der Sorten in Abhängigkeit der einzelnen Raffinerien

Raffinerie	Entscheidungsebene							
Raffinerie A	20/30 und Rest		0/20 und Rest		30/45 und Rest		50/70 und 70/100	
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
	Faktor 3	**1,339**	**Faktor 3**	**1,067**	**Faktor 2**	**1,745**	**Faktor 3**	**11,516**
	Faktor 4	0,876	**Faktor 2**	**1,002**	**Faktor 3**	**1,688**	**Faktor 2**	**10,396**
	Faktor 2	0,780	Faktor 6	0,306	Faktor 5	0,753	Faktor 4	4,943
	Faktor 7	0,471	Faktor 1	0,261	Faktor 1	0,389	Faktor 1	4,862
	Faktor 6	0,415	Faktor 4	0,130	Faktor 6	0,302	Faktor 6	2,071
	Faktor 5	0,199	Faktor 7	0,097	Faktor 4	0,125	Faktor 5	2,038
	Faktor 1	0,042	Faktor 5	0,046	Faktor 7	0,034	Faktor 7	0,807
Raffinerie B	20/30 und Rest		70/100 und Rest		30/45 und Rest		40/60 und 50/70	
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
	Faktor 2	**1,304**	**Faktor 2**	**1,238**	**Faktor 3**	**1,085**	**Faktor 6**	**9,643**
	Faktor 3	0,823	**Faktor 5**	**1,037**	**Faktor 6**	**1,027**	**Faktor 2**	**8,927**
	Faktor 5	0,540	Faktor 3	0,664	**Faktor 4**	**1,019**	Faktor 1	6,014
	Faktor 1	0,394	Faktor 6	0,452	**Faktor 2**	**0,936**	Faktor 4	5,488
	Faktor 7	0,082	Faktor 4	0,297	**Faktor 1**	**0,782**	Faktor 5	2,734
	Faktor 6	0,080	Faktor 7	0,264	Faktor 5	0,263	Faktor 3	0,483
	Faktor 4	0,013	Faktor 1	0,156				
Raffinerie D	20/30 und 50/70							
	Faktor	b_j^*						
	Faktor 1	**20,076**						
	Faktor 2	**19,790**						
	Faktor 4	6,523						
	Faktor 3	5,627						
	Faktor 5	2,329						
	Faktor 7	0,326						
Raffinerie E	0/20 und Rest		20/30 und 30/45					
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*				
	Faktor 3	**10,496**	**Faktor 2**	**14,932**				
	Faktor 2	**9,697**	**Faktor 1**	**14,530**				
	Faktor 4	**9,486**	Faktor 3	4,677				
	Faktor 1	**7,816**	Faktor 4	0,035				
	Faktor 5	1,333						
	Faktor 6	0,198						
Raffinerie F	30/45 und 50/70							
	Faktor	b_j^*						
	Faktor 2	**12,811**						
	Faktor 3	**12,700**						
	Faktor 4	4,908						
	Faktor 1	3,618						
	Faktor 6	1,330						
	Faktor 5	0,722						

Tab. C.4.: Fortsetzung: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zu Diskriminanzmodell zur Trennung der Sorten in Abhängigkeit der einzelnen Raffinerien

Raffinerie	Entscheidungsebene					
Raffinerie G	20/30 und Rest		70/100 und Rest		30/45 und 50/70	
	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
	Faktor 2	**2,941**	**Faktor 7**	**1,416**	**Faktor 1**	**2,881**
	Faktor 6	*2,762*	**Faktor 2**	**1,386**	**Faktor 5**	**2,788**
	Faktor 1	1,507	Faktor 5	0,931	Faktor 2	1,719
	Faktor 5	0,721	Faktor 3	0,696	Faktor 6	1,359
	Faktor 3	0,676	Faktor 4	0,626	Faktor 7	0,931
	Faktor 4	0,245	Faktor 6	0,544	Faktor 3	0,830
	Faktor 7	0,138	Faktor 1	0,512	Faktor 4	0,633
Raffinerie I	20/30 und 70/100					
	Faktor	b_j^*				
	Faktor 1	**3,025**				
	Faktor 2	**2,243**				
	Faktor 3	**2,007**				
	Faktor 5	0,024				
	Faktor 6	0,010				
Raffinerie J	20/30 und 70/100					
	Faktor	b_j^*				
	Faktor 1	**8,782**				
	Faktor 4	5,976				
	Faktor 3	5,932				
	Faktor 6	2,692				
	Faktor 5	1,326				
	Faktor 2	0,047				

Raffinerie A

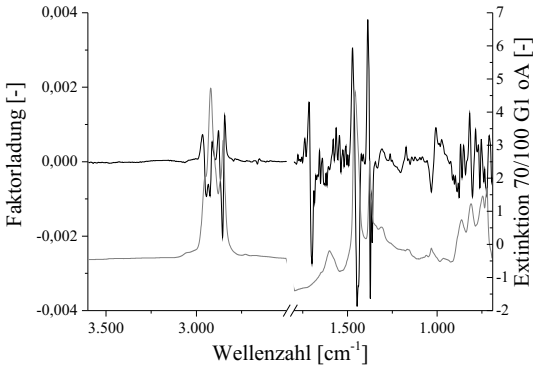
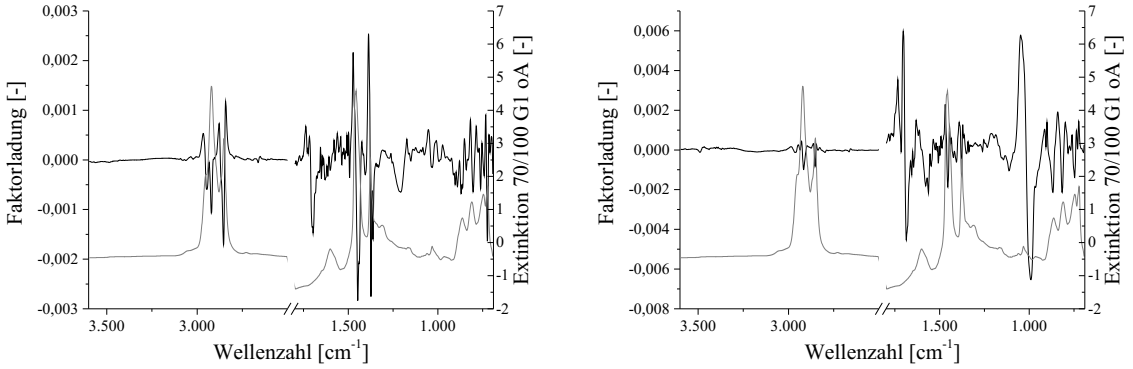
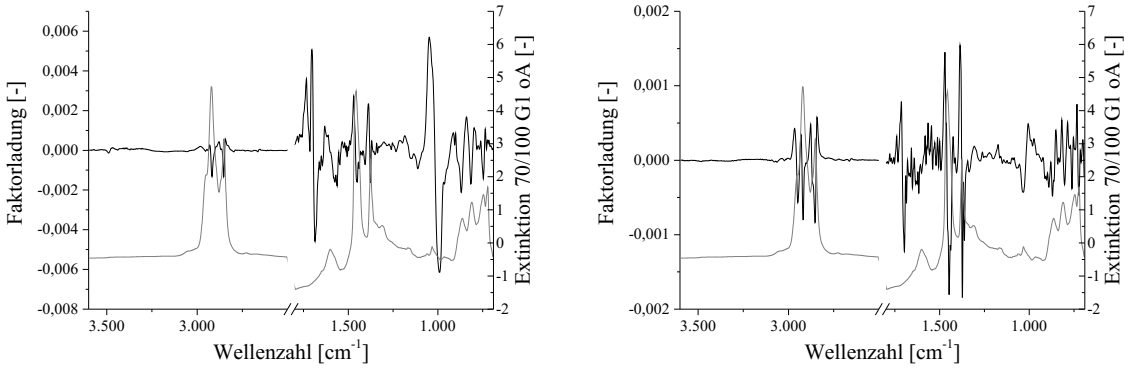


Abb. C.43.: Faktorladungen des Faktors 3 zur Trennung der Sorte 20/30 von den übrigen Sorten (Raffinerie A)



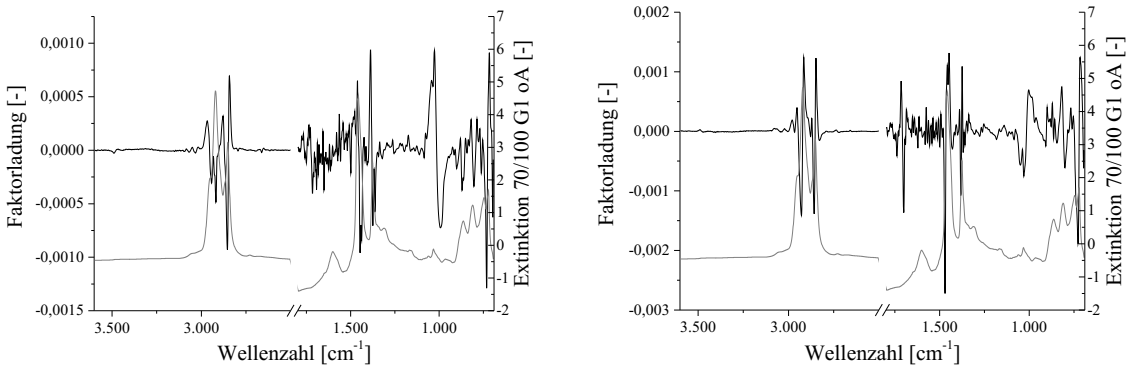
(a) Faktor 3 **(b)** Faktor 2

Abb. C.44.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorte 0/20 von den übrigen Sorten (Raffinerie A)



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 3

Abb. C.45.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorte 30/45 von den übrigen Sorten (Raffinerie A)



(a) Faktor 3 **(b)** Faktor 2

Abb. C.46.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorten 50/70 und 70/100 (Raffinerie A)

Raffinerie B

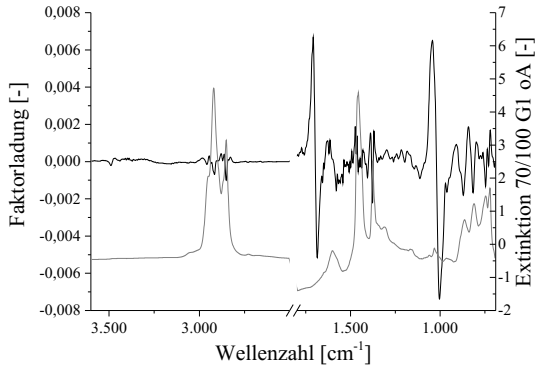
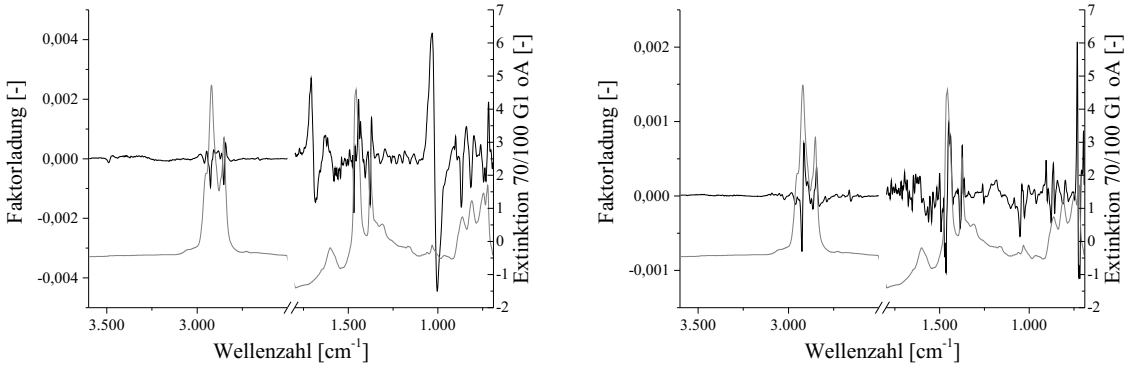
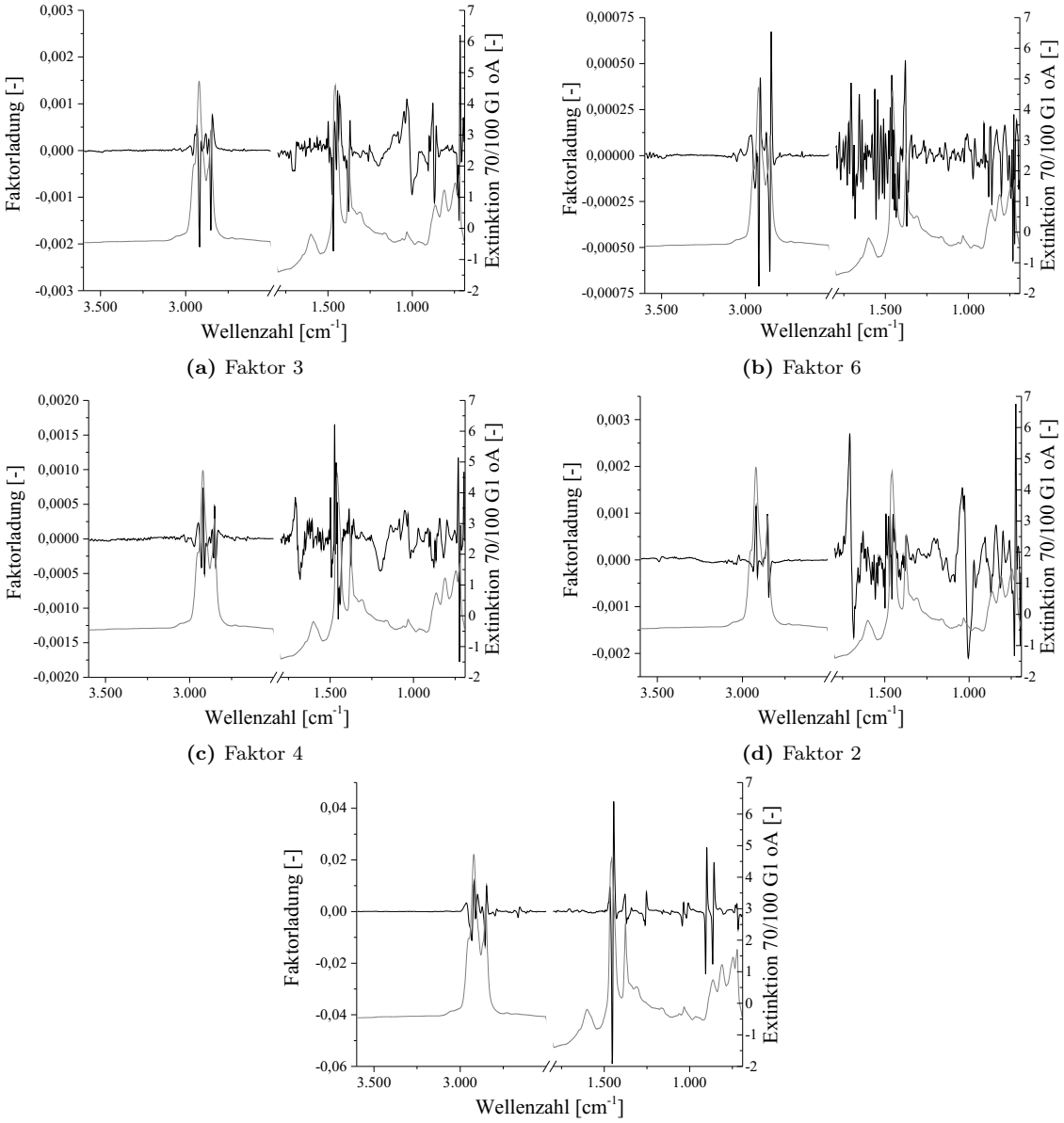


Abb. C.47.: Faktorladungen des Faktors 2 zur Trennung der Sorte 20/30 von den übrigen Sorten (Raffinerie B)



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 5

Abb. C.48.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorte 70/100 von den übrigen Sorten (Raffinerie B)



(a) Faktor 3

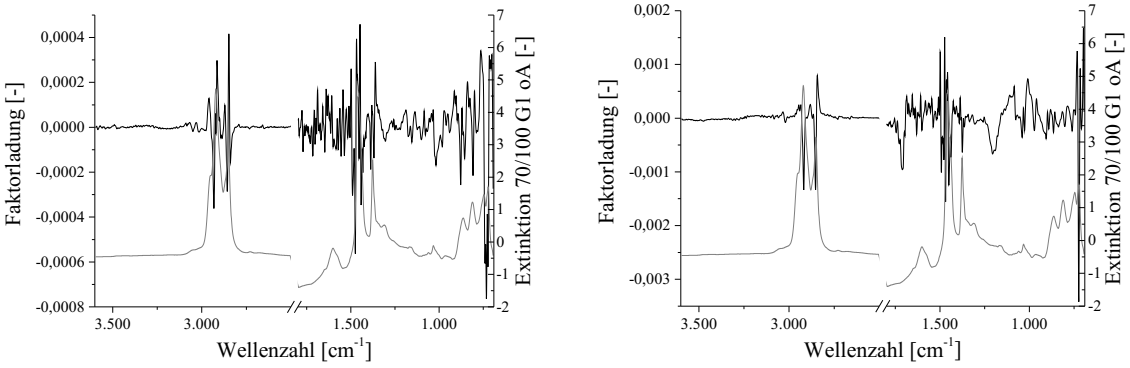
(b) Faktor 6

(c) Faktor 4

(d) Faktor 2

(e) Faktor 1

Abb. C.49.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorte 30/45 von den übrigen Sorten (Raffinerie B)

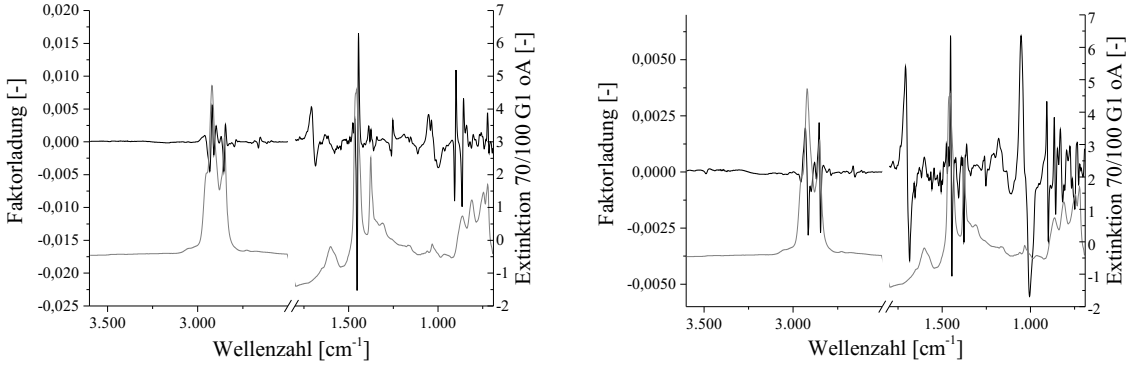


(a) Faktor 6

(b) Faktor 2

Abb. C.50.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorten 40/60 und 50/70 (Raffinerie B)

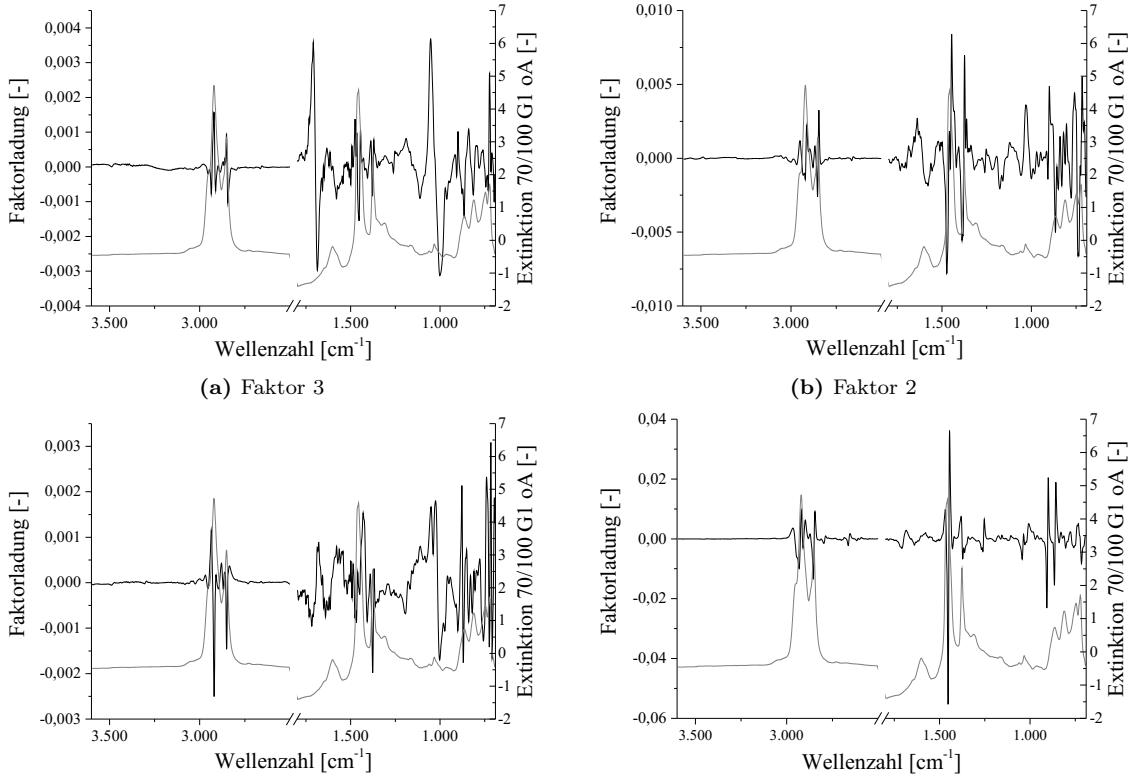
Raffinerie D



(a) Faktor 1 **(b)** Faktor 2

Abb. C.51.: Faktorladungen der Faktor zur Trennung der Sorten 20/30 und 50/70 (Raffinerie D)

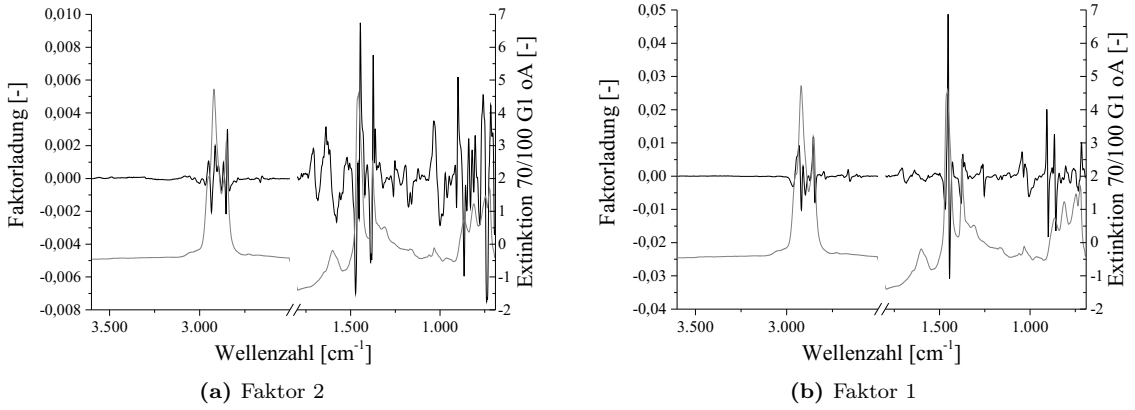
Raffinerie E



(a) Faktor 3 **(b)** Faktor 2

(c) Faktor 4 **(d)** Faktor 1

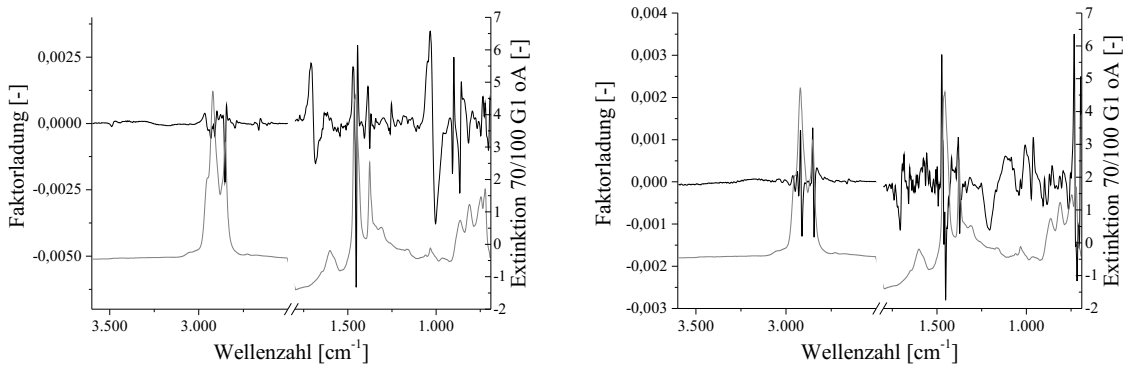
Abb. C.52.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorte 0/20 von den übrigen Sorten (Raffinerie E)



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 1

Abb. C.53.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorten 20/30 und 30/45 (Raffinerie E)

Raffinerie F



(a) Faktor 2 **(b)** Faktor 3

Abb. C.54.: Faktorladungen der Faktor zur Trennung der Sorten 30/45 und 50/70 (Raffinerie F)

Raffinerie G

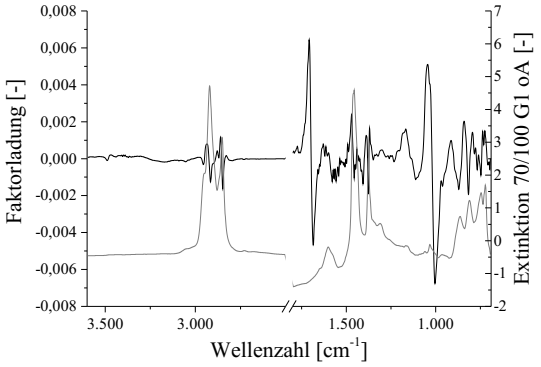
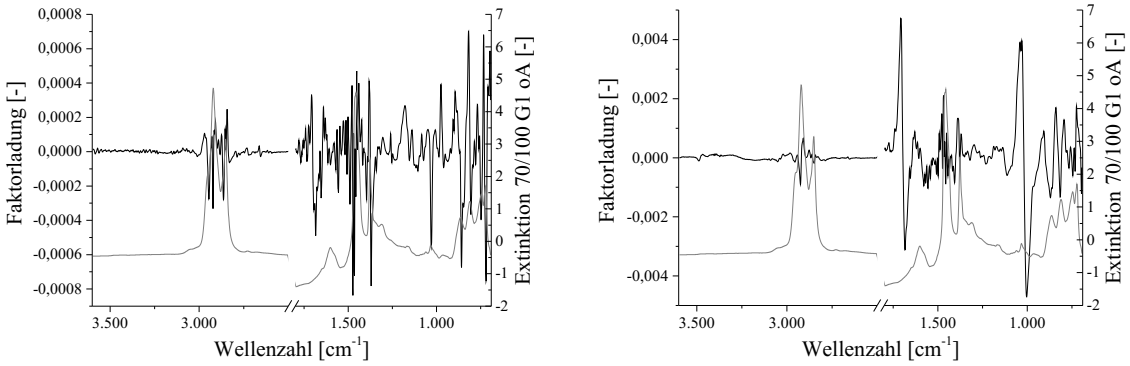
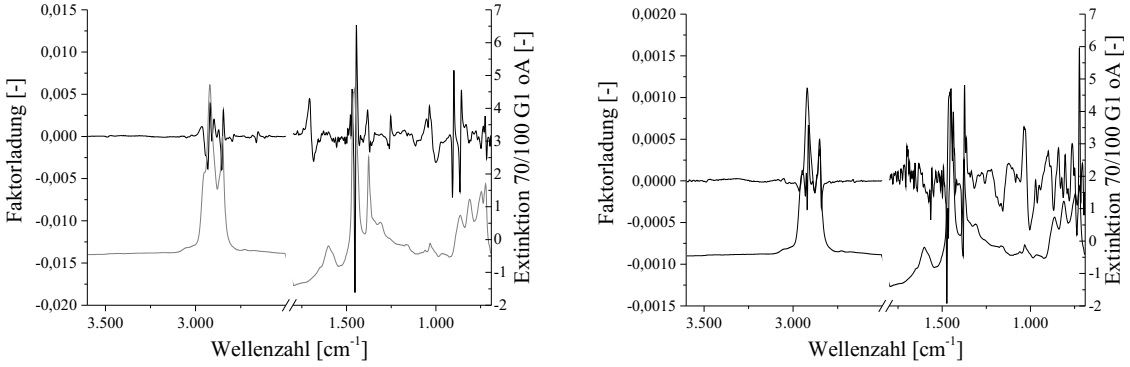


Abb. C.55.: Faktorladungen des Faktors 2 zur Trennung der Sorte 20/30 von den übrigen Sorten (Raffinerie G)



(a) Faktor 7 **(b)** Faktor 2

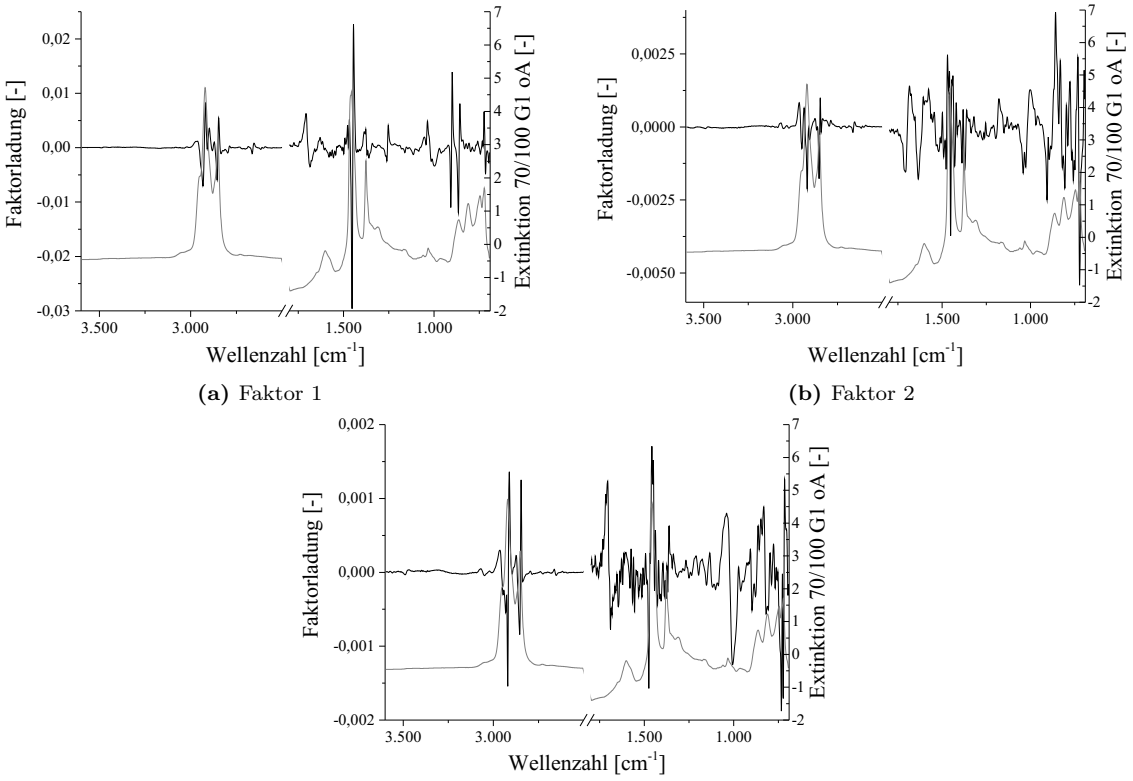
Abb. C.56.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorte 70/100 von den übrigen Sorten (Raffinerie G)



(a) Faktor 1 **(b)** Faktor 5

Abb. C.57.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorten 30/45 und 50/70 (Raffinerie G)

Raffinerie I



(a) Faktor 1

(b) Faktor 2

(c) Faktor 3

Abb. C.58.: Faktorladungen der Faktoren zur Trennung der Sorten 20/30 und 70/100 (Raffinerie I)

Raffinerie J

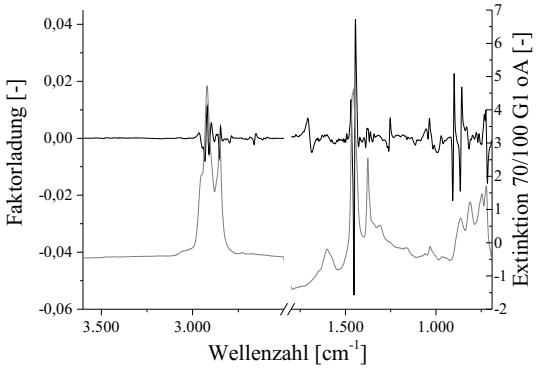
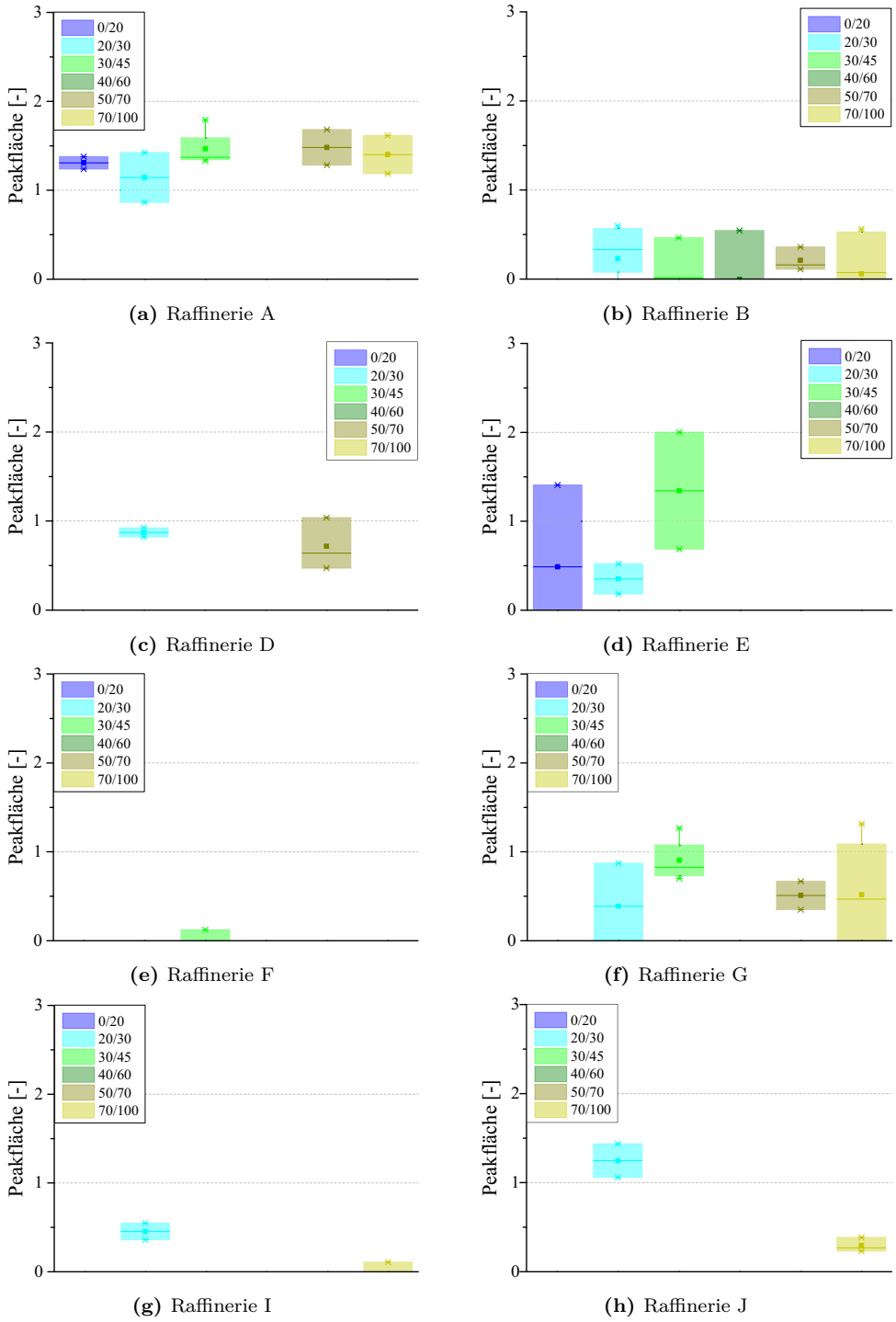


Abb. C.59.: Faktorladungen der Faktors 1 zur Trennung der Sorten 20/30 und 70/100 (Raffinerie J)

C.3.2. Strukturelle Unterschiede zwischen Bitumen verschiedener Sorten

In diesem Abschnitt sind die Peakflächen der für die Trennung der Sorten relevanten Banden in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerie gegenübergestellt.
Für die antisymmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe ($\nu_{as}(CH_3)$) konnten keine einheitlichen Entwicklungen über die verschiedenen Raffinerien festgestellt werden (vgl. Abbildung C.60), da die Raffinerien D, I und J Abnahmen, die Raffinerie E eine Zunahme und die Raffinerien A, B und G keine eindeutigen Trends mit abnehmender Härte der Sorten zeigen.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

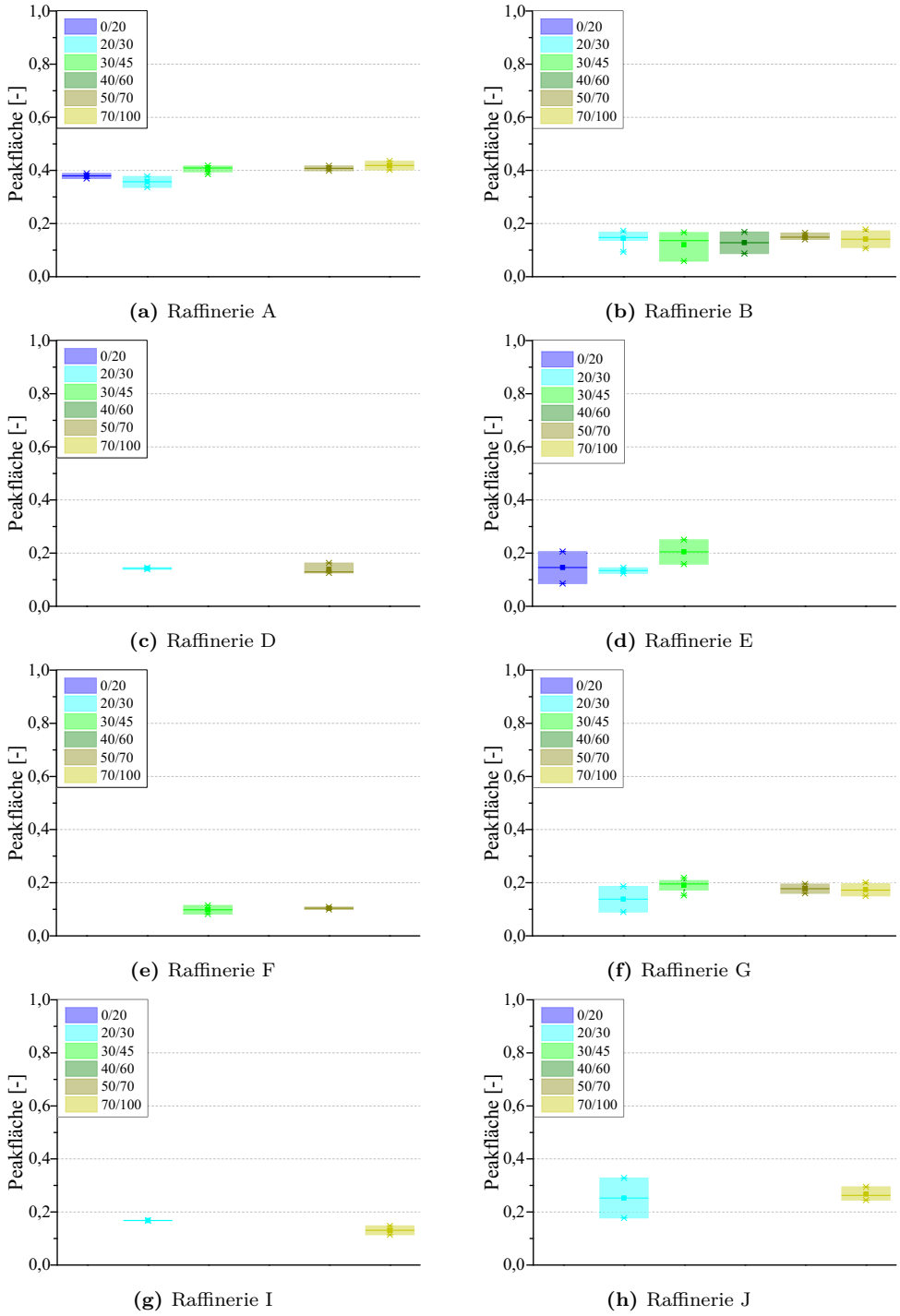
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.60.: Einfluss der Sorte auf die antisymmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe $\nu_{as}(CH_3)$

Auch für die symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe ($\nu_s(CH_3)$) zeigen sich mit Zunahmen für die Raffinerien E und J, einer Abnahme für die Raffinerie I und keinen eindeutigen Veränderungen der Raffinerien A, B, F und G mit abnehmender Härte der Sorten keine einheitlichen Trends für die unterschiedlichen Raffinerien (vgl. Abbildung C.61).



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

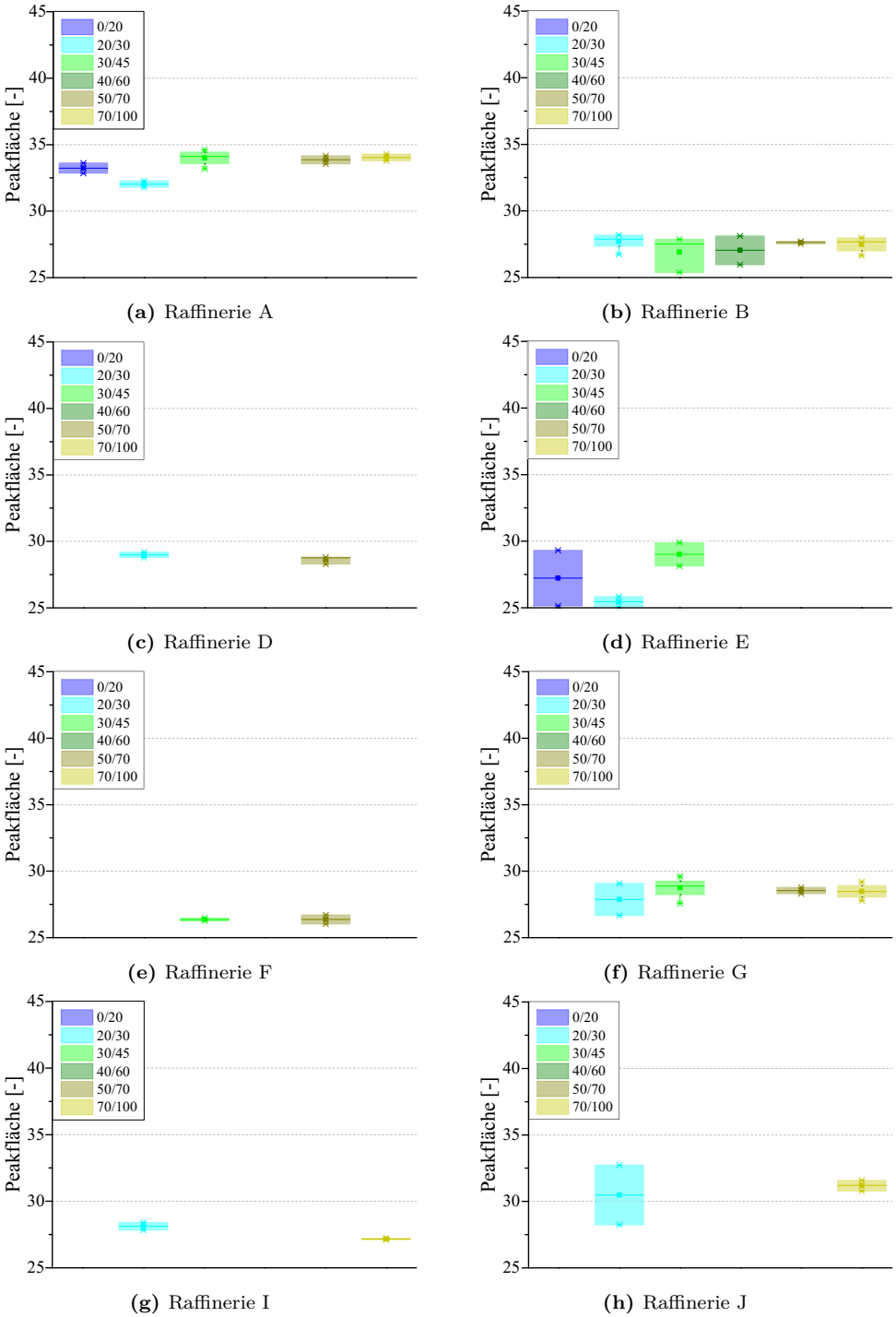
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.61.: Einfluss der Sorte auf die symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe $\nu_s(CH_3)$

Weiterhin konnten auch für die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe ($\delta_s(CH_3)$) keine einheitlichen Trends festgestellt werden (vgl. Abbildung C.62), da sich für die Raffinerien D und I leichte Abnahmen, für die Raffinerien E, G und J Zunahmen und keine eindeutigen Veränderungen für die Raffinerien A und B mit abnehmender Härte der Sorten ergeben.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

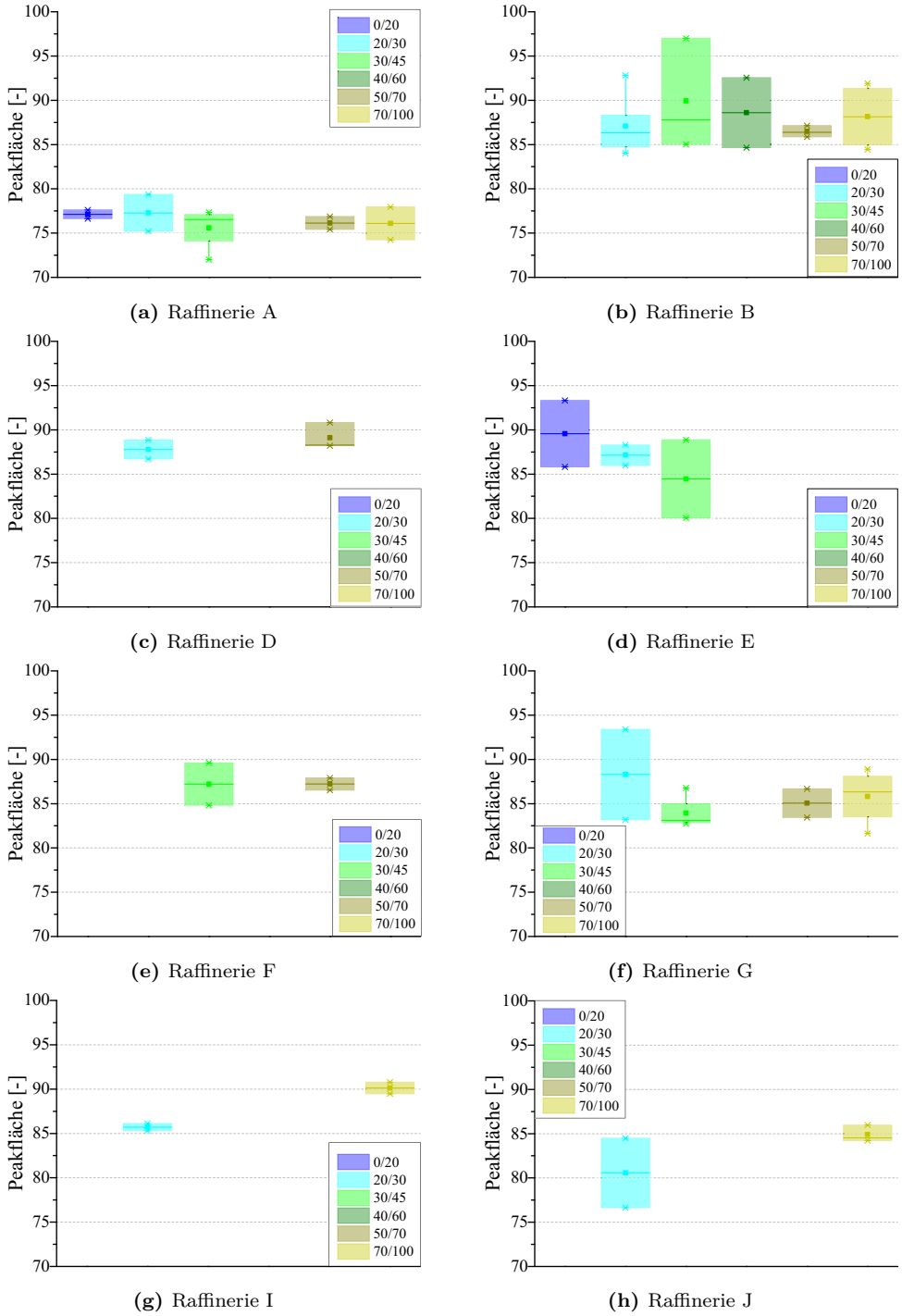
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.62.: Einfluss der Sorte auf die symmetrische Deformationsschwingung der Methylgruppe $\delta_s(CH_3)$

Ebenso konnten keine einheitlichen Veränderungen der Methylengruppe festgestellt werden. Dabei zeigen sich für die antisymmetrische Valenzschwingung ($\nu_{as}(CH_2)$) Abnahmen für die Raffinerien A und E, Zunahmen für die Raffinerien D, G, I und J sowie keine Veränderungen für die Raffinerien B und F mit abnehmender Härte der Sorte (vgl. Abbildung C.63), während für die symmetrische Valenzschwingung ($\nu_s(CH_2)$) lediglich Abnahmen für die Raffienerien A und E auftreten (vgl. Abbildung C.64). Für die Schaukelschwingung (r(-$(CH_2)_n$-)) zeigen sich zudem nur für die Raffinerien B, G, I und J geringfügige Abnahmen (vgl. Abbildung C.65).



