

# **Untersuchungsmethode zur Bewertung der Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)  
von der KIT-Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von

Nina Iris Stelzenmüller, M.Sc.  
aus Landau in der Pfalz

Tag der mündlichen Prüfung:

22.11.2024

Referent: Univ.-Prof. i.R. Dr.-Ing. Dr.h.c. Ralf Roos

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Alexander Zeißler

Karlsruhe 2024

## Kurzfassung

Infolge des Klimawandels und den damit einhergehenden Witterungsbedingungen mit extremen Wetterereignissen kam es in den letzten Jahren immer öfter zu längeren Hitzeperioden, woraus im Asphaltstraßenbau ein vermehrter Bedarf an Bindemitteln mit einem hohen Verformungswiderstand resultiert. Wegen ökologischer und ökonomischer Vorteile stellt die Anwendung von recycelten thermoplastischen Kunststoffen als Modifikator für Bitumen eine vielversprechende Möglichkeit dar. Aufgrund der plastifizierenden Wirkung dieser Sekundärrohstoffe ist eine Verbesserung des Verformungsverhaltens zu erwarten. Im Unterschied zu Plastomer-modifiziertem Bitumen (PmB C) nach den TL Bitumen-StB, die ebenfalls mit thermoplastischen Polymeren hergestellt werden, sind in recycelten thermoplastischen Kunststoffen neben dem Polymer auch Additive aus der Kunststoffsynthese und aus dem Recyclingprozess enthalten. Darüber hinaus sind die Polymerketten wegen der thermischen und mechanischen Vorbelastung gealtert, was mit lokalen Schäden in der molekularen Struktur bzw. einer veränderten Morphologie einhergeht. In Abhängigkeit vom ursprünglichen Verwendungszweck und von der Abfallgruppe variieren sowohl die Additive als auch die Vorbelastungen. Ziel dieser Dissertation war es, eine Untersuchungsmethode zu entwickeln, die eine Bewertung der Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen erlaubt und womit gleichzeitig relevante Einflussfaktoren und Wechselwirkungen identifiziert werden können.

Dafür wurden zunächst die verwendeten Ausgangsmaterialien analysiert. Es wurden zwei Bitumensorten (50/70, 70/100) und acht recycelte thermoplastische Kunststoffe in die Untersuchungen einbezogen, die sich in ihrer Polymersorte (LDPE, HDPE, PP) und in ihrer Abfallgruppe (Post Production, Post Consumer) unterscheiden. Es hat sich gezeigt, dass trotz des Recyclingprozesses überwiegend sortenreine Materialien vorliegen, welche sich jedoch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften unterscheiden. Anschließend wurde der Modifikationsprozess im Labor entwickelt und anhand verschiedener Kriterien optimiert, um reproduzierbare und verträgliche Gemische zu erhalten. Im Rahmen dieser Untersuchungen haben sich eine Zugabemenge von rund 5 M.-%, eine Mischtemperatur von max. 180 °C und eine Mischzeit von rund 45 min als geeignet herausgestellt.

Zur Bewertung der recycelten Kunststoffmodifizierten Bitumen (rKmB) wurden u. a. rheologische und thermische Prüfverfahren angewendet, demnach sowohl ein Verfahren für bitumenhaltige Bindemittel als auch für makromolekulare Polymerstrukturen. Grundsätzlich haben sich eine Erhöhung der Steifigkeit, ein schnelleres Rückformungsvermögen und eine geringere Kristallinität durch die Modifizierung ergeben. Durch eine Analyse der Kennwerte und eine mikrostrukturelle Bewertung hat sich herausgestellt, dass die Morphologie sowohl der Ausgangsmaterialien als auch der rKmB eine entscheidende Rolle spielt. Mit einer hohen Polarität der recycelten thermoplastischen Kunststoffe, welche durch Additive und gealterte Strukturen entstehen kann, wird eine gute Kompatibilität zu Bitumen geschaffen. Zudem werden mit einer weichen Bitumensorte tendenziell günstigere Eigenschaften der rKmB bewirkt. Weiter sind kristalline Strukturen mit bimodalen Peaks in den Wärmestromkurven von Vorteil, da daraus eine größere Kristallgrößenvielfalt und ein größerer Schmelzbereich resultiert, wodurch die Wechselwirkungen zu Bitumen verbessert werden. Insgesamt sollten tendenziell niedrigere Kristallisationsgrade und Schmelztemperaturen sowie hohe Peakweiten angestrebt werden. Dies trifft im Rahmen dieser Untersuchungen auf die rKmB mit LDPE sowie mit HDPE der Abfallgruppe Post Consumer zu. Insgesamt ist eine Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen zu empfehlen, wenn bei der Auswahl der Komponenten, bei der Modifizierung und bei der Analyse die hier entwickelte Untersuchungsmethode angewendet sowie die ermittelten Erkenntnisse beachtet werden.

## Abstract

As a result of climate change and the associated weather conditions with extreme weather events, longer periods of heat have become more frequent in recent years, resulting in an increased demand for binders with high deformation resistance in asphalt road construction. Due to ecological and economic advantages, the use of recycled thermoplastics as a modifier for bitumen is a promising option. Due to the plasticising effect of these secondary raw materials, an improvement in deformation behaviour can be expected. In contrast to plastomer-modified bitumen (PmB C) in accordance with TL Bitumen-StB, which is also produced with thermoplastic polymers, recycled thermoplastics contain additives from plastic synthesis and from the recycling process in addition to the polymer. In addition, the polymer chains are aged due to the thermal and mechanical pre-stressing, which is accompanied by localised damage to the molecular structure or a changed morphology. Depending on the original intended use and the waste group, both the additives and the preloads vary. The aim of this dissertation was to develop an investigation method that allows the modification of bitumen with recycled thermoplastics to be assessed and relevant influencing factors and interactions to be identified at the same time.

To this end, the starting materials used were first analysed. Two types of bitumen (50/70, 70/100) and eight recycled thermoplastics were included in the investigations, which differ in their polymer type (LDPE, HDPE, PP) and waste group (Post Production, Post Consumer). It was shown that, despite the recycling process, the materials are predominantly homogeneous, but differ in terms of their composition and properties. The modification process was then developed in the laboratory and optimised on the basis of various criteria in order to obtain reproducible and compatible mixtures. In the course of these investigations, an addition quantity of around 5 M.-%, a mixing temperature of max. 180 °C and a mixing time of around 45 min proved to be suitable.

Rheological and thermal test methods were used to evaluate the recycled plastic-modified bitumen (rKmB), including a method for bituminous binders as well as for macromolecular polymer structures. In principle, the modification resulted in an increase in stiffness, faster remoulding capacity and lower crystallinity. An analysis of the characteristic values and a microstructural evaluation revealed that the morphology of both the starting materials and the rKmB play a decisive role. A high polarity of the recycled thermoplastics, which can result from additives and aged structures, creates good compatibility with bitumen. In addition, a soft type of bitumen tends to result in more favourable properties of the rKmB. Crystalline structures with bimodal peaks in the heat flow curves are also advantageous, as this results in a greater variety of crystal sizes and a larger melting range, which improves the interactions with bitumen. Overall, lower degrees of crystallisation and melting temperatures as well as high peak widths should be aimed for. This applies to the rKmB with LDPE and with HDPE from the Post Consumer waste group in the context of these investigations. Overall, the modification of bitumen with recycled thermoplastics is recommended if the investigation method developed here is applied when selecting the components, during modification and during analysis, and the findings obtained are taken into account.

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	II
Abstract.....	III
Abkürzungsverzeichnis .....	VI
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Vorgehensweise.....</b>	<b>3</b>
<b>2 Stand der Wissenschaft.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Bitumen als Bindemittel.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1. Zusammensetzung und kolloidale Struktur.....</b>	<b>6</b>
<b>2.1.2. Konventionelle und rheologische Eigenschaften .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Kunststoffe als polymere Werkstoffe .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.1. Aufbau und Einteilung polymerer Strukturen .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2.2. Morphologie und Kristallinität.....</b>	<b>13</b>
<b>2.2.3. Eigenschaften und Sorten.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2.4. Kunststofftechnik.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.5. Recycling von polymeren Werkstoffen.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Modifizierung von Bitumen mit Polymeren .....</b>	<b>23</b>
<b>2.4 Modifizierung von Bitumen mit recycelten Kunststoffen .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4.1. Kompatibilität der Ausgangsmaterialien .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4.2. Einflüsse von Polymer- bzw. Kunststoffsorten.....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.3. Einflüsse der Zugabemenge und -form .....</b>	<b>34</b>
<b>2.4.4. Einflüsse auf den Modifikationsprozess .....</b>	<b>36</b>
<b>2.4.5. Eigenschaften, Wechselwirkungen und Mikrostruktur.....</b>	<b>40</b>
<b>2.4.6. Lagestabilität und Alterung .....</b>	<b>44</b>
<b>2.5 Prüftechnische Ansprache von Bitumen und recycelten Kunststoffen .....</b>	<b>45</b>
<b>2.5.1. Konventionelle Prüfverfahren.....</b>	<b>45</b>
<b>2.5.2. Rheologische Prüfverfahren .....</b>	<b>45</b>
<b>2.5.3. SARA-Analyse.....</b>	<b>48</b>
<b>2.5.4. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) .....</b>	<b>49</b>
<b>2.5.5. Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....</b>	<b>52</b>
<b>2.5.6. Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC).....</b>	<b>52</b>
<b>2.5.7. Fluoreszierende Mikroskopie (FM) .....</b>	<b>56</b>

2.6	Fazit zum Stand der Wissenschaft.....	59
3	Wissenschaftliche Herangehensweise .....	62
3.1	Wahl der Ausgangsmaterialien .....	62
3.2	Versuchsprogramm .....	63
3.2.1.	Voruntersuchungen.....	65
3.2.2.	Modifikationsprozess .....	66
3.2.3.	Wechselwirkungen und Dauerhaftigkeit .....	70
4	Untersuchungsergebnisse .....	75
4.1	Ergebnisse der Voruntersuchungen.....	75
4.1.1.	Bitumen .....	75
4.1.2.	Recycelte thermoplastische Kunststoffe .....	82
4.2	Ergebnisse der Untersuchungen zu Modifikationsprozessen .....	91
4.2.1.	Zugabemenge .....	91
4.2.2.	Mischparameter Temperatur .....	97
4.2.3.	Mischparameter Zeit.....	98
4.2.4.	Lagestabilität .....	101
4.3	Ergebnisse der Untersuchungen zu Wechselwirkungen der rKmB .....	102
4.3.1.	Rheologische Eigenschaften (Teil 1).....	102
4.3.2.	Thermische Eigenschaften .....	113
4.3.3.	Mikrostruktur .....	126
4.3.4.	Rheologische Eigenschaften (Teil 2).....	129
4.4	Ergebnisse der Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit .....	134
5	Wissenschaftliche Analyse.....	137
5.1	Zusammenhänge zwischen rheologischen und thermischen Kenngrößen ...	137
5.2	Erkenntnisse zu Einflussfaktoren und Wechselwirkungen.....	139
5.3	Kritische Bewertung der angewendeten Prüfverfahren .....	143
5.4	Fazit.....	147
6	Schlussbetrachtung.....	155
6.1	Zusammenfassung.....	155
6.2	Empfehlungen und offene Fragestellungen .....	156
	Literaturverzeichnis .....	159
	Abbildungsverzeichnis .....	167
	Tabellenverzeichnis .....	172
	Anlagenverzeichnis.....	173

## Abkürzungsverzeichnis

AL	Anlieferungszustand
BBR	Biegebalken-Rheometer
DSC	Dynamische Differenz-Thermoanalyse
DSR	Dynamisches Scherrheometer
EBA	Ethylen Butylacrylat
EMA	Ethylmethacrylat / Methacrylsäureethylester
EP RuK	Erweichungspunkt Ring und Kugel
EVA	Ethylen-Vinyl-Acetat
FM	Fluoreszierende Mikroskopie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HDPE	High Density Polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylen
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
NP	Nadelpenetration
PAV	Pressure-Aging-Vessel
PCon	Post Consumer
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PmB	Polymermodifiziertes Bitumen
PmB A	Elastomermodifiziertes Bitumen
PmB C	Plastomermodifiziertes Bitumen
PP	Polypropylen
PPro	Post Production
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
rKmB	Recyceltes Kunststoffmodifiziertes Bitumen
rpm	Revolutions per minute
RTFOT	Rolling thin film oven test
SBR	Styren-Butadien-Kautschuk-Blockcopolymer
SBS	Styren-Butadien-Styren-Blockcopolymer
SEBS	Styren-Ethylen/Butylen-Styren-Blockcopolymer
SIS	Styren-Isopren-Styren-Blockcopolymer
TGA	Thermogravimetrische Analyse
T-Sweep	Temperatursweep

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Die Verwendung von modifiziertem Bitumen im Asphalt ist im Straßenbau weit verbreitet, da man die Gebrauchseigenschaften des Bindemittels damit verbessern und somit auch die Eigenschaften des Asphalts positiv beeinflussen kann. Außerdem geht mit der Verwendung von Additiven in Bitumen meist eine Einsparung des Rohstoffes Erdöl einher, was aufgrund von Ressourcenknappheit ökologische und ökonomische Vorteile mit sich bringt. Besonders häufig erfolgt die Modifizierung von Bitumen mit organischen Polymeren, welches als Polymermodifiziertes Bitumen (PmB) bezeichnet wird. Nach den TL Bitumen-StB unterscheidet man aktuell zwischen Elastomermodifiziertem (PmB A) und Plastomermodifiziertem Bitumen (PmB C). In Deutschland kommen zur Herstellung von PmB A thermoplastische Elastomere zum Einsatz. Sie verbessern das elastische Rückstellvermögen und den Widerstand gegen Deformation von Bitumen in hohem Maße. Sie sind jedoch teuer in der Herstellung und können sich aufgrund von ungesättigten Verbindungen durch ultraviolettes Licht und Oxidation vorzeitig zersetzen, was sich negativ auf ihre Dauerhaftigkeit auswirkt (Polacco, et al., 2006), (Hassanpour-Kasanagh, et al., 2020). Der Einsatz und die verwendete Menge sind daher unter wirtschaftlichen und funktionellen Gesichtspunkten abzuwägen.

Zur Herstellung von Plastomermodifiziertem Bitumen (PmB C) werden Plastomere bzw. Thermoplasten genutzt. Diese Polymere zeichnen sich aufgrund ihrer plastifizierenden Wirkung vor allem durch eine Verbesserung des Deformationsverhaltens von Bitumen aus. Diese Erhöhung des Verformungswiderstandes ist mit Blick auf den aktuellen Klimawandel und den daraus resultierenden längeren Hitzeperioden eine wichtige Komponente, die im Asphaltstraßenbau Schäden (z. B. Spurrinnen) reduzieren bzw. verhindern kann. Im Vergleich zu thermoplastischen Elastomeren sind Thermoplasten aufgrund ihrer weniger komplexen Struktur kostengünstiger in der Herstellung und weitaus beständiger gegen exogene Umweltfaktoren. Wegen ihrer sehr geringen elastifizierenden Wirkung werden sie in Deutschland jedoch nur selten eingesetzt (Hutschenreuther, et al., 2017).

In den letzten Jahren hat sich ein erhöhtes Bewusstsein für einen nachhaltigeren Umgang mit Ressourcen entwickelt. Zur Senkung des Rohstoffverbrauchs sollte aus umwelttechnischer Sicht eine Nutzung von vorhandenen bzw. recycelten Werkstoffen forciert werden. Thermoplastische Polymere werden aktuell in hohen Mengen für die Herstellung zahlreicher industrieller Kunststoffprodukte genutzt. Die dadurch entstehenden Überschüsse aus der Produktion und die Abfälle von Endkonsumenten werden großmaßstäblich recycelt, wodurch eine hohe und kostengünstige Verfügbarkeit gegeben ist. Durch die Wiederverwertung dieser Sekundärrohstoffe in neuen Produktionskreisläufen wird ein weiterer Anreiz zur Aufbereitung dieser Werkstoffe geschaffen und gleichzeitig eine unkontrollierte Verbreitung in der Umwelt verhindert.

Eine Anwendung von recycelten thermoplastischen Kunststoffen zur Modifizierung von Bitumen erscheint als eine Möglichkeit, die o. g. materialtechnologischen und umweltrelevanten Vorteile zu vereinen. In der einschlägigen internationalen Literatur konnte festgestellt werden, dass es beim Einsatz recycelter thermoplastischer Kunststoffe als Additive für Bitumen vor allem bei höheren Zugabemengen zu einer Reduktion des Bitumenverbrauchs um bis zu 10 % kommen kann (Sahu, 2016). Zudem konnte in Kosten-Nutzen-Analysen ein quantitativer und qualitativer Vorteil durch deren Nutzung erzielt werden (Assefa, 2020). Bezogen auf die Nachhaltigkeit gibt es aktuell nur wenige wissenschaftliche Studien, jedoch wurden eine Reduktion der Umweltverschmutzung sowie eine Verbesserung des ökologischen Gleichgewichts durch

das Fernhalten von der Nahrungskette und eine Schonung von Ressourcen festgestellt (Pouranian, et al., 2019). Mehr Erkenntnisse liegen bezogen auf die Gebrauchseigenschaften derart modifizierter Bitumen vor: Durch die Verwendung von recycelten thermoplastischen Kunststoffen konnte eine Verbesserung des Verformungsverhaltens von Bitumen erzielt werden. Die Eigenschaften des modifizierten Bitumens zeigten u. a. positive Effekte wie eine erhöhte Viskosität und Steifigkeit, eine reduzierte Temperaturempfindlichkeit und eine verbesserte Adhäsion und Kohäsion (Hassanpour-Kasanagh, et al., 2020). Eine Verbesserung der Performance durch die Modifizierung im Vergleich zum Ursprungsprodukt sollte eine zwingend erforderliche Voraussetzung zur Anwendung dieser Additive darstellen (Rahman, et al., 2020). Infolge optimierter Bitumeneigenschaften erhöht sich auch die Dauerhaftigkeit des Asphalts, was neben (volks-) wirtschaftlichen auch umweltrelevante Vorteile mit sich bringt.

Trotz einer großen bestehenden Anzahl an Forschungsergebnissen sind in Bezug auf die möglichen Ausgangsmaterialien, den Modifikationsprozess, die Wechselwirkungen der Komponenten und deren Einflüsse auf die Eigenschaften des Gemisches sowie deren prüftechnischer Ansprache noch viele Fragestellungen offen. Dabei sollte insbesondere die Beschaffenheit der recycelten thermoplastischen Kunststoffe analysiert werden, wobei der Einfluss unterschiedlicher Abfallgruppen und damit Auswirkungen der Herkunft der Kunststoffe noch weitestgehend unbekannt sind. Eine weitere wichtige Rolle spielt der Modifikationsprozess, welcher je nach Ausgangsmaterialien und Gegebenheiten im Labor angepasst werden muss. Neben der Optimierung der tatsächlichen Mischrandbedingungen wie Temperatur, Zeit und Intensität gehört dazu auch die intensive Betrachtung der Art und Menge der Zugabe sowie die Probenvorbereitung. Im daraus resultierenden modifizierten Bitumen finden infolgedessen zahlreiche Wechselwirkungen zwischen den Komponenten statt, wobei insbesondere die Schmelz- und Kristallisationsprozesse der recycelten thermoplastischen Kunststoffe in Bitumen und deren Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften und die Mikrostruktur noch nicht hinreichend erforscht sind. Zudem liegen für das Langzeitverhalten bisher keine Erkenntnisse vor, wobei dadurch Hinweise auf eine Wiederverwendung oder Verwertung des modifizierten Bitumens bzw. Asphalts gegeben werden können.

Darüber hinaus sind die zur Bewertung verwendeten Prüfverfahren und deren gezielter Einsatz von hoher Bedeutung. Bislang stützen sich Aussagen in der Literatur entweder auf konventionelle Verfahren oder auf einzelne rheologische, thermische oder mikrostrukturelle Untersuchungen zur Analyse der Gemische. Um die Anwendung von recycelten thermoplastischen Kunststoffen zur Modifizierung von Bitumen bewerten zu können, fehlt aber bislang eine Systematik, mit der sowohl die Ausgangskomponenten als auch die resultierenden Gemische und deren Wechselwirkungen hinreichend analysiert werden können. Dafür ist es notwendig, verschiedene Prüfverfahren zur Ansprache unterschiedlicher Kenngrößen anzuwenden, um eine vollumfängliche Aussage treffen und verschiedene Materialien vergleichen zu können.

Das **Ziel** der Dissertation ist es, eine Untersuchungsmethode zu entwickeln, die eine Bewertung der Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen erlaubt und womit gleichzeitig durch die Ansprache verschiedener Kenngrößen relevante Einflussfaktoren und Wechselwirkungen identifiziert, verglichen und analysiert werden können. Aufgrund der hohen Vielfalt an existierenden Kunststoffzyklen, welche sowohl in ihrer Herkunft als auch in ihrer Zusammensetzung variieren, ist es zielführend, den Einfluss der Abfallgruppe auf die Eigenschaften der modifizierten Bitumen herauszuarbeiten. Dafür ist es erforderlich, aufgrund von Erkenntnissen aus der Literatur und örtlichen Gegebenheiten einen optimierten Modifikationsprozess im Labor zu entwickeln, sodass ein stabiles Gemisch mit reproduzierbaren Eigenschaften entsteht. Durch die Modifizierung werden eine Vielzahl an Wechselwirkungen

zwischen den beiden Komponenten hervorgerufen, wobei sich auf die Analyse der Schmelz- und Kristallisationsprozesse der Kunststoffe in Bitumen und deren Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften und die Mikrostruktur der Gemische fokussiert werden soll. Das Ziel hierbei ist es, durch die Anwendung von unterschiedlichen Prüfverfahren relevante Einflussfaktoren zu identifizieren und somit verschiedene Materialien bewerten zu können. Darüber hinaus soll eine Analyse der Alterung der modifizierten Bitumen erfolgen, die auf Erkenntnisse bzgl. der Dauerhaftigkeit und der Wiederverwendung abzielt.

## 1.2 Vorgehensweise

In Abbildung 1 ist die Vorgehensweise schematisch dargestellt. Für die Wahl der Ausgangsmaterialien werden die relevanten Einflüsse aus den Komponenten detailliert beschrieben und aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur und mit Blick auf die Zielsetzung ausgewählt. Im Rahmen der Voruntersuchungen (1. Phase) werden die Ausgangsmaterialien mittels experimenteller Untersuchungen bewertet und die Ergebnisse kritisch analysiert. Dabei spielen insbesondere die Beschaffenheit der einbezogenen Bitumen als auch die Zusammensetzung und die Eigenschaften der recycelten thermoplastischen Kunststoffe eine wesentliche Rolle. Zur Analyse der Bitumensorten kommen konventionelle (Nadelpenetration, Erweichungspunkt Ring und Kugel) als auch rheologische Verfahren (Dynamisches Scherrheometer (DSR), Biegebalken-Rheometer (BBR)) zum Einsatz. Für weiterführende Erkenntnisse werden außerdem die Dichte bestimmt, eine SARA-Analyse durchgeführt und die Struktur mittels Fluoreszierender Mikroskopie (FM) untersucht. Die recycelten thermoplastischen Kunststoffe werden hinsichtlich Sorte, Charge und Abfallgruppe variiert und die Zusammensetzung mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Thermogravimetrischer Analyse (TGA) geprüft. Die Eigenschaften werden mittels Dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) bewertet. Außerdem erfolgt eine Untersuchung der Dichte.

Im nächsten Schritt wird der Modifikationsprozess (2. Phase) im Labor entwickelt und optimiert. Dafür werden unter Berücksichtigung der gewählten Ausgangsmaterialien und der Voruntersuchungen geeignete Randbedingungen herausgearbeitet und anschließend an die labortechnischen Gegebenheiten angepasst. Zur Herstellung der modifizierten Bitumen wird zuerst die Probenvorbereitung entwickelt und anschließend die Zugabemenge in Abhängigkeit der Kunststoffsorte mit dem DSR und BBR an ausgewählten Varianten evaluiert. Danach werden ausgewählte Gemische unter wechselnden Mischrandbedingungen (Temperatur, Zeit) hergestellt und resultierende Auswirkungen mittels DSR quantifiziert. Abschließend erfolgt eine Überprüfung der Lagestabilität mit dem DSR.

In der 3. Phase sollen die Wechselwirkungen beider Komponenten untersucht werden. Dafür werden die modifizierten Bitumen mittels rheologischer (DSR, BBR) und einem thermischen Prüfverfahren (DSC) bewertet, wodurch sowohl zwei Standardverfahren für bitumenhaltige Bindemittel als auch ein typisches Verfahren für polymere Makromoleküle herangezogen werden. Da bislang keinerlei Erfahrungen zur Prüfung von modifizierten Bitumen mit der DSC vorliegen, müssen sowohl die Prüfrandbedingungen als auch die Probenvorbereitung neu entwickelt werden. Zur besseren Vergleichbarkeit beider Prüfverfahren müssen ebenfalls die Prüfrandbedingungen im DSR modifiziert werden. Ergänzend dazu wird die Mikrostruktur mittels FM analysiert, um bildliche Einblicke in die resultierenden Bitumen- und Polymerphasen zu erhalten. Insgesamt sollen mit diesen Prüfverfahren relevante Einflussfaktoren und Wechselwirkungen herausgearbeitet werden, welche zur Bewertung der modifizierten Bitumen bzw. der verwendeten Ausgangsmaterialien dienen können.

Durch PAV-Alterung ausgewählter Gemische und deren Analyse hinsichtlich ihrer rheologischen (DSR) und thermischen Eigenschaften (DSC) werden Einblicke in die Dauerhaftigkeit

(4. Phase) gegeben. Die Veränderung der Eigenschaften im Vergleich zum frisch gemischten Zustand lässt Rückschlüsse auf Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und Prognosen zur Wiederverwendung zu.

Abschließend sollen sämtliche Ergebnisse, die angewandten Prüfverfahren und die gewählte Untersuchungsmethode kritisch bewertet und evaluiert werden.

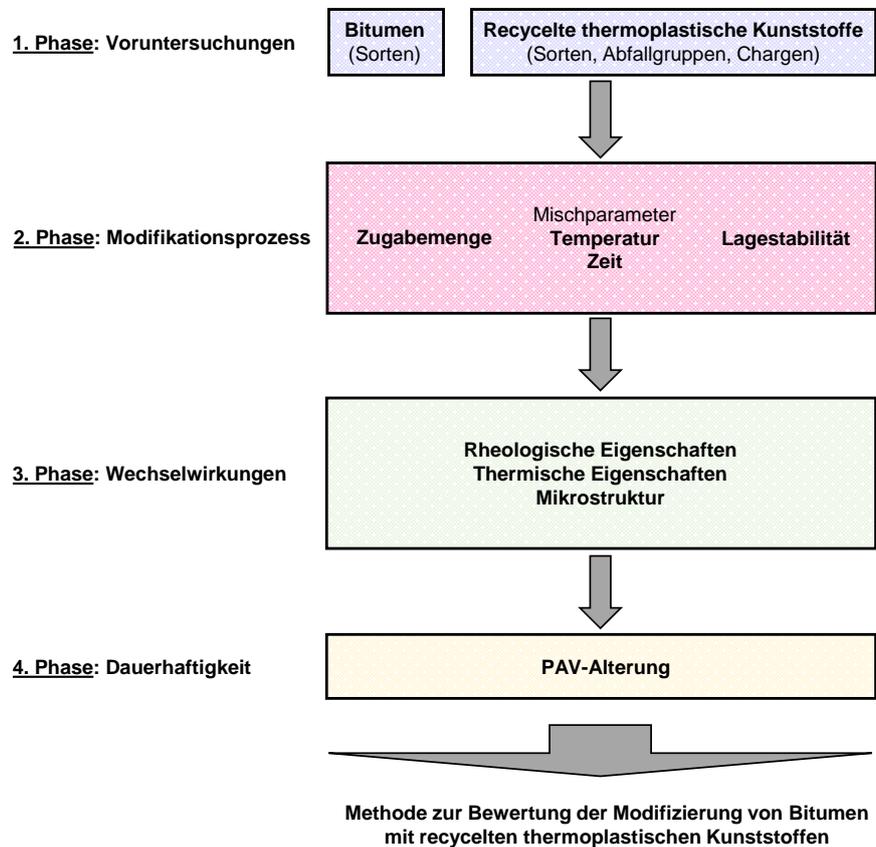


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise

## 2 Stand der Wissenschaft

### 2.1 Bitumen als Bindemittel

Der Verwendung von Bitumen als Bindemittel im Straßenbau liegt eine lange Historie zugrunde. Schon seit rund 5.000 Jahren ist der Einsatz von Bitumen bzw. Asphalt im Straßenbau bekannt und wurde seither stetig weiterentwickelt (Dübner, 1967). Das einst in seinem Naturzustand verwendete Material ist heute zu einem hochtechnischen industriellen Produkt geworden, woran höchste Anforderungen gestellt werden (Lesueur, 2009). Bei der Asphaltherstellung ist die Hauptaufgabe des Bindemittels die Gesteinskörnung derart zu benetzen und zu umhüllen, dass ein stabiles Zweiphasensystem gebildet werden kann (Hutschenreuther, et al., 2017). Dafür muss es sowohl bei der Herstellung als auch bei der Verarbeitung, also bei Temperaturen um 160 °C, pump- und fließfähig sein. Innerhalb der Asphaltkonstruktion muss das Bindemittel während des Gebrauchszustandes auf der einen Seite eine ausreichende Flexibilität aufweisen, um Rissbildungen bei tiefen Temperaturen (bis ca. -20 °C) zu verhindern; auf der anderen Seite muss es jedoch steif genug sein, um dauerhaften Verformungen bei hohen Temperaturen (bis ca. 60 °C) Stand zu halten (McNally, 2011), (Lesueur, 2009). Aufgrund dieser ambivalenten Anforderungen kommt dem Bitumen eine Monopolstellung zu, die es zu einem Standardprodukt im Asphaltstraßenbau gemacht hat.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, hat sich in den letzten Jahren eine große Vielfalt an bitumenhaltigen Materialien entwickelt. Die am Häufigsten verwandten sind jedoch nach wie vor **Straßenbaubitumen** nach der DIN EN 12591 und **Polymermodifizierte Bitumen (PmB)** nach der DIN EN 14023. Straßenbaubitumen wird in der DIN EN 12597 beschrieben als „Bitumen zur Ummantelung von Körnungen (...)“, welches in weicher und harter Form vorliegen kann. Die Anforderungen an die einzelnen Sorten sind in der DIN EN 12591 als auch in den TL Bitumen-StB festgelegt. Polymermodifizierte Bitumen sind in der DIN EN 12597 definiert als „mit einem oder mehreren organischen Polymeren modifiziertes Bitumen“, deren Eigenschaften in der DIN EN 14023 und ebenfalls in den TL Bitumen-StB sortenabhängig spezifiziert sind. Das Ziel bei der Verwendung von organischen Polymeren in Bitumen ist es, den Gebrauchstemperaturbereich von Bitumen zu erweitern, um so den steigenden Anforderungen durch Witterung und Verkehr gerecht zu werden. Im Jahr 2019 wurden in Deutschland rund 1,54 Mio. Tonnen Bitumen im Straßenbau eingesetzt, wobei der Anteil an Polymermodifizierten Bitumen mehr als 25 % betrug (Sutor-Fiedler, 2020). Aufgrund der aktuellen verkehrlichen als auch klimatischen Entwicklung ist zu erwarten, dass diese Zahl in den kommenden Jahren noch weiter steigen wird.

Die Gewinnung von Bitumen erfolgt physikalisch aus Erdöl, welches sich über Jahrtausende aus organischen Ablagerungen und unter hohem Druck und Temperatur in teilweise tausenden Metern unter dem Meeresspiegel gebildet hat und sich in weiten Teilen der Erde findet (Dübner, 1967). Aus diesen vielfältigen geologischen Gegebenheiten resultiert eine hohe Verschiedenheit in der Zusammensetzung und somit in der Qualität des Erdöls (Georgy, 1963). Häufig treten diese Unterschiede sogar innerhalb einer Lagerstätte, der sog. Provenienz, auf (Hutschenreuther, et al., 2017). Als besonders geeignet gelten Erdöle mit einer hohen spezifischen Dichte (ca. 0,850 bis 0,954 g/cm<sup>3</sup>), da sich daraus ein großer Anteil an Bitumen gewinnen lässt (Becker, 1937), (Hutschenreuther, et al., 2017). Die im Erdöl enthaltene Anzahl an organischen Verbindungen aus Kohlenwasserstoffen (CH) schwankt in Abhängigkeit der geologischen Gegebenheiten und der Herstellungsbedingungen in der Raffinerie. Unterschieden

werden die Kohlenwasserstoff-Verbindungen anhand ihrer geometrischen Anordnung (kettenförmig oder ringförmig) und ihrer Art der Verknüpfung (gesättigt<sup>1</sup> oder ungesättigt<sup>2</sup>). Damit lassen sie sich in vier Hauptgruppen gemäß Tabelle 1 einteilen (Georgy, 1963).

**Tabelle 1:** Einteilung der Kohlenwasserstoff-Verbindungen nach (Georgy, 1963)

Kettenförmige Verbindungen		Ringförmige Verbindungen	
gesättigt	ungesättigt	gesättigt	ungesättigt
<b>Paraffine</b>	<b>Olefine</b>	<b>Naphthene</b>	<b>Aromaten</b>

Als weitestgehend bedeutungslos gelten kettenförmige ungesättigte Verbindungen (Olefine), die im Rohöl und somit im Bitumen fast nicht vorkommen (Georgy, 1963). Daher lassen sich ca. 85 % der weltweit vorkommenden Rohöle je nach Struktur in paraffinische, in gemischt paraffinisch-naphthenische und in aromatische Rohöle einteilen (Hutschenreuther, et al., 2017). Bei der Aufbereitung von Rohöl werden die Kohlenwasserstoff-Verbindungen nach ihren Siedepunkten getrennt und das Rohöl dadurch in seine Primärprodukte bzw. Fraktionen zerlegt (**fraktionierte Destillation**). Der Siedepunkt einer Verbindung ist abhängig von der Anzahl an Kohlenstoffatomen, d. h. je kürzer die Kohlenstoffkette bzw. je kleiner der Ring, desto niedriger ist der Siedepunkt der Fraktion (Georgy, 1963). Im ersten Schritt der Aufbereitung erfolgt eine atmosphärische Destillation bei max. 350 °C, um die leicht siedenden Bestandteile wie Benzin oder Petroleum zu verdampfen. Im zweiten Schritt wird unter reduziertem Druck (0,01 bis 0,1 bar) und leicht erhöhter Temperatur (max. 425 °C) eine Vakuumdestillation durchgeführt, um auch die schwer zu verdampfenden Bestandteile zur Herstellung von Gas- oder Schmieröl schonend (d. h. möglichst geringe Temperatur und kurze Belastungsdauer) abzutrennen (Becker, 1937). Der Rückstand am Boden des zweiten Destillationsturms kann bereits als Destillationsbitumen bzw. Straßenbaubitumen bezeichnet werden (Georgy, 1963). Die Zusammensetzung des Bitumens wird entscheidend von den Destillationsrandbedingungen bestimmt. Je höher die Temperatur und je mehr Destillationsschritte vollzogen werden, desto mehr Ölfractionen geringerer Dichte können abgetrennt werden, desto härter ist der Rückstand und desto länger sind die darin enthaltenen Kohlenstoffketten (Dübner, 1967). Die resultierende Dichte eines handelsüblichen Straßenbaubitumens liegt bei Raumtemperatur (25 °C) zwischen ca. 1,010 und 1,040 g/cm<sup>3</sup>, je nach Sorte und Provenienz (Lesueur, 2009).

### 2.1.1. Zusammensetzung und kolloidale Struktur

Chemisch gesehen ist das Destillationsprodukt Bitumen ein komplexes Vielstoffgemisch aus hauptsächlich paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, die über aliphatische<sup>3</sup> Reste miteinander verbunden sind. Es ist als eher reaktionsträge zu beschreiben, da außer den Aromaten keine reaktionsfreudigen Komponenten enthalten sind (Hutschenreuther, et al., 2017). Aufgrund der Isomerie<sup>4</sup> der Kohlenwasserstoff-Verbindungen, bestehen u. a. Unterschiede im molekularen Gewicht und in der Polarität (Porto, et al., 2019). Die hohe Komplexität und Vielfältigkeit der Verbindungen machen es schwer, die enthaltenen Bestandteile elementar zu erfassen bzw. zu quantifizieren und das Material damit chemisch zu charakterisieren. Generell kann konstatiert werden, dass der Anteil der Kohlenwasserstoff-Verbindungen bei insgesamt mehr als 90 % liegt (Lesueur, 2009). Weitere Bestandteile neben

<sup>1</sup> Atomare Einfachbindung

<sup>2</sup> Atomare Mehrfachbindung

<sup>3</sup> Azyklische oder zyklische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenstoffverbindungen, die keine aromatischen Verbindungen sind

<sup>4</sup> Unterschiedliche Anordnung / Verzweigung von Kohlenstoffatomen in der Kette bzw. im Ring

Kohlenstoff und Wasserstoff sind polare Heteroatome wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Vanadium, Nickel und Eisen (Güsfieldt, 1988). In (Hunter, et al., 2015) wird eine elementare Zusammensetzung von Bitumen näherungsweise angegeben:

- Kohlenstoff	82	bis	88	%
- Wasserstoff	8	bis	11	%
- Schwefel	0	bis	6	%
- Sauerstoff	0	bis	1,5	%
- Stickstoff	0	bis	1	%

Es hat sich gezeigt, dass sogar ähnliche elementare Zusammensetzungen zu unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften führen können, wodurch eine Elementaranalyse von Bitumen nur bedingt aussagekräftig ist. Ähnlich verhält es sich mit dem molekularen Gewicht. Das durchschnittliche Molekulargewicht von Bitumen kann mit ca. 600 bis max. 1.500 g/mol angegeben werden, was vergleichsweise hoch ist (Lesueur, 2009). Es setzt sich jedoch aus hoch- und niedermolekularen Anteilen zusammen, wobei ohne tiefergehende Analyse nicht zu erkennen ist, wie die Mengenverteilungen dieser Anteile sind (Güsfieldt, 1988). Zwei beispielhafte Darstellungen unterschiedlicher molekularer Strukturen von Bitumen zeigt Abbildung 2. Die Struktur links ist mit einem molekularen Gewicht von 700 g/mol den niedermolekularen Anteilen, die Struktur rechts mit 1.300 g/mol den hochmolekularen Anteilen zuzuordnen.

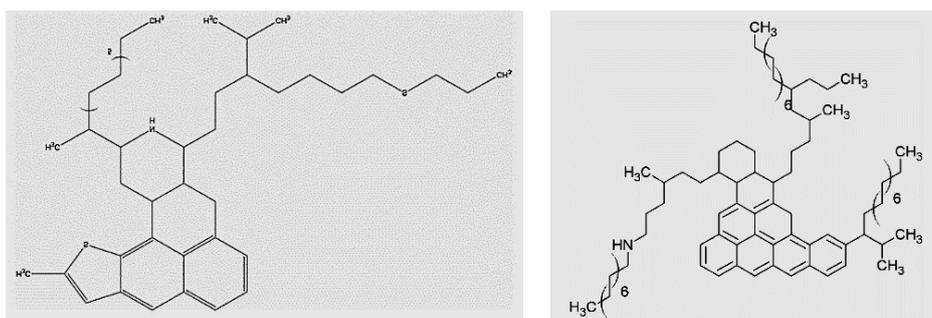


Abbildung 2: Beispiel einer nieder- (links) und hochmolekularen Struktur (rechts) von Bitumen (Lesueur, 2009)

Aufgrund der großen Unterschiede in der molekularen Struktur bzw. dem Molekulargewicht und dessen aufwändiger Bestimmung wird zur Beschreibung von Bitumen häufig seine kolloidale Struktur herangezogen. Hierbei unterscheidet man zunächst zwischen einer in n-Heptan löslichen und unlöslichen Phase (Georgy, 1963). Die unlösliche Phase besteht aus den sog. **Asphaltenen**. Ihr Löslichkeitsparameter nach Hildebrand, welcher die Mischbarkeit von unpolaren Materialien beschreibt, beträgt ca. 17,6 bis 21,7 MPa<sup>0,5</sup>, wodurch sie sich nicht in n-Heptan, aber in Toluol lösen können. Asphaltene haben eine Partikelgröße von ca. 5.000 bis 30.000 nm und ein hohes Molekulargewicht von rund 800 bis 3.500 g/mol, wodurch sie vermehrt in härteren Bitumensorten vorliegen, weil dort nur wenige leichte bzw. lösliche Ölfraktionen vorkommen. Bei einem handelsüblichen Straßenbaubitumen schwankt der Asphaltengehalt je nach Provenienz und Härte zwischen ca. 5 und 20 %. Die Dichte der Asphaltene beträgt ca. 1,150 g/cm<sup>3</sup> bei 20 °C und ist damit die mit Abstand höchste aller Bitumenbestandteile. Außerdem bestehen sie aus vergleichsweise vielen kondensierten<sup>5</sup> Ringsystemen mit polaren Gruppen, wodurch sie auch insgesamt die höchste Polarität aller enthaltenen Komponenten aufweisen. Dies wird durch die Dielektrizitätskonstante<sup>6</sup> bestätigt, die rund 5,0 bis 7,0 beträgt (Lesueur, 2009). Für das Bitumen beträgt diese je nach Temperatur zwischen 2,6 bis

<sup>5</sup> Aromatische Ringe, deren Einzelringe gemeinsame Kohlenstoffatome besitzen

<sup>6</sup> Permittivität beschreibt die Polarisationsfähigkeit eines Materials durch elektrische Felder

3,0, da die übrigen Bestandteile eine geringere Polarisationsfähigkeit zeigen (Hutschenreuther, et al., 2017).

Die lösliche Phase (sog. **Maltene**) hat ein niedrigeres Molekulargewicht von rund 500 bis 1.000 g/mol und kommt vermehrt in weicheren Bitumensorten vor. Insgesamt ist der Anteil der Maltene im Bitumen mit 80 bis 95 % um ein Vielfaches höher als derjenige der Asphaltene, wodurch meist eine weitere Unterteilung dieser Phase anhand der Löslichkeit vorgenommen wird (Lesueur, 2009). Dies kann mittels chromatographischer Verfahren erfolgen, wie sie ursprünglich in (Corbett, 1969) entwickelt wurden. Eine Beschreibung zur Durchführung einer Chromatographie nach heutigem Stand findet sich in Kap. 2.5.3. Die daraus resultierenden Fraktionen lassen sich in gesättigte Kohlenwasserstoffe („**Saturates**“ = Aliphaten), Aromaten („**Aromatics**“ = naphthene Aromaten) und Erdölharze („**Resins**“ = polare Aromaten) einteilen. Unter Hinzunahme der **Asphaltene** ergeben sich daraus die vier **SARA**-Fraktionen des Bitumens. Maßgebende Kenngrößen für die resultierenden Bitumeneigenschaften sind das molekulare Gewicht, der Aromatengehalt und die Polarität dieser Fraktionen, welche ausgehend von den gesättigten Kohlenwasserstoffen (Saturates) in jeder Fraktion kontinuierlich ansteigen. Damit können die Anteile der enthaltenen Fraktionen als Indikator für das Verhalten dienen (Lesueur, 2009):

$$S < A < R < A$$

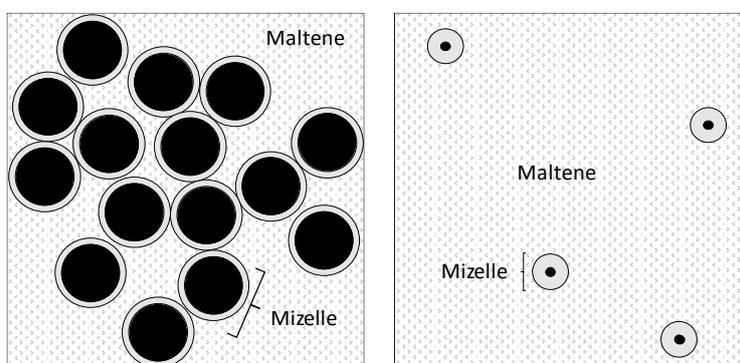
Die **gesättigten Kohlenwasserstoffe** (Aliphaten) haben im Bitumen einen Anteil von rund 5 bis 15 M.-%, sind unpolar und weisen kaum Wechselwirkungen mit anderen Bitumenbestandteilen auf. Sie gehören zu der Fraktion mit der geringsten Dichte (ca. 0,900 g/cm<sup>3</sup>), dem niedrigsten molekularen Gewicht (600 g/mol) und nur wenigen aromatischen Ringen (Lesueur, 2009). Ihr Hildebrandt'scher Löslichkeitsparameter ist mit ca. 15,0 bis 17,0 MPa<sup>0,5</sup> ebenfalls gering. In (Porto, et al., 2019) wurde gezeigt, dass mit zunehmendem Gehalt an Aliphaten der Phasenwinkel im T-Sweep steigt und der Schubmodul sinkt, wodurch ihnen eine plastifizierende Wirkung zugeschrieben werden kann.

Die Fraktion der **Aromaten** bildet mit einem Anteil von rund 40 bis 65 M.-% die größte Gruppe der Maltene (Porto, et al., 2019). Sie haben eine molare Masse von rund 800 g/mol, eine Dichte von knapp 1,000 g/cm<sup>3</sup> und einen Hildebrandt'schen Löslichkeitsparameter zwischen ca. 17,0 und 18,5 MPa<sup>0,5</sup> (Lesueur, 2009). Durch ihre leicht aliphatische Struktur und den nur teilweise kondensierten aromatischen Ringen verfügen sie ebenfalls über eine plastifizierende Wirkung im Bitumen (Porto, et al., 2019).

Die **Erdölharze**, oder auch polare Verbindungen genannt, sind mit einem Anteil von rund 30 bis 45 M.-% ebenfalls eine der größeren Fraktionen und sind in ihrer Zusammensetzung den Asphaltene recht ähnlich. Eine Ausnahme hiervon bildet ihre vergleichsweise kleine Partikelgröße von 1 bis 5 nm und die damit verbundene geringe molare Masse von ca. 1.100 g/mol. Insgesamt ist ihre Struktur auch weniger komplex als diejenige der Asphaltene, da sie weniger kondensierte aromatische Ringe enthalten. Der Löslichkeitsparameter nach Hildebrandt liegt zwischen ca. 18,5 und 20,0 MPa<sup>0,5</sup> und die Dichte bei ca. 1,070 g/cm<sup>3</sup> (Lesueur, 2009). Durch ihre hohe Polarität haben sie gute adhäsive Eigenschaften. Im Bitumen besteht ihre Hauptaufgabe im Dispergieren der Asphaltene in der Maltenephase und damit in der Stabilisierung des Bitumens (Porto, et al., 2019), (Lesueur, 2009).