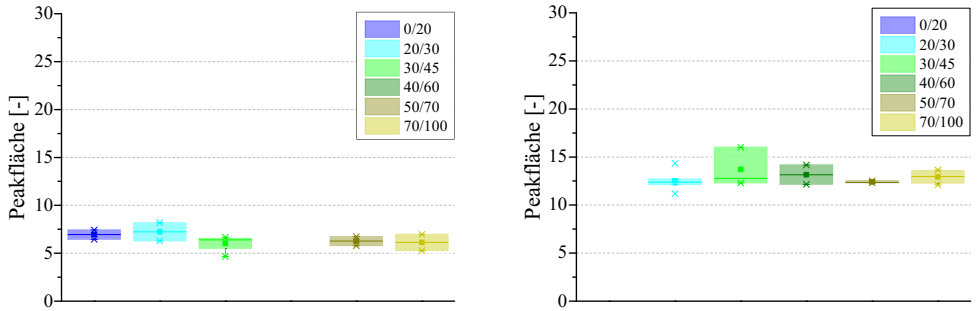
(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

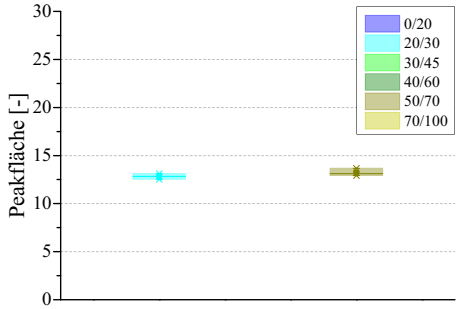
(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.63.: Einfluss der Sorte auf die antisymmetrische Valenzschwingung der Methylengruppe $\nu_{as}(CH_2)$

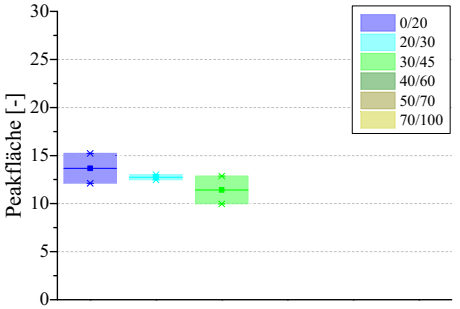


(a) Raffinerie A

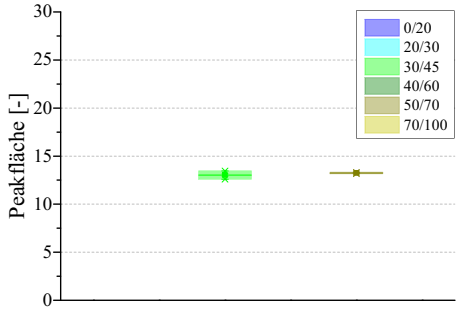
(b) Raffinerie B



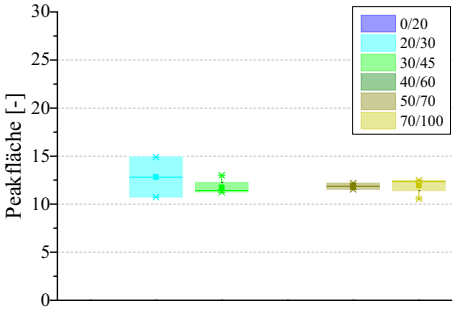
(c) Raffinerie D



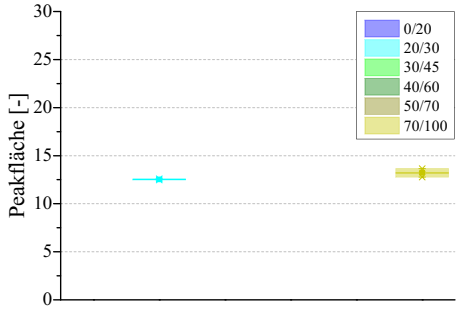
(d) Raffinerie E



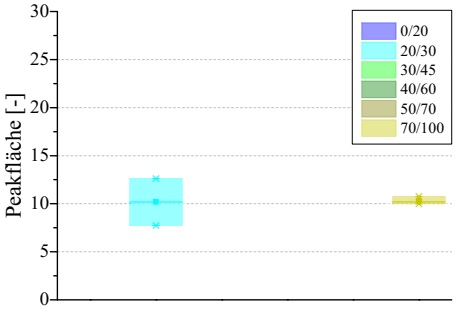
(e) Raffinerie F



(f) Raffinerie G

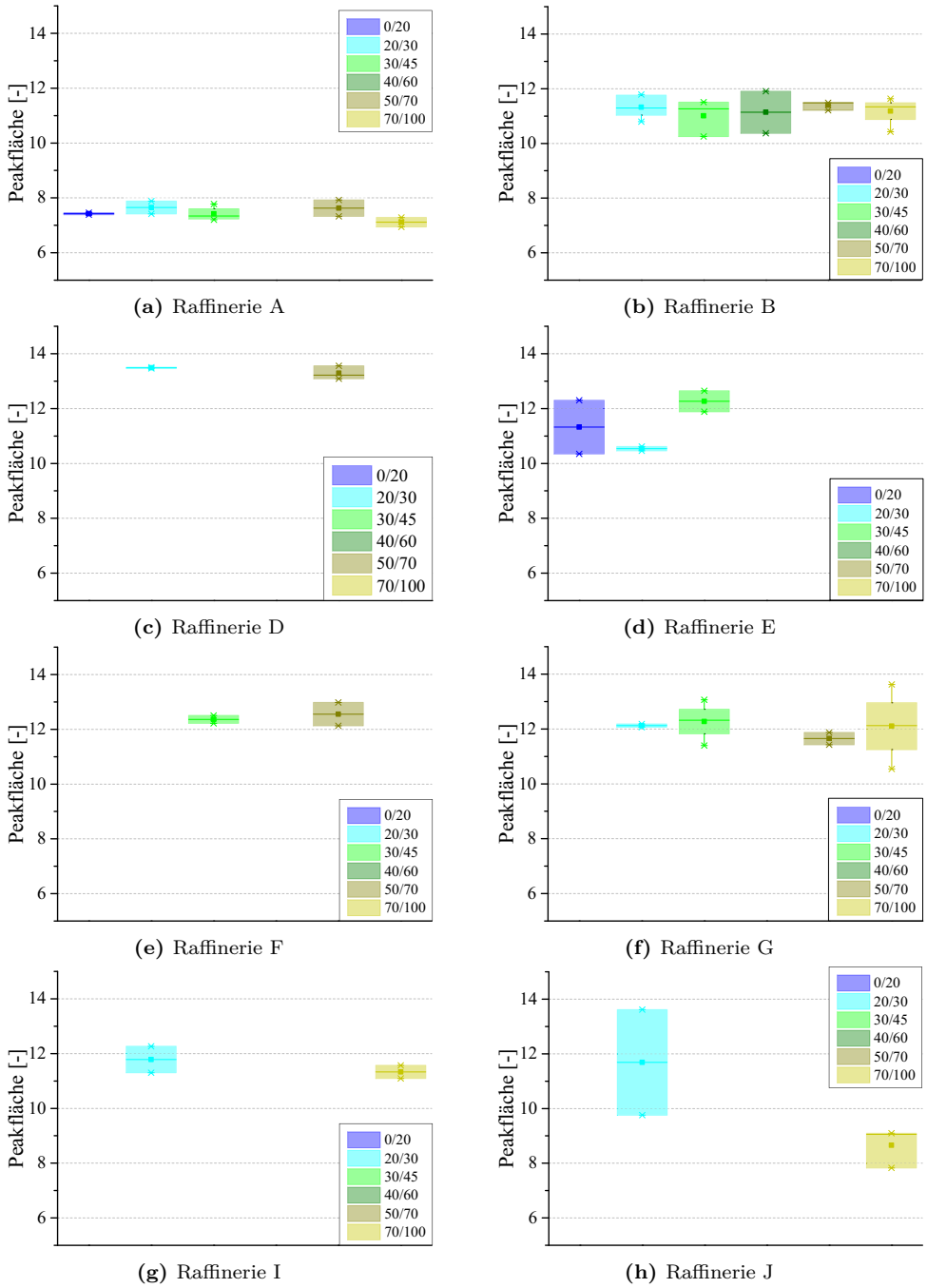


(g) Raffinerie I



(h) Raffinerie J

Abb. C.64.: Einfluss der Sorte auf die symmetrische Valenzschwingung der Methylengruppe $\nu_s(CH_2)$



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

(e) Raffinerie F

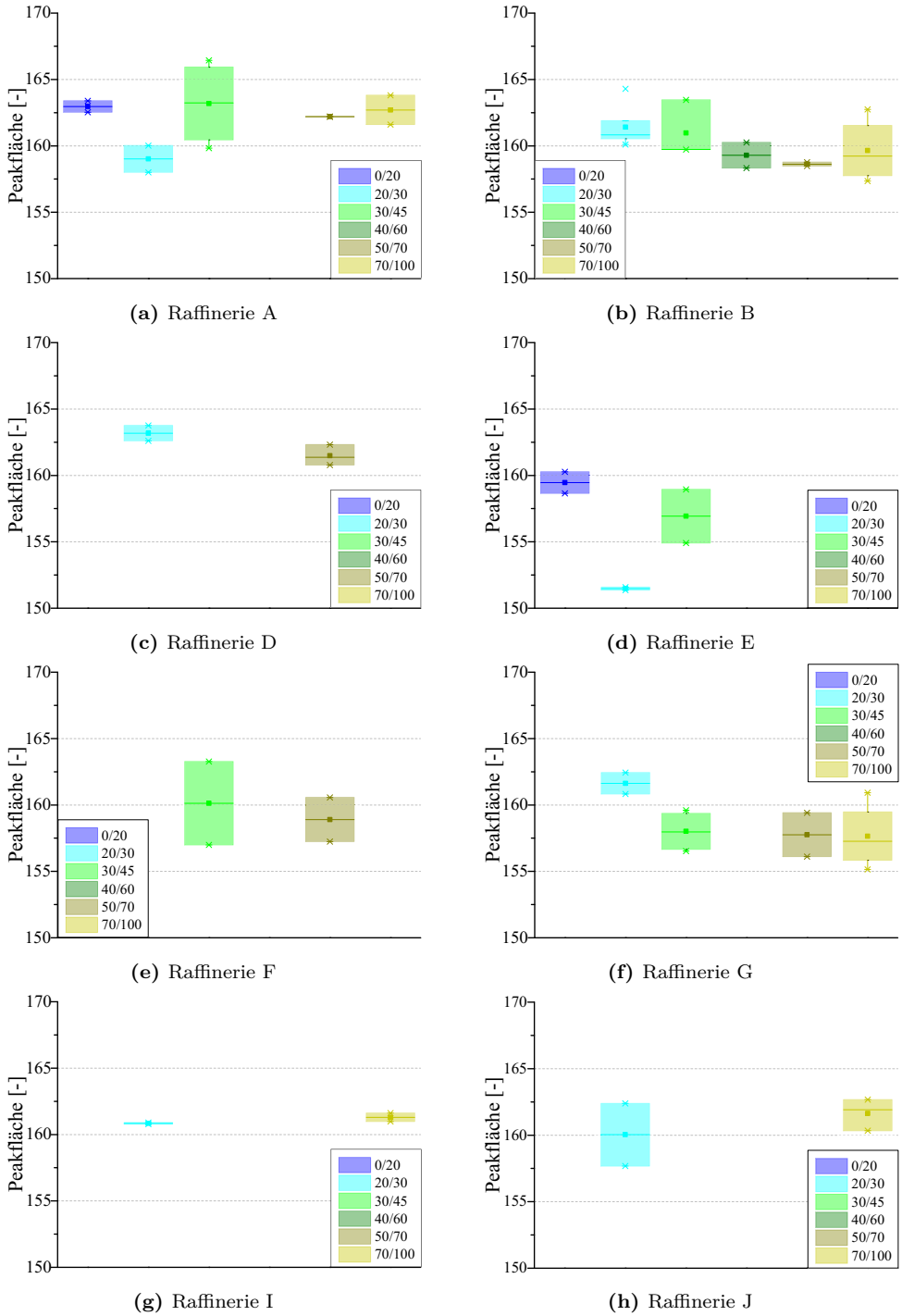
(f) Raffinerie G

(g) Raffinerie I

(h) Raffinerie J

Abb. C.65.: Einfluss der Sorte auf die Rockschwingung der Methylengruppe r(-$(CH_2)_n$-)

Auch für die Bande der kombinierten Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppe ($\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$) zeigen sich tendenzielle Abnahmen für die Raffinerien B, D, E und G sowie unstetige Veränderungen für die Raffinerien A, F, I und J mit abnehmender Härte der Sorte und somit unterschiedliche Trends für die verschiedenen Raffinerien (vgl. Abbildung C.66).



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

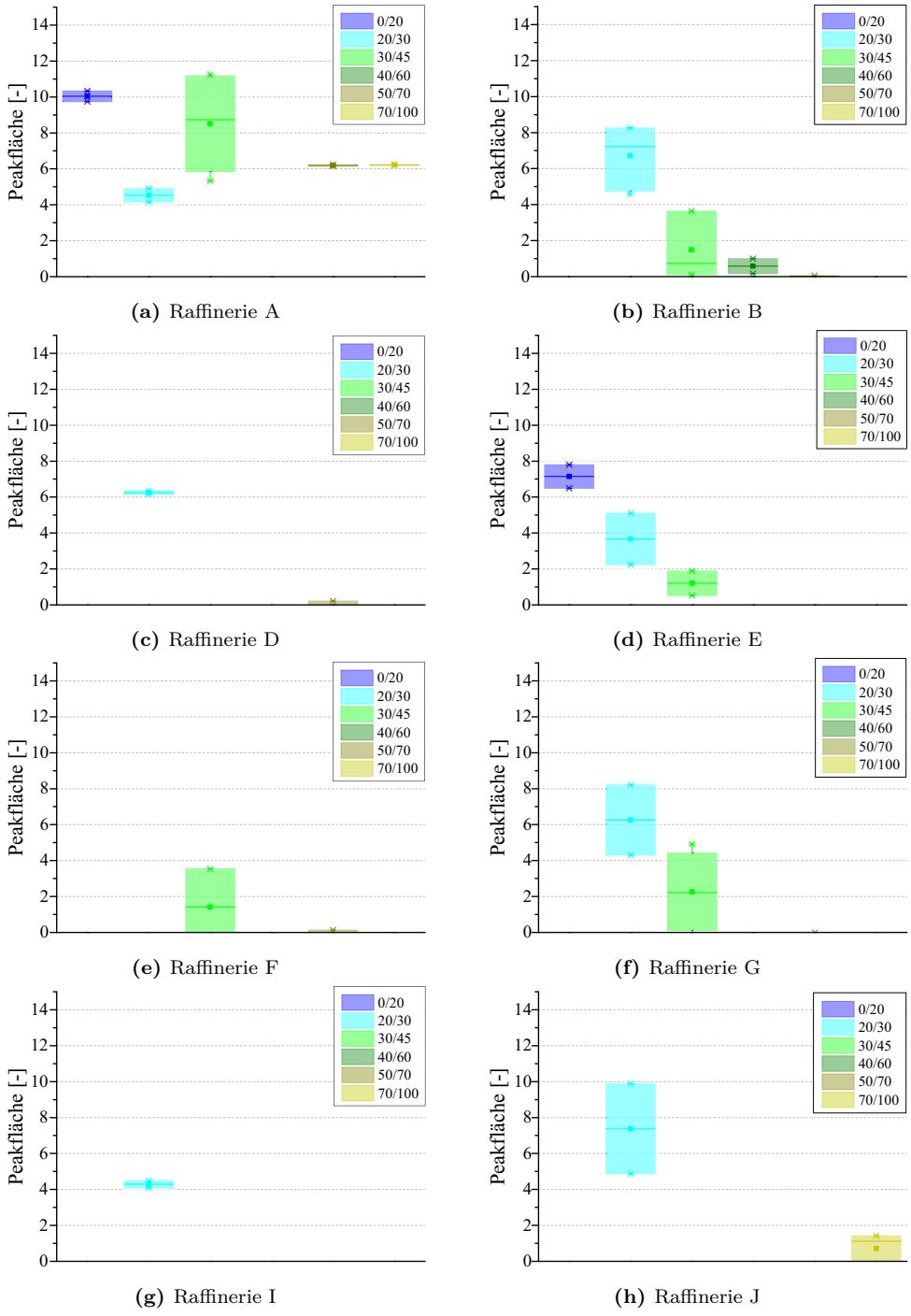
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.66.: Einfluss der Sorte auf den Peak der Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppe $\delta_s(CH_2)$, $\delta_{as}(CH_3)$

Bezüglich der Carbonyle (C = O) konnte bereits für die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien eine Abnahme mit abnehmender Härte der Sorten festgestellt werden, was ebenfalls für die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien zu beobachten ist (vgl. Abbildung C.67). Negative Peakflächen wurden wiederum als nicht vorhandene Carbonylpeaks bewertet, sodass die entsprechenden Bitumen keine Carbonyle enthalten. Eine Besonderheit zeigt sich dabei für die Raffinerie A, bei der die Peakfläche der Carbonylbande unstetig verläuft. Diese Unstetigkeit ist jedoch vermutlich auf die geringe Anzahl der Proben zurückzuführen.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

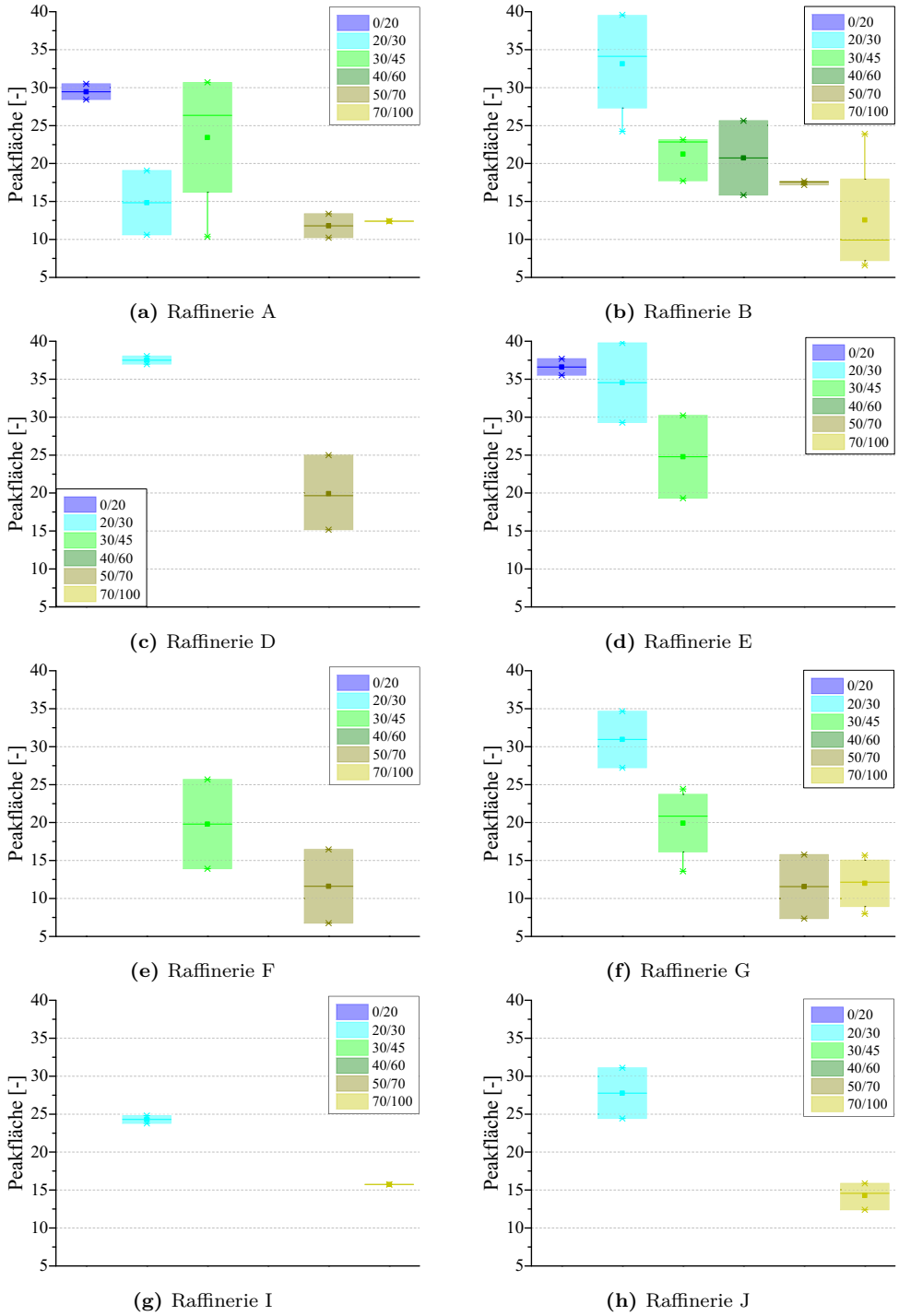
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.67.: Einfluss der Sorte auf den Peak der Carbonyle ν(C = O)

Ebenso konnte für die Sulfoxide (S = O) sowohl für eine gemeinsame als auch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien eine Abnahme mit abnehmender Härte der Sorte festgestellt werden (vgl. Abbildung C.68). Auffällig zeigt sich für diese Verbindung jedoch wiederum die Raffinerie A, wobei sich ein vergleichbarer Verlauf zur Entwicklung des Carbonylpeaks ergibt.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B

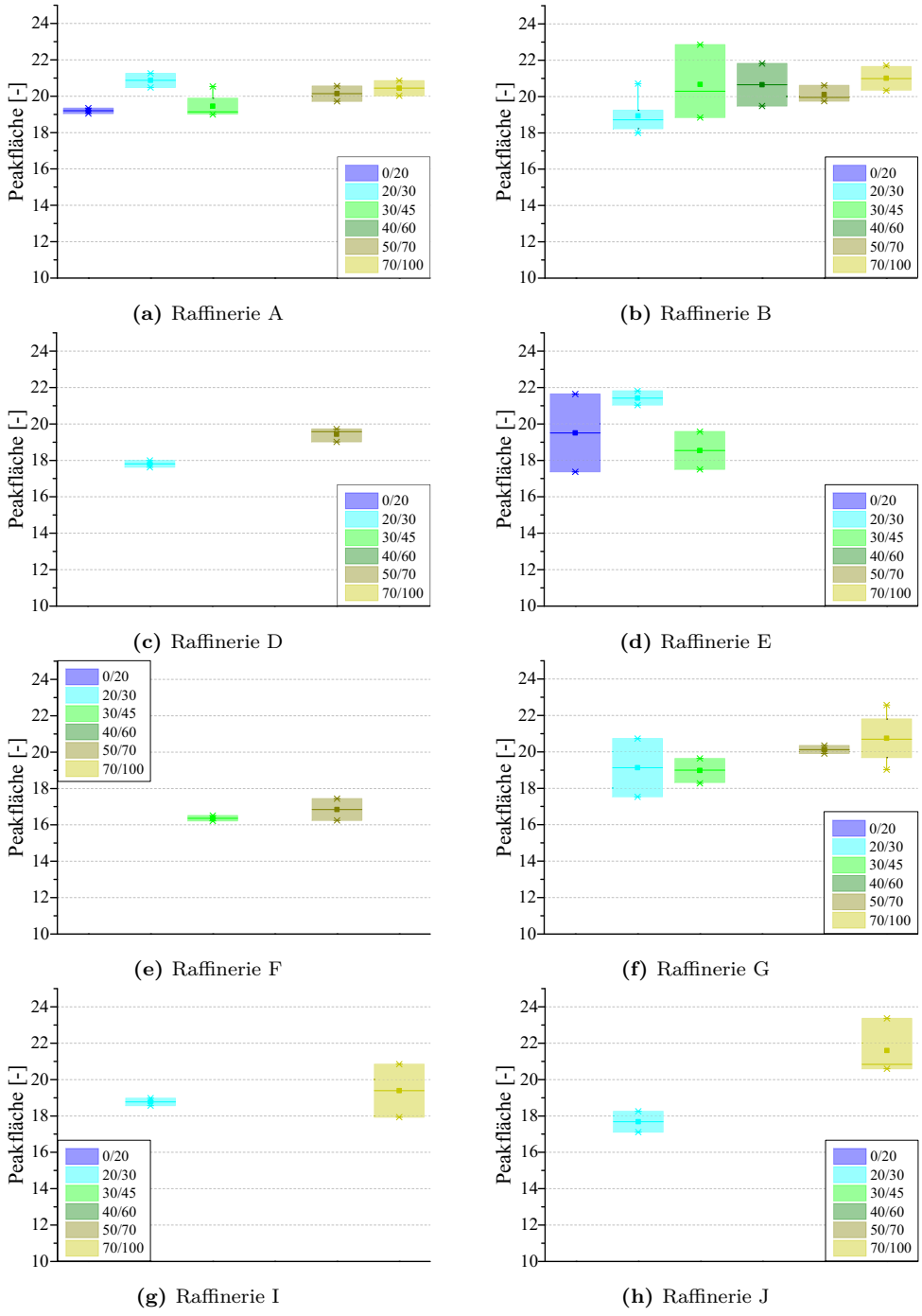
(c) Raffinerie D **(d)** Raffinerie E

(e) Raffinerie F **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie I **(h)** Raffinerie J

Abb. C.68.: Einfluss der Sorte auf den Peak der Sulfoxide ν(S = O)

Für die Aromaten mit ein bis zwei Wasserstoffatomen zwischen den Substituenten lässt sich ein tendenzielles Verhalten feststellen, das sich in einer leichten Zunahme der Peakfläche mit abnehmender Härte der Sorte zeigt. Ausnahmen bilden dabei die Raffinerien E und I, für die keine eindeutigen Aussagen möglich sind, sowie die Raffinerie A mit einem unsteten Verhalten (vgl. Abbildung C.69).



(a) Raffinerie A

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie D

(d) Raffinerie E

(e) Raffinerie F

(f) Raffinerie G

(g) Raffinerie I

(h) Raffinerie J

Abb. C.69.: Einfluss der Sorte auf den Peak der substituierten Aromaten $\delta(\mathrm{CH}_{\mathrm{arom.,1\text{-}2\,H}})$

C.4. Linearkombinationen charakteristischer Kennwerte

C.4.1. Chemische Kennwerte - Asphaltengehalt

Regressionskoeffizienten

Die Regressionskoeffizienten der Linearkombinationen sind für die gemeinsame und die getrennte Betrachtung der Raffinerien in Abbildung C.70 dargestellt.

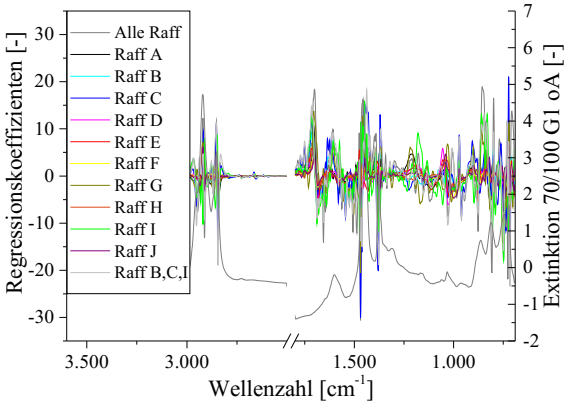


Abb. C.70.: Regressionskoeffizienten der Linearkombination zum Asphaltengehalt

C.4.2. Chemische Kennwerte - Gehalte der Maltenfraktionen

Analysen unter getrennter Betrachtung der einzelnen Raffinerien - SC-Maltenfraktionen

Tabelle C.5 fasst die Randbedingungen und Ergebnisse der getrennten Betrachtung der einzelnen Raffinerien zur Erfassung der Gehalte der SC-Maltenfraktionen zusammen, während die grafischen Gegenüberstellungen der jeweils berechneten und gemessenen Fraktionsgehalte in den Abbildungen C.71 bis C.75 gezeigt sind. Dabei wurde innerhalb jeder Raffinerie bzw. Raffineriegruppe mithilfe der PLSR für jede Fraktion eine eigene Linearkombination erstellt. Aufgrund der geringen Probenanzahl wurde dabei auf die Unterteilung der Daten in ein Kalibrier- und ein Validierdatenset verzichtet und stattdessen eine Validierung mithilfe der Kreuzvalidierung vorgenommen. Innerhalb des betrachteten Datensatzes II lagen die Raffinerien A, B, C, D und E vor, wobei die Raffinerie C aufgrund der geringeren Probenanzahl von lediglich zwei Proben aus den Analysen ausgeschlossen wurde. Zusätzlich zu den einzelnen Raffinerien wurde weiterhin die Kombination der Proben der Raffinerien B und C betrachtet, da sich diese mithilfe der FTIR-Spektren nicht eindeutig trennen lassen.

Tab. C.5.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der SC-Maltenfraktionen in Abhängigkeit der Raffinerie

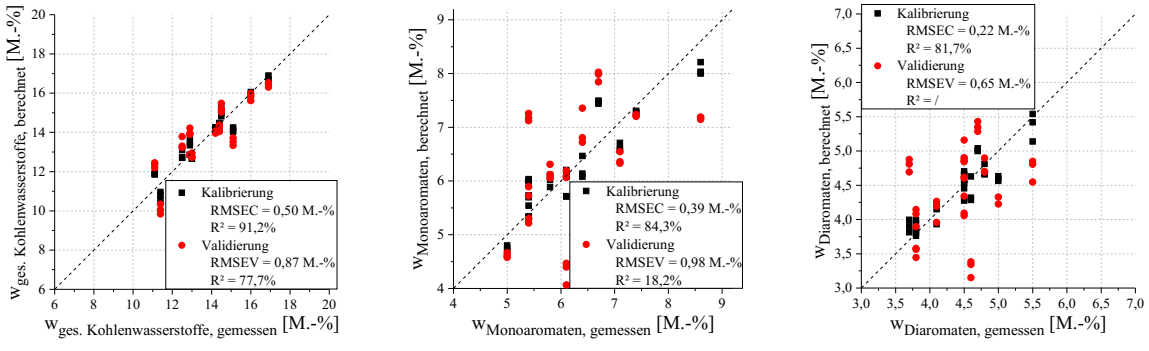
Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesättigte Kohlenwasserstoffe							
A	12 (36)	13,7 M.-% (Δ 5,7 M.-%)	4	0,50 M.-% 3,6 %	91,2 %	0,87 M.-% 6,3 %	77,7 %
B	6 (18)	9,1 M.-% (Δ 4,0 M.-%)	3	0,58 M.-% 6,4 %	84,4 %	2,03 M.-% 22,3 %	/
D	6 (18)	11,0 M.-% (Δ 4,5 M.-%)	4	0,66 M.-% 6,1 %	79,7 %	2,98 M.-% 27,2 %	/
E	6 (18)	10,8 M.-% (Δ 5,1 M.-%)	2	0,32 M.-% 2,9 %	97,0 %	0,81 M.-% 7,5 %	86,0 %
B+C	8 (24)	10,0 M.-% (Δ 7,9 M.-%)	3	0,90 M.-% 9,0 %	84,0 %	1,54 M.-% 15,4 %	64,0 %
Monoaromaten							
A	12 (36)	6,3 M.-% (Δ 3,6 M.-%)	4	0,39 M.-% 6,2 %	84,3 %	0,98 M.-% 15,5 %	18,2 %
B	6 (18)	6,7 M.-% (Δ 2,7 M.-%)	3	0,34 M.-% 5,0 %	89,9 %	1,20 M.-% 17,9 %	10,6 %
D	6 (18)	7,0 M.-% (Δ 2,5 M.-%)	5	0,14 M.-% 2,0 %	97,1 %	1,47 M.-% 20,8 %	/
E	6 (18)	6,2 M.-% (Δ 2,0 M.-%)	6	0,07 M.-% 1,1 %	99,2 %	0,77 M.-% 12,6 %	19,8 %
B+C	8 (24)	6,7 M.-% (Δ 2,7 M.-%)	5	0,31 M.-% 4,6 %	89,5 %	0,95 M.-% 14,2 %	24,8 %
Diaromaten							
A	12 (36)	4,5 M.-% (Δ 1,8 M.-%)	5	0,22 M.-% 4,9 %	81,7 %	0,65 M.-% 14,6 %	/
B	6 (18)	4,5 M.-% (Δ 1,0 M.-%)	4	0,09 M.-% 2,0 %	86,8 %	0,53 M.-% 11,6 %	/
D	6 (18)	4,3 M.-% (Δ 1,2 M.-%)	4	0,21 M.-% 4,8 %	79,8 %	0,67 M.-% 15,7 %	/
E	6 (18)	3,9 M.-% (Δ 0,5 M.-%)	4	0,07 M.-% 1,9 %	83,0 %	0,61 M.-% 15,6 %	/
B+C	8 (24)	4,3 M.-% (Δ 1,2 M.-%)	5	0,07 M.-% 1,6 %	96,5 %	0,32 M.-% 7,4 %	43,3 %

Tab. C.5.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der SC-Maltenfraktionen in Abhängigkeit der Raffinerie

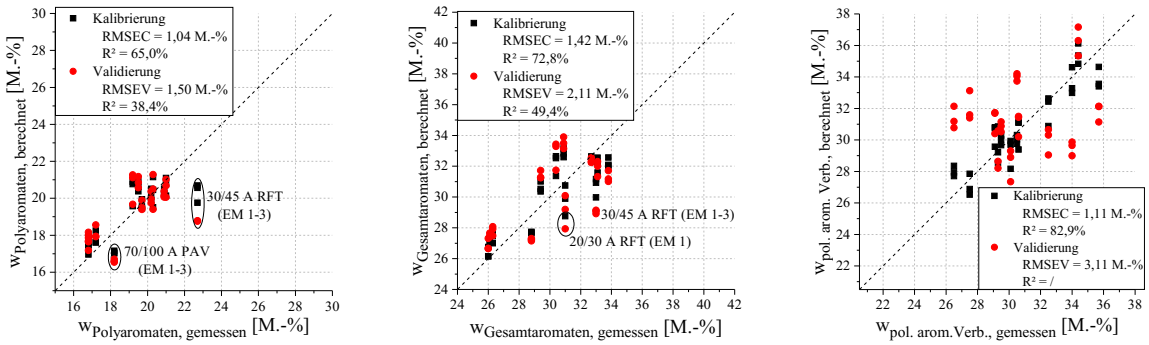
Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Polyaromaten							
A	12 (36)	19,4 M.-% (Δ 5,9 M.-%)	2	1,04 M.-% 5,3 %	65,0 %	1,50 M.-% 7,8 %	38,4 %
B	6 (18)	20,7 M.-% (Δ 7,0 M.-%)	2	0,66 M.-% 3,2 %	92,8 %	1,25 M.-% 6,0 %	82,2 %
D	6 (18)	24,1 M.-% (Δ 7,8 M.-%)	3	0,84 M.-% 3,5 %	90,0 %	3,42 M.-% 14,2 %	/
E	6 (18)	19,2 M.-% (Δ 3,1 M.-%)	3	0,45 M.-% 2,3 %	82,5 %	1,61 M.-% 8,4 %	/
B+C	8 (24)	19,9 M.-% (Δ 7,0 M.-%)	3	0,53 M.-% 2,7 %	95,9 %	0,85 M.-% 4,3 %	92,0 %
Gesamtaromaten							
A	12 (36)	30,1 M.-% (Δ 7,8 M.-%)	3	1,42 M.-% 4,7 %	72,8 %	2,11 M.-% 7,0 %	49,4 %
B	6 (18)	31,9 M.-% (Δ 9,5 M.-%)	2	0,83 M.-% 2,6 %	94,2 %	1,39 M.-% 4,3 %	88,9 %
D	6 (18)	35,4 M.-% (Δ 8,9 M.-%)	3	1,02 M.-% 2,9 %	89,5 %	2,86 M.-% 8,1 %	42,5 %
E	6 (18)	29,3 M.-% (Δ 3,3 M.-%)	5	0,17 M.-% 0,1 %	98,5 %	1,36 M.-% 4,6 %	33,1 %
B+C	8 (24)	30,9 M.-% (Δ 9,5 M.-%)	3	0,86 M.-% 2,8 %	94,3 %	1,47 M.-% 4,8 %	87,3 %
Polare aromatische Verbindungen							
A	12 (36)	30,8 M.-% (Δ 9,2 M.-%)	5	1,11 M.-% 3,6 %	82,9 %	3,10 M.-% 10,1 %	/
B	6 (18)	38,0 M.-% (Δ 9,4 M.-%)	3	0,65 M.-% 1,7 %	86,1 %	2,61 M.-% 6,9 %	/
D	6 (18)	32,2 M.-% (Δ 9,4 M.-%)	4	1,20 M.-% 3,4 %	87,7 %	6,18 M.-% 19,2 %	/
E	6 (18)	32,6 M.-% (Δ 6,6 M.-%)	3	0,19 M.-% 0,1 %	99,3 %	0,67 M.-% 2,1 %	94,0 %
B+C	8 (24)	36,6 M.-% (Δ 9,4 M.-%)	6	0,35 M.-% 1,0 %	98,7 %	2,55 M.-% 7,0 %	47,5 %

Eine erste Betrachtung dieser Tabelle zeigt unmittelbar, dass für eine Vielzahl der Anpassungen keine zufriedenstellenden Validierungen erreicht werden konnten. Fehlende Bestimmtheitsmaße der Validierung verdeutlichen, dass die ermittelten Modelle nicht zielführend auf die Validierdaten angewandt und die Varianz dieser Validierdaten somit nicht erfasst werden konnte.
Für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen sich diese unbefriedigenden Validierungen für die Anpassungen der Raffinerien B und D, für die somit keine Abschätzung des Gehalts dieser Fraktion möglich ist. Für die Raffinerien A und E ergeben sich hingegen annehmbare Ergebnisse, da der mittlere Fehler der Kalibrierung und Validierung unterhalb der nach DIN 51595 [53] vorgegebenen Abweichung von 10 % liegt. Zudem zeigen sich für diese Raffinerien vergleichsweise hohe Bestimmtheitsmaße, ein günstiges Verhältnis des Validierfehlers und der Spanne der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie eine geringe Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten. Für die Raffineriegruppe B und C ergibt sich hingegen ein relativ hoher mittlerer Fehler, der insbesondere für die Validierung auch die nach DIN 51595 [53] vorgegebene Präzision von 10 % überschreitet. Dennoch liegt sowohl das Verhältnis von Validierfehler und Spanne sowie die Bestimmtheitsmaße und die Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten in einem annehmbaren Rahmen.

Für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt sich somit für die getrennte Betrachtung der Raffinerien A, E sowie die Kombination aus B und C eine Verbesserung gegenüber der Linearkombination aller Proben, während eine Anpassung für die Bitumen der Raffinerien B und D nicht möglich ist.
In Bezug auf die Monoaromaten ergibt sich für alle Anpassungen ein relativ hoher Fehler, ein ungünstiges Verhältnis von Validierfehler zu Spanne sowie vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaße für die Validierung, sodass diese für alle Raffinerien als nicht zufriedenstellend bewertet werden.
Weiterhin zeigen sich auch für die Fraktion der Diaromaten keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da insbesondere für die Modelle der einzelnen Raffinerien keine Erfassung der Validierproben möglich ist. Die beste Anpassung ergibt sich für die Raffineriegruppe B und C, wobei das Verhältnis von mittlerem Validierfehler und Spanne jedoch als ungünstig bewertet wird.
Für die Polyaromaten ergeben die Anpassungen der Raffinerie B sowie der Raffineriekombination B und C eine Verbesserung gegenüber dem gemeinsamen Modell aller Raffinerien, wobei der Validierfehler nicht die nach DIN 51595 [53] geltende Abweichung von 10 % überschreitet. Das Modell der Raffinerie A zeigt ebenfalls annehmbare Werte für den Validierfehler, wobei das vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaß der Validierung auf zwei auffällige Proben zurückzuführen ist (3 Einzelmessungen der Probe 30/45 A RFT und 70/100 A PAV, vgl. Abbildung C.71). Für die Raffinerien D und E ergaben sich hingegen keine zufriedenstellenden Anpassungen für die Fraktion der Polyaromaten.
Als weitere Fraktion wurden wiederum die Gesamtaromaten betrachtet, für die die mittleren Fehler der Validerung für alle Raffinerien unter 10 % bleiben. Dennoch zeigen sich insbesondere für die Raffinerien A, D und E ungünstige Verhältnisse zwischen dem mittleren Validierfehler und der Spanne der Gesamtaromaten. Für die Raffinerie B und die Kombination der Raffinerien B und C ergeben sich hingegen zufriedenstellende Verhältnisse sowie zudem hohe Bestimmtheitsmaße von über $R^2 \geq 81,0\,\%$, sodass diese Anpassungen als zufriedenstellend bewertet werden.
Für die Anpassung an den Gehalt der polaren aromatischen Verbindungen ergeben sich für die Raffinerien A, B, D sowie die Raffineriekombination B und C wiederum unbefriedigende Validierungen in Form eines nicht bestimmbaren oder vergleichsweise geringen Bestimmtheitsmaßes sowie einem im Vergleich zur vorliegenden Spanne der Fraktion sehr hohen Validierfehler. Lediglich für die Raffinerie E zeigen sich zufriedenstellende Ergebnisse, da sich ein geringer Validierfehler im Verhältnis zur Spanne sowie ein geringes Bestimmtheitsmaß ergibt.

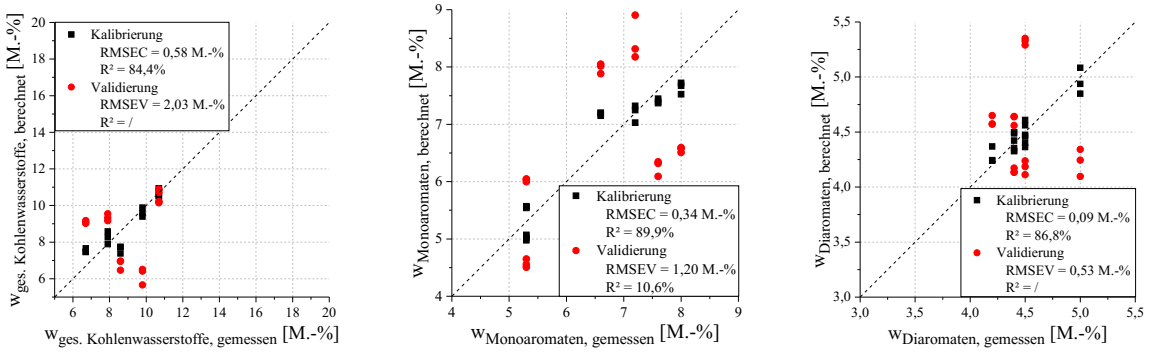


(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Monoaromaten **(c)** Diaromaten

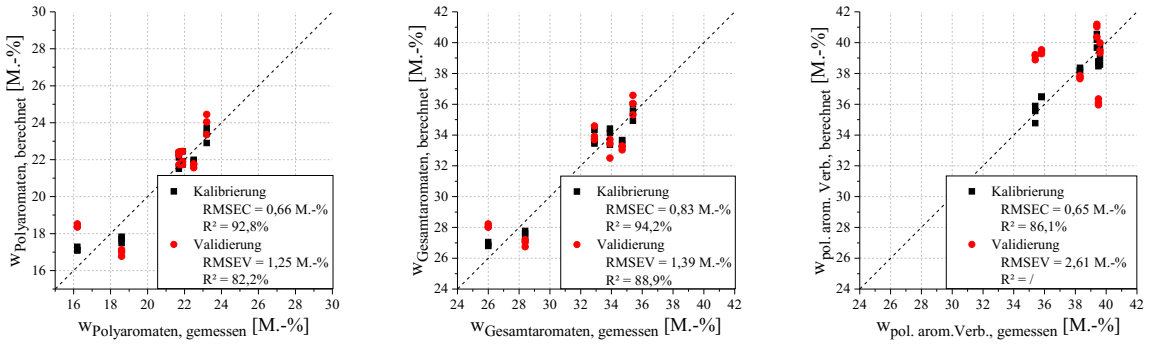


(d) Polyaromaten **(e)** Gesamtaromaten **(f)** Polare aromatische Verbindungen

Abb. C.71.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten SC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie A

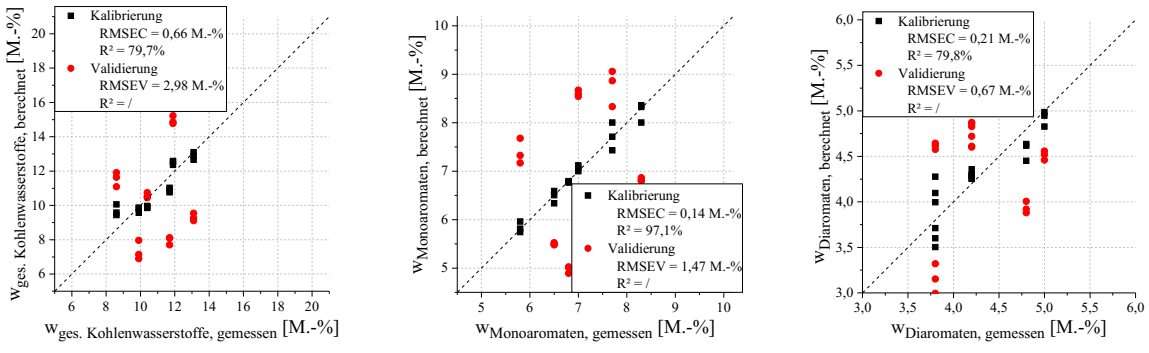


(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Monoaromaten **(c)** Diaromaten

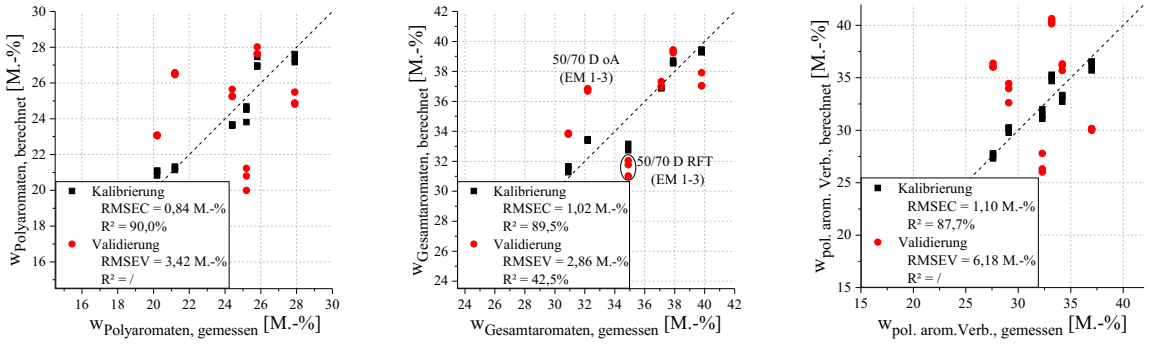


(d) Polyaromaten **(e)** Gesamtaromaten **(f)** Polare aromatische Verbindungen

Abb. C.72.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten SC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie B

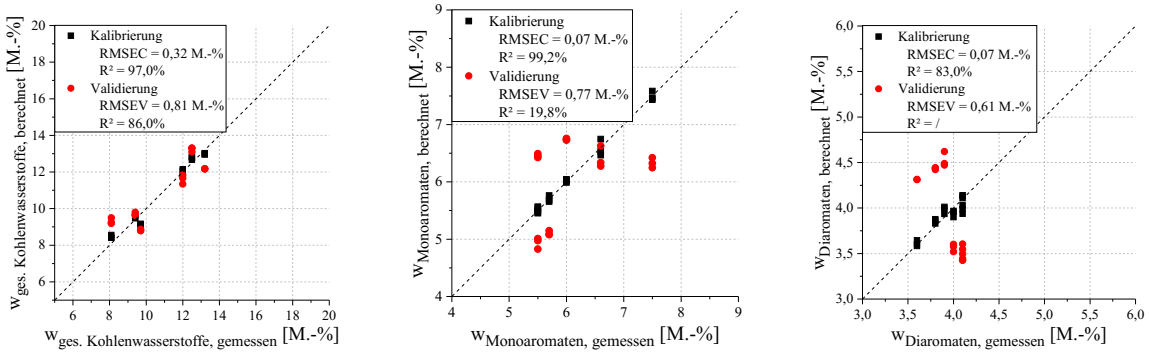


(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Monoaromaten **(c)** Diaromaten

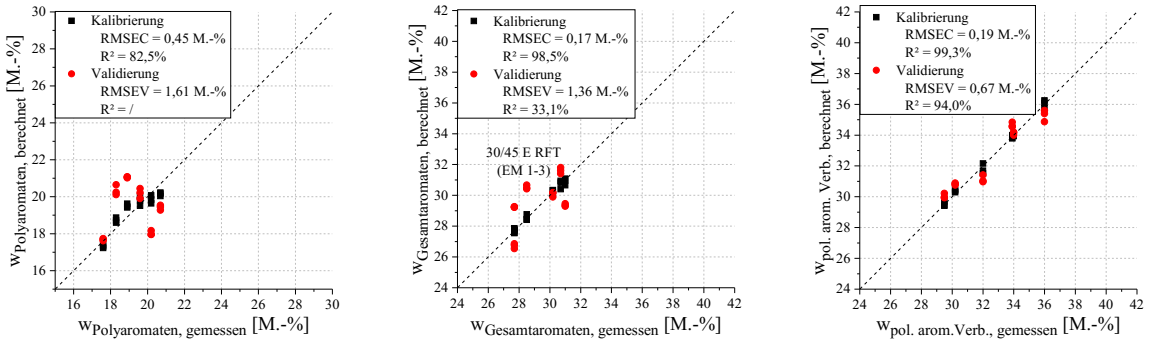


(d) Polyaromaten **(e)** Gesamtaromaten **(f)** Polare aromatische Verbindungen

Abb. C.73.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten SC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie D

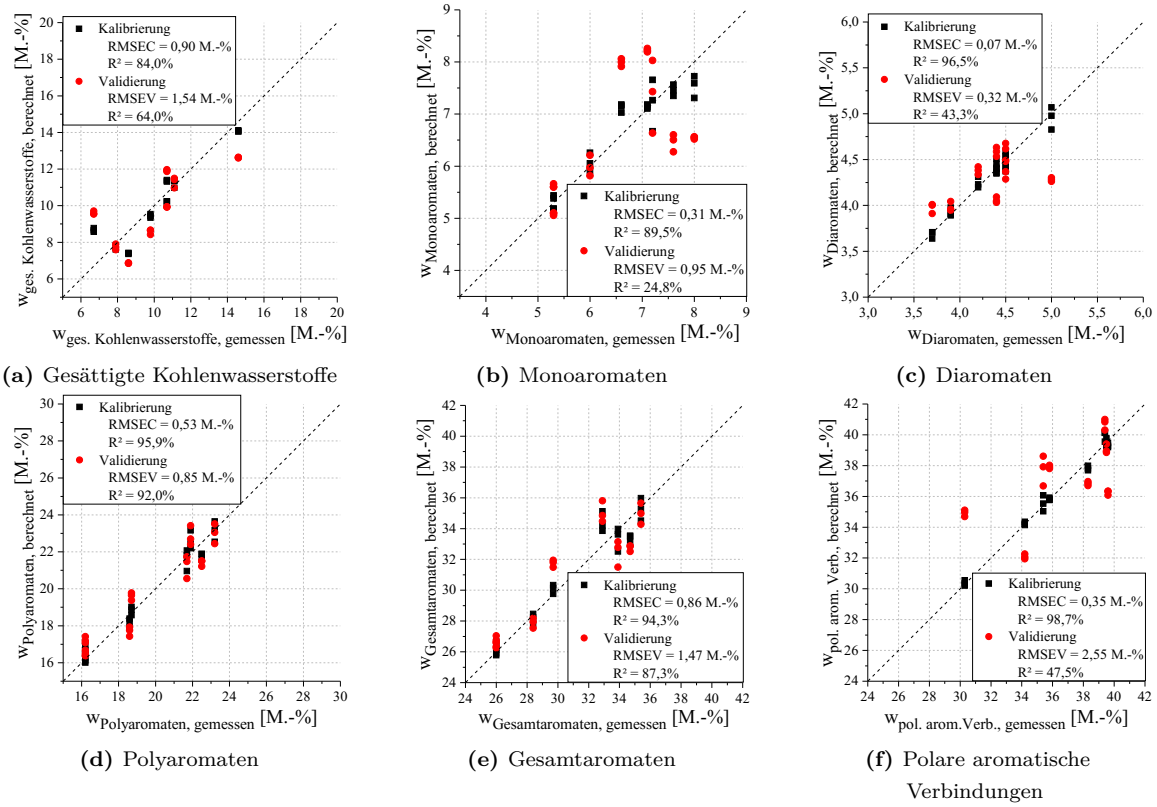


(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Monoaromaten **(c)** Diaromaten



(d) Polyaromaten **(e)** Gesamtaromaten **(f)** Polare aromatische Verbindungen

Abb. C.74.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten SC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie E



(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Monoaromaten **(c)** Diaromaten

(d) Polyaromaten **(e)** Gesamtaromaten **(f)** Polare aromatische Verbindungen

Abb. C.75.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten SC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffineriegruppe B und C

Zusammenhänge zwischen SC-Fraktionsgehalten und den Verbindungen im Bitumen

Um die Zusammenhänge zwischen den SC-Fraktionsgehalten und den im Bitumen vorliegenden Verbindungen tiefergehender zu untersuchen, wurden in einem weiteren Schritt die Peakflächen des FTIR-Spektrums herangezogen, den Fraktionsgehalten gegenübergestellt und mithilfe der Richtung des Korrelationskoeffizienten nach Pearson-Bravais bewertet. Tabelle C.6 gibt einen Überblick über die gefundenen Zusammenhänge zwischen den Gehalten der SC-Fraktionen und der im Gesamtbitumen vorliegenden Verbindungen, wobei nach oben gerichtete Pfeile eine positive Korrelation, nach unten gerichtete Pfeile eine negative Korrelation und leere Felder eine nicht eindeutige Richtung der Korrelation verdeutlichen. Nicht zuordenbare Korrelationsrichtungen ergeben sich, wenn mehr als eine Raffinerie ein abweichendes Verhalten gegenüber den übrigen Raffinerien aufweist. Neben der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der polaren aromatischen Verbindungen wurde dabei die Fraktion der Gesamtaromaten als Zusammenfassung der einzelnen Aromatenfraktionen betrachtet. Nach dieser Tabelle ergibt sich für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe die höchste Anzahl an einheitlichen Trends über die Raffinerien, während diese über die Gesamtaromaten zu den polaren aromatischen Verbindungen hin abnimmt. Zudem ergeben sich für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe zum Teil überraschende Zusammenhänge, nach denen mit steigendem Gehalt dieser Fraktion auch die Gehalte der Aromaten, der Hydroxygruppe und somit der Wasserstoffbrückenbindungen, der Carbonyl- und Sulfoxidverbindungen sowie der vermutlich den Sulfonen oder Ketonen zuordenbaren Bande bei ca. 1.160 cm^{-1} im Gesamtbitumen wachsen. Aufgrund der Definition der gesättigten Kohlenwasserstoffe als Fraktion mit der geringsten Aromatizität und Polarität sind in Bezug auf die genannten Verbindungen negative Zusammenhänge erwartet wurden.

Tab. C.6.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und den Gehalten der SC-Maltenfraktionen

		Gesättigte Kohlenwasserstoffe	Gesamt-aromaten	Polare aromatische Verbindungen
Aliphatische Strukturen				
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$	↑		
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$	↓		
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r-$(CH_2)_n$-			↓
Bande bei 960 cm^{-1}		↓	↑	
Aromatische Strukturen				
Aromaten	$\nu(C=C)$	↑	↓	
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓	↑	
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$	↑		↓
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$	↑	↓	↑
Sauerstoffhaltige Strukturen				
Hydroxygruppe	$\nu(OH)$	↑	↓	
Carbonyle	$\nu(C=O)$	↑	↓	
Sulfoxide	$\nu(S=O)$	↑	↓	↓
Bande bei 1.305 cm^{-1}				↓
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑	↓	

Für die Fraktion der Gesamtaromaten stellen sich für die genannten Verbindungen gegenläufige Trends ein, nach denen die aromatischen und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Gesamtbitumen mit steigendem Gehalt der Gesamtaromaten abnehmen. Diese Beobachtung scheint durchaus plausibel, da diese Fraktion ebenfalls eine vergleichsweise geringe Aromatizität und Polarität aufweist und mit steigendem Gehalt dieser Fraktion die Aromaten und Heteroatome im Gesamtbitumen abnehmen sollten.
Für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen lassen sich insgesamt lediglich vereinzelte Aussagen treffen, wobei mit steigendem Gehalt dieser Fraktion eine Abnahme der sauerstoffhaltigen Verbindungen festzustellen ist. Somit zeigt sich auch an dieser Stelle ein unerwartetes Ergebnis, da aufgrund der höheren Polarität dieser Fraktion mit steigendem Gehalt auch ein wachsender Gehalt der sauerstoffhaltigen Verbindung im Gesamtbitumen erwartet wurde.
Die betrachteten Zusammenhänge zwischen den Verbindungen im Bitumen in den Fraktionsgehalten führen somit vorwiegend zu unplausiblen Ergebnissen, die vermutlich durch die vergleichsweise geringe Probenanzahl von überwiegend sechs Proben je Raffinerie verursacht wurden.
Im Vergleich zur Auswertung der Maltenfraktionen der Dünnschichtchromatographie ergeben sich in Bezug auf die Zusammenhänge zwischen den Fraktionsgehalten und den im Gesamtbitumen vorliegenden Verbindungen somit deutlich abweichende Ergebnisse für die Fraktionen der SC. Insgesamt scheinen die Ergebnisse für die DC-Fraktionen jedoch plausibler zu sein, wobei diese zudem auf einer größeren Probenanzahl basieren (8 bis 12 Proben je Raffinerie). Grundsätzlich sollten die gefundenen Zusammenhänge mit einem größeren Datensatz verifiziert werden, da diese sowohl für die Auswertung der SC- als auch der DC-Fraktionen auf einer vergleichsweise geringen Probenanzahl beruhen.

Auswertungen zu den DC-Maltenfraktionen

Zur Erstellung der Modelle für die Erfassung der DC-Maltenfraktionen mithilfe der FTIR-Spektren wurde der Datensatz III herangezogen, wobei die Proben 70/100 J2 im einfach RTFOT-gealterten Zustand, 70/100 I1 und I3 im dreifach RTFOT-gealterten Zustand aufgrund fehlender Messdaten von den Analysen ausgeschlossen wurden. Somit ergab sich ein reduzierter Datensatz von 42 Proben, von den 31 dem Kalibrier- und zehn Proben dem Validierdatenset angehörten. Tabelle C.7 zeigt die Randbedingungen und Ergebnisse der Linearkombinationen, während in Abbildung C.76 die Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten Gehalte der einzelnen Fraktionen gezeigt sind.

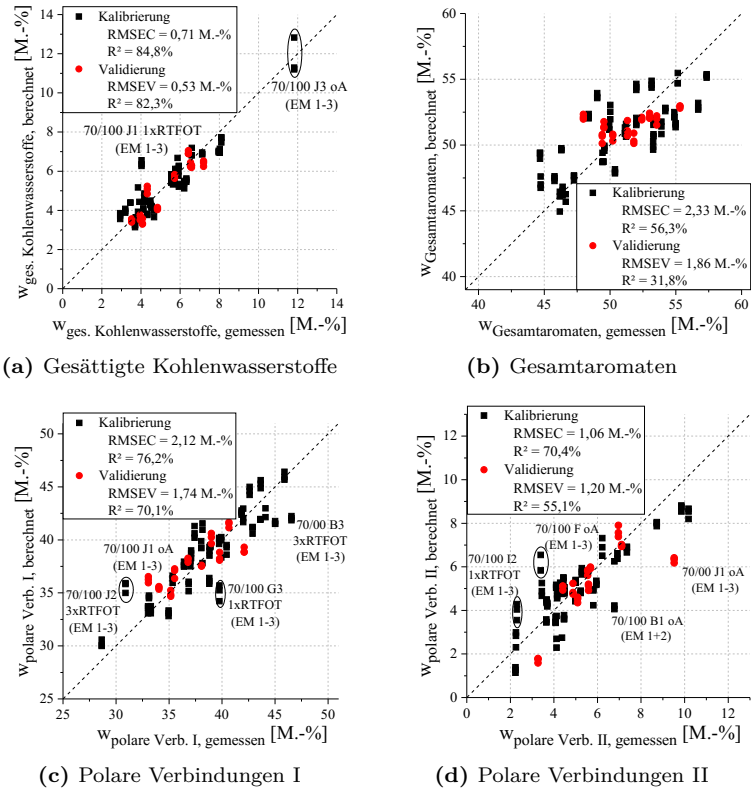
Tab. C.7.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der DC-Maltenfraktionen

Fraktion	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	$\bar{x}_{Kal} = 5{,}4$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 8{,}9$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 5{,}3$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 3{,}7$ M.-%)	6	0,71 M.-% 13,1 %	84,8 %	0,53 M.-% 10,0 %	82,3 %
Gesamtaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 50{,}7$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 12{,}7$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 51{,}5$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 7{,}4$ M.-%)	4	2,33 M.-% 4,6 %	56,3 %	1,86 M.-% 3,6 %	51,5 %
Polare Verbindungen I	$\bar{x}_{Kal} = 38{,}9$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 17{,}9$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 37{,}4$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 9{,}0$ M.-%)	7	2,12 M.-% 5,5 %	76,2 %	1,74 M.-% 4,6 %	70,1 %
Polare Verbindungen II	$\bar{x}_{Kal} = 5{,}1$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 8{,}0$ M.-%) $\bar{x}_{Val} = 5{,}8$ M.-% ($\Delta_{Kal} = 6{,}3$ M.-%)	7	1,06 M.-% 20,9 %	70,4 %	1,20 M.-% 20,7 %	55,1 %

Zur Bewertung der erstellten Linearkombinationen in Bezug auf die erreichten mittleren Fehler RMSE wurde als Referenzwert die Wiederholbarkeit nach IP 469 [143] herangezogen, die sich anhand des vorliegenden Mittelwerts für jede Fraktion berechnen lässt.[1] Entsprechend den in Tabelle C.7 aufgeführten Mittelwerten des Kalibrier- und Validierdatensets ergibt sich somit für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine Wiederholpräzision von 1,1 M.-%, für die Gesamtaromaten von 4,9 M.-%, für die polaren Verbindungen I von 7,7 bis 7,9 M.-% und für die polaren Verbindungen II von 1,7 bis 1,8 M.-%.[2] Somit werden die von der IP 469 [143] vorgegebenen zulässigen Abweichungen für alle vier betrachteten DC-Fraktionen eingehalten, wobei sich für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der polaren Verbindungen II relativ gesehen vergleichsweise große mittlere Fehler einstellen. Dennoch kann weiterhin für die Modelle aller vier Fraktionen ein günstiges Verhältnis von mittlerem Fehler zur Spanne festgestellt werden, was somit über 1:4 liegt. In Bezug auf die Bestimmtheitsmaße R^2 und die grafische Gegenüberstellung zeigen sich jedoch insbesondere für die Fraktionen der Gesamtaromaten sowie der polaren Verbindungen II wenig zufriedenstellende Ergebnisse, da sich Bestimmtheitsmaße von $R^2 < 64{,}0\,\%$ und zudem vergleichsweise große Abweichungen der Proben von der Winkelhalbierenden zeigen. Für die Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe ergeben sich hingegen Bestimmtheitsmaße von $R^2 > 81{,}0\,\%$, was gemeinsam mit den weiteren Gütekriterien und der grafischen Gegenüberstellung für eine annehmbare Anpassung der Fraktionsgehalte spricht. Als Besonderheit für die Anpassung der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt sich jedoch die Probe 70/100 J3 im nicht gealterten Zustand, da diese Probe einen sehr hohen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen aufweist. In Verifizierungsversuchen sollten zur Erstellung einer idealen Anpassung Proben mit über den gesamten Gehaltsbereich gleichmäßig verteilten Proben herangezogen werden, sodass für den Bereich zwischen ca. 8 und 11,5 M.-% sowie für den Bereich zwischen 4,5 und 5,5 M.-% ebenfalls Messdaten vorliegen.

[1] Die Wiederholbarkeiten der einzelnen Fraktionen berechnen sich nach der IP 469 [143] mithilfe des jeweiligen Mittelwerts $\bar{w}$ zu $0,5510 \cdot \bar{w}^{0,4}_{\text{gesättigte Kohlenwasserstoffe}}$ für die gesättigten Kohlenwasserstoffe, zu $0,6832 \cdot \bar{w}^{0,5}_{\text{Gesamtaromaten}}$ für die Gesamtaromaten, zu $0,6088 \cdot \bar{w}^{0,7}_{\text{polare Verb. I}}$ für die polaren Verbindungen I und zu $0,7650 \cdot \bar{w}^{0,5}_{\text{polare Verb. II}}$ für die polaren Verbindungen II.

[2] In Bezug auf die Fraktion der polaren Verbindungen I ist für die Berechnung der Wiederholbarkeiten zu beachten, dass die vorgegebene Gleichung einen Maximalgehalt der Fraktion von 29 M.-% voraussetzt [143]. Trotz der zum Teil deutlichen Überschreitung dieses Maximalgehalts durch die vorliegenden Proben wurde die Wiederholbarkeit der IP 469 [143] dennoch zur Bewertung der mittleren Fehler der Fraktion der polaren Verbindungen I herangezogen, um grundsätzlich einen Anhaltswert für die Auswertung zu haben.



(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Gesamtaromaten

(c) Polare Verbindungen I **(d)** Polare Verbindungen II

Abb. C.76.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Gehalte der Maltenphasen der Dünnschichtchromatographie

Annehmbare Ergebnisse zeigen sich weiterhin für die Fraktion der polaren Verbindungen I, wobei die Bestimmtheitsmaße Werte von $64{,}0\,\% < R^2 < 81{,}0\,\%$ annehmen. Aufgrund dieser Werte, den weiteren Gütekriterien sowie der grafischen Gegenüberstellung scheint anhand der gefundenen Linearkombination grundsätzlich eine grobe Abschätzung dieses Fraktionsgehalts möglich zu sein.
Für eine weitere Bewertung und mögliche Verbesserung der Anpassungen wurde in einem weiteren Schritt eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien vorgenommen, um auf diese Weise mögliche Raffinerieeffekte zu eliminieren. Da für die jeweiligen Raffinerien lediglich eine geringe Anzahl an Proben vorlag, wurde wiederum auf die Unterteilung in Kalibrier- und Validierdatenset verzichtet und eine Kreuzvalidierung angewandt. Innerhalb des betrachteten Datensatzes zeigen sich die Raffinerien B, C, F, G, I und J, wobei für die Raffinerie C jedoch lediglich eine Probe und für die Raffinerie F lediglich drei Proben vorlagen und diese daher aus den Analysen ausgeschlossen wurden. Zusätzlich zu den einzelnen Raffinerien wurde weiterhin die kombinierte Gruppe der Raffinerien B, C und I herangezogen, da diese mithilfe der FTIR-Spektren nicht eindeutig zu trennen sind. Die Randbedingungen und Ergebnisse der PLSR der getrennten Raffinerien sind in Tabelle C.8 zusammengefasst, während die Abbildungen C.77 bis C.82 die grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Fraktionsgehalte zeigen.
Die Betrachtung der Tabelle verdeutlicht aufgrund der Bestimmtheitsmaße der Validierung unmittelbar, dass mithilfe einer Vielzahl der erstellten Modelle keine Erklärung der zur Validierung herangezogen Proben möglich ist. Für die gesättigten Kohlenwasserstoffe trifft dies auf alle betrachteten Raffinerien zu, da für keine ein sinnvolles Bestimmtheitsmaß erreicht wurde. In Bezug auf die Bewertung der mittleren Fehler wurde für jede Raffinerie die nach der IP 469 [143] geltende Wiederholbarkeit[3] be-

[3] Nach der IP 469 [143] wird für die Wiederholbarkeit dieser Fraktion ein Gehalt von 4 M.-% vorausgesetzt. Obwohl diese Anforderung für die Raffinerie B nicht eingehalten wurde, wurde die Wiederholbarkeit auch zur Bewertung der Anpassung der Raffinerie B herangezogen, um grundsätzlich einen Anhaltswert zur Präzision zu haben.

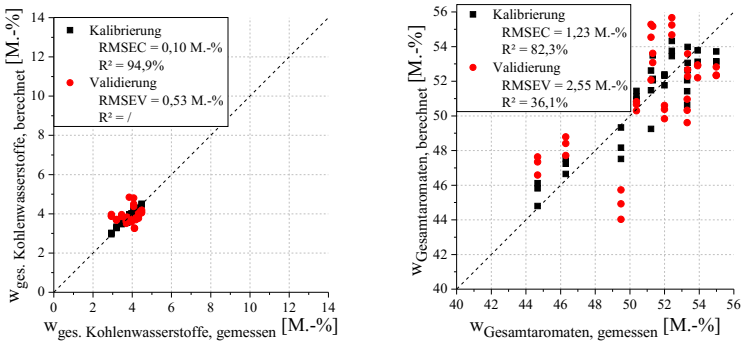
Tab. C.8.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der DC-Maltenfraktionen in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesättigte Kohlenwasserstoffe							
B	12 (36)	3,8 M.-% (Δ 1,5 M.-%)	6	0,10 M.-% 2,6 %	94,9 %	0,53 M.-% 13,8 %	/
G	12 (36)	6,2 M.-% (Δ 2,5 M.-%)	5	0,21 M.-% 3,4 %	88,6 %	1,10 M.-% 17,7 %	/
I	6 (18)	4,4 M.-% (Δ 0,9 M.-%)	4	0,10 M.-% 2,3 %	90,3 %	0,46 M.-% 10,4 %	/
J	7 (21)	7,6 M.-% (Δ 7,8 M.-%)	4	0,37 M.-% 4,9 %	97,0 %	3,12 M.-% 41,3 %	/
B,C,I	19 (57)	4,0 M.-% (Δ 1,9 M.-%)	7	0,22 M.-% 5,5 %	80,0 %	0,71 M.-% 1,78 %	/
Gesamtaroamten							
B	12 (36)	51,1 M.-% (Δ 10,3 M.-%)	4	1,23 M.-% 2,4 %	82,3 %	2,55 M.-% 5,0 %	36,1 %
G	12 (36)	51,4 M.-% (Δ 9,0 M.-%)	6	0,99 M.-% 1,9 %	84,7 %	5,25 M.-% 10,2 %	/
I	6 (18)	50,3 M.-% (Δ 9,1 M.-%)	4	1,07 M.-% 2,2 %	88,2 %	7,81 M.-% 15,5 %	/
J	7 (21)	51,1 M.-% (Δ 12,0 M.-%)	3	1,55 M.-% 3,0 %	85,7 %	5,70 M.-% 11,2 %	/
B,C,I	19 (57)	51,1 M.-% (Δ 10,6 M.-%)	7	0,83 M.-% 1,6 %	92,8 %	2,74 M.-% 5,4 %	30,2 %
Polare Verbindungen I							
B	12 (36)	40,1 M.-% (Δ 10,1 M.-%)	4	1,17 M.-% 2,9 %	85,7 %	2,73 M.-% 6,8 %	35,0 %
G	12 (36)	37,5 M.-% (Δ 7,5 M.-%)	6	1,13 M.-% 3,0 %	81,8 %	5,19 M.-% 13,8 %	/
I	6 (18)	41,6 M.-% (Δ 10,7 M.-%)	3	1,57 M.-% 3,8 %	80,3 %	6,81 M.-% 16,4 %	/
J	7 (21)	35,1 M.-% (Δ 14,2 M.-%)	2	1,72 M.-% 4,9 %	88,3 %	5,71 M.-% 16,3 %	/
B,C,I	19 (57)	40,2 M.-% (Δ 12,5 M.-%)	5	1,00 M.-% 2,5 %	92,1 %	2,22 M.-% 5,5 %	65,0 %
Polare Verbindungen II							
B	12 (36)	5,0 M.-% (Δ 2,7 M.-%)	4	0,29 M.-% 5,8 %	85,8 %	0,56 M.-% 11,2 %	56,3 %
G	12 (36)	4,8 M.-% (Δ 3,7 M.-%)	5	0,21 M.-% 4,3 %	96,5 %	0,89 M.-% 18,4 %	46,2 %
I	6 (18)	3,8 M.-% (Δ 4,7 M.-%)	2	0,42 M.-% 11,2 %	94,3 %	0,65 M.-% 17,3 %	90,7 %
J	7 (21)	6,3 M.-% (Δ 5,8 M.-%)	4	0,33 M.-% 5,3 %	97,6 %	1,87 M.-% 29,8 %	35,9 %
B,C,I	19 (57)	4,7 M.-% (Δ 4,9 M.-%)	6	0,36 M.-% 7,6 %	93,5 %	0,79 M.-% 16,8 %	71,9 %

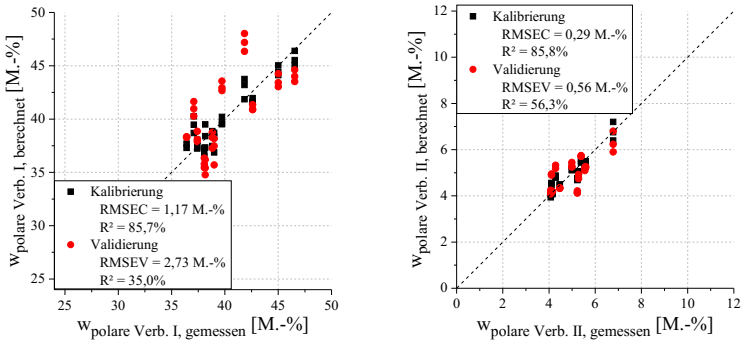
stimmt, wobei sich jedoch lediglich für die Anpassung der Proben der Raffinerie J eine Überschreitung der vorgegebenen Wiederholbarkeiten ergibt. Bei der Gegenüberstellung der mittleren Fehler und der Spanne des jeweiligen Fraktionsgehalts zeigen sich jedoch durchweg ungünstige Verhältnisse, da der Betrag der mittleren Validierfehler in den überwiegenden Fällen ein Drittel oder gar die Hälfte der auftretenden Spanne beträgt. Demnach lassen sich insbesondere die Validierproben nicht ausreichend

gut mithilfe der erstellten Modelle unterscheiden, weshalb die Anpassung der Gehalte der gesättigten Kohlenwasserstoffe für die einzelnen Raffinerien als nicht zufriedenstellend bewertet wird.
Auch in Bezug auf die Gesamtaromaten wurde für einen Großteil der Raffinerien keine Varianzerklärung der Validierproben erreicht, sodass keine sinnvollen Bestimmtheitsmaße für die Validierung herausgegeben wurden. Lediglich für die Raffinerie B sowie die Raffineriegruppe B, C und I wurden Bestimmtheitsmaße bestimmt, wobei diese jedoch vergleichsweise gering ausfallen. Für die mittleren Fehler der Anpassungen zeigt sich für die Raffinerien G, I und J eine Überschreitung der nach der IP 469 [143] vorgegebenen Wiederholbarkeiten, während diese für die Raffinerie B und die Kombination B, C, I eingehalten werden. Für die Raffinerien G, I und J zeigt sich der mittlere Validierfehler zudem in einem ungünstigen Verhältnis zur auftretenden Spanne, sodass diese Anpassungen als nicht zufriedenstellend bewertet werden. Somit ergeben sich lediglich für die Raffinerie B sowie die Raffineriegruppe B, C, I annehmbare Anpassungen, wobei sich für diese jedoch einige auffällige Validierproben und daher vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaße zeigen (vgl. Abbildung C.77 und C.82).
Auch für die Anpassungen an die Gehalte der polaren Verbindungen I konnten lediglich für die Raffinerie B und die Raffineriegruppe B, C, I Bestimmtheitsmaße herausgegeben werden, wobei jedoch lediglich für die Raffineriegruppe B, C, I ein annehmbares Verhältnis von Validierfehler zur Gehaltsspanne festgestellt werden konnte. Obwohl für alle Raffinerien die Wiederholbarkeiten nach der IP 469 [143] eingehalten werden, zeigt sich lediglich für die Raffineriegruppe B, C, I ein zufriedenstellendes Ergebnis.
In Bezug auf die polaren Verbindungen II werden die Wiederholbarkeiten nach IP 469 [143] für alle Raffinerien eingehalten, während sich für die Raffinerien B, G und I sowie die Raffineriegruppe B, C, I zudem ein günstiges Verhältnis zwischen Validierfehler und Gehaltsspanne einstellt. In Bezug auf die Bestimmtheitsmaße ergaben sich zudem für die Raffinerie I und die Gruppe B, C, I zufriedenstellende Bestimmtheitsmaße, während diese für die Raffinerien B und G vergleichsweise gering ausfallen. Zurückzuführen sind diese geringen Bestimmtheitsmaße auf einige auffällige Validierproben (vgl. Abbildung C.77 und C.79), weshalb die Anpassungen dennoch als annehmbar bewertet werden. Somit wird für die polaren Verbindungen II lediglich die Anpassung der Raffinerie J als nicht zufriedenstellend bewertet.

Insgesamt zeigt sich anhand dieser Ergebnisse keine grundsätzliche Verbesserung der Anpassungen durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien, wie dies auch bereits bei den Maltenfraktionen der Säulenchromatographie festzustellen war. Lediglich für die Anpassung des Gehalts der DC-Fraktion der polaren Verbindungen II konnte für den überwiegenden Teil der Raffinerien eine Verbesserung gegenüber der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien erreicht werden, wobei dieses Ergebnis durch einen größeren Datensatz verifiziert werden sollte. Weiterhin wurden die zunächst bei der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien als annehmbar bewertete Anpassungen des Fraktionsgehalts der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der polaren Verbindungen I durch die getrennte Betrachtung in Frage gestellt, da die unbefriedigenden Ergebnisse der getrennten Betrachtung auf eine zufällige Anpassung hindeuten könnten. Insgesamt wird die Erfassung der DC-Maltenfraktionen mithilfe der FTIR-Spektren somit als nicht zufriedenstellend bewertet, was in Anlehnung an die Auswertung der SC-Maltenfraktionen wiederum der großen strukturellen Ähnlichkeit zwischen den Fraktionen zugeschrieben wird.

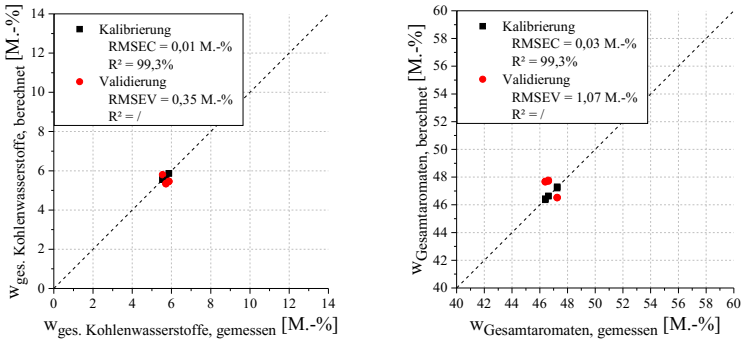


(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Gesamtaromaten

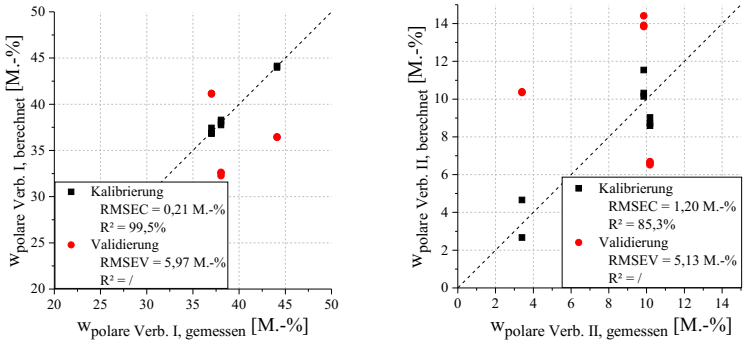


(c) Polare Verbindungen I **(d)** Polare Verbindungen II

Abb. C.77.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten DC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie B

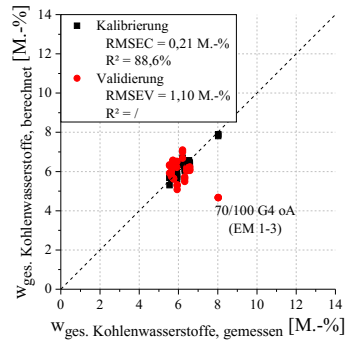


(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe **(b)** Gesamtaromaten

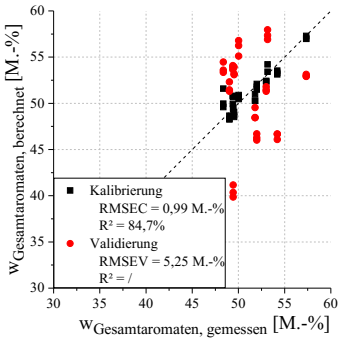


(c) Polare Verbindungen I **(d)** Polare Verbindungen II

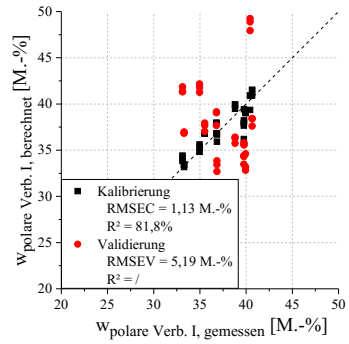
Abb. C.78.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten DC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie F



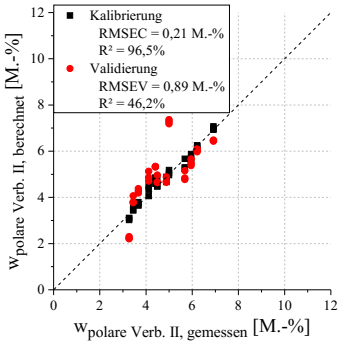
(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe



(b) Gesamtaromaten

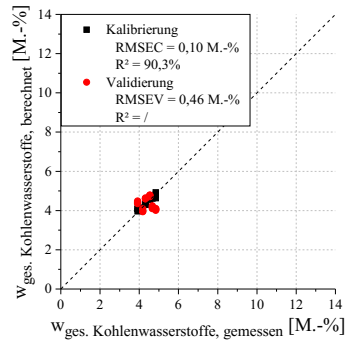


(c) Polare Verbindungen I

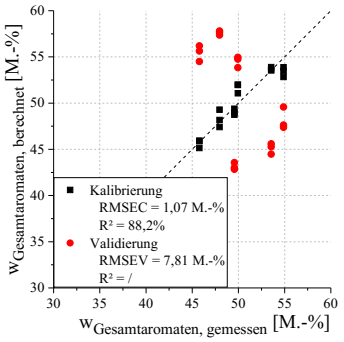


(d) Polare Verbindungen II

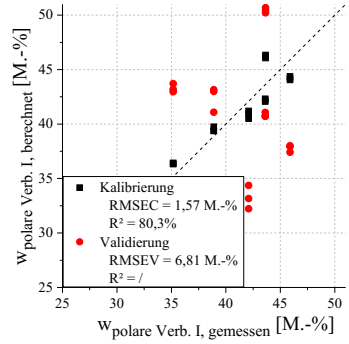
Abb. C.79.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten DC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie G



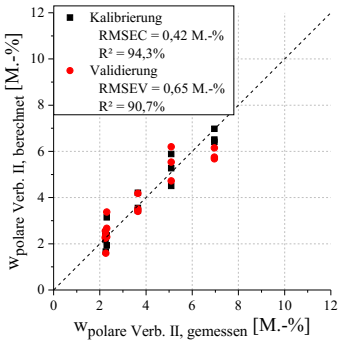
(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe



(b) Gesamtaromaten

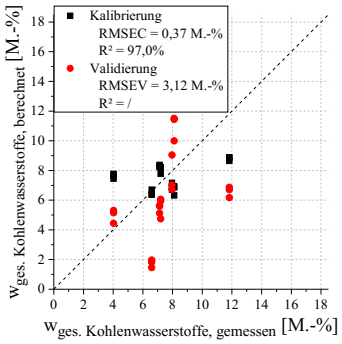


(c) Polare Verbindungen I

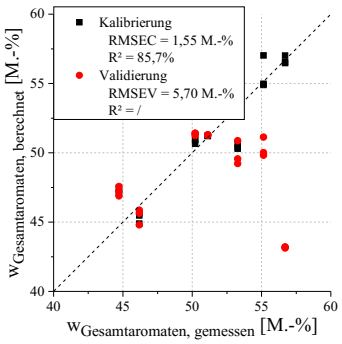


(d) Polare Verbindungen II

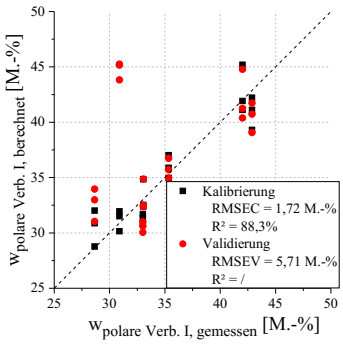
Abb. C.80.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten DC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie I



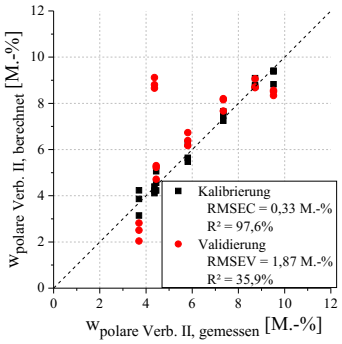
(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe



(b) Gesamtaromaten

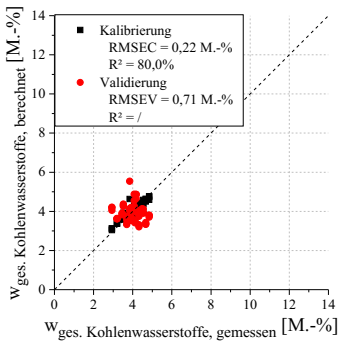


(c) Polare Verbindungen I

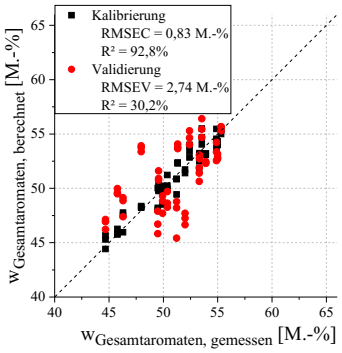


(d) Polare Verbindungen II

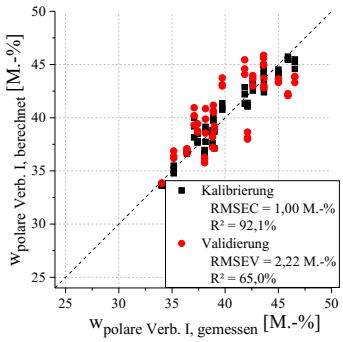
Abb. C.81.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten DC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffinerie J



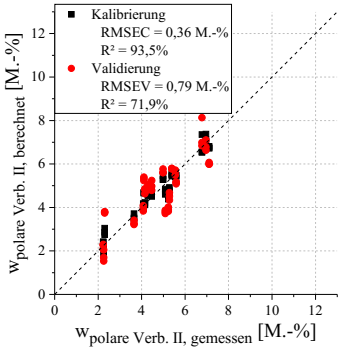
(a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe



(b) Gesamtaromaten



(c) Polare Verbindungen I



(d) Polare Verbindungen II

Abb. C.82.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten DC-Maltenfraktionen der Bitumen der Raffineriegruppe B, C, I

C.4.3. Chemische Kennwerte - Molmassenmittelwerte

Molmassenmittelwert M_n - Getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien

In der Tabelle C.9 sind die Ergebnisse der Linearkombinationen der getrennten Betrachtung der Raffinerien zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_n zusammengefasst.

Tab. C.9.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Molmassenmittelwerts M_n in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesamtbitumen							
A	12 (36)	820 g/mol (Δ 178 g/mol)	4	17,8 g/mol 2,2 %	87,4 %	30,8 g/mol 3,8 %	68,3 %
B	6 (18)	699 g/mol (Δ 163 g/mol)	5	3,7 g/mol 0,5 %	99,5 %	22,5 g/mol 2,3 %	85,8 %
D	6 (18)	932 g/mol (Δ 198 g/mol)	4	20,5 g/mol 2,2 %	89,8 %	158,4 g/mol 17,0 %	/
E	6 (18)	857 g/mol (Δ 153 g/mol)	5	2,0 g/mol 0,2 %	99,9 %	11,8 g/mol 1,4 %	96,5 %
B+C	8 (24)	971 g/mol (Δ 163 g/mol)	7	21,3 g/mol 2,2 %	84,0 %	130,2 g/mol 13,4 %	/
Gesättigte Kohlenwasserstoffe							
A	12 (36)	721 g/mol (Δ 132 g/mol)	5	13,7 g/mol 1,9 %	83,6 %	38,7 g/mol 5,4 %	/
B	6 (18)	1.058 g/mol (Δ 110 g/mol)	6	1,8 g/mol 0,2 %	99,8 %	23,6 g/mol 2,5 %	70,1 %
D	6 (18)	1.052 g/mol (Δ 188 g/mol)	3	20,7 g/mol 2,0 %	89,8 %	59,6 g/mol 5,7 %	41,6 %
E	6 (18)	915 g/mol (Δ 267 g/mol)	4	5,5 g/mol 0,6 %	99,6 %	26,0 g/mol 2,8 %	94,1 %
B+C	8 (24)	1.008 g/mol (Δ 253 g/mol)	7	51,2 g/mol 5,1 %	81,6 %	293,5 g/mol 29,1 %	/
Monoaromaten							
A	12 (36)	716 g/mol (Δ 157 g/mol)	4	15,0 g/mol 2,1 %	85,9 %	27,3 g/mol 3,8 %	61,0 %
B	6 (18)	1.061 g/mol (Δ 61 g/mol)	6	7,4 g/mol 0,7 %	89,8 %	28,4 g/mol 2,7 %	/
D	6 (18)	1.011 g/mol (Δ 265 g/mol)	4	9,2 g/mol 0,9 %	99,0 %	32,2 g/mol 3,2 %	91,4 %
E	6 (18)	925 g/mol (Δ 292 g/mol)	4	6,2 g/mol 0,7 %	99,6 %	22,5 g/mol 2,4 %	96,4 %
B+C	8 (24)	1.026 g/mol (Δ 220 g/mol)	5	10,7 g/mol 1,0 %	97,5 %	47,3 g/mol 4,6 %	62,9 %
Diaromaten							
A	12 (36)	640 g/mol (Δ 154 g/mol)	3	18,6 g/mol 2,9 %	75,3 %	29,1 g/mol 3,0 %	49,1 %
B	6 (18)	941 g/mol (Δ 48 g/mol)	6	2,0 g/mol 0,2 %	98,3 %	17,1 g/mol 1,8 %	15,3 %
D	6 (18)	887 g/mol (Δ 201 g/mol)	3	16,3 g/mol 1,8 %	92,7 %	46,4 g/mol 5,2 %	59,2 %
E	6 (18)	814 g/mol (Δ 211 g/mol)	2	13,8 g/mol 1,7 %	96,4 %	35,3 g/mol 4,3 %	83,4 %
B+C	8 (24)	907 g/mol (Δ 190 g/mol)	6	5,0 g/mol 0,6 %	99,4 %	40,2 g/mol 4,4 %	68,5 %

Tab. C.9.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Molmassenmittelwerts M_n in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Polyaromaten							
A	12 (36)	601 g/mol (Δ 139 g/mol)	4	15,7 g/mol 2,6 %	85,5 %	27,5 g/mol 4,6 %	62,7 %
B	6 (18)	810 g/mol (Δ 59 g/mol)	3	3,0 g/mol 0,4 %	92,8 %	10,7 g/mol 1,3 %	84,1 %
D	6 (18)	778 g/mol (Δ 143 g/mol)	2	13,2 g/mol 1,7 %	90,9 %	22,1 g/mol 2,8 %	82,3 %
E	6 (18)	709 g/mol (Δ 143 g/mol)	4	6,4 g/mol 0,9 %	98,5 %	31,8 g/mol 4,5 %	74,8 %
B+C	8 (24)	794 g/mol (Δ 128 g/mol)	6	3,2 g/mol 0,4 %	99,3 %	26,2 g/mol 3,3 %	66,9 %
Gesamtaromaten							
A	12 (36)	645 g/mol (Δ 153 g/mol)	3	17,3 g/mol 2,7 %	78,6 %	26,7 g/mol 4,1 %	57,1 %
B	6 (18)	889 g/mol (Δ 90 g/mol)	3	10,4 g/mol 1,2 %	84,9 %	36,4 g/mol 4,1 %	/
D	6 (18)	844 g/mol (Δ 183 g/mol)	4	4,8 g/mol 0,6 %	99,3 %	22,7 g/mol 2,7 %	88,7 %
E	6 (18)	781 g/mol (Δ 197 g/mol)	4	4,6 g/mol 0,6 %	99,5 %	21,3 g/mol 2,7 %	93,3 %
B+C	8 (24)	865 g/mol (Δ 184 g/mol)	7	45,2 g/mol 5,2 %	69,0 %	224,2 g/mol 25,9 %	/
Polare aromatische Verbindungen							
A	12 (36)	805 g/mol (Δ 127 g/mol)	3	16,2 g/mol 2,0 %	84,1 %	23,1 g/mol 2,9 %	72,9 %
B	6 (18)	917 g/mol (Δ 53 g/mol)	4	6,1 g/mol 0,7 %	84,5 %	25,3 g/mol 2,8 %	/
D	6 (18)	914 g/mol (Δ 113 g/mol)	3	15,1 g/mol 1,7 %	86,0 %	78,1 g/mol 8,5 %	/
E	6 (18)	829 g/mol (Δ 101 g/mol)	3	17,7 g/mol 2,1 %	80,7 %	81,2 g/mol 9,8 %	/
B+C	8 (24)	890 g/mol (Δ 165 g/mol)	7	20,6 g/mol 2,3 %	88,3 %	105,0 g/mol 11,8 %	/
Asphaltene							
A	12 (36)	2.246 g/mol (Δ 1.440 g/mol)	6	89,4 g/mol 4,0 %	96,7 %	216,1 g/mol 9,6 %	83,9 %
B	6 (18)	2.218 g/mol (Δ 777 g/mol)	7	8,8 g/mol 0,4 %	99,9 %	133,6 g/mol 6,0 %	80,5 %
D	6 (18)	2.002 g/mol (Δ 1.036 g/mol)	2	151,8 g/mol 7,6 %	79,9 %	340,7 g/mol 17,0 %	29,6 %
E	6 (18)	2.042 g/mol (Δ 1.287 g/mol)	3	119,4 g/mol 5,8 %	92,9 %	657,7 g/mol 32,2 %	/ %
B+C	8 (24)	2.114 g/mol (Δ 1.060 g/mol)	6	120,9 g/mol 5,7 %	81,5 %	356,0 g/mol 16,8 %	/

Molmassenmittelwert M_w - Gemeinsame und getrennte Betrachtung der Raffinerien

Tabelle C.10 gibt die Parameter der Linearkombinationen zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_w unter Berücksichtigung aller Raffinerien wieder, während Abbildung C.83 die grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Kennwerte für die verschiedenen Fraktionen zeigt.