Obwohl jede der Fraktionen für sich betrachtet und analysiert werden sollte, muss aber auch ihre Wirkung im Gesamten bewertet werden, da zwischen den o. g. Stoffgruppen zwischenmolekulare Wechselwirkungen existieren, die das Verhalten des Bitumens maßgeblich bestimmen (Hirsch, 2001). Ganzheitlich betrachtet stellt Bitumen physikalisch gesehen, wie oben bereits beschrieben, eine **kolloidale Lösung** dar, d. h. in einer durchgehenden (kohärenten),

öiligen Phase (Maltene) ist eine feste (disperse) Phase (Asphaltene) fein verteilt. Die aromatreichen Asphaltene werden dabei von den Erdölharzen umgeben, wodurch ein Haften an benachbarten Asphaltene verhindert wird und ein Ausgleich der unterschiedlichen Polaritäten zwischen Asphaltene und Maltene stattfindet (Nüssel, 1955). Diese sog. **Mizellen** bestehen aus einem Gleichgewichtssystem molekularer Kräfte, worin die polaren Anteile nach innen gerichtet sind und die unpolare CH-Gruppen nach außen zeigen (Hutschenreuther, et al., 2017). Die Anzahl und Größe der Mizellen verändert sich stetig unter Temperatureinwirkung und ist maßgebend für die Viskosität (Georgy, 1963), (Porto, et al., 2019). Bei hohen Temperaturen erfahren die Mizellen eine Brown'sche Bewegung, wodurch sie sich voneinander weg bewegen können. Dadurch lösen sich Bestandteile geringerer Assoziationskräfte und dispergieren, wodurch der Anteil der öiligen Phase steigt (Nüssel, 1955). In diesem Zustand (sog. **Solbitumen**, siehe Abbildung 3, rechts) hat das Bitumen eine vergleichsweise geringe Viskosität. Die Dicke der Erdölharzschicht um die Asphaltene ist ebenfalls abhängig von der Temperatur, wodurch die Stabilität der Dispersion gesteuert wird (Lesueur, 2009), (Georgy, 1963).



**Abbildung 3:** Gelbitumen (links) und Solbitumen (rechts)

Die Maltene sind eine Mischung aus Naphthenen, Paraffinen und ebenfalls Aromaten. Je mehr Aromaten in der Maltenphase vorkommen, desto leichter dispergieren die aromatreichen Asphaltene in der Maltenphase (Solbitumen). Umgekehrt verhält es sich bei einer sehr paraffinreichen bzw. naphthenreichen Maltenphase, worin sich die Asphaltene nicht so leicht lösen und daher in hoher Anzahl vorliegen. Dies führt dazu, dass der Anteil an Erdölharzen nicht mehr ausreicht, um eine durchgängige Schutzschicht um die Mizellen zu bilden. Durch die Zusammenlagerung der Asphaltene entsteht ein durchgehendes Gerüst an Mizellen (sog. **Gelbitumen**, siehe Abbildung 3, links) mit vergleichsweise hoher Viskosität (Georgy, 1963). Diese Erscheinungsform ist ebenfalls charakteristisch bei tiefen Temperaturen. Diese führen dazu, dass die Bewegungsmöglichkeiten der Mizellen eingeschränkt werden, sie sich aneinander anlagern und dadurch vergrößern. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung eines Gelbitumens sind Oxidationsprozesse (z. B. Alterung), durch diese der Anteil der Erdölharze reduziert und ein Verbund der Mizellen bewirkt werden kann (Hutschenreuther, et al., 2017). Die temperaturabhängigen Erscheinungsformen Sol- und Gelbitumen sind charakteristisch für die Beschreibung des Verhaltens von Bitumen.

### 2.1.2. Konventionelle und rheologische Eigenschaften

Grundsätzlich sind alle Eigenschaften des Bitumens durch das kolloidale System erklärbar (Nüssel, 1955). Bei Bitumen wird eine große Plastizitätsspanne als positiv bewertet, weil dadurch ein großer schadensfreier Gebrauchstemperaturbereich erwartet werden kann. Diese Spanne impliziert ein Erstarren bei möglichst tiefen Temperaturen und ein Erweichen bei möglichst hohen Temperaturen (Nüssel, 1955). Der Erweichungspunkt begrenzt die Plastizitätsspanne nach oben und schwankt je nach Provenienz, Herstellungsprozess und Bitumensorte. Je härter ein Bitumen, desto höher ist der Erweichungspunkt, desto ungünstiger ist jedoch

seine Kälteflexibilität (Becker, 1937). Eine eindeutige Beziehung zwischen dem Asphaltengehalt und den resultierenden Bitumeneigenschaften konnte bislang jedoch nicht festgestellt werden, da auch die Maltenphase einen nicht vernachlässigbaren Einfluss zeigt (Georgy, 1963).

Generell besteht durch das kolloidale System eine hohe Abhängigkeit der Konsistenz von der Temperatur (Becker, 1937). Bei Wärmezufuhr werden die Zustände von fest, plastisch, zähflüssig und dünnflüssig stetig durchlaufen, da durch die hohe Anzahl an Molekülen und Verbindungen unterschiedliche Temperaturgradienten vorliegen. Dies ist kennzeichnend für ein **thermoviskoses** Material, d. h. die Viskosität ist abhängig von der Temperatur (Georgy, 1963). Im Gebrauchszustand in der Konstruktion hat das Bitumen eine feste Konsistenz, die mit einer hohen Viskosität einhergeht. Umgekehrt verhält es sich bei der Verarbeitung, also während der Herstellung, des Mischens und Einbaus, wobei es eine weiche Konsistenz und somit eine niedrige Viskosität aufweist (Hutschenreuther, et al., 2017).

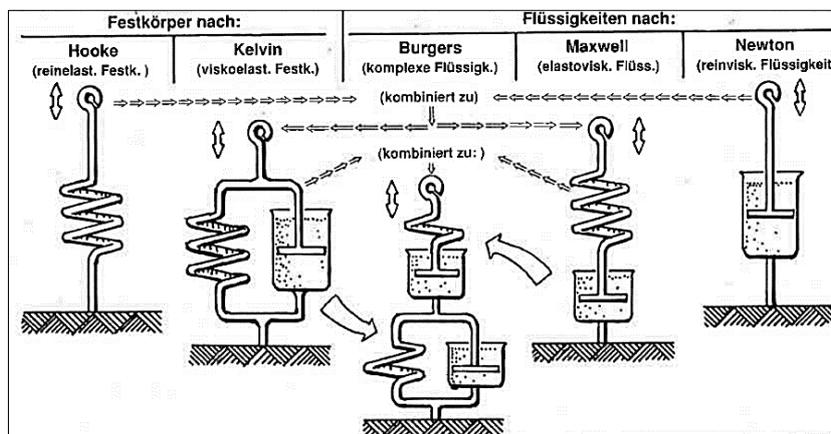


Abbildung 4: Rheologische Modelle von Bitumen nach (Zenke, 1990)

Mittels des kolloidalen Modells lässt sich auch das rheologische Verhalten von Bitumen beschreiben. Die rheologischen Modelle, mit denen dieses Verhalten beschrieben werden kann, sind in Abbildung 4 zu sehen. Im Tieftemperaturbereich (ca.  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) liegt das System in Form eines Festkörpers vor, welcher das Verhalten einer Hook'schen Feder aufweist. Dabei resultiert aus einer (rein) elastischen Verformung eine spontane und nahezu vollständige Rückstellung des agglomerierten Mizellenverbandes. Bei Überlastung kommt es zu einem Sprödbbruch. Dieses nicht-newton'sche Verhalten im Gelzustand ist mit der durchgehenden Struktur der Asphaltene zu begründen (Lesueur, 2009). Im Gebrauchstemperaturbereich kann das viskoelastische Verhalten im unteren Temperaturbereich mittels des Kelvin-Voigt-Modells (viskoelastischer Festkörper), und im mittleren und oberen Temperaturbereich mittels des Burgers' Modells (komplexe Flüssigkeit) und des Maxwell'schen Modells (elastoviskose Flüssigkeit) beschrieben werden. In diesem Bereich liegen die Mizellen zwar getrennt voneinander vor, sind aber durch die Maltene angequollen, wodurch ihr Volumen im Vergleich zum viskosen Zustand vergrößert ist. Bei Belastung können die Mizellen übereinander gleiten, wobei teils verzögerte reversible, und teils irreversible Verformungen eintreten. Dieses strukturviskose Verhalten kann zu Kriechen oder bei Überbelastung zu einem Spröd-/Streckbruch führen. Im Bereich der Verarbeitungstemperatur haben die Mizellen nur einen geringen Anteil im kolloidalen System, da die Asphaltene vollständig in den Maltene dispergiert sind. Eine Belastung resultiert in einer viskosen, bleibenden Verformung der niederviskosen Maltenphase. Dies entspricht dem Verhalten einer (rein) viskosen newton'schen Flüssigkeit, die durch den Newton'schen Dämpfer beschrieben werden kann (Zenke, 1990).

## 2.2 Kunststoffe als polymere Werkstoffe

Der Werkstoff Kunststoff ist ein Multifunktionsprodukt, welcher aufgrund seiner vielfältigen Eigenschaften in zahlreichen Anwendungen eingesetzt werden kann und im Laufe der letzten Jahre Materialien wie Metall, Glas oder Holz zunehmend ersetzt hat (Wöhrle, 2019). Mit diesem steigenden Bedarf ist in den vergangenen Jahrzehnten sowohl die Produktions-, Verarbeitungs- als auch die damit verbundene Abfall- und Recyclingmenge drastisch gestiegen. Im Jahr 2019 wurden in Deutschland rund 12,3 Mio. Tonnen Kunststoff produziert und zu werkstofflichen Anwendungen verarbeitet (Umweltbundesamt, 2021). Abbildung 5 zeigt den prozentualen Anteil einzelner Kunststoffsorten an der Verarbeitungsmenge von Neuware und Rezyklaten, die 2019 rund 14,2 Mio. Tonnen betrug. Auffallend ist, dass klassische thermoplastische Kunststoffsorten wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC) und Polyethylenterephthalat (PET) mit rund 70 % am häufigsten vertreten sind. Dies zeigt ihre hohe Relevanz in der Kunststoffindustrie, aber auch ihre große Verfügbarkeit im Vergleich zu anderen Sorten.

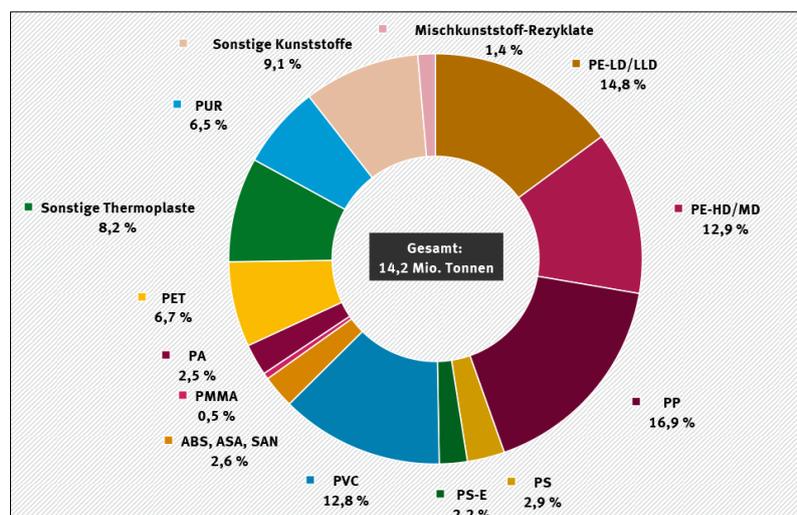


Abbildung 5: Anteil Kunststoffsorten an der Verarbeitungsmenge 2019 - Neuware und Rezyklate (Umweltbundesamt, 2021)

Die Folge aus diesen Verarbeitungsmengen waren 2019 rund 6,3 Mio. Tonnen Kunststoffabfall (Umweltbundesamt, 2021). Diese Abfälle haben sich in den letzten Jahren zu einem globalen Problem für die Umwelt entwickelt, da die gezielte Entwicklung kostengünstiger kunststoffhaltiger Konsumgüter und illegale Müllentsorgungen in der Natur die terrestrischen und aquatischen Systeme belasten (Wöhrle, 2019), (Liebezeit, 2015). Vor allem in den Weltmeeren sind schätzungsweise 100 bis 142 Mio. Tonnen Müll enthalten (Umweltbundesamt, 2017), wovon rund 75 % Kunststoffe sind (Umweltbundesamt, 2015). Die Vorteile der synthetischen Polymere wie Langlebigkeit und Widerstandsfähigkeit werden hier zum Nachteil, da der vollständige Abbau in der Natur mehrere hundert Jahre dauern kann. Dabei finden u. a. Prozesse wie physikalische, biologische und chemische Zersetzung statt, die umweltgefährdende Stoffe (z. B. Additive) freisetzen und sog. Makroplastik (Korngröße > 5,0 cm) in Meso-, Mikro- oder Nanoplastik (Korngröße < 0,1 mm) umwandeln. Diese können sich über die Nahrungskette in sämtlichen Organismen anreichern und sie dauerhaft schädigen (Liebezeit, 2015).

Aus diesem Grund werden in Deutschland nahezu alle Kunststoffabfälle wiederverwertet, wobei rund 85 % der Abfälle aus Haushalten und knapp 15 % aus der Herstellungs- und Verarbeitungsindustrie stammen. Der Vorteil von industriellen Abfällen aus der Kunststoffherzeugung und -verarbeitung ist ihre hohe Sortenreinheit und Sauberkeit, weswegen die Recyclingquote bei diesen zwischen 80 und 90 % liegt. Für Abfälle aus privaten Haushalten beträgt sie lediglich rund 33 %. Für das Ziel eines nachhaltigen Klima- und Umweltschutzes wird zunehmend die

werkstoffliche Verwertung forciert. 2019 wurden rund 46 % der Kunststoffabfälle werkstofflich, rund 53 % energetisch und rund 1 % rohstofflich verwertet. Insgesamt lag die Menge an verarbeiteten Rezyklaten 2019 bei 1,9 Mio. Tonnen, was einem Anteil von 13,7 % an der verarbeiteten Kunststoffmenge entspricht. Die Haupteinsatzgebiete von Kunststoffrezyklaten sind mit 67 % Produkte für die Bauindustrie und diverse Verpackungen von Waren (Umweltbundesamt, 2021).

Anhand dieser Zahlen wird deutlich, dass bei einer Nachhaltigkeitsbetrachtung des Werkstoffs Kunststoff immer der gesamte Kreislauf, von der Produktion bis zum Recyclingprozess betrachtet werden muss. Zwischen der Polymerstruktur, der Werkstoffsynthese und dem resultierenden Rezyklat besteht eine enge Struktur-Eigenschafts-Beziehung (Bonnet, 2016). Der chemische Aufbau und die geometrische Anordnung der polymeren Ketten eines Kunststoffes beeinflussen die Möglichkeiten der Verarbeitbarkeit und damit auch die Eigenschaften des Werkstoffes. Diese wiederum sind ausschlaggebend für seine Recyclingfähigkeit. Aus diesem Grund werden nachfolgend zunächst Grundlagen zum Aufbau und der Einteilung polymerer Systeme und daran anknüpfend zur Kunststoff- und Recyclingtechnik behandelt, um ein Verständnis für die bestehenden Abhängigkeiten zu erlangen.

### 2.2.1. Aufbau und Einteilung polymerer Strukturen

Chemische Grundbausteine eines jeden polymeren Festkörpers sind Monomere, niedermolekulare reaktionsfähige Moleküle, und die daraus formbaren Einzelketten. Eine Kette besteht aus einer Aneinanderreihung von Monomereinheiten, die durch ihre Anzahl den Polymerisationsgrad und damit die Größe des makromolekularen Stoffes vorgeben. Die Konstitution der Kette beschreibt die Art der enthaltenen Monomere (Bonnet, 2016). Makromoleküle mit nur einer Monomersorte werden als sog. Homopolymere bezeichnet (z. B. Polyethylen); sind verschiedenartige Monomere enthalten, spricht man von sog. Copolymeren (z. B. Syrol-Butadien-Syrol) (Demuth, et al., 2006). Der chemische Aufbau der Kette, die sog. Konfiguration, sowie die räumlich geometrische Anordnung (Konformation) der Kettenglieder sind charakteristisch für eine Polymersorte und bestimmen maßgebend die Eigenschaften (Bonnet, 2016).

Eine systematische Kategorisierung von Makromolekülen kann über die Art des **Reaktionstyps** bei der Synthese vorgenommen werden. Die radikalische Polymerisation kommt bei der Herstellung von vielen Polymersorten (z. B. PE, PP, PVC) zum Einsatz. Dabei wird die Startreaktion über einen Initiator ausgelöst, der die vorhandenen reaktiven Mehrfachbindungen aufspaltet. Die Kettenfortpflanzung erfolgt über Addition der Monomere an den reaktiven Kettenenden. Bei der finalen Abbruchreaktion bildet sich als Reaktionsprodukt das sog. Polymerisat, welches durch seine Größe die molare Masse des Makromoleküls bestimmt. Die Polymerisation ist eine exotherme Reaktion, weswegen die entstandene Wärme während der Polymerherstellung rasch abgeführt werden muss, um die Moleküle nicht zu schädigen. Dies erfolgt meist durch eine Synthese im Wasserbad. Bei der Polykondensation findet die entscheidende Kettenstartreaktion aufgrund reaktionärer funktioneller Gruppen statt. Außerdem gibt es bei diesem Reaktionsmechanismus immer ein sog. Kondensationsprodukt (z. B. Wasser). Das am häufigsten vorkommende Polykondensat aus der Kunststoff- und Recyclingtechnik ist PET mit funktionellen Estergruppen (Demuth, et al., 2006).

Als Alternative zur Einteilung nach dem Reaktionstyp kann eine Unterscheidung nach der **Struktur** der Polymere erfolgen. Bei den Strukturformen unterscheidet man zwischen linearen/wenig verzweigten, weitmaschig vernetzten und engmaschig vernetzten Makromolekülen. Die durch Elektronenpaarbindungen engmaschig vernetzten Molekülketten werden als sog. Duroplaste bzw. Duromere bezeichnet. Sie sind aufgrund ihrer chemischen Bindungen nicht erweich- oder schmelzbar, sodass ihre Formgebung im ersten Schritt der Kunststoffherstellung

erfolgen muss (Demuth, et al., 2006). Ihre Recyclingfähigkeit ist daher stark eingeschränkt. Sie haben durch ihre Vernetzungen jedoch eine hohe Steifigkeit und Festigkeit, wodurch sie hochbelastbar sind (Martens, et al., 2016). Die sog. Elastomere besitzen im Gegensatz zu den Duroplasten nur weitmaschige Vernetzungen der Polymerketten, wodurch sie eine hohe Beweglichkeit und ein elastisches (gummiartiges) Rückstellvermögen bei Kräfteinwirkungen haben (Demuth, et al., 2006). Jedoch sind auch sie nicht lös- oder schmelzbar, wodurch sie eine thermisch-oxidative Schädigung bei Erwärmung erfahren können (Martens, et al., 2016). Das Recyceln dieser Strukturen ist nur durch eine aufwändige chemische Vorbehandlung möglich.

Die Ketten von Thermoplasten liegen linear bzw. wenig verzweigt vor (Demuth, et al., 2006). Elementar besteht die Hauptkette aus Kohlenstoffatomen, welche mittels kovalenter Bindungen verknüpft sind. Zwischen den benachbarten Ketten wirken Van-der-Waals-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen, welche deutlich schwächer sind (Bonnet, 2016). Durch bestimmte Lösemittel oder hohe Temperaturen können diese Kräfte zwischen den Ketten beliebig oft überwunden werden, wodurch sich die Ketten gegeneinander verschieben lassen und die Thermoplasten löslich, schmelzbar, plastisch formbar und damit leicht recycelbar macht (Demuth, et al., 2006). Daneben gibt es an der Hauptkette nahezu unendlich viele Möglichkeiten für die Anordnung von Seitenketten. Je größer und komplexer diese Seitenketten sind, desto höher ist das molekulare Gewicht und desto unbeweglicher bzw. härter ist das System. Die Taktizität beschreibt dabei die räumliche Anordnung der Seitenketten an die Hauptkette, welche durch die Art des verwendeten Katalysators bei der Synthese gesteuert werden kann. Man unterscheidet zwischen einer gleichseitigen (isotaktischen), alternierenden (syndotaktischen) und regellosen (ataktischen) Anordnung von Seitenketten. Die Taktizität hat einen großen Einfluss auf die Struktur eines polymeren Systems (Bonnet, 2016).

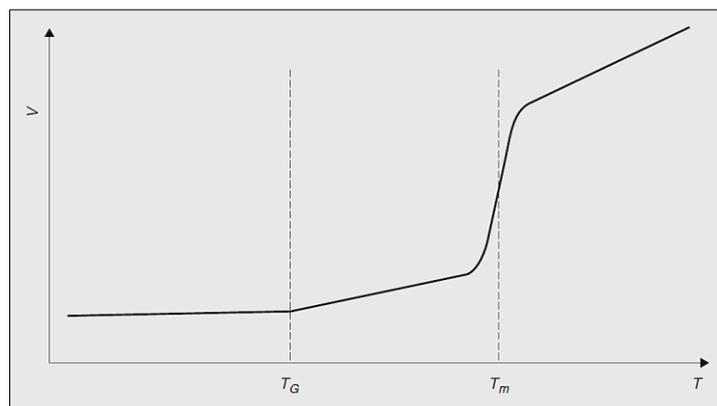
### 2.2.2. Morphologie und Kristallinität

Die Morphologie eines thermoplastischen Polymers beschreibt die strukturelle Anordnung des makromolekularen Systems im festen Zustand. Diese hat einen erheblichen Einfluss auf die Verarbeitungsbedingungen und Recyclingeigenschaften eines thermoplastischen Kunststoffes. Grundsätzlich unterscheidet man bei der Morphologie zwischen einem amorphen und einem kristallinen Zustand. Im **amorphen Zustand** liegen die linearen Ketten ungeordnet, d. h. keiner Struktur folgend vor (Klotzenburg, 2014). Man bezeichnet diesen Zustand auch als feste Schmelze, da im geschmolzenen Zustand aufgrund der temperaturbedingten hohen Beweglichkeit der Ketten ebenfalls keine definierten Strukturen angenommen werden. Beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase finden bei amorphen Polymeren daher auch keine strukturellen Änderungen statt. Man bezeichnet diesen Übergang als Glasübergang bzw. Phasenübergang zweiter Ordnung bei einer polymersortenspezifischen Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die Eigenschaften, wie z. B. das Volumen, ändern sich dabei nur allmählich mit Abfall der Temperatur (Klotzenburg, 2014). Ist der Glasübergang erreicht, nehmen die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Ketten zu und das Polymer geht von einem viskosen/plastisch formbaren, zu einem harten/spröden Zustand (sog. Glaszustand) über (Bonnet, 2016). Diese Umlagerung hat einen hohen Energiebedarf und ist u. a. abhängig von der Kettensteifigkeit und den Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ketten (Demuth, et al., 2006). Das Verhalten im Glaszustand ist, abhängig von den enthaltenen Monomeren, aufgrund der stark eingeschränkten Beweglichkeit der Ketten sehr spröde. Gleichzeitig ist die Bruchzähigkeit im Vergleich zu anorganischen Gläsern (z. B. Quarzglas) hoch, was sich bei der Rissbildung durch einen duktilen Bruchmechanismus mit hohem Energieaufwand bemerkbar macht (Bonnet, 2016).

Im Gegensatz zum amorphen Zustand liegen die Ketten im **kristallinen Zustand** geordnet, d. h. einer Systematik folgend vor. Aufgrund der Ordnung sind diese Bereiche sehr hart und unbeweglich (Demuth, et al., 2006). Das Erreichen eines kristallinen Zustandes, die sog. Kristallisation, ist ein komplexer Prozess, der insbesondere bei langen Ketten nur langsam abläuft. Beim Übergang von der flüssigen, ungeordneten Schmelze zum geordneten Zustand müssen die Ketten aus Verschlaufungen ineinander gelöst werden, was große strukturelle Änderungen mit sich bringt. Diese Umordnung bewirkt eine sprunghafte Änderung der Eigenschaften, weswegen man diesen Punkt als Phasenübergang erster Ordnung bei einer polymerspezifischen Kristallit-Schmelztemperatur  $T_m$  bezeichnet. In der Regel liegen polymere Strukturen nicht als rein kristalline Formen vor, sondern **teilkristallin**, d. h. es verbleiben beim Abkühlen aus der Schmelze Bereiche im Makromolekül sowohl im amorphen als auch im kristallinen Zustand. Der teilkristalline Zustand hat zur Folge, dass in einem Material die Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung nacheinander ablaufen, wobei stets gilt:

$$T_g < T_m$$

Dies führt dazu, dass es einen Temperaturbereich gibt, in dem die kristallinen Bereiche noch fest sind, da die Schmelztemperatur noch nicht erreicht ist ( $T < T_m$ ), die amorphen Bereiche jedoch bereits flüssig sind, da die Glasübergangstemperatur überschritten ist ( $T > T_g$ ). In diesem Temperaturbereich zeichnet sich das Material durch eine besonders hohe Zähigkeit aus, da die flüssige/bewegliche und feste/stabilisierende Phase nebeneinander vorliegen, was wiederum zu sehr guten mechanischen Eigenschaften führt. Makroskopisch tritt jedoch noch kein Fließen des Materials ein, da die kristalline Phase dies verhindert (Klotzenburg, 2014). In Abbildung 6 ist beispielhaft die Volumenänderung eines teilkristallinen Polymers schematisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass durch eine Erhöhung der Temperatur eine vom Phasenübergang abhängige, mehr oder weniger starke Volumenzunahme eintritt (Klotzenburg, 2014).



**Abbildung 6:** Volumenänderung teilkristalliner Polymere bei Anstieg der Temperatur (Klotzenburg, 2014)

Um den teilkristallinen Zustand besser zu verstehen, wird an dieser Stelle näher auf die Bildung und resultierende Struktur eines Kristalls eingegangen. Ein Kristall in einem polymeren Material besteht aus einem dreidimensionalen Gefüge, wobei die Struktur periodisch, also wiederkehrend, vorliegt. Diese Struktur ist verantwortlich für die hohe Steifigkeit bzw. Festigkeit unterhalb der Kristallit-Schmelztemperatur. Bei einem teilkristallinen thermoplastischen Polymer bilden sich in Abhängigkeit der geometrischen Anordnung der Ketten Faltkristalle als übermolekulare Strukturen, welche sich in Form von Lamellen anordnen. Diese Falt- bzw. Lamellenkristalle sind in Abbildung 7 schematisch dargestellt, wobei hier drei Lamellen übereinander (zweidimensional) zu sehen sind. Man unterscheidet hierbei die kristallinen Bereiche, wo gestreckte Ketten parallel angeordnet sind, und die amorphen Bereiche dazwischen, wo die Ket-

ten strukturlos vorliegen. Die Kristalldicke des kristallinen Bereichs ist anhängig von der Konformation der Ketten und damit von der Polymersorte<sup>7</sup>. Aufgrund der hohen Komplexität des Kristallisationsprozesses liegen die Faltungen der Ketten teilweise irregulär vor: Manche Makromoleküle erstrecken sich über mehrere Lamellenkristalle (Verbindungsmoleküle) und es können auch lose Schlaufen bzw. Kettenenden außerhalb der Kristalle übrigbleiben (Bonnet, 2016).

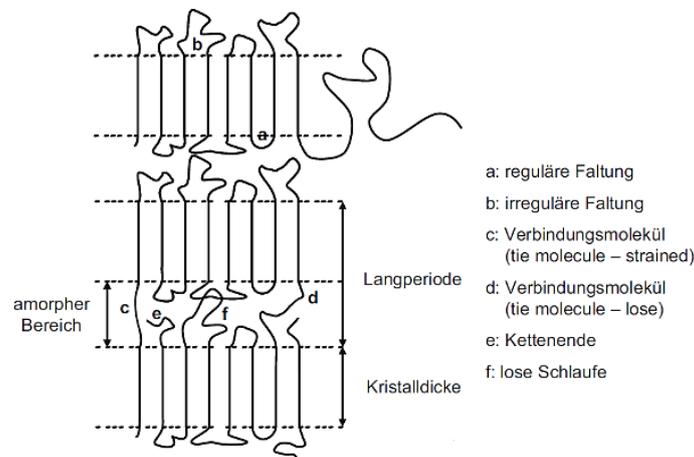


Abbildung 7: Falt- bzw. Lamellenkristalle (Bonnet, 2016)

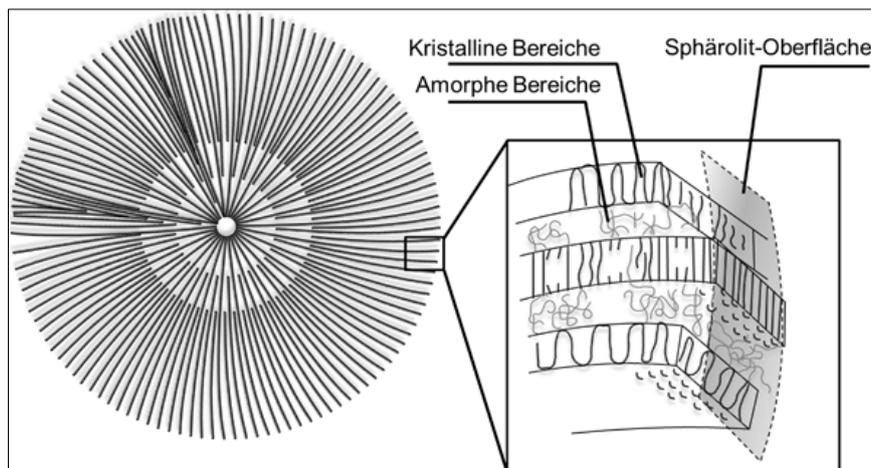


Abbildung 8: Sphärolith eines teilkristallinen Polymers (Klotzenburg, 2014)

Die Lamellenkristalle können sich als sphärolithisches Gefüge anordnen, wo die Kristalle einer radialsymmetrischen Anordnung folgen. Diese Sphärolithen werden unter polarisiertem Licht sichtbar und haben die Form eines Malteserkreuzes (Abbildung 8). In der Mitte befindet sich der Kristallkeim, um den rings herum Lamellenkristalle radial in den Raum wachsen. Dadurch entsteht ihre typisch kugelige, dreidimensionale Form. Um in den Raum hinein zu wachsen und diesen komplett ausfüllen zu können, muss die Kristallisation zweistufig ablaufen. Bei der primären Kristallisation, der sog. Keimbildung, wächst der Sphärolith radial nach außen um den Keim herum. Je homogener, also gleichmäßiger, dieses Wachstum ist, desto langsamer verläuft es. Häufig kommt es jedoch zu heterogener Keimbildung, d. h. hier sind feinste Fehler im Kristallgitter vorhanden und stören das Gefüge. Im zweiten Schritt der Kristallisation, dem sog. Keimwachstum, bilden sich weitere Lamellen nach außen hin, um den verbleibenden Raum auszufüllen. Dabei werden durch Diffusionsvorgänge Moleküle zur Grenzfläche zwi-

<sup>7</sup> Polyethylen: 5 bis 40 nm; Polypropylen: 20 bis 60 nm (Bonnet, 2016)

schen Kristall und Schmelze transportiert und eingebaut. Bei Thermoplasten verläuft die Kristallisation grundsätzlich grenzflächenkontrolliert, d. h. der Transport von Molekülen aus der Schmelze zum kristallinen Gefüge verläuft schneller als deren Einbau. Je höher dabei das molekulare Gewicht, desto langsamer verläuft die Diffusion. Die am Ende resultierende Anzahl und Größe der Sphärolithen ist abhängig von diesem zweistufigen Kristallisationsprozess, der mit einer bestimmten Kristallisationsrate abläuft. Diese ist das Produkt aus Keimbildungsrate und Diffusion, welche wiederum abhängig von der Temperatur sind. Bei tiefen Temperaturen erhöht sich die Keimbildungsrate; wobei bei hohen Temperaturen finden mehr Diffusionsvorgänge statt. Somit entstehen bei tieferen Temperaturen eher viele kleine Sphärolithe und bei hohen Temperaturen wenige große. Generell führt jede Heterogenität im Gefüge zu kleineren Sphärolithen (Bonnet, 2016).

Der Anteil an kristallinen Bereichen hat eine hohe Bedeutung für das Verhalten eines teilkristallinen Polymers. Der sog. **Kristallisationsgrad** beschreibt dabei den Anteil an kristallisiertem Volumen am Gesamtvolumen. Je größer dieser Bereich ausgeprägt ist, desto höher ist insgesamt auch die Schmelztemperatur eines Stoffes (Demuth, et al., 2006). Sowohl der Kristallisationsgrad als auch die Schmelztemperatur werden von einer Reihe von Faktoren beeinflusst, welche die Konfiguration und die Konformation des Polymers, aber auch die thermische Vorgeschichte betreffen. Die wichtigsten Einflussfaktoren sind jedoch die Kristallisationsbedingungen, d. h. die Temperatur und die Abkühlgeschwindigkeit. Die Temperatur sollte in einem Bereich liegen, wo die Ketten weder zu mobil noch zu unbeweglich sind (Klotzenburg, 2014). Je tiefer die Temperatur, desto mehr und desto stabilere Kristalle können wachsen. Ist jedoch die Glasübergangstemperatur unterschritten, findet keine molekulare Bewegung und damit auch kein Kristallwachstum mehr statt. Umgekehrt gilt, je höher die Temperatur, desto höher ist die Diffusionsgeschwindigkeit, also der Transport der Moleküle an die Kristallgrenzfläche, die sich am Übergang des Kristallgitters zum amorphen Bereich befindet. Überschreitet die Temperatur aber die Schmelztemperatur, lösen sich die Kristalle in der Schmelze wieder auf und gehen in die amorphen Bereiche über (Bonnet, 2016). Außerdem sorgt eine hohe Abkühlgeschwindigkeit für mehr amorphe Bereiche, da die Zeit für die Ausbildung kristalliner Bereiche nicht ausreicht. Dies kann jedoch zu ungewollten Spannungen im Material führen. Weiter spielen bei der Kristallisation auch die Kettenflexibilität, die Kettensymmetrie und die Wechselwirkungen zwischen den Ketten eine Rolle. Weitere Faktoren sind in diesem Zusammenhang die Anordnungen und die Verzweigungen der Seitenketten sowie das molekulare Gewicht (Klotzenburg, 2014). Der Anteil der amorphen Bereiche im Makromolekül steigt mit dem Molekulargewicht, da es für die Ketten schwerer wird, ihre Verschlaufungen zu lösen bzw. sich fehlerfrei im Kristall zu orientieren. Mit dem Anstieg des molekularen Gewichtes sinkt daher auch die Kristallisationsgeschwindigkeit. Eine zügige Kristallisation ist jedoch von Vorteil, da es energetisch günstiger ist und es zu weniger Versprödung im Kunststoff kommt (Bonnet, 2016).

### 2.2.3. Eigenschaften und Sorten

Die mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymere werden maßgebend von ihrer Morphologie und damit von den Kristallisationsbedingungen beeinflusst. Der Elastizitätsmodul setzt sich aus dem E-Modul des kristallinen und des amorphen Bereiches zusammen. Er streut in Abhängigkeit von der Temperatur, der Kristallinität und der Kettenorientierung (Klotzenburg, 2014). Für Thermoplasten liegt er zwischen 20 und 3.000 MPa. Bei niedrigen Temperaturen sind die Molekülketten unbeweglich, woraus ein hoher E-Modul resultiert. Im Bereich der Glasübergangstemperatur kommt es zu einer vermehrten Beweglichkeit der Ketten, was zu einer Ausdehnung des Materials und damit zu einem niedrigeren E-Modul führt (Bonnet, 2016).

Trotz der Überschreitung der Glasübergangstemperatur sind die Ketten der amorphen Bereiche meist noch stark verknäult und unbeweglich. Durch eine ausreichend lange mechanische Belastung entsteht makroskopisch auch bereits bei Temperaturen kurz oberhalb des Glasübergangs ein Fließen des Materials, da die Umorientierung der Polymerketten von außen induziert wird (Klotzenburg, 2014).

In Abbildung 9 sind beispielhaft die Spannungs-Dehnungs-Kurven eines teilkristallinen Thermoplasts während eines Zugversuchs bei unterschiedlichen Temperaturen und Dehngeschwindigkeiten aufgetragen. Das bei der Kristallisation hauptsächlich entstehende sphärolithische Gefüge hat komplexe mechanische Eigenschaften, die anhand dieses Zugversuchs verdeutlicht werden sollen. Die Fließspannung  $\sigma_Y$  bzw. der E-Modul sinkt mit einer Erhöhung der Temperatur  $T$  bzw. einer Erniedrigung der Dehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$ . Gleichzeitig wird die Bruchdehnung  $\epsilon_B$  erhöht. Im Bereich I erfolgt die Verformung homogen über die gesamte Probe, da bei niedriger Temperatur und hoher Dehngeschwindigkeit wenige Möglichkeiten für eine ausgedehnte Verformung gegeben sind. Bei zu hoher Dehngeschwindigkeit kann es zum Bruch der Probe kommen (Abbildung 9, Kurve A). Wird die Fließspannung erreicht, kommt es entweder auch danach gleich zum Bruch (Kurve B) oder es erfolgt eine Einschnürung des Probenquerschnitts (Bereich II), welcher molekular mit dem Abspulen der Ketten aus den Kristallen erklärt werden kann. Im Bereich III werden die noch orientierten Molekülketten ausgereckt bis sie sich verfestigen und es zum Bruch kommt (Bonnet, 2016).

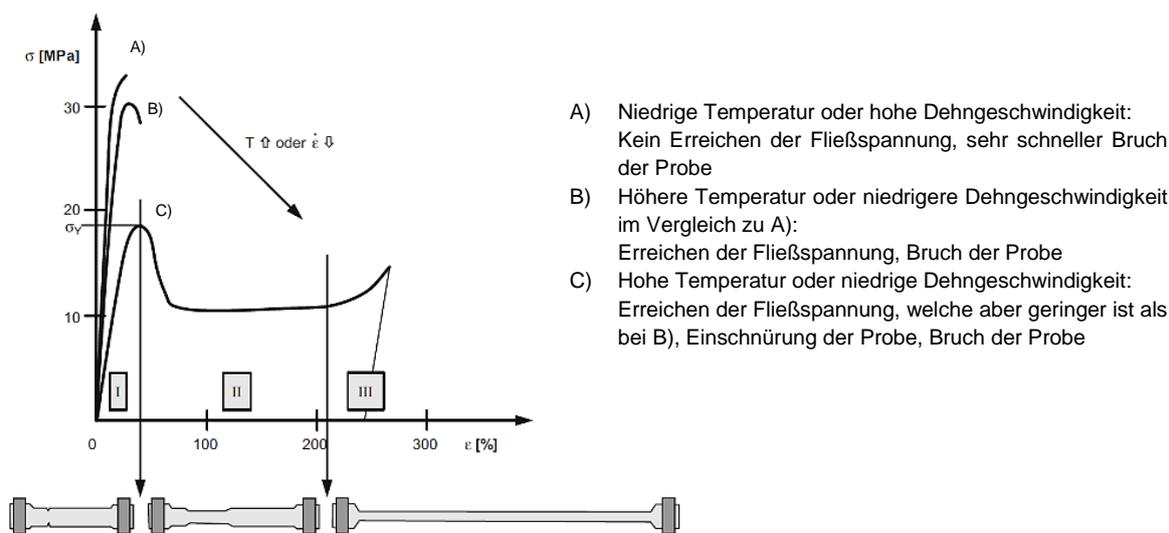


Abbildung 9: Spannungs-Dehnungs-Kurven eines teilkristallinen Thermoplasts im Zugversuch (Bonnet, 2016)

Das am häufigsten verwendete thermoplastische Polymer im Bereich der Kunststoffindustrie ist das **Polyethylen (PE)** mit der Summenformel  $(C_2H_4)_n$ . Aufgrund seines chemischen Aufbaus aus gesättigten, hochmolekularen Kohlenwasserstoffen ähnelt es in seinem Verhalten den Paraffinen und zeichnet sich durch seinen stark unpolaren Charakter aus. Polyethylen hat im Vergleich zu anderen Polymersorten eine niedrige Dichte, hohe Zähigkeit und gute chemische Beständigkeit. Man differenziert bei Polyethylen u. a. zwischen „Low Density Polyethylen“ (**LDPE**) und „High Density Polyethylen“ (**HDPE**), welche die am häufigsten verwendeten Strukturen in der Kunststoff- und Recyclingindustrie sind (siehe Kap. 2.2). Sie unterscheiden sich strukturell hauptsächlich durch die Anzahl und Länge ihrer Seitenkettenverzweigungen. LDPE verfügt über viele und lang verzweigte Seitenketten (Abbildung 10, links). Daraus ergibt sich ein vergleichsweise geringer Kristallisationsgrad von ca. 40 bis 50 % („weich“), da die Verzweigungen den Kristallisationsprozess aus der Schmelze erschweren (Elsner, et al., 2012). Dies hat eine eher geringe Festigkeit und eine begrenzte chemische Beständigkeit gegen

aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe zur Folge (Bonnet, 2016). Aus der hohen Anzahl an Seitenketten resultiert außerdem ein großer Abstand der benachbarten Hauptketten zueinander, was zu eher geringen Dichten im Bereich zwischen 0,915 und 0,935 g/cm<sup>3</sup> führt (Elsner, et al., 2012). Die vergleichsweise niedrige Kristallit-Schmelztemperatur im Bereich von ca. 105 bis 110 °C ist ebenfalls mit den vielen Seitenketten und den geringeren zwischenmolekularen Kräften zu erklären (Bonnet, 2016).

Im Gegensatz dazu weist HDPE einen geringeren Verzweigungsgrad und kurze Seitenketten auf (Abbildung 10, rechts), woraus ein höherer Kristallisationsgrad von rund 60 bis 80 % („hart“) und eine höhere Dichte von 0,942 bis 0,965 g/cm<sup>3</sup> resultiert. Damit einher geht auch eine höhere Kristallit-Schmelztemperatur im Bereich von ca. 130 bis 135 °C, eine höhere Festigkeit und eine gute chemische Beständigkeit gegen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Elsner, et al., 2012), (Bonnet, 2016).

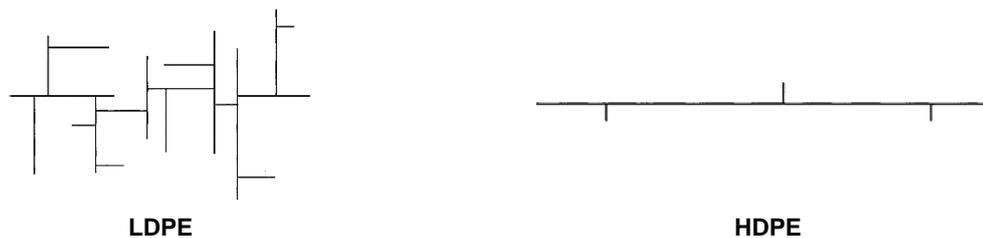


Abbildung 10: Struktur und Verzweigung von LDPE (links) und HDPE (rechts) (Elsner, et al., 2012)

Das am zweihäufigsten verwendete teilkristalline Polymer in der Kunststoff- und Recyclingindustrie ist das **Polypropylen (PP)** mit der Summenformel (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>. Es hat einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt (160 bis 165 °C), eine niedrige Dichte (0,910 bis 0,920 g/cm<sup>3</sup>), eine gute Verarbeitbarkeit und einen unpolaren Charakter. Seine Kristallisationsfähigkeit wird durch die Taktizität der Methyl-Gruppen (CH<sub>3</sub>) in der molekularen Kette bestimmt (Elsner, et al., 2012). Polypropylen kann sowohl iso-, syndio- als auch ataktisch vorliegen. Aufgrund der hohen Ordnung der Methyl-Gruppen kann isotaktisches und syndiotaktisches PP kristallisieren (Bonnet, 2016). Ein typischer Kristallisationsgrad von isotaktischem PP liegt bei rund 40 bis 80 %, der von syndiotaktischem PP bei etwa 30 bis 40 %. Die zufällige Anordnung der Methyl-Gruppen von ataktischem PP und die daraus resultierende geringe Ordnung verhindern eine Kristallisation weitestgehend. In Abbildung 11 sind die Kettenstrukturen von PP schematisch dargestellt.

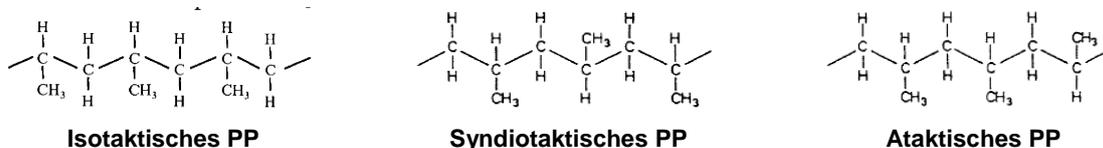


Abbildung 11: Taktizität von Polypropylen (Elsner, et al., 2012)

#### 2.2.4. Kunststofftechnik

Zur Herstellung des Werkstoffes Kunststoff werden gelöste, geschmolzene oder dispergierte Makromoleküle durch bestimmte Verfahrenstechniken in einen Festkörper mit einer definierten Geometrie umgewandelt (Klotzenburg, 2014). Die synthetisierten Makromoleküle liegen zunächst als sog. Formmassen (z. B. Pulver, Granulate) vor, woraus mittels eines spezifischen Fertigungsverfahrens bei einer bestimmten Temperatur ein sog. Formstoff hergestellt wird (Schröder, 2014). Davor werden die Formmassen beim sog. **Compoundieren** mit Additiven wie z. B. Gleitmitteln, Pigmenten, Weichmachern, Füllstoffen, Flammschutzmitteln, Antistatika etc. gemischt (Klotzenburg, 2014). Diese können insgesamt bis zu 40 % des Werkstoffes ausmachen und sollen zum einen Schäden bei der Verarbeitung und Anwendung verhindern, aber

zum anderen auch Eigenschaften optimieren und die Effektivität steigern. Für eine verbesserte Verarbeitbarkeit der hochviskosen Schmelze werden vor allem Gleitmittel eingesetzt. Kunststoffe haben ein komplexes viskoelastisches Fließverhalten mit hohem elastischen Anteil, hoher Scherempfindlichkeit und Strukturviskosität. Sog. innere Gleitmittel sollen die Viskosität mindern und damit die Fließfähigkeit der Polymerschmelze verbessern, ohne dass eine Anhebung der Temperatur vorgenommen werden muss, da jede thermische Belastung zu einer Schädigung der Polymere führen kann. Für eine Optimierung der thermischen und mechanischen Eigenschaften werden häufig Weichmacher eingesetzt. Sie setzen durch teilweises Auflösen der kristallinen Bereiche die intermolekularen Reibungswiderstände zwischen den Makromolekülen herab, wodurch die Dehnung erhöht bzw. die Härte reduziert wird. Durch Antistatika wird die Polarität des Kunststoffes gesteigert, um die statische Aufladung des Werkstoffes zu reduzieren (Bonnet, 2016). Die Additivierung der Makromoleküle erfolgt hauptsächlich in der Schmelze, welche eine sehr hohe Viskosität aufweist. Für eine homogene Durchmischung und eine stabile Verbindung der Komponenten muss die eingebrachte Energie sehr intensiv sein.