Tab. C.10.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Molmassenmittelwerts M_w für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Fraktion	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesamtbitumen	$\bar{x}_{Kal} = 1.875$ g/mol ($\Delta_{Kal} = 1.066$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 2.011$ g/mol ($\Delta_{Val} = 852$ g/mol)	7	72,7 g/mol 3,9 %	94,7 %	167,0 g/mol 8,3 %	74,9 %
Gesättigte Kohlenwasserstoffe	$\bar{x}_{Kal} = 1.088$ g/mol ($\Delta_{Kal} = 548$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 1.014$ g/mol ($\Delta_{Val} = 473$ g/mol)	5	43,8 g/mol 4,0 %	92,5 %	56,7 g/mol 5,6 %	90,3 %
Monoaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 1.157$ g/mol ($\Delta_{Kal} = 596$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 1.093$ g/mol ($\Delta_{Val} = 456$ g/mol)	6	38,6 g/mol 3,3 %	93,1 %	67,3 g/mol 6,2 %	81,2 %
Diaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 1.035$ g/mol ($\Delta_{Val} = 453$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 1.002$ g/mol ($\Delta_{Val} = 320$ g/mol)	7	25,4 g/mol 2,5 %	94,9 %	56,3 g/mol 5,6 %	80,0 %
Polyaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 1.066$ g/mol ($\Delta_{Kal} = 343$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 1.047$ g/mol ($\Delta_{Val} = 196$ g/mol)	6	22,8 g/mol 2,1 %	91,8 %	31,4 g/mol 3,0 %	81,1 %
Gesamtaromaten	$\bar{x}_{Kal} = 1.076$ g/mol ($\Delta_{Kal} = 439$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 1.046$ g/mol ($\Delta_{Val} = 251$ g/mol)	7	23,1 g/mol 2,1 %	94,7 %	33,4 g/mol 3,2 %	87,5 %
Polare aromatische Verbindungen	$\bar{x}_{Kal} = 1.533$ g/mol ($\Delta_{Val} = 554$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 1.754$ g/mol ($\Delta_{Val} = 557$ g/mol)	7	79,5 g/mol 5,2 %	70,0 %	198,9 g/mol 11,3 %	52,1 %
Asphaltene	$\bar{x}_{Kal} = 6.813$ g/mol ($\Delta_{Val} = 3.570$ g/mol) $\bar{x}_{Val} = 8.929$ g/mol ($\Delta_{Val} = 15.041$ g/mol)	7	541,4 g/mol 7,9 %	71,0 %	4.026,1 g/mol 45,1 %	31,3 %

Grundsätzlich zeigen sich für den Molmassenmittelwert M_w die gleichen Tendenzen wie für den Mittelwert M_n, wobei sich aufgrund der insgesamt höheren Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten eine insgesamt weniger gute Anpassungsgüte der Modelle ergibt. Die höchste Anpassungsgüte wird wiederum für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromatenfraktionen erreicht, während diese für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene sowie für das Gesamtbitumen deutlich geringer ausfallen. Grundsätzlich werden auch in Bezug auf den Molmassenmittelwert M_w jeweils die bei der GPC erreichten mittleren Abweichungen durch die mittleren Fehler überschritten, wobei sich die Abweichungen der GPC zwischen 0,6 % und 5,8 % bewegten.[4] Dennoch liegen die mittleren Fehler für das Gesamtbitumen, die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten unter 10 % und zudem in einem günstigen Verhältnis zur Spanne und werden daher insbesondere auch aufgrund des geringeren analytischen Aufwands als annehmbar bewertet. Zudem liegen die Bestimmtheitsmaße der betrachteten Linearkombinationen über $R^2 = 81{,}0$ %, wodurch die hohe Anpassungsgüte bestätigt wird. Als Ausnahmen zeigen sich lediglich die Bestimmtheitsmaße der

[4] Die bei der GPC erreichten Abweichungen ergeben sich für das Gesamtbitumen zu 1,0 %, für die gesättigten Kohlenwasserstoffe zu 0,8 %, für die Monoaromaten zu 0,7 %, für die Diaromaten zu 1,1 %, für die Polyaromaten zu 0,8 %, für die Gesamtaromaten zu 0,6 %, für die polaren aromatischen Verbindungen zu 3,0 % und für die Asphaltene zu 5,8 %.

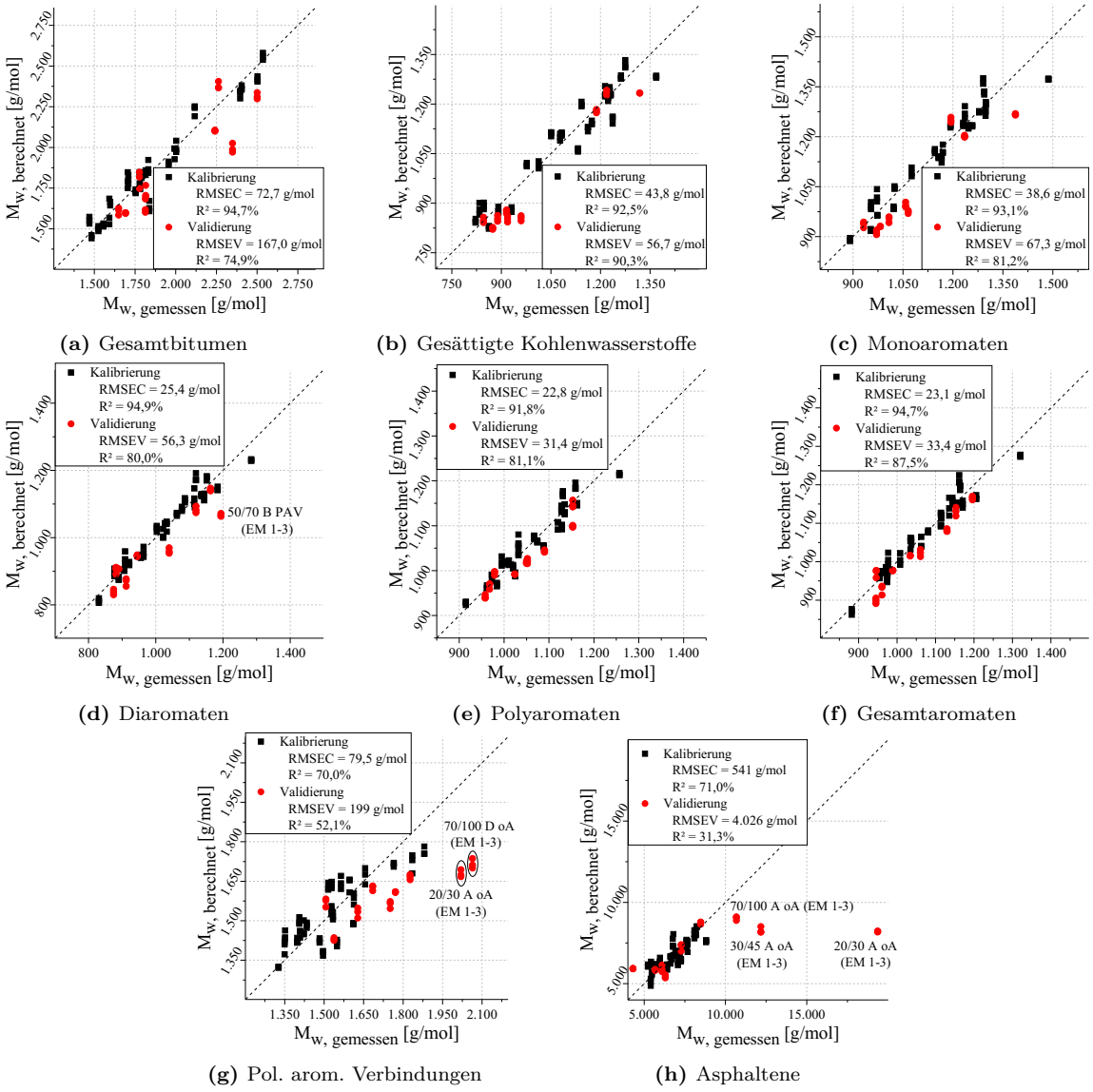


Abb. C.83.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Molmassenmittelwerte M_w des Gesamtbitumens und der einzelnen Fraktionen

Validierung für das Gesamtbitumen und die Diaromaten, wobei zur Bewertung dieser vergleichsweise geringen Bestimmtheitsmaße die grafischen Gegenüberstellungen der jeweils gemessenen und berechneten Kennwerte betrachtet wurden (vgl. Abbildungen C.83a und C.83d). Für das Gesamtbitumen ergeben sich in dieser Gegenüberstellung vergleichsweise starke Schwankungen der Validierproben um die Winkelhalbierende, was auf eine geringere Güte der Anpassung schließen lässt. In Bezug auf die Diaromaten zeigen sich die Validierproben sehr nah an der Winkelhalbierenden, während das geringere Bestimmtheitsmaß der Validierung durch eine auffällige Probe (3 Einzelmessungen der Probe 50/70 B PAV) verursacht wurde. Aufgrund dieser Beobachtungen werden die Anpassungen des Molmassenmittelwerts M_w der gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der Aromaten als zufriedenstellend bewertet, während die Güte für die Anpassung des Molmassenmittelwerts des Gesamtbitumens aufgrund der Schwankungen der Validierproben als weniger gut bewertet wird.

Für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen ergibt sich hingegen für den mittleren Validierfehler ein Wert von über 10 % und zudem ein ungünstiges Verhältnis zur auftretenden Spanne, während zusätzlich vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaße für die Kalibrierung und die Validierung

erreicht werden. Die Betrachtung der grafischen Gegenüberstellung in Abbildung C.83g verdeutlicht neben den vergleichsweise starken Schwankungen der Kalibrierproben die unbefriedigende Anpassung der Validierproben, da sich für diese ein gegenüber der Winkelhalbierenden deutlich flacherer Verlauf einstellt. Die stärksten Abweichungen zeigen sich dabei für die Proben 20/30 A und 70/100 D im nicht gealterten Zustand. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Anpassung des Molmassenmittelwerts M_w für die Fraktion der polaren aromatischen Verbindungen als nicht zufriedenstellend bewertet.
Ebenso ergibt sich in Bezug auf die Fraktion der Asphaltene kein zufriedenstellendes Modell zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_w, was durch die hohen mittleren Fehler, die geringen Bestimmtheitsmaße sowie die grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Kennwerte deutlich wird. In der grafischen Gegenüberstellung zeigen sich insbesondere einige Validierproben aufgrund des großen Abstands zur Winkelhalbierenden als sehr auffällig, wobei es sich bei diesen Proben um die nicht gealterten Bitumen der Raffinerie A handelt. Diese Ergebnisse zeigen demnach, dass die nicht gealterten Proben dieser Raffinerie mithilfe des ermittelten Modells nicht erfasst werden können. Durch eine Eliminierung dieser Proben aus dem Validierdatenset ergibt sich das Bestimmtheitsmaß der Validierung zu $R^2 = 59{,}3\,\%$ und der mittlere Validierfehler zu RMSEV = 831,6 g/mol, der einer prozentualen Abweichung von 14,0 % ($\bar{M}_{n,\text{Validierung ohne Raff A oA}} = 5.935\,\text{g/mol}$) entspricht und wiederum in einem ungünstigen Verhältnis zur auftretenden Spanne des Kennwerts von 2.958 g/mol steht. Somit führt die Eliminierung dieser Proben zwar zu einer Verbesserung der Anpassung, die aber dennoch nicht zufriedenstellend ist. Weiterhin erlauben der Tausch der ungealterten Proben 20/30 A und 30/45 A in das Kalibrierdatenset und der dazugehörigen RFT-gealterten Proben in das Validierdatenset keine Verbesserung der Anpassungsgüte, sondern führen vielmehr zu einer weiteren Verschlechterung der Kalibrierung und Validierung der Linearkombination. Demnach ist die unbefriedigende Anpassung nicht allein auf die nicht gealterten Proben der Raffinerie A zurückzuführen.

Weiterhin erfolgte für den Molmassenmittelwert M_w wie auch für den Mittelwert M_n eine getrennte Betrachtung der Raffinerien, wobei wiederum keine grundsätzliche Verbesserung der Anpassungsgüte erreicht werden konnte (vgl. Tabelle C.11). Für die Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten konnten wie auch für die gemeinsame Betrachtung überwiegend zufriedenstellende Anpassungen erreicht werden, während für das Gesamtbitumen lediglich für einzelne Raffinerien eine Verbesserung und für die Fraktionen der polaren aromatischen Verbindungen und der Asphaltene gar keine zufriedenstellenden Anpassungen für den Molmassenmittelwert M_w festzustellen waren. Wie auch beim Mittelwert M_n spiegeln die Ergebnisse der getrennten Betrachtung somit die Ergebnisse der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien wider.

Tab. C.11.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Molmassenmittelwerts M_w in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesamtbitumen							
A	12 (36)	1.937 g/mol (Δ 980 g/mol)	4	78,1 g/mol 4,0 %	95,2 %	126,6 g/mol 6,5 %	89,5 %
B	6 (18)	1.804 g/mol (Δ 879 g/mol)	5	18,6 g/mol 1,0 %	99,6 %	150,0 g/mol 8,3 %	80,8 %
D	6 (18)	1.890 g/mol (Δ 533 g/mol)	3	76,1 g/mol 4,0 %	82,3 %	277,0 g/mol 14,7 %	/
E	6 (18)	1.888 g/mol (Δ 913 g/mol)	4	27,1 g/mol 1,4 %	99,2 %	127,8 g/mol 6,8 %	88,2 %
B+C	8 (24)	1.915 g/mol (Δ 1.033 g/mol)	5	93,6 g/mol 4,9 %	92,8 %	192,8 g/mol 10,1 %	76,5 %

Tab. C.11.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Molmassenmittelwerts M_w in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesättigte Kohlenwasserstoffe							
A	12 (36)	882 g/mol (Δ 139 g/mol)	4	18,2 g/mol 2,1 %	80,1 %	41,1 g/mol 4,7 %	14,8 %
B	6 (18)	1.224 g/mol (Δ 74 g/mol)	5	2,3 g/mol 0,2 %	99,0 %	12,9 g/mol 1,1 %	76,3 %
D	6 (18)	1.250 g/mol (Δ 226 g/mol)	3	28,6 g/mol 2,3 %	87,0 %	79,3 g/mol 6,3 %	30,5 %
E	6 (18)	1.100 g/mol (Δ 260 g/mol)	4	8,2 g/mol 0,7 %	99,1 %	39,1 g/mol 3,6 %	86,4 %
B+C	8 (24)	1.185 g/mol (Δ 211 g/mol)	7	50,6 g/mol 4,3 %	77,5 %	301,9 g/mol 25,5 %	/
Monoaromaten							
A	12 (36)	982 g/mol (Δ 175 g/mol)	4	20,5 g/mol 2,1 %	81,8 %	36,1 g/mol 3,7 %	52,7 %
B	6 (18)	1.266 g/mol (Δ 64 g/mol)	3	8,1 g/mol 0,6 %	90,1 %	36,6 g/mol 2,9 %	/
D	6 (18)	1.285 g/mol (Δ 330 g/mol)	4	21,4 g/mol 1,7 %	96,8 %	89,5 g/mol 7,0 %	60,5 %
E	6 (18)	1.161 g/mol (Δ 274 g/mol)	4	9,2 g/mol 0,8 %	99,0 %	32,2 g/mol 2,8 %	91,3 %
B+C	8 (24)	1.249 g/mol (Δ 153 g/mol)	3	16,3 g/mol 1,3 %	87,1 %	37,7 g/mol 3,0 %	47,1 %
Diaromaten							
A	12 (36)	906 g/mol (Δ 209 g/mol)	5	14,9 g/mol 1,6 %	90,6 %	44,6 g/mol 4,9 %	29,0 %
B	6 (18)	1.149 g/mol (Δ 80 g/mol)	6	4,2 g/mol 0,4 %	98,2 %	32,8 g/mol 2,9 %	20,1 %
D	6 (18)	1.129 g/mol (Δ 256 g/mol)	3	34,0 g/mol 3,0 %	82,6 %	88,7 g/mol 7,9 %	17,9 %
E	6 (18)	1.033 g/mol (Δ 188 g/mol)	4	3,8 g/mol 0,4 %	99,7 %	15,4 g/mol 1,5 %	96,1 %
B+C	8 (24)	1.123 g/mol (Δ 192 g/mol)	6	6,0 g/mol 0,5 %	98,9 %	56,2 g/mol 5,0 %	24,4 %
Polyaromaten							
A	12 (36)	1.000 g/mol (Δ 138 g/mol)	3	12,1 g/mol 1,2 %	90,4 %	17,7 g/mol 1,8 %	82,8 %
B	6 (18)	1.120 g/mol (Δ 89 g/mol)	4	4,4 g/mol 0,4 %	97,8 %	18,9 g/mol 1,7 %	71,7 %
D	6 (18)	1.156 g/mol (Δ 169 g/mol)	3	16,0 g/mol 1,4 %	90,1 %	44,6 g/mol 3,9 %	46,9 %
E	6 (18)	1.025 g/mol (Δ 158 g/mol)	4	4,4 g/mol 0,4 %	99,4 %	24,4 g/mol 2,4 %	86,5 %
B+C	8 (24)	1.109 g/mol (Δ 144 g/mol)	4	12,0 g/mol 1,1 %	92,0 %	48,6 g/mol 4,4 %	/

Tab. C.11.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Molmassenmittelwerts M_w in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gesamtaromaten							
A	12 (36)	973 g/mol (Δ 179 g/mol)	4	14,1 g/mol 1,4 %	89,1 %	28,6 g/mol 2,9 %	62,6 %
B	6 (18)	1.152 g/mol (Δ 92 g/mol)	3	11,0 g/mol 1,0 %	86,4 %	38,7 g/mol 3,4 %	/
D	6 (18)	1.171 g/mol (Δ 240 g/mol)	3	29,5 g/mol 2,5 %	85,0 %	79,7 g/mol 6,8 %	24,2 %
E	6 (18)	1.061 g/mol (Δ 195 g/mol)	4	4,6 g/mol 0,4 %	99,5 %	22,2 g/mol 2,1 %	92,0 %
B+C	8 (24)	1.136 g/mol (Δ 170 g/mol)	7	36,9 g/mol 3,2 %	67,9 %	180,1 g/mol 15,9 %	/
Polare aromatische Verbindungen							
A	12 (36)	1.694 g/mol (Δ 513 g/mol)	3	66,5 g/mol 3,9 %	79,4 %	98,2 g/mol 5,8 %	62,4 %
B	6 (18)	1.511 g/mol (Δ 205 g/mol)	5	20,8 g/mol 1,4 %	91,2 %	190,7 g/mol 12,6 %	/
D	6 (18)	1.726 g/mol (Δ 549 g/mol)	5	31,5 g/mol 1,8 %	97,3 %	415,2 g/mol 23,9 %	/
E	6 (18)	1.419 g/mol (Δ 147 g/mol)	5	14,2 g/mol 1,0 %	93,7 %	159,1 g/mol 11,2 %	/
B+C	8 (24)	1.474 g/mol (Δ 284 g/mol)	6	30,1 g/mol 2,0 %	86,2 %	175,6 g/mol 11,9 %	/
Asphaltene							
A	12 (36)	8.662 g/mol (Δ 13.954 g/mol)	2	2.301,7 g/mol 26,6 %	63,0 %	3.321,1 g/mol 38,3 %	35,2 %
B	6 (18)	6.928 g/mol (Δ 3.338 g/mol)	7	53,8 g/mol 0,8 %	99,7 %	1.026,4 g/mol 14,8 %	33,7 %
D	6 (18)	6.376 g/mol (Δ 3.076 g/mol)	2	390,8 g/mol 6,1 %	86,9 %	729,6 g/mol 11,4 %	68,2 %
E	6 (18)	6.376 g/mol (Δ 2.666 g/mol)	4	215,0 g/mol 3,2 %	94,8 %	916,4 g/mol 13,5 %	34,9 %
B+C	8 (24)	6.750 g/mol (Δ 3.570 g/mol)	6	379,1 g/mol 5,6 %	81,8 %	925,3 g/mol 13,7 %	11,8 %

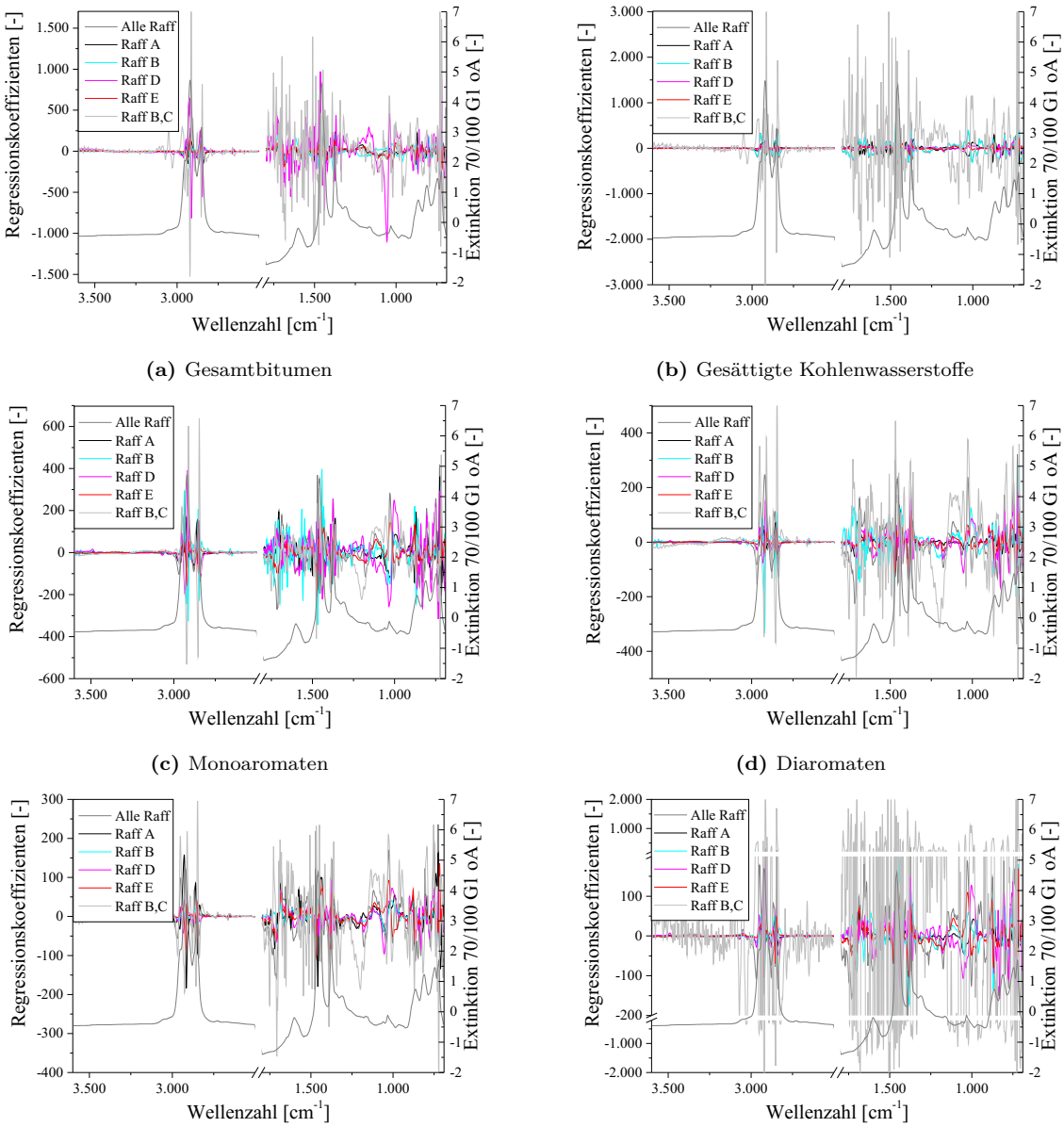
In einem weiteren Schritt wurde auch für den Mittelwert M_w nach Korrelationen zu den im Bitumen vorliegenden Verbindungen gesucht, wobei die gefundenen Trends in der Tabelle C.12 zusammengefasst sind. Wie für den Mittelwert M_n zeigen sich auch an dieser Stelle gegenläufige Entwicklungen zwischen den Zusammenhängen des Gesamtbitumens und der einzelnen Fraktionen.

Tab. C.12.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und dem Molmassenmittelwert M_w

		Gesamt-bitumen	Gesättigte Kohlenwasserstoffe	Gesamt - aromaten	Polare arom. Verbindungen	Asphaltene
Aliphatische Strukturen						
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$	↑	↓	↓		↓
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$		↑	↑	↑	↑
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r-$(CH_2)_n$-	↑	↓	↓		↓
Bande bei 960 cm^{-1}		↓	↑	↑		↑
Aromatische Strukturen						
Aromaten	$\nu(C=C)$	↑	↑		↓	↓
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$	↓	↑	↑		↑
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$		↓	↓		↓
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$	↑		↑	↓	↓
Sauerstoffhaltige Strukturen						
Hydroxygruppe	$\nu(OH)$	↑		↓		↓
Carbonyle	$\nu(C=O)$	↑	↓	↓		↓
Sulfoxide	$\nu(S=O)$	↑	↓	↓		↓
Bande bei 1.305 cm^{-1}		↑	↓	↓	↓	↓
Bande bei 1.160 cm^{-1}		↑		↓	↓	↓

Regressionskoeffizienten

Die Abbildungen C.84 und C.85 zeigen die Regressionskoeffizienten zur Identifizierung der relevanten Wellenzahlen für die zufriedenstellenden Anpassungen der Molmassenmittelwerte des Gesamtbitumens sowie der der Fraktionen der gesättigten Kohlenwasserstoffe und der Aromaten.



(a) Gesamtbitumen

(b) Gesättigte Kohlenwasserstoffe

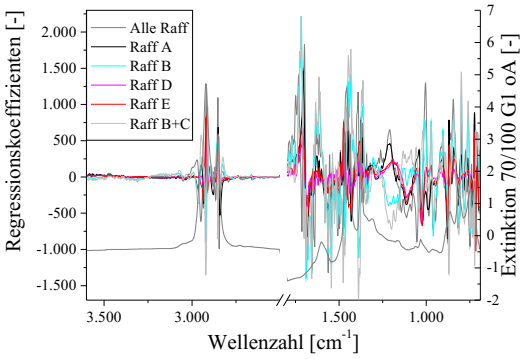
(c) Monoaromaten

(d) Diaromaten

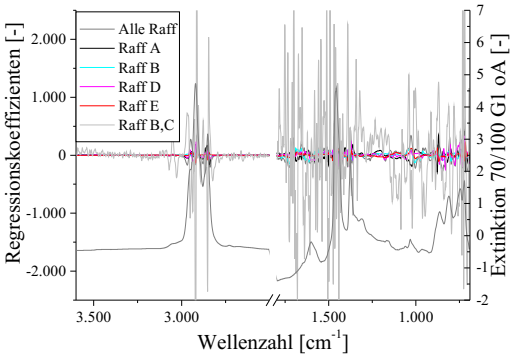
(e) Polyaromaten

(f) Gesamtaromaten

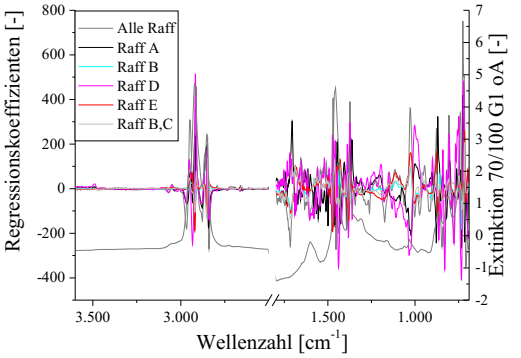
Abb. C.84.: Regressionskoeffizienten zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_n



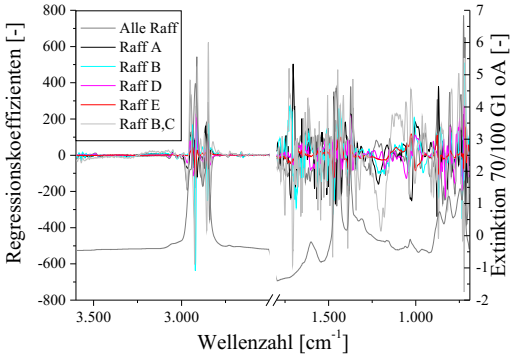
(a) Gesamtbitumen



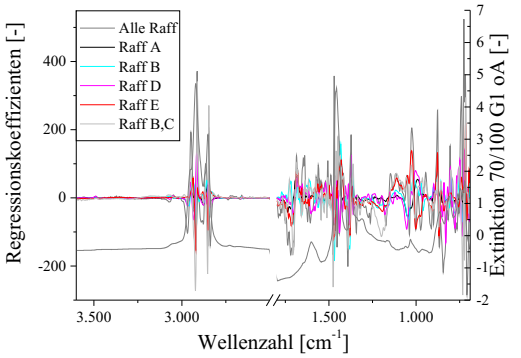
(b) Gesättigte Kohlenwasserstoffe



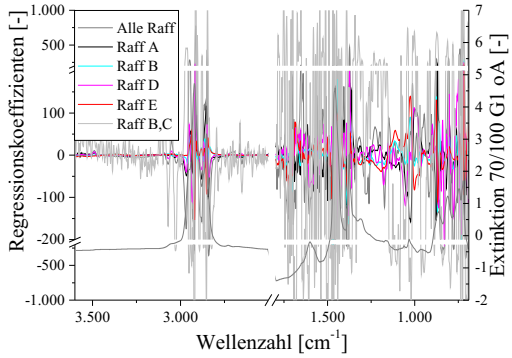
(c) Monoaromaten



(d) Diaromaten



(e) Polyaromaten



(f) Gesamtaromaten

Abb. C.85.: Regressionskoeffizienten zur Erfassung des Molmassenmittelwerts M_w

C.4.4. Physikalische Kennwerte - Konventionelle Prüfgrößen

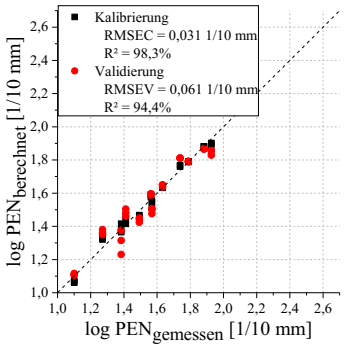
Getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien

Tabelle C.13 gibt die Paramter der Linearkombinationen zur Anpassung der Penetration in Abhängigkeit der einzelnen Raffinerien wieder.

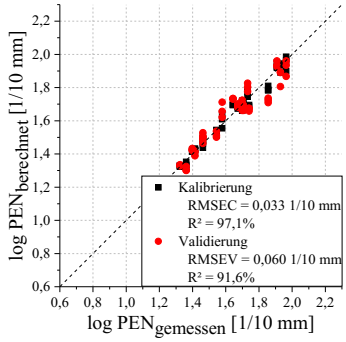
Tab. C.13.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Penetration in Abhängigkeit der Raffinerie

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
A	12 (36)	42,2 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 71,8 $\frac{1}{10}$ mm)	4	0,031 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,07 $\frac{1}{10}$ mm	98,3 %	0,061 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,15 $\frac{1}{10}$ mm	94,4 %
B	18 (54)	47,6 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 70,9 $\frac{1}{10}$ mm)	5	0,033 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,08 $\frac{1}{10}$ mm	97,1 %	0,060 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,15 $\frac{1}{10}$ mm	91,6 %
C	5 (15)	43,1 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 61,9 $\frac{1}{10}$ mm)	5	0,005 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,01 $\frac{1}{10}$ mm	99,9 %	0,193 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,56 $\frac{1}{10}$ mm	58,3 %
D	6 (18)	46,2 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 47,0 $\frac{1}{10}$ mm)	4	0,021 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,05 $\frac{1}{10}$ mm	98,6 %	0,054 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,13 $\frac{1}{10}$ mm	93,5 %
E	6 (18)	24,4 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 32,6 $\frac{1}{10}$ mm)	6	0,006 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,01 $\frac{1}{10}$ mm	99,9 %	0,112 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,29 $\frac{1}{10}$ mm	86,9 %
F	6 (18)	50,6 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 61,0 $\frac{1}{10}$ mm)	4	0,013 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,03 $\frac{1}{10}$ mm	99,3 %	0,037 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,09 $\frac{1}{10}$ mm	96,1 %
G	15 (45)	50,9 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 75,0 $\frac{1}{10}$ mm)	4	0,069 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,17 $\frac{1}{10}$ mm	88,4 %	0,120 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,32 $\frac{1}{10}$ mm	69,1 %
I	11 (33)	45,9 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 80,0 $\frac{1}{10}$ mm)	4	0,031 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,07 $\frac{1}{10}$ mm	97,9 %	0,076 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,19 $\frac{1}{10}$ mm	89,5 %
J	8 (24)	50,0 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 56,0 $\frac{1}{10}$ mm)	3	0,057 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,14 $\frac{1}{10}$ mm	92,4 %	0,095 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,24 $\frac{1}{10}$ mm	83,6 %
B+C+I	35 (105)	46,0 $\frac{1}{10}$ mm (Δ 82,9 $\frac{1}{10}$ mm)	5	0,049 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,12 $\frac{1}{10}$ mm	94,5 %	0,070 $\frac{1}{10}$ mm (log) 1,17 $\frac{1}{10}$ mm	89,5 %

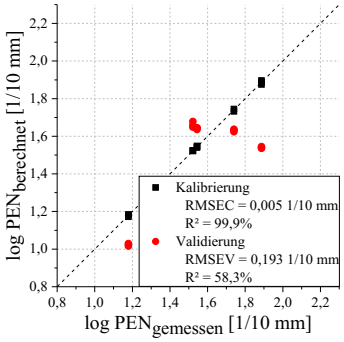
Für die Anpassung der Penetration zeigen sich durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien zufriedenstellende Ergebnisse, da sich für die mittleren Fehler zum einen Werte unterhalb der Vergleichspräzision von 3 1/10 mm und zum anderen ein günstiges Verhältnis zur auftretenden Spanne einstellen. Weiterhin ergeben sich zudem hohe Bestimmtheitsmaße, die sowohl für die Kalibrierung als auch für die Validierung nahezu aller Raffinerien über $R^2 = 81{,}0\,\%$ und größtenteils sogar über $R^2 = 90{,}0\,\%$ liegen. Ausnahmen bilden dabei lediglich die Bestimmtheitsmaße der Validierung der Raffinerien C und G, wobei die geringen Bestimmtheitsmaße der Raffinerie C wiederum auf die sehr geringe Anzahl von lediglich fünf Proben zurückgeführt wird. Für die Raffinerie G zeigt sich hingegen die Validierprobe 70/100 G4 im nicht gealterten Zustand (3 Einzelmessungen) auffällig, da diese durch die Linearkombination deutlich unterschätzt wird. Zudem zeigen sich im Bereich hoher Penetrationen stärkere Schwankungen der Kalibrier- und Validierproben, sodass die Robustheit dieser Anpassung durch weitere Proben der Raffinerie G erhöht werden sollte (vgl. Abbildung C.86). Dennoch wird die Anpassung der Raffinerie G aufgrund der überwiegend großen Nähe der Proben zur Winkelhalbierenden als grundsätzlich zufriedenstellend bewertet.
Insgesamt ergeben sich für die Anpassung der Penetration durch die FTIR-Spektren somit zufriedenstellende Ergebnisse, wobei aufgrund der reduzierten Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten zudem eine Verbesserung gegenüber der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien erreicht wird.
Eine grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Penetrationen ist in Abbildung C.86 dargestellt, während Abbildung C.87 die Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Erweichungspunkte zeigt.



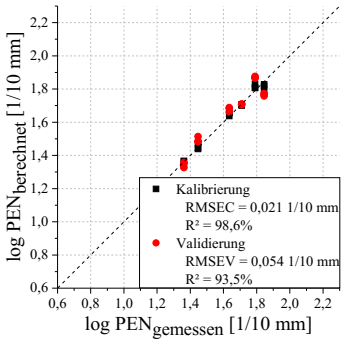
(a) Raffinerie A



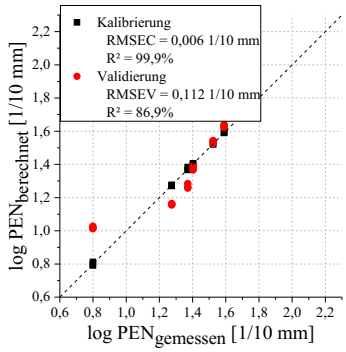
(b) Raffinerie B



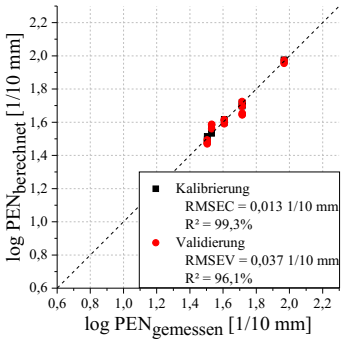
(c) Raffinerie C



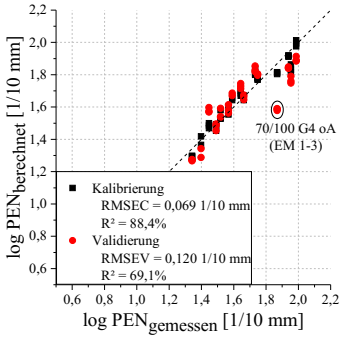
(d) Raffinerie D



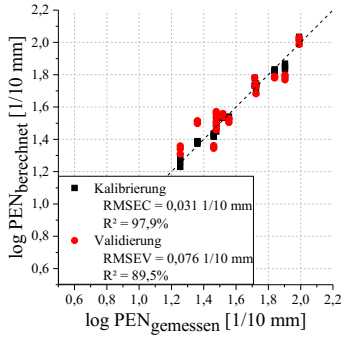
(e) Raffinerie E



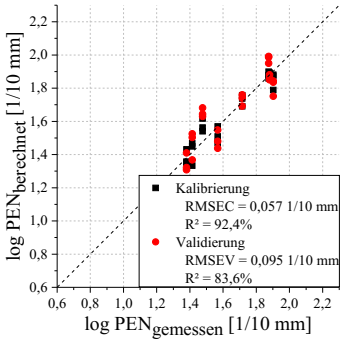
(f) Raffinerie F



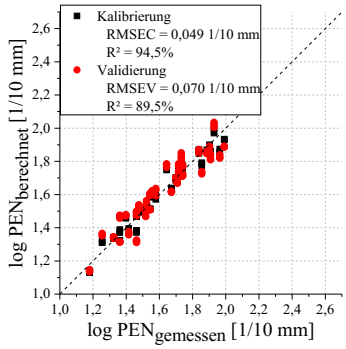
(g) Raffinerie G



(h) Raffinerie I



(i) Raffinerie J



(j) Raffinerien B, C, I

Abb. C.86.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Penetration PEN in Abhängigkeit der Raffinerie

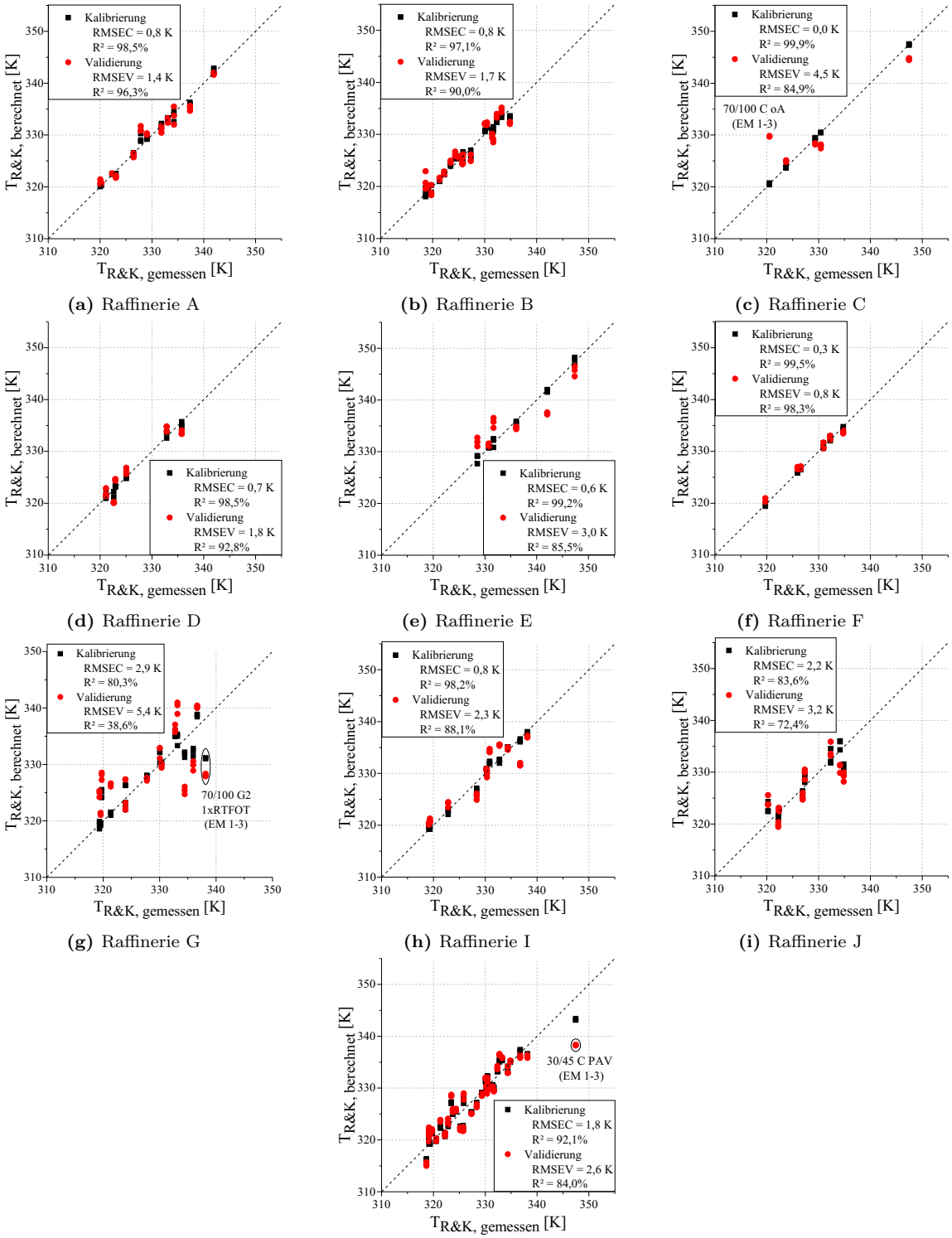
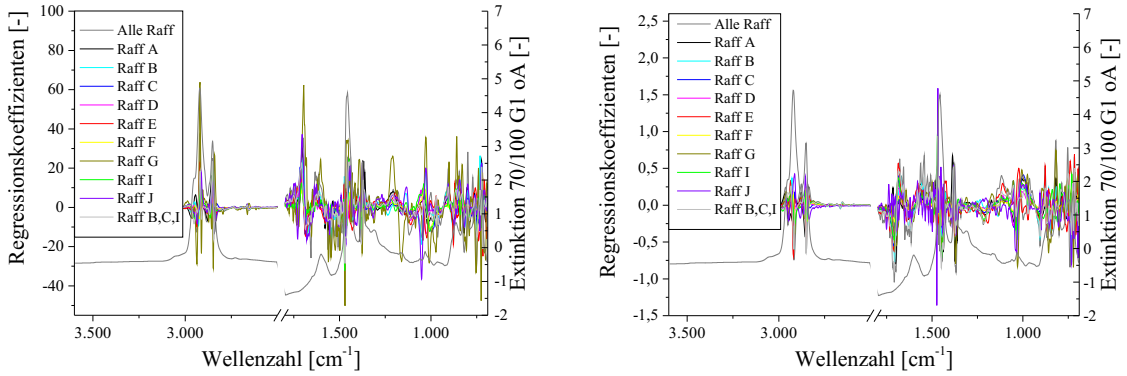


Abb. C.87.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Erweichungspunkts $T_{R\&K}$ in Abhängigkeit der Raffinerie

Regressionskoeffizienten

Abbildung C.88 zeigt die Regressionskoeffizienten der Anpassungen an den Erweichungspunkt und die Nadelpenetration.



(a) Erweichungspunkt $T_{R\&K}$ **(b)** Penetration PEN

Abb. C.88.: Regressionskoeffizienten zur Erfassung der konventionellen Prüfgrößen

C.4.5. Physikalische Kennwerte - DSR - Komplexer Schermodul

Linearkombinationen unter Berücksichtigung aller Raffinerien - Datensatz III

Tabelle C.14 zeigt die Ergebnisse der Linearkombinationen zur Anpassung des komplexen Schermoduls auf Basis des Datensatzes III. Nach dieser Tabelle liegen die mittleren Fehler der Anpassungen für den logarithmischen Maßstab bei maximal 5,5 % sowie für den linearen Maßstab bei maximal 2,1 %, sodass diese die in der Norm vorgegebene Wiederholpräzision von 15 % einhalten. Weiterhin nehmen die Bestimmtheitsmaße überwiegend hohe Werte von $R^2 > 81,0\,\%$ an, wobei diese jedoch ab einer Temperaturstufe von 80°C abnehmen und somit eine abnehmende Anpassungsgüte mit steigender Temperatur verdeutlichen. Dennoch werden die vorliegenden Anpassungen insgesamt als zufriedenstellend bewertet, was insbesondere für den mittleren Temperaturbereich gilt.

Tab. C.14.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
30°C	$\bar{x}_{Kal} = 6,42 \cdot 10^5$ Pa ($\Delta_{Kal} = 1,31 \cdot 10^6$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 5,21 \cdot 10^5$ Pa ($\Delta_{Val} = 1,08 \cdot 10^6$ Pa)	5	0,065 Pa (log) 1,2 Pa	96,3 %	0,094 Pa (log) 1,2 Pa	89,9 %
40°C	$\bar{x}_{Kal} = 1,17 \cdot 10^5$ Pa ($\Delta_{Kal} = 2,95 \cdot 10^5$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 91.828$ Pa ($\Delta_{Val} = 2,41 \cdot 10^5$ Pa)	5	0,074 Pa (log) 1,2 Pa	96,0 %	0,106 Pa (log) 1,3 Pa	89,1 %
50°C	$\bar{x}_{Kal} = 24.428$ Pa ($\Delta_{Kal} = 68.240$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 18.674$ Pa ($\Delta_{Val} = 53.163$ Pa)	5	0,081 Pa (log) 1,2 Pa	95,7 %	0,114 Pa (log) 1,3 Pa	87,7 %
60°C	$\bar{x}_{Kal} = 5.834$ Pa ($\Delta_{Kal} = 16.780$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 4.369$ Pa ($\Delta_{Val} = 11.710$ Pa)	5	0,081 Pa (log) 1,2 Pa	95,4 %	0,115 Pa (log) 1,3 Pa	85,5 %
70°C	$\bar{x}_{Kal} = 1.618$ Pa ($\Delta_{Kal} = 4.851$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 1.213$ Pa ($\Delta_{Val} = 2.985$ Pa)	5	0,079 Pa (log) 1,2 Pa	95,0 %	0,116 Pa (log) 1,3 Pa	82,9 %
80°C	$\bar{x}_{Kal} = 510$ Pa ($\Delta_{Kal} = 1.491$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 387$ Pa ($\Delta_{Val} = 838$ Pa)	5	0,075 Pa (log) 1,2 Pa	94,7 %	0,112 Pa (log) 1,3 Pa	80,3 %
90°C	$\bar{x}_{Kal} = 183$ Pa ($\Delta_{Kal} = 506$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 142$ Pa ($\Delta_{Val} = 264$ Pa)	5	0,070 Pa (log) 1,2 Pa	94,4 %	0,105 Pa (log) 1,3 Pa	77,8 %
100°C	$\bar{x}_{Kal} = 76$ Pa ($\Delta_{Kal} = 190$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 61$ Pa ($\Delta_{Val} = 96$ Pa)	5	0,064 Pa (log) 1,2 Pa	94,2 %	0,099 Pa (log) 1,3 Pa	75,1 %

Linearkombinationen für getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien

Tabelle C.18 gibt die Parameter der Linearkombinationen zur Anpassung an den komplexen Schermodul in Abhängigkeit der Raffinerien für den Datensatz II wieder, während in Abbildung C.89 die grafische Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten komplexen Schermoduls für eine Temperaturstufe von 50°C in Abhängigkeit der einzelnen Raffinerien gezeigt ist.

Tab. C.15.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie A - 11-12 Proben (33-36 EM)						
0°C	$1,14 \cdot 10^8$ Pa (Δ $1,38 \cdot 10^8$ Pa)	4	0,021 Pa (log) 1,0 Pa	98,6 %	0,055 Pa (log) 1,1 Pa	91,9 %
10°C	$3,46 \cdot 10^7$ Pa (Δ $6,99 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,038 Pa (log) 1,1 Pa	98,2 %	0,089 Pa (log) 1,2 Pa	91,7 %
20°C	$7,82 \cdot 10^6$ Pa (Δ $2,24 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,050 Pa (log) 1,1 Pa	98,2 %	0,113 Pa (log) 1,3 Pa	92,1 %
30°C	$1,57 \cdot 10^6$ Pa (Δ $5,65 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,048 Pa (log) 1,1 Pa	98,7 %	0,108 Pa (log) 1,3 Pa	94,6 %
40°C	$2,89 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,09 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,058 Pa (log) 1,1 Pa	98,3 %	0,122 Pa (log) 1,3 Pa	93,7 %
50°C	60.227 Pa (Δ $2,41 \cdot 10^5$ Pa)	4	0,057 Pa (log) 1,1 Pa	98,4 %	0,119 Pa (log) 1,3 Pa	94,0 %
60°C	12.774 Pa (Δ 49.960 Pa)	4	0,062 Pa (log) 1,2 Pa	97,9 %	0,118 Pa (log) 1,3 Pa	93,7 %
70°C	3.272 Pa (Δ 12.504 Pa)	4	0,059 Pa (log) 1,1 Pa	97,9 %	0,110 Pa (log) 1,3 Pa	93,9 %
80°C	1.024 Pa (Δ 3.410 Pa)	4	0,076 Pa (log) 1,2 Pa	96,4 %	0,138 Pa (log) 1,4 Pa	90,2 %
90°C	332 Pa (Δ 1.063 Pa)	4	0,064 Pa (log) 1,2 Pa	97,0 %	0,115 Pa (log) 1,3 Pa	91,7 %
Raffinerie B - 6 Proben (18 EM)						
0°C	$1,12 \cdot 10^8$ Pa (Δ $1,38 \cdot 10^8$ Pa)	4	0,007 Pa (log) 1,0 Pa	99,1 %	0,035 Pa (log) 1,1 Pa	83,7 %
10°C	$3,03 \cdot 10^7$ Pa (Δ $3,35 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,013 Pa (log) 1,0 Pa	99,1 %	0,064 Pa (log) 1,2 Pa	86,0 %
20°C	$6,25 \cdot 10^6$ Pa (Δ $1,05 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,022 Pa (log) 1,1 Pa	99,0 %	0,092 Pa (log) 1,2 Pa	88,1 %
30°C	$1,02 \cdot 10^6$ Pa (Δ $2,55 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,016 Pa (log) 1,0 Pa	99,8 %	0,086 Pa (log) 1,2 Pa	95,5 %
40°C	$1,58 \cdot 10^5$ Pa (Δ $4,25 \cdot 10^5$ Pa)	4	0,015 Pa (log) 1,0 Pa	99,8 %	0,075 Pa (log) 1,2 Pa	97,1 %
50°C	31.351 Pa (Δ 90.457 Pa)	4	0,015 Pa (log) 1,0 Pa	99,9 %	0,088 Pa (log) 1,2 Pa	96,3 %
60°C	6.195 Pa (Δ 16.880 Pa)	4	0,012 Pa (log) 1,0 Pa	99,9 %	0,073 Pa (log) 1,2 Pa	97,1 %
70°C	1.598 Pa (Δ 4.196 Pa)	4	0,012 Pa (log) 1,0 Pa	99,9 %	0,077 Pa (log) 1,2 Pa	96,3 %
80°C	473 Pa (Δ 1.162 Pa)	4	0,011 Pa (log) 1,0 Pa	99,9 %	0,073 Pa (log) 1,2 Pa	96,1 %
90°C	162 Pa (Δ 348 Pa)	4	0,011 Pa (log) 1,0 Pa	99,8 %	0,074 Pa (log) 1,2 Pa	94,6 %

Tab. C.15.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie D - 6 Proben (18 EM)						
0°C	$8,48 \cdot 10^7$ Pa (Δ $1,17 \cdot 10^7$ Pa)	3	0,019 Pa (log) 1,0 Pa	97,9 %	0,058 Pa (log) 1,1 Pa	85,9 %
10°C	$2,41 \cdot 10^7$ Pa (Δ $3,17 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,014 Pa (log) 1,0 Pa	99,5 %	0,079 Pa (log) 1,2 Pa	89,1 %
20°C	$5,19 \cdot 10^6$ Pa (Δ $9,87 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,011 Pa (log) 1,0 Pa	99,8 %	0,075 Pa (log) 1,2 Pa	95,2 %
30°C	$9,17 \cdot 10^5$ Pa (Δ $2,26 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,029 Pa (log) 1,1 Pa	99,4 %	0,066 Pa (log) 1,2 Pa	97,9 %
40°C	$1,51 \cdot 10^5$ Pa (Δ $4,02 \cdot 10^5$ Pa)	4	0,040 Pa (log) 1,1 Pa	98,9 %	0,108 Pa (log) 1,3 Pa	94,5 %
50°C	31.219 Pa (Δ 84.613 Pa)	4	0,043 Pa (log) 1,1 Pa	98,8 %	0,104 Pa (log) 1,3 Pa	95,2 %
60°C	6.195 Pa (Δ 12.482 Pa)	4	0,050 Pa (log) 1,1 Pa	98,0 %	0,147 Pa (log) 1,4 Pa	88,3 %
70°C	1.576 Pa (Δ 3.712 Pa)	4	0,049 Pa (log) 1,1 Pa	97,7 %	0,149 Pa (log) 1,4 Pa	85,5 %
80°C	457 Pa (Δ 925 Pa)	4	0,039 Pa (log) 1,1 Pa	98,1 %	0,116 Pa (log) 1,3 Pa	88,9 %
90°C	157 Pa (Δ 268 Pa)	4	0,031 Pa (log) 1,1 Pa	98,5 %	0,083 Pa (log) 1,2 Pa	92,6 %
Raffinerie E - 5-6 Proben (15-18 EM)						
0°C	$9,97 \cdot 10^7$ Pa (Δ $7,07 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,015 Pa (log) 1,0 Pa	98,6 %	0,150 Pa (log) 1,4 Pa	2,2 %
10°C	$3,93 \cdot 10^7$ Pa (Δ $5,60 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,015 Pa (log) 1,0 Pa	99,4 %	0,076 Pa (log) 1,2 Pa	89,7 %
20°C	$1,13 \cdot 10^7$ Pa (Δ $2,23 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,019 Pa (log) 1,0 Pa	99,4 %	0,103 Pa (log) 1,3 Pa	89,0 %
30°C	$2,74 \cdot 10^6$ Pa (Δ $6,87 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,033 Pa (log) 1,1 Pa	99,1 %	0,160 Pa (log) 1,4 Pa	85,0 %
40°C	$5,93 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,69 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,031 Pa (log) 1,1 Pa	99,3 %	0,159 Pa (log) 1,4 Pa	87,8 %
50°C	$1,39 \cdot 10^5$ Pa (Δ $4,24 \cdot 10^5$ Pa)	4	0,036 Pa (log) 1,1 Pa	99,2 %	0,184 Pa (log) 1,5 Pa	86,1 %
60°C	30.992 Pa (Δ 97.440 Pa)	4	0,034 Pa (log) 1,1 Pa	99,4 %	0,181 Pa (log) 1,5 Pa	87,1 %
70°C	7.880 Pa (Δ 24.420 Pa)	4	0,032 Pa (log) 1,1 Pa	99,4 %	0,172 Pa (log) 1,5 Pa	88,2 %
80°C	2.241 Pa (Δ 6.653 Pa)	4	0,031 Pa (log) 1,1 Pa	99,4 %	0,168 Pa (log) 1,5 Pa	88,2 %
90°C	658 Pa (Δ 1.720 Pa)	4	0,028 Pa (log) 1,1 Pa	99,4 %	0,149 Pa (log) 1,4 Pa	88,0 %

Tab. C.15.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffineriegruppe B und C - 8 Proben (24 EM)						
0°C	$1,08 \cdot 10^8$ Pa (Δ $7,54 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,033 Pa (log) 1,1 Pa	84,9 %	0,097 Pa (log) 1,3 Pa	1,4 %
10°C	$3,14 \cdot 10^7$ Pa (Δ $3,35 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,039 Pa (log) 1,1 Pa	93,1 %	0,106 Pa (log) 1,3 Pa	60,8 %
20°C	$7,50 \cdot 10^6$ Pa (Δ $1,41 \cdot 10^7$ Pa)	4	0,035 Pa (log) 1,1 Pa	98,0 %	0,083 Pa (log) 1,2 Pa	91,6 %
30°C	$1,50 \cdot 10^6$ Pa (Δ $4,78 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,043 Pa (log) 1,1 Pa	98,8 %	0,125 Pa (log) 1,3 Pa	92,5 %
40°C	$2,84 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,11 \cdot 10^6$ Pa)	3	0,045 Pa (log) 1,1 Pa	99,1 %	0,101 Pa (log) 1,3 Pa	96,4 %
50°C	68.186 Pa (Δ $3,15 \cdot 10^5$ Pa)	3	0,067 Pa (log) 1,2 Pa	98,3 %	0,160 Pa (log) 1,4 Pa	92,5 %
60°C	15.214 Pa (Δ 74.280 Pa)	3	0,057 Pa (log) 1,1 Pa	98,7 %	0,155 Pa (log) 1,4 Pa	93,0 %
70°C	4.171 Pa (Δ 20.936 Pa)	3	0,068 Pa (log) 1,2 Pa	98,2 %	0,188 Pa (log) 1,5 Pa	89,5 %
80°C	1.189 Pa (Δ 5.762 Pa)	3	0,065 Pa (log) 1,2 Pa	98,2 %	0,185 Pa (log) 1,5 Pa	88,8 %
90°C	387 Pa (Δ 1.797 Pa)	3	0,071 Pa (log) 1,2 Pa	97,5 %	0,200 Pa (log) 1,6 Pa	84,6 %

Diese Ergebnisse zeigen, dass durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien tatsächlich noch eine Verbesserung der Anpassungen erreicht werden kann. Für den Datensatz II führt die getrennte Betrachtung der Raffinerien A, B, D, E sowie der kombinierten Raffineriegruppe B und C zu Linearkombinationen, die auf drei bis vier PLSR-Komponenten basieren. Der mittlere Fehler der Anpassungen der einzelnen Raffinerien auf den unterschiedlichen Temperaturstufen liegt für den logarithmischen Maßstab bei maximal 7,7 % sowie für den rückgerechneten linearen Maßstab bei maximal 0,8 %, sodass wiederum die von der Norm vorgegebene Wiederholpräzision von 15 % deutlich unterschritten wird. Zudem weisen die Bestimmtheitsmaße für nahezu alle Anpassungen Werte von über $R^2 = 81,0$ % und für einen Großteil der Anpassungen sogar Werte von über $R^2 = 90,0$ % auf. Ausnahmen mit Bestimmtheitsmaßen unter $R^2 = 64,0$ % bilden zum einen die Anpassung der Raffinerie E für eine Temperaturstufe von 0°C, wobei sich die Probe 30/45 E im PAV-gealterten Zustand sehr auffällig zeigt. Zum anderen ergeben sich für die Anpassungen der Temperaturstufen von 0°C und 10°C der Raffineriegruppe B und C geringe Bestimmtheitsmaße, die auf erhebliche Streuungen der Proben um die Winkelhalbierende zurückzuführen sind. Die Anpassungen dieser Temperaturstufen der Raffineriegruppe B und C werden daher als nicht zufriedenstellend bewertet. Für diese Raffinerien zeigen sich somit wiederum Probleme in Bezug auf Steifigkeit bei tieferen Temperaturen, während sich für die übrigen Raffinerien jedoch zufriedenstellende Ergebnisse zur Anpassung der niedrigen Temperaturen ergeben. Dennoch kann auch bei den übrigen Raffinerien eine tendenzielle Abnahme der Anpassungsgüte mit abnehmender Temperatur (< 20°C bzw. 30°C) festgestellt werden, wodurch die bei tieferen Temperaturen abnehmenden Anpassungsgüte bekräftigt wird.
Insgesamt zeigt sich für den Großteil der Anpassungen in Abhängigkeit der Raffinerien und der Temperaturstufen jedoch eine hohe bis sehr hohe Güte, die eine Abschätzung des komplexen Schermoduls durch die FTIR-Spektren ermöglicht.

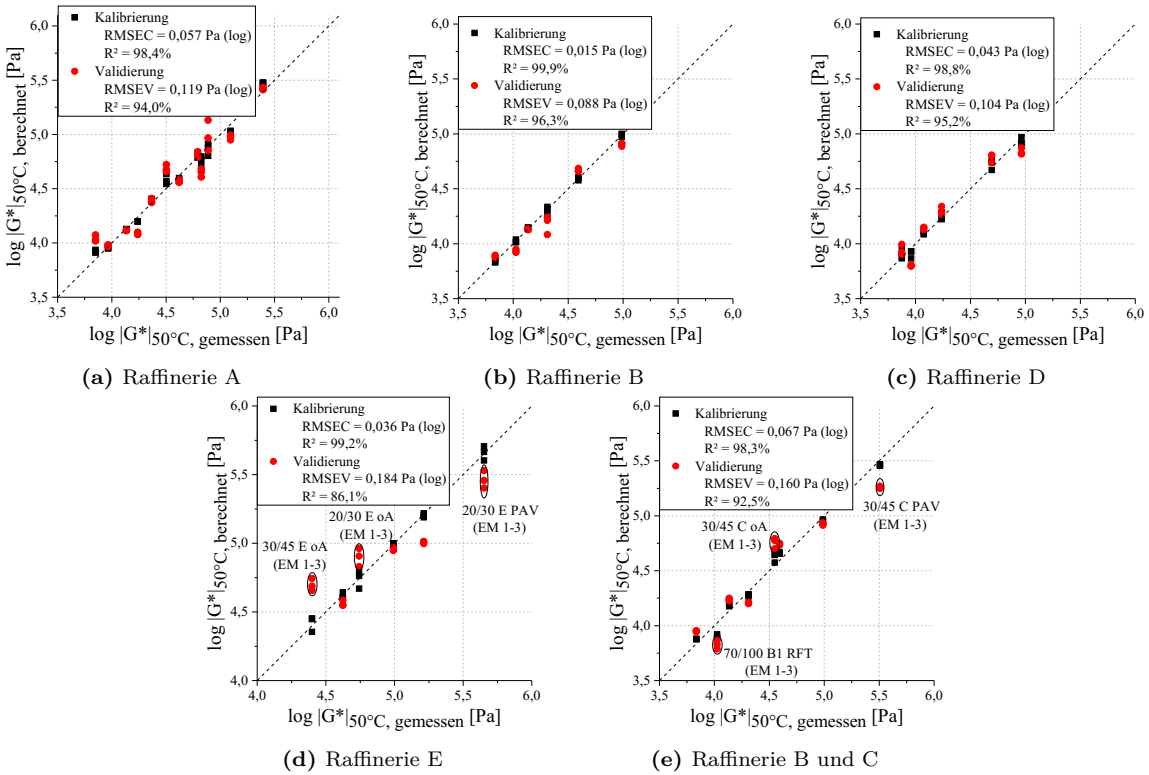


Abb. C.89.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten komplexen Schermoduls |G*| des Bitumens auf einer Temperaturstufe von 50°C für die verschiedenen Raffinerien des Datensatzes II

Für den Datensatz III sind die Parameter der Linearkombinationen für eine getrennte Betrachtung der Raffinerien in Tabelle C.19 zusammengefasst.

Tab. C.16.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie B - 12 Proben (36 EM)						
30°C	$6,27 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,19 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,038 Pa (log) 1,1 Pa	98,4 %	0,015 Pa (log) 1,0 Pa	88,1 %
40°C	$1,01 \cdot 10^5$ Pa (Δ $2,07 \cdot 10^5$ Pa)	4	0,046 Pa (log) 1,1 Pa	98,0 %	0,139 Pa (log) 1,4 Pa	85,1 %
50°C	19.288 Pa (Δ 39.370 Pa)	4	0,052 Pa (log) 1,1 Pa	97,7 %	0,152 Pa (log) 1,4 Pa	82,9 %
60°C	4.285 Pa (Δ 8.160 Pa)	6	0,033 Pa (log) 1,1 Pa	98,9 %	0,129 Pa (log) 1,3 Pa	85,4 %
70°C	1.165 Pa (Δ 2.097 Pa)	6	0,033 Pa (log) 1,1 Pa	98,6 %	0,129 Pa (log) 1,3 Pa	82,4 %
80°C	371 Pa (Δ 637 Pa)	7	0,030 Pa (log) 1,1 Pa	98,6 %	0,111 Pa (log) 1,3 Pa	83,9 %
90°C	137 Pa (Δ 219 Pa)	7	0,029 Pa (log) 1,1 Pa	98,3 %	0,107 Pa (log) 1,3 Pa	81,1 %
100°C	59 Pa (Δ 89 Pa)	7	0,030 Pa (log) 1,1 Pa	97,8 %	0,112 Pa (log) 1,3 Pa	75,1 %

Tab. C.16.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie F - 3 Proben (9 EM)						
30°C	$3,73 \cdot 10^5$ Pa (Δ $5,29 \cdot 10^5$ Pa)	2	0,011 Pa (log) 1,0 Pa	99,8 %	0,119 Pa (log) 1,3 Pa	91,6 %
40°C	$6,86 \cdot 10^4$ Pa (Δ $1,07 \cdot 10^5$ Pa)	2	0,015 Pa (log) 1,0 Pa	99,8 %	0,135 Pa (log) 1,4 Pa	91,3 %
50°C	14.702 Pa (Δ 23.893 Pa)	2	0,018 Pa (log) 1,0 Pa	99,7 %	0,145 Pa (log) 1,4 Pa	90,9 %
60°C	3.681 Pa (Δ 5.883 Pa)	2	0,021 Pa (log) 1,0 Pa	99,6 %	0,146 Pa (log) 1,4 Pa	90,3 %
70°C	1.113 Pa (Δ 1.697 Pa)	2	0,021 Pa (log) 1,0 Pa	99,5 %	0,139 Pa (log) 1,4 Pa	90,0 %
80°C	377 Pa (Δ 534 Pa)	2	0,021 Pa (log) 1,0 Pa	99,4 %	0,131 Pa (log) 1,4 Pa	89,4 %
90°C	143 Pa (Δ 185 Pa)	2	0,019 Pa (log) 1,0 Pa	99,4 %	0,117 Pa (log) 1,3 Pa	89,5 %
100°C	62 Pa (Δ 73 Pa)	2	0,018 Pa (log) 1,0 Pa	99,3 %	0,108 Pa (log) 1,3 Pa	88,9 %
Raffinerie G - 12 Proben (36 EM)						
30°C	$5,67 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,10 \cdot 10^6$ Pa)	3	0,071 Pa (log) 1,2 Pa	95,2 %	0,134 Pa (log) 1,4 Pa	85,6 %
40°C	$1,07 \cdot 10^5$ Pa (Δ $2,42 \cdot 10^5$ Pa)	3	0,084 Pa (log) 1,2 Pa	94,7 %	0,159 Pa (log) 1,4 Pa	84,1 %
50°C	22.120 Pa (Δ 53.240 Pa)	3	0,092 Pa (log) 1,2 Pa	94,3 %	0,173 Pa (log) 1,5 Pa	83,1 %
60°C	5.107 Pa (Δ 11.680 Pa)	3	0,088 Pa (log) 1,2 Pa	94,1,%	0,167 Pa (log) 1,5 Pa	82,3 %
70°C	1.400 Pa (Δ 2.968 Pa)	3	0,085 Pa (log) 1,2 Pa	93,7 %	0,161 Pa (log) 1,4 Pa	80,8 %
80°C	440 Pa (Δ 845 Pa)	3	0,080 Pa (log) 1,2 Pa	93,2 %	0,153 Pa (log) 1,4 Pa	78,8 %
90°C	158 Pa (Δ 282 Pa)	3	0,074 Pa (log) 1,2 Pa	92,7 %	0,144 Pa (log) 1,4 Pa	76,6 %
100°C	66 Pa (Δ 105 Pa)	3	0,067 Pa (log) 1,2 Pa	92,1 %	0,133 Pa (log) 1,4 Pa	74,2 %
Raffinerie I - 8 Proben (24 EM)						
30°C	$7,45 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,28 \cdot 10^6$ Pa)	2	0,055 Pa (log) 1,1 Pa	97,3 %	0,084 Pa (log) 1,2 Pa	95,3 %
40°C	$1,31 \cdot 10^5$ Pa (Δ $2,35 \cdot 10^5$ Pa)	2	0,062 Pa (log) 1,2 Pa	96,7 %	0,091 Pa (log) 1,2 Pa	94,5 %
50°C	27.753 Pa (Δ 57.360 Pa)	2	0,074 Pa (log) 1,2 Pa	95,2 %	0,112 Pa (log) 1,3 Pa	91,6 %
60°C	6.997 Pa (Δ 16.110 Pa)	2	0,082 Pa (log) 1,2 Pa	93,8,%	0,132 Pa (log) 1,4 Pa	87,8 %
70°C	1.996 Pa (Δ 4.721 Pa)	3	0,054 Pa (log) 1,1 Pa	97,1 %	0,121 Pa (log) 1,3 Pa	88,7 %
80°C	637 Pa (Δ 1.451 Pa)	3	0,050 Pa (log) 1,1 Pa	97,1 %	0,118 Pa (log) 1,3 Pa	87,7 %
90°C	230 Pa (Δ 491 Pa)	3	0,045 Pa (log) 1,1 Pa	97,2 %	0,105 Pa (log) 1,3 Pa	88,6 %
100°C	95 Pa (Δ 183 Pa)	3	0,042 Pa (log) 1,1 Pa	97,1 %	0,094 Pa (log) 1,2 Pa	88,6 %

Tab. C.16.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Logarithmus des komplexen Schermoduls |G*| auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie J - 8 Proben (24 EM)						
30°C	$6,48 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,29 \cdot 10^6$ Pa)	3	0,061 Pa (log) 1,2 Pa	96,2 %	0,115 Pa (log) 1,3 Pa	89,8 %
40°C	$1,32 \cdot 10^5$ Pa (Δ $2,91 \cdot 10^5$ Pa)	3	0,064 Pa (log) 1,2 Pa	96,7 %	0,132 Pa (log) 1,4 Pa	89,3 %
50°C	29.033 Pa (Δ 67.320 Pa)	3	0,064 Pa (log) 1,2 Pa	96,9 %	0,144 Pa (log) 1,4 Pa	88,1 %
60°C	7.092 Pa (Δ 16.580 Pa)	2	0,102 Pa (log) 1,3 Pa	91,8,%	0,158 Pa (log) 1,4 Pa	85,1 %
70°C	1.933 Pa (Δ 4.318 Pa)	2	0,098 Pa (log) 1,3 Pa	91,6 %	0,156 Pa (log) 1,4 Pa	83,9 %
80°C	593 Pa (Δ 1.225 Pa)	1	0,121 Pa (log) 1,3 Pa	85,2 %	0,152 Pa (log) 1,4 Pa	82,0 %
90°C	207 Pa (Δ 387 Pa)	1	0,111 Pa (log) 1,3 Pa	84,9 %	0,141 Pa (log) 1,4 Pa	81,1 %
100°C	83 Pa (Δ 140 Pa)	1	0,104 Pa (log) 1,3 Pa	83,1 %	0,136 Pa (log) 1,4 Pa	78,0 %
Raffineriegruppe B, C, I - 8 Proben (24 EM)						
30°C	$6,47 \cdot 10^5$ Pa (Δ $1,28 \cdot 10^6$ Pa)	4	0,069 Pa (log) 1,2 Pa	95,6 %	0,121 Pa (log) 1,3 Pa	87,7 %
40°C	$1,09 \cdot 10^5$ Pa (Δ $2,39 \cdot 10^5$ Pa)	4	0,073 Pa (log) 1,2 Pa	95,7 %	0,125 Pa (log) 1,3 Pa	88,4 %
50°C	21.820 Pa (Δ 59.230 Pa)	4	0,077 Pa (log) 1,2 Pa	95,4 %	0,133 Pa (log) 1,4 Pa	87,6 %
60°C	5.171 Pa (Δ 16.610 Pa)	4	0,078 Pa (log) 1,2 Pa	94,9,%	0,088 Pa (log) 1,2 Pa	93,5 %
70°C	1.443 Pa (Δ 4.868 Pa)	4	0,076 Pa (log) 1,2 Pa	94,4 %	0,086 Pa (log) 1,2 Pa	93,0 %
80°C	461 Pa (Δ 1.498 Pa)	4	0,072 Pa (log) 1,2 Pa	94,1 %	0,082 Pa (log) 1,2 Pa	92,6 %
90°C	169 Pa (Δ 507 Pa)	4	0,072 Pa (log) 1,2 Pa	94,1 %	0,082 Pa (log) 1,2 Pa	92,6 %
100°C	71 Pa (Δ 190 Pa)	4	0,061 Pa (log) 1,2 Pa	93,8 %	0,069 Pa (log) 1,2 Pa	92,3 %

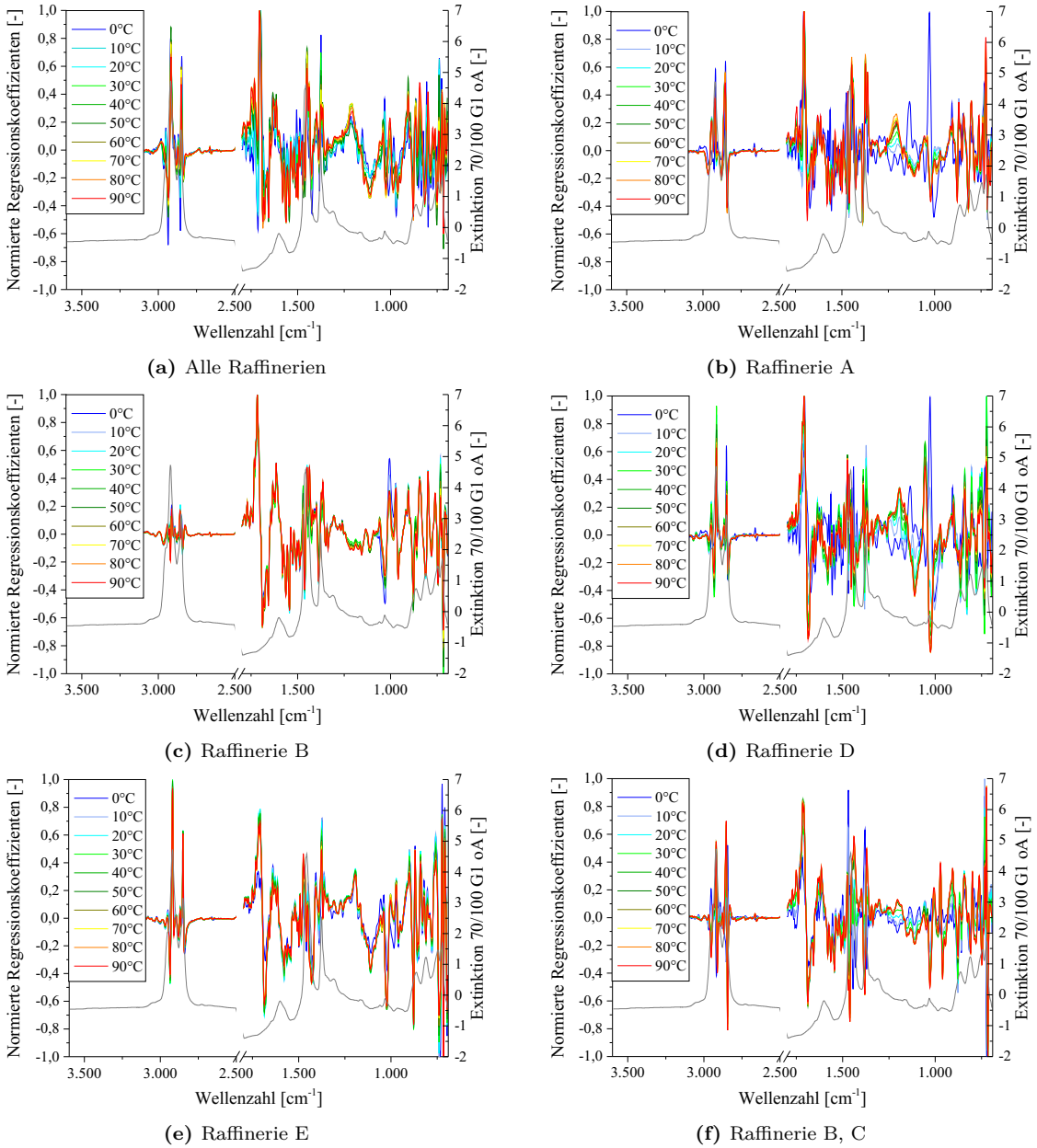
Für den Datensatz III zeigen sich durch die getrennte Betrachtung der Raffinerien B, F, G, I, J und die Raffineriegruppe B, C und I ebenfalls mittlere Fehler unter der vorgegebenen Wiederholpräzision von 15 %, wobei sich diese für den logarithmischen Maßstab zu maximal 7,3 % und für den rückgerechneten linearen Maßstab zu 2,2 % ergeben. Die Bestimmtheitsmaße liegen zudem für nahezu alle Anpassungen über $R^2 = 81{,}0\,\%$, zumindest aber über $R^2 = 64{,}0\,\%$. Die geringeren Bestimmtheitsmaße zeigen für die Raffinerien B und J auf einer Temperaturstufe von 100°C und für die Raffinerie G auf den Stufen 80°C bis 100°C, sodass die Anpassungsgüte für die Erfassung des komplexen Schermoduls bei sehr hohen Temperaturen ebenfalls tendenziell abzunehmen scheint.

Im Gegensatz zum Datensatz II zeigt sich für die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien des Datensatzes III jedoch eine sehr unterschiedliche Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten, da diese zwischen einer und sieben Komponenten schwankt. Diese starken Schwankungen deuten auf sehr unterschiedliche Modelle zur Erfassung des komplexen Schermoduls auf den einzelnen Temperaturstufen hin, was wiederum die Güte der einzelnen Anpassungen infrage stellte. Die Extrema von einem bzw.

sieben erforderlichen PLSR-Komponenten zeigen sich für die Anpassungen der Raffinerien B und J auf den Temperaturstufen 80°C bis 100°C, was wiederum für eine geringere Anpassungsgüte für höhere Temperaturen spricht. Dennoch schwankt auch die Anzahl der erforderlichen PLSR-Komponenten für die übrigen Temperaturstufen, weshalb diese Ergebnisse mit einem größeren Datensatz überprüft werden sollten. Möglicherweise ergeben sich die beschriebenen Probleme aus der angewandten Messmethodik, wobei die Ergebnisse möglicherweise aufgrund der gewählten Randbedingungen, insbesondere aufgrund einer direkten Messung nach der Abkühlung und somit einer fehlenden Lagerungszeit weniger repräsentativ für die einzelnen Proben sein könnten.
Abgesehen von der variierenden Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten weisen die übrigen Gütekriterien in Form der geringen mittleren Fehler sowie der hohen Bestimmtheitsmaße auf zufriedenstellende Anpassungen des komplexen Schermoduls hin, die wiederum auf eine grundsätzliche Erfassung dieses Kennwerts mithilfe der FTIR-Spektren hindeuten.

Regressionskoeffizienten

Die Abbildungen C.90 und C.94 zeigen die Regressionskoeffizienten des komplexen Schermoduls der Proben der Datensätze II und III in Abhängigkeit der betrachteten Raffinerien, wobei diese für einen einfacheren Vergleich zwischen den verschiedenen Temperaturstufen einer Normierung unterzogen wurden (Maximalwert = 1).



(a) Alle Raffinerien

(b) Raffinerie A

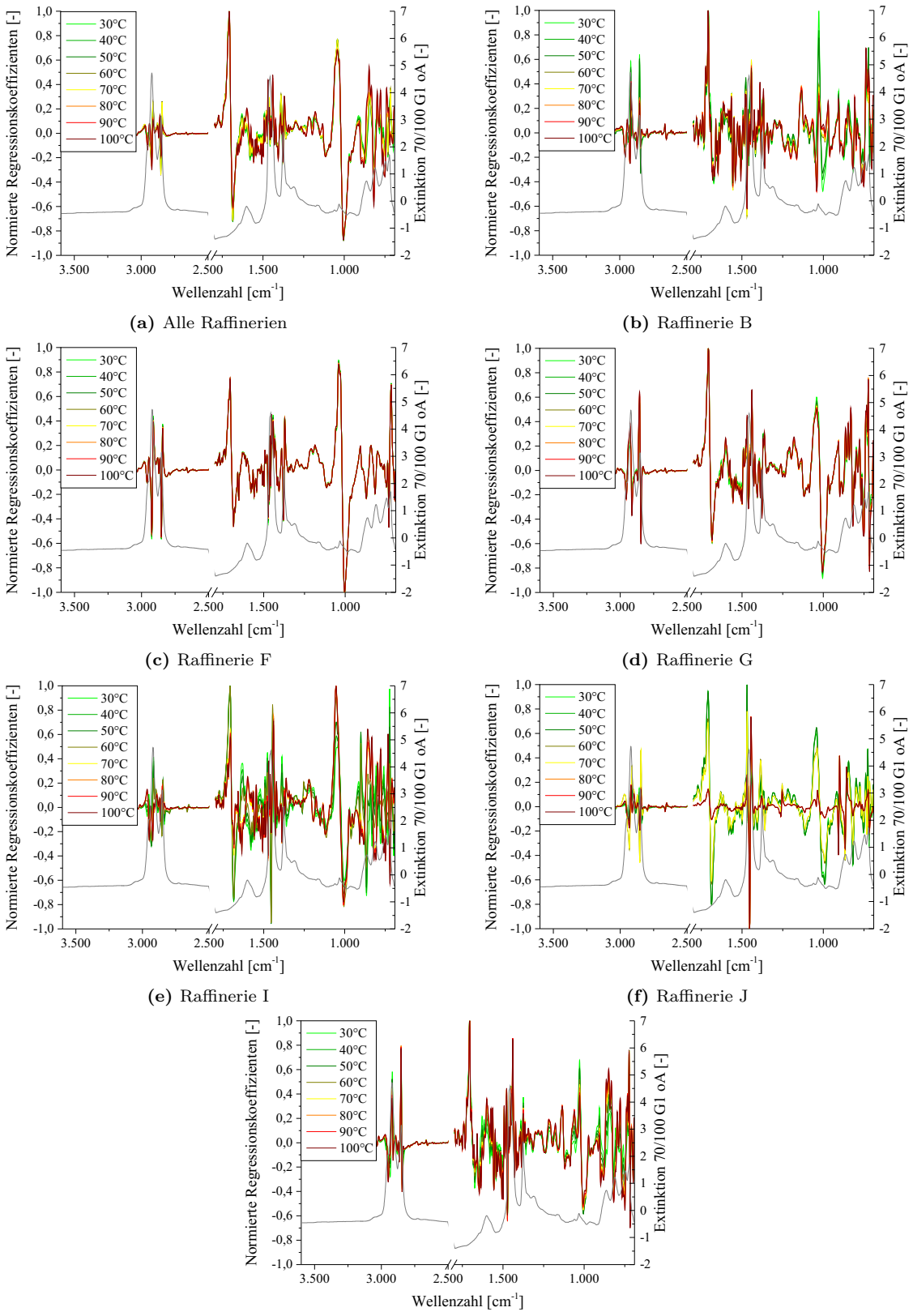
(c) Raffinerie B

(d) Raffinerie D

(e) Raffinerie E

(f) Raffinerie B, C

Abb. C.90.: Normierte Regressionskoeffizienten der Analysen zur Erfassung des komplexen Schermoduls in Abhängigkeit der Raffinerie (Datensatz II)



(a) Alle Raffinerien

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie F

(d) Raffinerie G

(e) Raffinerie I

(f) Raffinerie J

(g) Raffinerie B, C, I

Abb. C.91.: Normierte Regressionskoeffizienten der Analysen zur Erfassung des komplexen Schermoduls in Abhängigkeit der Raffinerie (Datensatz III)

C.4.6. Physikalische Kennwerte - DSR - Phasenwinkel

Linearkombinationen unter Berücksichtigung aller Raffinerien

Tabelle C.31 zeigt die Ergebnisse der Linearkombinationen zur Anpassung des Phasenwinkels δ auf Basis des Datensatzes III, mit denen die gewonnenen Erkenntnisse zum Datensatz II bestätigt werden können. Die mittleren Fehler der Anpassungen unterschreiten mit maximal 2,1° die von der Norm geforderten 3°, während diese relativ betrachtet unter 3 % und zudem in einem günstigen Verhältnis zur jeweiligen Spanne liegen. Zudem weisen die Bestimmtheitsmaße wiederum bis zu einer Temperaturstufe von 50°C Werte über $R^2 = 81{,}0\,\%$ und größtenteils sogar über $R^2 = 90{,}0\,\%$ auf, während diese ab einer Temperatur von 60°C abnehmen. Weiterhin basieren die Modelle bis zu einer Temperatur von 80°C auf sechs PLSR-Komponenten, während diese für den Datensatz II bei sieben liegen. Insgesamt erlauben die Ergebnisse des Datensatzes III somit ebenfalls den Rückschluss, dass der Phasenwinkel bis zu einer Temperaturstufe von 50°C mithilfe der FTIR-Spektren beschrieben werden kann.

Tab. C.17.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
30°C	$\bar{x}_{Kal} = 66,2°$ ($\Delta_{Kal} = 26,6°$) $\bar{x}_{Val} = 68,2°$ ($\Delta_{Val} = 27,9°$)	6	1,3° 2,0 %	97,4 %	1,7° 2,5 %	95,5 %
40°C	$\bar{x}_{Kal} = 73,2°$ ($\Delta_{Kal} = 25,0°$) $\bar{x}_{Val} = 75,1°$ ($\Delta_{Val} = 24,2°$)	6	1,3° 1,8 %	96,7 %	2,0° 2,7 %	91,9 %
50°C	$\bar{x}_{Kal} = 78,6°$ ($\Delta_{Kal} = 22,0°$) $\bar{x}_{Val} = 80,1°$ ($\Delta_{Val} = 19,5°$)	6	1,3° 1,6 %	95,5 %	2,1° 2,6 %	85,8 %
60°C	$\bar{x}_{Kal} = 82,8°$ ($\Delta_{Kal} = 17,7°$) $\bar{x}_{Val} = 84,0°$ ($\Delta_{Val} = 14,0°$)	6	1,2° 1,4 %	94,1 %	2,0° 2,4 %	75,6 %
70°C	$\bar{x}_{Kal} = 85,8°$ ($\Delta_{Kal} = 12,9°$) $\bar{x}_{Val} = 86,7°$ ($\Delta_{Val} = 9,0°$)	6	0,9° 1,0 %	93,0 %	1,5° 1,7 %	66,6 %
80°C	$\bar{x}_{Kal} = 87,8°$ ($\Delta_{Kal} = 8,4°$) $\bar{x}_{Val} = 88,4°$ ($\Delta_{Val} = 5,4°$)	6	0,6° 0,7 %	92,6 %	1,0° 1,1 %	56,2 %
90°C	$\bar{x}_{Kal} = 88,9$ ($\Delta_{Kal} = 5,0°$) $\bar{x}_{Val} = 89,2°$ ($\Delta_{Val} = 3,4°$)	3	0,7° 2,5 %	73,4 %	0,6° 0,7 %	61,0 %
100°C	$\bar{x}_{Kal} = 89,3$ ($\Delta_{Kal} = 5,5°$) $\bar{x}_{Val} = 89,3°$ ($\Delta_{Val} = 3,9°$)	7	0,6° 0,7 %	77,4 %	0,6° 0,7 %	69,3 %

Linearkombinationen für getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien

Tabelle C.18 gibt die Parameter der Linearkombinationen zur Anpassung an den Phasenwinkel in Abhängigkeit der Raffinerien für den Datensatz II wieder.

Tab. C.18.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie A - 11-12 Proben (33-36 EM)						
0°C	31,7° (Δ 17,4°)	4	0,7° 2,2 %	98,6 %	1,7° 5,4 %	93,2 %
10°C	44,0° (Δ 27,1°)	4	1,1° 2,3 %	98,0 %	2,5° 5,7 %	92,0 %
20°C	56,0° (Δ 28,4°)	4	1,1° 2,0 %	98,2 %	2,2° 3,9 %	94,0 %
30°C	65,3° (Δ 25,6°)	4	0,9° 1,4 %	98,7 %	1,7° 2,6 %	95,6 %
40°C	72,0° (Δ 21,3°)	4	0,8° 1,1 %	98,3 %	1,6° 2,2 %	94,9 %
50°C	77,0° (Δ 17,6°)	4	0,7° 0,9 %	98,2 %	1,3° 1,7 %	94,6 %
60°C	81,5° (Δ 14,7°)	4	0,7° 0,9 %	97,2 %	1,3° 1,6 %	92,0 %
70°C	85,0° (Δ 11,5°)	4	0,5° 0,6 %	97,6 %	1,0° 1,2 %	92,3 %
80°C	87,2° (Δ 7,8°)	4	0,4° 0,5 %	97,4 %	0,7° 0,8 %	90,2 %
90°C	88,8° (Δ 4,4°)	4	0,6° 0,7 %	82,9 %	1,3° 1,5 %	46,7 %
Raffinerie B - 6 Proben (18 EM)						
0°C	28,6° (Δ 8,9°)	4	0,4° 1,4 %	98,4 %	1,7° 5,9 %	80,3 %
10°C	42,6° (Δ 17,1°)	4	0,8° 1,9 %	98,1 %	3,1° 7,3 %	79,5 %
20°C	57,0° (Δ 22,0°)	4	0,8° 1,4 %	98,8 %	3,1° 5,4 %	88,1 %
30°C	69,4° (Δ 23,6°)	4	0,5° 0,7 %	99,7 %	1,8° 2,6 %	96,2 %
40°C	77,1° (Δ 18,7°)	4	0,4° 0,5 %	99,6 %	2,4° 3,1 %	90,2 %
50°C	81,9° (Δ 14,4°)	4	0,4° 0,5 %	99,4 %	2,2° 2,7 %	85,1 %
60°C	85,4° (Δ 9,9°)	4	0,4° 0,5 %	98,7 %	2,1° 2,5 %	70,7 %
70°C	87,8° (Δ 6,3°)	4	0,3° 0,3 %	98,0 %	1,7° 1,9 %	52,8 %
80°C	88,7° (Δ 3,2°)	4	0,2° 0,2 %	97,1 %	1,2° 1,4 %	26,7 %
90°C	89,3° (Δ 2,9°)	4	0,6° 0,7 %	70,8 %	1,1° 1,2 %	19,6 %

Tab. C.18.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie D - 6 Proben (18 EM)						
0°C	29,8° (Δ 11,4°)	4	0,3° 1,0 %	99,5 %	0,7° 2,3 %	98,2 %
10°C	42,1° (Δ 17,5°)	4	0,4° 1,0 %	99,5 %	1,1° 2,6 %	98,0 %
20°C	55,5° (Δ 21,7°)	4	0,7° 1,3 %	99,2 %	1,8° 3,2 %	96,3 %
30°C	67,2° (Δ 21,3°)	4	1,0° 1,5 %	98,3 %	3,1° 4,6 %	89,0 %
40°C	75,0° (Δ 16,6°)	4	1,0° 1,3 %	97,7 %	3,2° 4,3 %	82,9 %
50°C	80,3° (Δ 12,2°)	2	1,3° 1,6 %	92,7 %	2,5° 3,1 %	82,5 %
60°C	84,4° (Δ 8,9°)	2	1,0° 1,2 %	91,8 %	1,7° 2,0 %	82,2 %
70°C	87,2° (Δ 5,8°)	4	0,3° 0,3 %	97,9 %	1,1° 1,3 %	85,0 %
80°C	88,9° (Δ 3,5°)	2	0,4° 0,4 %	89,0 %	0,8° 0,9 %	73,7 %
90°C	89,4° (Δ 2,4°)	2	0,4° 0,4 %	80,0 %	1,0° 1,1 %	13,8 %
Raffinerie E - 5-6 Proben (15-18 EM)						
0°C	26,6° (Δ 6,3°)	4	0,3° 1,1 %	98,5 %	3,9° 14,7 %	/
10°C	34,2° (Δ 12,8°)	4	0,4° 1,2 %	99,3 %	2,0° 5,8 %	86,0 %
20°C	28,4° (Δ 15,7°)	4	0,5° 1,8 %	99,3 %	2,6° 9,2 %	86,4 %
30°C	53,8° (Δ 17,7°)	4	0,6° 1,1 %	99,2 %	3,4° 6,3 %	83,7 %
40°C	62,3° (Δ 17,3°)	4	0,6° 1,0 %	99,3 %	3,1° 5,0 %	86,8 %
50°C	69,4° (Δ 16,0°)	4	0,6° 0,9 %	99,2 %	3,0° 4,3 %	85,3 %
60°C	75,3° (Δ 14,2°)	4	0,5° 0,7 %	99,3 %	2,6° 3,5 %	86,7 %
70°C	80,4° (Δ 11,5°)	4	0,4° 0,5 %	99,3 %	2,1° 2,6 %	87,5 %
80°C	84,3° (Δ 8,3°)	4	0,3° 0,4 %	99,3 %	1,5° 1,8 %	87,3 %
90°C	87,3° (Δ 6,7°)	5	0,2° 0,2 %	99,5 %	1,3° 1,5 %	83,5 %

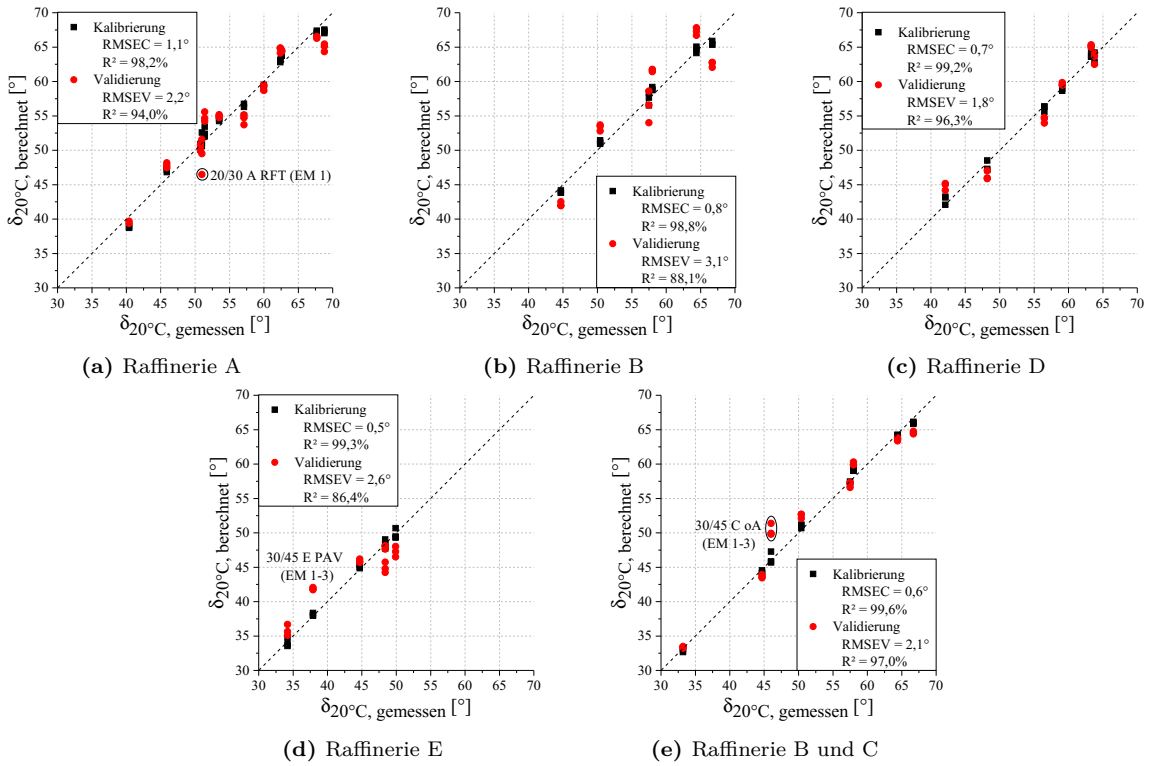
Tab. C.18.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz II)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffineriegruppe B und C - 8 Proben (24 EM)						
0°C	27,8° (Δ 11,1°)	4	0,4° 1,4 %	98,9 %	0,9° 3,2 %	95,5 %
10°C	40,0° (Δ 23,4°)	4	0,7° 1,8 %	99,1 %	1,5° 3,8 %	96,5 %
20°C	52,6° (Δ 33,5°)	4	0,6° 1,1 %	99,6 %	2,1° 4,0 %	97,0 %
30°C	64,2° (Δ 39,3°)	4	0,5° 0,8 %	99,9 %	1,9° 3,0 %	98,1 %
40°C	72,0° (Δ 35,8°)	4	1,0° 1,4 %	99,2 %	4,4° 6,1 %	88,5 %
50°C	77,3° (Δ 31,7°)	4	1,2° 1,6 %	98,4 %	5,6° 7,2 %	75,2 %
60°C	81,6° (Δ 26,1°)	5	0,9° 1,1 %	98,7 %	5,7° 7,0 %	63,6 %
70°C	84,8° (Δ 20,5°)	5	0,8° 0,9 %	98,3 %	5,3° 6,3 %	46,9 %
80°C	86,7° (Δ 14,0°)	6	0,4° 0,5 %	99,0 %	4,0° 4,6 %	33,3 %
90°C	88,1° (Δ 8,5°)	7	0,1° 0,1 %	99,7 %	2,1° 2,4 %	53,2 %

In Bezug auf den Datensatz II wurden die Raffinerien A, B, D, E sowie die Raffienriegruppe B und C betrachtet. Die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien führt zu einer tendenziellen Verbesserung der Anpassungen des Phasenwinkels, wobei sich zunächst eine deutlich geringere Anzahl an erforderlichen PLSR-Komponenten von überwiegend vier ergibt. Weiterhin kann grundsätzlich wiederum eine abnehmende Güte der Anpassung für die höheren Temperaturstufen festgestellt werden, während jedoch insgesamt höhere Bestimmtheitsmaße erreicht wurden. Trotz der tendenziellen Verbesserung zeigen sich bei der getrennten Betrachtung der Raffinerien jedoch auch einige Auffälligkeiten, da sich teilweise mittlere Fehler von über 3° ergeben. So liegt der mittlere Validierfehler für die Raffinerie B auf den Temperaturstufen 10°C und 20°C bei 3,1° und für die Raffinerie D bei 30°C und 40°C bei bis zu 3,2°, wobei die Überschreitungen vergleichsweise gering sind und daher noch als annehmbar bewertet werden. Für die Raffinerie E ergeben sich hingegen auf den Temperaturstufen von 0°C, 30°C und 40°C Überschreitungen der zulässigen Abweichungen, die bei 0°C sogar einen Wert von 3,9° annehmen und somit nicht mehr als annehmbar bewertet werden. Da die Proben der Raffinerie E jedoch bereits an verschiedenen Stellen der Auswertungen ein auffälliges Verhalten zeigten, sollten diese Ergebnisse mit Vorsicht bewertet werden.