Nach dem Compoundieren folgt der sog. Formgebungsprozess mit einem gängigen Urformverfahren. Das **Urformen** bezeichnet hierbei die Verfahren, bei denen aus einem formlosen Rohstoff (z. B. Pulver) ein fester Körper (z. B. eine Platte) hergestellt wird. Bei thermoplastischen Polymeren ist das Urformen ein physikalischer Prozess, wodurch dieser beliebig wiederholbar ist. Bei Elastomeren und Duroplasten ist das Urformen ein Vernetzungsprozess, wobei unlösliche und damit dauerhafte Verbindungen entstehen. Aus diesem Grund sind auch nicht alle Verfahren für jedes Material geeignet, jedoch auch nicht jede Form durch jedes Verfahren produzierbar. Die wichtigsten Urformprozesse sind die Extrusion, der Spritzguss, das Blasformen, das Kalandrieren und das Pressen. Nachfolgend wird beispielhaft die Extrusion als häufigstes Urformverfahren für thermoplastische Kunststoffe erläutert.

Bei der **Extrusion** nimmt der sog. Extruder die Polymermasse in fester Form auf, schmilzt, verdichtet und presst sie durch eine Austrittsdüse, die den Querschnitt des Polymerstrangs festlegt. Durch Reibung an dem zylindrischen Gehäuse gegen das schneckenförmige Gewinde sowie einer Temperierung wird die Schmelze viskos, also fließfähig gehalten. Im sog. Doppelschneckenextruder kann durch zwei gegenläufig arbeitende Schneckenwinden eine kontinuierliche Förderung der Polymerschmelze erzielt werden. Durch hohe Reibung und Drücke ist innerhalb dieses Urformverfahrens auch eine gleichzeitige Compoundierung möglich. Nach Austritt des Polymerstrangs hinter der Düse erfolgt das sog. Granulieren, wobei der Strang in ein Wasserbad geleitet wird und abkühlen kann. Die Zerkleinerung des Strangs kann dabei im sog. Heißabschlag, also beim Einleiten der heißen Schmelze in das Wasserbad, oder im sog. Kaltabschlag, also nach Erkalten und Erstarren der Schmelze, erfolgen (Klotzenburg, 2014). Bei teilkristallinen Polymeren kommt es aufgrund des Kristallisationsprozesses zu einer erheblichen Volumenabnahme beim Granulieren. Die Kühlstrecke im Wasserbad für einen HDPE-Strang kann außerdem deutlich kürzer sein als für einen LDPE-Strang, da dieser schneller und bei höheren Temperaturen kristallisiert (Bonnet, 2016).

Das Ergebnis sämtlicher Urformverfahren ist das sog. Halbzeug, welches im letzten Verfahrensschritt, dem sog. **Umformen**, seine endgültige Form erhält. Dabei wird nur noch eine Form- und keine Masseänderung des Werkstücks vorgenommen. Gängige Verfahren hierbei sind z. B. das Biegeumformen und das Zugformen. Amorphe Thermoplasten werden dafür nochmals über ihre Glasübergangstemperatur, teilkristalline Thermoplasten über ihre Kristallit-Schmelztemperatur erhitzt und bearbeitet. Dabei ist vorteilhaft, dass die Polymere kurz ober-

halb dieser Temperaturen ihre höchste Dehnfähigkeit besitzen, d. h. es liegt eine hohe Kettenbeweglichkeit und damit Verformbarkeit ohne die Gefahr des Reißens vor. Erst bei deutlich höheren Temperaturen kommt es zu einer Entknäulung der Ketten und damit zum Bruch des Materials (Klotzenburg, 2014).

Um einen Überblick über verschiedene Zustandsbereiche amorpher und teilkristalliner Thermoplasten innerhalb der Werkstoffsynthese zu bekommen, sind in Abbildung 12 einige Formgebungsmöglichkeiten zu den korrespondierenden Temperaturbereichen / Zuständen zugeordnet. Die Bereichsgrenzen werden anhand der Übergangstemperaturen festgelegt. Außerdem sind die schematischen Strukturen der Kettenanordnungen in den einzelnen Bereichen, also deren Morphologie, zu erkennen. Grundlegend geht daraus hervor, dass zur Herstellung und Bearbeitung von Kunststoffzeugnissen eine Reihe an Zustandsbereichen durchlaufen werden muss, welche bereits als erste Beanspruchung der polymeren Struktur vor der eigentlichen Verwendung gewertet werden muss.

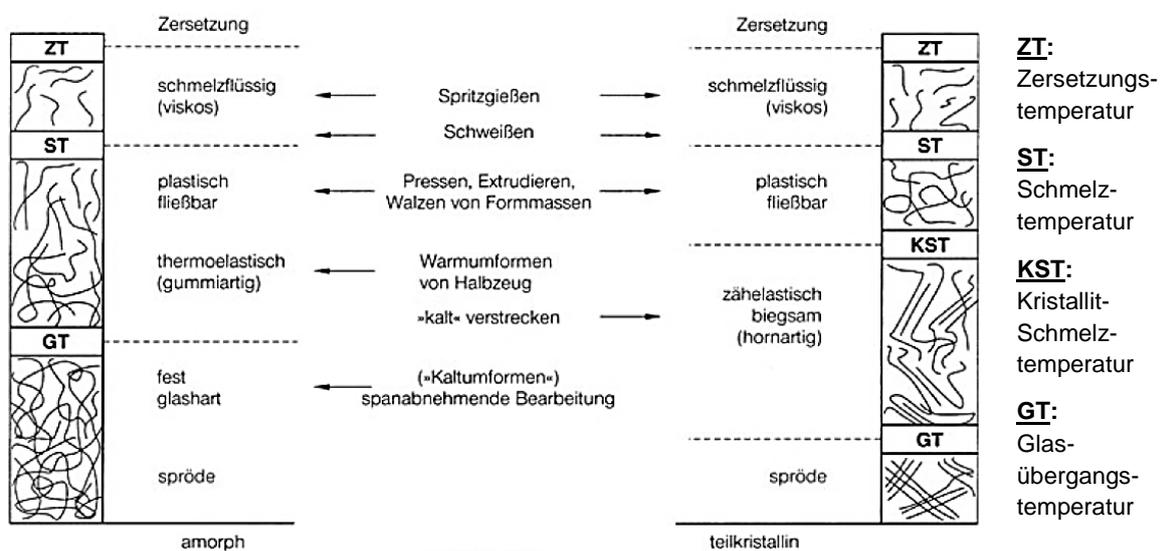


Abbildung 12: Zustandsbereiche und Formgebungsmöglichkeiten von Thermoplasten (Schröder, 2014)

### 2.2.5. Recycling von polymeren Werkstoffen

Der Begriff „Recycling“ beschreibt im Allgemeinen die „Rückführung von Produktions- und Konsumabfällen [...] in den Wirtschaftskreislauf (Feess, 2021). Nach der DIN EN 15347 „ist es ein Verfahren zur Rückgewinnung von Materialien, das dafür vorgesehen ist, Rohstoffe [...] einzusparen und gleichzeitig jede Emission von Schadstoffen in Luft, Wasser und in den Boden [...] zu minimieren“. In Deutschland richtet sich das Recyclingsystem von Kunststoffen hauptsächlich nach wirtschaftlichen Aspekten und nach technischen Aufbereitungsmöglichkeiten. Die Produktion von Sekundärrohstoffen ist nur dann effizient, wenn ausreichend hohe Mengen verarbeitet werden können. Daher bieten manche Sorten aufgrund ihrer großen Anzahl oder ihrer zuverlässigen Differenzierbarkeit einen Anreiz zum Recycling. Ebenfalls spielt der Marktwert einiger Sorten und die Absatzmöglichkeiten eine große Rolle. Auf Grundlage dieser Aspekte wird abgewogen, ob und in welcher Form Recycling durchgeführt wird (Martens, et al., 2016).

Um ein gezieltes und effektives Recycling umzusetzen, ist es Grundvoraussetzung, die Entwicklung, Produktion und Nutzung von Produkten zu kennen, um die daraus folgenden Abfallströme abschätzen und verwerten zu können (Martens, et al., 2016). In Deutschland ist für Abfälle seit 2012 das Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) als gesetzlicher Rahmen maßgebend. Grundsätzlich gelten danach „...alle Stoffe oder Gegenstände, derer sich der Besitzer

entledigt, entledigen will oder entledigen muss...“ als Abfall. Die Kreislaufwirtschaft zielt jedoch grundsätzlich auf eine „...Vermeidung und Verwertung von Abfällen“ ab (KrWG, 2012). Dafür ist es zielführend, eine Unterscheidung der Abfälle bzgl. Zusammensetzung oder Vorgesichte vorzunehmen, weswegen Kunststoffabfälle in sog. **Abfallgruppen** eingeteilt werden. Als **Post Production (PPro)** werden alle Abfälle bezeichnet, die bei der Produktion eines Produktes als Produktionsüberschuss anfallen. Sie zeichnen sich durch eine besonders hohe Sortenreinheit und wenige Verunreinigungen aus. Außerdem ist die thermische und mechanische Vorbelastung gering. Ähnliche Merkmale weist auch die Abfallgruppe Post Industrial auf. Sie stammen aus der Produktdistribution und Vermarktung. Weitaus größere Unterschiede bestehen zu der Abfallgruppe **Post Consumer (PCon)** und den Abfällen aus Deponien und Halden. Die Produkte, die diesen Kategorien zugeordnet werden, wurden bereits für ihren vorhergesehenen Zweck verwendet und über einen oder mehrere Lebenszyklen genutzt. Sie zeichnen sich daher durch stärkere Verunreinigungen, Alterungserscheinungen und Vorbelastungen unterschiedlicher Art aus. Aufgrund der hohen Produktvielfalt und der unterschiedlichen Abfallströme liegt außerdem eine hohe Sortenvielfalt vor (Martens, et al., 2016).

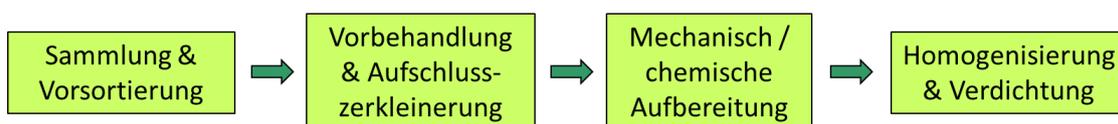
Grundsätzlich hat das Recycling von thermoplastischen Kunststoffen im Vergleich zu den übrigen Kunststoffgruppen den größten Stellenwert in der Recyclingindustrie. Wichtige Faktoren, die den Recyclingprozess beeinflussen sind u. a. die atomare und strukturelle Zusammensetzung der Ketten, die zwischenmolekularen Kräfte, der Grad der Vernetzung, aber auch die enthaltenen Additive. Die Schmelz- und Erstarrungseigenschaften, die das Recycling von Thermoplasten begünstigen, sind bedingt durch die vorhandene Kettenkonfiguration. Daneben gibt es auch einige stoffliche Komponenten, die den Recyclingprozess erschweren. Ein wichtiger Punkt ist dabei der oxidative Abbau der Polymere durch die Anwesenheit von Luft und Wärme. Diese Bedingungen finden sich in der gesamten Verarbeitungskette des Materials (Produktion, Lagerung, Gebrauch, Recycling), wodurch beim Rezyklat mit einer nicht quantifizierbaren Alterung zu rechnen ist. Daneben sind auch Einflussfaktoren wie UV-Strahlung oder mechanische Beanspruchungen für schlechtere Werkstoffkennwerte bzw. Eigenschaften verantwortlich. Es ist also insgesamt davon auszugehen, dass die Polymere innerhalb des Recyclingprozesses geschädigt und / oder chemisch vernetzt werden, wodurch sich Änderungen in der Struktur ergeben. Ein weiterer Punkt ist die geringe Verträglichkeit verschiedener Kunststoffsorten untereinander, wodurch sortenreiche Formmassen nur schwer als Einheit verarbeitet werden können. Weiter erschwert der hohe Reinigungsaufwand von Thermoplasten den Recyclingprozess, welcher jedoch ausschlaggebend für gute mechanische Eigenschaften und damit für eine hohe Qualität des Sekundärrohstoffes ist. Insgesamt verursachen die hohe Produkt- und Formvielfalt gekoppelt mit den technisch aufwändigen Identifizierungs- und Reinigungsverfahren viele Hindernisse zur Erzeugung eines hochwertigen Produktes mit gleichbleibender Qualität. Daher wird versucht, mit Maßnahmen wie effektiven Sortier- und Löseverfahren, sortenspezifischen Sammelsystemen oder auch speziellen Verarbeitungsmethoden diesen Problemen entgegen zu wirken (Martens, et al., 2016), (Klotzenburg, 2014).

Um Abfälle jeglicher Art wiederzuverwenden oder zu verwerten, kommen verschiedene Recyclingmethoden zum Einsatz. Als Recycling werden nach dem Kreislaufwirtschaftsgesetz alle Verfahren bezeichnet, wodurch „...Abfälle zu Erzeugnissen, Materialien oder Stoffen [...] für den ursprünglichen oder für andere Zwecke aufbereitet werden [...]“ (KrWG, 2012). Das Ziel des Recyclings ist daher die nachhaltige und ressourceneffiziente Rückführung von Sekundärrohstoffen in den Wirtschaftskreislauf. Neben einer Kostenersparnis geht damit eine Ressourcenschonung, eine Reduktion der Schadstoffemissionen und eine Vermeidung von Deponiekosten einher. Die Sekundärrohstoffe sollten grundsätzlich vergleichbare Eigenschaften

wie der Primärrohstoff aufweisen, da Verunreinigungen und sonstige Störstoffe sowohl aus dem Produkt oder aus dem Herstellungsprozess die Qualität mindern (Martens, et al., 2016).

Die Art des Recyclings und das daraus entstehende Rezyklat kann allgemein in **drei Kategorien** eingeteilt werden: Beim sog. Komponenten- bzw. Produktrecycling wird das Rezyklat für den gleichen oder einen anderen Verwendungszweck wiederverwendet. Im Falle der thermoplastischen Kunststoffe werden die sauberen und sortenreinen Produktionsabfälle direkt nach Entstehung wieder zu der Formmassenaufbereitung hinzugegeben, sodass diese den Produktionskreislauf quasi nicht verlassen. Das Material- bzw. Werkstoffrecycling beschreibt die stoffliche Verwertung von Werkstoffen, beispielsweise nach mechanischer Aufbereitung des Produktes, jedoch keiner Rückführung in den ursprünglichen Produktionskreislauf. Das wesentliche Unterscheidungsmerkmal im Vergleich zum Produktrecycling ist dabei, dass lediglich Inhaltsstoffe des Materials und nicht das ursprüngliche Produkt wieder nutzbar gemacht werden. Insbesondere bei Kunststoffen unterscheidet man in dieser Kategorie außerdem zwischen der sog. *rohstofflichen Verwertung* und dem sog. *werkstofflichen Recycling*. Bei der rohstofflichen Verwertung erfolgt eine gezielte Spaltung der Polymerketten und somit eine Rückführung des Materials auf die monomere Ebene. Beim werkstofflichen Recycling werden die Polymere und damit die chemische Struktur nicht verändert und diese als Sekundärrohstoff nutzbar gemacht. Man unterscheidet beim Werkstoffrecycling von Thermoplasten zwischen den Gruppen A (sortenreine, teilweise verunreinigte Kunststoffe), B (Mischkunststoffe mit Gebrauchsverunreinigungen) und C (Werkstoffverbunde mit Gebrauchsverunreinigungen), welche Hinweise auf die Reinheit und Zusammensetzung des Materials geben. Die dritte Kategorie der sonstigen Verwertung umfasst vor allem Maßnahmen rund um die energetische Verwertung (Verbrennung) des Kunststoffes (Martens, et al., 2016).

Kunststoffabfälle durchlaufen beim werkstofflichen Recycling i. d. R. eine standardisierte **Verwertungskette**, um eine möglichst hohe und gleichbleibende Qualität zu gewährleisten. Dabei sind die einzelnen Prozessschritte und die entstandenen Zwischenprodukte stark voneinander abhängig. Eine schematische Darstellung der Prozesskette findet sich in Abbildung 13.



**Abbildung 13:** Prozesskette des Recyclings von Kunststoffen (Martens, et al., 2016)

Der erste Schritt beinhaltet die systematische Sammlung und Vorsortierung der Abfälle. Die zur Verfügung stehenden Sammelvorrichtungen und der anschließende Sortierprozess haben einen entscheidenden Einfluss auf das spätere Rezyklat. Eine lückenlose Recyclingkette besteht meist bei Post Production- und Post Industrial-Abfällen, da diese direkt vom Erzeuger zum Entsorger übergeben werden können. Die Post Consumer-Abfälle hingegen werden auf unterschiedlichen Wegen und in verschiedenen Mengen vom Konsumenten an den Entsorger übermittelt, wobei hier eine große Abhängigkeit zum Verhalten des Konsumenten, aber auch zu den regionalen Voraussetzungen, vorliegt. Die anschließende Vorsortierung erfolgt sowohl manuell als auch mechanisch, um Fehler aus dem Sammelprozess auszugleichen. Im zweiten Schritt wird eine Vorbehandlung und Aufschlusszerkleinerung des gesammelten und sortierten Gutes vorgenommen, um es auf die weiteren Prozessschritte vorzubereiten oder es einer direkten Wiederverwertung zuzuführen. Als Vorbehandlungsmaßnahmen kommen häufig Waschprozesse zum Einsatz. Dabei werden Verunreinigungen mittels Wasser oder Lösemitteln entfernt. Der notwendige Zerkleinerungsaufwand bei Thermoplasten wird vor allem durch ihre Verformungseigenschaften vorgegeben. Durch Schredder oder Schneidmühlen erfolgt eine Grob- und Mittelzerkleinerung (10 mm), weiterer Aufschluss z. B. in Prallmühlen ist durch

eine kryogene Vorbehandlung (z. B. flüssigem Stickstoff) möglich. Die sich im dritten Schritt anschließende mechanische und chemische Aufbereitung dient der Herstellung des Sekundärrohstoffes. Dabei werden Verunreinigungen, fremde Werkstoffe oder Verbindungen die die Produktqualität mindern mittels selektiver Lösemittel entfernt und sortenspezifische Werkstoffgruppen gebildet. Durch Homogenisierung und Verdichtung der Rezyklate zu Regranulaten, Formteilen oder Halbzeugen wird der vierte und letzte Schritt der Recyclingkette vollzogen. Bei den Kunststoffen schließen sich daran meist sog. Compoundierungsprozesse an, wobei wieder produktspezifische Additive eingearbeitet werden (Martens, et al., 2016). Somit sind in Rezyklaten sowohl Additive, die bei der Herstellung des Ursprungsmaterials eingemischt wurden, als auch Additive, die zur Verbesserung der Eigenschaften des Rezyklats dienen sollen, enthalten. Wichtige Additive zur Qualitätsverbesserung von Rezyklaten sind Stabilisatoren und Kompatibilisatoren. Stabilisatoren wie Antioxidantien sollen für eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Wärme- und Lichtstabilität sorgen. Die sog. Nachstabilisierung von Rezyklaten ist dabei eine sehr gängige Vorgehensweise zur Verbesserung der Qualität und dient hauptsächlich der Vorbeugung oxidativer Schäden. Kompatibilisatoren werden für eine bessere Verträglichkeit von Kunststoffmischungen eingesetzt, woraus günstigere mechanische Eigenschaften resultieren. Weitere gängige Additive für Rezyklate sind u. a. Verarbeitungshilfsmittel (Gleitmittel, Wachse), Pigmente, Verstärkungsstoffe (Fasern), Säurefänger und Weichmacher, welche sowohl die Eigenschaften als auch das Aussehen positiv beeinflussen sollen (Maier, et al., 2016).

Die aus dem Recyclingprozess entstandenen Rezyklate können je nach Sorte hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei unterscheidet man nach DIN EN 15344 für Polyethylen (PE)- Rezyklate bzw. nach DIN EN 15345 für Polypropylen (PP)-Rezyklate nach geforderten und freigestellten Eigenschaften, die für jede Charge bestimmt werden müssen. Eine Übersicht dieser Eigenschaften von PE- und PP-Rezyklaten gibt Tabelle 2. Die geforderten Eigenschaften sind für eine allgemeine Definition des Rezyklats notwendig. Die freigestellten Eigenschaften werden je nach Kunden-Spezifikation und Anwendung festgelegt. Die Zusammensetzung der Rezyklat-Chargen ist nicht Bestandteil des Untersuchungsumfanges nach Norm. Jedoch sollte der Lieferant nach Möglichkeit „...Informationen zur ursprünglichen Verwendung des Materials bereitstellen“ (DIN EN 15344, 2008), worin Hinweise zur Zusammensetzung enthalten sein können.

**Tabelle 2:** Geforderte und freigestellte Eigenschaften von PE- und PP-Rezyklaten nach DIN EN 15344 und 15345

Geforderte Eigenschaften	Freigestellte Eigenschaften
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schüttdichte</li> <li>• Farbe</li> <li>• Teilchengröße</li> <li>• Schlagfestigkeit</li> <li>• Schmelze-Massefließrate</li> <li>• Form</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aschegehalt</li> <li>• Filtrationsgrad</li> <li>• Gehalt an Verunreinigungen / Fremdpolymeren</li> <li>• Streckspannung</li> <li>• Bruchdehnung</li> </ul>

### 2.3 Modifizierung von Bitumen mit Polymeren

Aufgrund stetig steigender Beanspruchungen, die vor allem aus erhöhten Verkehrslasten und stark schwankenden Witterungsverhältnissen resultieren, ergibt sich die Notwendigkeit, vermehrt leistungsstärkere Bindemittel im Asphalt einzusetzen. Eine Möglichkeit bietet die Modifizierung von Bitumen mit geeigneten organischen Polymeren. Die Ziele einer solchen Modifizierung sind u. a. eine Erhöhung des Widerstandes gegen Verformung zur Vermeidung von Spurrinnen bei Gebrauchstemperaturen, eine höhere Duktilität bzw. Flexibilität zur Reduktion

von Kälterissen, eine bessere Adhäsion an der Gesteinskörnung, eine reduzierte Alterungsneigung und ein erhöhter Widerstand gegen Ermüdung und dadurch insgesamt eine gesteigerte Bitumen- bzw. Asphaltperformance (Robinson, 2004), (Becker, et al., 2001). Vor allem Schadensbilder wie Spurrinnen und Risse können aufgrund von hohen Verkehrslasten und Temperaturextremen entstehen (Polacco, et al., 2006). Das viskoelastische Verhalten des Bindemittels spielt dabei eine entscheidende Rolle. Bei der Modifizierung von Bitumen mit Polymeren sollen die mechanischen und rheologischen Eigenschaften derart verbessert werden, dass die Plastizitätsspanne auf ca. 95 °C erweitert wird (Lesueur, 2009). So können die Qualität und die Dauerhaftigkeit des Materials gesteigert, und die ggf. anfallenden Kosten, die durch Schadensfälle entstehen, gesenkt werden (McNally, 2011), (Hutschenreuther, et al., 2017).

Heutzutage bestehen Polymermodifizierte Bitumen (PmB) nach den TL Bitumen-StB aus Straßenbaubitumen mit ca. 3 bis 5 M.-% organischem Polymer. Sie werden als sog. Gebrauchsfertige PmB bezeichnet, da die Polymere bereits in der Raffinerie im Zuge der Rohölaufbereitung eingearbeitet werden. Dies gewährleistet eine möglichst einheitliche Produktion mit gleichbleibenden Eigenschaften, da die Anforderungswerte des Regelwerks erfüllt werden müssen. Dieser Qualitätsstandard bietet den Vorteil einer gezielten Verwendung von Bitumensorten, um gewünschte Eigenschaften im Asphalt zu erreichen. Da das darin verwendete Polymer von hoher Qualität ist, muss nicht mit negativen Einflüssen gerechnet werden. Nachteile zeigt diese Vorgehensweise in der fehlenden Transparenz, da keine Informationen zur Rezeptur, der Polymersorte, der Menge, evtl. weiterer Additive und dem Herstellungsprozess vorliegen (Hutschenreuther, et al., 2017). Grundsätzlich sind Polymere in zahlreichen Varianten und Qualitäten erhältlich. In der Bitumenindustrie konzentriert man sich bei der Auswahl meist auf die monomere Zusammensetzung und die molare Masse der Polymere (Lesueur, 2009), jedoch gibt es keine Anforderungswerte an die Eigenschaften des polymeren Materials.

In den TL Bitumen-StB wird zwischen Elastomermodifizierten Bitumen (PmB A) und Plastomermodifizierten Bitumen (PmB C) unterschieden. Die darin verwendete Polymersorte ist, wie oben erwähnt, nicht offiziell bekannt, jedoch haben sich einige Sorten herauskristallisiert, die vermehrt Anwendung finden. Anzumerken ist, dass die Verwendung von PmB C zur Herstellung von Asphalt für den Bau von Verkehrsflächen in Deutschland selten ist, da diese über keine CE-Kennzeichnung verfügen und damit meist auch kein wirtschaftlicher Einsatz gegeben ist (Hutschenreuther, et al., 2017).

Zur Herstellung von PmB A werden häufig sog. **thermoplastische Styrenelastomere** wie SBS<sup>8</sup>, SBR<sup>9</sup>, SIS<sup>10</sup> oder SEBS<sup>11</sup> verwendet (Hunter, et al., 2015), (DIN EN ISO 18064, 2015). Als besonders wirkungsvoll haben sich linear (SBS) und radial (SBR) polymerisierte Copolymere erwiesen. Grundsätzlich bestehen SBS und SBR aus Polybutadien-Ketten, die an ihren Enden Polystyrol-Blöcke<sup>12</sup> aufweisen. Die stärker verzweigten radialen Copolymere (SBR) erhöhen die Viskosität und den Erweichungspunkt des Bitumens mehr als die linearen Copolymere (SBS), jedoch wird eine homogene Vermischung mit Bitumen durch den hohen Verzweigungsgrad erschwert. Beim Einmischen in Bitumen bei Verarbeitungstemperaturen absorbiert die Maltenphase die durch die höhere Temperatur dissoziierten Polystyrol-Blöcke, wodurch

<sup>8</sup> Styren-Butadien-Styren-Blockcopolymer

<sup>9</sup> Styren-Butadien-Kautschuk-Blockcopolymer

<sup>10</sup> Styren-Isopren-Styren-Blockcopolymer

<sup>11</sup> Styren-Ethylen/Butylen-Styren-Blockcopolymer

<sup>12</sup> Teilkristallines Polystyrol, mit syndio- oder isotaktischer Ausrichtung der Phenylgruppe

sich das Volumen der Polymere um das 9-fache vergrößern kann. Dies entspricht einem Quellungsmaß von 430 bis 500 % (Lesueur, 2009). Beim Abkühlvorgang assoziieren diese Bereiche wieder zurück in ihre ursprünglichen teilkristallinen Gebilde, die dem Polymer seine Festigkeit verleihen. Die Abschnitte aus Polybutadien-Ketten zwischen den Styrol-Blöcken sorgen gleichzeitig für ein hohes Maß an Elastizität. Dieses Zusammenspiel ist besonders wirksam durch die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, worin physikalische Quervernetzungen und Verflechtungen von Molekülsträngen vorliegen. Die Vernetzungen sind aufgrund des thermoplastischen Charakters in Abhängigkeit der Temperatur reversibel. Für die Eigenschaften des Bitumens bedeutet dies eine Erhöhung des elastischen Rückstellvermögens, wodurch viele Lastübergänge auch bei tiefen Temperaturen schadensfrei ertragen werden können. Außerdem können sie den Widerstand gegen Deformation bei hohen Temperaturen erhöhen, wodurch die Bindemittel verformungsbeständiger sind. In Abbildung 14 ist die Entwicklung des Erweichungspunktes in Abhängigkeit der SBS-Konzentration von linearem und radialem SBS dargestellt. Der S-förmige Kurvenverlauf entwickelt sich neben der Konzentration in Abhängigkeit der verwendeten Bitumenart, der chemischen Struktur des SBS und seiner Qualität (Hunter, et al., 2015). Ein großer Nachteil von thermoplastischen Elastomeren ist ihre aufwändige und kostenintensive Herstellung. Außerdem besteht die Gefahr, dass sie sich aufgrund ihrer ungesättigten Verbindungen in den Polybutadien-Ketten leichter zersetzen können, was sich ebenfalls ungünstig auf die Dauerhaftigkeit einer Konstruktion auswirken kann (Polacco, et al., 2006).

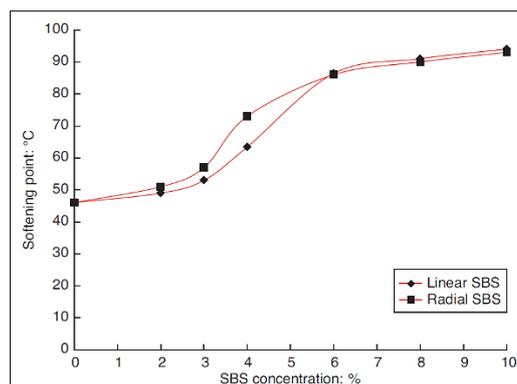


Abbildung 14: Entwicklung des Erweichungspunktes mit der SBS-Konzentration (Hunter, et al., 2015)

Im Gegensatz zu den thermoplastischen Elastomeren bewirken **Plastomere / Thermoplasten** eine deutliche Erhöhung der Steifigkeit des Bindemittels und somit einen erheblich verbesserten Widerstand gegen Verformungen wie beispielsweise Spurrinnen. Als nachteilig ist ihre mangelnde Elastizität zu nennen, wodurch sie u. a. ein schlechteres Relaxationsverhalten aufweisen (Porto, et al., 2019). Dennoch können sie nach den TL Bitumen-StB als Modifizierer für Bitumen zum Einsatz kommen. Zur Herstellung von PmB C werden u. a. teilkristalline copolymerisierte Polyolefine wie EVA<sup>13</sup>, EMA<sup>14</sup> oder EBA<sup>15</sup> mit Ester-Gruppen (R-COO-R) eingesetzt (Hunter, et al., 2015). Grundsätzlich bestehen Thermoplasten aus langen, meist gesättigten Kohlenstoffketten, wobei je nach Sorte unterschiedliche funktionelle Gruppen an verschiedenen Stellen der Kette existieren können. Durch Ester-Gruppen wie in den o. g. Polyolefinen steigert sich die Polarität der unpolaren Kohlenstoffketten und die Kristallisationsneigung der teilkristallinen Polymere reduziert sich. Damit unterbricht die funktionelle Gruppe die kristalline Mikrostruktur, was sich günstig auf die Verträglichkeit (u. a. die Lagestabilität) von Bitu-

<sup>13</sup> Ethylen-Vinyl-Acetat

<sup>14</sup> Ethylmethacrylat / Methacrylsäureethylester

<sup>15</sup> Ethylen Butylacrylat

men und Polymer auswirkt. Je größer die vorhandene Ester-Gruppe, desto geringer die Kristallisationsneigung der Ketten. Der Grad an Kristallisation muss dennoch ausbalanciert sein: wenn er zu gering ist reißen die Kristallgitter, bevor sie sich mit dem Bitumen verzahnt haben. Im günstigsten Fall entsteht, ähnlich wie bei thermoplastischen Elastomeren, ein physikalisches Netzwerk, welches durch das Bitumen gequollen wird.

Ein wesentlicher Nachteil der copolymerisierten Polyolefine ist die aufgrund ihrer Konstitution ungünstige werkstoffliche Recyclingfähigkeit. Anders verhält es sich bei amorphen oder teilkristallinen thermoplastischen Homopolymeren wie PE, PP, PVC oder PS<sup>16</sup>, die ebenfalls zur Herstellung plastomermodifizierter Bitumen genutzt werden können (Hunter, et al., 2015). Aufgrund ihres hohen Produktionsaufkommens und ihrer sehr guten Recyclingfähigkeit zählen sie zu den standardisierten Thermoplasten und sind aufgrund ihrer hohen Verfügbarkeit sehr günstig zu erwerben. Ebenfalls konnte bereits gezeigt werden, dass auch diese Polyolefine den Verformungswiderstand erheblich steigern und somit einen günstigen Einfluss auf die Bitumeneigenschaften haben können. Anderes als bei den Copolymeren finden sich in ihrer Struktur keine funktionellen Gruppen, weswegen sie unpolar sind und eine hohe Neigung zur Kristallisation aufweisen. Dies kann eine Einschränkung der Interaktion mit den Bitumenbestandteilen und damit insgesamt eine ungünstigere Verträglich- bzw. Mischbarkeit mit sich bringen (Porto, et al., 2019). Das Quellungsmaß für PE liegt mit rund 200 % auch deutlich niedriger als für SBS, da durch die Maltenphase weniger absorbiert werden kann (Lesueur, 2009). Aufgrund der großen Dichteunterschiede von Plastomeren und Bitumen stellt die Lagestabilität eine weitere Herausforderung dar, da es dadurch leicht zu einer Phasentrennung beider Komponenten kommen kann (Polacco, et al., 2006).

## **2.4 Modifizierung von Bitumen mit recycelten Kunststoffen**

Aufgrund der sehr guten Recyclingfähigkeit von thermoplastischen Homopolymeren ist es naheliegend, thermoplastische recycelte Kunststoffe zur Modifizierung von Bitumen zu verwenden. In einer Vielzahl von literarischen Quellen wird bereits über die Modifizierung von Bitumen mit derartigen Kunststoffen berichtet. Die Motivationen sowie die verwendeten Materialien sind dabei vielfältig. Häufige Ziele sind u. a. eine Reduktion der Umweltbelastung durch die große vorliegende Menge an Kunststoffabfällen und damit das Schaffen von einer Verwertungsmöglichkeit, mit der auch eine Einsparung des Bindemittels Bitumen einhergeht. Weiter wird die Modifizierung als ein Mittel zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Bitumen aufgrund steigender Anforderungen an die Straßenkonstruktion genannt. Die resultierenden Eigenschaften des modifizierten Bitumens werden dabei hauptsächlich von den Eigenschaften des eingesetzten Bitumens, der verwendeten polymeren Struktur, der Kompatibilität der beiden Komponenten und vom Modifizierungsprozess beeinflusst (Becker, et al., 2001). Die eingesetzten Ausgangsmaterialien bzw. angewandten Untersuchungsmethoden richten sich nach lokalen Gegebenheiten bzw. nach vorliegenden Erfahrungswerten oder Forschungsergebnissen.

### **2.4.1. Kompatibilität der Ausgangsmaterialien**

Voraussetzung für jede Modifizierung von Bitumen stellt eine gewisse Kompatibilität der Komponenten dar. Grundsätzlich stört jede Polymerzugabe das kolloidale Phasengleichgewicht im Bitumen, da die Asphaltene und die Polymere um die Lösekräft der Maltene konkurrieren. Daher kommt es entscheidend auf die Zusammensetzung des Bitumens, also die Art und Menge der enthaltenen Asphaltene und Maltene, und die Polymerstruktur an (Hunter, et al.,

---

<sup>16</sup> Polystyrol

2015), (Zhu, et al., 2021). Ob ein bestimmtes Polymer mit einem bestimmten Bitumen verträglich ist, kann aufgrund der komplexen und stark schwankenden chemischen Zusammensetzung von **Bitumen** nicht konkret vorhergesagt werden. Die Struktur des Bitumens wird hauptsächlich von der Beschaffenheit des verwendeten Rohöls und vom Herstellungsprozess beeinflusst (Porto, et al., 2019); die molekulare Zusammensetzung des Rohöls wird von der Lagerstätte, der sog. Provenienz, vorgegeben. Die Beschaffenheit des kolloidalen Systems wird maßgeblich durch den Herstellungsprozess in der Raffinerie bestimmt. Auf diesen kann jedoch kein Einfluss genommen werden, da er in der Verantwortung des Bitumenproduzenten liegt (Becker, et al., 2001). Das Resultat der fraktionierten Destillation ist ein Gemisch aus Molekülen mit unterschiedlichen molaren Massen und Polaritäten, die sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht befinden und deren Interaktion die Eigenschaften maßgeblich beeinflussen (Polacco, et al., 2006). Entscheidend für eine erfolgreiche Vermischung von Bitumen mit einem Polymer ist der Anteil und die Art der enthaltenen Ölfractionen in der Maltenphase. Ein hoher Gehalt an kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen kann beispielsweise von Vorteil sein, da diese zum Lösen von polar aromatischen Polymeren beitragen (Becker, et al., 2001), (Lesueur, 2009). Dies bringt die Polymere zum Quellen, was das kolloidale Gleichgewicht im Bitumen verändert und zu einer wirksamen Verbindung von Polymer und Bitumen beiträgt (Becker, et al., 2001), (Kalantar, et al., 2012). Das Quellen beschreibt die Volumenvergrößerung der polymeren Strukturen durch die leichten aromatischen Bestandteile des Bitumens, da diese aufgrund ihrer Lösemittleigenschaft zwischen die Polymerketten eindringen und teilweise dort zurückbleiben. Dadurch wird das Gleiten der Makromoleküle erleichtert, die Substanz wird also geschmeidiger („Weichmachereffekt“), was einem Übergang in den gelösten Zustand gleichkommt (Christen, 1968). Die Polymerphase kann sich dabei, je nach Kompatibilität mit dem Bitumen, bis um das 10-fache vergrößern. Diese gequollene Struktur bestimmt entscheidend das Verhalten des Gemisches, da ein hoher Quellungsgrad zu einem stabilen System beiträgt (Lesueur, 2009).

Einen ebenfalls wesentlichen Einfluss auf die Kompatibilität hat der Anteil an Asphaltenen im Bitumen. Bei Zugabe einer polymeren Struktur werden ausschließlich Komponenten der Maltenphase absorbiert, da mit der Asphaltphase keine nennenswerte Interaktion stattfindet. Bei einem sehr hohen Anteil an Asphaltenen kann es durch die Polymerzugabe zu einer Gelbildung, also einer Verhärtung des Systems, kommen, was sich negativ auf das Verformungsverhalten auswirkt. Ebenfalls wird dadurch eine Trennung der Bitumen- und Polymerphase begünstigt (Kalantar, et al., 2012). Tendenziell kann daher prognostiziert werden, dass ein hoher Gehalt an Asphaltenen die Kompatibilität zwischen Bitumen und Polymer verringert (Lesueur, 2009). Umgekehrt gilt, je geringer der Asphaltengehalt, desto höher ist der mögliche Anteil an absorbierten Maltenen durch die Polymerphase und desto stabiler ist die Mischung (Becker, et al., 2001), (Porto, et al., 2019).

Von Seiten des **Polymers** wird die Kompatibilität mit Bitumen besonders von seiner chemischen Zusammensetzung bzw. der molekularen Struktur des Makromoleküls, dem daraus resultierenden molekularen Gewicht bzw. der molekularen Gewichtsverteilung und dem Kristallisationsgrad des Polymers bestimmt (Becker, et al., 2001), (Kalantar, et al., 2012). Diese strukturellen Merkmale eines polymeren Materials sind gleichzeitig ausschlaggebend für seine Eigenschaften. Thermoplastische Polymere haben die Eigenschaft, beim Erhitzen zu Erweichen und beim Abkühlen zu erhärten (Isacsson, et al., 1995). Dies liefert eine wichtige Voraussetzung für ein wirkungsvolles Einmischen in Bitumen. Unter einer effektiven Wirkungsweise wird von (Becker, et al., 2001) eine Erhöhung des Spurrinnenwiderstandes bei hohen Temperaturen ohne gleichzeitige Verhärtung bzw. Versprödung bei tiefen Temperaturen oder Versteifung im Mischprozess verstanden. Bei Gebrauchstemperaturen können Thermoplasten zu

einem Anstieg der Viskosität und der Steifigkeit im Bitumen führen. Eine Steigerung der Elastizität ist i. d. R. nicht möglich (Isacsson, et al., 1995).

Wesentliche Einflussfaktoren auf die Kompatibilität sind die Polarität, die Dichte, die Löslichkeit und das molekulare Gewicht beider Komponenten. Grundsätzlich ist eine ähnliche Dichte und Polarität von Vorteil, damit die Neigung zur Entmischung beider Phasen geringgehalten wird. Unterscheiden sich die Dichten beider Materialien stark, besteht nur eine geringe Lagestabilität, die vor allem bei der Verarbeitung, aber auch später bei der Liegedauer, eine wichtige Rolle spielt. Dadurch liegt auch makroskopisch ein heterogenes bzw. inhomogenes System vor. Zudem haben Materialien mit einer ähnlichen Polarität und Löslichkeit eine gute Mischbarkeit, da diese eine höhere Neigung zur Interaktion besitzen. Gleichzeitig ist die notwendige Ähnlichkeit der Löslichkeitsparameter umso höher, je größer das molekulare Gewicht der Komponenten ist (Polacco, et al., 2006). Jedoch sollten sich die Polymere auch nicht vollständig im Bitumen auflösen. Eine theoretisch perfekte Verbindung von Bitumen und Polymer würde zu einer vollständigen Dispersion der Makromoleküle im Bitumen führen, wodurch ihre Morphologie und damit sämtliche Eigenschaften verloren gingen (Polacco, et al., 2006). Es entstünde ein einphasiges System mit perfekter Lagestabilität, welches ein im Vergleich zum reinen Bitumen erhöhtes molekulares Gewicht, jedoch keine nennenswert verbesserten Eigenschaften aufweist. Umgekehrt führt ein System aus nicht kompatiblen Komponenten zu zwei unabhängig nebeneinander vorliegenden Phasen, worin das Polymer tropfenförmig dispergiert ist und lediglich die Eigenschaften eines Füllers erfüllt. Da diese beiden Grenzfälle nicht zielführend sind, sollte bei der Modifikation ein System angestrebt werden, das zwischen diesen beiden Extremen liegt. Ein kompatibles Bitumen-Polymer-System ist ein Gemisch mit einer „teilweisen Mischbarkeit“, welches mit dem Auge homogen erscheint, unter dem Mikroskop jedoch heterogen ist. Somit kann es auch bei kompatiblen Systemen theoretisch immer zu einer Phasentrennung kommen (Lesueur, 2009). Hauptziel bei der Modifikation ist daher ein thermodynamisch instabiles, jedoch kinetisch stabiles System zu bilden (Polacco, et al., 2006). Ein solches System wird erreicht, wenn die amorphe Phase des Polymers durch die leichten Komponenten des Bitumens gequollen wird und sich daraus ein physikalisches Netzwerk formt, worin die kristalline Phase unverändert vorliegt und somit die Eigenschaften des Polymers erhalten bleiben (Polacco, et al., 2006).

Generell sind die Dichte und Polarität von Bitumen und reinen Polyolefinen sehr unterschiedlich (siehe Kap. 2.1 und 2.2). Zudem verfügen beide über ein hohes molekulares Gewicht, was die Mischung insgesamt erschwert. Dennoch sind Bitumenmoleküle keine Makromoleküle im polymerischen Sinn, daher sind ihre Molekülstrukturen und die resultierenden Eigenschaften nicht direkt mit denen des Polymers vergleichbar (Lesueur, 2009). Darüber hinaus sind die Einflüsse, die durch die Kunststoffherstellung und den Recyclingprozess entstehen, hierbei noch nicht berücksichtigt. Durch die Synthese und das Recycling ergeben sich Änderungen in der Struktur und den Eigenschaften, wodurch u. a. die Dichte und damit auch die Glasübergangs- und Schmelztemperatur direkt beeinflusst werden. Untersuchungen von (Murphy, et al., 2000) mit recycelten thermoplastischen Polymeren haben ergeben, dass die Dichte bei recycelten Materialien sehr stark schwanken kann, wodurch sich beträchtliche Änderungen bei der Schmelztemperatur und der Viskosität der Polymere und später auch im Bitumen zeigen können. In (González, et al., 2004) wurden bei recyceltem EVA durch eine Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) größere Unterschiede in der Zusammensetzung festgestellt. So zeigte ein Material einen Schmelzpeak an einer Stelle, wo eine andere Charge keinen aufzeigte. Dies lässt auf das Vorhandensein einer weiteren funktionellen Gruppe und damit Polymersorte schließen, wodurch das Material teilweise nicht sortenrein vorliegt. Trotzdem waren die Kristallisationsgrade insgesamt ähnlich. Außerdem werden die recycelten Polymere mit

thermischen, oxidativen und scherinduzierten Einwirkungen bei der Extrusion stark beansprucht. Dies kann dazu führen, dass die Ketten auseinanderbrechen und sich die molekulare Struktur verändert. Beispielsweise kann durch sechs Extrusionen bei 260 °C das molekulare Gewicht von PP von 270.000 auf 80.000 g/mol reduziert werden. Infolge dessen verändern sich die physikalischen Eigenschaften wie Fließverhalten, Zugfestigkeit und Streckeigenschaften im Vergleich zu frischen Polymeren (Shenoy, 1983), (Akkouri, et al., 2020). Als positiv kann gewertet werden, dass die Kompatibilität zu Bitumen durch das geringere molekulare Gewicht verbessert wird. Weiter ist davon auszugehen, dass Alterungsvorgänge die polymere Struktur verändert haben und somit die Eigenschaften beeinflussen. Zudem liegen in Kunststoffen im Vergleich zu reinen Polymeren eine große Anzahl an Additiven vor. Diese werden sowohl im Herstellungsprozess als auch für das Recycling zugegeben, um die Gebrauchseigenschaften zu verbessern. Es ist davon auszugehen, dass diese die Kompatibilität zu Bitumen und die Eigenschaften des Gemisches beeinflussen können. Durch Thermogravimetrische Analysen (TGA) konnte festgestellt werden, dass in recyceltem EVA Additive vorlagen, welche sogar zu besseren rheologischen Eigenschaften führten, als mit frischem EVA erzielt werden konnten (González, et al., 2004).

Ähnliche Unterschiede wie bei der Dichte, der Polarität und dem molekularen Gewicht existieren bei der Löslichkeit der Komponenten. In Tabelle 3 sind die Löslichkeitsparameter nach Hildebrand und nach Hansen für die Bitumenfraktionen und für einige Polymersorten (Homopolymere) dargestellt. Löslichkeitsparameter sind Kennwerte, die eine Aussage über die Kohäsion, also über die Interaktion von Molekülen zulassen (Redelius, 2004). Der eindimensionale Löslichkeitsparameter nach Hildebrand  $\delta$  beschreibt die Mischbarkeit von unpolaren Materialien und ist daher insbesondere für polymere Strukturen geeignet. Materialien mit gleichen / ähnlichen Hildebrand'schen Löslichkeitsparametern haben eine hohe Wahrscheinlichkeit mischbar zu sein. Außerdem liefert er Hinweise zur Vorhersage des Quellens von Polymeren in Lösemitteln. Da Bitumen als Lösemittel für Polymere fungieren kann, sind in der Literatur einige Angaben dazu zu finden. Nach (Lesueur, 2009) sollte der Hildebrand'sche Löslichkeitsparameter eines Polymers bei ca. 17 bis 18 MPa<sup>0,5</sup> liegen, damit ein kompatibles System mit Bitumen erreicht wird, da dies dem Löslichkeitsparameter der aromatischen Fraktionen entspricht. Da Bitumen allerdings den polaren Materialien zuzuordnen ist, sind die Angaben aus der Literatur zum Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter für die Bitumenfraktionen mit Vorbehalt zu behandeln (siehe Tabelle 3).

Für überwiegend polare Materialien wie Bitumen sollten besser dreidimensionale Löslichkeitsparameter wie der Hansen-Löslichkeitsparameter herangezogen werden, da diese eine wesentlich höhere Genauigkeit liefern. Beim Hansen-Löslichkeitsparameter werden Anteile aus London-Wechselwirkungen<sup>17</sup> (dispenser Anteil D), aus dipolaren Wechselwirkungen<sup>18</sup> (polarer Anteil P) und Wasserstoffbrückenbindungen (H)<sup>19</sup> berücksichtigt. Daraus wird ein Gesamtparameter  $\delta^2$  gebildet, welcher vektoriell einen dreidimensionalen Raum aufspannt. Der Parameterraum wird dabei idealisiert durch eine Kugel mit einem Radius  $R_0$  beschrieben. Durch Berechnung einer Distanz  $R_{AB}$  von zwei Löslichkeitsparametern der Materialien A und B kann eine Einschätzung zur Löslichkeit abgegeben werden. Dabei gilt für  $R_{AB} < R_0$ , dass eine Löslichkeit gegeben ist (Meichsner, et al., 2016). Aus den vorliegenden Literaturwerten konnte berechnet werden, dass die Komponenten des Bitumens das Bestreben haben, Polyethylen und Polypropylen zu lösen, jedoch keine Löslichkeit im chemischen Sinne besteht. Das polare

<sup>17</sup> Schwache Anziehungskräfte zwischen polaren oder unpolaren Molekülen; gehören zu den Van-der-Waals-Kräften

<sup>18</sup> Dipol-Dipol-Kräfte mit permanentem Dipolmoment; gehören zu den Van-der-Waals-Kräften

<sup>19</sup> Intermolekulare Anziehungskraft zwischen einem Wasserstoffatom und einem freien Elektronenpaar

Bitumen und die unpolaren Polyolefine können daher nur schwer miteinander wechselwirken (Yuanita, et al., 2017).

**Tabelle 3:** Literaturangaben zum Hildebrand'schen und Hansen-Löslichkeitsparameter aus (Zhu, et al., 2021), (Lesueur, 2009), (Redelius, 2004), (Camacho, et al., 2017)

	Hildebrand'scher Löslichkeitsparameter $\delta$ [MPa <sup>0,5</sup> ]	Hansen-Löslichkeitsparameter $\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$ [MPa <sup>0,5</sup> ]				
		$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta^2$	$R_0$
<b>Bitumen (-fraktionen)</b>						
Bitumen (gesamt)	-	18,4	3,9	3,6	<b>19,2</b>	<b>5,8</b>
Gesättigte Verbindungen	17,4 - 20,0 14,3	17,7	5,8	2,5	<b>18,8</b>	<b>6,7</b>
Aromaten	19,0 - 22,5 17,8					
Erdölharze	21,9 - 26,6 19,4 - 20,1					
Asphaltene	24,9 - 32,9 19,6 - 26,0 16,4 - 20,4 16,2 - 19,5	19,6	3,4	4,4	<b>20,4</b>	<b>5,3</b>
<b>Polymersorten (Homopolymere)</b>						
Polyethylen (PE)	15,8 - 18,0	15,0	4,2	2,1	<b>15,7</b>	<b>7,4</b>
	16,2 - 16,4	16,8	3,8	3,8	<b>17,6</b>	<b>6,6</b>
Polypropylen (PP)	16,8 - 18,8	17,7	2,9	1,2	<b>18,0</b>	<b>6,2</b>
Polystyrene (PS)	18,0	18,6	1,0	4,1	<b>19,1</b>	<b>k.A.</b>
		22,8	5,8	4,3	<b>23,9</b>	<b>12,7</b>
Polybutadien (PB)	17,0	17,5	2,3	3,4	<b>18,0</b>	<b>6,6</b>
Polyvinylacetat	19,2	18,7	9,8	6,5	<b>22,1</b>	<b>8,3</b>
	17,9					

k.A. = keine Angabe

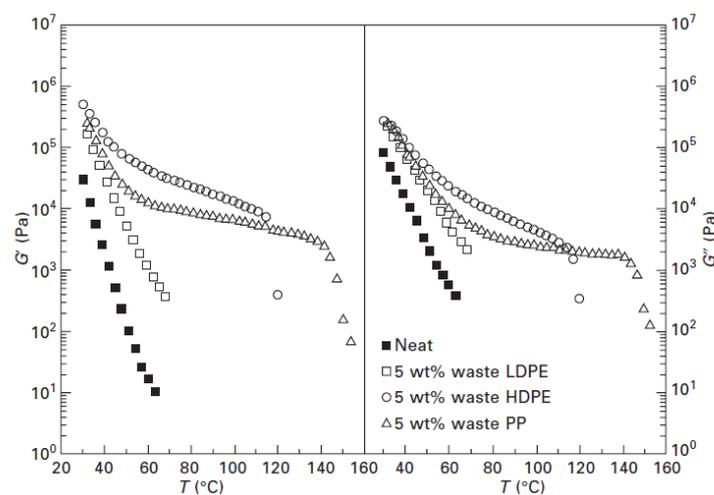
#### 2.4.2. Einflüsse von Polymer- bzw. Kunststoffsorten

In der Literatur ist **Polyethylen (PE)** die am meisten verbreitete (Hinislioglu, et al., 2004) und gleichzeitig die vielversprechendste recycelte Polymersorte zur Anwendung in Bitumen (Casey, et al., 2008). Es bietet neben seinem günstigen Preis Vorteile wie eine gute chemische Beständigkeit, einen hohen Ermüdungs- und Verschleißwiderstand (Hinislioglu, et al., 2004) sowie einen erheblichen Widerstand bei hohen Temperaturen und gegen Alterung (Rahman, et al., 2020). Dabei ist LDPE vor allem durch seine hohe Steifigkeit, aber gleichzeitig auch Dehnfähigkeit bekannt. Auch HDPE hat durch Eigenschaften wie eine hohe Festigkeit, Hitzebeständigkeit und Feuchteresistenz positive Effekte in Bitumen gezeigt (Murphy, et al., 2000). Als nachteilig werden u. a. die hohe Neigung zur Phasentrennung (Murphy, et al., 2001) und die hohen notwendigen Zugabemengen zur Verbesserung von Eigenschaften beschrieben (Rahman, et al., 2020).

Auch **Polypropylen (PP)** gehört in der Literatur zu einer häufig verwendeten Polymersorte zur Anwendung in Bitumen. Es ist dabei unabhängig von seiner Taktizität ein härteres Material als

PE und zeichnet sich durch seine gute Resistenz gegen Hitzeeinwirkungen, seinen Widerstand gegen Verformungen bei hohen Temperaturen und sein viskoses Verhalten bei Raumtemperatur aus (Murphy, et al., 2000). In Bitumen bewirkt es keinen besonders hohen Anstieg der Viskosität auch bei hoher Zugabemenge, was positiv für die Verarbeitbarkeit gewertet werden kann (Rahman, et al., 2020). Es weist jedoch eine vergleichsweise schlechtere Kohäsion zu Bitumen auf (Murphy, et al., 2001). Außerdem kann keine Verbesserung der Elastizität erzielt werden und der Widerstand gegen Kälterisse wird durch den Einsatz von PP geringer (Rahman, et al., 2020).

Auf molekularer Ebene sind Polyolefine wie PE und PP unpolar und haben eine starke Tendenz zu kristallisieren, was Einschränkungen in der Interaktion mit Bitumen mit sich bringen kann (Lesueur, 2009), (Porto, et al., 2019). Als größtes Problem wird immer wieder die daraus resultierende mangelnde Lagestabilität genannt (Polacco, et al., 2006). Dennoch werden in vielen Untersuchungen Vorteile durch die Modifizierung festgestellt. In (McNally, 2011) beispielsweise wird Bitumen mit einer Nadelpenetration von 56 1/10 mm mit 5 M.-% recyceltem LDPE, HDPE und PP modifiziert. Durch die Modifikation steigen der Speicher- und Verlustmodul im Temperatur-Sweep im Vergleich zu reinem Bitumen an (Abbildung 15). Der Speichermodul kann durch die Modifikation mit HDPE um max. 94 % gesteigert werden (mit PP um 88 %, mit LDPE um 85 %), beim Verlustmodul ist lediglich eine Steigerung von ca. 65 % für alle drei Sorten möglich. Damit liegt der Speichermodul bei 30 °C mit HDPE um rund 40 % höher als der Verlustmodul, was eine deutlich stärkere Veränderung der elastischen im Vergleich zu den viskosen Eigenschaften darstellt. Insgesamt am wenigsten verändern sich die viskoelastischen Eigenschaften mit LDPE. Mit ansteigenden Temperaturen (von 30 °C auf max. 150 °C) sinken insgesamt die beiden Moduln für reines als auch modifiziertes Bitumen. Am stärksten ausgeprägt ist der Abfall der Kennwerte für reines Bitumen und die Mischung mit der Polymersorte LDPE, die bei ca. 60 °C bzw. 70 °C in einen viskosen Fließzustand übergehen. Eine deutlich vergrößerte Temperaturspanne vor dem Eintritt des Fließzustandes zeigen die Mischungen mit HDPE und PP. Während die Mischung mit HDPE bei ca. 120 °C abfallende Moduli zeigt, bildet sich bei PP ab ca. 80 °C ein Plateau mit stagnierenden Eigenschaften, und erst bei ca. 150 °C setzt das viskose Fließen ein. Diese Fließtemperaturen spiegeln direkt die molekularen Eigenschaften der Polymersorten wider, da diese die Schmelztemperaturen maßgebend bestimmen.



**Abbildung 15:** Speichermodul (links) und Verlustmodul (rechts) von reinem (neat) und modifiziertem Bitumen (McNally, 2011)

Ein Vergleich von modifiziertem Bitumen mit frischem SBS und verschiedenen recycelten thermoplastischen Materialien (z. B. HDPE) in (Hassanpour-Kasanagh, et al., 2020) hat gezeigt, dass diese recycelten Thermoplasten einen wirksameren Widerstand gegen Verformung bei

hohen Temperaturen bewirken als SBS, da eine größere Steigerung des Schubmoduls bzw. Verringerung des Phasenwinkels bewirkt wurde. Indes war die Kriechnachgiebigkeit von SBS erwartungsgemäß effektiver.

In der einschlägigen Literatur werden auch andere recycelte thermoplastische Polymersorten wie z. B. **Polyethylenterephthalat (PET)** verwendet. Der lineare aromatische Polyester ist hydrophob, hat eine hohe Schmelz- und Glasübergangstemperatur und ist chemisch inert (Alzuhairi, et al., 2016). Bei der Zugabe zu Bitumen erhöht er den Erweichungspunkt, wodurch die Widerstandsfähigkeit von Bitumen gegen die Einwirkung von Wärme erhöht wird. Damit führt er insgesamt zu einer besseren Beständigkeit gegen bleibende Verformungen und Spurrinnen im Vergleich zu unmodifiziertem Bitumen (Kalantar, 2012). Weitere Untersuchungen zum Einfluss von PET auf Bitumen wurden beispielsweise in (Ahmad, et al., 2015), (Maharaj, et al., 2015) und (Alzuhairi, et al., 2016) durchgeführt, worin u. a. festgestellt wurde, dass der hohe Schmelzpunkt von PET von rund 260 °C zu einer grundlegend anderen Wechselwirkung mit Bitumen im Vergleich zu PE oder PP führt, sodass zusätzliche Additive zur Verbesserung der Kompatibilität zu empfehlen sind. (Sojobi, 2016) empfiehlt außerdem, PET aus Post-Consumer-Abfall in höheren Mengen und ausschließlich im Trockenprozess zuzugeben, woraus implizit eine Verwendung im Asphalt resultiert.

In vielen weiteren Studien wurden Untersuchungen beispielweise zur Wirkungsweise von **Polystyrol (PS)** (Akkouri, et al., 2020) oder **Polyvinylchlorid (PVC)** (Köfteci, et al., 2014) durchgeführt. Diese haben eine ähnliche Konfiguration wie PET, da ihre Schmelzpunkte oberhalb von 200 °C liegen, was grundlegend andere Wechselwirkungen mit Bitumen oder Asphalt provoziert. Weiter wurden zahlreiche Studien zu **EVA** (Costa, et al., 2012) oder **Mischungen** z. B. aus EVA und LDPE (Garcia-Morales, et al., 2004) durchgeführt. EVA gilt als wirkungsvoll und kompatibel, jedoch wird durch die Copolymere die Recyclingfähigkeit erschwert. Eine Vielzahl an Autoren (Dixit, et al., 2013) forschte auch zu unspezifischen Gemischen, die im Allgemeinen als „**Plastikmüll**“ bezeichnet werden. Diese sind grundsätzlich schwierig zu beurteilen, da viele Effekte sich überlagern und keine zielsicheren und reproduzierbaren Aussagen zu machen sind.

Die o. g. Polymersorten werden in Deutschland für sehr unterschiedliche Anwendungen in Kunststoffen verwendet. In Abbildung 16 sind typische thermoplastische Kunststoffsorten aufgeführt, welche sich hinsichtlich ihrer Gebrauchstemperatur, ihrer Struktur, ihrem Produktionsvolumen und ihren technischen Eigenschaften unterscheiden.

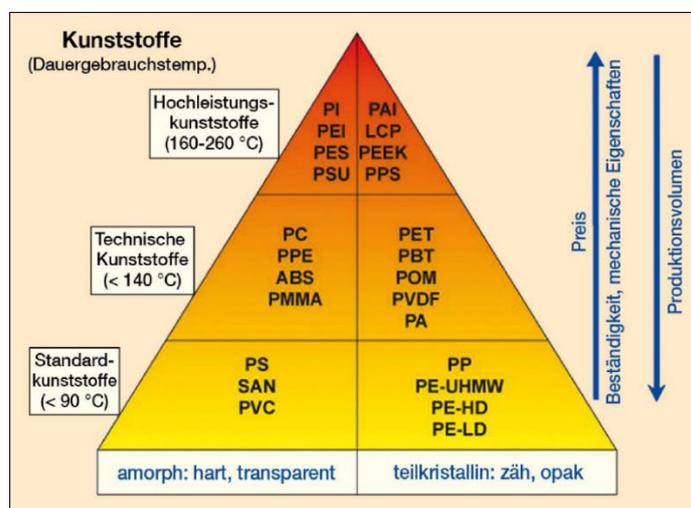


Abbildung 16: Übersicht über thermoplastische Kunststoffsorten (Wöhrle, 2019)

Eine wichtige Grundvoraussetzung für die Anwendung in Bitumen ist der arbeitssichere Umgang bei der Verarbeitung und die Umweltverträglichkeit während der Liegedauer. Weiter sind eine ausreichende Verfügbarkeit und der monetäre Aufwand von Bedeutung. Bei den Standardkunststoffen sind die große vorliegende Anzahl und die dadurch bedingten geringen Kosten meist obligatorisch, was sich bei den technischen Kunststoffen und Hochleistungskunststoffen umgekehrt darstellt. Weniger Unterschiede gibt es bezogen auf die Umweltverträglichkeit. Grundsätzlich werden Kunststoffe durch das Vermischen mit Bitumen an das Bindemittel gebunden, jedoch könnte durch eine vorzeitige Entmischung und anschließendes Herauslösen und Abtragen durch exogene Faktoren eine Belastung für die Umwelt entstehen, welche noch nicht quantifizierbar ist. Unter der Annahme, dass vernetzende Komponenten (Additive) hinzugegeben werden, die eine höhere Lagestabilität und somit Bindung an das Bitumen generieren, könnte dieser Punkt relativiert werden.

Größere Unterschiede gibt es bei der Zusammensetzung und damit in den möglichen Emissionen, die bei der Verarbeitung entstehen können. Sortenreine Kunststoffe sind aufgrund ihrer langkettigen Struktur häufig biologisch inaktiv und toxikologisch unbedenklich. Dennoch gibt es thermoplastische Kunststoffsorten mit leicht flüchtigen Restgruppen, die Emissionen erzeugen können. Dazu kommt bei recycelten Kunststoffen, dass diese meist Restgehalte an Monomeren aufweisen, die bei der Verarbeitung und dem Gebrauch austreten können (Wöhrle, 2019). Daher ist insgesamt darauf zu achten, möglichst sortenreine Materialien zu verwenden.

Grundsätzlich können Emissionen über den sog. MAK<sup>20</sup>-Wert beschrieben werden, welcher Richtwerte für die Konzentration von Stoffen am Arbeitsplatz zur Erhaltung der Gesundheit vorgibt. Je höher dabei der MAK-Wert, desto unbedenklicher ist der Umgang mit diesen Materialien. In Tabelle 4 werden typische MAK-Werte (Wöhrle, 2019) von Monomeren thermoplastischer Kunststoffsorten und der zugehörige Recyclingcode (Verbraucherzentrale, 2022) aufgeführt.

**Tabelle 4:** MAK-Werte und Recyclingcodes von Monomeren (Wöhrle, 2019), (Verbraucherzentrale, 2022)

Monomere	Kunststoffbezeichnung	MAK-Wert [mg/m <sup>3</sup> ]	Recyclingcode
Propylen	PP	17.500	05
Ethylen	HDPE	11.500	02
	LDPE		04
Methacrylsäuremethylester	PMMA	210	07
Styrol	PS	86	06
Vinylchlorid	PVC	5,2	03
Bisphenol A	PC	5,0	07
Terephthalsäure	PET	5,0	01
Diisocyanate	PUR	0,035	07

Der Recyclingcode (Gruppen 01 bis 07) gibt Auskunft über die jeweilige Kunststoffsorte, wobei nur die Gruppen 01 bis 06 tatsächlich einer spezifischen Sorte zugeordnet werden. In die Gruppe 07 fallen alle Kunststoffe, die nicht zu den Gruppen 01 bis 06 gehören. Für den Recyclingprozess hat das Symbol kaum eine Bedeutung und dient lediglich der Kennzeichnung nach dem Recycling (Bosewitz, 2013). Dennoch gibt der Recyclingcode vor allem bei den

<sup>20</sup> Maximale Arbeitsplatz-Konzentrationen, die bei wiederholter und langfristiger Exposition im Allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigt

Gruppen 01 bis 06 indirekt Auskunft über die große Häufigkeit der Kunststoffe und deren gute Recyclingfähigkeit. Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, enthalten die Monomere Ethylen und Propylen nahezu keine toxischen Gefahrstoffe, die bei der Verarbeitung oder bei Gebrauch austreten könnten. Bei Temperaturen zwischen 130 und 180 °C konnte von (Swami, et al., 2012) gezeigt werden, dass es bei den Polyolefinen zu keiner Gasentwicklung und damit zu keinen arbeitsschutzrechtlichen Konflikten kommt. Weitaus problematischer sind die übrigen aufgeführten Monomergruppen, die in häufig vorkommenden und recyclingfähigen Thermoplasten enthalten sind. Monomere mit geringen MAK-Werten, die nicht fest an die Kohlenstoffketten gebunden sind, können aus den jeweiligen Kunststoffen entweichen, wodurch deren Verarbeitung außerhalb geschlossener Kreisläufe möglichst zu vermeiden ist.

Ein weiteres Kriterium bei der Wahl geeigneter polymerer Recyclingprodukte für die Modifizierung von Bitumen ist die Gebrauchstemperatur der Kunststoffe und die damit verbundene Schmelztemperatur der enthaltenen Polymere. Diese sollte möglichst nach oben begrenzt werden, damit keine zu starke Temperaturbelastung für eine Homogenisierung der beiden Phasen von Nöten ist, wodurch gleichzeitig eine bessere Löslichkeit der polymeren Phase in Bitumen gewährleistet werden kann. Neben der Temperatur spielt auch die Morphologie eine entscheidende Rolle. Diese kann, wie in Kap. 2.2 erläutert, sowohl amorph als auch teilkristallin vorliegen. Amorphe Strukturen zeichnen sich auch unterhalb der Schmelztemperatur durch verknäulte Ketten aus, wodurch ein strukturloses System vorliegt. Durch einen Anteil an geordneten Kettensegmenten wie bei teilkristallinen Kunststoffen entsteht insbesondere bei Gebrauchstemperaturen ein flexibleres System, was eine gute plastische Formbarkeit besitzt, jedoch gleichzeitig Bereiche mit einer hohen Festigkeit aufweist. Für eine Verbesserung des Verformungswiderstandes von Bitumen scheinen diese teilkristallinen Strukturen geeigneter zu sein. Ein zu hoher Anteil an kristallinen Strukturen kann sich jedoch negativ auswirken, da ein zu starker versteifender Effekt einsetzen könnte. Umgekehrt besteht bei geringen kristallinen Anteilen durch instabile Kristallgitter die Gefahr einer nur geringen festigkeitsbildenden Wirkung. Ziel der Modifizierung sollte sein, die Eigenschaften der polymeren Struktur auf das Bitumen zu übertragen, damit sich diese auch auf die Eigenschaften des modifizierten Bitumens auswirken können.

### **2.4.3. Einflüsse der Zugabemenge und -form**

Das Gemisch eines modifizierten Bitumens basiert auf einer Dispersion der Polymere im Bitumen, wobei es zu einer molekularen Interaktion beider Bestandteile kommt (Isacsson, et al., 1995). Aus einem physikalischen Mischvorgang resultiert ein zweiphasiges System, in dem die Komponenten in einem metastabilen Gleichgewicht nebeneinander existieren (Polacco, et al., 2006). Dabei liegt meist eine durch die aromatischen Komponenten der Maltene gequollene Polymerphase, neben einer asphaltenreichen Bitumenphase vor (Kalantar, et al., 2012), (Lesueur, 2009). Wie groß der Anteil der jeweiligen Phase ist, hängt neben der Beschaffenheit der Ausgangskomponenten auch von der Zugabemenge der Polymere ab. Wenn der Anteil der Polymere sehr hoch ist, kann es leicht zu einer Phasentrennung kommen, da die Polymere nicht ausreichend von den Maltenen absorbiert werden können (Isacsson, et al., 1995). In diesem Fall liegt eine kontinuierliche Polymerphase neben einer dispergierten Bitumenphase vor. Umgekehrt verhält es sich bei einer geringen Menge an Polymeren, wo eine kontinuierliche Bitumenphase neben einer dispergierten Polymerphase vorliegt. Diese sog. Phasenumkehrungen konnten bei Zugabemengen zwischen rund 4 und 10 M.-% beobachtet werden. Insgesamt verringert sich das Quellvermögen der Polymerphase bei steigender Zugabemenge. Weiter kann die Zugabe von Polymeren zu einer Verfestigung der Maltenphase führen, da ein Großteil der weichen, aromatischen Bestandteile in die Polymerphase eindringen und

dort verbleiben (Lesueur, 2009). In (Becker, et al., 2001) und (Topal, 2010) wurden die Auswirkungen der Zugabemengen konkretisiert, wonach drei verschiedene Fälle unterschieden werden können: Im ersten Fall bewirkt eine Zugabemenge von  $< 4,0$  M.-%, dass sich eine kontinuierliche Bitumenphase mit einer darin dispergierten Polymerphase ausbildet. Aufgrund der Dispergierung sind in der Bitumenphase nur noch wenige Ölanteile enthalten, womit der Anteil an Asphaltenen verhältnismäßig hoch ist. Im zweiten Fall entstehen durch eine Zugabemenge von rund 5 M.-% zwei kontinuierliche Phasen, die ineinander verzahnt sind. Dieses System ist jedoch schwierig zu kontrollieren und weist vermehrt Stabilitätsprobleme auf. Im dritten Fall entsteht durch die Zugabe von  $> 7$  M.-% eine kontinuierliche Polymermatrix mit einer darin verteilten Bitumenphase, was also zu einem System mit Phasenumkehr geführt hat.

Die Zugabemenge wird i. d. R. bezogen auf das Bitumengewicht angegeben und hat sich seit Beginn der Modifizierung stetig verändert. Während man anfangs noch rund 5 bis 10 M.-% zugegeben hat, werden heute meist nur noch ca. 2 bis 3 M.-% zu Bitumen gegeben (Becker, et al., 2001). Bei den recycelten polymeren Werkstoffen werden aufgrund der geringen Kosten, aber auch aufgrund niedrigerer Wirksamkeit, häufig mehr als die o. g. Mengen verwendet (Kalantar, et al., 2012). Grundsätzlich gelten **3 bis 7 M.-%** für die Modifizierung von Bitumen mit recycelten Kunststoffen als zielführend, da bei Zugabemengen  $< 3$  M.-% nur geringe Effekte eintreten und bei  $> 7$  M.-% heterogene Mischungen entstehen können (Akkouri, et al., 2020).

In diesem Zusammenhang muss auch der Einfluss der Zugabeform bzw. die Korngröße berücksichtigt werden. Grundsätzlich gibt es die Möglichkeit, die recycelten Kunststoffe geschmolzen, also flüssig, oder in Form von Granulaten zuzugeben. Die Zugabe in flüssiger Form ist in der Literatur eher wenig verbreitet, z. B. in (Abdel-Goad, 2009) oder (Tunde, et al., 2020), und bringt einen höheren energetischen Aufwand bei der Vorbereitung mit sich. Unterschiede in der Wirkungsweise konnten keine festgestellt werden. Bei der Zugabe von festen Partikeln ist hingegen die Korngröße entscheidend. Je kleiner die Partikelgröße, desto leichter ist das Einmischen in Bitumen bei hohen Temperaturen und desto stabiler ist auch das resultierende System (Lesueur, 2009). Dabei haben sich Partikelgrößen zwischen 2 und 5 mm als günstig herausgestellt (Swami, et al., 2012). Für die Zugabe von Puder ( $< 0,45$  mm) muss das Granulat zunächst unter hohem Energieaufwand in einer Brechmaschine mit flüssigem Stickstoff zerkleinert werden, wobei hierbei die Gefahr des Verklebens besteht. In (Costa, et al., 2012) wird ausgeführt, dass die Zugabe von Granulaten mit kleinen Korngrößen bessere Eigenschaften als puder- / pulverförmige Zugaben aufweisen. In (Köfteci, et al., 2018) wird HDPE als Puder mit einer Korngröße von 75  $\mu\text{m}$  dem Bitumen 160/220 zugegeben. Eine Untersuchung der Lagestabilität mittels Tubentest hat ergeben, dass die Erweichungspunkte und Nadelpenetrationen des oberen und unteren Teils der Tube nahe beieinanderliegen, woraus auf eine lagebeständige Mischung ohne Entmischung geschlossen wurde. Dies könnte auf die kleine Korngröße zurückgeführt werden.

Um einen Einblick in die Auswirkungen verschiedener Zugabemengen auf die Eigenschaften des modifizierten Bitumens zu erhalten, werden nachfolgend die Ergebnisse einer Studie von (Sharma, et al., 2019) vorgestellt. Darin wurden Pellets aus LDPE und HDPE zu einem Bitumen 50/70 bei 160 °C zugegeben und für max. 1,5 h bei max. 2.000 rpm<sup>21</sup> homogenisiert. Die Zugabemengen betragen dabei 1, 3, 5, und 7 M.-%. Die konventionellen Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass die Nadelpenetration mit steigender Zugabemenge aufgrund

---

<sup>21</sup> Revolutions per minute

der Steifigkeitserhöhung sinkt. Dies bringt einen höheren Widerstand gegen Verformung bei hohen Temperaturen mit sich. Gleichzeitig führte eine Erhöhung der Zugabemenge zu einem Anstieg des Erweichungspunktes, sodass eine höhere Resistenz gegen Hitze, also eine geringere Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen vorliegt. Mit diesen Eigenschaften ist das modifizierte Bitumen besonders in warmen Klimaregionen geeignet. Als ungünstig hat sich die Entwicklung der Duktilität herausgestellt, welche mit steigender Zugabemenge sinkt. Somit besteht die Gefahr eines spröden Bindemittelfilmes um die Gesteinskörnung, welcher unter Last und kalter Witterung schneller brechen kann. Untersuchungen zur Lagestabilität haben ein zweiphasiges System in Abhängigkeit der Polymerkonzentration ergeben. Je geringer die Zugabemenge, desto mehr ähnelt das modifizierte Bitumen einer asphaltreichen Phase, worin das Polymer dispergiert ist. Umgekehrt führt eine große Polymermenge zu einer durchgängigen Polymerphase mit dispergiertem Bitumen. Je höher dabei die Polymerkonzentration, desto schlechter verarbeitbar und instabiler hat sich das Gemisch gezeigt. Zusätzliche Analysen mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) haben gezeigt, dass keine Veränderung der Peakpositionen eintritt, sodass eine ausschließlich physikalische Interaktion zwischen Bitumen und LDPE bzw. HDPE vorliegt. Zusammenfassend hat sich eine Zugabemenge von 1 M.-% als wirkungslos gezeigt, umgekehrt wiesen Zugabemengen von 7 M.-% ungünstige Phänomene wie Agglomerate auf. Daher wird für HDPE eine Zugabemenge von 3 M.-% und für LDPE eine Zugabemenge von 5 M.-% empfohlen. In einer weiterführenden Studie der gleichen Autoren wurden die Zugabemengen von LDPE im Bereich von 2, 4, 6 und 8 M.-% variiert (Sharma, et al., 2020). Im Unterschied zu erstgenannter Studie wurde das Material jedoch puderförmig zugegeben, was für eine ungünstige Entwicklung der Eigenschaften sorgte. Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop bestätigen inhomogene Strukturen bei höheren Zugabemengen.

Aufgrund der großen Fülle an literarischen Quellen zu den Auswirkungen verschiedener Zugabemengen sind im Anhang A weitere ausgewählte Erkenntnisse und Empfehlungen zu Zugabemengen in Abhängigkeit des recycelten Kunststoffes zusammengestellt.

#### **2.4.4. Einflüsse auf den Modifikationsprozess**

Bei der Herstellung eines modifizierten Bitumens mit recycelten Kunststoffen gibt eine Vielzahl von Einflussfaktoren, die die Charakteristik des fertigen Produktes bestimmen. Neben den Eigenschaften und Mengen der Ausgangskomponenten ist vor allem der Modifikationsprozess, also u. a. die Temperatur, die Dauer und die Intensität des Mischens entscheidend für die Struktur und die resultierenden Eigenschaften des Gemisches (Becker, et al., 2001). Grundsätzlich unterscheidet man beim Mischen zwischen mechanischem und chemischem Mischen. Beim mechanischen Mischen findet keine chemische Reaktion zwischen den Systempartnern statt und das Zusammenwirken entsteht lediglich durch physikalische Wechselwirkungen. Beim chemischen Mischen hingegen finden chemische Reaktionen statt, die im Endprodukt neue Ausgangskomponenten bilden (Bonnet, 2016). Das Mischen von Bitumen und recycelten thermoplastischen Kunststoffen ist ein mechanischer Prozess, in dem physikalische Wechselwirkungen die Morphologie und die rheologischen Eigenschaften bestimmen (Özdemir, et al., 2020). Die polymere Struktur sollte dabei ihre Eigenschaften während Verarbeitung, Lagerung, Einbau und Gebrauchsdauer beibehalten, um diese auf das Bitumen übertragen zu können (Isacsson, et al., 1995).

Die Mischparameter Temperatur, Zeit und Intensität sind in Abhängigkeit der Bitumen- bzw. Polymersorte und -menge zu wählen und stehen in starker wechselseitiger Beziehung zueinander. Grundsätzlich sollten alle Parameter so niedrig wie möglich gehalten werden, da dies neben energetischen Vorteilen auch geringere thermische und mechanische Belastungen für

die Komponenten mit sich bringt. Einerseits resultiert aus einer hohen Mischtemperatur und Scherintensität eine sehr geringe Viskosität, welche zu einem frühzeitigen Dispergieren und beschleunigten Quellen der Polymere führt, wodurch jedoch gleichzeitig der Zerfall der Polymerketten an sich begünstigt wird. Andererseits sollte bei einem hohen molekularen Gewicht der Polymere auch eine ausreichend lange Mischzeit gewählt werden, damit diese im Bitumen dispergiert werden, da die Diffusion, also die Bewegung eines Makromoleküls im geschmolzenen Zustand, umso kleiner ist, je größer das molekulare Gewicht ist (Kalantar, et al., 2012), (Bonnet, 2016). Entscheidend ist in diesem Zusammenhang auch die Zugabeform des Polymers, da kleine Partikel eine große spezifische Oberfläche aufweisen, dadurch leichter Quellen und schneller vom Bitumen aufgenommen werden (Kalantar, et al., 2012). Mit dem Anstieg der Partikelgröße und der Zugabemenge geht also ein höherer mechanischer Aufwand während des Mischprozesses einher (Gawande, et al., 2012).

### **Temperatur**

Ohne eine ausreichend hohe Mischtemperatur kann das Bitumen aufgrund zu hoher Viskosität nicht gerührt und das Polymer nicht geschmolzen und somit nicht dispergiert werden. Grundsätzlich gilt, je höher die Mischtemperatur, desto schneller verläuft der Mischprozess (Kalantar, et al., 2012). Jedoch führt eine zu hohe Temperatur gleichzeitig zu einer vorzeitigen Alterung und damit Schädigung der Komponenten (Özdemir, et al., 2020). Geringere Mischtemperaturen führen aber auch zu größeren Tropfen der dispergierten Phase, was für eine inhomogenere Mischung spricht, da die Aufnahme des Polymers in der Maltenphase erschwert ist. Daher sind bei der Wahl der Temperatur vor allem die Ausgangskomponenten ausschlaggebend. In der DIN EN 12594 wird vorgegeben, dass Bitumenproben von bis zu 1 l höchstens 120 min bei bis zu 100 °C über dem Erweichungspunkt Ring und Kugel zu erwärmen sind. Für ein Bitumen 50/70 mit einem Erweichungspunkt zwischen 46 und 54 °C bzw. einem Bitumen 70/100 mit einem Erweichungspunkt zwischen 43 und 51 °C bedeutet dies eine Probenvorbereitungstemperatur von max. 140 bis 150 °C. Je härter das Bitumen, desto höher ist diese Temperatur, um eine ausreichend niedrige Viskosität und damit Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. In der DIN EN 12594 und von (Dalhat, et al., 2017) wird empfohlen, Temperaturen von > 200 °C unbedingt zu vermeiden, da diese erhebliche Materialbelastungen mit sich bringen. Zusätzlich wird in (Hunter, et al., 2015) und (Özdemir, et al., 2020) geraten, auch keine Mischtemperatur von > 185 °C zu verwenden, da die öligen Bestandteile des Bitumens sonst frühzeitig verbrennen könnten. Um dennoch eine ausreichende Homogenisierung zu gewährleisten, sollte laut (Kalantar, et al., 2012) wenn nötig eine verlängerte Mischzeit gewählt werden. Ähnlich verhält es sich mit der Temperaturbeständigkeit von polymeren Makromolekülen. Je nach Polymersorte liegen die Schmelzpunkte im Bereich der Probenvorbereitungstemperatur für Bitumen oder deutlich höher. Eine vollständige Zersetzung des Materials ist bei Temperaturen > 300 °C zu erwarten. Dennoch muss auch hier mit einer vorzeitigen Schädigung der Polymerketten bei tieferen Temperaturen kurz oberhalb des Schmelzbereiches gerechnet werden (Polacco, et al., 2006).

Für die Entwicklung der Eigenschaften wurde in (Özdemir, et al., 2020) beobachtet, dass der Anstieg der Mischtemperatur von 150 auf 180 °C keinen eindeutigen Effekt auf den Erweichungspunkt, die Viskosität oder den Komplexen Schermodul zeigt, sodass von keiner Steigerung der Performance gesprochen werden kann. Darüber hinaus hat die Erhöhung der Temperatur einen ähnlichen Effekt wie die Erhöhung der Mischzeit, nämlich ein Sinken der Nadelpenetration, einen Anstieg des Erweichungspunktes und der Temperaturempfindlichkeit.

In (García-Morales, et al., 2006) wurde ein Bitumen 60/70 mit 5 M.-% recyceltem EVA+LDPE gemischt und die Viskosität mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen (120 bis 200 °C)

gemessen. Zu Beginn des Mischprozesses erwärmt sich das Polymer durch das Bitumen und übersteigt nach wenigen Minuten seinen Schmelzpunkt. Diese Schmelzpunktüberschreitung ist zielführend, da sie zu einer homogenen Vermischung von Bitumen und Polymer beiträgt. Durch den Eintrag der Scherung und damit von Scherspannungen verteilt sich das Polymer innerhalb des Bitumens in kleine Tropfen. Die damit beginnende Interaktion beider Komponenten führt zu einem Anstieg der Viskosität über die Zeit (Abbildung 17). Der größte Anstieg der Viskosität findet in den ersten 30 min nach Beginn des Mischprozesses statt. Während dieser Phase quellen die leichten Komponenten des Bitumens die polymere Struktur, was wesentlich die mechanischen Eigenschaften des resultierenden Gemisches beeinflusst. Ein Mischvorgang gilt laut Autoren als abgeschlossen, sobald der Wert der Viskosität konstant ist (stationärer Zustand). Diese These gründet auf den Veränderungen im Mikrostrukturgefüge, welche bei konstanten rheologischen Werten abgeschlossen sein sollen. Bei Variation der Verarbeitungstemperatur ist auffällig, dass hohe Temperaturen (200 °C) zu einem starken Anstieg der Viskosität führen, welche auf Oxidationsvorgänge der Maltene im Bitumen zurückzuführen sind. Bei einer Temperatur von 160 °C wurde eine sog. Koaleszenz beobachtet, also die erneute Verschmelzung von Polymertropfen nach Beendigung des Mischprozesses. Bei Mischtemperaturen von 120 und 140 °C ist dieses Phänomen nicht aufgetreten. Dies ist mit dem Schmelzpunkt der Polymere zu erklären, da dieser für LDPE in unmittelbarer Nähe zu diesem Temperaturbereich liegt und die Koaleszenz damit abmindert.

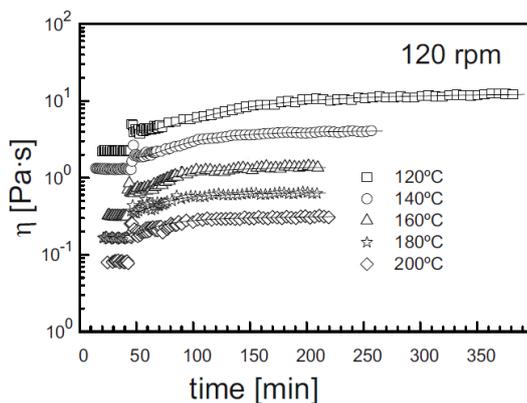


Abbildung 17: Entwicklung der Viskosität über die Temperatur und die Zeit (García-Morales, et al., 2006)

Insgesamt stellte sich bei den Untersuchungen heraus, dass die Temperatur der wichtigste Parameter zur Einflussnahme auf den Mischprozess ist. Es zeigten sich niedrige Scherintensitäten und eine Verarbeitungstemperatur von 160 bis 180 °C als Optimum für derartige Mischungen. Bei einer Senkung der Verarbeitungstemperatur ist eine Verlängerung der Mischzeit notwendig. Ab einer Temperatur von 160 °C findet kein nennenswerter Austausch zwischen Bitumen und EVA+LDPE mehr statt. Auch aus diesem Grund sind die Verarbeitungstemperaturen sorgfältig abzuwägen, da diese vermehrt zu einem Verlust von flüchtigen Bestandteilen, Alterung und ungünstigen Eigenschaften führen können.

### Zeit

Ähnliche Überlegungen wie bei der Mischtemperatur müssen bei der Wahl der Mischzeit durchgeführt werden. Einerseits kann sich durch eine ausreichend lange Mischzeit eine feine Mikrostruktur im Gemisch einstellen (Kalantar, et al., 2012), wodurch die Homogenität des modifizierten Bindemittels gesteigert wird. Andererseits kann zu langes Mischen zu beschleunigter Bitumenalterung aufgrund von anhaltendem Sauerstoffeintrag und zu Agglomeratbildung führen. Grundsätzlich wird durch lange Mischzeiten ein Anstieg des Erweichungspunktes, der Viskosität und des Komplexen Schubmoduls verzeichnet. Dieser Effekt wird durch hohe Scherraten noch verstärkt. Mit weiter steigender Mischzeit schreitet jedoch die Oxidation

der Probe weiter fort, sodass die Effekte sich umkehren können. Bei recyceltem Polyethylen hat die Mischdauer in Kombination mit der Mischtemperatur auch einen Einfluss auf die Lagestabilität. Bei zu geringen Mischtemperaturen kann es zu Phasentrennungen kommen, wenn gleichzeitig die Mischzeit nicht ausreichend gewählt wurde (Özdemir, et al., 2020).

In (Fang, 2014) wurden 4 M.-% recyceltes PE bei 190, 170 und 150 °C mit 3.750 rpm homogenisiert und die Mischzeit zwischen 0,5 und 2 h variiert. Zusätzlich wurde eine Einmischzeit von 5 min gewählt. Nach dem Mischen wurde eine Quellzeit von 10 min ohne mechanische Scherbeanspruchung gewährt. Mittels Fluoreszierender Mikroskopie (FM) konnte herausgestellt werden, dass ein Anstieg der Mischzeit bei 150 °C zu einer kleineren Partikelgröße in der Dispersion führt. Nach 2 h Mischzeit wachsen die Polymerketten aufgrund von Agglomeratbildung wieder zusammen. Die geringste Partikelgröße konnte mit einer Mischzeit von 1,5 h erzielt werden. Diese Mischzeit wurde anschließend unter steigender Mischtemperatur ausgetestet, wobei sich herausstellte, dass die Polymerketten bei 170 und 190 °C ebenfalls zur Agglomeratbildung neigen. Untersuchungen zur Lagestabilität (Tubentest mit EP RuK) bestätigten den Trend. Daher wurden eine Mischtemperatur von 150 °C und eine Mischzeit von 1,5 h als optimal angesehen. Die Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) zeigen, dass die Zugabe von PE die Zersetzung des Gemisches verzögert, also die thermische Stabilität erhöht wird. Bei 220 °C kommt es zu einer ersten Verflüchtigung der leichten Bestandteile des Bitumens, bei 380 °C zersetzen sich die Erdölharze und Asphaltene und bei 550 °C findet der maximale Massenverlust statt.

In (Dalhat, et al., 2017) wird als Faustformel zur Wahl der Mischtemperatur die Schmelztemperatur der Polymersorte + 50 °C angesetzt. Für LDPE ergibt sich daher eine Mischtemperatur von 150 °C, für HDPE von 160 °C und für PP theoretisch von über 200 °C, welche jedoch zu 190 °C gesetzt wurde. Für die Optimierung der Mischzeit wurden Viskositätsmessungen durchgeführt (Abbildung 18). Bei reinem Bitumen kommt es zu einem Anstieg der Viskosität über die Mischzeit, was der Alterung des Materials entspricht. Für die modifizierten Gemische wurde durch Viskositätsmessungen herausgefunden, dass bei LDPE nach 30 min eine konstante Viskosität vorliegt, d. h. es wurde vollständig dispergiert. Für HDPE und PP gilt dies nach etwa 60 min Mischzeit. Somit sind diese Mischzeiten als zielführend anzusehen. Zusätzlich kann für eine erleichterte Mischbarkeit eine vorherige Erwärmung der recycelten Kunststoffe erfolgen.

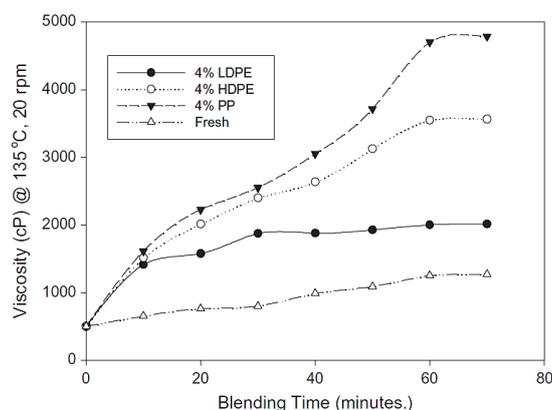


Abbildung 18: Viskositätsmessungen bei 135 °C bei ansteigender Mischzeit (Dalhat, et al., 2017)

### Intensität

Einen weiteren wichtigen Einflussfaktor stellen das Mischzubehör an sich und die einwirkende Intensität dar. In Abhängigkeit der Mischtemperatur und des Rotors, der Gefäßform und -größe sowie der Probenmenge können mehr oder weniger große Scherungen in die Probe eingeleitet

werden. Je stärker die Mischintensität, desto eher ist eine gleichzeitige mechanische Zerkleinerung von Partikeln möglich, die je nach Scherung auch mit einem Anstieg der Temperatur im Rührkessel verbunden ist (Kalantar, et al., 2012). Gleichzeitig lässt sich dadurch die Mischdauer insgesamt verkürzen. Durch eine hohe Scherrate können fein verteilte Tropfen in der Dispersion erzeugt werden, die zu gequollenen Polymeren mit großem Volumen beitragen. Als negativer Effekt wurden durch hohe Scherintensitäten schlechtere Lagestabilitäten in Verbindung mit hohen Temperaturen verzeichnet. Außerdem kann es dadurch zu einer Schädigung und / oder Zersetzung von polymeren Strukturen kommen. Eine Scherrate von bis zu 1.000 rpm hat laut (Özdemir, et al., 2020) keinen Einfluss auf die Bindemittleigenschaften, durch einen Anstieg der Mischintensität auf 20.000 rpm konnten jedoch signifikante Verbesserungen der Eigenschaften detektiert werden. In (Lin, et al., 2019) wurden recycelte Kunststoffe (< 2 mm) vor der Zugabe für 5 min auf 135 °C erhitzt und dann bei 180 °C und 13.000 rpm für 60 min gemischt. Dabei konnte durch die hohe Scherrate ebenfalls eine besonders homogene Mischung erzielt werden. Gleichzeitig findet bei hohen Scherraten mehr Oxidation statt, was mit einem sinkenden Anteil an Aromaten zu erklären ist. Insgesamt sind die Veränderungen, die mittels Scherrate erzeugt werden können, geringer als durch die Mischparameter Temperatur und Zeit (Özdemir, et al., 2020).