Zuletzt zeigt sich auch für die kombinierte Raffineriegruppe B und C ein auffälliges Verhalten, da die Anpassungsgüte bereits ab einer Temperaturstufe von 40°C deutlich abnimmt und der mittlere Fehler ab dieser Temperatur Werte von bis zu 5,7° aufweist. Die Ursache für diese geringe Anpassungsgüte ist auf die Proben der Raffinerie C (30/45 C im nicht gealterten und im langzeitgealterten Zustand) zurückzuführen, da sich diese mithilfe der ermittelten Linearkombination nicht erfassen lassen.

Grundsätzlich zeigt sich durch die getrennte Betrachtung der Raffinerien eine zufriedenstellende Anpassungsgüte für den Großteil der Temperaturstufen. Zur Veranschaulichung dieser grundsätzlichen Verbesserungen zeigt Abbildung C.92 die grafische Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Phasenwinkels in Abhängigkeit der Raffinerie für eine Temperaturstufe von 20°C.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B **(c)** Raffinerie D

(d) Raffinerie E **(e)** Raffinerie B und C

Abb. C.92.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Phasenwinkels δ des Bitumens auf einer Temperaturstufe von 20°C für die verschiedenen Raffinerien des Datensatzes II

Für den Datensatz III zeigt Tabelle C.19 die Parameter der Linearkombinationen für eine getrennte Betrachtung der Raffinerien.

Tab. C.19.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie B - 12 Proben (36 EM)						
30°C	70,3° (Δ 19,9°)	2	1,4° 2,0 %	96,3 %	2,1° 3,0 %	92,3 %
40°C	77,6° (Δ 15,0°)	2	1,2° 1,5 %	95,1 %	1,8° 2,3 %	90,3 %
50°C	82,5° (Δ 10,7°)	2	1,0° 1,2 %	93,6 %	1,5° 1,8 %	88,3 %
60°C	85,8° (Δ 6,7°)	2	0,7° 0,8 %	92,2 %	1,0° 1,2 %	86,5 %
70°C	87,9° (Δ 4,0°)	2	0,5° 0,6 %	91,0 %	0,6° 0,7 %	85,4 %
80°C	89,0° (Δ 2,8°)	2	0,3° 0,3 %	89,7 %	0,4° 0,4 %	85,2 %
90°C	89,3° (Δ 3,5°)	3	0,3° 0,3 %	91,7 %	0,7° 0,8 %	56,7 %
100°C	89,0° (Δ 5,5°)	4	0,4° 0,4 %	94,2 %	1,2° 1,3 %	58,7 %

Tab. C.19.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie F - 3 Proben (9 EM)						
30°C	65,3° (Δ 13,7°)	3	0,2° 0,3 %	99,9 %	2,2° 3,4 %	93,0 %
40°C	72,1° (Δ 13,2°)	3	0,1° 0,1 %	99,9 %	2,3° 3,2 %	92,3 %
50°C	77,7° (Δ 11,6°)	3	0,1° 0,1 %	99,9 %	2,3° 3,0 %	90,1 %
60°C	82,2° (Δ 8,9°)	3	0,1° 0,1 %	99,9 %	2,1° 2,6 %	85,8 %
70°C	85,5° (Δ 6,3°)	3	0,1° 0,1 %	99,9 %	1,6° 1,9 %	84,3 %
80°C	87,8° (Δ 3,9°)	3	0,0° 0,0 %	99,9 %	1,3° 1,5 %	74,0 %
90°C	89,2° (Δ 2,1°)	1	0,4° 0,4 %	81,9 %	1,1° 1,2 %	32,4 %
100°C	89,9° (Δ 0,2°)	1	0,0° 0,0 %	77,1 %	0,1° 0,1 %	75,8 %
Raffinerie G - 12 Proben (36 EM)						
30°C	66,2° (Δ 25,3°)	3	1,8° 2,7 %	95,1 %	3,2° 4,8 %	87,2 %
40°C	73,2° (Δ 22,1°)	3	1,7° 2,3 %	93,9 %	3,0° 4,1 %	84,3 %
50°C	78,7° (Δ 18,2°)	3	1,5° 1,9 %	93,4 %	2,6° 3,3 %	82,9 %
60°C	83,0° (Δ 13,2°)	3	1,1° 1,3 %	92,7 %	2,0° 2,4 %	81,0 %
70°C	86,1° (Δ 8,7°)	3	0,8° 0,9 %	92,4 %	1,3° 1,5 %	79,7 %
80°C	88,1° (Δ 5,4°)	3	0,4° 0,5 %	93,9 %	0,8° 0,9 %	83,8 %
90°C	89,1° (Δ 3,4°)	3	0,3° 0,3 %	92,9 %	0,5° 0,6 %	81,3 %
100°C	89,5° (Δ 3,9°)	2	0,8° 0,9 %	52,0 %	1,2° 1,3 %	7,8 %
Raffinerie I - 8 Proben (24 EM)						
30°C	64,0° (Δ 21,9°)	4	0,8° 1,3 %	98,8 %	1,7° 2,7 %	96,0 %
40°C	71,2° (Δ 20,7°)	5	0,5° 0,7 %	99,4 %	2,8° 3,9 %	86,2 %
50°C	76,8° (Δ 18,7°)	7	0,2° 0,3 %	99,9 %	3,0° 3,9 %	82,3 %
60°C	81,2° (Δ 15,6°)	7	0,2° 0,2 %	99,9 %	2,9° 3,6 %	75,8 %
70°C	84,6° (Δ 11,8°)	7	0,1° 0,1 %	99,9 %	2,3° 2,7 %	74,4 %
80°C	87,0° (Δ 8,1°)	7	0,1° 0,1 %	99,9 %	1,6° 1,8 %	73,0 %
90°C	88,3° (Δ 4,9°)	7	0,1° 0,1 %	99,7 %	1,3° 1,5 %	49,1 %
100°C	88,7° (Δ 3,0°)	7	0,0° 0,0 %	99,8 %	0,7° 0,8 %	60,9 %

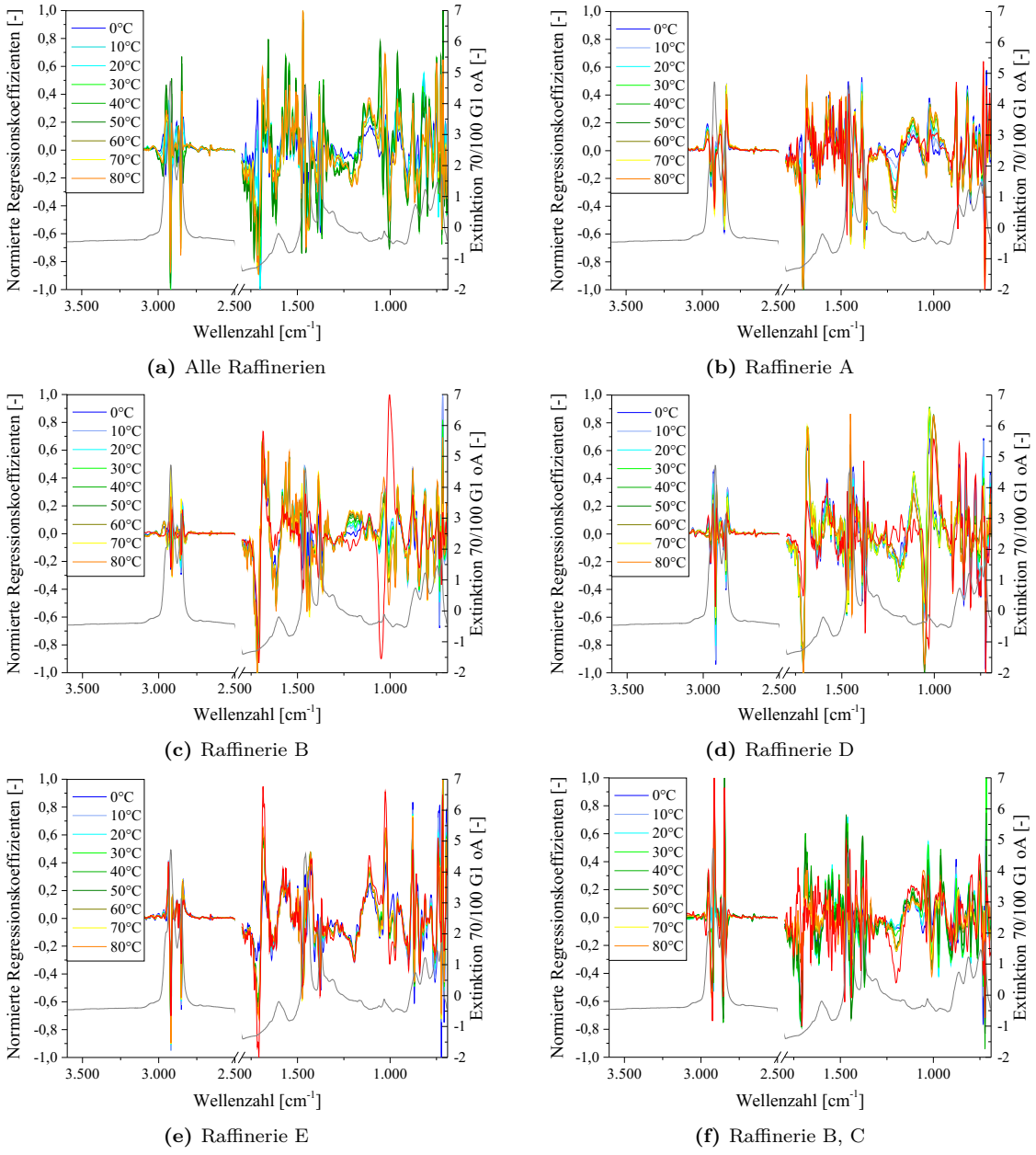
Tab. C.19.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Phasenwinkels δ auf den unterschiedlichen Temperaturstufen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien (Datensatz III)

Temperatur	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie J - 8 Proben (24 EM)						
30°C	64,1° (Δ 19,9°)	3	1,5° 2,3 %	96,0 %	2,9° 4,5 %	88,3 %
40°C	70,7° (Δ 17,0°)	3	1,3° 1,8 %	96,2 %	2,4° 3,4 %	89,8 %
50°C	76,2° (Δ 15,1°)	3	1,1° 1,4 %	96,4 %	1,9° 2,5 %	91,7 %
60°C	80,9° (Δ 12,1°)	3	0,8° 1,0 %	96,7 %	1,4° 1,7 %	92,6 %
70°C	84,7° (Δ 8,5°)	3	0,5° 0,6 %	97,1 %	0,9° 1,1 %	93,1 %
80°C	87,2° (Δ 5,3°)	3	0,3° 0,3 %	97,0 %	0,6° 0,7 %	91,8 %
90°C	88,9° (Δ 2,9°)	3	0,2° 0,2 %	96,8 %	0,4° 0,4 %	89,9 %
100°C	89,7° (Δ 0,9°)	3	0,1° 0,1 %	97,0 %	0,2° 0,2 %	83,8 %
Raffineriegruppe B, C, I - 21 Proben (63 EM)						
30°C	68,3° (Δ 26,9°)	4	1,3° 1,9 %	97,4 %	2,2° 3,2 %	93,0 %
40°C	75,5° (Δ 25,2°)	4	1,3° 1,7 %	96,6 %	2,3° 3,0 %	90,2 %
50°C	80,5° (Δ 22,1°)	4	1,3° 1,6 %	95,2 %	2,3° 2,9 %	85,3 %
60°C	84,2° (Δ 17,8°)	4	1,1° 1,3 %	93,4 %	2,2° 2,6 %	78,2 %
70°C	86,7° (Δ 12,9°)	6	0,5° 0,6 %	97,7 %	1,6° 1,8 %	76,8 %
80°C	88,3° (Δ 8,4°)	6	0,4° 0,5 %	96,7 %	1,1° 1,2 %	75,0 %
90°C	88,9° (Δ 5,0°)	3	0,7° 0,8 %	74,5 %	0,9° 1,0 %	54,9 %
100°C	88,9° (Δ 5,5°)	7	0,5° 0,6 %	89,5 %	0,6° 0,7 %	80,9 %

Auch für den Datensatz III und die Betrachtung der Raffinerien B, F, G, I, J sowie der Raffineriegruppe B, C, I konnten überwiegend zufriedenstellende Ergebnisse festgestellt werden, während sich ab einer Temperaturstufe von 50°C bzw. teilweise auch 60°C wiederum eine Abnahme der Anpassungsgüte zeigt. Die Anzahl der PLSR-Komponenten konnte dabei auf überwiegend zwei bis drei reduziert werden, wobei sich jedoch für die Raffinerie I sowie die Raffineriegruppe B, C, I auch einzelne Modelle mit sieben erforderlichen PLSR-Komponenten zeigen. Doch wie beim Datensatz II ergeben sich auch für diesen Datensatz Anpassungen im mittleren Temperaturbereich, deren mittlere Fehler die zulässige Abweichung von 3° überschreiten. Diese zeigen sich für die Raffinerie G auf den Temperaturstufen von 30°C und 40°C, wobei die mittleren Fehler von maximal 3,2° noch als annehmbar bewertet werden. Insgesamt verdeutlichen die Ergebnisse beider Datensätze somit, dass der Phasenwinkel sowohl bei einer gemeinsamen als auch bei einer getrennten Betrachtung der Raffinerien mithilfe der FTIR-Spektren erfasst werden kann. Dies gilt insbesondere für die Temperaturstufen bis 50°C, während die Anpassungsgüte aufgrund der zunehmenden Annäherung des Phasenwinkels an einen Wert von $\delta = 90°$ ab einer Temperatur von ca. 60°C stetig abnimmt.

Regressionskoeffizienten

Die Abbildungen C.93 und C.94 zeigen die Regressionskoeffizienten des Phasenwinkels der Proben der Datensätze II und III in Abhängigkeit der betrachteten Raffinerien, wobei diese für einen deutlicheren Vergleich zwischen den Temperaturstufen normiert wurden (Maximalwert = 1).



(a) Alle Raffinerien

(b) Raffinerie A

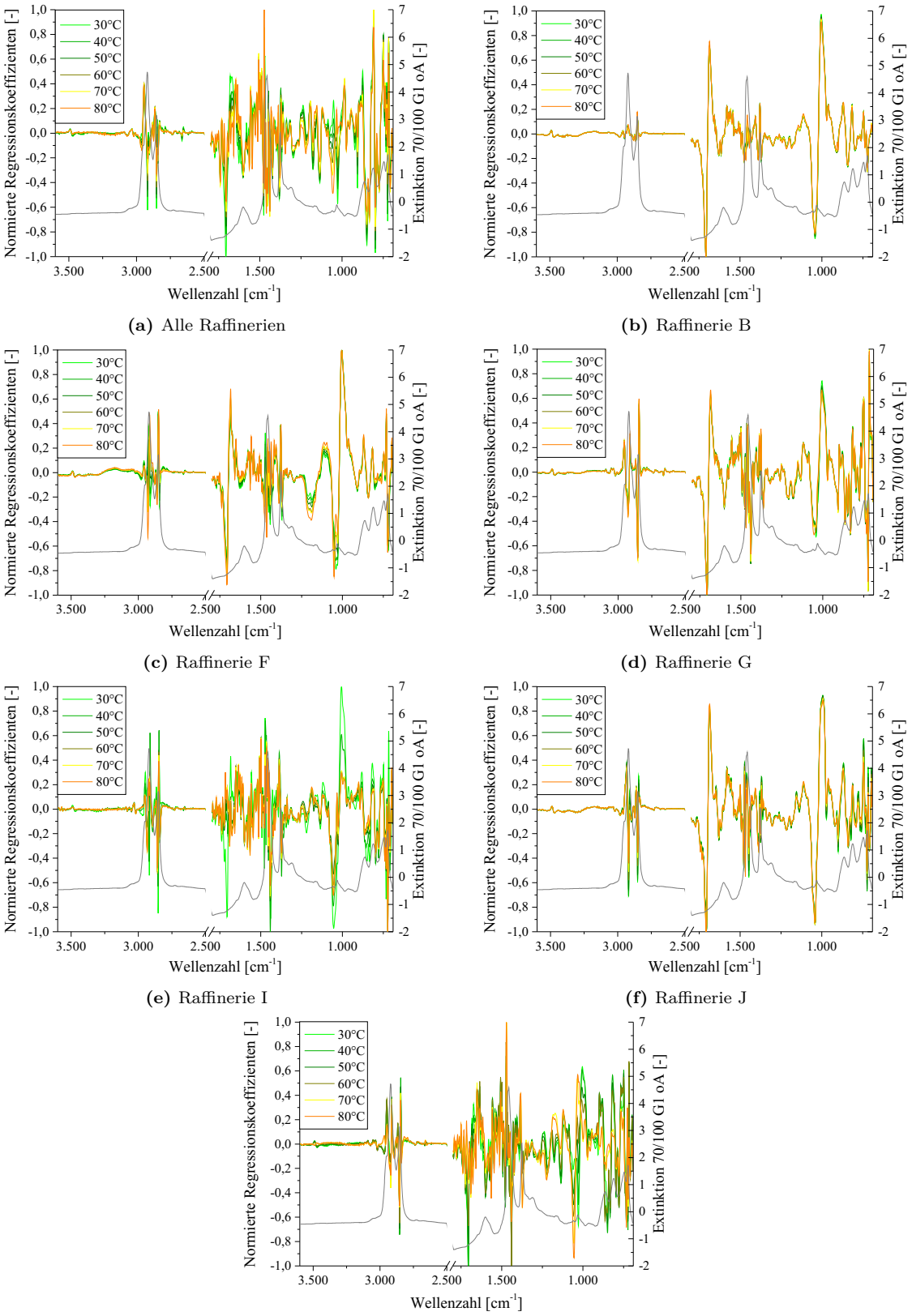
(c) Raffinerie B

(d) Raffinerie D

(e) Raffinerie E

(f) Raffinerie B, C

Abb. C.93.: Standardisierte Regressionskoeffizienten der Analysen zur Erfassung des Phasenwinkels in Abhängigkeit der Raffinerie (Datensatz II)



(a) Alle Raffinerien

(b) Raffinerie B

(c) Raffinerie F

(d) Raffinerie G

(e) Raffinerie I

(f) Raffinerie J

(g) Raffinerie B, C, I

Abb. C.94.: Standardisierte Regressionskoeffizienten der Analysen zur Erfassung des Phasenwinkels in Abhängigkeit der Raffinerie (Datensatz III)

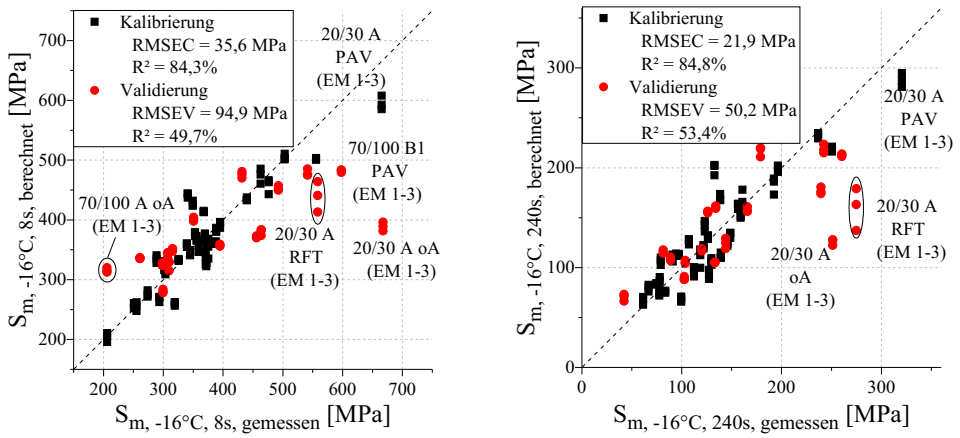
C.4.7. Physikalische Kennwerte - BRR - Biegekriechsteifigkeit

Tabelle C.20 zeigt die Ergebnisse der Linearkombinationen zur Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m auf einer Temperaturstufe von -16°C nochmals ausführlicher, wobei insbesondere die Mittelwerte und Spannen des Kennwerts für die einzelnen Belastungszeiten aufgeführt sind.

Tab. C.20.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m auf einer Temperaturstufe von -16°C bei unterschiedlichen Belastungszeiten für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
8 s	$\bar{x}_{Kal} = 367,7$ MPa ($\Delta_{Kal} = 459,1$ MPa) $\bar{x}_{Val} = 409,0$ MPa ($\Delta_{Val} = 461,7$ MPa)	7	35,6 MPa 9,7 %	84,3 %	94,9 MPa 23,2 %	49,7 %
15 s	$\bar{x}_{Kal} = 314,3$ MPa ($\Delta_{Kal} = 420,0$ MPa) $\bar{x}_{Val} = 353,3$ MPa ($\Delta_{Val} = 427,6$ MPa)	7	38,8 MPa 12,3 %	85,0 %	97,6 MPa 27,6 %	49,3 %
30 s	$\bar{x}_{Kal} = 260,3$ MPa ($\Delta_{Kal} = 373,0$ MPa) $\bar{x}_{Val} = 296,3$ MPa ($\Delta_{Val} = 381,8$ MPa)	7	29,6 MPa 11,4 %	85,2 %	79,8 MPa 26,9 %	48,9 %
60 s	$\bar{x}_{Kal} = 209,3$ MPa ($\Delta_{Kal} = 344,8$ MPa) $\bar{x}_{Val} = 244,7$ MPa ($\Delta_{Val} = 323,1$ MPa)	7	27,1 MPa 12,9 %	83,6 %	70,6 MPa 28,8 %	49,8 %
120 s	$\bar{x}_{Kal} = 169,9$ MPa ($\Delta_{Kal} = 306,9$ MPa) $\bar{x}_{Val} = 198,5$ MPa ($\Delta_{Val} = 269,7$ MPa)	7	25,3 MPa 14,9 %	84,8 %	59,2 MPa 31,2 %	52,3 %
240 s	$\bar{x}_{Kal} = 132,8$ MPa ($\Delta_{Kal} = 259,2$ MPa) $\bar{x}_{Val} = 158,2$ MPa ($\Delta_{Val} = 232,6$ MPa)	7	21,9 MPa 16,5 %	84,8 %	50,2 MPa 31,7 %	53,4 %

Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 12.2.4 liegen insbesondere die mittleren Validierfehler der Anpassungen im Bereich der Vergleichspräzision der DIN EN 14771 [154] von 27 %. Somit zeigen sich die mittleren Fehler der Linearkombinationen relativ groß, wobei sich jedoch ein günstiges Verhältnis zur auftretenden Spanne und somit eine mögliche Unterscheidung der Bitumenproben einstellt. Demgegenüber verdeutlichen die Bestimmtheitsmaße jedoch ebenfalls unbefriedigende Anpassungen, was in Abbildung C.95 für die Belastungszeiten von 8 s und 240 s gezeigt ist.
Neben den stark streuenden Validierproben fallen in diesen Abbildungen die zunehmenden Abweichungen der Proben von der Winkelhalbierenden im Bereich hoher Steifigkeiten auf, die sich insbesondere für die Probe 20/30 A in den verschiedenen Alterungszuständen ergeben. Für eine mögliche Verbesserung sollten die erarbeiteten Modelle daher nochmals anhand eines größeren Datensatzes überprüft werden, der eine größere Anzahl von Proben mit hohen Werten für die Biegekriechsteifigkeit enthält.



(a) Belastungszeit 8 s **(b)** Belastungszeit 240 s

Abb. C.95.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Biegekriechsteifigkeit S_m bei -16°C bei verschiedenen Belastungszeiten

Linearkombinationen zur getrennten Betrachtung der einzelnen Raffinerien

In Bezug auf die getrennte Betrachtung der Raffinerien wurden die Raffinerien A, B, C, D, E, G, J sowie die Raffineriegruppe B, C, I untersucht, während die Raffinerien F, H und I aufgrund von lediglich ein oder zwei vorliegenden Proben ausgeschlossen wurden. Tabelle C.21 gibt die Parameter der Linearkombinationen zur Anpassung der Biegekriechsteifigkeit in Abhängigkeit der Raffinerien wieder.

Tab. C.21.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie A - 12 Proben (36 EM)						
8 s	442,2 MPa (Δ 461,7 MPa)	5	20,7 MPa 4,7 %	97,7 %	69,1 MPa 15,6 %	78,4 %
15 s	382,8 MPa (Δ 429,1 MPa)	5	19,2 MPa 5,0 %	97,8 %	79,0 MPa 16,8 %	79,0 %
30 s	321,6 MPa (Δ 389,7 MPa)	5	16,9 MPa 5,3 %	98,0 %	55,4 MPa 17,2 %	81,7 %
60 s	266,1 MPa (Δ 364,9 MPa)	4	18,5 MPa 7,0 %	97,1 %	47,0 MPa 17,7 %	84,2 %
120 s	215,7 MPa (Δ 328,0 MPa)	4	15,5 MPa 7,2 %	97,4 %	38,7 MPa 17,9 %	86,5 %
240 s	170,7 MPa (Δ 278,4 MPa)	4	11,4 MPa 6,7 %	98,1 %	26,6 MPa 1,7 %	91,4 %
Raffinerie B - 6 Proben (18 EM)						
8 s	425,3 MPa (Δ 258,6 MPa)	3	26,7 MPa 6,3 %	90,1 %	49,7 MPa 11,7 %	72,9 %
15 s	363,7 MPa (Δ 243,5 MPa)	3	22,7 MPa 6,2 %	91,6 %	44,0 MPa 12,1 %	75,0 %
30 s	302,6 MPa (Δ 225,6 MPa)	3	19,6 MPa 6,5 %	92,7 %	38,9 MPa 12,9 %	77,1 %
60 s	246,8 MPa (Δ 209,6 MPa)	3	19,1 MPa 7,7 %	92,0 %	38,7 MPa 15,7 %	73,9 %
120 s	197,6 MPa (Δ 191,0 MPa)	3	17,8 MPa 9,0 %	91,8 %	36,2 MPa 18,3 %	73,1 %
240 s	154,8 MPa (Δ 169,4 MPa)	6	7,0 MPa 4,5 %	98,4 %	31,0 MPa 20,0 %	75,5 %

Tab. C.21.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

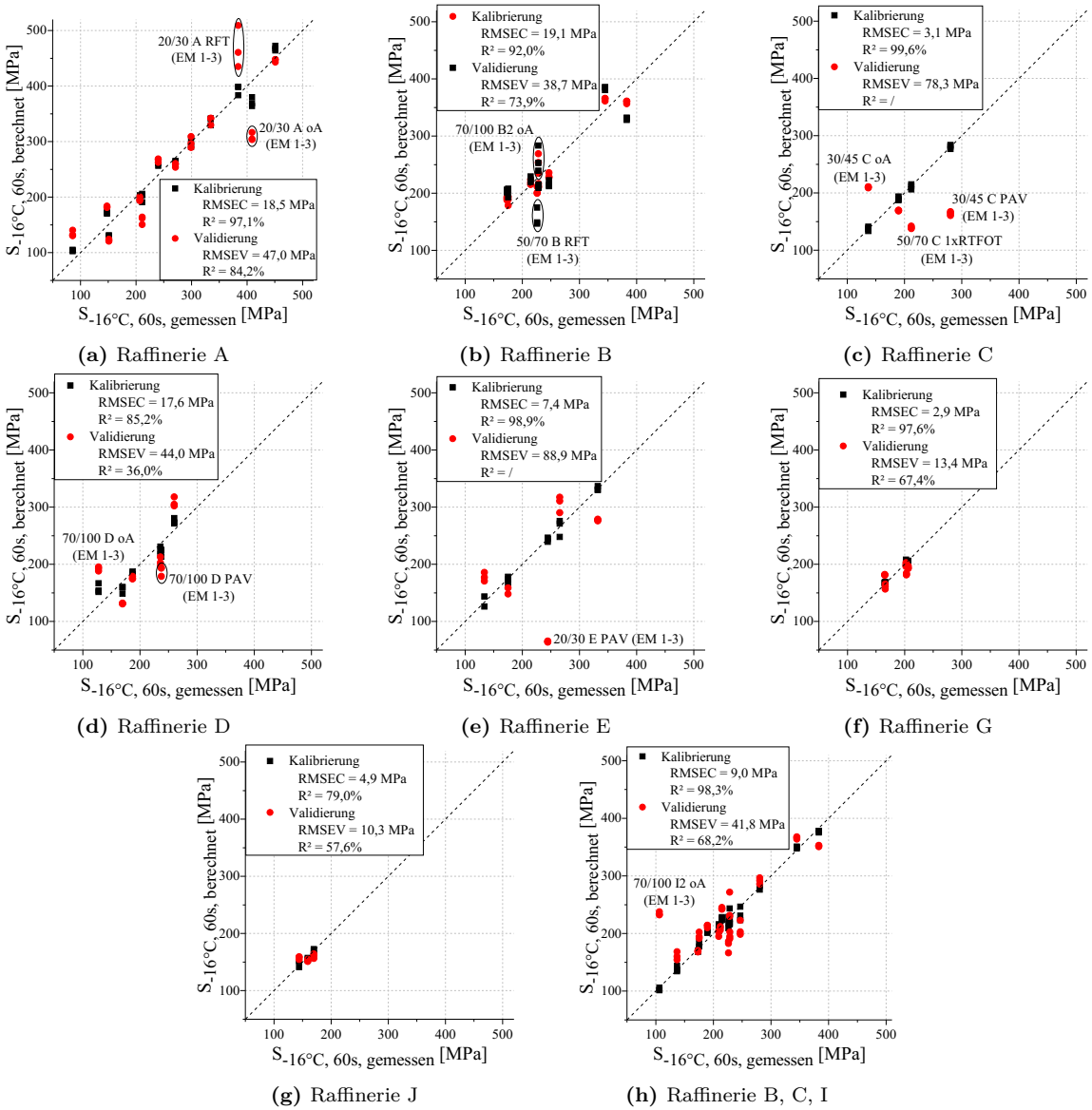
Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie C - 4 Proben (12 EM)						
8 s	341,5 MPa (Δ 179,0 MPa)	3	3,8 MPa 1,1 %	99,7 %	96,4 MPa 28,2 %	/
15 s	295,0 MPa (Δ 170,1 MPa)	3	3,6 MPa 1,2 %	99,6 %	92,2 MPa 31,3 %	/
30 s	247,9 MPa (Δ 156,6 MPa)	3	3,4 MPa 1,4 %	99,6 %	85,4 MPa 34,4 %	/
60 s	204,8 MPa (Δ 143,5 MPa)	3	3,1 MPa 1,5 %	99,6 %	78,3 MPa 38,2 %	/
120 s	167,3 MPa (Δ 129,6 MPa)	3	2,8 MPa 1,7 %	99,6 %	70,4 MPa 42,1 %	/
240 s	134,1 MPa (Δ 114,9 MPa)	3	2,4 MPa 1,8 %	99,7 %	61,8 MPa 46,1 %	/
Raffinerie D - 6 Proben (18 EM)						
8 s	372,1 MPa (Δ 281,8 MPa)	3	26,7 MPa 7,2 %	91,3 %	57,3 MPa 15,4 %	72,2 %
15 s	320,1 MPa (Δ 269,2 MPa)	3	23,3 MPa 7,3 %	92,6 %	47,3 MPa 14,8 %	78,7 %
30 s	267,8 MPa (Δ 254,4 MPa)	3	21,1 MPa 7,9 %	93,1 %	41,0 MPa 15,3 %	81,8 %
60 s	203,1 MPa (Δ 132,5 MPa)	3	17,6 MPa 8,7 %	85,2 %	44,0 MPa 21,7 %	36,0 %
120 s	177,3 MPa (Δ 209,1 MPa)	3	16,1 MPa 9,1 %	94,2 %	29,9 MPa 16,9 %	86,0 %
240 s	140,4 MPa (Δ 183,5 MPa)	3	14,2 MPa 10,1 %	94,1 %	26,7 MPa 19,0 %	85,6 %
Raffinerie E - 5 Proben (15 EM)						
8 s	379,8 MPa (Δ 237,2 MPa)	4	9,4 MPa 2,5 %	99,0 %	101,3 MPa 26,7 %	23,1 %
15 s	330,0 MPa (Δ 232,8 MPa)	4	8,7 MPa 2,6 %	99,0 %	98,7 MPa 29,9 %	17,6 %
30 s	276,0 MPa (Δ 207,5 MPa)	4	8,2 MPa 3,0 %	98,8 %	91,6 MPa 33,2 %	6,0 %
60 s	230,2 MPa (Δ 198,4 MPa)	4	7,4 MPa 3,2 %	98,9 %	88,9 MPa 38,6 %	/
120 s	187,9 MPa (Δ 180,7 MPa)	4	6,7 MPa 3,6 %	98,8 %	81,1 MPa 43,2 %	/
240 s	151,2 MPa (Δ 161,9 MPa)	4	6,0 MPa 4,0 %	98,8 %	73,7 MPa 48,7 %	/
Raffinerie G - 5 Proben (15 EM)						
8 s	336,5 MPa (Δ 76,9 MPa)	3	3,6 MPa 1,1 %	98,6 %	30,8 MPa 9,2 %	35,8 %
15 s	285,9 MPa (Δ 65,4 MPa)	3	3,2 MPa 1,1 %	98,6 %	26,0 MPa 9,1 %	41,9 %
30 s	233,8 MPa (Δ 51,2 MPa)	3	2,9 MPa 1,2 %	98,4 %	18,1 MPa 7,7 %	59,3 %
60 s	188,8 MPa (Δ 41,1 MPa)	3	2,9 MPa 1,5 %	97,6 %	13,4 MPa 7,1 %	67,4 %
120 s	149,1 MPa (Δ 39,3 MPa)	2	4,8 MPa 3,2 %	90,7 %	11,3 MPa 7,6 %	66,7 %
240 s	115,1 MPa (Δ 37,1 MPa)	2	5,3 MPa 4,6 %	84,0 %	12,1 MPa 10,5 %	46,9 %

Tab. C.21.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Biegekriechsteifigkeit S_m für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (log/ linear)	R^2_{Kal}	RMSEV (log/ linear)	R^2_{Val}
Raffinerie J - 3 Proben (9 EM)						
8 s	306,0 MPa (Δ 30,6 MPa)	1	6,6 MPa 2,2 %	73,3 %	13,8 MPa 4,5 %	48,4 %
15 s	253,2 MPa (Δ 28,1 MPa)	1	6,0 MPa 2,4 %	73,9 %	12,5 MPa 4,9 %	49,4 %
30 s	202,0 MPa (Δ 27,2 MPa)	1	5,7 MPa 2,8 %	74,9 %	11,8 MPa 5,8 %	51,2 %
60 s	157,7 MPa (Δ 25,8 MPa)	1	4,9 MPa 3,1 %	79,0 %	10,3 MPa 6,5 %	57,6 %
120 s	120,3 MPa (Δ 23,4 MPa)	1	4,1 MPa 3,4 %	81,8 %	9,0 MPa 7,5 %	60,8 %
240 s	89,1 MPa (Δ 20,4 MPa)	1	3,3 MPa 3,7 %	84,2 %	7,7 MPa 8,6 %	62,5 %
Raffineriegruppe B, C und I - 13 Proben (39 EM)						
8 s	353,8 MPa (Δ 335,3 MPa)	7	13,6 MPa 3,8 %	98,0 %	50,1 MPa 14,2 %	75,8 %
15 s	303,7 MPa (Δ 302,0 MPa)	7	11,4 MPa 3,8 %	98,3 %	47,2 MPa 15,5 %	73,8 %
30 s	254,0 MPa (Δ 271,4 MPa)	7	9,7 MPa 3,8 %	98,4 %	44,1 MPa 17,4 %	71,5 %
60 s	208,8 MPa (Δ 210,0 MPa)	7	9,0 MPa 4,3 %	98,3 %	41,8 MPa 20,0 %	68,2 %
120 s	369,4 MPa (Δ 210,0 MPa)	7	7,9 MPa 4,7 %	98,3 %	37,8 MPa 22,3 %	67,0 %
240 s	134,8 MPa (Δ 181,0 MPa)	7	6,7 MPa 5,0 %	98,4 %	32,9 MPa 24,4 %	67,2 %

Grundsätzlich führt die getrennte Betrachtung lediglich für einzelne Raffinerien zu einer Verbesserung der Anpassungen, was für die Raffinerien A, B, D sowie der Gruppe B, C, I festzustellen ist. Für diese Raffinerien ergeben sich mittlere Validierfehler unter 27 %, günstige Verhältnisse dieser Fehler zur jeweiligen Spanne der Biegekriechsteifigkeit sowie für nahezu alle Anpassungen Bestimmtheitsmaße von über $R^2 = 64{,}0\,\%$ und teilweise auch über $R^2 = 81{,}0\,\%$. In Bezug auf die Raffinerie D zeigt sich jedoch für die Belastungszeit von 60 s ein Bestimmtheitsmaß von lediglich $R^2 = 36{,}0\,\%$, während die Anpassungen dieser Raffinerie auf den übrigen Belastungszeiten deutliche höhere Güten aufweisen.
Für die übrigen Raffinerien sind hingegen Verschlechterungen der Anpassungen festzustellen, da die mittleren Validierfehler bis auf nahezu 50 % anwachsen, sich ungünstige Verhältnisse zur auftretenden Spanne ergeben oder die Validierproben mithilfe der ermittelten Linearkombination überhaupt nicht erfasst werden können. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse sind in Abbildung C.96 die grafischen Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten Steifigkeiten auf einer Temperaturstufe von -16°C und bei einer Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit von der Raffinerie dargestellt. Diese Abbildung verdeutlicht die erreichten Verbesserungen der Anpassungen der Raffinerien A, B, D und die Gruppe B, C, I, wobei sich jedoch auch für diese vergleichsweise starke Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende zeigen. In Bezug auf die Raffinerie C erlaubt die ermittelte Linearkombination keine zufriedenstellende Beschreibung der Validierproben, weshalb diese Anpassung vollkommen unbefriedigend bleibt. Für die Raffinerie E zeigt sich grundsätzlich eine annehmbare Anpassung, wobei jedoch aufgrund der sehr auffälligen Probe 20/30 E im PAV-gealterten Zustand keine zufriedenstellenden Gütekriterien für diese Anpassung erreicht werden. Die Anpassungen der Raffinerien G und J erlauben

zudem keine problemlose Bewertung der Anpassungsfähigkeit der Biegekriechsteifigkeit, da diese lediglich sehr geringe Spannen der Biegekriechsteifigkeit aufweisen. Nach diesen Ergebnissen führt die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien somit teilweise zu einer Verbesserung der Anpassung der Biegekriechsteifigkeit, wobei diese jedoch aufgrund der weiterhin bestehenden, vergleichsweise starken Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierenden sowie die übrigen ermittelten Gütekriterien nicht vollständig zufriedenstellend sind. Zudem ergibt sich lediglich für einzelne Raffinerien die Möglichkeit für eine grobe Abschätzung der Biegekriechsteifigkeit, für die aufgrund des lediglich vereinzelten Auftretens eine zufällige Anpassung nicht auszuschließen ist.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B **(c)** Raffinerie C

(d) Raffinerie D **(e)** Raffinerie E **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie J **(h)** Raffinerie B, C, I

Abb. C.96.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Biegekriechsteifigkeit S_m bei -16°C und einer Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit der Raffinerie

Linearkombinationen zur Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$

Die Ergebnisse der Anpassung der Temperatur bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ sind in Tabelle C.22 zusammengefasst, wobei neben der gemeinsamen auch eine getrennte Betrachtung der Raffinerien erfolgte. Grundsätzlich wurde wie für den Erweichungspunkt auch für die Temperatur bei einer Steifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ eine Skalierung in Kelvin angesetzt.

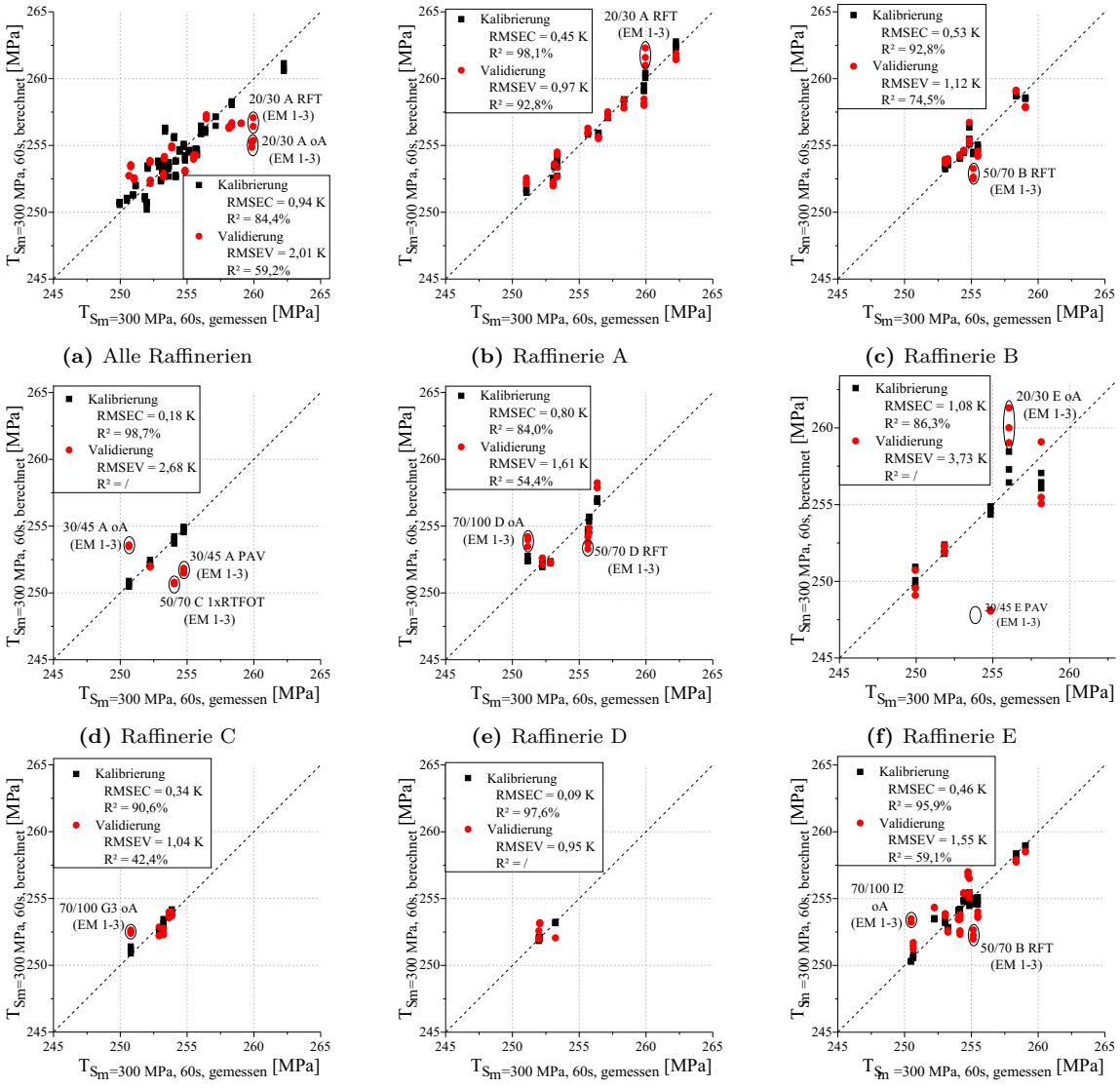
Tab. C.22.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ bei einer Belastungszeit von 60 s für die gemeinsame und getrennte Betrachtung aller Raffinerien

Raffinerie	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
Gemeinsame Betrachtung der Raffinerien						
Alle Raffinerien	$\bar{x}_{Kal} = 253,9\,K$ ($\Delta_{Kal} = 12,3\,K$) $\bar{x}_{Val} = 255,0\,K$ ($\Delta_{Val} = 9,3\,K$)	7	0,94 K	84,4 %	2,09 K	59,2 %
Getrennte Betrachtung der Raffinerien						
Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
A	12 (36)	256,1 K (Δ 11,2 K)	4	0,45 K	98,1 %	0,97 K	92,8 %
B	9 (27)	255,3 K (Δ 6,0 K)	3	0,53 K	92,8 %	1,12 K	74,5 %
C	4 (12)	252,9 K (Δ 4,1 K)	3	0,18 K	98,7 %	2,68 K	/
D	6 (18)	254,0 K (Δ 5,2 K)	2	0,80 K	84,0 %	1,61 K	54,4 %
E	5 (15)	254,2 K (Δ 8,2 K)	3	1,08 K	86,3 %	3,73 K	/
G	5 (15)	252,9 K (Δ 3,1 K)	2	0,34 K	90,6 %	1,04 K	42,4 %
J	3 (9)	252,4 K (Δ 1,2 K)	3	0,09 K	97,6 %	0,95 K	/
B, C, I	8 (24)	253,7 K (Δ 7,9 K)	7	0,46 K	95,9 %	1,55 K	59,1 %

Die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien führt für die Linearkombination zur Beschreibung der betrachteten Temperatur zu einem mittleren Validierfehler von 2,09 K, wobei weder in der DIN EN 14771 [154] noch in der TL Bitumen-StB [150] Aussagen über die Präzision dieses Kennwerts zu finden sind. Wird zur Bewertung der erreichten Fehler jedoch die Vergleichspräzision des ebenfalls als Temperatur vorliegenden Erweichungspunkts von 2 K herangezogen, zeigen sich die mittleren Fehler der Linearkombinationen in der gleichen Größenordnung. Zudem ergibt sich für den Validierfehler der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ ein annehmbares Verhältnis zur auftretenden Spanne, sodass eine Unterscheidung zwischen den Bitumenproben möglich scheint. In Bezug auf die Bestimmtheitsmaße zeigt sich für die Validierung jedoch ein Wert von unter $R^2 = 64,0\,\%$, was auf starke Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende zurückzuführen ist (vgl. Abbildung C.97). Aufgrund dieses geringen Bestimmtheitsmaßes für die Validierung sowie die starken Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende wird die Anpassung insgesamt als wenig befriedigend eingestuft, sodass diese lediglich eine grobe Abschätzung der betrachteten Temperatur erlaubt.
Bei der getrennten Betrachtung der einzelnen Raffinerien fallen direkt die größtenteils unbefriedigenden Bestimmtheitsmaße der Anpassungen auf, wobei die Validierproben einiger Raffinerien gar

nicht durch die ermittelten Linearkombinationen erfasst werden können. Dieses Phänomen ergibt sich für die Raffinerien C, E und J, die aus diesem Grund sowie infolge des ungünstigen Verhältnisses des mittleren Fehlers und der auftretenden Spanne als unbefriedigend bewertet werden. Weiterhin stellen sich für die Raffinerien D und G ebenfalls unbefriedigende Anpassungen ein, da die ermittelten Bestimmtheitsmaße unter $R^2 = 64{,}0\,\%$ liegen und sich zudem ein ungünstiges Verhältnis zwischen dem mittleren Validierfehler und der Spanne der Temperatur einstellt. Für die Anpassung der Raffinerie A ergibt sich hingegen eine zufriedenstellende Anpassung, die durch das hohe Bestimmtheitsmaß von über $R^2 = 90{,}0\,\%$, den geringeren mittleren Validierfehler sowie das günstige Verhältnis von Validierfehler und Spanne begründet ist. Auch die Anpassungen der Raffinerie B sowie der Raffineriegruppe B, C und I zeigen sich aufgrund des mittleren Fehlers sowie dem Verhältnis zwischen mittlerem Fehler und Spanne als annehmbar, wobei jedoch das Bestimmtheitsmaß der Validierung für die Raffineriegruppe B, C, I unterhalb von $R^2 = 64{,}0\,\%$ liegt.

Abbildung C.97 zeigt zur Veranschaulichung der Ergebnisse zusätzlich die grafischen Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten Temperaturen bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,\text{MPa}$.



(a) Alle Raffinerien **(b)** Raffinerie A **(c)** Raffinerie B

(d) Raffinerie C **(e)** Raffinerie D **(f)** Raffinerie E

(g) Raffinerie G **(h)** Raffinerie J **(i)** Raffinerie B, C, I

Abb. C.97.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Temperaturen bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,\text{MPa}$ und einer Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit der Raffinerie

Trotz der annehmbaren Anpassungen für die Raffinerien A und B sowie die Raffineriegruppe B, C und I zeigen sich die Linearkombinationen zur Erfassung der Temperatur bei einer Steifigkeit von $S_m = 300\,\mathrm{MPa}$ für einen Großteil der Raffinerien sowie für die gemeinsame Betrachtung aller Raffinerien als nicht zufriedenstellend, weshalb die Erfassung dieses Kennwerts mithilfe der FTIR-Spektren als nicht befriedigend bewertet wird. Aufgrund der bereits unbefriedigenden Ergebnisse zur Anpassung der Biegekriechsteifigkeit S_m waren diese jedoch auch für die daraus berechneten Temperatur zu erwarten.

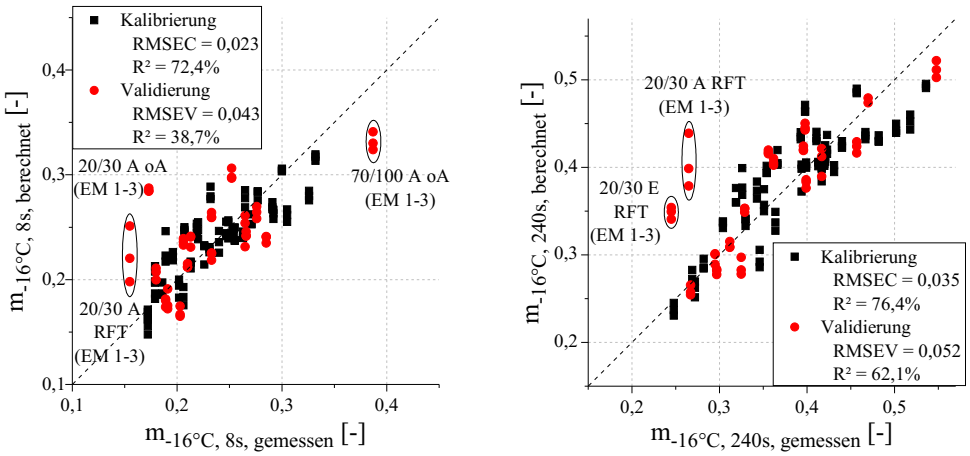
C.4.8. Physikalische Kennwerte - BRR - m-Wert

Die Parameter der Linearkombinationen zur Erfassung des m-Werts sind in Tabelle C.23 nochmals ausführlicher wiedergegeben.

Tab. C.23.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des m-Werts auf einer Temperaturstufe von -16°C bei unterschiedlichen Belastungszeiten für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
8 s	$\bar{x}_{Kal} = 0,239$ ($\Delta_{Kal} = 0,160$) $\bar{x}_{Val} = 0,230$ ($\Delta_{Val} = 0,232$)	7	0,023 9,6 %	72,4 %	0,043 18,7 %	38,7 %
15 s	$\bar{x}_{Kal} = 0,266$ ($\Delta_{Kal} = 0,210$) $\bar{x}_{Val} = 0,255$ ($\Delta_{Val} = 0,252$)	7	0,025 9,4 %	73,4 %	0,041 16,1 %	48,7 %
30 s	$\bar{x}_{Kal} = 0,297$ ($\Delta_{Kal} = 0,183$) $\bar{x}_{Val} = 0,281$ ($\Delta_{Val} = 0,241$)	7	0,027 9,1 %	74,6 %	0,042 14,9 %	55,8 %
60 s	$\bar{x}_{Kal} = 0,327$ ($\Delta_{Kal} = 0,236$) $\bar{x}_{Val} = 0,308$ ($\Delta_{Val} = 0,264$)	7	0,030 9,2 %	75,3 %	0,044 14,3 %	59,6 %
120 s	$\bar{x}_{Kal} = 0,357$ ($\Delta_{Kal} = 0,263$) $\bar{x}_{Val} = 0,334$ ($\Delta_{Val} = 0,283$)	7	0,032 9,0 %	76,0 %	0,047 14,1 %	61,5 %
240 s	$\bar{x}_{Kal} = 0,387$ ($\Delta_{Kal} = 0,288$) $\bar{x}_{Val} = 0,361$ ($\Delta_{Val} = 0,303$)	7	0,035 9,0 %	76,4 %	0,052 14,4 %	62,1 %

Der mittlere Fehler der Kalibrierung liegt für diese Modelle zwischen 9 und 10 % und für die Validierung zwischen 14 und 19 %, während in der DIN EN 14771 [154] eine Vergleichspräzison von 13 % angegeben ist. Somit wird die zulässige Abweichung nach Norm für alle Belastungszeiten durch den mittleren Validierfehler der Anpassungen überschritten, während diese jedoch ein vergleichsweise günstiges Verhältnis zur auftretenden Spanne des m-Werts zeigen. Doch auch die Bestimmtheitsmaße führen mit Werten von unter $R^2 = 81,0\,\%$ für die Kalibrierung und mit Werten unter $R^2 = 64,0\,\%$ für die Validierung zu keinen zufriedenstellenden Anpassungen, was für verschiedene Belastungszeiten in Abbildung C.98 anhand der grafischen Gegenüberstellungen des gemessenen und berechneten m-Werts gezeigt ist. Die Gegenüberstellungen verdeutlichen, dass die geringen Bestimmtheitsmaße neben einigen auffälligen Proben maßgeblich auf die starken Schwankungen der Kalibrier- und Validierproben um die Winkelhalbierende zurückzuführen sind.



(a) Belastungszeit 8 s **(b)** Belastungszeit 240 s

Abb. C.98.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten m-Werts bei -16°C bei verschiedenen Belastungszeiten

Linearkombinationen zur getrennten Betrachtung der einzelnen Raffinerien

Für die getrennte Betrachtung der Raffinerien wurden die Raffinerien A, B, C, D, E, G, J und die Raffineriegruppe B, C, I herangezogen. Tabelle C.24 gibt die Parameter der betrachteten Linearkombinationen in Abhängikeit der Raffinerien wieder.

Tab. C.24.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des m-Werts für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie A - 12 Proben (36 EM)						
8 s	0,229 (Δ 0,232)	6	0,010 4,4 %	98,1 %	0,035 15,3 %	80,1 %
15 s	0,258 (Δ 0,241)	6	0,009 3,5 %	98,6 %	0,033 12,8 %	83,6 %
30 s	0,290 (Δ 0,252)	6	0,008 2,8 %	98,9 %	0,033 11,4 %	85,4 %
60 s	0,321 (Δ 0,266)	4	0,014 4,4 %	97,1 %	0,033 10,3 %	87,3 %
120 s	0,353 (Δ 0,283)	3	0,024 6,8 %	93,0 %	0,035 9,9 %	87,8 %
240 s	0,384 (Δ 0,300)	3	0,025 6,5 %	93,3 %	0,037 9,6 %	88,3 %
Raffinerie B - 6 Proben (18 EM)						
8 s	0,231 (Δ 0,116)	5	0,017 7,4 %	83,4 %	0,051 22,1 %	/
15 s	0,259 (Δ 0,136)	5	0,014 5,4 %	91,4 %	0,053 20,5 %	/
30 s	0,291 (Δ 0,160)	6	0,012 4,1 %	94,9 %	0,051 17,5 %	28,0 %
60 s	0,322 (Δ 0,191)	6	0,012 3,7 %	96,0 %	0,053 16,5 %	42,0 %
120 s	0,354 (Δ 0,221)	6	0,013 3,7 %	96,7 %	0,056 15,8 %	49,9 %
240 s	0,385 (Δ 0,251)	7	0,011 2,9 %	98,1 %	0,056 14,5 %	59,9 %

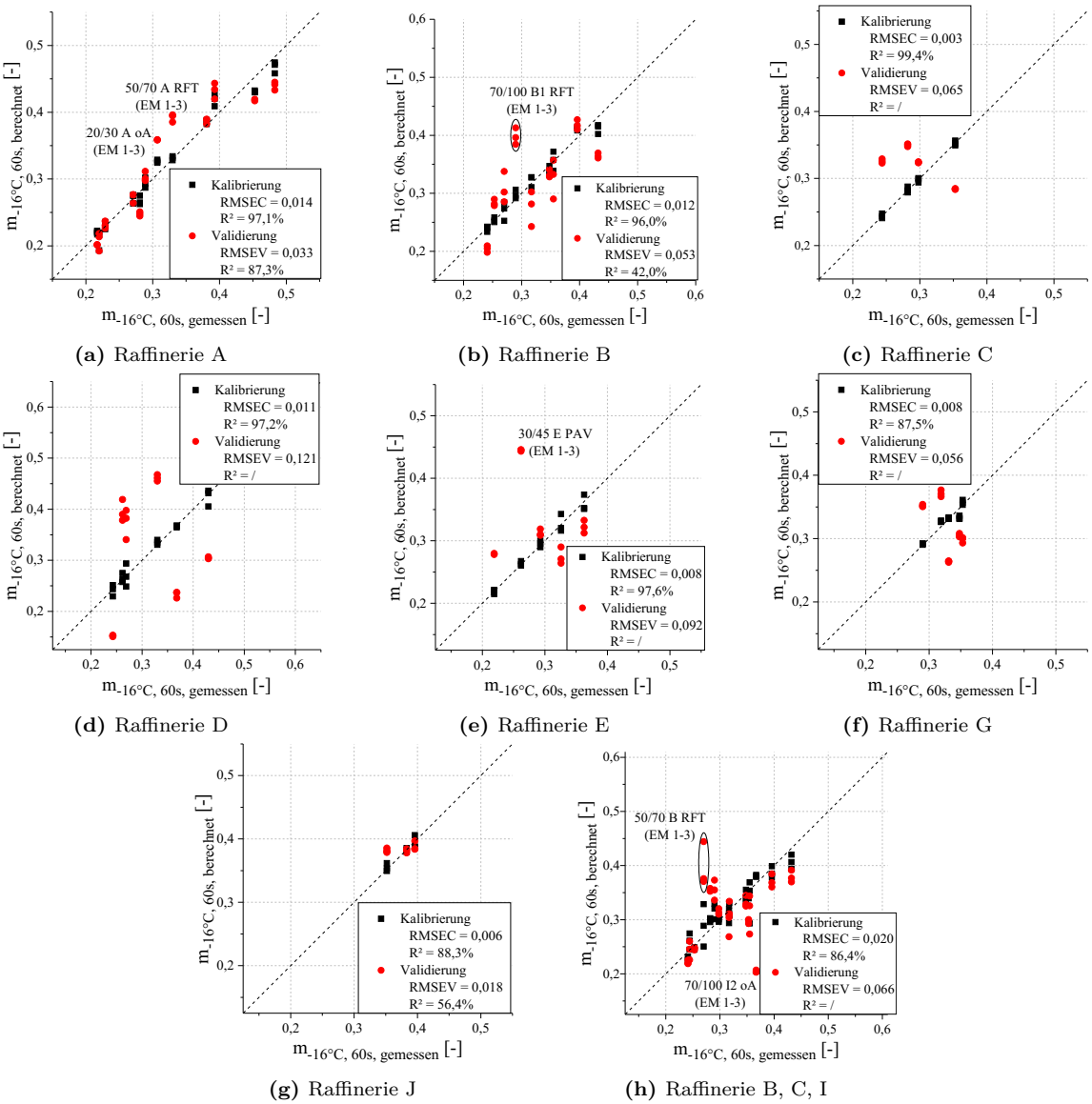
Tab. C.24.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des m-Werts für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie C - 4 Proben (12 EM)						
8 s	0,227 (Δ 0,083)	3	0,003 1,3 %	99,3 %	0,061 26,9 %	/
15 s	0,248 (Δ 0,091)	3	0,003 1,2 %	99,3 %	0,061 24,6 %	/
30 s	0,271 (Δ 0,100)	3	0,003 1,1 %	99,3 %	0,062 22,9 %	/
60 s	0,294 (Δ 0,109)	3	0,003 1,0 %	99,4 %	0,065 22,1 %	/
120 s	0,318 (Δ 0,118)	3	0,003 0,9 %	99,5 %	0,067 21,1 %	/
240 s	0,341 (Δ 0,127)	3	0,003 0,9 %	99,5 %	0,070 20,5 %	/
Raffinerie D - 6 Proben (18 EM)						
8 s	0,234 (Δ 0,147)	5	0,010 4,3 %	95,9 %	0,108 46,2 %	/
15 s	0,260 (Δ 0,156)	5	0,010 3,8 %	96,3 %	0,113 43,5 %	/
30 s	0,289 (Δ 0,171)	5	0,011 3,8 %	96,8 %	0,117 40,5 %	/
60 s	0,317 (Δ 0,187)	5	0,011 3,5 %	97,2 %	0,121 38,2 %	/
120 s	0,346 (Δ 0,203)	5	0,012 3,5 %	97,4 %	0,127 36,7 %	/
240 s	0,374 (Δ 0,220)	5	0,012 3,2 %	97,7 %	0,132 35,3 %	/
Raffinerie E - 5 Proben (15 EM)						
8 s	0,223 (Δ 0,097)	4	0,006 2,7 %	95,9 %	0,060 26,9 %	/
15 s	0,245 (Δ 0,112)	4	0,007 2,9 %	96,7 %	0,067 27,3 %	/
30 s	0,269 (Δ 0,129)	4	0,007 2,6 %	97,3 %	0,079 29,4 %	/
60 s	0,293 (Δ 0,144)	4	0,008 2,7 %	97,6 %	0,092 31,4 %	/
120 s	0,316 (Δ 0,161)	4	0,009 2,8 %	97,7 %	0,105 33,2 %	/
240 s	0,340 (Δ 0,178)	4	0,009 2,6 %	97,9 %	0,116 34,1 %	/
Raffinerie G - 5 Proben (15 EM)						
8 s	0,247 (Δ 0,035)	3	0,002 0,8 %	97,6 %	0,012 4,9 %	46,1 %
15 s	0,272 (Δ 0,035)	4	0,001 0,4 %	99,3 %	0,011 4,0 %	57,6 %
30 s	0,300 (Δ 0,049)	3	0,005 1,7 %	90,5 %	0,035 11,7 %	/
60 s	0,328 (Δ 0,063)	3	0,008 2,4 %	87,5 %	0,056 17,1 %	/
120 s	0,356 (Δ 0,078)	3	0,011 3,1 %	86,9 %	0,078 21,9 %	/
240 s	0,384 (Δ 0,092)	3	0,013 3,4 %	87,3 %	0,099 25,8 %	/

Tab. C.24.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des m-Werts für die gemeinsame Berücksichtigung aller Raffinerien

Belastungszeit	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Raffinerie J - 3 Proben (9 EM)						
8 s	0,278 (Δ 0,027)	2	0,002 0,7 %	98,2 %	0,019 6,8 %	/
15 s	0,309 (Δ 0,032)	1	0,005 1,6 %	85,5 %	0,012 3,9 %	62,6 %
30 s	0,343 (Δ 0,038)	1	0,006 1,7 %	87,8 %	0,015 4,4 %	59,5 %
60 s	0,377 (Δ 0,044)	1	0,006 1,6 %	88,3 %	0,018 4,8 %	56,4 %
120 s	0,411 (Δ 0,050)	1	0,007 1,7 %	88,4 %	0,023 5,6 %	49,5 %
240 s	0,445 (Δ 0,056)	1	0,008 1,8 %	88,1 %	0,027 6,1 %	44,9 %
Raffineriegruppe B, C und I - 13 Proben (39 EM)						
8 s	0,234 (Δ 0,102)	6	0,017 7,3 %	80,8 %	0,059 25,2 %	/
15 s	0,257 (Δ 0,101)	6	0,018 7,0 %	83,6 %	0,060 23,3 %	/
30 s	0,282 (Δ 0,125)	5	0,020 7,1 %	83,4 %	0,063 22,3 %	/
60 s	0,308 (Δ 0,155)	5	0,020 6,5 %	86,4 %	0,066 21,4 %	/
120 s	0,333 (Δ 0,185)	5	0,019 5,7 %	90,8 %	0,063 18,9 %	9,7 %
240 s	0,358 (Δ 0,215)	6	0,019 5,3 %	93,1 %	0,063 17,6 %	27,3 %

Nach dieser Tabelle erlaubt auch eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien keine grundsätzliche Verbesserung der Anpassung des m-Werts durch die FTIR-Spektren. Lediglich für die Proben der Raffinerie A ergeben sich annehmbare Ergebnisse, die sich in Bestimmtheitsmaßen von über $R^2 = 81{,}0\,\%$ sowie mittleren Fehlern von unter 13 % (Ausnahme Belastungszeit von 8 s) zeigen. Für die übrigen Raffinerien führen die ermittelten Linearkombinationen jedoch insbesondere für die Validierung wiederum zu Bestimmtheitsmaßen unter $R^2 = 64{,}0\,\%$, wobei für einen Großteil der Anpassungen gar keine Bestimmtheitsmaße herausgegeben wurden und somit gar keine Erfassung der Validierproben möglich ist. Der mittlere Validierfehler liegt für den überwiegenden Teil der Anpassungen zudem deutlich über 13 % und nimmt Werte von bis zu 42,6 % an. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse zeigt Abbildung C.99 die grafischen Gegenüberstellungen der gemessenen und berechneten m-Werte für eine Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit der jeweiligen Raffinerie, wobei sich lediglich für die Raffinerie A ein annehmbares Ergebnis zeigt. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für die weiteren Belastungszeiten festgestellt, sodass sich weder für eine gemeinsame noch für eine getrennte Betrachtung der Raffinerien eine zufriedenstellende Anpassung des betrachteten Kennwerts ergibt.



(a) Raffinerie A **(b)** Raffinerie B **(c)** Raffinerie C

(d) Raffinerie D **(e)** Raffinerie E **(f)** Raffinerie G

(g) Raffinerie J **(h)** Raffinerie B, C, I

Abb. C.99.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten m-Werte bei -16°C und einer Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit der Raffinerie

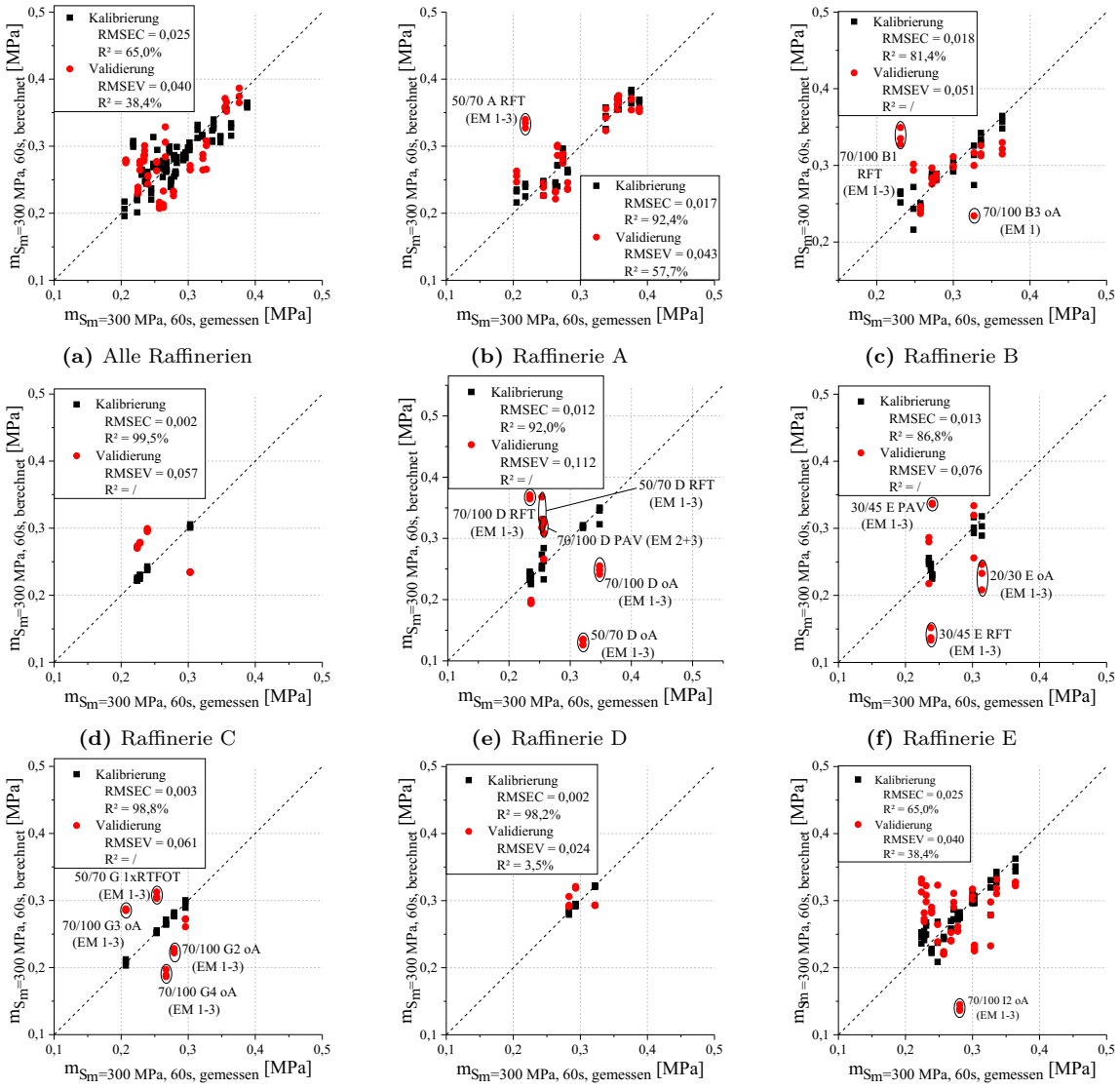
Linearkombinationen zum m-Wert bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$

Tabelle C.25 gibt die Parameter der Linearkombinationen zur Erfassung des m-Werts bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ wieder, wobei sowohl eine gemeinsame als auch eine getrennte Betrachtung der verschiedenen Raffinerien erfolgte.

Tab. C.25.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des m-Werts bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ bei einer Belastungszeit von 60 s für die gemeinsame und getrennte Betrachtung aller Raffinerien

Raffinerie	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
Gemeinsame Betrachtung der Raffinerien						
Alle Raffinerien	$\bar{x}_{Kal} = 0,280$ ($\Delta_{Kal} = 0,183$) $\bar{x}_{Val} = 0,278$ ($\Delta_{Val} = 0,169$)	7	0,025 8,9 %	64,8 %	0,040 14,4 %	37,6 %
Getrennte Betrachtung der Raffinerien						
Raffinerie	Probenanzahl (EM)	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	R^2_{Kal}	RMSEV (absolut/ relativ)	R^2_{Val}
A	12 (36)	0,297 (Δ 0,183)	4	0,017 5,7 %	92,4 %	0,043 14,5 %	57,7 %
B	9 (27)	0,290 (Δ 0,100)	5	0,018 6,2 %	81,4 %	0,051 17,6 %	/
C	4 (12)	0,249 (Δ 0,079)	3	0,002 0,8 %	99,5 %	0,057 22,9 %	/
D	6 (18)	0,275 (Δ 0,114)	5	0,012 4,4 %	92,0 %	0,112 40,7 %	/
E	5 (15)	0,270 (Δ 0,076)	3	0,013 4,9 %	86,8 %	0,076 28,8 %	/
G	5 (15)	0,260 (Δ 0,089)	3	0,003 1,2 %	98,8 %	0,061 23,5 %	/
J	3 (9)	0,299 (Δ 0,039)	3	0,002 0,7 %	98,2 %	0,024 8,0 %	3,5 %
B, C, I	8 (24)	0,265 (Δ 0,112)	7	0,017 6,4 %	82,9 %	0,062 23,4 %	/

Anhand dieser Tabelle zeigen sich unbefriedigende Anpassungen für den m-Wert bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$. Dabei überschreiten die mittleren Fehler der Validierung mit bis zu 40,7 % deutlich den in der Norm für den gemessenen m-Wert vorgegebenen Wert von 13 %. Lediglich für die Raffinerie J wird dieser Wert unterschritten, wobei diese Raffinerie jedoch nur drei verschiedene Proben umfässt. Zudem kann lediglich für die Analyse aller Raffinerien sowie die Raffinerie A ein zufriedenstellendes Verhältnis von mittlerem Validierfehler zu Spanne festgestellt werden. Weiterhin zeigen sich insbesondere für die Validierung sehr geringe Bestimmtheitsmaße, wobei in den überwiegenden Fällen gar keine sinnvollen Ergebnisse für die Bestimmtheitsmaße bestimmt werden konnten. Bestätigt werden die unbefriedigenden Bestimmtheitsmaße zudem durch die grafische Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Kennwerte in Abbildung C.100. Nach diesen Ergebnissen werden die Anpassungen des m-Werts bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,MPa$ als insgesamt unbefriedigend bewertet.



(a) Alle Raffinerien **(b)** Raffinerie A **(c)** Raffinerie B

(d) Raffinerie C **(e)** Raffinerie D **(f)** Raffinerie E

(g) Raffinerie G **(h)** Raffinerie J **(i)** Raffinerie B, C, I

Abb. C.100.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten m-Werte bei einer Biegekriechsteifigkeit von $S_m = 300\,\text{MPa}$ und einer Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit der Raffinerie

Linearkombinationen zur Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3

In Tabelle C.26 sind die Parameter der Linearkombinationen zur Erfassung der Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3 wiederum für eine gemeinsame und eine getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien gezeigt, wobei die Temperatur wiederum in der Einheit Kelvin betrachtet wurde.

Tab. C.26.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung der Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3 bei einer Belastungszeit von 60 s für die gemeinsame und getrennte Betrachtung aller Raffinerien

Raffinerie	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
Gemeinsame Betrachtung der Raffinerien						
Alle Raffinerien	$\bar{x}_{Kal} = 255,6$ K ($\Delta_{Kal} = 17,9$ K) $\bar{x}_{Val} = 256,9$ K ($\Delta_{Val} = 14,4$ K)	7	2,01 K	79,4 %	3,11 K	49,7 %
Getrennte Betrachtung der Raffinerien						
Raffinerie	Probenanzahl (EM)	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
A	12 (36)	256,5 K (Δ 17,2 K)	3	1,41 K	91,7 %	2,02 K	87,4 %
B	9 (27)	256,2 K (Δ 12,6 K)	7	0,41 K	99,0 %	2,26 K	75,7 %
C	4 (12)	257,5 K (Δ 12,9 K)	3	0,30 K	99,6 %	7,35 K	/
D	6 (18)	255,6 K (Δ 16,2 K)	1	2,51 K	81,2 %	3,45 K	77,3 %
E	5 (15)	257,3 K (Δ 12,7 K)	4	0,87 K	95,9 %	8,28 K	/
G	5 (15)	255,5 K (Δ 4,1 K)	3	0,53 K	87,4 %	3,82 K	/
J	3 (9)	252,7 K (Δ 1,6 K)	3	0,03 K	99,6 %	0,78 K	41,3 %
B, C, I	8 (24)	257,0 K (Δ 12,9 K)	5	1,54 K	87,0 %	5,19 K	/

Auch für die Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3 ergeben sich nach dieser Tabelle keine zufriedenstellenden Anpassungen. So übersteigen die mittleren Validierfehler nahezu aller Anpassungen den in Anlehnung an den Erweichungspunkt herangezogenen Präzisionswert von 2 K unter Vergleichsbedingungen. Zudem ergibt sich für einen Großteil der Modelle ein ungünstiges Verhältnis von Spanne zu mittlerem Validierfehler, was für die Raffinerien C, E, G, J und die Raffineriegruppe B, C und I gilt. Die Bestimmtheitsmaße bestätigen weiterhin die unbefriedigenden Anpassungen, da diese lediglich für die Raffnerie A in einem annehmbaren Rahmen liegen. Insgesamt zeigen sich für die verschiedenen Modelle zudem sehr starke Schwankungen der Proben um die Winkelhalbierende, was in Abbildung C.101 zu sehen ist. Aufgrund dieser Ergebnisse wird die Anpassung der Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3 durch die FTIR-Spektren als insgesamt unbefriedigend bewertet.

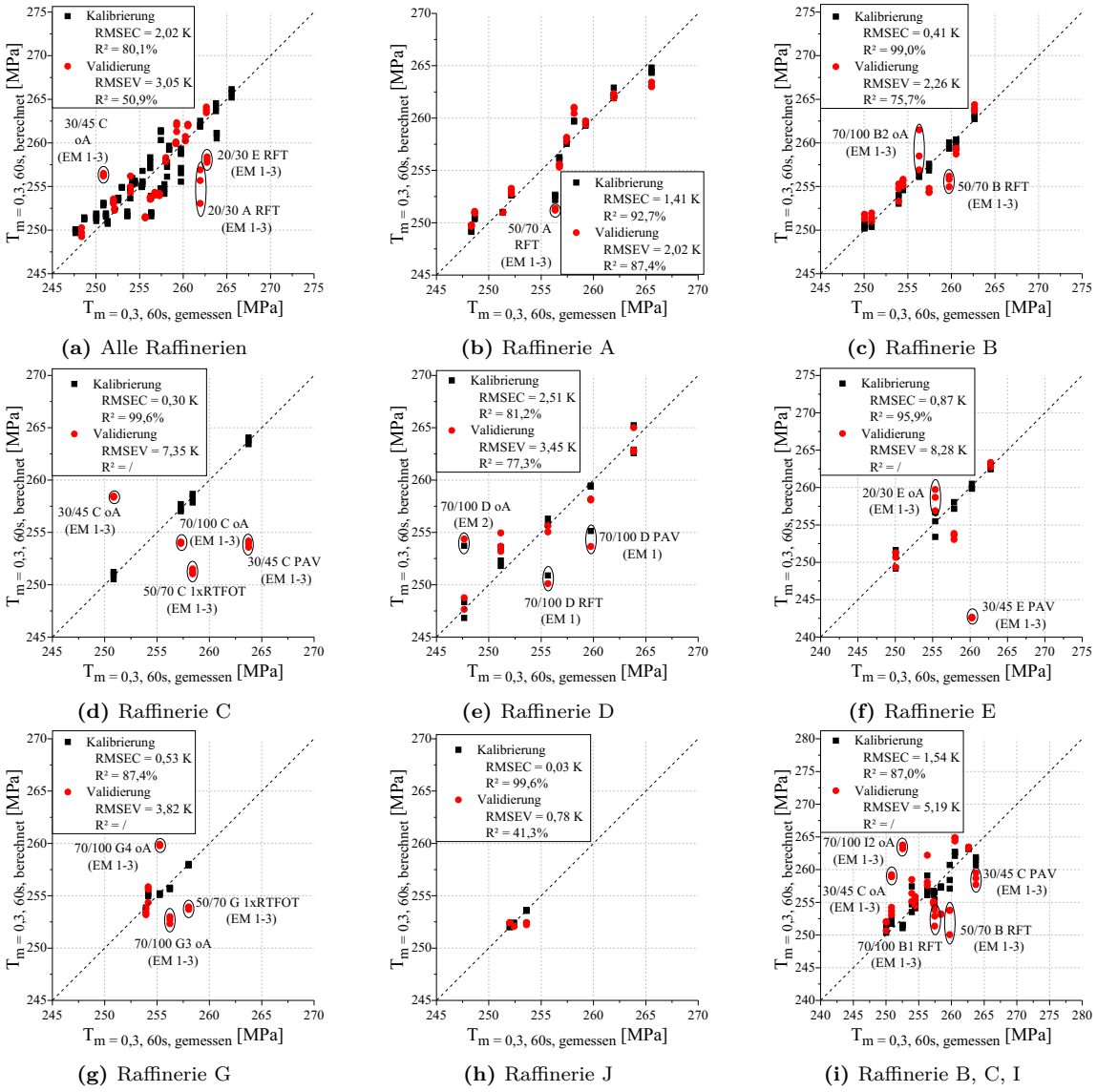


Abb. C.101.: Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Temperatur bei einem m-Wert von m = 0,3 und einer Belastungszeit von 60 s in Abhängigkeit der Raffinerie

C.4.9. Physikalische Kennwerte - RBT - Umhüllungsgrad

Getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien

Tabelle C.27 zeigt die Ergebnisse der Analysen zur Erfassung des Umhüllungsgrads unter einer getrennten Betrachtung der Raffinerien. Dabei bleibt zu beachten, dass aufgrund der diskreten Bestimmung des UG jeweils lediglich eine geringe Anzahl von Messniveaus vorliegt.

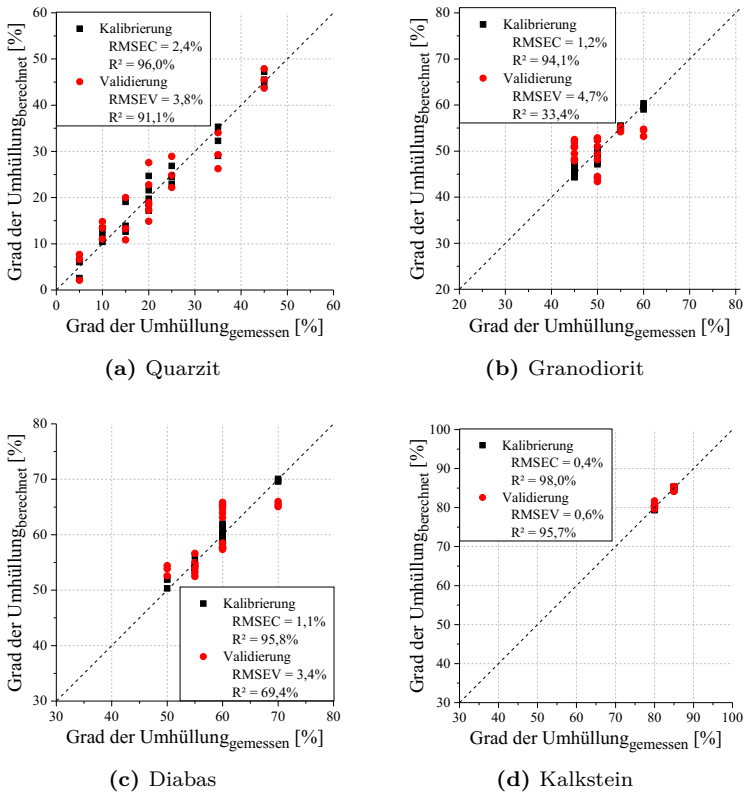
Tab. C.27.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Umhüllungsgrads UG der verschiedenen Gesteine für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	$R^2_{Kalibrierung}$	RMSEV (absolut/ relativ)	$R^2_{Validierung}$
Quarzit - 6 h Belastungszeit							
A	8 (24)	47,5 % (Δ 15,0 %)	7	0,64 % 1,3 %	98,3 %	2,10 % 4,4 %	83,8 %
B	4 (12)	55,0 % (Δ 20,0 %)	3	1,45 % 2,6 %	96,6 %	2,15 % 3,9 %	93,2 %
D	4 (12)	38,8 % (Δ 35,0 %)	3	1,25 % 3,2 %	99,4 %	3,46 % 8,9 %	95,9 %
E	4 (12)	57,5 % (Δ 5,0 %)	2	0,42 % 0,1 %	97,2 %	0,52 % 0,1 %	96,0 %
B+C	6 (18)	50,8 % (Δ 25,0 %)	3	2,90 % 5,7 %	89,3 %	14,3 % 28,2 %	/
Quarzit - 24 h Belastungszeit							
A	8 (24)	21,9 % (Δ 40,0 %)	5	2,44 % 11,2 %	96,0 %	3,79 % 17,3 %	91,9 %
B	4 (12)	21,3 % (Δ 5,0 %)	4	0,24 % 1,1 %	98,7 %	0,62 % 2,9 %	92,4 %
D	4 (12)	20,0 % (Δ 30,0 %)	2	3,29 % 16,5 %	95,2 %	8,32 % 41,6 %	82,7 %
E	4 (12)	35,0 % (Δ 10,0 %)	3	0,20 % 0,6 %	99,7 %	1,84 % 5,3 %	82,5 %
B+C	6 (18)	20,8 % (Δ 5,0 %)	4	0,68 % 3,3 %	86,8 %	3,80 % 18,2 %	/
Granodiorit - 6 h Belastungszeit							
A	8 (24)	74,4 % (Δ 20,0 %)	5	2,02 % 2,7 %	91,3 %	10,11 % 13,6 %	/
B	4 (12)	71,3 % (Δ 30,0 %)	4	1,73 % 2,4 %	97,5 %	28,86 % 40,5 %	/
D	4 (12)	71,3 % (Δ 5,0 %)	3	0,35 % 0,5 %	97,5 %	2,65 % 3,7 %	15,9 %
E	4 (12)	78,8 % (Δ 5,0 %)	2	0,77 % 1,0 %	87,3 %	1,72 % 2,2 %	64,6 %
B+C	6 (18)	73,3 % (Δ 30,0 %)	5	2,49 % 3,4 %	88,5 %	30,46 % 41,5 %	/
Granodiorit - 24 h Belastungszeit							
A	8 (24)	50,0 % (Δ 15,0 %)	5	1,21 % 2,4 %	94,1 %	4,66 % 9,3 %	33,4 %
B	4 (12)	46,25 % (Δ 10,0 %)	2	1,30 % 2,8 %	90,2 %	3,25 % 7,0 %	65,4 %
D	4 (12)	45,0 % (Δ 30,0 %)	3	1,72 % 3,8 %	97,8 %	21,8 % 48,4 %	/
E	4 (12)	57,5 % (Δ 30,0 %)	2	2,09 % 3,6 %	96,7 %	27,7 % 48,2 %	/
B+C	6 (18)	49,2 % (Δ 15,0 %)	6	0,25 % 0,5 %	99,8 %	4,04 % 8,2 %	60,2 %

Tab. C.27.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung des Umhüllungsgrads UG der verschiedenen Gesteinen für die getrennte Berücksichtigung der Raffinerien

Raffinerie	Proben-anzahl (EM)	Mittel-wert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komponenten	RMSEC (absolut/ relativ)	$R^2_{Kalibrierung}$	RMSEV (absolut/ relativ)	$R^2_{Validierung}$
Diabas - 6 h Belastungszeit							
A	8 (24)	80,6 % (Δ 20,0 %)	5	2,23 % 2,8 %	87,6 %	9,54 % 11,8 %	/
B	4 (12)	77,5 % (Δ 5,0 %)	4	0,52 % 0,7 %	95,6 %	8,55 % 11,0 %	/
D	4 (12)	76,3 % (Δ 20,0 %)	3	1,13 % 1,5 %	97,7 %	13,87 % 18,2 %	/
E	4 (12)	80,0 % (Δ 20,0 %)	3	0,40 % 0,5 %	99,7 %	3,68 % 4,6 %	84,8 %
B+C	6 (18)	79,2 % (Δ 10,0 %)	4	1,34 % 1,7 %	84,8 %	7,76 % 9,8 %	/
Diabas - 24 h Belastungszeit							
A	8 (24)	58,8 % (Δ 20,0 %)	4	1,12 % 1,9 %	95,8 %	3,44 % 5,9 %	69,4 %
B	4 (12)	53,8 % (Δ 15,0 %)	3	2,90 % 5,4 %	80,0 %	11,41 % 21,2 %	/
D	4 (12)	48,8 % (Δ 25,0 %)	3	0,86 % 1,8 %	99,1 %	22,16 % 45,5 %	/
E	4 (12)	66,3 % (Δ 10,0 %)	3	0,61 % 0,9 %	97,9 %	5,18 % 7,8 %	12,1 %
B+C	6 (18)	55,0 % (Δ 15,0 %)	5	2,10 % 3,8 %	86,7 %	19,05 % 32,8 %	/
Kalkstein - 6 h Belastungszeit							
A	8 (24)	91,3 % (Δ 5,0 %)	5	0,57 % 0,6 %	93,0 %	1,79 % 2,0 %	47,7 %
B	4 (12)	73,8 % (Δ 20,0 %)	4	1,27 % 1,7 %	97,0 %	20,94 % 28,4 %	/
D	4 (12)	80,0 % (Δ 0,0 %)	/	/ /	/	/ /	/
E	4 (12)	81,3 % (Δ 5,0 %)	3	0,45 % 0,6 %	95,8 %	2,91 % 3,6 %	/
B+C	6 (18)	78,3 % (Δ 25,0 %)	4	3,72 % 4,7 %	82,8 %	22,62 % 28,9 %	/
Kalkstein - 24 h Belastungszeit							
A	8 (24)	82,5 % (Δ 5,0 %)	1	0,36 % 0,4 %	98,0 %	0,59 % 0,7 %	95,7 %
B	4 (12)	56,3 % (Δ 25,0 %)	2	3,12 % 5,5 %	90,7 %	9,91 % 17,6 %	47,2 %
D	4 (12)	63,8 % (Δ 25,0 %)	3	0,44 % 0,7 %	99,8 %	17,90 % 28,1 %	/
E	4 (12)	70,0 % (Δ 10,0 %)	2	1,39 % 2,0 %	84,6 %	5,79 % 8,3 %	/
B+C	6 (18)	60,0 % (Δ 30,0 %)	3	3,82 % 6,4 %	85,4 %	20,15 % 33,6 %	/

Die größte Anzahl an Messniveaus ergab sich noch für die Raffinerie A, die insgesamt acht Proben umfasst. Die Anpassungen dieser Raffinerie wurden daher tiefergehender betrachtet, um eine tendenzielle Aussage über eine getrennte Auswertung der einzelnen Raffinerien treffen zu können. Abbildung C.102 zeigt die grafischen Gegenüberstellungen des gemessenen und berechneten Umhüllungsgrads für die Bitumen dieser Raffinerie und die vier verschiedenen Gesteine, wobei wiederum eine Beanspruchungszeit von 24 Stunden betrachtet wurde.



(a) Quarzit **(b)** Granodiorit

(c) Diabas **(d)** Kalkstein

Abb. C.102.: Gegenüberstellung des gemessenen und berechneten Umhüllungsgrads der verschiedenen Gesteinskörnungen nach einer Belastungszeit von 24 Stunden für die Bitumen der Raffinerie A

Die größte Spanne des Umhüllungsgrads sowie die größte Anzahl an einzelnen Messniveaus ergeben sich für die Anpassung des Quarzits, für den sich gegenüber der gemeinsamen Betrachtung aller Raffinerien auch eine deutliche Verbesserung der Modellgüte zeigt. Für die Anpassungen des Granodiorits und des Diabas lassen sich deutlich geringere Spannen und Messniveaus sowie eine geringere Modellgüte als für die Anpassung des Quarzits feststellen, wobei dennoch auch eine Verbesserung gegenüber der gemeinsamen Auswertung aller Proben erreicht wird. In Bezug auf den Kalkstein ergeben sich hingegen lediglich zwei Messniveaus, sodass diese Anpassung mit besonderer Vorsicht zu bewerten ist. Dennoch liegen die acht verschiedenen Bitumenproben in Bezug auf den Umhüllungsgrad des Kalksteins sehr nah an der Winkelhalbierenden, sodass dieser Umstand zusammen mit den weiteren hohen Gütekriterien der Linearkombination auf eine zufriedenstellende Anpassungsgüte hinweisen könnten. Die Ergebnisse zur Raffinerie A deuten somit an, dass durch die getrennte Betrachtung der einzelnen Raffinerien eine Verbesserung der Güte zur Anpassung des Umhüllungsgrads verschiedener Gesteine erreicht werden könnte. Da jedoch lediglich eine Raffinerie betrachtet werden konnte, sind diese Ergebnisse als Trend zu bewerten und mit einem größeren Datensatz zu überprüfen.
Zur weiteren Verbesserung der Modelle sollte der UG mit bildgegebenden Verfahren bestimmt werden, sodass sich eine stetige Verteilung ergibt und zudem der subjektive Fehler eliminiert wird. Ist die Umsetzung einer stetigen Verteilung des Umhüllungsgrades nicht möglich, könnte als alternative Auswertungsmethode zur PLSR auch eine Zuordnung der Bitumenproben zu den einzelnen Messniveaus mithilfe der Diskriminanzanalyse angewandt werden. Wie bei der Zuordnung der Bitumenproben zu den übergeordneten Eigenschaften in Form der Raffinerie, des Alterungszustands und der Sorte würde somit eine Zuordnung zu Gruppen verschiedener Hafteigenschaften erfolgen (vgl. Abschnitt 11). Im Rahmen dieser Arbeit war eine solche Auswertung jedoch nicht möglich, da aufgrund der geringen Probenanzahl zu wenige Proben in den einzelnen Gruppen vorlagen.