In (García-Morales, et al., 2007) wurden die Auswirkungen von Scherintensitäten mit verschiedenen Mischtemperaturen untersucht. Dafür wurde ein Bitumen 60/70 mit 5 M.-% EVA+LDPE bei hohen und niedrigen Scherintensitäten für max. 150 min gemischt und währenddessen sowie im Anschluss untersucht. Als niedrige Scherintensität wurden 20 und 60 rpm bei 180 °C, als hohe Scherintensitäten wurden 9.500, 13.500 und 17.500 rpm bei 150 bis 180 °C ausgetestet. Bei der niedrigen Scherintensität wurde das Drehmoment mit der Zeit aufgezeichnet, wobei durch die Polymerzugabe ein inhomogener Anstieg durch die noch festen Partikel verzeichnet wurde. Erst bei Überschreitung des Polymerschmelzpunktes verringerte sich die Steigung der Kurve, da eine zunehmende Interaktion der Komponenten einsetzte. Das Ende der Mischzeit wurde durch ein konstantes Drehmoment festgelegt. Bei niedriger Scherrate konnte kein wesentlicher Einfluss während die Mischzeit erkannt werden, durch eine Erhöhung der Temperatur verringerte sich die Mischzeit hingegen deutlich. Bei der Analyse der hohen Scherintensitäten wurden während des Mischens alle 15 bzw. 30 Minuten Proben entnommen. Auffallend beim Vergleich mit reinem Bitumen war, dass so gut wie keine Oxidation und damit keine Alterung des Bitumens einsetzte. Durch den hohen Eintrag an Scherkräften kam es vor allem in den ersten 15 Minuten zu einem starken Anstieg der Temperatur. Durch die Polymere stieg die Viskosität an, wobei diese mit 17.500 rpm am höchsten war. Dadurch konnte die Mischzeit reduziert werden. Ein direkter Vergleich zwischen niedriger und hoher Scherintensität zeigte, dass bei 180 °C die Mischzeit mit 120 rpm rund 105 min und mit 13.500 rpm rund 60 min beträgt. Bei 160 °C und 9.500 bzw. 120 rpm ist die Mischzeit ähnlich. Aufgrund der höheren Alterung war der Anstieg der Viskosität bei niedriger Scherintensität signifikanter. Insgesamt konnte geschlossen werden, dass eine hohe Scherintensität eine Reduktion der Mischzeit und Oxidation und damit auch verbesserte Eigenschaften mit sich bringt.

#### **2.4.5. Eigenschaften, Wechselwirkungen und Mikrostruktur**

Die Verwendung von recycelten Kunststoffen in Bitumen für straßenbautechnische Anwendungen hat sich laut einschlägiger Literatur als vielversprechend gezeigt, da Eigenschaften des Bitumens bzw. des Asphalts verbessert werden können. Bei erfolgreicher Vermischung kann beim Einsatz von recycelten Kunststoffen der Widerstand gegen Spurrinnenbildung bei

hohen Gebrauchstemperaturen erhöht werden, ohne dass es zu einer Versprödung im Tieftemperaturbereich kommt. Das Ziel beim Einsatz von recycelten Kunststoffen muss nach (Kishchynskyi, et al., 2016) sein, die Eigenschaften des Gemisches positiv zu beeinflussen, wenn auch nicht in dem Maße wie speziell entwickelte Modifizierungsmittel.

In mehreren Quellen wird zum Einfluss der **konventionellen Eigenschaften** berichtet, dass die Nadelpenetration durch die Einmischung derartiger polymerer Strukturen im Vergleich zu reinem Bitumen sinkt und der Erweichungspunkt steigt (Köfteci, et al., 2018). Dies bedeutet einen Anstieg der Steifigkeit sowie eine geringere Temperaturempfindlichkeit im Bereich hoher Gebrauchstemperatur (Murphy, et al., 2000). Das Sinken der Duktilität wird in (Swami, et al., 2012) durch die Verzahnung der Makromoleküle erklärt, was als ungünstiger Einfluss zu werten ist.

Bei der Untersuchung **rheologischer Eigenschaften** kann eine Verbesserung der Kennwerte durch die Modifizierung festgestellt werden (Naskar, et al., 2010). Eine wichtige Kenngröße ist dabei die Viskosität, welche die Fließeigenschaften des Bindemittels beschreibt und sich in Abhängigkeit der Temperatur ändert. Bei tiefen Gebrauchstemperaturen sollte sie hoch sein, um Risse zu verhindern, bei hohen Verarbeitungstemperaturen sollte sie niedrig sein, um die Gesteinskörnung ausreichend zu ummanteln. Bei einem zu starken Anstieg des Erweichungspunktes und einem deutlichen Absinken der Viskosität wird eine Phasentrennung begünstigt (Murphy, et al., 2000). Durch die Zugabe von recyceltem PE konnte in (Abdel-Goad, 2009) die Viskosität bei hohen Gebrauchstemperaturen gesteigert werden, was zwar die Stabilität des Systems durch das polymere Netzwerk erhöhte, jedoch gleichzeitig die Verarbeitbarkeit erschwerte. In (Wahab, 2011) wird die Zugabe von max. 1 M.-% HDPE empfohlen, um eine ausreichende Verarbeitbarkeit und damit geringe Viskosität beim Mischen und Verdichten zu gewährleisten. Durch einen Anstieg der Zugabemenge steigt die Viskosität. Beim Vergleich von PE und PP konnte in (Murphy, et al., 2001) für PP eine geringere Viskosität konstatiert werden. In (Dalhat, et al., 2017) konnte beim Vergleich von LDPE, HDPE und PP mit HDPE die vergleichsweise höchste Viskosität ermittelt werden, was mit der hohen Dichte und der molekularen Struktur zu begründen ist.

In (Kalantar, et al., 2012) erhöhte sich durch die Modifizierung der Komplexe Schubmodul im Dynamischen Scherrheometer (DSR) bei hohen Temperaturen, was einem Steifigkeitsanstieg gleichkommt. In (Wahab, 2011) wird der Anstieg der Steifigkeit mit einer härteren Bitumensorte verglichen, welche sich durch die Zugabe von 3 M.-% HDPE von Bitumen 160/220 zu Bitumen 100/150 ändert. In (Dalhat, et al., 2017) wird eine Verbesserung des viskoelastischen Verhaltens durch die Zugabe von LDPE, HDPE und PP erzielt, da der Verlustmodul steigt und der Phasenwinkel sinkt.

In (Kalantar, et al., 2012) wird nahegelegt, dass das Tieftemperaturverhalten durch eine Modifizierung mit recycelten Polymeren nicht ungünstig beeinflusst werden sollte. In (Köfteci, et al., 2018) wird durch die Zugabe von HDPE die Kriechsteifigkeit bei -15, -25 und -35 °C im BBR im Vergleich zu reinem Bitumen gesenkt, gleichzeitig steigt der m-Wert leicht an. Dies kann als positiver Einfluss gewertet werden. Durch eine Erhöhung der Zugabemenge auf 6 M.-% verschlechtert sich das Tieftemperaturverhalten. In (Lin, et al., 2019) zeigen die Ergebnisse mit dem BBR, dass keine relevanten Veränderungen im Tieftemperaturverhalten aus der Modifizierung mit „Plastikmüll“ resultieren. Aufgrund einer leichten Erhöhung der Steifigkeit wird empfohlen, die recycelten Kunststoffe nur bei Temperaturen > 0 °C anzuwenden. Insgesamt ist der Einfluss auf die Steifigkeit höher als auf den m-Wert.

In (Lin, et al., 2019) konnte außerdem gezeigt werden, dass sich die konventionellen und die Performance-Eigenschaften von Bitumen mit recycelten Kunststoffen im Bereich hoher Temperaturen verbessern. Dabei konnte eine positive Entwicklung der Kenngrößen aus dem DSR mit hohen Zugabemengen von 8 M.-% „Plastikmüll“ erzielt werden. Eine Begründung könnte laut Autoren eine größere durchgängige Struktur der Partikel sein. Die Entwicklung des Phasenwinkels zeigte einen Abfall der Kurve bei ansteigenden Temperaturen und steigenden Zugabemengen, was bei einem viskoelastischen Material laut Autoren nicht zu erwarten wäre. Die Ergebnisse des MSCR-Tests zeigten eine hohe Rückformbarkeit und eine geringe Nachgiebigkeit (nicht rückverformbare Anteile), also eine hohe Fähigkeit, dauerhaften Verformungen zu widerstehen.

Die Analyse der **Wechselwirkungen** mittels FTIR in (Lin, et al., 2019) haben ergeben, dass keine chemischen Reaktionen zwischen Bitumen und „Plastikmüll“ stattfinden, sodass von einer rein physikalischen Interaktion auszugehen ist. Untersuchungen mittels DSC haben ergeben, dass durch die Modifizierung von Bitumen mit recycelten Kunststoffen physikalische Veränderungen im Schmelzpunkt und bei der Kristallisation beim Hitzeaustausch bewirkt werden. In (Okhotnikova, et al., 2018) wurden zwei recycelte Polyethylene (7 M.-%) mit verschiedenen Schmelztemperaturen (124,1 und 97,1 °C) in ein Bitumen 180/200 bei 180 °C für 3 h mit 420 rpm eingemischt und die Eigenschaften sowie die Wechselwirkungen analysiert. Insgesamt konnte der Erweichungspunkt, die Viskosität und die Tieftemperaturflexibilität gesteigert und die Nadelpenetration im Vergleich zu reinem Bitumen gesenkt werden. Das PE mit hoher Schmelztemperatur konnte dabei einen größeren versteifenden Effekt erzielen. Die Ergebnisse der DSC haben gezeigt, dass durch die Modifizierung mit Bitumen die Schmelztemperatur im Vergleich zu den nicht modifizierten Polymeren um rund 10 °C gesenkt wird, das Schmelzen also früher einsetzt. Dieses Phänomen konnte auch in (García-Morales, et al., 2006) festgestellt werden. Die Begründung liegt in der Verschiebung mancher leichten Bestandteile von Bitumen in die Polymerstruktur. Der Verlauf der Wärmestromkurven hat sich dabei nicht wesentlich verändert. Das PE mit geringerer Schmelztemperatur hat jedoch einen weiten kristallinen Schmelzbereich, was positive Effekte in den Eigenschaften erzeugt. Die Analyse der Oberfläche mittels FM zeigt neben der dunklen, asphaltenreichen Phase eine helle Phase, worin die Polymere und das absorbierte Bitumen, also die leichten Komponenten (Paraffine, Aromaten), sichtbar werden. Es hat sich herausgestellt, dass das modifizierte Bitumen mit PE mit geringerer Schmelztemperatur (97,1 °C) einen höheren Anteil der Polymerphase aufweist, also mehr Quellprozesse und damit stärkere Volumenvergrößerungen stattgefunden haben. Durch diese Interaktion verbessern sich auch die viskoelastischen Eigenschaften des modifizierten Bitumens. Untersuchungen mittels SARA-Analyse haben ergeben, dass durch die Modifizierung der Anteil der gesättigten Verbindungen mit PE mit geringer Schmelztemperatur ansteigt, was ein weiteres Indiz für eine kompatible Mischung ist. Grundsätzlich haben sich jedoch mit beiden Polyethylenen die Anteile der SARA-Fraktionen verändert, da diese in die polymere Struktur eingedrungen sind. Insgesamt kann konstatiert werden, dass das PE mit niedrigerer Schmelztemperatur und weitem kristallinen Schmelzbereich eine höhere Kompatibilität aufweist, das PE mit hoher Schmelztemperatur erfüllt eher die Eigenschaften eines Füllers.

In (García-Morales, et al., 2004) wurden die Fließeigenschaften sowie die **Mikrostruktur** der Bitumensorten 60/70 und 150/200 mit recyceltem EVA mittels DSR, DSC und FM untersucht. Durch Änderungen in der Mikrostruktur, welche durch die Entwicklung einer Polymerphase entstehen, werden auch die Fließeigenschaften und die Performance-Eigenschaften beeinflusst. Reines Bitumen weist bei Temperaturen um bis zu 60 °C ein Newton'sches Fließverhalten auf, bei höheren Temperaturen setzt Fließen ein. Dabei hat ein härteres Bitumen eine

höhere Viskosität als ein weiches. Durch das Rühren bei hohen Temperaturen und Intensitäten steigt die Viskosität aufgrund von Alterung, wobei die Maltene zu Asphaltene oxidiert. Durch die Zugabe von polymeren Strukturen verändert sich das Verhalten von Bitumen und zeigt lediglich bei niedrigen Scherintensitäten Newton'sches Verhalten. Durch hohe Scherraten (oder hohe Temperaturen) wird die Viskosität abgesenkt, was sog. strukturviskosem Verhalten entspricht. Dieses wird umso deutlicher, je höher die Zugabemenge ist. Insgesamt führen hohe Zugabemengen bzw. harte Bitumen zu einer höheren Viskosität. Durch einen Anstieg der Temperatur kann ein Sinken der Viskosität provoziert werden, womit wieder das Fließverhalten eines Newton'schen Fluids vorliegt, wobei der notwendige Temperaturanstieg mit höherer Zugabemenge steigt. Insgesamt kann durch die Modifizierung ein Anstieg der Viskosität und damit verbesserte viskose Eigenschaften bei hohen Temperaturen konstatiert werden. Das Fließverhalten zeigt dabei Abhängigkeiten von der Mikrostruktur und der Morphologie. Die Mikrostruktur in (García-Morales, et al., 2004) entsprach bei einer geringen Zugabemenge einer kontinuierlichen Bitumenphase, in der kleine Polymertropfen durch die leichten Fraktionen des Bitumens gequollen sind. Umgekehrt liegt bei einer hohen Zugabemenge eine kontinuierliche Polymerphase im Bitumen vor. Die Volumenfraktion der polymerreichen Phase steigt in beiden Fällen aufgrund des Quellprozesses über diejenige der Zugabemenge. Um die Quellrate zu beschreiben, wurden die Ergebnisse der DSC hinzugezogen. Dabei ist zu sehen, dass die Schmelztemperatur von modifiziertem Bitumen mit recyceltem EVA im Vergleich zu reinem EVA gesenkt werden kann, was ein Indiz für die Quellfähigkeit ist. Je deutlicher dabei die Schmelztemperatur abgesenkt wird, desto höher ist das Quellvermögen, da die kristallinen Strukturen durch das Bitumen unterbrochen werden und kleinere sowie stärker verteilte Kristalle hervorgehen. Die Schmelztemperatur ist dabei unabhängig von der Zugabemenge und wird lediglich durch die Bitumen- und Polymersorte bestimmt.

Durch einen Vergleich in (Garcia-Morales, et al., 2004) der Ergebnisse aus dem Dynamischen Scherrheometer (DSR) und dem Mikroskop (FM) wird ein Zusammenhang zwischen dem Fließverhalten und der Mikrostruktur hergestellt. Insgesamt verbessert die Zugabe von recyceltem EVA+LDPE die viskoelastischen Eigenschaften. Bei niedrigen Mischtemperaturen nahe des Schmelzpunktes werden lange Schlieren der Polymere in Fließrichtung detektiert, welche auch nach Ende des Mischvorganges beibehalten werden. Bei höheren Temperaturen nehmen die Polymertropfen ellipsoide Formen an, die nach Ende des Schervorganges wieder kugelförmig werden. Durch die Unterschiede in den Formen können andere Viskositäten bewirkt werden. Kugelförmige Tropfen haben eine höhere Viskosität als längliche Streifen, da bei letzteren die Polymere gedehnt werden und somit einen geringeren Scherwiderstand besitzen. Zudem wurde eine kürzere Relaxationszeit für kleine Polymerpartikel festgestellt, da hier das Verhältnis von Grenzflächenspannung zu Tropfenradius geringer ist.

Die Analyse der Mikrostruktur von (Lin, et al., 2019) mittels FM zeigt kleine, unabhängige Partikel bei geringen Zugabemengen von „Plastikmüll“ zu Bitumen, während hohe Zugabemengen räumliche, skelettartige Strukturen ausbilden, woraus eine verbesserte Performance bei hohen Temperaturen resultierte. Untersuchungen mittels FM können Auskunft über die Dispersität, also den Grad der Fragmente der dispergierten Phase, geben, welche über die Auswertung der Partikelanzahl und der mittleren Durchmesser der dispergierten Phase erfolgen kann. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Dispersität von Gemischen aus Bitumen und recycelten Kunststoffen denjenigen aus Bitumen und Gummi entspricht. Somit sind die Anzahl und der Durchmesser der Partikel ähnlich.

#### 2.4.6. Lagestabilität und Alterung

Eine hohe Bedeutung hat die **Lagestabilität** von Bitumen und thermoplastischen recycelten Kunststoffen. Nach (Kalantar, et al., 2012) unterscheidet man beim Mischen von Bitumen und Polymeren grundsätzlich zwischen inkompatiblen, teilweise kompatiblen und kompatiblen Polymeren. Kompatible Polymere können mit konventionellen Gerätschaften zu stabilen Mischungen verarbeitet werden, verbessern die physikalischen Eigenschaften des Bitumens, verhindern eine Phasentrennung und erzeugen damit gute straßenbautechnische Eigenschaften. Teilweise kompatible Polymere verbessern die Eigenschaften in geringerem Maße und man benötigt hohe Temperaturen und Scherintensitäten beim Mischprozess. Inkompatible Polymere bilden (auch makroskopisch) eine heterogene Mischung und beeinflussen lediglich das chemische Gleichgewicht des Bitumens.

Insgesamt kann die Lagestabilität von Bitumen und recycelten Kunststoffen als instabil bezeichnet werden. Am Ende eines Mischvorgangs kommt es zu einer Interaktion der Polymere miteinander, wobei diese Rekristallisieren und nach wenigen Minuten zusammenwachsen. Untersuchungen mittels Tubentest und DSR zeigen instabile Mischungen, worin die Polymere sich bis zu 24 h nach Ende des Mischvorgangs nach oben absetzen können (García-Morales, et al., 2007). Grundsätzlich haben thermodynamisch unterschiedliche Phasen eine Tendenz zur Trennung, was jedoch abhängig von den Unterschieden in der Dichte und der Viskosität und den Lagerungsbedingungen ist (Polacco, et al., 2006). Bei unterschiedlichen Dichten trennt sich die polymerreiche Phase makroskopisch ab, wodurch die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften verschlechtert werden. Große Differenzen liegen bei recycelten thermoplastischen Kunststoffen und Bitumen vor, wodurch eine stabile Mischung erschwert wird (Nouali, et al., 2019). Bei einer Lagerung bei Raumtemperatur ist die Viskosität i. d. R. groß genug, sodass aufgrund der eingefrorenen Morphologie keine Phasentrennung mehr stattfindet. Aufgrund der im Asphaltstraßenbau hohen notwendigen Transport- und Einbautemperaturen ist eine Heißlagerung jedoch nicht zu vermeiden (Polacco, et al., 2006). Weitere Gründe für eine Phasentrennung sind u. a. das hohe molekulare Gewicht und ein zu geringer Anteil an Maltenen im Bitumen für die Solvatisierung<sup>22</sup>. Dadurch sind die Polymere nur physikalisch dispergiert, wodurch sowohl die Kohäsion als auch die Adhäsion verschlechtert werden (Singh, et al., 2013).

Eine wichtige Rolle spielen auch die Bedingungen bei der Probenvorbereitung. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund veränderter Lagerungszeiten andere Morphologien entstehen und sich auf die Eigenschaften der Proben auswirken können (Özdemir, et al., 2020). Die Empfehlung einer Heißlagerung der Proben nach dem Mischprozess, um eine weitere Quellung der Polymere im Bitumen zu bewirken, muss daher abgewogen werden (Abdel-Goad, 2009).

Die **Alterung** von modifizierten Bitumen nach einer Beanspruchung im RTFOT<sup>23</sup> wurde in (Nouali, et al., 2019) untersucht. Diese Alterung führte zunächst, wie erwartet, zu einem Anstieg der Nadelpenetration und einem Absinken des Erweichungspunktes. Durch die Zugabe von polymeren Strukturen sank jedoch die Alterungsrate, d. h. der Unterschied zwischen Anlieferungszustand und RTFOT ist bei den modifizierten Bitumen geringer als bei reinen Bindemitteln. Damit kann auf eine bessere Dauerhaftigkeit der modifizierten Bitumen geschlossen werden. Ähnliche Tendenzen konnten in (Ali, et al., 2019) verzeichnet werden, wobei gezeigt wurde, dass bei reinem Bitumen andere Alterungsvorgänge als bei modifiziertem Bitumen stattfinden.

<sup>22</sup> Assoziation von Molekülen des Lösemittels und des gelösten Stoffes

<sup>23</sup> Rolling thin film oven test

## 2.5 Prüftechnische Ansprache von Bitumen und recycelten Kunststoffen

In diesem Kapitel werden Prüfverfahren vorgestellt, die zur Untersuchung von Bitumen, Kunststoffen und modifiziertem Bitumen genutzt werden können und im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Zwar gehen einige über die Standardprüfungen für bitumenhaltige Bindemittel im Asphaltstraßenbau hinaus, dennoch liefern diese wertvolle weiterführende Informationen über die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Baustoffe.

### 2.5.1. Konventionelle Prüfverfahren

Zu den konventionellen Untersuchungen gehören in der Normung für Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel z. B. der Erweichungspunkt Ring und Kugel, die Nadelpenetration, der Brechpunkt nach Fraaß, die Elastische Rückstellung für polymermodifizierte Bitumen und die Dichte. Da der Brechpunkt nach Fraaß aufgrund seiner großen Streuungen an Bedeutung verloren hat und die Elastische Rückstellung hauptsächlich die Existenz von thermoplastischen Elastomeren belegt, werden im Folgenden ausschließlich die Nadelpenetration, der Erweichungspunkt Ring und Kugel sowie die Dichte betrachtet. In diesem Zusammenhang wird auch die Vorgehensweise zur Bestimmung der Dichte der Kunststoffgranulate beschrieben.

Die **Nadelpenetration (NP)** nach der DIN EN 1426 gibt die Wegstrecke einer genormten Prüfnadel mit 100 g bei 25 °C für eine Belastungszeit von 5 s in eine Messprobe an. Die Konsistenz der Probe wird somit über die Härte des Materials je nach Eindringtiefe beschrieben und für die Klassifikation einer Bitumensorte genutzt. Für ein Bitumen 50/70 im Anlieferungszustand soll die Nadelpenetration nach den TL Bitumen-StB zwischen 50 und 70 1/10 mm und für ein Bitumen 70/100 zwischen 70 und 100 1/10 mm liegen.

Der **Erweichungspunkt Ring und Kugel (EP RuK)** nach der DIN EN 1427 gibt die Äquivalenttemperatur an, bei der eine bitumenummantelte Kugel unter kontrollierten Bedingungen durch einen Ring fällt und eine Strecke von 25,0 mm zurücklegt; hierbei geht das Bitumen vom festen in den fließfähigen Zustand über. Diese Konsistenzänderung kennzeichnet den oberen Wert der Plastizitätsspanne eines bitumenhaltigen Materials. Für ein Bitumen 50/70 im Anlieferungszustand soll der Erweichungspunkt nach den TL Bitumen-StB zwischen 46 und 54 °C und für ein Bitumen 70/100 zwischen 43 und 51 °C liegen.

Die **Dichte** von Bitumen nach der DIN EN 15326 wird mittels Pyknometerverfahren mit Kapillarstropfen bestimmt. Dafür wird ein Pyknometer zu drei Viertel seines Fassungsvermögens mit Bitumen gefüllt und gewogen. Anschließend wird das Pyknometer mit Wasser aufgefüllt und erneut gewogen. Aus den unterschiedlichen Massen und der Dichte des Wassers kann die Dichte des Bitumens berechnet werden (DIN EN 15326, 2009). Die Dichte der Kunststoffgranulate nach der DIN EN ISO 1183-1 wird ebenfalls mittels Pyknometer bestimmt. Auch dabei sind die Masse des Pyknometers mit den Kunststoffgranulaten und die Masse nach Auffüllen mit Wasser ohne Luftblasen zu ermitteln, woraus die Dichte berechnet werden kann (DIN EN ISO 1183-1, 2019). Da erwartet wird, dass die Dichte des Wassers größer als diejenige der Granulate ist, wird Isopropanol<sup>24</sup> zugegeben, welches für ein Absinken der Partikel im Pyknometer sorgt. Um eine genaue Dichtebestimmung zu ermöglichen, wird die Dichte von Isopropanol später herausgerechnet.

### 2.5.2. Rheologische Prüfverfahren

Die Rheologie bezeichnet die Lehre über das Deformations- und Fließverhalten eines Stoffes (Mezger, 2016). In einen Festkörper können Deformationen eingebracht werden, welche bei entsprechend hoher Intensität ein Fließen der Probe und damit den Übergang zum fließfähigen

<sup>24</sup> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (2-Propanol) mit einer Dichte von 0,780 g/cm<sup>3</sup>

Zustand bewirken können. Durch den Eintrag von Scherkräften resultieren Schubspannungen, die zu einer Verschiebung von Molekülen gegeneinander führen können. Dadurch treten wiederum Reibungskräfte auf, die den Widerstand zweier Relativbewegungen zueinander beschreiben. Das rheologische Verhalten ist dabei hauptsächlich abhängig von der Art, Höhe und Dauer der Belastung und der Temperatur.

Mit dem **Dynamischen Scherrheometer (DSR)** können rheologische Eigenschaften bitumenhaltiger Materialien zur Charakterisierung des Verhaltens im fließfähigen Zustand beschrieben werden. Rheologische Parameter können mit Hilfe eines Zwei-Platten-Modells erklärt werden (Abbildung 19). Dieses besteht aus einer beweglichen und einer dazu parallelen, festen Platte, wobei sich die Messprobe dazwischen befindet.

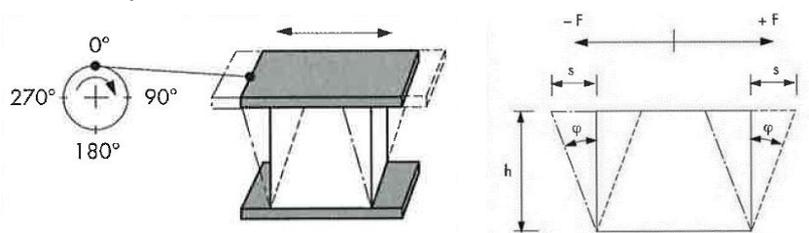


Abbildung 19: Oszillatorische Scherung im Zwei-Platten-Modell (Mezger, 2016)

Die obere bewegliche Platte mit der Fläche  $A$  wird durch eine Scherkraft  $F$  bewegt und die resultierende Geschwindigkeit  $v$  gemessen. Die dabei entstehende **Schubspannung**  $\tau$  im Messspalt  $h$  kann beschrieben werden durch:

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [Pa]}$$

$F$  Kraft [N]  
 $A$  Fläche [m<sup>2</sup>]

Mit den Scherbedingungen der Wandhaftung und des laminaren Fließens (translatorische Bewegung) ist die Geschwindigkeit an jeder Stelle des Messspaltes anders. Dies wird mittels der **Scherrate**  $\dot{\gamma}$  durch folgenden Zusammenhang wiedergegeben:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \text{ [1/s]}$$

$v$  Geschwindigkeit [m/s]  
 $h$  Plattenabstand [m]

Aus diesen beiden Kenngrößen kann die sog. (Scher-) **Viskosität**  $\eta$  oder Zähigkeit bestimmt werden. Sie beschreibt den Widerstand des Materials infolge von Relativbewegungen benachbarter Moleküle:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$$

Man unterscheidet bei der Viskosität zwischen ideal viskosem (Newton'sches Gesetz) und viskoelastischem Verhalten. Bei Viskositäten  $\eta > 10$  kPas ist der elastische Anteil (Hook'sches Gesetz) der Messprobe so groß, dass er einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluss auf die Eigenschaften des Systems hat. Mineralöl und reines Bitumen kann bei ausreichend hoher Temperatur als idealviskose Flüssigkeit bezeichnet werden. Bei tieferen Temperaturen und / oder bei Zugabe von Additiven kann das Verhalten als viskoelastisches Fließen (Maxwell'sches Modell) oder als viskoelastische Deformation (Kelvin/Voigt Modell) beschrieben werden.

Im Gegensatz zu viskosem Fließverhalten, welches durch Fließ- und Viskositätskurven charakterisiert werden kann, wird viskoelastisches Verhalten durch Kriech-, Relaxations- oder Oszillationsversuche beschrieben. Bei Oszillationsversuchen (rotatorische Bewegung) erfolgt eine Auslenkung  $s$  der oberen Platte mit einem Auslenkwinkel  $\varphi$  (Abbildung 19). Neben der Wandhaftung gilt als Scherbedingung auch die homogene Verformung der Probe über den gesamten Messspalt. Die eintretende **Scherdeformation**  $\gamma$  kann beschrieben werden mit:

$$\gamma = \frac{s}{h} = \tan(\varphi) [\%]$$

$s$  Auslenkung [m]  
 $\varphi$  Auslenkwinkel [°]

Bei Oszillationsversuchen kann je nach Eigenschaft der Messprobe und je nach Versuchsrandbedingungen (ideal-)elastisches, (ideal-)viskoses oder viskoelastisches Materialverhalten geprüft werden. Bitumen und modifizierte Bindemittel verhalten sich im Gebrauchstemperaturbereich viskoelastisch. Eine wichtige materialspezifische Größe von Bitumen ist dabei der **komplexe Schubmodul**  $G^*$ , der den Widerstand der Messprobe gegen eine aufgebrachte Verformung wiedergibt und somit als Maß für die Steifigkeit gilt. Im oszillierenden Modus kann  $G^*$  über zwei zeitabhängige Funktionen beschrieben werden:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} [\text{Pa}]$$

Die Schubspannungs- und Deformationsfunktion verlaufen in Form von Sinuskurven, d. h. bei oszillierender Auslenkung resultieren sinusförmige Scherbeanspruchungen (Abbildung 20).

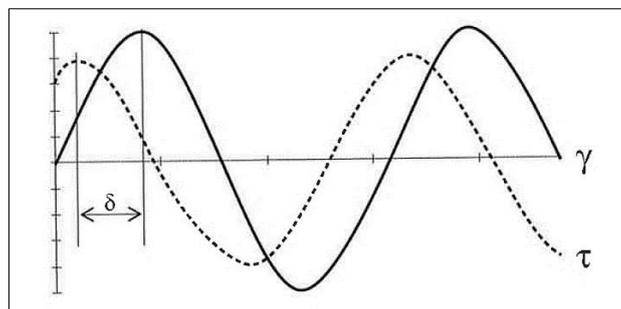


Abbildung 20: Zeitabhängige Funktionen  $\tau$  und  $\gamma$  und Phasenverschiebungswinkel  $\delta$  (Mezger, 2016)

Da die Bedingungen bei Oszillationsversuchen instationär sind, sich also im Laufe der Zeit ändern, wird das Ergebnis als eine mathematisch komplexe Zahl dargestellt. Diese komplexe Zahl  $G^*$  setzt sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen, die den Anteil an elastischem und viskosem Verhalten wiedergeben. Das elastische Verhalten wird durch den Speichermodul  $G'$  (Realteil) beschrieben und gilt als Maß für die während des Scherprozesses gespeicherte Deformationsenergie, die nach der Belastung für die Rückverformung zur Verfügung steht. Dementgegen beschreibt der Verlustmodul  $G''$  (Imaginärteil) den viskosen Anteil einer Messprobe, also die während des Scherprozesses verbrauchte und damit verloren gegangene Deformationsenergie (z. B. Fließen). Die Beziehung zwischen dem komplexen Schubmodul und seinen Anteilen kann mittels des Satzes von Pythagoras beschrieben werden:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

Bei viskoelastischem Materialverhalten kommt es aufgrund der elastischen und viskosen Verformungsanteile zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen der sinusförmigen Schubspannungs- und der Deformationsfunktion, welche durch den Winkel  $\delta$  beschrieben wird. Dieser

sog. **Phasenverschiebungswinkel** liegt im Bereich von  $0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$ . Ein idealelastisches Verhalten wird durch einen Phasenwinkel von  $\delta = 0^\circ$  und ein idealviskoses Verhalten durch  $\delta = 90^\circ$  beschrieben. Das viskoelastische Materialverhalten liegt also im Bereich zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Im Zusammenhang mit den Anteilen des komplexen Schubmoduls gibt der  $\tan(\delta)$  im Vektordiagramm eines rechtwinkligen Dreiecks das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil an.

Zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen können der komplexe Schubmodul und der Phasenwinkel mittels eines Temperatursweeps, also durch stufenweise Veränderung der Temperatur, nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) bestimmt werden. Hierbei wird standardmäßig im Temperaturbereich zwischen 30 und 90 °C bei einer konstanten Frequenz von 1,59 Hz mit einem Plattendurchmesser von 25 mm und einem Spaltabstand von 1 mm eine Verformung im linear-viskoelastischen Bereich aufgebracht und eine oszillierende Scherspannung gemessen. Die Ergebnisse können in Form von Isochronen, als Black-Diagramm oder Cole-Cole-Diagramm angegeben werden.

Zur Beschreibung des Verhaltens bei tiefen Temperaturen kann das **Biegebalken-Rheometer (BBR)** nach der AL BBR-Prüfung genutzt werden. Dabei wird ein balkenförmiger Probekörper im Drei-Punkt-Biegeversuch bei zwei Prüftemperaturen (-10 bzw. -16 °C und -22 °C) durch eine konstante Prüflast  $P$  von 980 mN für 240 s belastet, wodurch sich am unteren Rand des Probekörpers eine Biegezugspannung ergibt. Aus der gemessenen Kriechdurchbiegung wird in Abhängigkeit der Geometrie und der Last die **Biegekriechsteifigkeit  $S_m$**  in Abhängigkeit der Zeit berechnet.

$$S_m(t) = \frac{P \cdot L^3}{4 \cdot b \cdot h^3 \cdot \delta(t)} \text{ [MPa]}$$

$P$	Prüflast [mN]	$L$	Länge [mm]
$b$	Breite [mm]	$h$	Höhe [mm]
$\delta(t)$	Durchbiegung des Probekörpers zum Zeitpunkt $t$ [mm]		

Dieser Quotient aus Biegespannung und -verformung stellt den Verformungswiderstand der Probe dar. Die Auswertung des Versuchs erfolgt über zeitabhängige Regressionsfunktionen, die die Biegekriechsteifigkeit und den  $m$ -Wert wiedergeben. Der  **$m$ -Wert** stellt den Absolutwert der Steigung der Kurve des Logarithmus der Biegekriechsteifigkeit gegen die Zeit dar und dient der Beurteilung der Relaxationsfähigkeit des Bindemittels. Aus diesen Funktionen wird der Belastungszeitpunkt nach 60 s ausgewertet und die **kritischen Temperaturen  $T$** , bei denen die Biegekriechsteifigkeit 300 MPa ( $T_{S=300}$ ) bzw. der  $m$ -Wert 0,3 ( $T_{m=0,3}$ ) beträgt aus den Prüfergebnissen berechnet. Dabei ist die höhere der beiden Temperaturen maßgebend, da ab dieser das Risiko für kältebedingte Rissbildung erreicht ist. Dennoch werden im Rahmen der Auswertung immer beide Temperaturen betrachtet, damit auch die Unterschiede zwischen den beiden Temperaturen sichtbar werden.

### 2.5.3. SARA-Analyse

Zur Analyse der strukturellen Zusammensetzung von Bitumen kann eine SARA-Analyse mittels Dünnschicht-Chromatographie und anschließender Flammen-Ionisationsdetektion durchgeführt werden. Diese Methode beruht auf der IP 469, wonach die Bitumen in drei Laufgängen mittels verschiedener Lösemittel chromatographisch in die vier **SARA**-Fraktionen gesättigte Kohlenwasserstoffe (**S**aturates), Aromaten (**A**romatics), Harze (**R**esins) und Asphaltene (**A**sphaltenes) aufgetrennt werden. Dadurch zeigt sich die Löslichkeit von Komponenten in organischen Lösemitteln. Dafür werden die Proben auf mit Kieselgel beschichtete Quarzstäbchen (sog. Chromarods) aufgetragen und die einzelnen Fraktionen durch den Auftrag der Lösemittel

herausgelöst. Durch Verbrennen der Chromarods im Flammen-Ionisationsdetektor kann die vorhandene Ionenmenge erfasst und in einem Chromatogramm dargestellt werden. Darin sind vier Peaks zu finden, welche jeweils für eine der herausgelösten SARA-Fractionen stehen. Die Flächen unter den Peaks beschreiben die jeweilige Intensität der Fractionen, welche in Prozent angegeben werden. In der Literatur findet man Angaben zu den typischen Größenordnungen der vier Fractionen bei Straßenbaubitumen. Diese wurden in Kap. 2.1 bereits teilweise genannt und sind hier tabellarisch (Tabelle 5) zusammengefasst.

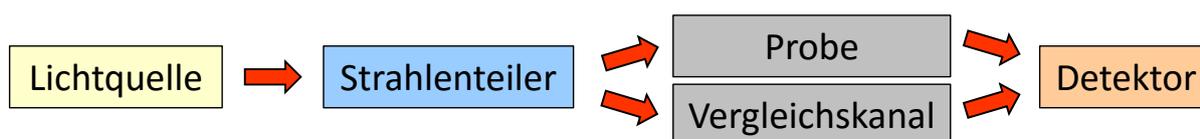
**Tabelle 5:** Literaturangaben zu SARA-Fraktionsanteilen von Straßenbaubitumen

[%]	Ges. KW (S)	Aromaten (A)	Harze (R)	Asphaltene (A)
Nach (Lesueur, 2009), unspezifisch	5 - 15	40 - 65	30 - 45	5 - 20
Nach (Simnofske, 2020), für Bitumen 50/70	4,0	41,1	33,0	22,0

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

Die Spektroskopie ist ein Verfahren, mit der Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie anhand eines Spektrums untersucht werden können (Hecht, 2019). Dieses Spektrum ist für jede Probe charakteristisch und wird durch eine Lichtquelle erzeugt. Im Falle der Infrarotspektroskopie dringen Infrarotstrahlen in eine Probe ein und regen die Moleküle darin zum Schwingen an. Die Frequenz dieser Schwingungen ist dabei abhängig von den Molekülmassen und den Bindungen. Je größer die molare / atomare Masse, desto niedriger die Frequenz, und je stärker die Bindung, desto höher ist die Frequenz. Die durch infrarotes Licht erzeugten Frequenzen werden über die Absorption der Strahlung durch die Probe beschrieben. Die Lichtintensität wird bei denjenigen Frequenzen geschwächt, wo eine Schwingung bzw. Rotation der Atome und Bindungen erzeugt wird. Hinter der Probe wird das verbliebene, nicht absorbierte Licht gemessen und in einem Absorptionsspektrum in Form von Banden aufgetragen (Lehmann, 2010). Die Lage dieser Banden kann über die Wellenlänge  $\lambda$  oder gebräuchlicher über den reziproken Wert, die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$ , charakterisiert werden. Die Wellenzahl ist dabei proportional zu der Frequenz. Damit stehen hohe Wellenzahlen für eine kleine atomare bzw. molekulare Masse und feste Bindungen. Typische Wellenzahlen eines IR-Spektrums bewegen sich zwischen 4.000 und 400 1/cm (Hesse, 2016).

In Abbildung 21 ist die grundlegende Funktionsweise eines Spektrometers schematisch dargestellt. Das infrarote Licht wird durch einen Strahlenteiler in zwei Kanäle geleitet, wo es durch die zu untersuchende Probe als auch durch einen leeren Vergleichskanal geleitet wird. Die Differenz der Strahlungsintensität, die hinter der Probe und dem Vergleichskanal gemessen wird, beschreibt die Absorption der Probe. Absorbierte Wellenlängen werden als oszillierende Intensitäten vom Detektor erfasst und als Interferogramm, also als eine Funktion der Zeit, aufgetragen. Durch eine mathematische Fourier-Transformation kann das frequenzabhängige Spektrum erzeugt werden, welches die Absorptionsbanden wiedergibt (Hesse, 2016).



**Abbildung 21:** Schema der Infrarotspektroskopie in Anlehnung an (Fox)

Bei der Interpretation eines FTIR-Spektrums sind neben der Lage der Bande (Wellenzahl) auch die Intensität der Peaks und die Form (Breite) zu berücksichtigen. Das wichtigste Merkmal, die Wellenzahl, gibt an, welche Arten an funktionellen Gruppen im Molekül vorliegen.

Aufgrund des geringen Gewichts des Wasserstoffatoms schwingen diese Gruppen (z. B. OH, CH) relativ schnell und damit bei hohen Wellenzahlen über 2.400 1/cm. Dies wird im Fall von gesättigten Verbindungen noch begünstigt. Ungesättigte Verbindungen (Doppel- oder Dreifachbindungen) schwingen im Bereich zwischen 2.400 bis 1.500 1/cm und damit bei niedrigeren Frequenzen, da die Bindungen instabiler sind. Ein besonderer Bereich stellt der Spektralbereich  $< 1.500$  1/cm dar, da hier häufig eine Überlagerung von Schwingungen stattfindet, welche schwer zu interpretieren sind. Dieser sog. Fingerprintbereich ist für jedes Material einzigartig, da darin Einfachbindungen alleine oder in Phase mit anderen Gruppen schwingen können. Diese sog. Gerüstschwingungen lassen meist keine eindeutige Zuordnung in eine charakteristische funktionelle Gruppe zu und können häufig nur über Literaturabgleiche interpretiert werden (Hesse, 2016).

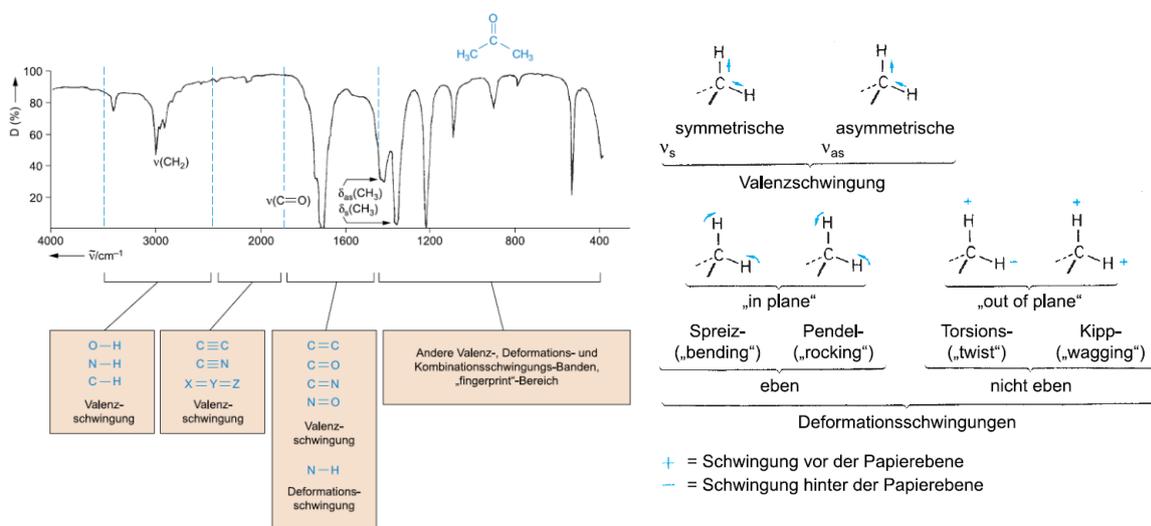


Abbildung 22: Beispiel eines FTIR-Spektrums (links) und Schwingungsformen (rechts) (Hesse, 2016)

Ein Beispiel für ein FTIR-Spektrum zeigt Abbildung 22 (links), welches auf der Ordinate die Durchlässigkeit  $D$  der Strahlung durch die Probe und charakteristische Wellenzahlbereiche  $\tilde{\nu}$  auf der Abszisse enthält. Die Durchlässigkeit (Transmission) stellt dabei das Gegenteil der Absorption (Extinktion) der Strahlung dar, wobei beide Parameter als Darstellungsform genutzt werden können.

Neben der Lage der Bande ist es ebenfalls wichtig, die Intensität eines Peaks und seine Form zu analysieren. Eine hohe Intensität spricht meist auch für eine starke Absorption des infraroten Lichts und damit für eine hohe Polarität des Moleküls. Eine Schwingung und damit die Absorption von Licht wird grundsätzlich erst dann im Spektrum sichtbar, wenn es zu einer Änderung des Dipolmoments kommt. Dies bedeutet, wenn zwei Atome mit unterschiedlicher Elektronegativität gegeneinander, also asymmetrisch schwingen, ändert dies das Dipolmoment und damit die Intensität des Peaks. Eine starke Änderung des Dipolmoments wird vor allem bei Molekülen mit hoher Polarität beobachtet. Durch die Breite des Peaks lässt sich meist nur etwas über die Eindeutigkeit der vorliegenden Verbindung aussagen. Dabei stehen enge, scharfe Peaks für klar abzugrenzende funktionelle Gruppen und breite Peaks für mehrere, evtl. überlagerte Signale und damit weniger eindeutige Verbindungen (Lehmann, 2010). Zudem muss bei der Interpretation der Banden auch die Art der erzeugten Schwingung berücksichtigt werden. Grundsätzlich unterscheidet man bei der Anregung durch infrarotes Licht zwischen Schwingungen, die längs der Bindungsachse verlaufen (sog. Valenzschwingungen  $\nu$ ), und Schwingungen, die zu einer Änderung des Winkels in der molekularen Ebene („in plane“) oder aus der Ebene heraus („out of plane“) führen (sog. Deformationsschwingungen  $\delta$

bzw. r) (siehe Abbildung 22, rechts). Bei den translatorischen Valenzschwingungen unterscheidet man zwischen symmetrischen ( $v_s$ ) und asymmetrischen ( $v_{as}$ ) Schwingungen der Atome bzw. Moleküle gegeneinander. Schwingen die Atome mit gleicher Auslenkung hin und mit Resonanz zurück, ändert sich das Dipolmoment nicht und die Schwingung wird als „IR-inaktiv“ bezeichnet. Dies trifft auf symmetrische Valenzschwingungen zu. Ändert sich jedoch das Gesamtmoment des Moleküls durch eine unterschiedlich starke Auslenkung und Resonanz, liegt eine „IR-aktive“ Schwingung vor, welche eine asymmetrische Valenzschwingung sein kann. Bei den rotatorischen Deformationsschwingungen können in der Ebene Spreiz- („bending“) oder Pendelschwingungen („rocking“) bzw. aus der Ebene heraus Torsions- („twist“) oder Kippschwingungen („wagging“) vorliegen. Deformationsschwingungen aus der Ebene heraus liegen typischerweise bei aromatischen Strukturen vor (Hecht, 2019), (Hesse, 2016). Eine Übersicht über die Schwingungsformen zeigt Abbildung 22, rechts.

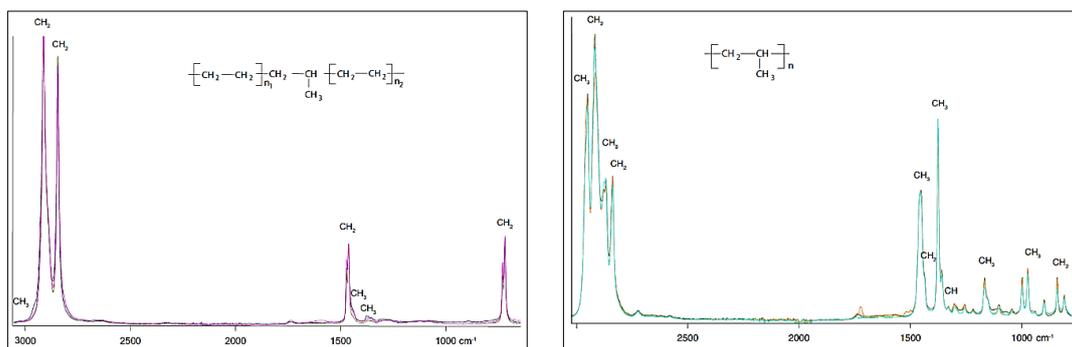


Abbildung 23: Sortentypische Spektren für Polyethylen (links) und Polypropylen (rechts) (Allscher, 2015)

Für sortenreine Polymere existieren in der Literatur typische Spektren, die als Vergleichswerte dienen können. Dabei ist insbesondere die Wellenzahl ein charakteristisches Kriterium für die Spezifikation. Die Intensität als auch die Form der Peaks kann gerätespezifisch streuen und sollte daher nicht als Kennzeichnung beim Vergleich genutzt werden. In Abbildung 23 sind typische Extinktionsspektren (absorbierte Strahlung) von Polyethylen und Polypropylen zu sehen; Tabelle 6 enthält die zugehörigen Wellenzahlen. Zur Unterscheidung von LDPE und HDPE sollte sich auf die vorhandenen Methylgruppen ( $\text{CH}_3$ ) konzentriert werden, da diese i. d. R. bei LDPE häufiger vorkommen.

Tabelle 6: Sortentypische Wellenzahlen von Polyethylen und Polypropylen (Allscher, 2015)

Polyethylen			Polypropylen		
Bindung	Bereich	Modus	Bindung	Bereich	Modus
$\text{CH}_3$	2975 - 2950	$v_{as}$	$\text{CH}_3$	2975 - 2950	$v_{as}$
$\text{CH}_2$	2940 - 2915	$v_{as}$	$\text{CH}_2$	2940 - 2915	$v_{as}$
			$\text{CH}_3$	2885 - 2865	$v_s$
$\text{CH}_2$	2870 - 2840	$v_s$	$\text{CH}_2$	2870 - 2840	$v_s$
$\text{CH}_2$	1480 - 1440	$\delta$	$\text{CH}_2$	1480 - 1440	$\delta$
$\text{CH}_3$	1465 - 1440	$\delta_{as}$	$\text{CH}_3$	1465 - 1440	$\delta$
$\text{CH}_3$	1390 - 1370	$\delta_s$	$\text{CH}_3$	1390 - 1370	$\delta$
			$\text{CH}$	1360 - 1320	$\delta$
			$\text{CH}_3$	1170 - 1160	$\delta$ / „wagging“
			$\text{CH}_3$	1000 - 950	$\delta$ / „rocking“
			$\text{CH}_2$	825 - 790	$\delta$ / „rocking“
$(\text{CH}_2)_n$ $n > 5$	732 - 728	„rocking“			
$(\text{CH}_2)_n$ $n > 5$	722 - 712	„rocking“			

### 2.5.5. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) ist ein Verfahren, mit der die thermische Stabilität eines Materials bis zur Zersetzung erfasst werden kann (Özdemir, et al., 2020). Dafür wird eine Probe z. B. unter dynamischen Bedingungen durch stetige Temperaturerhöhung belastet und deren Masseänderungen in Abhängigkeit der Temperatur aufgezeichnet. Diese Änderungen der Masse resultieren aus Reaktionen wie Zersetzungen, Oxidationen oder Verflüchtigungen von Komponenten, die u. a. mit Stickstoff provoziert werden. In Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur der Polymere muss der Prüftemperaturbereich gewählt werden. Für thermoplastische Kunststoffe aus organischen Polymeren wie PE und PP sollte bis ca. 800 °C geprüft werden. Die thermische Beständigkeit einer Probe drückt sich durch die Temperaturen aus, bei denen nennenswerte Massenverluste eintreten, welche sich in der thermogravimetrischen Kurve (TG-Kurve) als Stufe bemerkbar machen. Je vielfältiger die Zusammensetzung, desto mehr Stufen enthält die Kurve, da sich die Bestandteile bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzen (DIN EN ISO 11358-1, 2022).

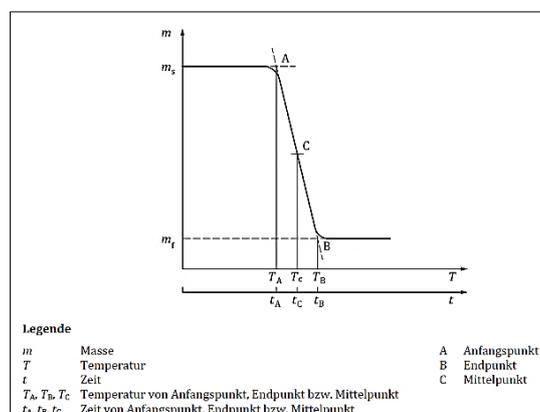


Abbildung 24: Beispiel für eine TG-Kurve mit einstufigem Massenverlust (DIN EN ISO 11358-1, 2022)

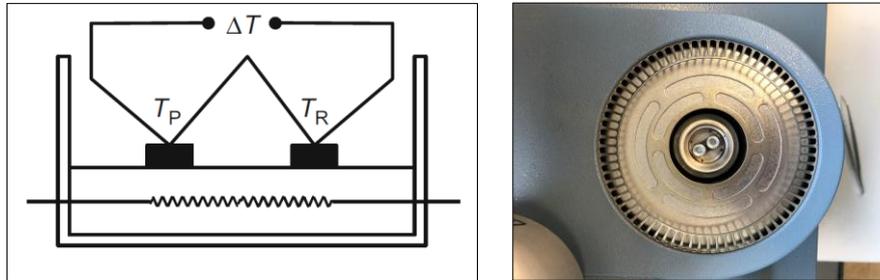
In Abbildung 24 ist beispielhaft ein einstufiger Massenverlust dargestellt, wie er typischerweise für reines Polyethylen und Polypropylen eintritt. Aus den Punkten A (Anfangspunkt der Zersetzung) und B (Endpunkt der Zersetzung) können die Temperaturen  $T_A$  und  $T_B$  abgelesen werden, also diejenigen, bei denen die Zersetzung beginnt und endet. Darüber hinaus kann aus der Masse  $m_f$  am Ende der Zersetzung geschlussfolgert werden, wie hoch der prozentuale Anteil der Zersetzung insgesamt ist. Wenn dieser nicht bei 100 % liegt, kann daraus implizit herausgelesen werden, wie hoch der Anteil an anorganischen Komponenten sein muss, da diese sich unter diesen Bedingungen nicht zersetzen und als Restmasse zurückbleiben. Dies ist vor allem bei recycelten Kunststoffen ein relevanter Wert, da dadurch auf evtl. Verunreinigungen und / oder Additive geschlossen werden kann.

### 2.5.6. Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)

Die Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) ist ein thermoanalytisches Verfahren nach der DIN EN ISO 11357-1, welches die Differenz zweier Wärmeströme, nämlich zwischen der Messprobe und dem Referenztiegel, erfasst und diese als eine Funktion der Temperatur angibt. Der **Wärmestrom** beschreibt die Gesamtmenge an übertragbarer Wärme, welcher als Integral über die Zeit angegeben wird:

$$Q = \int \frac{dQ}{dt} dt \text{ [W] oder [mW]}$$

Bei der Versuchsdurchführung werden der Tiegel mit der Messprobe und der Referenztiegel mit Luft gleichzeitig durch ein Heizgerät mit steigenden Temperaturen belastet. Wenn zwischen der Messprobe und dem Referenztiegel keine Temperaturdifferenz besteht, wird dies durch eine konstante Funktion, der sog. Basislinie, im Thermogramm angezeigt. Die Basislinie ist der Teil der Kurve, bei dem kein thermischer Vorgang stattfindet.



**Abbildung 25:** Links: Funktionsprinzip der DSC (Bonnet, 2016). Rechts: Messprobe und Referenztiegel in der DSC

Tritt eine Änderung in der Kurve auf, ist diese i. d. R. in Form einer Stufe oder eines Peaks zu erkennen, was ein Indiz für eine chemische Reaktion oder Phasenumwandlung im Material ist. Dabei entsteht eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen den beiden Tiegeln (Abbildung 25). Diese Differenz ist auf Unterschiede zwischen den Wärmekapazitäten, also der erforderlichen Wärmemenge zur Temperaturerhöhung unter konstantem Druck, zurückzuführen. In Abhängigkeit von der Art des thermischen Vorgangs ist der resultierende Wärmestrom in der Messprobe geringer (exothermer Vorgang) oder größer (endothermer Vorgang) als im Referenztiegel. Exotherm bedeutet die Abgabe bzw. das Freiwerden von Energie, endotherm bedeutet die Aufnahme von Energie aus der Umgebung.

Bei teilkristallinen Polymeren kommt es beim Zuführen von Wärme aufgrund der amorphen und kristallinen Morphologie zu zwei Phasenübergängen. Beim Schmelzen der amorphen Anteile findet der Phasenübergang 2. Ordnung bei einer polymerspezifischen Glasübergangstemperatur statt. Dieser ist meist durch eine Stufe in der Kurve gekennzeichnet, wodurch sich die Temperaturdifferenz und damit der Wärmestrom sprunghaft ändert. Bei PE und PP liegt dieser unterhalb von 0 °C. Bei weiterem Zuführen von Wärme wird die Kristallit-Schmelztemperatur und somit der Phasenübergang 1. Ordnung überschritten, wobei die Energie durch den Schmelzvorgang endotherm verbraucht wird. In der DSC kommt es zu einer Temperaturdifferenz zwischen Mess- und Referenzprobe, welche sich durch einen Schmelzpeak im Thermogramm äußert (Abbildung 26). Dieser Peak kennzeichnet den Schmelzbereich des polymeren Materials, der je nach Anordnung der Ketten bzw. Kristalle unterschiedlich ausgebildet und geformt sein kann (Bonnet, 2016). Je größer und perfekter die vorhandenen Kristalle, desto höher ist die erforderliche Schmelztemperatur und desto schärfer ist der Peak (Dingenouts, et al., 2015). Im Gegensatz zum idealen Einkristall, welcher ein sehr kleines Verhältnis von Oberfläche zu Volumen (O/V-Verhältnis) hat, haben die Kristalle teilkristalline Polymere größere O/V-Verhältnisse, was die Schmelztemperatur reduziert. Sie bilden außerdem keine fehlerfreien Kristallgitter, wodurch sich der Peak und damit der Schmelzbereich insgesamt über eine große Fläche erstreckt (Universität Bayreuth, 2022). Die Breite des Schmelztemperaturbereiches wird von der Lamellendicke bestimmt. Beim Aufheizen schmelzen zunächst kleine Kristalle, und erst durch weitere Wärmezufuhr können sich auch die größeren Kristalle lösen (Universität Bayreuth, 2022). Die Art, Form, Größe und Größenverteilung der Kristalle hängen neben der molaren Masse und der Struktur der Polymere u. a. entscheidend von der thermischen Vorgeschichte und damit von der vorangegangenen Kristallisation ab (Dingenouts, et al., 2015).

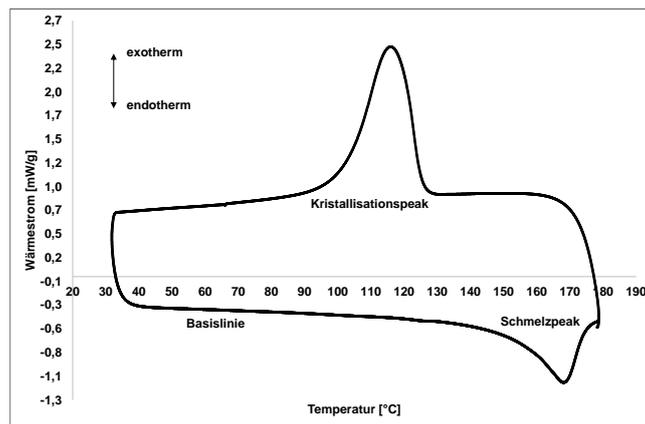


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Thermogramms eines teilkristallinen Polymers

Beim Abkühlen eines polymeren Materials kommt es mit der Kristallisation zu einem exothermen Phasenübergang, welcher sich im Thermogramm durch einen Kristallisationspeak äußert (Abbildung 26) (Bonnet, 2016). Durch den Effekt der Unterkühlung beginnt die Kristallisation häufig erst bei niedrigeren Temperaturen als der Schmelztemperatur. Wie stark dieser Effekt eintritt, hängt von der Keimbildung ab. Je geringer die Keimbildungsrate, also je langsamer die Kristallisation, desto stärker die Unterkühlung und desto breiter der Peak. Eine geringere Kristallisation kann ebenfalls durch eine schnelle Abkühlung provoziert werden, da den Ketten nur wenig Zeit für eine reguläre Anordnung bleibt und sie schnell unbeweglich werden (Universität Bayreuth, 2022). Insgesamt gilt, je größer der Anteil der kristallinen Bereiche, desto höher ist die Schmelz- und desto geringer die Kristallisationstemperatur (Dingenouts, et al., 2015).

Wie bereits erwähnt werden die messbaren Effekte beim Schmelzen in hohem Maße von der vorangegangenen Kristallisation beeinflusst. Bei recycelten Kunststoffen entspricht dies meist dem Erstarrungsvorgang aus der Schmelze nach der Herstellung im Extruder. Somit wird beim 1. Aufheizen in der DSC die thermische Vorgeschichte des Materials abgebildet. Aufgrund dieses starken Einflusses der Kristallisation auf den Schmelzvorgang führt man in der Praxis häufig ein 2. Aufheizen durch, um die Form, Größe und Größenverteilung der Kristalle aus der vorangegangenen Kristallisation zu egalisieren und lediglich das charakteristische thermische Materialverhalten zu bewerten. Im Thermogramm der DSC gibt die Fläche unter dem Peak (Abbildung 27) die umgesetzte Schmelz- ( $\Delta H_m$ ) bzw. Kristallisationsenthalpie ( $\Delta H_c$ ) an, also die Menge an aufgenommener bzw. abgegebener Wärme, woraus der **Kristallisationsgrad K** berechnet werden kann:

$$K = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 [\%] \text{ bzw. } [K.\-%]$$

$\Delta H_m$  Schmelzenthalpie [J/g]

$\Delta H_m^0$  Schmelzenthalpie für reinen Kristall [J/g]: PE = 293 J/g und PP = 207 J/g

Allgemein gilt, dass sich der Kristallisationsgrad abhängig von der Struktur des Polymers, der thermischen Vorgeschichte und den Bedingungen bei der Kristallisation, also Temperatur, Abkühlgeschwindigkeit etc., einstellt (Dingenouts, et al., 2015). Er dient als Orientierungshilfe für Aussagen über die morphologische Gefügestruktur. Weitere Erläuterungen zum Kristallisationsgrad wurden in Kap. 2.2 getätigt.

Zur quantitativen Auswertung eines Thermogramms können nachfolgende Überlegungen hilfreich sein. In Abbildung 27 sind schematisch ein Schmelz- und ein Kristallisationspeak inkl. relevanter Kennwerte zu sehen. Die erste Abweichung zur Basislinie stellt den Beginn eines thermischen Vorgangs dar. Diese sog. Onsettemperatur ist relevant, weil hierdurch der Beginn

des Schmelz- bzw. Kristallisationsvorganges beschrieben werden kann. Die letzte Abweichung vor Erreichen der Basislinie zeigt die Endtemperatur des Vorgangs (sog. Endsettemperatur), also wann der Kunststoff vollständig aufgeschmolzen und damit verarbeitbar ist, oder wann er seine vollständige Festigkeit wieder erreicht hat (Bonnet, 2016). Implizit sind darin auch Aussagen zur Verteilung der Kristalle enthalten, da breite Schmelz- bzw. Kristallisationsbereiche für eine hohe Kristallgrößenvielfalt und enge Bereiche für eine geringe Kristallvielfalt sprechen (Frick, et al., 2013). Bei niedrigeren Temperaturen schmelzen zuerst kleine Kristalle mit dünnen Lamellen, mit zunehmender Temperatur beginnen dann größere Kristalle mit dickeren Lamellen aufzuschmelzen.

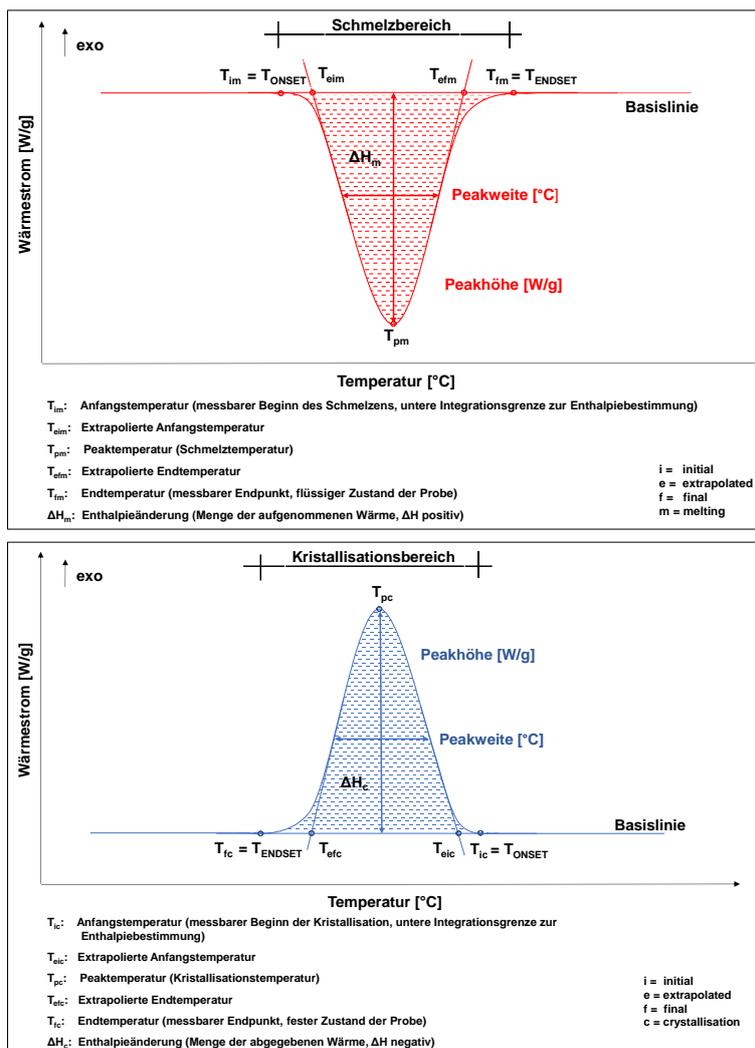


Abbildung 27: Charakteristische Kennwerte eines Peaks infolge Schmelzen (oben) und Kristallisieren (unten)

In unmittelbarer Nähe zur On- und Endsettemperatur liegen die extrapolierten Anfangs- bzw. Endtemperaturen, welche aufgrund der Peakform berechnet werden und evtl. erste oder letzte Schwankungen vor Erreichen der Basislinie ausschließen. Zudem können darin Aussagen zur Symmetrie der Umwandlung enthalten sein, welche über die Abweichung zur Peaktemperatur berechnet werden kann. Die Peaktemperatur (Schmelz- bzw. Kristallisationstemperatur) ist eine der wichtigsten Kenngrößen für die Materialcharakterisierung. An dieser Stelle finden die meisten Umwandlungen statt, womit hier auch die häufigste vorhandene Kristallstruktur vorliegt, da gleiche Kristallgrößen bei gleichen Temperaturen schmelzen bzw. kristallisieren. Die Peakhöhe beschreibt den Abstand zwischen Basislinie und Peaktemperatur. Je größer die Peakhöhe, desto mehr Kristalle einer Größe liegen vor. Bei besonders reinen Proben ergibt

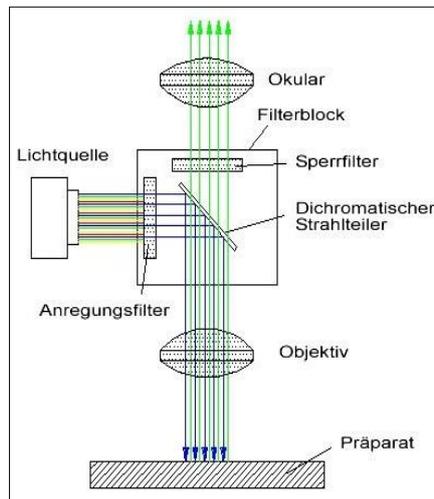
sich daher meist auch eine große Peakhöhe. Die Peakweite gibt den Abstand zwischen der extrapolierten Anfangs- und Endtemperatur an und wird auf der halben Peakhöhe bestimmt. Die Peakweite gibt die Verteilung und damit die Vielfalt der Kristallgrößen (Polydiversität) an und kann daher eine ähnliche Aussage wie die Onset- bzw. Endsettemperatur liefern. Bei hochreinen Proben ist der Abstand zwischen Onset- und Endsettemperatur und damit die Peakweite gering. Im Gegensatz dazu zeigen verunreinigte Proben deutlich breitere Peaks und auch insgesamt veränderte Formen. Interessanterweise bleibt die Peakfläche und damit die Umwandlungsenthalpie jedoch meist unverändert, sodass diese u. U. exakter zu bestimmen ist als die notwendige Umwandlungstemperatur (Dingenouts, et al., 2015).

Bei der Durchführung von Messungen mittels DSC sollten einige Prinzipien beachtet werden (Frick, et al., 2013): Um mehrere Messungen miteinander vergleichen zu können, ist es von Vorteil, sämtliche Messparameter gleich bzw. vergleichbar zu wählen. Dies gilt insbesondere für die Start- und Endtemperatur, für die Heizrate und für die Masse der Probe. Für eine sinnvolle Erfassung von Phasenumwandlungen ist es empfehlenswert, die Starttemperatur mindestens 50 °C unterhalb, und mindestens 20 °C oberhalb des zu erwartenden Effektes zu wählen. Sollte es aufgrund von größeren Unterschieden von Materialien nicht möglich sein, gleiche Start- und Endtemperaturen anzusetzen, sollten zumindest gleiche Prüftemperaturspannen zugrunde gelegt werden. In (Naskar, et al., 2010) wurde festgestellt, dass unterschiedliche thermische Belastungen zu unterschiedlichen Kristallisationsprozessen führen. Die Heizrate sollte in Abhängigkeit des zu messenden Effektes (Schmelz- oder Glasübergangstemperatur) festgelegt werden. Dabei sind für kleine Effekte wie Glasübergangsstufen möglichst hohe Heizraten (min. 20 K/min), und für große Effekte wie Schmelzvorgänge möglichst niedrige Heizraten (10 K/min) sinnvoll. Insgesamt gilt jedoch, dass durch hohe Raten auftretende Effekte deutlicher hervorgehoben werden können. Bei der Probenmasse sollte beachtet werden, dass große Einwaagen bei kleinen erwarteten Effekten und kleine Einwaagen bei großen erwarteten Effekten zielführend sein können. Generell werden Einwaagen zwischen 5 und 20 mg empfohlen. Bei Messungen mit unterschiedlichen Probenmassen erfahren die Materialien unterschiedliche zeitliche Erwärmungen, welche die Ergebnisse verzerren. Durch einen Anstieg der Probenmasse verzögert sich außerdem die Wärmeleitung, woraus höhere Schmelztemperaturen resultieren. Weitere Einflussfaktoren sind außerdem die Probenaufgabe- und die Probenebenheit. Je größer dabei die Auflagefläche ist, desto besser ist der Wärmeübergang zwischen Probe und Tiegelboden. Ähnliches gilt gleichermaßen für die Ebenheit der Probe. Durch Unterschiede in der Ebenheit können sich Abweichungen in den Basislinienverläufen ergeben, welche sich besonders beim 1. Aufheizen bemerkbar machen. Darüber hinaus beeinflusst auch eine Berührung des Tiegelrandes die Wärmeübertragung, weswegen eine symmetrische Positionierung in der Mitte anzustreben ist (Frick, et al., 2013).

### **2.5.7. Fluoreszierende Mikroskopie (FM)**

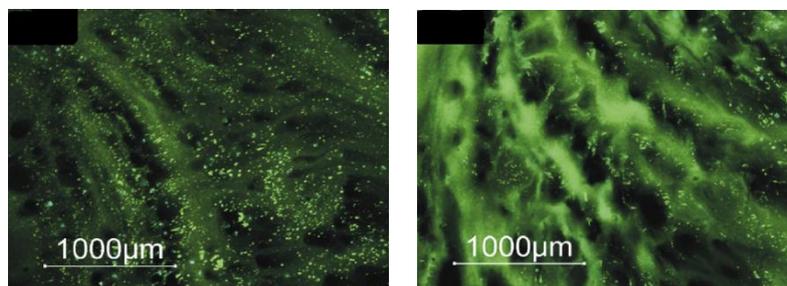
Als Fluoreszenz wird die Eigenschaft von Atomen oder Molekülen bezeichnet, die Licht (Photonen) bei einer kurzen Wellenlänge absorbieren und dadurch in einen angeregten, energetisch höheren Zustand springen. Bei Rückkehr in den Grundzustand wird dieses Licht als Energieüberschuss bei einer langen Wellenlänge wieder emittiert. In einem Mikroskop wird eine Probe mit Licht mit entsprechender Wellenlänge beleuchtet, um die Elektronen anzuregen, und gleichzeitig wird das emittierte Licht, welches die Probe abgibt, gesammelt und abgebildet (Carl Zeiss Microscopy, 2019). In Abbildung 28 ist der grundlegende Aufbau eines Auflichtmikroskops mit fluoreszierendem Filter zu sehen. Der Anregungsfilter dient der Filterung des Licht-

tes aus der Lichtquelle, sodass nur Wellenlängen, die zur Anregung der Moleküle in den energetisch höheren Zustand beitragen (zwischen 420 und 490 nm), hindurchkommen. Der dichromatische Strahlteiler sorgt dafür, dass das Licht hinter dem Anregungsfilter vollständig auf die Probe geleitet wird und gleichzeitig das fluoreszierende Licht, welches die Probe emittiert, hindurchgeht. Der Sperrfilter im Strahlengang wiederum lässt nur den Wellenlängenbereich des entsprechenden Moleküls hindurch ( $> 510$  nm), sodass dem Betrachter nur die relevanten Wellenlängen gezeigt werden (DIN EN 13632, 2010), (Optische Systeme Jülich).



**Abbildung 28:** Prinzip der Auflicht-Fluoreszenz (Optische Systeme Jülich)

Zur Analyse von kolloid-dispersen Systemen kann mittels Fluoreszierender Mikroskopie (FM) die Anordnung bzw. die Verteilung der Phasen nach der DIN EN 13632 untersucht werden. Voraussetzung für die FM ist, dass es im System Bestandteile gibt, die durch fluoreszierendes Licht angeregt und dadurch sichtbar werden. Bei Bitumen liegen im kolloidalen System eine kohärente Maltenphase und eine darin dispergierte Asphaltphase vor (Kap. 2.1.1). Aufgrund des hohen Anteils an Ringsystemen werden hauptsächlich die Aromaten, aber teilweise auch die Harze, unter fluoreszierendem Licht sichtbar, indem sie je nach Belichtungszeit heller (z. B. gelb oder grün) erscheinen, wohingegen die anderen Bestandteile dunkler / schwarz emittiert werden (Lesueur, 2009), (Handle, et al., 2016). Bei der Modifizierung von Bitumen mit Polymeren kommt eine dritte Phase hinzu, die sich im Bereich der Maltene des Bitumens ansiedelt und dort sichtbar wird (Abbildung 29). Voraussetzung dafür ist, dass die zugegebenen Polymere ebenfalls fluoreszieren.



**Abbildung 29:** Beispiele von Strukturen von recyceltem PE in Bitumen unter FM (Fang, 2014)

Im Fall der Polymersorten PE und PP ist dies grundsätzlich nicht zutreffend. Sie verfügen in reiner Form über keinerlei chemische Komponenten wie aromatische Ringsysteme, Estergruppen, etc., die für eine fluoreszierende Wirkung sprechen würden. Dennoch werden recycelte Kunststoffe mit diesen Polymersorten unter dem Mikroskop im Bitumen (teilweise) sichtbar, was mehrere Ursachen haben kann (Shimadzu Laborwelt). Zum einen werden die recycelten

Kunststoffe von den Bestandteilen der Maltenphase umschlossen, da die leichten Komponenten versuchen, die Kunststoffe zu lösen und sich dafür zwischen den Ketten anzusiedeln. Aufgrund deren Fluoreszenz werden die Kunststoffe dann sichtbar. Zum anderen können sich entweder durch den Recycling- oder Mischprozess Sauerstoffverbindungen an den Polymerketten anlagern, woraus sich Hydroxyl- oder Carbonylgruppen bilden, welche fluoreszieren können und dadurch sichtbar werden. Nicht auszuschließen ist außerdem, dass die in den recycelten Kunststoffen vorliegenden Additive ebenfalls über fluoreszierende Eigenschaften verfügen. Am Wahrscheinlichsten wäre eine Kombination aus diesen Faktoren.

Untersuchungen zeigen, dass die meisten modifizierten Bitumen heterogen vorliegen, jedoch unterscheiden sich die Dispersionen unter dem Mikroskop. Die Verteilung der Polymerphase kann bei Vergrößerungen um das 500 bis 1.000fache detektiert werden. Nach (Isacsson, et al., 1995) unterscheidet man zwischen Bindemitteln mit einer kontinuierlichen Bitumenmatrix, worin Polymerpartikel dispergiert sind, und Bindemitteln mit einer kontinuierlichen Polymermatrix, worin Bitumenbestandteile fein verteilt vorliegen. Nach der DIN EN 13632 unterscheidet man neben den beiden o. g. Zuständen auch Gemische, die sich am Rande der Phasenumkehr bewegen und beide Phasen gleichzeitig sichtbar werden. Zur Beschreibung der Vermischung der beiden Phasen können nach der DIN EN 13632 die Adjektive „homogen“ oder „inhomogen“ verwendet werden, wobei homogen eine annähernd regelmäßige bzw. gleichmäßige Verteilung der Partikel der dispergierten Phase in der kontinuierlichen Phase beschreibt. Weitere Merkmale wie die Partikelgröße und die -form der dispergierten Phase können ebenfalls für die Charakterisierung genutzt werden. Zusammengefasst kann die Verteilung der Partikel mit verschiedenen Kriterien bewertet werden, welche in Tabelle 7 zusammengestellt sind.

**Tabelle 7:** Kriterien und Kategorien zur Beschreibung der Partikelverteilung (DIN EN 13632, 2010)

Kriterium	Kategorie	Kode
Kontinuierliche Phase	Kontinuierliche Polymerphase	P
	Kontinuierliche Bitumenphase	B
	Beide Phasen kontinuierlich	X
Beschreibung der Phase	Homogen	H
	Inhomogen	I
Beschreibung der Größe	Klein (< 10 µm)	S
	Mittel (zwischen 10 µm und 100 µm)	M
	Groß (> 100 µm)	L
Beschreibung der Form	rundlich	r
	Streifen	s
	Sonstiges	o

Zur Untersuchung eines Polymermodifizierten Bitumens mittels FM soll nach der DIN EN 13632 eine repräsentative Probe nach der EN 58 entnommen und nach der DIN EN 12594 vorbereitet werden. Danach wird die Probe in eine Aluminiumschale gegossen, welche in einem Sandbad steht, wodurch ein gleichmäßiges Abkühlen auf Raumtemperatur gewährleistet wird. Anschließend wird die Probe über Nacht auf mindestens -20 °C abgekühlt, wodurch sie brüchig wird. Durch händisches Brechen oder Schneiden mit dem Messer kann die Probe in kleine Stücke zerteilt und mit der frischen Bruchfläche auf einen Objektträger gelegt werden. Damit eine ebene und möglichst waagrechte Oberfläche entsteht, ist auf der anderen Seite ein Schutzglas anzubringen. Grundsätzlich ist darauf zu achten, dass sich keine Luftbläschen zwischen Probe und Schutzglas befinden. Die Probe ist zügig bei Raumtemperatur zu untersuchen, da sich sonst die Phasen gegeneinander verschieben und das Ergebnis verfälschen können.

## 2.6 Fazit zum Stand der Wissenschaft

Bei der Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen müssen eine Vielzahl an Einflüssen berücksichtigt werden. Die Zusammensetzung des Bitumens wird hauptsächlich durch das verwendete Rohöl und den Herstellungsprozess in der Raffinerie beeinflusst. In Abhängigkeit davon bildet sich je nach Bitumensorte das kolloidale System aus, wobei sich insbesondere ein hoher Anteil an Maltenen (Aromaten) positiv auf das Anlösen von polymeren Strukturen auswirkt (Kap. 2.4.1).

Die Zusammensetzung der recycelten Kunststoffe wird maßgebend von der Herkunft und dem Recyclingprozess bestimmt. Je nach ursprünglicher Verwendung liegen Vorbelastungen (z. B. Alterungserscheinungen) vor und sind Additive enthalten, die die Eigenschaften beeinflussen. Dazu kommen thermisch / mechanische Beanspruchungen und weitere Additive aus dem Recyclingprozess, welche die molekulare Struktur verändern (Kap. 2.2.5). Aufgrund der guten Recyclingfähigkeit werden hauptsächlich thermoplastische Polymerstrukturen in Bitumen eingesetzt. Sie verfügen über eine ähnliche Verhaltensweise wie Bitumen, nämlich dass sie bei hohen Temperaturen erweichen und formbar sowie bei Gebrauchstemperaturen fest und widerstandsfähig sind. Somit sind sie aufgrund ihrer strukturellen Voraussetzungen für die Modifizierung von Bitumen geeignet. Weiter erscheint eine teilkristalline Morphologie zur Verbesserung des Verformungswiderstandes günstig, wobei sowohl ungeordnete, amorphe Kettensegmente als auch geordnete kristalline Bereiche nebeneinander existieren. Bei Gebrauchstemperaturen liegen damit plastisch formbare neben festen unbeweglichen Bereichen vor, was sich günstig auf die Eigenschaften von Bitumen auswirkt. In diesem Zusammenhang ist auch die Schmelztemperatur der teilkristallinen Polymere entscheidend, da diese für eine gute Mischbarkeit unterhalb der Verarbeitungstemperatur von Bitumen ( $< 185\text{ °C}$ ) liegen sollte (Kap. 2.4.2). Die laut Literatur am häufigsten verwendete Polymersorte ist Polyethylen, jedoch sind auch eine Vielzahl an weiteren Sorten und Mischungen daraus zu finden. Neben einer ausreichenden Verfügbarkeit und geringen Erwerbskosten sollten insbesondere Umweltwirkungen wie Emissionen Kriterien sein, die die Wahl beeinflussen. Dabei sollten Materialien mit hohen MAK-Werten bevorzugt werden, da sie einen arbeitssicheren Umgang gewährleisten (Kap. 2.4.2).

Grundsätzlich ist bei Bitumen und thermoplastischen Kunststoffen von einer ungünstigen Kompatibilität auszugehen, da größere Unterschiede in der Dichte, Polarität und Löslichkeit vorliegen. Dennoch besitzen recycelte thermoplastische Kunststoffe das Potenzial, die Eigenschaften von Bitumen zu verbessern. Dies konnte u. a. mit recyceltem PE gezeigt werden, da hiermit eine Steigerung der Viskosität, der Kohäsion und der Hitzeresistenz erzielt werden konnte, obwohl oder gerade weil durch das Recycling lokale Schäden an der Polymerkette vorlagen (Kap. 2.4.1). Eine Veränderung oder sogar Verbesserung der Kompatibilität könnte daher vorliegen, da sowohl thermisch / mechanische Vorbelastungen Veränderungen in der Polymerkette bewirken als auch die enthaltenen Additive neue funktionelle Gruppen ausbilden, was zu einer Erhöhung der Polarität insgesamt führt. Ein direkter Vergleich von frischem und recyceltem Polyethylen hat gezeigt, dass frisches PE zur Verbesserung der Kompatibilität eine zusätzliche plastifizierende Komponente (z. B. Öl) benötigt, wobei dies bei recyceltem PE nicht notwendig war (Kishchynskyi, et al., 2016).

Neben der Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien kommt dem Modifikationsprozess eine hohe Bedeutung zu. Mit einer Zugabemenge zwischen 3 und 7 M.-% können homogene und stabile Mischungen erzeugt werden, wodurch auch erkennbare Veränderungen bzw. Verbesserungen in den Eigenschaften auftreten (Kap. 2.4.3). Beim Mischen sollte darauf geachtet werden, dass die Mischtemperatur die Schmelztemperatur der Polymere überschreitet, jedoch

maximal eine Temperatur von 185 °C gewählt wird, um eine vorzeitige Alterung des Bitumens zu verhindern. Generell kann durch die Mischtemperatur der größte Einfluss auf das resultierende Gemisch genommen werden. Die Mischzeit und die Mischintensität sind in Abhängigkeit der Mischtemperatur und der Mischapparatur zu wählen. Gängige Mischzeiten liegen zwischen 0,5 und 2 h. Grundsätzlich sollte die Mischzeit so kurz wie möglich, aber so lange wie nötig sein. Bei der Mischintensität muss zwischen niedrigen Scherraten (ca. 100 bis 2.000 rpm) und hohen Scherraten (ca. 10.000 bis 20.000 rpm) unterschieden werden. Durch niedrige Scherraten kann sich die Mischzeit erheblich verlängern. Dies gilt insbesondere bei niedrigeren Mischtemperaturen. Bei hohen Scherraten besteht aufgrund der hohen Kräfte die Gefahr einer dauerhaften Schädigung der polymeren Struktur, jedoch kann dadurch eine Reduktion der Mischzeit vorgenommen werden. Gleichzeitig steigt durch hohe Scherraten die Mischtemperatur (Reibungswärme) an. Aufgrund der ungünstigen Kompatibilität und damit Lagerstabilität sollte auf eine Heißlagerung nach dem Mischprozess verzichtet werden, eine Lagerung bei Raumtemperatur wird als unkritisch angesehen (Kap. 2.4.4).

Bei der Untersuchung der Eigenschaften von derart modifizierten Bitumen wurde grundsätzlich festgestellt, dass durch recycelte thermoplastische Kunststoffe der Verformungswiderstand erhöht werden kann. Dies äußerte sich durch eine Reduktion der Nadelpenetration und einen Anstieg des Erweichungspunktes. Damit geht außerdem eine reduzierte Temperaturempfindlichkeit einher. Bei den rheologischen Kenngrößen konnte eine Erhöhung des Schubmoduls und der Viskosität mit gleichzeitigem Absinken des Phasenwinkels beobachtet werden. Durch eine gesteigerte Viskosität besteht ein erhöhter Widerstand bei hohen Temperaturen, jedoch eine verschlechterte Verarbeitbarkeit. Mit der Reduktion des Phasenwinkels geht ein verbessertes viskoelastisches Verhalten einher. Das Tieftemperaturverhalten scheint sich durch die Modifizierung nicht signifikant zu verändern. Diverse Untersuchungen mittels FTIR haben ergeben, dass keine neuen funktionellen Gruppen im modifizierten Bitumen entstehen, sodass von keiner chemischen Reaktion, sondern lediglich von einer physikalischen Interaktion zwischen den Komponenten auszugehen ist. Durch Analyse der Mikrostruktur mittels FM hat man erkannt, dass bei geringen Zugabemengen eine tropfenförmige Verteilung der Partikel eintritt. Bei hohen Zugabemengen entstehen skelettartige Strukturen, wobei eine durchgehende Polymerphase in einer dispergierten Bitumenphase vorliegt. Die Analyse von Wechselwirkungen mittels DSC haben u. a. gezeigt, dass die Schmelztemperatur der modifizierten Bitumen unterhalb derjenigen der thermoplastischen Polymere liegt, was für einen Quellvorgang im Bitumen spricht. Je größer dabei die Absenkung, desto besser ist das Zusammenwirken, da das Bitumen die Kristallisation eindämmt. Eine Reduktion von ca. 10 °C scheint der Regelfall zu sein. Außerdem wirkte sich weiter kristalliner Schmelzbereich positiv auf die Eigenschaften des Gemisches aus (Kap. 2.4.5).

Mit Blick auf die Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit soll anhand der vorangegangenen Erkenntnisse aus der Literatur die wissenschaftliche Herangehensweise hergeleitet werden. Zur Entwicklung einer Untersuchungsmethode zur Bewertung der Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen müssen auf Grundlage der theoretischen Gegebenheiten zunächst geeignete Ausgangsmaterialien ausgewählt und umfassend untersucht werden. Durch die Untersuchung der Komponenten können Rückschlüsse gezogen und die Ergebnisse der resultierenden Gemische erklärt und bewertet werden. Um den Einfluss der Abfallgruppe der Kunststoffe zu evaluieren, sollen Materialien mit unterschiedlicher Herkunft Berücksichtigung finden, da dazu in der Literatur bislang keine Erkenntnisse vorliegen. Der Modifikationsprozess ist ausschlaggebend für die Beschaffenheit der resultierenden bitumenhaltigen Gemische und muss daher sorgfältig geplant und durchgeführt werden. Zur Optimierung werden anhand der gewählten Ausgangsmaterialien, der Erkenntnisse aus der Literatur

und der Gegebenheiten im Labor die Probenvorbereitung entwickelt und die notwendigen Randbedingungen festgelegt bzw. ausgewählte Parameter untersucht und bewertet. Um die modifizierten Bitumen hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Mikrostruktur zu bewerten, sollen rheologische und thermische Prüfverfahren sowie mikrostrukturelle Betrachtungen durchgeführt werden, die eine umfassende Bewertung, u. a. der Schmelz- und Kristallisationsprozesse, erlauben. Dafür müssen auch die Probenvorbereitung und die Prüfbedingungen neu bzw. weiterentwickelt werden. Insgesamt sollen relevante Einflussfaktoren und stattfindende Wechselwirkungen erkannt, analysiert und kritisch evaluiert werden. Diese Art der Untersuchung stellt einen innovativen Ansatz dar, womit verschiedene Materialien verglichen und bewertet werden können. Für eine umfassende Bewertung derart modifizierter Gemische sollen außerdem Untersuchungen zum Alterungsverhalten und somit zur Dauerhaftigkeit erfolgen. Eine lange Lebensdauer und / oder die Möglichkeit einer Wiederverwendung sind wichtige Punkte bei der Betrachtung der Nachhaltigkeit, welche bislang in der Literatur noch keine Berücksichtigung gefunden haben.

### 3 Wissenschaftliche Herangehensweise

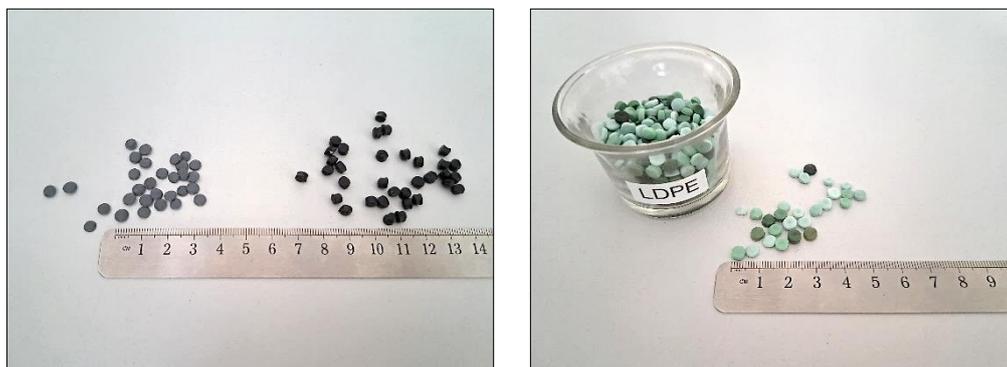
#### 3.1 Wahl der Ausgangsmaterialien

Bei der Auswahl von geeigneten **Bitumensorten** ist zu beachten: Je weicher ein Bitumen, desto größer ist der Anteil der Maltenphase und desto höher ist mutmaßlich die Kompatibilität zu einer polymeren Struktur. Umgekehrt ist bei einem sehr harten Bitumen davon auszugehen, dass der Anteil der Maltenphase gering ist, wodurch bei den Gebrauchseigenschaften ein höherer Widerstand gegen Verformung vorliegt. Eine Zugabe von versteifenden Zusätzen zu harten Bitumensorten ist damit wenig zielführend, da die Verarbeitbarkeit und der Widerstand gegen Kälterisse dadurch gesenkt werden. Aus diesem Grund werden die Bitumensorten 20/30 und 30/45 innerhalb dieser Untersuchungen ausgeschlossen. Grundsätzlich wird erwartet, dass durch die Modifikation mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen die Eigenschaften des Bitumens in Richtung einer härteren Bitumensorte verschoben werden. Ein in Deutschland sehr häufig angewandtes Straßenbaubitumen ist die Sorte 50/70, sodass bei dieser Sorte eine hohe Verfügbarkeit und ein großer Erfahrungsschatz gegeben sind. Daher soll diese Sorte im Rahmen der Untersuchungen verwendet werden. Um auch die Auswirkungen unterschiedlicher Härten und damit Anteilen an Maltenen auf die Modifikation zu detektieren, wird zudem ein weicheres Bitumen 70/100 einbezogen. Durch die Modifikation eines Bitumen 70/100 werden die Eigenschaften tendenziell in Richtung eines 50/70 angenähert. Zusätzlich könnte eine Modifikation der Bitumensorte 160/220 interessant sein, da ein höherer Anteil an Maltenen vorliegt und daher eine gute Kompatibilität zu polymeren Strukturen erwartet wird. Die Anwendung dieser weichen Bitumensorte ist aufgrund des ungünstigen Verformungsverhaltens in der mitteleuropäischen Klimazone jedoch eher selten. Es ist zu befürchten, dass trotz der Zugabe von versteifend wirkenden recycelten thermoplastischen Kunststoffen das Verformungsverhalten nicht ausreichend verbessert werden kann. Zwar könnten hohe Zugabemengen diesem Problem entgegenwirken, jedoch begünstigt eine große Anzahl an Partikeln die Bildung von Agglomeraten während des Mischprozesses und somit eine verschlechterte Verarbeitbarkeit. Aus diesen Gründen werden nur die Bitumensorten 50/70 und 70/100 im Rahmen dieser Untersuchungen einbezogen.

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften von **recycelten thermoplastischen Kunststoffen** können sich je nach Sorte, Abfallgruppe und auch Charge stark voneinander unterscheiden. Für eine Verbesserung des Verformungswiderstandes sollten Anteile an amorphen und kristallinen, also teilkristalline Strukturen vorliegen (Kap. 2.4.2). Trotz der Wahl einer bestimmten Polymersorte mit teilkristalliner Struktur kann sich die Morphologie je nach vorangegangenen Kristallisationsprozess beim Recycling erheblich voneinander unterscheiden und ist daher zu quantifizieren. Für den Modifikationsprozess ist die Schmelztemperatur der kristallinen Bereiche ein wichtiges Kriterium. Aufgrund der hohen Festigkeit dieser geordneten Kettensegmente sollte die Schmelztemperatur vor bzw. während des Mischens überwunden werden, um eine gleichmäßige Verteilung der Rezyklate im Bitumen zu erreichen. Da Bitumen nicht über einen längeren Zeitraum über 200 °C belastet werden sollte, wird sich innerhalb der Untersuchungen auf Materialien mit Schmelztemperaturen < 200 °C konzentriert. Dieses Kriterium schränkt die Auswahl an recycelten thermoplastischen Kunststoffen stark ein. Weitere Kriterien neben dem Schmelzverhalten sind die Verfügbarkeit, der monetäre Aufwand und der arbeitssichere Umgang bei hohen Temperaturen (siehe Kap. 2.4.2). Unter all diesen Gesichtspunkten werden im Rahmen dieser Untersuchungen die Sorten Polyethylen (LDPE und HDPE) und Polypropylen (PP) ausgewählt. Formal erfüllen die Polymerstrukturen die o. g. Kriterien, unterscheiden sich aber sowohl in ihrer Konstitution als auch in ihren Eigenschaften. Mit Blick auf die Zielsetzung, den Einfluss der Herkunft von recycelten thermoplastischen Kunststoffen

zu bewerten, werden Rezyklate aus den Abfallgruppen Post Production (PPro) und Post Consumer (PCon) einbezogen, welche sich hinsichtlich der Herkunft, der Zusammensetzung und den mechanisch / thermischen Vorbelastungen unterscheiden.