Korrelationen zwischen Peakflächen und dem Umhüllungsgrad

Tabelle C.28 zeigt die Trends der Korrelationen zwischen den im Bitumen vorliegenden Verbindungen und dem Umhüllungsgrad der verschiedenen Gesteine, wobei diese sowohl für eine Belastungszeit von 6 als auch von 24 Stunden ermittelt wurden.

Tab. C.28.: Trends der Korrelationen zwischen den Flächen verschiedener FTIR-Banden und dem Umhüllungsgrad der verschiedenen Gesteine (↑ - positive Korrelation, ↓ - negative Korrelation)

		Umhüllungsgrad zu			
		Quarzit	Granodiorit	Diabas	Kalkstein
Aliphatische Strukturen					
Methylgruppe	$\nu, \delta(CH_3)$				↑
Methylengruppe	$\nu, \delta(CH_2)$				↓
Alkane ($n_{CH_2} > 4$)	r(-$(CH_2)_n$-)	↑		↓	
Bande bei 960 cm^{-1}				↑	
Aromatische Strukturen					
Aromaten	ν(C = C)	↑			
Sub. Aromaten	$\delta(CH_{arom.,1\text{-}2\,H})$				↓
	$\delta(CH_{arom.,2\text{-}3\,H})$				
	$\delta(CH_{arom.,4\text{-}5\,H})$				
Sauerstoffhaltige Strukturen					
Hydroxygruppe	ν(OH)				
Carbonyle	ν(C = O)		↓		
Sulfoxide	ν(S = O)			↓	
Bande bei 1.305 cm^{-1}		↑			
Bande bei 1.160 cm^{-1}			↓	↓	

C.4.10. Physikalische Kennwerte - Alterungsverhalten

Regressionsanalysen zur Bewertung der Alterungsempfindlichkeit

Tabelle C.29 gibt die Ergebnisse der Regressionsanalysen zur Erfassung des Alterungsverhaltens im Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramm wieder. In Bezug auf das Alterungsverhalten nach dem Black-Diagramm fassen Tabelle C.30 die Ergebnisse der Regressionsanalysen für den Datensatz II sowie Tabelle C.31 für den Datensatz III zusammen. In diesen Tabellen sind jeweils die Regressionskoeffizienten a zur Beschreibung der Steigung und b zur Beschreibung des y-Achsenabschnitts sowie das Bestimmtheitsmaß R^2 zur Bewertung der Anpassung angegeben.

Tab. C.29.: Ergebnisse der linearen Regressionsanalysen zur Beschreibung des Alterungsverhaltens mithilfe des Erweichungspunkt-Penetrations-Diagramms

Probe	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2
20/30 A	-0,03228	3,32800	95,6 %
20/30 E	-0,04086	3,85539	89,8 %
30/45 A	-0,03250	3,35703	99,5 %
30/45 E	-0,02297	2,85511	99,5 %
50/70 A	-0,02631	3,06755	98,1 %
50/70 B	-0,02989	3,16618	99,2 %
50/70 D	-0,02669	3,03063	99,5 %
50/70 F	-0,02463	2,99769	79,0 %
50/70 G	-0,01522	2,50262	74,1 %
70/100 A	-0,03841	3,71012	98,4 %
70/100 B1	-0,04875	4,16729	94,2 %
70/100 B2	-0,03750	3,63081	99,1 %
70/100 B3	-0,04460	4,05878	91,7 %
70/100 D	-0,03388	3,46929	99,9 %
70/100 F	-0,02915	3,30955	93,7 %
70/100 G1	-0,03633	3,65392	99,2 %
70/100 G2	-0,01948	2,81444	24,0 %
70/100 G3	-0,03913	3,74148	99,4 %
70/100 I2	-0,02909	3,32899	98,2 %
70/100 J1	-0,02879	3,24681	69,8 %
70/100 J2	-0,04079	3,81443	65,6 %

Tab. C.30.: Ergebnisse der linearen Regressionsanalysen zur Beschreibung des Alterungsverhaltens mithilfe des Black-Diagramms (Datensatz II)

Probe	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2
	Temperaturstufe 0°C			Temperaturstufe 10°C		
2030 A	-0,18783	12,85957	/	-0,01975	8,49964	87,0 %
2030 E	-0,02264	8,66922	/	-0,02907	8,64359	98,5 %
3045 A	-0,0172	8,60284	56,2 %	-0,02250	8,47698	92,7 %
3045 E	-0,03061	8,74705	92,4 %	-0,03138	8,52920	96,6 %
5070 A	-0,02834	8,90455	97,3 %	-0,03108	8,79008	98,4 %
5070 B	-0,02757	8,83721	95,0 %	-0,02842	8,66177	98,4 %
5070 D	-0,02497	8,67962	77,2 %	-0,02621	8,47686	92,8 %
70100 A	-0,02593	8,81834	91,7 %	-0,03059	8,73737	95,4 %
70100 B	-0,01293	8,39625	24,7 %	-0,01986	8,28784	80,9 %
70100 D	-0,03128	8,82707	85,9 %	-0,03152	8,64102	94,6 %

Tab. C.30.: Fortsetzung: Ergebnisse der linearen Regressionsanalysen zur Beschreibung des Alterungsverhaltens mithilfe des Black-Diagramms (Datensatz II)

Probe	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2
	Temperaturstufe 20°C			Temperaturstufe 30°C		
2030 A	-0,02568	8,41109	98,1 %	-0,03424	8,49374	99,7 %
2030 E	-0,03253	8,53049	98,9 %	-0,03713	8,46393	99,7 %
3045 A	-0,02904	8,42109	97,6 %	-0,04112	8,72853	97,7 %
3045 E	-0,03388	8,33640	97,9 %	-0,04314	8,46429	96,3 %
5070 A	-0,03729	8,79669	98,7 %	-0,04999	9,21803	99,6 %
5070 B	-0,03194	8,54562	99,1 %	-0,04562	9,00158	96,0 %
5070 D	-0,02981	8,32855	97,0 %	-0,04039	8,57389	97,2 %
70100 A	-0,04028	8,91112	96,7 %	-0,05202	9,28464	99,1 %
70100 B	-0,02720	8,27737	93,7 %	-0,04306	8,88422	95,9 %
70100 D	-0,03700	8,64405	97,2 %	-0,05120	9,19564	99,6 %
	Temperaturstufe 40°C			Temperaturstufe 50°C		
2030 A	-0,04194	8,53481	100,0 %	-0,05543	9,06105	99,9 %
2030 E	-0,04488	8,58298	99,9 %	-0,05674	9,06115	100,0 %
3045 A	-0,05401	9,16358	100,0 %	-0,06831	9,84493	99,7 %
3045 E	-0,04627	8,29511	99,3 %	-0,05355	8,46627	98,0 %
5070 A	-0,05904	9,43825	99,6 %	-0,07177	10,04058	99,8 %
5070 B	-0,05463	9,22915	99,9 %	-0,07540	10,46677	97,1 %
5070 D	-0,05445	9,13774	99,7 %	-0,07134	10,09685	99,5 %
70100 A	-0,06444	9,73622	99,4 %	-0,08214	10,75990	98,9 %
70100 B	-0,06861	10,37843	98,0 %	-0,10280	12,82482	97,0 %
70100 D	-0,06220	9,61787	100,0 %	-0,08731	11,25117	98,9 %
	Temperaturstufe 60°C			Temperaturstufe 70°C		
2030 A	-0,06399	9,32716	100,0 %	-0,08148	10,42994	99,3 %
2030 E	-0,06533	9,37937	99,9 %	-0,08350	10,54417	98,7 %
3045 A	-0,08070	10,51178	100,0 %	-0,10795	12,53036	100,0 %
3045 E	-0,05816	8,47034	97,5 %	-0,07003	9,15401	99,6 %
5070 A	-0,08667	10,91845	99,3 %	-0,11624	13,18507	99,6 %
5070 B	-0,09923	12,08850	99,5 %	-0,14573	15,83691	97,3 %
5070 D	-0,09774	11,91917	99,9 %	-0,14135	15,41745	100,0 %
70100 A	-0,10421	12,28241	100,0 %	-0,13235	14,49917	91,5 %
70100 B	-0,15479	16,96917	98,5 %	-0,23007	23,35672	83,7 %
70100 D	-0,10896	12,79433	99,9 %	-0,14195	15,41529	99,1 %
	Temperaturstufe 80°C			Temperaturstufe 90°C		
2030 A	-0,11313	12,85207	99,8 %	-0,12493	13,73814	92,3 %
2030 E	-0,11223	12,74979	98,9 %	-0,12686	13,85028	99,6 %
3045 A	-0,14570	15,56757	99,8 %	-0,16355	16,84770	66,5 %
3045 E	-0,10288	11,67867	99,8 %	-0,12590	13,51980	88,4 %
5070 A	-0,15326	16,20389	99,7 %	-0,22102	21,87632	95,1 %
5070 B	-0,27290	26,65269	33,3 %	-0,50625	47,55669	55,6 %
5070 D	-0,19357	19,78879	100,0 %	-0,24411	23,85758	75,4 %
70100 A	-0,16984	17,52392	90,1 %	0,02261	0,00025	0,0 %
70100 B	-0,71652	66,66021	98,0 %	-0,14651	15,03059	94,3 %
70100 D	-0,30255	29,46249	96,6 %	0,02291	0,00025	/

Tab. C.31.: Ergebnisse der linearen Regressionsanalysen zur Beschreibung des Alterungsverhaltens mithilfe des Black-Diagramms (Datensatz III)

Probe	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2	Steigung a	y-Achsenabschnitt b	Bestimmtheitsmaß R^2
	Temperaturstufe 30°C			Temperaturstufe 40°C		
70/100 B2	-0,04324	8,73321	99,6 %	-0,06118	9,62982	99,3 %
70/100 B3	-0,04580	8,93942	99,9 %	-0,06383	9,86912	99,9 %
70/100 F	-0,04903	8,69181	100,0 %	-0,05655	8,81041	99,9 %
70/100 G1	-0,03612	8,01612	98,5 %	-0,04622	8,26546	98,6 %
70/100 G2	-0,04536	8,58843	99,7 %	-0,05722	9,00756	99,6 %
70/100 G3	-0,04433	8,65239	99,9 %	-0,06057	9,40558	99,7 %
70/100 I2	-0,04053	8,22435	99,6 %	-0,04715	8,21949	99,4 %
70/100 J1	-0,03774	8,16166	99,3 %	-0,04790	8,41251	99,0 %
70/100 J2	-0,03464	7,95563	99,2 %	-0,04299	8,06916	98,7 %
	Temperaturstufe 50°C			Temperaturstufe 60°C		
70/100 B2	-0,08582	11,23010	98,8 %	-0,12499	14,24780	98,4 %
70/100 B3	-0,08777	11,42780	100,0 %	-0,12871	14,59399	100,0 %
70/100 F	-0,06706	9,26455	99,5 %	-0,08461	10,41426	98,6 %
70/100 G1	-0,05745	8,71355	98,4 %	-0,07305	9,63648	97,6 %
70/100 G2	-0,07162	9,75994	99,0 %	-0,09522	11,43098	97,6 %
70/100 G3	-0,08019	10,59458	99,6 %	-0,11171	12,95080	99,5 %
70/100 I2	-0,05376	8,31496	99,1 %	-0,06375	8,78849	98,6 %
70/100 J1	-0,05633	8,65053	98,8 %	-0,07023	9,42413	98,6 %
70/100 J2	-0,05108	8,25842	98,0 %	-0,06350	8,89992	95,3 %
	Temperaturstufe 70°C			Temperaturstufe 80°C		
70/100 B2	-0,19101	19,76862	98,2 %	-0,26751	26,32122	88,6 %
70/100 B3	-0,19424	20,06248	99,9 %	-0,33934	32,73996	83,6 %
70/100 F	-0,11156	12,49102	98,4 %	-0,16210	16,72845	95,5 %
70/100 G1	-0,10168	11,78744	96,9 %	-0,14341	15,19333	93,2 %
70/100 G2	-0,14076	15,11536	96,8 %	-0,21423	21,41297	95,2 %
70/100 G3	-0,16038	16,93214	99,7 %	-0,23398	23,22462	96,8 %
70/100 I2	-0,08142	9,98559	98,3 %	-0,11037	12,24001	97,3 %
70/100 J1	-0,09571	11,28310	98,5 %	-0,14155	15,02833	98,0 %
70/100 J2	-0,09090	10,90909	95,2 %	-0,13401	14,41081	91,1 %
	Temperaturstufe 90°C			Temperaturstufe 100°C		
70/100 B2	-0,19898	19,89776	30,5 %	-0,09361	10,07381	17,0 %
70/100 B3	-0,47152	44,33110	/	0,08577	-5,91495	/
70/100 F	-0,24502	23,95371	77,1 %	-2,49992	226,59441	64,2 %
70/100 G1	-0,17777	18,00546	69,2 %	-0,07829	8,85369	/
70/100 G2	-0,39453	37,35553	87,3 %	0,01921	0,00021	0,0 %
70/100 G3	-0,23922	23,44538	53,8 %	-0,17906	17,73830	/
70/100 I2	-0,14816	15,37774	93,6 %	-0,19168	19,04476	73,4 %
70/100 J1	-0,22954	22,63710	97,9 %	-0,60834	56,42090	91,9 %
70/100 J2	-0,23721	23,36354	99,0 %	-0,21178	20,89081	31,2 %

Modell zur Trennung der Alterungsgruppen nach dem Black-Diagramm nach Datensatz III

Der für den Datensatz III erarbeitete binäre Entscheidungsbaum zur Trennung der Bitumenproben nach deren rheologischer Alterungsempfindlichkeit ist in Abbildung C.103 dargestellt.

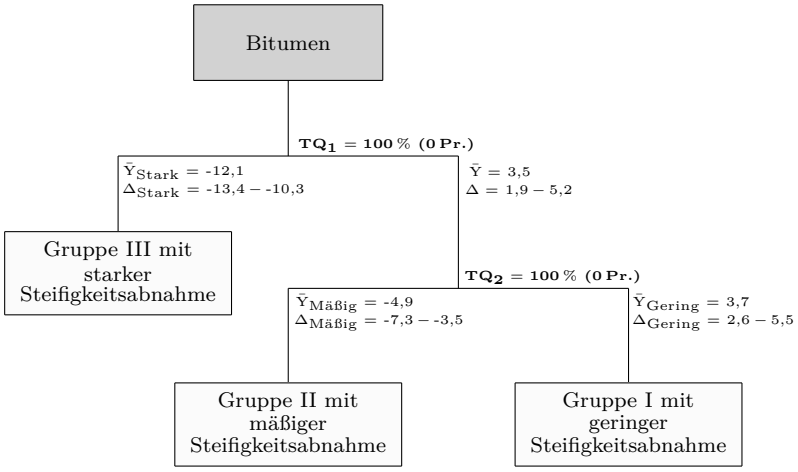


Abb. C.103.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den verschiedenen Alterungsgruppen nach dem Black-Diagramm (Modifizierter Datensatz III) unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

Anhand dieses Entscheidungsbaums zeigt sich eine sehr hohe Trennkraft des erarbeiteten Modells, da sich eine Gesamttrefferquote von 100 % sowie ein sehr günstiges Verhältnis der Zentroide und Spannen der Gruppen ergibt. Die erreichte Trefferquote übersteigt somit deutlich die zufällige Trefferquote, die bei 44,4 % (Gruppe I : Gruppe II : Gruppe III 4 Proben : 3 Proben : 2 Proben) liegt. Auch die übrigen Gütekriterien unterstreichen die hohe Anpassungsgüte des Modells, wobei diese in Tabelle C.32 zusammengefasst sind.

Tab. C.32.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Alterungsverhalten nach dem Black-Diagramm (Modifizierter Datensatz III)

Trennung nach Alterungsverhalten	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{Näherung}$	Signifikanz-niveau	Anzahl falsch gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
Gruppe III der starken Steifigkeitsabnahme und Rest	0,022	82,5	0,000	0 (0)	100 %
Gruppen II der mäßigen und I der geringen Steifigkeitsabnahme	0,048	47,1	0,000	0 (0)	100 %
				Gesamt	*100 %*

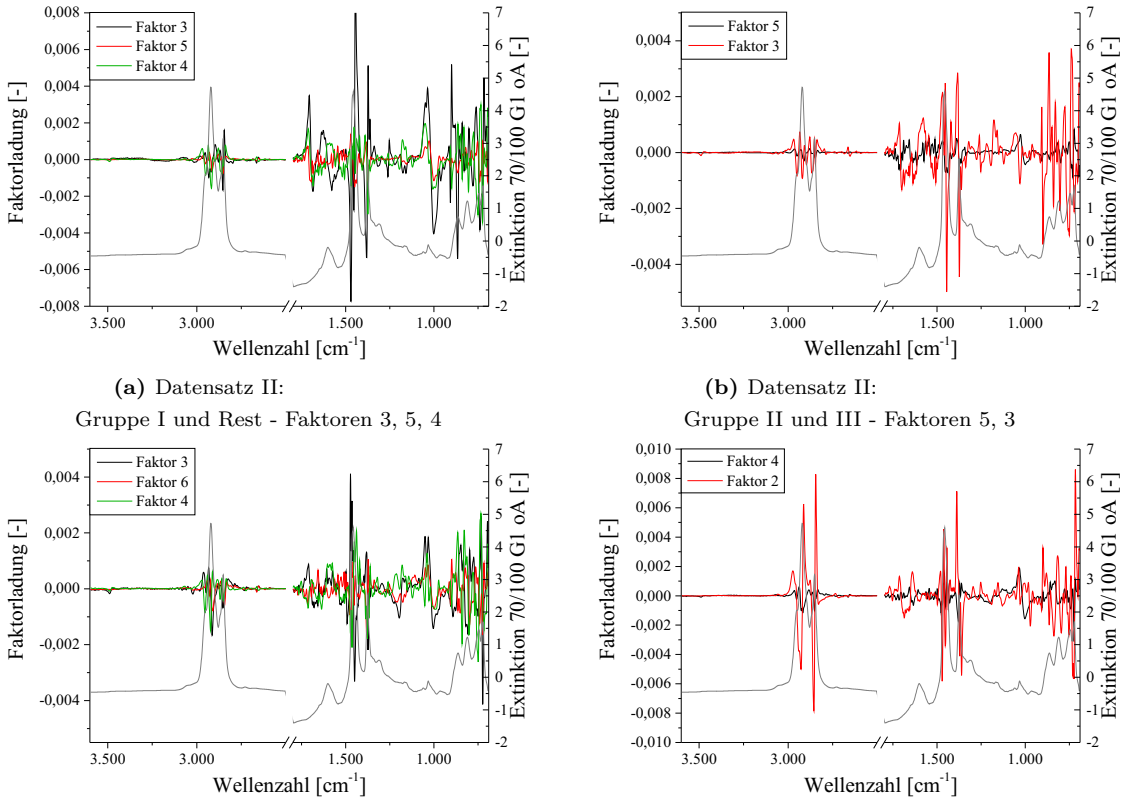
Abweichend zu den vorherigen Modellen zur Trennung der Alterungsgruppen wird nach diesem auf der ersten Entscheidungsebene die Gruppe III mit starker Alterungsempfindlichkeit abgegrenzt, während auf der zweiten Stufe die Gruppen II und I mit mäßiger und geringer Alterungsempfindlichkeit getrennt werden. Als mögliche Ursache für diese unterschiedlichen Modelle lässt sich vermutlich auch an dieser Stelle die geringe Anzahl an Proben innerhalb der Datensätze nennen, während zudem jedoch auch die abweichende Prüfmethodik gegenüber dem Datensatz II einen Einfluss zeigen könnte.

Diskriminanzkoeffizienten und Faktorladungen

Tabelle C.33 fasst die Diskriminanzkoeffizienten zur Trennung der Alterungsempfindlichkeitsgruppen der Datensätze II und III zusammen, während in Abbildung C.104 die Faktorladungen der relevanten Faktoren dargestellt sind. Aufgrund der ähnlichen Skalierung der Faktorladungen wurden in diesem Fall mehrere Faktoren in einer Abbildung zusammengefasst.

Tab. C.33.: Standardisierte Diskriminanzkoeffizienten zu Diskriminanzmodell zur Trennung der Gruppen der unterschiedlichen Alterungsempfindlichkeiten

	Datensatz II				*Datensatz III*			
Entscheidungs-	Gruppe I und Rest		Gruppe II und III		Gruppe III und Rest		Gruppe I und II	
ebene	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*	Faktor	b_j^*
	Faktor 3	**1,953**	**Faktor 5**	**1,055**	**Faktor 3**	**3,390**	**Faktor 4**	**2,344**
	Faktor 5	**1,950**	**Faktor 3**	**0,963**	**Faktor 6**	**2,694**	**Faktor 2**	**2,224**
	Faktor 4	**1,559**	Faktor 4	0,556	**Faktor 4**	**2,045**	Faktor 3	1,007
	Faktor 7	0,651	Faktor 6	0,525	Faktor 2	1,843	Faktor 5	0,832
	Faktor 1	0,453	Faktor 2	0,331	Faktor 1	0,862	Faktor 1	0,560
	Faktor 6	0,100	Faktor 1	0,242	Faktor 5	0,684	Faktor 6	0,403
	Faktor 2	0,088			Faktor 7	0,005	Faktor 7	0,394



(a) Datensatz II: Gruppe I und Rest - Faktoren 3, 5, 4

(b) Datensatz II: Gruppe II und III - Faktoren 5, 3

(c) Datensatz III: Gruppe III und Rest - Faktoren 3, 6, 4

(d) Datensatz III: Gruppe I und II - Faktoren 4, 2

Abb. C.104.: Faktorladung der relevanten Faktoren zur Trennung der Gruppen der Alterungsempfindlichkeiten des Datensatzes II und III

D. Weitere Analysen

D.1. Raffinerietrennung nach FTIR-Einfachreflexionsspektren

Für die FTIR-Spektren auf Basis der Einfachreflexion ergab sich zur Trennung der Raffinerien der binäre Entscheidungsbaum nach Abbildung D.1.

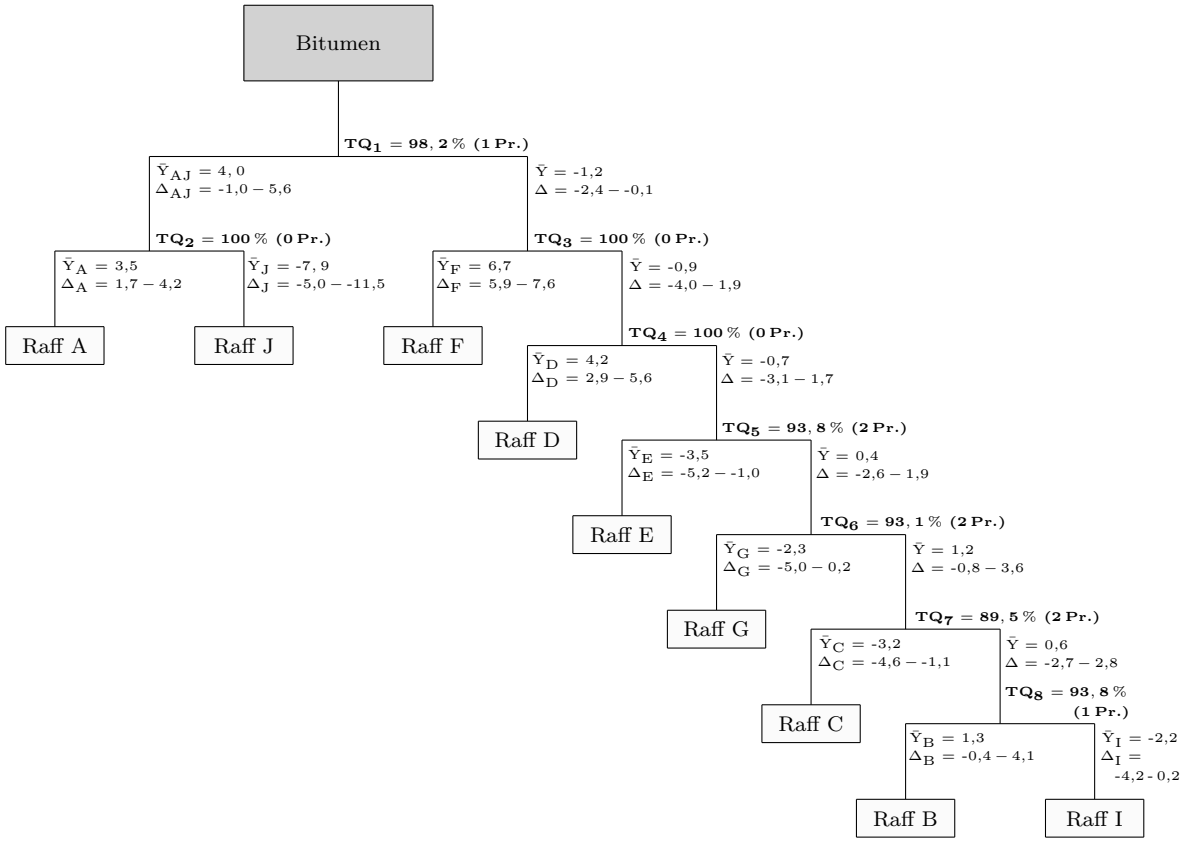


Abb. D.1.: Entscheidungsbaum zur Zuordnung der Bitumenproben zu den einzelnen Raffinerien nach den Spektren auf Basis einer Einfachreflexion unter Angabe von Trefferquote TQ, Anzahl falsch gruppierter Proben sowie Zentroid $\bar{Y}_x$ und Spanne Δ der Gruppen

In diesem Entscheidungsbaum ist die Trennung aller Raffinerien aufgeführt, sodass auch die Abgrenzung der Raffinerien B, C, I betrachtet wird. Nach diesem Ergebnis ist grundsätzlich auch anhand der FTIR-Spektren auf der Basis einer Einfachreflexion eine Trennung der Raffinerien möglich, wobei sich für den Entscheidungsbaum eine ähnliche Struktur wie für die Spektren auf der Grundlage der Mehrfachreflexion zeigt. Abweichungen lassen sich lediglich für die Entscheidungsebenen 4 und 5 sowie 7 und 8 feststellen, da die Reihenfolge der Abgrenzung für die Raffinerien D und E sowie C und I gegenüber dem vorherigen Modell vertauscht ist. Ursächlich für die verschobene Reihenfolge der Ebenen 7 und 8 könnte die merklich geringere Anzahl an Bitumenproben der Raffinerie I sein, während für die Raffinerien D und E hingegen die gleichen Proben untersucht und die Ursache somit in den ermittelten Spektren liegen muss.

Die Gesamttrefferquote für die Trennung aller Raffinerien liegt für das Einfachreflexionsmodell bei 72 % und überschreitet die zufällige Trefferquote von 36,4 % somit deutlich (A : B : C : D : E : F : G : I : J : B,C,I 9 : 10 : 3 : 5 : 3 : 5 : 10 : 7 : 3 : 20 Proben). Weiterhin zeigt sich die erreichte Trefferquote in der gleichen Größenordnung wie die des Mehrfachreflexionsmodells (71,3 %), sodass sich für beide Modelle ein vergleichbares, nicht befriedigendes Ergebnis einstellt. Durch die Zusammenfassung der Raffinerien B, C und I ergibt sich wiederum eine Verbesserung, wobei für das Einfachreflexionsmodell unter diesem Ansatz eine Gesamttrefferquote von 85,8% erreicht wird. Somit liegt die erreichte Trefferquote deutlich unterhalb der Trefferquote von 95,9 % für das Mehrfachreflexionsmodell, was auf eine geringere Anpassungsgüte des Einfachreflexionsmodells hindeutet. Diese Beobachtung wird durch die Zentroide und Spannen der einzelnen Gruppen bestätigt, da sich ab der Entscheidungsebene 5 und der Abgrenzung der Raffinerie E zunehmend Überschneidungen zwischen den Gruppen zeigen. Zur weiteren Bewertung des ermittelten Einfachreflexionsmodells sind in Tabelle D.1 zusätzliche Gütekriterien zusammengefasst.

Tab. D.1.: Kriterien zur Bewertung der LDA zur Klassifizierung der Bitumen nach deren Raffinerie auf der Grundlage der Spektren nach Einfachreflexion

Trennung von Raffinerie	Wilks' Lambda Λ	$\chi^2_{\text{Näherung}}$	Signifikanz-niveau	Anzahl nicht korrekt gruppierter Proben (Einzelmessungen)	Trefferquote
A+J und Rest	0,164	685,5	0,000	1 (7)	98,2 %
A und J	0,034	289,0	0,000	0	100,0 %
F	0,142	563,6	0,000	0	100,0 %
D	0,267	334,7	0,000	0	100,0 %
E	0,436	181,3	0,000	2 (14)	93,8 %
G und B+C+I	0,265	262,4	0,000	2 (5)	93,1 %
				Gesamt	*85,8 %*
C	0,341	137,1	0,000	2 (4)	89,5 %
B und I	0,253	146,5	0,000	1 (1)	93,8 %
				Gesamt	*72,0 %*

Nach dieser Tabelle zeigen sich grundsätzlich annehmbare Werte für Wilks' Lambda sowie sehr hohe Werte für die Variable $\chi^2_{\text{Näherung}}$, die sich aufgrund der hohen Probenanzahl durch die jeweils berücksichtigten sieben Einzelmessungen je Probe ergeben. Weiterhin liegt die Irrtumswahrscheinlichkeit auf allen Entscheidungsebenen bei 0,0 %, sodass diese zusätzlichen Gütekriterien auf eine zufriedenstellende Anpassungsgüte des Modells hindeuten. Grundsätzlich zeigt sich jedoch die Anzahl der falsch gruppierten bzw. nicht eindeutig zuordenbaren Proben auch für den Ansatz einer gemeinsamen Gruppe der Raffinerien B, C und I vergleichsweise groß, wobei diese mit fünf Proben die Anzahl des Mehrfachreflexionsmodells von zwei Proben merklich übersteigt. Dagegen ergibt sich für die Trennung der Raffinerien B, C und I eine Verbesserung für das Einfachreflexionsmodell, wobei jedoch auch eine merklich geringere Anzahl an Proben der Raffinerie I vorliegt.
Zur weiteren Bewertung des Einfachreflexionsmodells wurde dieses zudem auf das Validierdatenset angewandt, um die für unbekannte Proben erreichte Zuordnung zu den jeweilgen Raffinerien zu überprüfen. Tabelle D.2 zeigt eine Übersicht dieser erreichten Zuordnung.
Anhand dieser Tabelle wird deutlich, dass eine vergleichsweise große Anzahl der Validierproben nicht eindeutig der korrekten Raffinerie zugeordnet werden konnte. Für eine getrennte Betrachtung aller Raffinerien ergibt sich dabei eine Trefferquote von lediglich 56,0 %, die auch für die Betrachtung einer gemeinsamen Gruppe der Raffinerien B, C und I lediglich auf 64,0 % ansteigt. Diese Trefferquoten liegen somit deutlich unterhalb der Trefferquote des Mehrfachreflexionsmodells, für die diese 89,7 % aufweist. An dieser Stelle ist jedoch zu beachten, dass von einigen Proben lediglich eine der sieben Einzelmessungen falsch gruppiert wurde (vgl. Tabelle D.2, bspw. Abgrenzung der Raffinerie F). Aufgrund der hohen Anzahl der korrekt gruppierten Einzelmessungen könnten auch diese Proben als

Tab. D.2.: Validierung des erstellten Modells zur Raffineriezuordnung

Raffinerie	Korrekt gruppierte Proben	Nicht korrekt gruppierte Proben	davon korrekt gruppierte Einzelmessungen	davon falsch gruppierte Einzelmessungen (in Raffinerie)	davon Einzelmessungen ohne mögliche Zuordnung
A	3	/	/	/	/
J	4	/	/	/	/
F	1	1	6	/	1
D	1	/	/	/	/
E	1	2	/	14 (D, G)	/
G	1	2	9	3 (I)	2
B+C+I	5	4	15	8 (E, G)	5
C	1	1	/	7 (E)	/
B	1	4	6	17 (C, G, I)	5
I	1	1	/	7 (B)	/

korrekt zugeordnet bewertet werden, wodurch sich die Trefferquote auf 68,0 % bzw. 76,0 % für eine gemeinsame Gruppe der Raffinerien B, C und I erhöhen würde. Dennoch ergeben sich auch unter Berücksichtigung dieser Proben geringere Trefferquoten als für das Mehrfachreflexionsmodell, was auf eine geringere Modellgüte hindeutet.

D.2. Erfassung zusätzlicher charakteristischer Kennwerte

Tabelle D.3 fasst die Ergebnisse zusätzlicher PLSR-Analysen auf Grundlage der Mehrfachreflexionsspektren zusammen, in denen die Erfassung zusätzlicher Kennwerte überprüft wurde.

Tab. D.3.: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung zusätzlicher Kennwerte

Kennwert	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komp.	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
Zusätzliche chemische Kennwerte - Säulenchromatographie und Datensatz II n_{Kal} *= 22,* n_{Val} *= 10*						
$I_{Arom/Asp}$	$\bar{x}_{Kal} = 2{,}55$ ($\Delta_{Kal} = 3,78$) $\bar{x}_{Val} = 2{,}48$ ($\Delta_{Val} = 2{,}54$)	7	0,30 11,8 %	92,4 %	0,39 15,7 %	76,7 %
$I_{Asp/Erd}$	$\bar{x}_{Kal} = 0{,}44$ ($\Delta_{Kal} = 0,59$) $\bar{x}_{Val} = 0{,}40$ ($\Delta_{Val} = 0{,}28$)	7	0,025 5,7 %	97,7 %	0,087 21,8 %	25,5 %
$I_{c,\,Gaestel}$	$\bar{x}_{Kal} = 0{,}41$ ($\Delta_{Kal} = 0,43$) $\bar{x}_{Val} = 0{,}41$ ($\Delta_{Val} = 0{,}32$)	7	0,021 5,1 %	97,1 %	0,078 19,0 %	36,2 %
Zusätzliche chemische Kennwerte - Dünnschichtchromatographie und Datensatz III n_{Kal} *= 31,* n_{Val} *= 13*						
$I_{Arom/Asp}$	$\bar{x}_{Kal} = 3{,}00$ ($\Delta_{Kal} = 2,50$) $\bar{x}_{Val} = 3{,}13$ ($\Delta_{Val} = 1{,}65$)	7	0,22 7,3 %	86,1 %	0,43 13,7 %	57,7 %
$I_{Asp/Erd}$	$\bar{x}_{Kal} = 0{,}46$ ($\Delta_{Kal} = 0,46$) $\bar{x}_{Val} = 0{,}46$ ($\Delta_{Val} = 0{,}26$)	7	0,053 11,5 %	74,9 %	0,059 12,8 %	39,5 %
$I_{c,\,Gaestel}$	$\bar{x}_{Kal} = 0{,}26$ ($\Delta_{Kal} = 0,18$) $\bar{x}_{Val} = 0{,}25$ ($\Delta_{Val} = 0{,}13$)	7	0,017 6,5 %	88,6 %	0,029 11,6 %	64,1 %
Weitere konventionelle Kennwerte - Datensatz I n_{Kal} *= 59,* n_{Val} *= 30*						
I_p	$\bar{x}_{Kal} =$ -0,44 ($\Delta_{Kal} = 3{,}05$) $\bar{x}_{Val} =$ -0,50 ($\Delta_{Val} = 1{,}95$)	7	0,38 86,4 %	55,8 %	0,36 72,0 %	32,0 %
Zusätzliche rheologische Kennwerte - Datensatz II n_{Kal} *= 22,* n_{Val} *= 10*						
$\log G'_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 31.864$ Pa ($\Delta_{Kal} = 2{,}24 \cdot 10^5$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 15.871$ Pa ($\Delta_{Val} = 42.904$ Pa)	7	0,117 Pa (log) 1,3 Pa	97,5 %	0,168 Pa 1,5 Pa	94,3 %
$\log G''_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 70.268$ Pa ($\Delta_{Kal} = 3{,}83 \cdot 10^5$ Pa) $\bar{x}_{Val} = 52.473$ Pa ($\Delta_{Val} = 1{,}09 \cdot 10^5$ Pa)	7	0,079 Pa (log) 1,2 Pa	97,4 %	0,127 Pa 1,3 Pa	91,9 %
$\log \lvert\eta^*\rvert_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 7.811$ Pa · s ($\Delta_{Kal} = 44.307$ Pa · s) $\bar{x}_{Val} = 5.498$ Pa · s ($\Delta_{Val} = 11.745$ Pa · s)	7	0,082 Pa · s (log) 1,2 Pa · s	97,4 %	0,130 Pa · s 1,3 Pa · s	92,0 %

Tab. D.3.: Fortsetzung: Parameter der Linearkombinationen zur Beschreibung zusätzlicher Kennwerte

Kennwert	Mittelwert $\bar{x}$ (Spanne Δ)	Anzahl PLSR-Komp.	RMSEC	R^2_{Kal}	RMSEV	R^2_{Val}
Zusätzliche rheologische Kennwerte - Datensatz III n_{Kal} *= 31,* n_{Val} *= 13*						
$\log G'_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 6.591\,Pa$ ($\Delta_{Kal} = 27.676\,Pa$) $\bar{x}_{Val} = 4.384\,Pa$ ($\Delta_{Val} = 21.588\,Pa$)	5	0,132 Pa (log) 1,4 Pa	95,6 %	0,199 Pa 1,6 Pa	88,2 %
$\log G''_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 23.390\,Pa$ ($\Delta_{Kal} = 62.650\,Pa$) $\bar{x}_{Val} = 18.053\,Pa$ ($\Delta_{Val} = 48.870\,Pa$)	5	0,079 Pa (log) 1,2 Pa	95,6 %	0,111 Pa 1,3 Pa	87,7 %
$\log \lvert\eta^*\rvert_{50°C}$	$\bar{x}_{Kal} = 2.445\,Pa \cdot s$ ($\Delta_{Kal} = 6.831\,Pa \cdot s$) $\bar{x}_{Val} = 1.869\,Pa \cdot s$ ($\Delta_{Val} = 5.322\,Pa \cdot s$)	5	0,081 Pa · s (log) 1,2 Pa · s	95,7 %	0,114 Pa · s 1,3 Pa · s	87,8 %
Weitere rheologische Kennwerte - Datensatz II n_{Kal} *= 22,* n_{Val} *= 10*						
T bei $\lvert G^*\rvert = 15.000\,Pa$	$\bar{x}_{Kal} = 56,1\,K$ ($\Delta_{Kal} = 28,0\,K$) $\bar{x}_{Val} = 55,5\,K$ ($\Delta_{Val} = 19,0\,K$)	7	1,31 K 2,3 %	97,3 %	2,25 K 4,1 %	89,1 %
T bei $\lvert\eta^*\rvert = 10^4\,Pa \cdot s$	$\bar{x}_{Kal} = 44,5\,K$ ($\Delta_{Kal} = 24,9\,K$) $\bar{x}_{Val} = 43,8\,K$ ($\Delta_{Val} = 17,7\,K$)	7	1,18 K 2,7 %	97,2 %	2,16 K 4,9 %	87,8 %
T bei $\delta = 45\,K$	$\bar{x}_{Kal} = 15,7\,K$ ($\Delta_{Kal} = 33,2\,K$) $\bar{x}_{Val} = 12,9\,K$ ($\Delta_{Val} = 19,7\,K$)	7	1,51 K 9,6 %	96,6 %	2,68 K 20,8 %	84,1 %

D.3. Bewertung der Praxisrelevanz

Für einen ersten Praxisbezug der FTIR-Charakterisierung von Bitumen erfolgte eine Umfrage in verschiedenen Unternehmen und Instituten der Bitumenindustrie. Der dafür erstellte Fragebogen ist im Folgenden aufgeführt.

Umfrage zur Anwendung infrarotspektroskopischer Untersuchungen zur Charakterisierung von Bitumen

Fakultät Planen Bauen Umwelt
Institut für Bauingenieurwesen
Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie

Fachgebietsleiter
Univ. Prof. Dr. rer. nat. Dietmar Stephan

Zuständige Mitarbeiterin
Sandra Weigel, M. Sc.

Einleitung und Motivation

Im Rahmen meiner Dissertation beschäftige ich mich mit der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Bitumen. Bei der Infrarotspektroskopie handelt es sich um eine vergleichsweise einfache und schnelle physikalisch-chemische Analysemethode, bei der durch die Anregung mit infraroter Strahlung eine Aussage über die Struktur der Bitumen möglich wird. Der innovative Ansatz meiner Dissertation liegt in der Auswertung der komplexen Ergebnisspektren des bereits in der Praxis eingesetzten Verfahrens. Für diese Auswertung kommen verschiedene multivariate Analysemethoden zum Einsatz, die anhand der Spektren eine tiefgehende Charakterisierung der Bitumenproben erlauben. Als Ziel dieser Arbeit soll zum einen eine Aussage über die übergeordneten Eigenschaften des Bitumens ermöglicht werden, zu der eine Zuordnung zu der Herkunftsraffinerie sowie des Alterungszustands zählen. Zum anderen sollen verschiedene Kennwerte des Bindemittels quantitativ abgeschätzt werden, die neben dem Asphaltengehalt auch den Erweichungspunkt, die Nadelpenetration, den komplexen Schermodul und den Phasenwinkel umfassen. Somit würde durch die Anwendung eines einzelnen Analyseverfahrens eine umfassende Charakterisierung der Bitumenproben möglich werden und bspw. die zeit- und kostenintensive Asphaltenabtrennung nach DIN 51595 nicht mehr erforderlich machen.
Neben der theoretischen Erarbeitung der Zusammenhänge zwischen den IR-Spektren und den verschiedenen Bitumeneigenschaften soll weiterhin eine Rückkopplung zu den Interessen und Belangen der Praxis erfolgen. Mithilfe dieser Umfrage möchte ich Ihre Erfahrung einholen, ob in der Praxis grundlegend ein Interesse an einer solchen Charakterisierung und der Kenntnis über die übergeordneten Eigenschaften und die quantitative Abschätzung verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften besteht. Daher möchte ich Sie als Experten im Bereich der Bitumenherstellung und -verarbeitung bitten, an dieser Studie teilzunehmen. Die Beantwortung der 8 Fragen dauert ca. 10 Minuten.
Für Ihre Teilnahme und die damit verbundenen Mühen möchte ich mich bereits im Voraus vielmals bedanken!

UMFRAGE ZUM PRAKTISCHEN INTERESSE AN DER IR-SPEKTROSKOPISCHEN CHARAKTERISIERUNG VON BITUMEN

UMFRAGETEIL

Die Ergebnisse dieser Umfrage werden ausschließlich zur Bewertung der im Rahmen der Dissertation gefundenen Erkenntnisse herangezogen. Die von Ihnen gemachten Angaben werden nicht an Dritte weitergegeben oder für weitere Untersuchungen genutzt. In der Dissertation werden die Ergebnisse anonymisiert dargestellt.

Die von Ihnen gemachten Angaben dienen ausschließlich einer groben Einordnung der Ideen bezüglich der Praxistauglichkeit und sind keinesfalls in irgendeiner Form bindend.

Aufbau der Machbarkeitsstudie

Im weiteren Verlauf der Umfrage finden Sie verschiedene Fragen, die in drei Abschnitte gegliedert sind. In einem ersten Teil sind zunächst zwei allgemeine und grundlegende Fragen zu Ihrem Betrieb aufgeführt, mithilfe derer ein möglicher Trend in den Umfrageergebnissen entsprechend der Betriebsart oder -größe erkannt werden soll. Der zweite Teil befasst sich mit drei Fragen bezüglich des grundlegenden Interesses zur schnellen Charakterisierung der Bitumen. Abschnitt 3 enthält wiederum drei Fragen, die eine mögliche praktische Anwendung der infrarotspektroskopischen Charakterisierung betreffen.

Teil 1 – Allgemeiner Teil

1. Handelt es sich bei Ihrem Betrieb um einen herstellenden und/oder weiterverarbeitenden Betrieb für Straßenbaubitumen, ein Bauunternehmen zum Straßenbau oder ein Institut zur Forschung am Bitumen? (Mehrfachantworten möglich)

    - O Betrieb zur Herstellung von Straßenbaubitumen
    - O Betrieb zur Weiterverarbeitung von Straßenbaubitumen (z.B. in Oxidationsbitumen, polymermodifizierte Bitumen, usw.)
    - O Betrieb zur Herstellung von Asphalt
    - O Betrieb zum Bau, Erhalt und/ oder der Wiederverwendung von Asphaltstraßen
    - O Betrieb/ Institut der Wissenschaft und/ oder Forschung
    - O Sonstiges: _____

2. Wie groß ist Ihr Betrieb?

    - O Anzahl der Mitarbeiter: _____
    - O Bitumendurchsatz pro Jahr: _____

Teil 2 – Grundlegender Teil zum allgemeinen Interesse der Bitumencharakterisierung

3. Für welche Arbeiten hätten Sie ein Interesse an einer tiefergehenden Charakterisierung von Bitumen? (Mehrfachantworten möglich)

    O Für die täglichen Arbeiten
    O Für seltenere Arbeiten
    O Nur in Ausnahmefällen
    O Nie

4. Für welche Eigenschaften der Bitumen besteht ein solches Interesse? (Mehrfachantworten möglich)

    O Herkunft (Raffinerie)
    O Alterungszustand
    O Asphaltengehalt
    O Konventionelle Prüfgrößen (Erweichungspunkt, Nadelpenetration)
    O Performance-orientierte Prüfgrößen in Form des komplexen Schermoduls und des Phasenwinkels auf unterschiedlichen Temperaturstufen
    O Sonstige Eigenschaften:

    _____
    _____
    _____

5. Könnte Ihnen die tiefergehende Charakterisierung der Bitumenproben bei der Optimierung Ihrer Arbeiten helfen?

    O Ja
    O Nein
    O Keine Angabe
    O Anmerkungen:

    _____
    _____
    _____

Teil 3 – Praktische Anwendung der Bitumencharakterisierung

6. Halten Sie die infrarotspektroskopische Charakterisierung von Bitumenproben grundsätzlich für ein praxistaugliches Vorgehen?

   O Ja
   O Nein
   O Keine Angabe
   O Anmerkungen

   _____
   _____
   _____

Die folgenden Fragen setzen voraus, dass mithilfe der infrarotspektroskopischen Untersuchung eine erfolgreiche Charakterisierung der Bitumenproben in Bezug auf die übergeordneten Eigenschaften (Raffinerie und Alterungszustand) sowie in Bezug auf den Asphaltengehalt, den Erweichungspunkt, die Nadelpenetration, den komplexen Schermodul und den Phasenwinkel möglich ist.

7. Wäre aus wirtschaftlicher Sicht die Anschaffung eines Infrarotspektrometers für Ihren Betrieb realistisch (Investitionskosten: 20.000 bis 25.000 €), um eine eigenständige Charakterisierung der Bitumenproben durchführen zu können?

   O Ja
   O Nein
   O Anmerkungen:

   _____
   _____
   _____

8. Könnten Sie sich vorstellen, die infrarotspektroskopische Charakterisierung von Bitumenproben sowie die dazugehörige Auswertung in Form einer Dienstleistung an Dritte abzugeben?

   O Ja
   O Nein
   O Anmerkungen:

   _____
   _____
   _____

Ich möchte mich herzlich bei Ihnen für die Teilnahme an dieser Umfrage bedanken! Sie helfen mir damit meine Forschungserkenntnisse für die Praxis einzuordnen.

Vielen Dank!