Recycelte thermoplastische Kunststoffe werden wie in Kap. 2.2.4 und Kap. 2.2.5 beschrieben hergestellt und recycelt, sodass sie anschließend in Form von Granulaten vorliegen. Die Rezyklatform und Größe ist eine wichtige Voraussetzung für die Weiterverarbeitung der Kunststoffe, da auch Neuware in Form von Granulaten hergestellt wird, um anschließend im Extruder ihre endgültige Form zu erhalten. Daher ist es naheliegend, dass auch das Rezyklat derart aufbereitet wird, um problemlos Neuware durch Recyclingprodukte ersetzen zu können (Bosewitz, 2013). Die in Deutschland hergestellten Rezyklate haben meist Korngrößen zwischen 3 und 6 mm und können je nach Aufbereitungsart zylinder- oder linsenförmig<sup>25</sup> vorliegen. Eine Zerkleinerung der Granulate in eine Korngröße < 3 mm ist theoretisch möglich, jedoch nur mit hohem energetischen Aufwand und speziellen Gerätschaften durchführbar. Die ausgewählten Granulate im Rahmen dieser Untersuchungen liegen teilweise zylinder-, teilweise linsenförmig und in der Korngruppe 4/5 mm vor. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen positiven Effekte (Kap. 2.4.3) werden die Granulate in der vorliegenden Form und Größe verwendet (Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Beispiele für Rezyklate. Links: Linsen- und Zylindergranulat. Rechts: LDPE

Zusammenfassend zeigt Tabelle 8 eine Übersicht über die Ausgangsmaterialien. Jede Kunststoffsorte liegt sowohl als PPro-Abfallgruppe als auch als PCon-Abfallgruppe vor. Bei den Untersuchungen werden beide Bitumensorten mit allen Kunststoffsorten und Abfallgruppen kombiniert, um ein vollständiges Bild zur Bewertung zu erhalten.

**Tabelle 8:** Übersicht über die Ausgangsmaterialien

<b>Bitumensorten</b>	50/70 70/100
<b>Kunststoffsorten</b>	Low Density Polyethylen (LDPE) High Density Polyethylen (HDPE) Polypropylen (PP)
<b>Abfallgruppen</b>	Post Production (PPro) Post Consumer (PCon)

### 3.2 Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm besteht aus vier Phasen und ist in Abbildung 31 schematisch dargestellt. Im Rahmen der Voruntersuchungen (1. Phase) werden die ausgewählten Ausgangsmaterialien (Kap. 3.1) charakterisiert und damit die Voraussetzungen und die Randbedingungen

<sup>25</sup> Zylindergranulat entsteht infolge Kaltabschlag, Linsengranulat entsteht infolge Heißabschlag (Bosewitz, 2013)

für die Modifikation ausgelotet. Danach wird der Modifikationsprozess (2. Phase) an ausgewählten Varianten im Labor entwickelt, welcher sowohl hinsichtlich Probenvorbereitung als auch hinsichtlich der Zugabemenge, der Mischtemperatur und der Mischzeit optimiert wird. Außerdem erfolgt eine Überprüfung der Lagestabilität der **recyclten Kunststoffmodifizierten Bitumen (rKmB)**. Anschließend werden die Wechselwirkungen (3. Phase) zwischen Bitumen und den recyclten thermoplastischen Kunststoffen anhand rheologischer und thermischer Prüfverfahren sowie anhand der Mikrostruktur untersucht, woraus u. a. Erkenntnisse bezogen auf die Morphologie und die Eigenschaften der rKmB hervorgehen. Darüber hinaus wird das Alterungsverhalten und somit die Dauerhaftigkeit (4. Phase) an ausgewählten Varianten untersucht, um das Verhalten nach ca. 10 bis 15 Jahren Liegedauer abschätzen und eine mögliche Wiederverwendung bewerten zu können. Dieses Vorgehen stellt eine neue Methode zur Bewertung der Modifizierung von Bitumen mit recyclten thermoplastischen Kunststoffen dar.

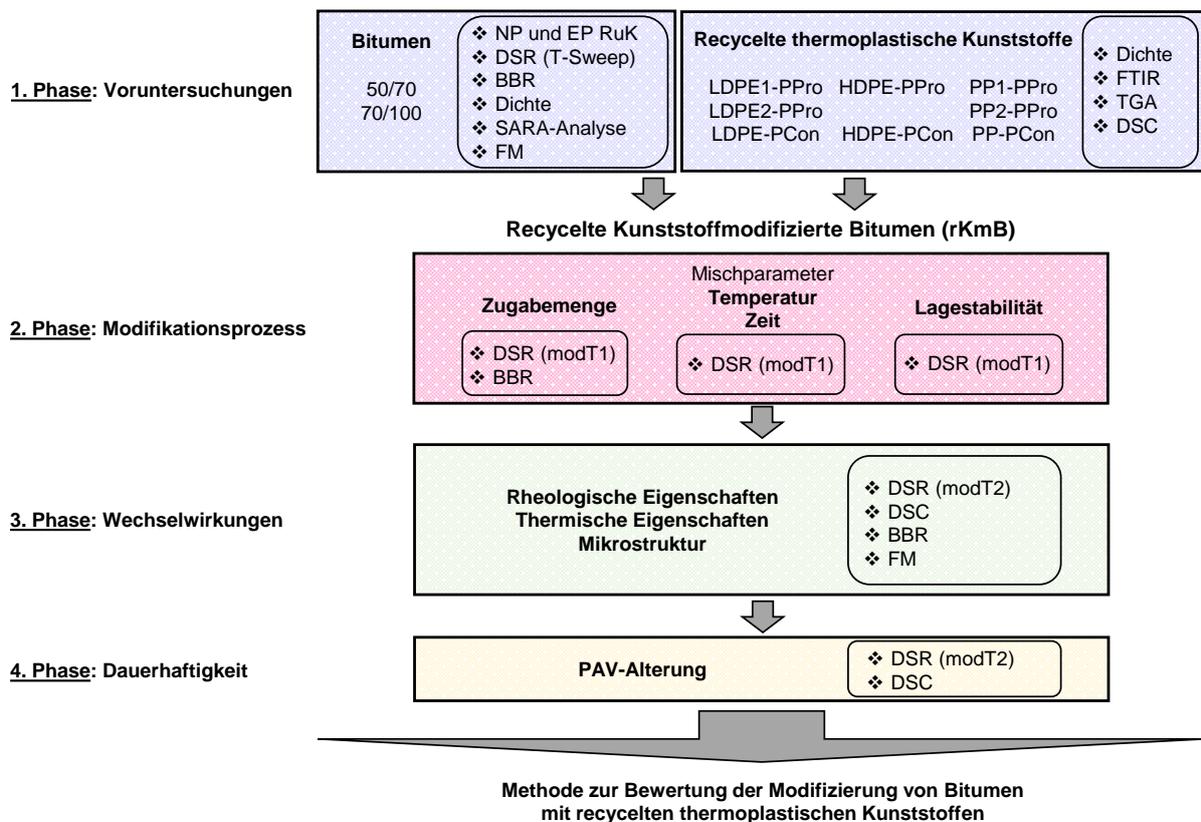


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms

Für das Versuchsprogramm werden zwei Chargen Bitumen 50/70 und eine Charge Bitumen 70/100 einbezogen. Die beiden Chargen Bitumen 50/70 (1) und Bitumen 50/70 (2) wurden im Abstand von ca. 6 Monaten entnommen und werden als äquivalent betrachtet. Dennoch werden beide Chargen bei der Untersuchung der Ausgangsmaterialien bewertet. Die Entwicklung, Optimierung und Analyse des Modifikationsprozesses in der 2. Phase wird lediglich mit Bitumen 50/70 (1) durchgeführt und die Bedingungen für Bitumen 50/70 (2) und Bitumen 70/100 für die 3. und 4. Phase übernommen.

Als recyclte thermoplastische Kunststoffe kommen LDPE, HDPE und PP zum Einsatz, welche jeweils als Abfallgruppen PPro und PCon vorliegen (Kap. 3.1). Bei den Sorten LDPE und PP aus Post Production Abfällen werden jeweils zwei Chargen einbezogen. Grundsätzlich ist bei keinem der hier verwendeten Materialien bekannt, aus welcher Produktionsstätte oder aus welcher Charge Hausmüll der Abfall stammt. Da bei recyclten Kunststoffgranulaten jede

Charge aus einer anderen Recyclingquelle kommen kann und daraus andere Eigenschaften resultieren, dürfen die beiden Chargen nicht äquivalent, sondern müssen differenziert betrachtet werden. Auch deswegen ist es von hoher Wichtigkeit, die Zusammensetzung und die Eigenschaften (1. Phase) jedes Materials zu untersuchen. Die Entwicklung und Optimierung des Modifikationsprozesses (2. Phase) wird vereinfacht nur an Materialien aus der Post Production Abfallgruppe und jeweils einer Charge je Sorte durchgeführt und diese Erkenntnisse in der 3. und 4. Phase angewandt.

Insgesamt liegen acht verschiedene Kunststoffgranulate vor, wovon fünf der Post Production und drei der Post Consumer Abfallgruppe zuzuordnen sind (Abbildung 31). Bei den Kunststoffen, die in zwei Chargen vorliegen, wird die Charge jeweils am Ende der Sortenbezeichnung (z. B. LDPE1 und LDPE2) vermerkt. Die Abfallgruppe wird mittels eines Bindestriches angehängt (z. B. LDPE1-PPro, LDPE-PCon). Zur Unterscheidung verschiedener Zustände bei Bitumen (z. B. Anlieferungszustand, gerührt) und zur Kennzeichnung der Randbedingungen bei der Modifizierung (Zugabemenge, Temperatur, Zeit), werden im Rahmen der 1. und 2. Phase weitere Kurzbezeichnungen eingeführt, welche in Tabelle 9 am Beispiel von Bitumen 50/70 und LDPE1-PPro dargestellt sind. Da der Modifikationsprozess ausschließlich mit Bitumen 50/70 und Materialien der Post Production Abfallgruppe optimiert wird, wird im Rahmen der 2. Phase aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die entsprechenden Kurzbezeichnungen (Bitumensorte und Abfallgruppe) bei den rKmB verzichtet. Für die 3. und 4. Phase werden jeweils beide beteiligten Komponenten inkl. Abfallgruppe und ggf. Prüfbedingung bzw. Alterungszustand in der Kurzbezeichnung vollständig aufgeführt (Tabelle 9). Dabei entfallen jedoch die Kurzbezeichnungen der Randbedingungen des Modifikationsprozesses, da dieser für die 3. und 4. Phase für alle rKmB vereinheitlicht wird.

**Tabelle 9:** Systematik der Bezeichnung von Varianten am Beispiel von Bitumen 50/70 und LDPE1-PPro

Ausgangsmaterial	Charge	Abfallgruppe	Zustand	Bezeichnung
<b>1. Voruntersuchungen</b>				
Bitumen 50/70	1	-	Anlieferungszustand 45 min gerührt	<b>50/70 (1)_AL 50/70 (1)_45 min</b>
Kunststoff LDPE	1	PPro	Anlieferungszustand	<b>LDPE1-PPro</b>
<b>2. Modifikationsprozess</b>				
Bitumen 50/70	1	-	5 M.-% zugegeben bei 180 °C gerührt	<b>LDPE1_5 M.-% LDPE1_180 °C</b>
+ LDPE	1	PPro	45 min gerührt	<b>LDPE1_45 min</b>
<b>3. Wechselwirkungen 4. Dauerhaftigkeit</b>				
Bitumen 50/70	2	-	rKmB	<b>50/70_LDPE1-PPro</b>
			rKmB im modT2s	<b>50/70_LDPE1-PPro_S</b>
+ LDPE	1	PPro	rKmB im modT2k	<b>50/70_LDPE-PPro_K</b>
			rKmB nach PAV	<b>50/70_LDPE1-PPro_PAV</b>

### 3.2.1. Voruntersuchungen

Zur Untersuchung der Ausgangsmaterialien im Rahmen der Voruntersuchungen (1. Phase) kommen verschiedene Prüfverfahren zum Einsatz, welche in Kap. 2.5 nach Norm, Regelwerk oder Stand der Technik beschrieben und deren Bedeutung mit den daraus resultierenden Kennwerten erläutert wurden. Zur Untersuchung der **Bitumen** kommen neben den konventionellen Prüfverfahren Nadelpenetration nach der DIN EN 1426 und Erweichungspunkt Ring und

Kugel nach der DIN EN 1427 auch rheologische Prüfverfahren wie das Dynamische Scherrheometer (DSR) im T-Sweep nach der AL DSR-Prüfung und das Biegebalken-Rheometer (BBR) nach der AL BBR-Prüfung zum Einsatz. Mit diesen Prüfverfahren ist eine umfassende Beschreibung der Eigenschaften von Bitumen bei hohen und tiefen Temperaturen möglich. Zur tiefergehenden Analyse der Zusammensetzung wird sowohl eine SARA-Analyse (siehe Kap. 2.5.3) durchgeführt als auch Bilder der Mikrostruktur mittels Fluoreszierender Mikroskopie (FM) nach der DIN EN 13632 aufgenommen. Darüber hinaus wird die Dichte sowohl der Bitumen nach der DIN EN 15326 als auch der **recycelten thermoplastischen Kunststoffe** nach der DIN EN ISO 1183-1 bestimmt, um sowohl Materialschwankungen als auch die Kompatibilität beider Komponenten abschätzen zu können. Bei den Kunststoffgranulaten werden darüber hinaus die Zusammensetzung und die thermischen Eigenschaften beleuchtet. Typische Verfahren zur Untersuchung der Zusammensetzung sind die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) (Kap. 2.5.4) und die Thermogravimetrische Analyse (TGA) (Kap. 2.5.5), welche für alle Sorten und Abfallgruppen angewendet werden. Zur Beschreibung der Eigenschaften und der indirekten Ansprache der Morphologie werden Dynamische Differenz-Thermoanalysen (DSC) (Kap. 2.5.6) durchgeführt. Um die Kunststoffe damit treffsicher zu beschreiben, wurden zunächst Vorversuche mit unterschiedlichen Aufwärm- und Abkühlraten sowie Prüftemperaturbereichen vorgenommen. Daraus ergaben sich für alle Sorten und Abfallgruppen eine Aufwärmrate von 10 K/min und eine Abkühlrate von 20 K/min, welche sowohl in der DIN EN ISO 11357-1 als auch in der Literatur empfohlen werden. Einerseits werden mit diesen Prüfraten die Eigenschaften der Kunststoffe ausreichend genau abgebildet, d. h. die Schmelz- und Kristallisationsprozesse können vollständig ablaufen, welche wiederum ein wichtiges Kriterium bei der Bewertung im Rahmen der Zielsetzung darstellen. Andererseits werden unnötig lange Prüfzeiten und damit temperaturinduzierte Belastungen vermieden. Bei den Temperaturbereichen wurde sich primär an den Schmelz- und Kristallisationsbereichen der Kunststoffsorten orientiert. Für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Prüfbedingungen der rKmB, die unter Berücksichtigung des Bitumens zu wählen sind, werden die Prüftemperaturbereiche der Kunststoffe erweitert bzw. begrenzt. Zur Berücksichtigung des gesamten Gebrauchstemperaturbereichs von Bitumen soll ab mindestens 30 °C, aber maximal bis 180 °C geprüft werden, um keine zu starke Temperatureinwirkung zu induzieren. Damit ergeben sich in Abhängigkeit der Kunststoffsorte die Prüftemperaturbereiche gemäß Tabelle 10.

**Tabelle 10:** Prüftemperaturbereiche in der DSC für die recycelten thermoplastischen Kunststoffe

Kunststoffsorte	Prüftemperaturbereich in der DSC
LDPE	20 - 150 °C
HDPE	20 - 150 °C
PP	30 - 180 °C

### 3.2.2. Modifikationsprozess

#### Vorbereitung

Zur Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen im Labor muss der Modifikationsprozess (2. Phase) sorgfältig auf das Material und die Gerätschaften abgestimmt werden (Kap. 2.4.4). Dazu gehört neben dem eigentlichen Mischen auch die Probenvorbereitung und die Art und Menge der Zugabe. Das Bitumen wird nach der EN 58 entnommen und nach der DIN EN 12594 vorbereitet. Die Temperatur der Wärmekammer wird an die spätere Mischtemperatur angepasst. Es wird darauf geachtet, die erlaubte Temperierungszeit für die verwendete Probenmenge (rund 500 g) genau einzuhalten, um ein unnötig langes Erwärmen zu vermeiden, aber gleichzeitig eine ausreichende Fließfähigkeit des Bitumens sicherzustellen. Zudem ist es sinnvoll, auch die Kunststoffgranulate zu erwärmen, um die Zeit

während der Einmischphase und damit die Temperatur- und Scherbelastung für das Bitumen möglichst gering zu halten. Dabei hat sich bewährt, die Kunststoffpartikel rund 5 min in einem Wärmeschrank bei rund 100 °C zu temperieren und damit unabhängig vom Bitumen zu erwärmen. Als alternative Vorgehensweise können die Partikel z. B. lose auf die Bitumenoberfläche gelegt und mit dem Bitumen zusammen auf die Mischtemperatur temperiert werden. Dabei entstand jedoch eine feste, durchgängige Oberfläche aus angeschmolzenen Kunststoffgranulaten, die mit dem hier verwendeten Rührer schwierig zu durchdringen war. Aufgrund der dabei einsetzenden Agglomeratbildung wurde die erstgenannte Vorgehensweise gewählt. Die Temperatur der Kunststoffpartikel beträgt zwar mit 100 °C zunächst weniger als diejenige des Bitumens, durch die kleine Partikelgröße von 4 bis 5 mm ist jedoch davon auszugehen, dass im Bitumen ein schnelles Erwärmen auf die Mischtemperatur erfolgt. Aus organisatorischen Gründen im Laborablauf wurde diese Temperatur nicht an die Schmelztemperatur der jeweiligen Kunststoffsorten angepasst, sondern einheitlich gewählt und damit an die tiefste zu erwartende Schmelztemperatur aller Granulate (ca. 110 °C) angelehnt. Die Vorwärmtemperatur sollte immer unterhalb der Schmelztemperatur liegen, um ein vorzeitiges Schmelzen (Materialverluste in der Dose) und eine Agglomeratbildung (wegen fehlender mechanischer Scherung) zwischen den Granulaten zu verhindern. Bei kleinen Korngrößen (Pulver) sollte aus o. g. Gründen auf ein Vorwärmen verzichtet werden.

Zur Vorbereitung des Mischens müssen die Kunststoffgranulate je nach Zugabemenge abgewogen werden, wobei sich ihre Masse auf das Bitumengewicht bezieht. Aus Kap. 2.4.3 geht hervor, dass mit Zugabemengen zwischen 3 und 7 M.-% gute Erfahrungen gemacht wurden. Aufgrund der geringeren Wirksamkeit von Thermoplasten gibt es jedoch auch Veröffentlichungen, die eine höhere Zugabemenge empfehlen; geringere Zugabemengen (< 3 M.-%) werden meist als wirkungslos beschrieben (Kap. 2.4.3). Um möglichst die gesamte Spanne abzubilden und um Grenzbereiche auszuloten, werden im Rahmen des Modifikationsprozesses (2. Phase) Zugabemengen von 3 M.-%, 5 M.-% und 8 M.-% an ausgewählten Ausgangsmaterialien evaluiert (Tabelle 11). Um den Einfluss der Zugabemenge abzugrenzen, werden die übrigen Mischrandbedingungen (Temperatur, Zeiten, Intensitäten) zunächst einheitlich gewählt. Im Verlauf des Kapitels werden diese noch näher erläutert und deren Grenzbereiche ebenfalls diskutiert sowie im Rahmen der Untersuchungen evaluiert. Für die Untersuchung der Wechselwirkungen (3. Phase) und der Dauerhaftigkeit (4. Phase) wird aus Gründen der Vergleichbarkeit und auf Grundlage der Ergebnisse des Modifikationsprozesses für alle rKmB eine optimale Zugabemenge ausgewählt.

**Tabelle 11:** Übersicht der Varianten inkl. Randbedingungen zur Untersuchung der Zugabemenge

	Bitumen 50/70	LDPE2-PPro	HDPE-PPro	PP1-PPro
Zugabemenge	-	3 M.-% / 5 M.-% / 8 M.-%		
Temperatur	180 °C			
<u>Zeit:</u>				
Einmischphase	5 min			
Homogenisierungsphase	30 min			
<u>Intensität:</u>				
Einmischphase	500 rpm			
Homogenisierungsphase	1.000 rpm			

### **Mischprozess**

Zur Herstellung der modifizierten Bitumen wird ein Rührsystem bestehend aus einem Rührer mit Rührorgan und einem Heizbad mit angeschlossenen Thermometer zur Temperaturregulierung verwendet (Abbildung 32, links). Der Rührer (Abbildung 32, Mitte) verfügt über eine

Leistung von 50 W und kann den Drehzahlbereich von 40 bis 2.000 rpm bedienen. Das erreichbare Drehmoment für hohe Drehzahlbereiche ( $> 400$  rpm) beträgt zwischen 50 und 100 Ncm. Das verwendete Rührorgan (Abbildung 32, Mitte) hat einen Durchmesser von 80 mm, eignet sich besonders für die Anwendung in viskosen Medien und arbeitet nach dem sog. Konusprinzip: durch die verjüngte Form und den gekrümmten Winkel der Flügel („Konusstücke“) beschleunigt sich die Strömung und es kommt zu kleinen Turbulenzen, die durch die Drehbewegung aufeinandertreffen und sich dadurch noch verstärken (Abbildung 32, rechts). Bei hochviskosen Medien wird eine Geschwindigkeit von mindestens 2 m/s (700 rpm) empfohlen. Insgesamt ist eine zu hohe Drehzahl zu vermeiden, da sonst der Eintrag von Luft und damit eine vorzeitige Alterung begünstigt wird (Heidolph Instruments, 2022).



Abbildung 32: Links: Rührsystem; Mitte: Rührer und Rührorgan; Rechts: Rührprinzip (Heidolph Instruments, 2022)

Nach der Entnahme des Bitumens aus dem Wärmeschrank wird dieses zunächst in das Heizbad gestellt und der Rührer eingeschaltet. Der Mischprozess wird in eine **Einmischphase** und eine **Homogenisierungsphase** eingeteilt. Grundsätzlich sind in beiden Phasen die Randbedingungen Temperatur, Zeit und Intensität regulierbar. Sie hängen sowohl von den gewählten Eingangsparametern (Ausgangsmaterialien, Zugabemenge, Korngröße) als auch voneinander ab. Um eine Agglomeratbildung bei der Zugabe der Kunststoffe zu vermeiden und aufgrund der relativ geringen Viskosität des Bitumens, wird für die Einmischphase eine **Intensität** von 500 rpm gewählt. Die Einmischphase dauert je nach Zugabemenge max. 5 min. In der anschließenden Homogenisierungsphase wird die Drehzahl einheitlich auf 1.000 rpm reguliert. Die Gemische zeigen sich unmittelbar nach der Zugabe der Granulate zunächst hochviskos, da die Partikel erst allmählich über die Mischzeit schmelzen und dadurch zerkleinert werden. Aufgrund dieser hohen Viskosität, aber auch zur Vermeidung von übermäßigem Lufteintrag und unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit des Rührers und der Herstellerempfehlungen für das Rührorgan erwiesen sich 1.000 rpm als geeignet.

Der größte Einfluss innerhalb des Mischprozesses kann über die **Temperatur** bewirkt werden. Mögliche Mischtemperaturen sind dabei nach unten durch die Schmelztemperatur der Kunststoffe und nach oben durch die maximale Belastbarkeit von Bitumen auf 180 bis 200 °C begrenzt (DIN EN 12594, 2015). Die Sorte HDPE weist in der Literatur einen Schmelzbereich von ca. 130 bis 135 °C auf (siehe Kap. 2.2.1). Vorversuche haben jedoch gezeigt, dass aufgrund des hohen Kristallisationsgrades und der damit hohen Kohäsion und Festigkeit deutlich höhere Temperaturen oder höhere Scherintensitäten zum Lösen der Ketten notwendig sind. Bei der Kunststoffsorte PP liegt die Schmelztemperatur mit 160 bis 165 °C (Kap. 2.2.1) noch höher als für HDPE. Aufgrund der hohen Viskosität von Thermoplasten kurz oberhalb der Schmelztemperatur sind unter den hier vorliegenden Randbedingungen für HDPE und PP eine Mischtemperatur von 180 °C erforderlich. Lediglich für LDPE mit einer Schmelztemperatur von

rund 110 °C (Kap. 2.2.1) und einer eher geringen Festigkeit können auch niedrigere Mischtemperaturen als 180 °C zum Einsatz kommen. Daher werden diese innerhalb des Modifikationsprozesses (2. Phase) zwischen 120 und 180 °C variiert (Tabelle 12). Die übrigen Randbedingungen werden vereinheitlicht bzw. angepasst. Zur Untersuchung der Wechselwirkungen (3. Phase) und der Dauerhaftigkeit (4. Phase) wird zur besseren Vergleichbarkeit und auf Grundlage der Ergebnisse des Modifikationsprozesses eine einheitliche Mischtemperatur für alle rKmB angestrebt.

**Tabelle 12:** Übersicht der Varianten inkl. Randbedingungen zur Untersuchung der Mischtemperatur

	Bitumen 50/70	LDPE1-PPro			
Zugabemenge	-	5 M.-%			
Temperatur	180 °C	120 °C	150 °C	170 °C	180 °C
<u>Zeit:</u>					
Einmischphase	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min
Homogenisierungsphase	30 min	60 min	30 min	30 min	30 min
<u>Intensität:</u>					
Einmischphase		500 rpm			
Homogenisierungsphase		1.000 rpm			

Neben der Intensität und der Temperatur ist die **Zeit** für den Homogenisierungsprozess der Gemische eine wichtige Komponente. Ziel ist es, eine augenscheinlich homogene Mischung zu erhalten, in der keine Granulatpartikel mit bloßem Auge mehr sichtbar sind. Nur dann sind die Voraussetzungen für ein sicheres Prüfen erfüllt und ein Bewerten der Ergebnisse möglich. Daher sollte einerseits ausreichend lange gemischt werden, andererseits jedoch so kurz wie möglich, um ein unnötig langes Belasten und damit vorzeitiges Altern der Materialien zu verhindern. Vorversuche haben ergeben, dass Mischzeiten < 30 min unter den hier vorliegenden Randbedingungen zu keiner ausreichenden Homogenisierung der Gemische führen. Bei Mischzeiten > 120 min wird mit einem starken Anstieg der Alterung des Bitumens gerechnet. Aus diesen Gründen werden die Mischzeiten im Rahmen des Modifikationsprozesses (2. Phase) zwischen 30 und 90 min variiert, jedoch wird aus Gründen der Vergleichbarkeit und auf Grundlage der Ergebnisse des Modifikationsprozesses eine einheitliche Mischzeit für alle rKmB in der 3. und 4. Phase angestrebt. In Tabelle 13 sind die gewählten Mischzeiten inkl. Randbedingungen aufgeführt, welche an ausgewählten Ausgangsmaterialien evaluiert werden.

**Tabelle 13:** Übersicht der Varianten inkl. Randbedingungen zur Untersuchung der Mischzeit

	Bitumen 50/70	LDPE1-PPro	HDPE-PPro	PP1-PPro
Zugabemenge	-	5 M.-%	3 M.-% 5 M.-%	5 M.-%
Temperatur	180 °C			
<u>Zeit:</u>				
Einmischphase	5 min	5 min		
Homogenisierungsphase	30 min	30 min / 45 min / 60 min / 90 min		
<u>Intensität:</u>				
Einmischphase		500 rpm		
Homogenisierungsphase		1.000 rpm		

### **Lagestabilität**

Um die Lagebeständigkeit nach dem Mischen zu analysieren, werden sog. Tubentests nach der DIN EN 13399 durchgeführt. Aufgrund der erwarteten und auch augenscheinlich wahrnehmbaren hohen Entmischungsneigung konnte lediglich der untere Teil der Tube evaluiert

werden. Am oberen Ende fand sich bei allen untersuchten Varianten eine hohe Konzentration an Kunststoffpartikeln, die weder fließ- noch prüffähig war. Durch Analyse des unteren Teils der Tube kann eine Aussage über die Veränderung der Eigenschaften im Vergleich zum reinen Bitumen und damit über den Grad der Entmischung formuliert werden.

### **Prüfverfahren**

Zur Bewertung verschiedener Zugabemengen, der Mischparameter Temperatur und Zeit sowie der Lagestabilität mittels Tubentest werden modifizierte T-Sweeps (**modT1**) im DSR und teilweise BBR-Untersuchungen nach der AL BBR-Prüfung durchgeführt (Abbildung 31). Eine Besonderheit bei den Prüfungen der rKmB mit dem DSR ist die Erhöhung der Spaltweite von 1 mm nach AL DSR-Prüfung auf 2 mm im modT1, um zu verhindern, dass Partikel mit einer Korngröße von 1 bis 2 mm den gesamten Messspalt ausfüllen und damit eine scheinbare Erhöhung der Viskosität bewirken. Des Weiteren wird eine einheitliche Trimmtemperatur von 90 °C festgelegt, um Materialverlust aus dem Spalt beim Trimmen zu verhindern. Eine Übersicht über die Prüfrandbedingungen im DSR nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) (1. Phase) und im modT1 (2. Phase) zeigt Tabelle 15 in Kap. 3.2.3. Die aufgebrachten Verformungen bei 30 bis 90 °C werden zur Untersuchung der o. g. Parameter im Vergleich zu denjenigen für Bitumen 50/70 bzw. 70/100 nach der AL DSR-Prüfung reduziert, da eine Versteifung durch die Zugabe der recycelten thermoplastischen Kunststoffe zu erwarten ist. Die Verformungen sowohl für die reinen Bitumen nach der AL DSR Prüfung (T-Sweep) als auch für die rKmB im modT1 sind im Anhang B aufgeführt.

Die Untersuchung der rKmB mit konventionellen Prüfverfahren hat sich als nicht zielführend herausgestellt, da aufgrund der nur geringen Lagestabilität die Kunststoffpartikel bei Raumtemperatur bereits nach kurzer Zeit im Bitumen aufschwimmen und eine durchgängige Schicht an der Oberfläche bilden. Damit würde bei der Nadelpenetration lediglich die Kunststoffschicht und nicht das Gemisch an sich geprüft. Beim Erweichungspunkt Ring und Kugel bildete sich häufig kein gleichmäßiger Bitumenbeutel aus, wodurch teilweise die Lichtschranke zur Erfassung der Temperatur nicht auslöste. Darüber hinaus hat sich das Prüfgut mehrfach von der Kugel gelöst und ist am Stück durch den Ring gefallen. Dieses Phänomen wurde auch in (Murphy, et al., 2000) beobachtet. Aus diesen Gründen war es sehr schwierig, verträgliche Einzelwerte zu ermitteln. Durch die teilweise nicht eingehaltenen Prüfmodalitäten ist die Aussagekraft auch als gering zu bewerten. Aufgrund der vorangegangenen Erläuterungen wird auf eine Darstellung und Interpretation der konventionellen Untersuchungen der rKmB verzichtet.

### **3.2.3. Wechselwirkungen und Dauerhaftigkeit**

Um die Wechselwirkungen zwischen den Bitumensorten und den Kunststoffchargen und -sorten sowie Abfallgruppen zu bewerten, ist es zwingend erforderlich, einheitliche Randbedingungen für den Modifikationsprozess zu wählen, damit auftretende Effekte voneinander abgegrenzt werden können. In Tabelle 14 sind die Randbedingungen, welche sich aus den Untersuchungen des Modifikationsprozesses in der 2. Phase ergeben haben, für die Modifikation in der 3. und 4. Phase zusammenfassend dargestellt.

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen (3. Phase) und der Dauerhaftigkeit (4. Phase) werden die rKmB sowohl mit einem Prüfgerät für bitumenhaltige Materialien (DSR) als auch mit einem Verfahren aus der Polymerchemie (DSC) charakterisiert. Zusätzlich wird zur Untersuchung des Tieftemperaturverhaltens das BBR nach der AL BBR-Prüfung und zur Beschrei-

bung der Mikrostruktur die FM in der 3. Phase herangezogen. Zur Bewertung der Dauerhaftigkeit werden die rKmB mit LDPE zuerst mit dem PAV nach der DIN EN 14769 gealtert und im Anschluss erneut mit dem DSR und der DSC bewertet (Abbildung 31).

**Tabelle 14:** Randbedingungen für die Modifikation in der 3. und 4. Phase

Zugabemenge	5 M.-%
Temperatur	180 °C
<u>Zeit:</u>	
Einmischphase	5 min
Homogenisierungsphase	45 min
<u>Intensität:</u>	
Einmischphase	500 rpm
Homogenisierungsphase	1.000 rpm

Für die Untersuchungen der rKmB mit dem **DSR** in der 3. und 4. Phase werden die Randbedingungen im Vergleich zur AL DSR-Prüfung (T-Sweep) (1. Phase) und zum modT1 (2. Phase) erneut geändert, um die Prüfbedingungen denen in der DSC anzupassen. Mit Blick auf die Zielsetzung dient dies dem Zweck, die rKmB mit verschiedenen Prüfverfahren, nämlich mittels eines rheologischen und eines thermischen Verfahrens, unter vergleichbaren Randbedingungen zu beschreiben. Durch die Ansprache unterschiedlicher Kenngrößen können Einflussfaktoren, Wechselwirkungen und resultierende Eigenschaften differenzierter angesprochen und bewertet werden.

**Tabelle 15:** Prüfbedingungen für Bitumen und für die rKmB im DSR

	1. Phase	2. Phase	3. Phase 4. Phase (nur modT2s)	
	Bitumen	rKmB	rKmB	
	AL DSR-Prüfung (T-Sweep)	modifizierter T-Sweep modT1	modifizierter T-Sweep modT2	
			modT2s (Schmelzen)	modT2k (Kristallisieren)
<b>Plattendurchmesser</b>	25 mm			
<b>Spaltweite</b>	1 mm	2 mm	2 mm	
<b>Trimmtemperatur</b>	min (EP RuK + 20 °C; 90 °C)	90 °C	90 °C	
<b>Vorheiztemperatur</b>	keine		150 °C * 180 °C**	keine
<b>Rate zur ersten Prüftemperatur</b>	keine		20 K/min	keine
<b>Prüftemperaturbereich (in 10 K-Schritten)</b>	30 → 90 °C		20 °C → 150 °C * 30 °C → 180 °C**	150 °C → 20 °C * 180 °C → 30 °C**
<b>Rate zur nächsten Prüftemperatur</b>	keine		10 K/min	20 K/min
<b>Frequenz</b>	1,59 Hz			
<b>Modus</b>	verformungskontrolliert			

\* LDPE und HDPE

\*\* PP (Die Vorheiztemperatur von 180 °C hat zur Entmischung geführt, daher wurden zusätzliche Versuche von 30 bis 90 °C ohne Vorheiztemperatur durchgeführt.)

In Tabelle 15 sind zusätzlich zum T-Sweep nach AL DSR-Prüfung und zum modT1 die Prüfrandbedingungen des modifizierten T-Sweeps (**modT2**) aufgeführt. Wie beim modT1 werden der Spaltabstand auf 2 mm und die Trimmtemperatur auf 90 °C festgelegt. Für eine differenzierte Beschreibung der Schmelz- und Kristallisationsprozesse wird der modT2 in zwei Varianten durchgeführt. Im **modT2<sub>s</sub>** soll das reine Aufschmelzen der polymeren Struktur untersucht werden. Dies erfolgt in der 3. und 4. Phase. Nach dem Trimmen wird im modT2<sub>s</sub> im Unterschied zum modT1 nicht die erste Prüftemperatur, sondern zunächst sortenspezifisch eine Vorheiztemperatur von 150 bzw. 180 °C für 5 min angefahren, um eine mit der DSC vergleichbare Vorbelastung (1. Aufheizen) zu simulieren; gleichzeitig werden unregelmäßige Strukturen infolge des Modifikationsprozesses (thermische Vorgeschichte) egalisiert. Um die erste Prüftemperatur zu erreichen, wird äquivalent zu den Bedingungen in der DSC der Abkühlvorgang mit 20 K/min durchlaufen, sodass gleiche Kristallisationsmöglichkeiten geschaffen werden. Im Vergleich zum modT1 steht im modT2<sub>s</sub> mehr Zeit für die Ausbildung der kristallinen Struktur zur Verfügung. Abhängig von der Sorte wird danach ein Temperaturbereich in 10 K Schritten angelehnt an die Schmelztemperatur der Kunststoffe und an die Eigenschaften des Bitumens geprüft (vgl. Tabelle 15). Da dieser Prüfbereich dem 2. Aufheizen in der DSC entspricht, werden die Prüftemperaturen mit jeweils 10 K/min angenähert, jedoch erst nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts nach 15 min geprüft. Dies ist für das Prüfen von bitumenhaltigen Bindemitteln aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit grundsätzlich zu empfehlen. Bei kürzeren Temperierungszeiten oder beim Prüfen mittels einer hohen Rate besteht die Gefahr der Zerstörung der Probe.

Mit dem **modT2<sub>k</sub>** soll der Kristallisationsprozess der recycelten thermoplastischen Kunststoffe in Bitumen mit dem DSR angesprochen und evaluiert werden. Dieser Versuchsmodus wird ausschließlich in der 3. Phase durchgeführt. Äquivalent zum modT2<sub>s</sub> wird bei 2 mm Spaltabstand geprüft und bei 90 °C getrimmt (vgl. Tabelle 15). Danach wird keine Vorheiztemperatur für das 1. Aufheizen benötigt, da die erste Prüftemperatur der Vorheiztemperatur im modT2<sub>s</sub> entspricht. Der Versuch prüft somit abkühlend und durchläuft den gleichen Prüfbereich wie beim Erwärmen im modT2<sub>s</sub>. Es ist zu erwarten, dass durch die umgekehrte Temperaturabfolge andere kristalline Strukturen gebildet werden und daher andere rheologische Eigenschaften resultieren. Die Rate zur nächsten Prüftemperatur wird auf 20 K/min geregelt, wobei auch in diesem Versuchsmodus 15 min Gleichgewichtseinstellung vor dem Prüfen je Prüftemperatur eingehalten wird. Insgesamt ergibt sich aufgrund der gewählten Versuchseinstellungen beim modT2 eine Versuchszeit von ca. 4 h. Die Verformungen, die im modT2 aufgebracht werden, sind im Anhang B enthalten und wurden für den Bereich > 90 °C bzw. für 20 °C in Vorversuchen ermittelt.

Für die Untersuchungen mit der **DSC** werden in der 3. und 4. Phase die Prüfrandbedingungen, welche in der 1. Phase für die recycelten thermoplastischen Kunststoffe Anwendung fanden, auch für die rKmB beibehalten. Da in der DSC keine Kennwerte des Bitumens gemessen werden können, werden durch die Untersuchung der rKmB lediglich die Eigenschaften der recycelten thermoplastischen Kunststoffe unter dem Einfluss des Bitumens erfasst. Um diese besser mit den Granulaten vergleichen zu können, werden auch für die Untersuchungen der rKmB eine Aufwärmrate von 10 K/min und eine Abkühlrate von 20 K/min gewählt. Da die Prüftemperaturbereiche der Ausgangsmaterialien direkt an die rKmB angepasst wurden, bleiben diese unverändert (siehe Tabelle 10, Kap. 3.2.1).

Ein besonderes Augenmerk bei der Prüfung der rKmB mit der DSC liegt auf der Probenvorbereitung. Die bislang vorgestellten Verfahren zur Prüfung der Ausgangsmaterialien als auch der rKmB erfordern aufgrund von einschlägigen Erfahrungen bzw. Vorschriften nur geringfügige

Anpassungen, welche sich hauptsächlich auf die Minimierung des Risikos gegen Entmischung fokussieren. Dagegen müssen bei der Prüfung der rKmB mit der DSC tiefergehende Überlegungen zur Probenvorbereitung erfolgen, da die Tiegel normalerweise für pulver- bzw. granulatförmige Proben ausgelegt sind und keinerlei Erfahrungen für bitumenhaltige Proben vorliegen. Die zunächst größte Herausforderung stellt die kleine Tiegelform und damit die geringe Probenmasse dar, welche möglichst repräsentativ sein soll. In diesem Zusammenhang muss zunächst über die Entnahme der Probe aus der Bitumendose nachgedacht werden. Eine Möglichkeit stellt die Entnahme der Probe mit einem Glasspatel dar. Dabei wird nach dem Mischen mit dem Spatel durch die noch sehr heiße Bitumendose gefahren und einige Tropfen auf ein beschichtetes Papier fallen gelassen. Dabei ist es sinnvoll, möglichst kleine Tropfen zu formen. Alternativ können die Proben in eine DSR-Pille mit 4 mm Durchmesser gegossen werden, wobei die Pille nicht bis zum Rand gefüllt werden sollte. Bei der Vorbereitung der Tiegel können die Bitumentropfen bzw. die Proben aus den DSR-Pillen mit einer Pinzette in die Tiegelform gelegt werden. Bei größeren Tropfen bzw. zu vollen DSR-Pillen müssen diese zuvor mit einem Messer zerkleinert werden. Dabei zeigten sich mit beiden Vorgehensweisen reproduzierbare Ergebnisse; auch die nachträgliche Zerkleinerung erbrachte keine nennenswerten Streuungen. Aufgrund des teilweise schwierigen Ausformens der DSR-Pillen wurde im Rahmen dieser Untersuchungen die Vorgehensweise mit dem Glasspatel gewählt.

Zur Untersuchung der Mikrostruktur mittels **FM** wird bei der Probenvorbereitung und bei der Bewertung nach der DIN EN 13632 (Kap. 2.5.7) vorgegangen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die in der Norm enthaltenen Bewertungskriterien für die hier betrachteten rKmB nicht differenziert genug sind. Daher werden für die Bewertung der rKmB ergänzende Kategorien eingeführt, die in Tabelle 16 zu sehen sind.

**Tabelle 16:** Kriterien und Kategorien zur Beschreibung der Partikelverteilung (DIN EN 13632, 2010) mit Ergänzungen

Kriterium	Kategorie	Kode
Kontinuierliche Phase	Kontinuierliche Polymerphase	P
	Kontinuierliche Bitumenphase, <i>hell</i>	B( <i>h</i> )
	Kontinuierliche Bitumenphase, <i>dunkel</i>	B( <i>d</i> )
	Beide Phasen kontinuierlich	X
Beschreibung der Phase	Homogen	H
	Inhomogen	I
	Inhomogen, <i>mit homogenen Wolken</i>	I( <i>W</i> )
Beschreibung der Größe	Klein (< 10 µm)	S
	Mittel (zwischen 10 µm und 100 µm)	M
	Groß (> 100 µm)	L
	<i>Sehr groß (&gt; 500 µm)</i>	<i>vL</i>
Beschreibung der Form	rundlich	r
	Streifen	s
	Sonstiges	o
	Sonstiges, <i>mit Agglomeraten</i>	o( <i>A</i> )
	Sonstiges, <i>mit Schweif</i>	o( <i>S</i> )

*Kursiv: keine Kategorie nach Norm, neu eingeführte Kategorien*

Bei der Untersuchung ergaben sich ausschließlich kontinuierliche Bitumenphasen, welche generell als inhomogen zu bezeichnen sind. Die Verteilung der Partikel ist als ungleichmäßig zu

bezeichnen. Leicht verschwommene Erscheinungen, sog. Wolken, die zwischen den Partikeln in der Bitumenphase sichtbar werden, sprechen für schwächer fluoreszierende Bestandteile. Da die Partikelgrößen zudem teilweise deutlich größer als 100 µm sind, wird auch hierfür eine weitere Kategorie eingeführt. Mehrere Besonderheiten können außerdem bezüglich der Partikelform beobachtet werden, die jedoch zum Großteil in die Kategorie „Sonstiges“ fallen. Aus diesem Grund werden auch hier zusätzliche Kategorien definiert. Der Zusatz „mit Schweif“ soll zum Ausdruck bringen, dass hier keine klar abgrenzbare Partikelform und -größe in der Bitumenphase vorliegt, sondern Löseprozesse die Partikel mit der Bitumenphase interagieren lassen. Die Bezeichnung „mit Agglomeraten“ soll den Zusammenschluss von Partikeln wiedergeben.

## 4 Untersuchungsergebnisse

### 4.1 Ergebnisse der Voruntersuchungen

#### 4.1.1. Bitumen

Um die verwendeten Bitumen zu charakterisieren, wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse nachfolgend vorgestellt werden. Neben den im Asphaltstraßenbau standardisierten konventionellen und rheologischen Prüfverfahren zur Beschreibung der Eigenschaften wurden ergänzend die Dichte, die kolloidale Zusammensetzung und die mikroskopische Struktur beleuchtet. Sämtliche Ergebnisse zur Charakterisierung der Bitumen finden sich auch tabellarisch in Anhang C1.

#### Ergebnisse der konventionellen Prüfverfahren

Zur Untersuchung der konventionellen Bitumeneigenschaften wurden die Nadelpenetration (NP) und der Erweichungspunkt Ring und Kugel (EP RuK) an den Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach einer Rührbelastung (180 °C, 1.000 rpm) mit unterschiedlicher Dauer (30 und 45 min) durchgeführt. Die Rührbelastung simuliert dabei den Zustand nach dem Einmischen der Kunststoffe. Da die Rührzeit beim Modifikationsprozess (2. Phase) u. a. 30 min und in der 3. und 4. Phase 45 min beträgt, sind beide Rührzeiten in den Auswertungen vorhanden. Die Ergebnisse der NP zeigt Abbildung 33, die des EP RuK enthält Abbildung 34, welche jeweils in Form von Mittelwerten aus drei (NP) bzw. zwei (EP RuK) Einzelwerten dargestellt sind. Auf die Angabe der Fehlerindikatoren wurde aufgrund der sehr geringen Streuungen und damit hohen Verträglichkeit der Einzelwerte bei beiden Kenngrößen verzichtet.

Aus den Ergebnissen der **Nadelpenetration** geht hervor, dass die Werte für die Bitumen im Anlieferungszustand innerhalb der sortentypischen Spannen (zwischen 50 und 70 1/10 mm für Bitumen 50/70 bzw. zwischen 70 und 100 1/10 mm für Bitumen 70/100) nach den TL Bitumen-StB liegen und somit regelwerkskonforme Klassifizierungen vorherrschen. Die beiden Bitumenchargen 50/70 unterscheiden sich dabei erwartungsgemäß kaum. Die Ergebnisse nach 30 bzw. 45 min Rührzeit bei 180 °C mit 1.000 rpm zeigen, dass durch das Rühren leicht flüchtige Bestandteile aus dem Bitumen entwichen sein müssen, da sich die Bindemittel verhärtet haben.

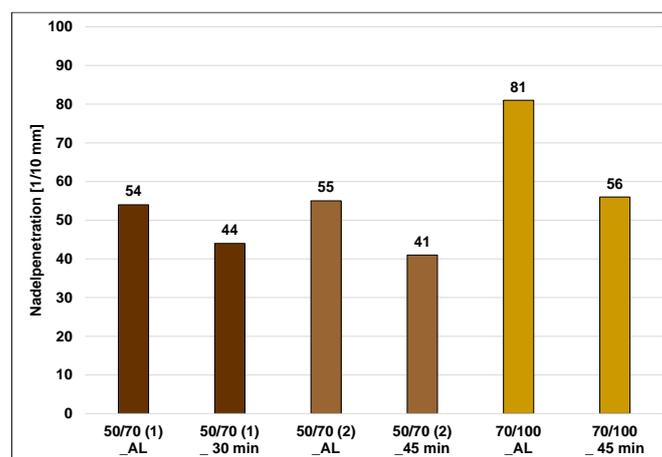
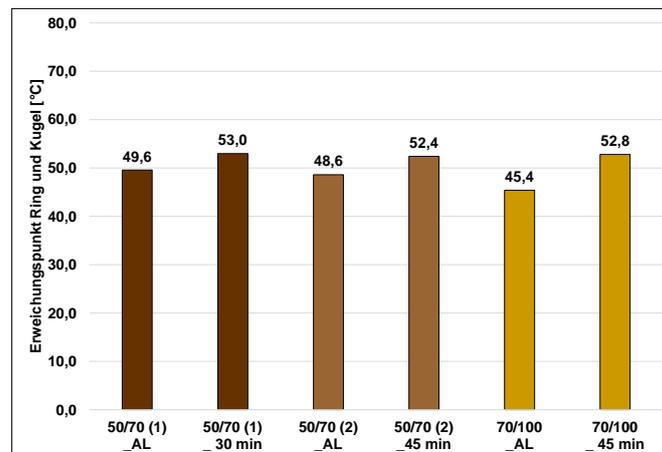


Abbildung 33: Ergebnisse der Nadelpenetration der Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 30 bzw. 45 min Rührzeit

Die Werte der Nadelpenetration nach dem Rühren sind für alle drei Bitumen gesunken und liegen aufgrund der Alterung nicht mehr innerhalb der jeweils sortentypischen Spannen. Besonders stark ist diese Verhärtung beim Bitumen 70/100 nach 45 min Rührzeit eingetreten. Die Nadelpenetration beträgt hier nur noch 56 1/10 mm, was rund 30 % weniger ist als im Anlieferungszustand. Nach der Rührbelastung liegt die Nadelpenetration des Bitumens 70/100

also auf dem Niveau eines Bitumens 50/70 im Anlieferungszustand. Diese Entwicklung ist bei einem weichen Bindemittel erwartet worden, da durch den größeren Anteil an Maltenen mehr flüchtige Bestandteile vorliegen, die leicht entweichen können. Durch das Rühren der beiden Bitumen 50/70 ist die Nadelpenetration beim Bitumen 50/70 (1) nach 30 min um ca. 19 % und beim Bitumen 50/70 (2) nach 45 min um ca. 25 % gesunken. Mit einer Nadelpenetration von 44 bzw. 41 1/10 mm liegen die gerührten Bitumen 50/70 auf dem Niveau eines Bitumens 30/45 im Anlieferungszustand. Zudem ergibt sich daraus, dass je nach Rührzeit unterschiedliche versteifende Wirkungen erzielt werden.

Die Ergebnisse des **Erweichungspunktes Ring und Kugel** (Abbildung 34) zeigen ebenfalls Veränderungen durch die Rührbelastung im Vergleich zum Anlieferungszustand, welche jedoch nicht so groß ausfallen wie bei der Nadelpenetration. Im Anlieferungszustand liegen die Erweichungspunkte des Bitumens 50/70 (1) mit 49,6 °C und des Bitumens 50/70 (2) mit 48,6 °C in der für ein Bitumen 50/70 vorgesehenen Spanne von 46 bis 54 °C nach den TL Bitumen-StB. Dies trifft für das Bitumen 70/100 mit 45,4 °C ebenfalls zu, für das eine Spanne von 43 bis 51 °C in den TL Bitumen-StB vorgegeben ist. Nach einer Rührzeit von 30 bzw. 45 min steigen die Erweichungspunkte erwartungsgemäß an, da bei einem gerührten, verhärteten Bitumen das Fließen erst bei höherer Temperatur eintritt. Die prozentualen Anstiege der Erweichungspunkte nach dem Rühren betragen beim Bitumen 50/70 (1) rund 7 %, beim Bitumen 50/70 (2) rund 8 % und beim Bitumen 70/100 rund 16 %, also rund das Doppelte im Vergleich zu den Bitumen 50/70. Insgesamt sind die Ergebnisse sowohl im Vergleich zur Nadelpenetration als auch materialspezifisch plausibel.



**Abbildung 34:** Ergebnisse des Erweichungspunktes Ring und Kugel der Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 30 bzw. 45 min Rührzeit

### Ergebnisse der rheologischen Prüfverfahren

Zur Charakterisierung von Straßenbaubitumen gehört neben der Ansprache der konventionellen Kenngrößen auch die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften. Dafür wurde der Temperatursweep (T-Sweep) im mittleren und hohen Temperaturbereich nach der AL DSR-Prüfung mit dem **Dynamischen Scherrheometer** durchgeführt. Die gemittelten Isochronen aus zwei Einzelwerten des Komplexen Schubmoduls  $G^*$  und des Phasenwinkels  $\delta$  für die Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 45 min Rührzeit (bei 180 °C und 1.000 rpm) zeigt Abbildung 35. Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse werden im Unterschied zur NP und zum EP RuK alle Bitumen nach 45 min Rührzeit verglichen. Die Einzelwerte unterliegen sehr geringen Streuungen und erfüllen die zulässigen Spannweiten nach der AL DSR-Prüfung. Insgesamt zeigen sich erwartungsgemäß vergleichbare Tendenzen, die bereits bei den konventionellen Kennwerten festgestellt werden konnten, jedoch differenzierter. Bei Betrachtung der Isochronen des Komplexen Schubmoduls ist zu erkennen, dass alle Kurven zwischen 30

und 90 °C gleichförmig bzw. linear verlaufen und keine nennenswerten Steigungsänderungen eintreten. Beim Vergleich der drei Bitumen unterscheiden sich die beiden Bitumen 50/70 sowohl im AL als auch nach dem Rühren am wenigsten. Im Vergleich zur Bitumensorte 70/100 liegen die Schubmodule der beiden Bitumen 50/70 im AL erwartungsgemäß höher als derjenige des Bitumens 70/100 im AL (rund 64 % beim Bitumen 50/70 (1) und rund 74 % beim Bitumen 50/70 (2), beispielhaft bei 60 °C). Ähnliche Verhältnisse sind nach dem Rühren zu verzeichnen, wobei der Schubmodul des Bitumens 70/100 die Größenordnung der Bitumen 50/70 im AL erreicht. Beim Vergleich der Anlieferungszustände mit denjenigen nach dem Rühren sind abhängig von der Temperatur Zunahmen in unterschiedlicher Höhe zu verzeichnen, welche in Abbildung 36 deutlich werden. Insgesamt ist beim Bitumen 50/70 (2) der geringste prozentuale Anstieg des Schubmoduls eingetreten, womit dieses Bitumen die geringste Neigung zur Verhärtung durch Scherung und Temperatur zeigt. Demgegenüber weisen die Bitumen 50/70 (1) und 70/100 stärkere Zunahmen des Komplexen Schubmoduls durch die Rührbelastung auf, wobei sich diese für das Bitumen 50/70 (1) besonders bei Temperaturen > 60 °C und für das Bitumen 70/100 bei Temperaturen < 60 °C äußern.

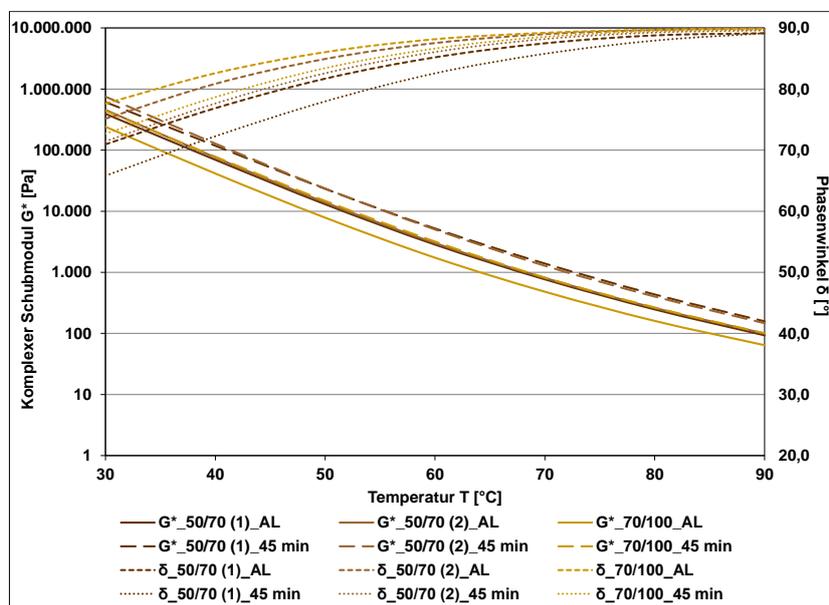


Abbildung 35: Ergebnisse des T-Sweeps der Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 45 min Rührzeit

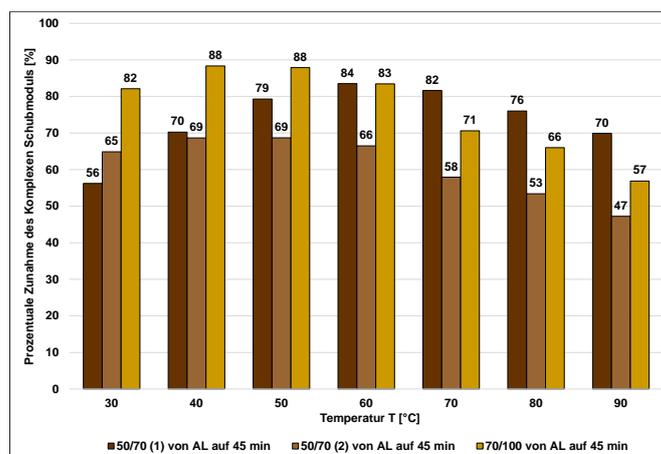


Abbildung 36: Prozentuale Zunahmen des Komplexen Schubmoduls der Bitumen durch eine Rührzeit von 45 min

Die Verläufe der Isochronen des Phasenwinkels sind ebenfalls in Abbildung 35 enthalten. Es ist zu sehen, dass sich die Ergebnisse bei niedrigen Temperaturen am stärksten voneinander unterscheiden und mit zunehmenden Temperaturen aufgrund der Verflüssigung in Richtung

von  $90^\circ$  streben. Für einen Vergleich der Chargen, Sorten und Zustände werden aufgrund der temperaturabhängigen Unterschiede die Ergebnisse bei  $60^\circ\text{C}$  betrachtet. Dabei zeigt sich, dass die Phasenwinkel bei den Bitumen 50/70 (2) und 70/100 im Anlieferungszustand mit  $87,5^\circ$  und  $88,2^\circ$  sehr hoch sind und der Phasenwinkel beim Bitumen 50/70 (1) mit  $85,2^\circ$  auf niedrigerem Niveau liegt. Diese Reihenfolge wird auch nach dem Rühren beibehalten, wobei der Phasenwinkel des Bitumens 50/70 (1)\_45 min mit  $82,6^\circ$  am stärksten abgefallen ist. Die Phasenwinkel der Bitumen 50/70 (2)\_45 min und 70/100\_45 min sind mit  $86,1^\circ$  und  $86,6^\circ$  sehr ähnlich und auf höherem Niveau. Somit ist mit dem Phasenwinkel eine Differenzierung bezüglich des viskoelastischen Verhaltens der beiden Chargen der Bitumen 50/70 möglich. Äquivalent zur Entwicklung des Schubmoduls wird beim Bitumen 50/70 (2) bei allen Temperaturen die kleinste Änderung des Phasenwinkels (rund  $1^\circ$ ) durch die Rührbelastung bewirkt, was den hohen Widerstand gegen die rührbedingte Alterung bestätigt.

Um die Verhärtungs- und damit Alterungsneigung von Bitumen bei einem Anstieg der Mischzeit zu evaluieren, wurden die Bitumen 50/70 (1) und 70/100 für 30, 45, 60, 90 und 120 min mit dem Rührer bei  $180^\circ\text{C}$  und 1.000 rpm beansprucht und als Referenz die Bitumen im AL mit dem RTFOT und dem PAV gealtert. In Abbildung 37 sind die mittleren Isochronen aus jeweils zwei verträglichen Einzelwerten nach den verschiedenen Rührzeiten und nach Laboralterung aufgetragen. Sowohl beim Schubmodul als auch beim Phasenwinkel ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Rührzeit zu einer zunehmenden Versteifung und damit zu einer Alterung des Bindemittels führt (Abbildung 37).

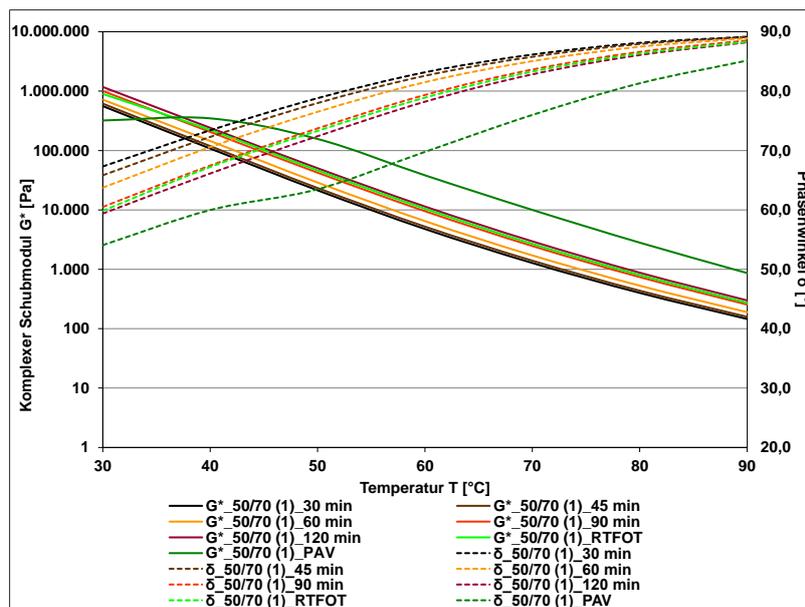
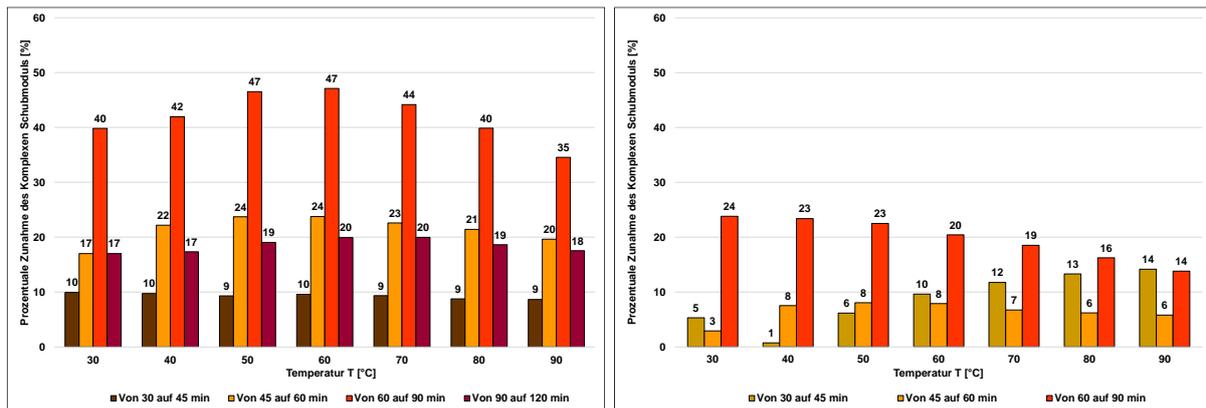


Abbildung 37: Ergebnisse des T-Sweeps des Bitumens 50/70 (1) mit verschiedenen Rührzeiten und Alterungszuständen

Die prozentualen Zunahmen des komplexen Schubmoduls beim Bitumen 50/70 (1) in Abhängigkeit der Temperatur, die aus dem Anstieg der Rührzeit von 30 auf 120 min resultieren, sind in Abbildung 38 links zu sehen. Die größte Zunahme des Schubmoduls setzt bei einer Erhöhung der Rührzeit von 60 auf 90 min ein und beträgt bei allen Temperaturen zwischen rund 35 und 45 %. Äquivalent sinkt der Phasenwinkel von 60 auf 90 min am stärksten (Abbildung 37). Demgegenüber liegt die geringste Veränderung beider Kenngrößen bei einem Anstieg der Rührzeit von 30 auf 45 min und beträgt für den Schubmodul zwischen 9 und 10 % (Abbildung 38, links). In Abbildung 38 rechts sind die prozentualen Zunahmen des Schubmoduls dargestellt, die aus der Erhöhung der Rührzeit beim Bitumen 70/100 resultieren. Hierbei sind die Ergebnisse vor allem im Bereich höherer Temperaturen nicht ganz eindeutig, jedoch zeigt sich im Mittel der gleiche Trend wie für das Bitumen 50/70 (1), wonach eine Erhöhung der

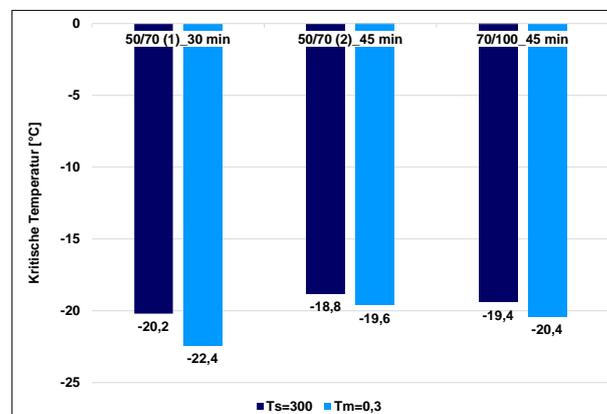
Rührzeit von 60 auf 90 min zu der stärksten prozentualen Zunahme des Schubmoduls führt. Diese fällt beim Bitumen 70/100 mit 14 bis 24 % jedoch deutlich geringer aus.

Betrachtet man weiter die Isochronen nach der Kurzzeitalterung im RTFOT von Bitumen 50/70 (1) (Abbildung 37) lässt sich feststellen, dass diese in unmittelbarer Nähe zu den Ergebnissen nach 90 min Rührzeit liegen. Insgesamt lässt sich für die weiteren Untersuchungen als Empfehlung ableiten, die Bitumen unter den hier vorliegenden Randbedingungen (180 °C, 1.000 rpm) max. 60 min durch Rühren zu belasten, um eine vorzeitige Kurzzeitalterung bzw. einen zu hohen Steifigkeitsanstieg der Bitumen zu verhindern.



**Abbildung 38:** Prozentuale Zunahme des komplexen Schubmoduls der Bitumen 50/70 (1) (links) und 70/100 (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Rührzeit

Die Untersuchungsergebnisse des **Biegebalken-Rheometers** zur Charakterisierung des Tieftemperaturverhaltens der Bitumen 50/70 (1), 50/70 (2) und 70/100 nach 30 bzw. 45 min Rührzeit zeigt Abbildung 39. Die darin enthaltenen kritischen Temperaturen geben die Temperaturen an, bei denen das Risiko für eine kältebedingte Rissbildung steigt. Dabei ist die höhere kritische Temperatur maßgebend, jedoch werden zur besseren Einordnung der Prüfergebnisse beide Temperaturen dargestellt. Für alle drei Bindemittel ist jeweils die kritische Temperatur aus der berechneten Biegekreuchsteifigkeit ( $T_{S=300}$ ) maßgebend. Auffällig ist, dass die kritischen Temperaturen der Bitumen 50/70 (2) und 70/100 in der gleichen Größenordnung liegen, nämlich bei -18,8 °C bzw. -19,4 °C. Vor allem beim Bitumen 70/100 wäre ein deutlich besseres Tieftemperaturverhalten, also niedrigere kritische Temperaturen, erwartet worden. Dies zeigt den hohen Einfluss des Rührprozesses auf das Tieftemperaturverhalten eines weichen Bindemittels. Die niedrigere kritische Temperatur des Bitumens 50/70 (1) von -20,2 °C kann mit der etwas kürzeren Rührzeit von 30 min begründet werden.



**Abbildung 39:** Ergebnisse des BBR der Bitumen nach 30 bzw. 45 min Rührzeit

### Ergebnisse der Dichteuntersuchungen

Grundsätzlich ist die Dichte von Bitumen nicht von primärem Interesse, wenn es um die standardisierte Materialcharakterisierung geht, da sie in ihrer Größenordnung meist wenig variiert und keine wesentlichen Erkenntnisse hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften des Bindemittels liefert. Dennoch kann sie als ein Kriterium herangezogen werden, wenn es um die Bewertung der Kompatibilität bzw. Lagestabilität von Gemischen mit Modifizierungsmitteln geht. Die Ergebnisse der Dichteuntersuchungen der drei Bitumen im Anlieferungszustand mit Angabe von Erfahrungswerten aus der Literatur enthält Abbildung 40. Es wurden jeweils zwei Einzelwerte bestimmt und daraus Mittelwerte gebildet. Diese sind in Form von Balken im Diagramm dargestellt, wobei die Spannweite der Einzelwerte durch Fehlerindikatoren zu sehen ist. Aufgrund der sehr geringen Streuung der Einzelwerte (4. Nachkommastelle) sind die Indikatoren fast nicht erkennbar. Die Mittelwerte zeigen, dass sich alle drei Bitumen innerhalb der Spanne der Erfahrungswerte befinden, sich jedoch deutlich am oberen Ende, also im Bereich hoher Dichte, ansiedeln. Außerdem unterscheiden sich die drei Materialien nur gering (3. Nachkommastelle). Auffallend ist, dass sich die Dichten der Bitumen 50/70 (1) und 50/70 (2), also von zwei Chargen der gleichen Sorte, geringfügig stärker unterscheiden als die Dichten zwischen den zwei Sorten 50/70 (1) und 70/100. Diese Unterschiede werden jedoch nicht als signifikant bewertet. Wesentlich ist aber, dass diese Bitumen eine große Differenz zu Modifizierungsmitteln mit geringerer Dichte ( $< 1,000 \text{ g/cm}^3$ ) aufweisen; in der Folge wird eine eher schlechte Lagestabilität erwartet.

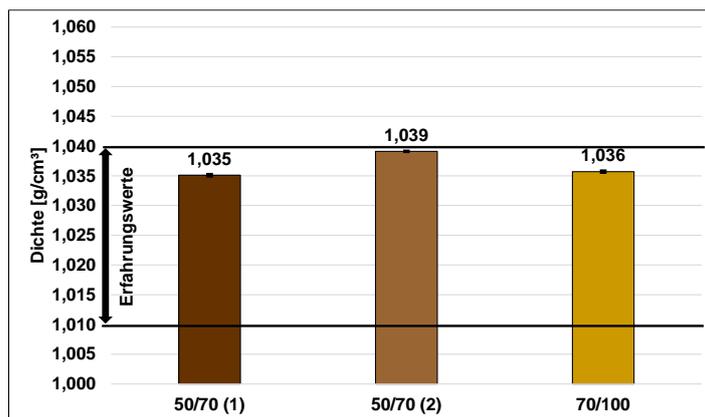


Abbildung 40: Dichte der Bitumen mit Angabe von Erfahrungswerten aus (Lesueur, 2009)

### Ergebnisse der SARA-Analyse

Zur Beschreibung der kolloidalen Struktur wurden SARA-Analysen an den drei Bitumen im Anlieferungszustand durchgeführt. Dieser Zustand ist geeignet, um die vorliegenden Voraussetzungen für die Modifizierung zu beschreiben. Durch das Belasten mittels Rühren ist davon auszugehen, dass der Anteil der Maltene sinkt und derjenige der Asphaltene steigt, woraus ein verhärtetes Bindemittel resultiert. Dies wurde bei den Ergebnissen der konventionellen und rheologischen Untersuchungen bereits sichtbar. Da diese Veränderungen in der Malten- und Asphaltphase von dem zugegebenen Modifizierungsmittel beeinflusst werden, erbringt die Untersuchung des reinen, gerührten Bitumens nur eingeschränkte Erkenntnisse, weswegen darauf verzichtet wurde.

Die vier Fraktionsanteile Asphaltene, Harze, Aromaten und gesättigte Kohlenwasserstoffe inkl. Erfahrungswerten aus der Literatur zeigt Abbildung 41. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass alle drei Bitumen eine ähnliche Verteilung der SARA-Fraktionen besitzen und sich in der Nähe der Erfahrungswerte befinden, womit für alle Bitumen eine typische Zusammensetzung vorliegt. Die Anteile der Asphaltene liegen bei allen drei Bitumen im mittleren bzw. oberen Bereich der Erfahrungswerte, wohingegen sich die Anteile der Maltenphase im mittleren bis unteren,

bzw. außerhalb des Bereichs befinden. Da die Erfahrungswerte aus der Literatur aus dem Jahr 2009 (Lesueur, 2009) stammen, ist zu vermuten, dass aufgrund der zunehmenden Erdölknappheit in den letzten Jahren vermehrt leichte Bestandteile abdestilliert und für andere Zwecke verwendet wurden, was mit einer Verschlechterung der Bitumenqualität insgesamt einhergeht. Neuere Ergebnisse von SARA-Analysen aus dem Jahr 2020 bestätigen den hier evaluierten Trend (Simmofske, 2020).

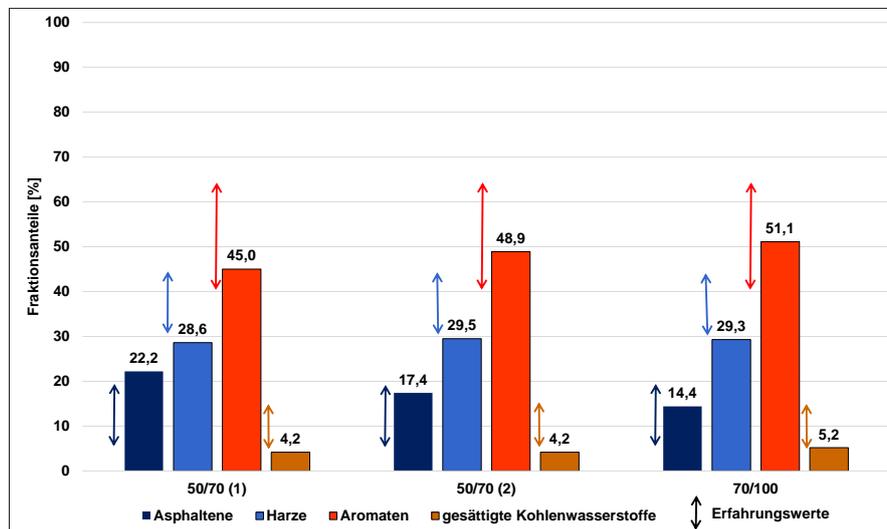


Abbildung 41: SARA-Fraktionsanteile der Bitumen mit Angabe von Erfahrungswerten (Lesueur, 2009)

Bei einer tiefergehenden Betrachtung der Ergebnisse ist festzustellen, dass die Fraktionen der Harze und der gesättigten Kohlenwasserstoffe bei allen Bitumen jeweils in ähnlichen Größenordnungen liegen. Somit ist die größte Differenzierbarkeit anhand der Asphaltenen und der Aromaten gegeben. Der im Vergleich zu den Erfahrungswerten mittlere bis hohe Anteil an Asphaltenen bestätigt die Erkenntnisse der Dichteuntersuchungen. Die vergleichsweise hohe Dichte der Bitumen kann durch den hohen Anteil an Asphaltenen begründet werden. Weiter kann aufgrund des großen Fraktionsanteils an Asphaltenen von 22,2 % beim Bitumen 50/70 (1) und der damit verbundenen hohen Polarität erwartet werden, dass dieses Bitumen die schlechteste Kompatibilität zu den unpolaren recycelten Kunststoffen aufweist. Demgegenüber besitzt das Bitumen 70/100 erwartungsgemäß den geringsten Anteil an Asphaltenen und den höchsten Anteil an Maltenen bzw. Aromaten. Somit steht hier die größte kohärente Phase für die Aufnahme von polymeren Strukturen zur Verfügung, sodass die vergleichsweise beste Kompatibilität zu den recycelten Kunststoffen erwartet werden kann.

### Ergebnisse der Fluoreszierenden Mikroskopie (FM)

Zur Beschreibung der Mikrostruktur von Bitumen wurden mikroskopische Untersuchungen an Bitumen 50/70 (2) und 70/100 durchgeführt. In Abbildung 42 sind repräsentative Bilder dieser beiden Bitumen zu sehen. Die unterschiedlichen erkennbaren Formen (gerade bzw. gebogene Schlieren) sind mit der Probenvorbereitung zu begründen, welche aus der DIN EN 13632 für PmB übernommen wurde, und fließen nicht mit in die Bewertung ein.

Aufgrund der homogenen Verteilung der hellgelben, kohärenten und der dunklen, dispersen Phase ist mit den hier eingeführten Kategorien keine quantitative Auswertung der Bilder möglich. Qualitativ kann festgehalten werden, dass beide Bitumen sowohl fluoreszierende (hellgelbe) als auch nicht fluoreszierende (dunklere) Bestandteile aufweisen. Da ausschließlich die Fraktion der Aromaten und teilweise der Harze fluoresziert, sind diese jeweils dem hellgelben Anteil zuzuordnen, während die dunklen Anteile hauptsächlich die Asphaltenen repräsentieren. Bei der Berechnung der fluoreszierenden Fraktionsanteile Aromaten und Harze aus der

SARA-Analyse ist festzustellen, dass bei Bitumen 50/70 (2) 78,4 % und bei Bitumen 70/100 80,4 % fluoreszierende Komponenten vorliegen. Dieser Unterschied von 2 % ist durch die rein qualitative Auswertung der Bilder (Abbildung 42) nicht zu differenzieren. Dennoch ist zu erkennen, dass insgesamt ein höherer Anteil an hellgelber im Vergleich zur dunklen Phase vorliegt, was die Ergebnisse der SARA-Analyse bestätigt.

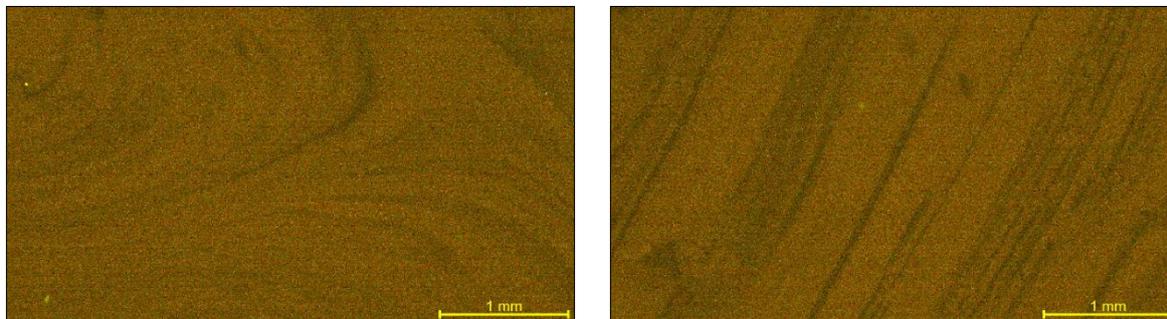


Abbildung 42: Ergebnisse der FM: Bitumen 50/70 (2) (links), Bitumen 70/100 (rechts)

#### 4.1.2. Recycelte thermoplastische Kunststoffe

Um die recycelten thermoplastischen Kunststoffe hinreichend zu charakterisieren, werden im Folgenden die Ergebnisse der Untersuchungen der Dichte und die Erkenntnisse, welche aus der FTIR, der TGA und der DSC resultieren, für jede Sorte, Charge und Abfallgruppe vorgestellt. Sämtliche Ergebnisse finden sich außerdem tabellarisch in Anhang C2.

##### Ergebnisse der Dichteuntersuchungen

Grundsätzlich liegen in der Literatur je nach Polymer- bzw. Kunststoffsorte Angaben zur Dichte vor, jedoch können sich bei recycelten Kunststoffen je nach Herkunft, Zusammensetzung und Alterungszustand Abweichungen davon ergeben. In Abbildung 43 sind die Mittelwerte der Dichten, die aus jeweils zwei Einzelwerten berechnet wurden, für alle Granulate dargestellt. Die Fehlerindikatoren zeigen die Streuung der Einzelwerte, welche relativ gering sind. Die Ergebnisse zeigen, dass nicht alle Dichten den Angaben aus der Literatur entsprechen, welche durch die horizontalen Linien und die Blockpfeile ebenfalls im Diagramm eingezeichnet sind. Die Dichten der Granulate LDPE1-PPro und LDPE2-PPro liegen im Bereich bzw. in der Nähe der Angaben aus der Literatur und damit in typischen Größenordnungen. Die Dichte von LDPE-PCon liegt mit  $1,013 \text{ g/cm}^3$  auf einem rund 9 % höheren und für diese Sorte untypischen Niveau. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Zusammensetzung durch die Herstellung und / oder den Recyclingprozess verändert wurde, woraus dieser Anstieg der Dichte resultiert. Bei den Granulaten HDPE-PPro und HDPE-PCon fällt auf, dass beide nicht in dem für diese Sorte charakteristischen Bereich aus der Literatur liegen. Die Dichte von HDPE-PPro liegt mit  $0,994 \text{ g/cm}^3$  deutlich oberhalb der Angaben aus der Literatur, HDPE-PCon liegt mit  $0,930 \text{ g/cm}^3$  unterhalb des Bereiches. Für HDPE-PPro werden herstellungs- bzw. recyclingbedingte Gründe vermutet. Insgesamt wäre erwartet worden, dass die Dichten der HDPE-Granulate deutlich oberhalb der LDPE-Granulate liegen, was nur in manchen Fällen zutrifft.

Ebenfalls größere Abweichungen innerhalb der Sorte als auch zu den Angaben aus der Literatur liegen bei Polypropylen vor. Die Dichte von PP1-PPro liegt mit  $0,973 \text{ g/cm}^3$  rund 7 % über den Angaben aus der Literatur. Auch hier ist zu vermuten, dass Additive aus der Herstellung und / oder dem Recyclingprozess für diesen Wert verantwortlich sind. Dagegen liegen die Dichten von PP2-PPro und PP-PCon in der Nähe des für Polypropylen erwarteten Bereiches, wenn auch etwas unterhalb. Hier ist zu vermuten, dass Schäden in der Polymerkette für die niedrigen Dichten verantwortlich sind. Grundsätzlich liegt die vergleichsweise niedrige Dichte von Polypropylen in den Methyl-Seitengruppen ( $\text{CH}_3$ ) begründet (Kaiser, 2021). Daher könnte

eine Erklärung für die Dichten von PP2-PPro und PP-PCon sein, dass aufgrund des Recyclingprozesses diese Gruppen beschädigt, abgespalten oder umgelagert wurden.

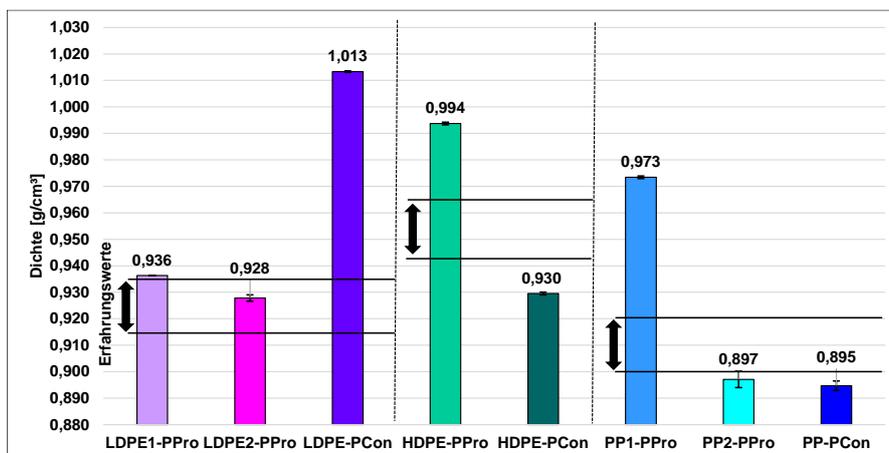


Abbildung 43: Dichte der recycelten Kunststoffe mit Angaben aus der Literatur (Elsner, et al., 2012)

Bei sortenreinem Polyethylen (PE) kann man anhand der Dichte auf die Kristallinität des Materials schließen. Je höher die Dichte, desto höher ist auch der zu erwartende Kristallisationsgrad, da insgesamt eine dichtere Materialstruktur vorliegt (Kaiser, 2021). Aufgrund der großen Abweichungen zu den Angaben aus der Literatur von LDPE-PCon und HDPE-PPro ist dieser Zusammenhang bei recycelten Materialien nicht automatisch zu erwarten. Bei sortenreinem Polypropylen (PP) liegt der o. g. Zusammenhang ohnehin nicht vor, da die Dichteunterschiede bei nicht recycelten Materialien so gering sind, dass sie nicht anhand der Kristallinität wiederzufinden sind (Kaiser, 2021).

Die Kenntnis der Dichte liefert neben herstellungs- bzw. recyclingbedingten Unterschieden im Vergleich zu sortenreinen Materialien auch Hinweise auf die Kompatibilität zu Bitumen. Grundsätzlich gilt, je ähnlicher die Dichten zweier Komponenten sind, desto höher ist ihre Kompatibilität. Aufgrund der hohen Dichte der drei Bitumen ( $> 1,030 \text{ g/cm}^3$ ) ist lediglich mit LDPE-PCon und evtl. mit HDPE-PPro eine mäßige Kompatibilität zu erwarten. Bei den übrigen Granulaten mit den vergleichsweise geringen Dichten ( $< 1,000 \text{ g/cm}^3$ ) ist von einer eher schlechten Kompatibilität auszugehen.

### **Ergebnisse der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)**

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der recycelten Kunststoffe wurden Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopien durchgeführt (Kap. 2.5.4). Die Absorptionsbanden wurden im Rahmen von zwei Einzelwertmessungen ermittelt, welche für alle Materialien kaum Streuungen ergaben. Die daraus resultierenden Mittelwerte sind im Folgenden in Form von Extinktionsspektren zu sehen. In Darstellungen im Anhang C2 sind zudem die identifizierten funktionellen Gruppen den jeweiligen Peaks zugeordnet. Grundsätzlich ist bei allen recycelten Kunststoffen festzustellen, dass sie eine hohe Sortenreinheit aufweisen, da die meisten der sortentypischen Banden vorliegen. Für **LDPE** ist zu konstatieren, dass das Fehlen einer charakteristischen Bande nicht festgestellt werden kann, jedoch die Intensitäten und die Formen der Banden bei den drei Materialien variieren (Abbildung 44).

Die meisten sortenfremden Peaks im gesamten Spektrum kommen bei LDPE1-PPro vor. Viele dieser Peaks bzw. Banden sind Sauerstoffverbindungen; daher ist davon auszugehen, dass hier Alterungserscheinungen vorliegen. Der Eintrag von Sauerstoffmolekülen ist vor allem in Materialien mit geringerer Dichte bzw. niedrigem Kristallisationsgrad leicht möglich (Kaiser, 2021). Sortenfremde Doppelbindungen können aus zerstörten Kohlenstoffketten und anschlie-

ßenden Neuverknüpfungen durch die Verarbeitung resultieren, wobei auch neue Molekülverbindungen eingebaut werden können. Im Fingerprintbereich ( $< 1.500 \text{ 1/cm}$ ) von LDPE1-PPro existieren einige überlagerte Banden mit niedriger bis mittlerer Extinktion, die teilweise nicht genauer spezifizierbar sind. Bei LDPE-PCon liegt eine auffällige sortenfremde aliphatische Struktur bei Wellenzahl  $877 \text{ 1/cm}$  vor, die ebenfalls auf eine Materialalterung oder Additive hindeutet. Die wenigsten und auch die schwächsten sortenfremden Banden sind insgesamt bei LDPE2-PPro festzustellen, womit es die höchste Reinheit der drei LDPE-Materialien aufweist.

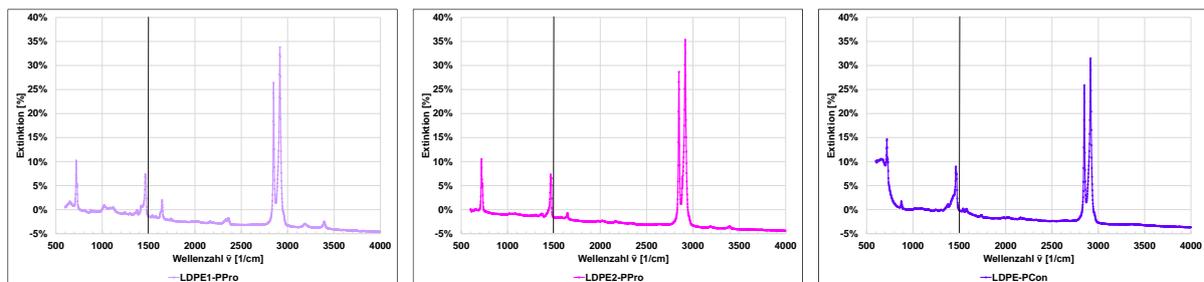


Abbildung 44: Extinktionsspektren von LDPE1-PPro (links), LDPE2-PPro (Mitte) und LDPE-PCon (rechts)

Insgesamt sind bei LDPE2-PPro die höchsten Valenzschwingungen und bei LDPE-PCon im Fingerprintbereich die höchsten Deformationsschwingungen gemessen worden (Abbildung 44). Somit hat hier viel Absorption stattgefunden. Starke Absorptionsbanden gehen mit einer großen Änderung des Dipolmomentes einher, was wiederum für eine höhere Polarität der Moleküle spricht (siehe Kap. 2.5.4). Aufgrund von Alterungserscheinungen oder Additiven kommt es zu Strukturveränderungen, die diese höhere Polarität und damit höhere Absorption bewirken.

Auch bei **HDPE** sind alle sortentypischen Banden im Extinktionsspektrum vorhanden, was die hohe Sortenreinheit der recycelten Kunststoffgranulate zeigt (Abbildung 45). Dennoch sind auch nicht charakteristische Peaks zu verzeichnen, welche bei ähnlichen Wellenzahlen wie bei LDPE auftreten und auch häufig aus Sauerstoffverbindungen bestehen (siehe Anhang C2).

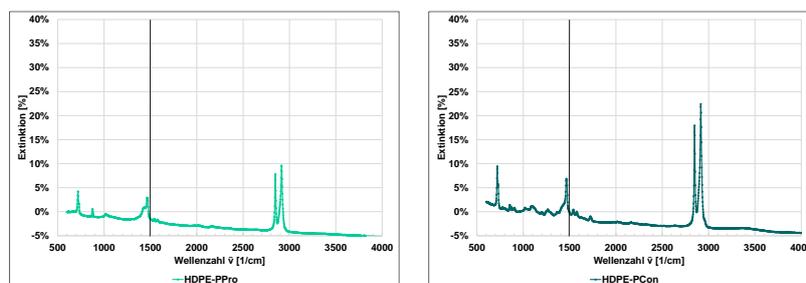


Abbildung 45: Extinktionsspektren von HDPE-PPro (links) und HDPE-PCon (rechts)

Bei HDPE-PCon ist auffallend, dass eine Vielzahl von unspezifischen und überlagerten Sauerstoffverbindungen im Fingerprintbereich vorliegt, die für eine Alterung des Materials sprechen. Die Bande bei Wellenzahl  $1.725 \text{ 1/cm}$  könnte auf ein Additiv hinweisen (Allscher, 2015). Beim Vergleich beider HDPE-Materialien wird deutlich, dass sich die Peaks der Abfallgruppen stark in ihren Intensitäten unterscheiden, wobei die Banden von HDPE-PCon höhere Extinktionen im Vergleich zu HDPE-PPro aufweisen.

Beim Vergleich von LDPE und HDPE kann festgestellt werden, dass die Wellenzahlen vor allem im sortentypischen Bereich sehr ähnlich sind und damit erwartungsgemäß ähnliche funktionelle Gruppen vorliegen. Größere Unterschiede gibt es im Fingerprintbereich, die jedoch materialspezifisch sehr unterschiedlich ausfallen. Bei beiden Sorten ist auffallend, dass die Kunststoffe aus den Post Consumer Abfallgruppen die Peaks mit den höheren Extinktionen

zeigen. Der Vergleich von LDPE und HDPE macht auch grundlegende Unterschiede in den Intensitäten der Peaks sichtbar: LDPE weist im Vergleich zu HDPE Peaks mit höheren Extinktionen auf, womit bei LDPE größere Dipolmomentänderungen durch die infrarote Strahlung bewirkt werden und damit insgesamt eine höhere Polarität vorliegt.

Die Extinktionsspektren von **PP** in Abbildung 46 zeigen, dass alle drei Materialien die meisten sortentypischen Peaks enthalten, jedoch diese im Vergleich zu reinem Polypropylen in geringerer Intensität bzw. teilweise überlagert vorliegen (Kap. 2.5.4). Bei PP-PCon fehlt zudem die sortentypische Methylgruppe ( $\text{CH}_3$ ), welche zwischen den Wellenzahlen 2.870 und 2.840  $1/\text{cm}$  liegen müsste. Weiter ist wie auch bei LDPE und HDPE zu sehen, dass einige sortenfremde funktionelle Gruppen vorliegen, wobei diejenigen mit der höchsten Intensität bei PP1-PPro gemessen wurden: Bei den Wellenzahlen 1.017 und 669  $1/\text{cm}$  existieren zwei Banden mit hoher Intensität, welche mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem Füllstoff (sog. Talkum mit funktioneller Gruppe  $\text{SiO}$ ) gehören, der häufig bei der Verarbeitung von Polypropylen zum Einsatz kommt. Mit deutlich geringerer Intensität ist dieser auch bei PP2-PPro zu finden. Aufgrund der hohen Dichte von Talkum (ca.  $2,780 \text{ g/cm}^3$ ) ist davon auszugehen, dass dieser zur Erhöhung der Dichte von PP1-PPro geführt hat. Außerdem sind in allen drei Materialien zusätzliche funktionelle Gruppen aus Sauerstoffmolekülen bzw. aliphatischen Verbindungen zu finden, die aus der vorangegangenen Materialverarbeitung resultieren und auf Alterungsvorgänge hindeuten (siehe Anhang C2).

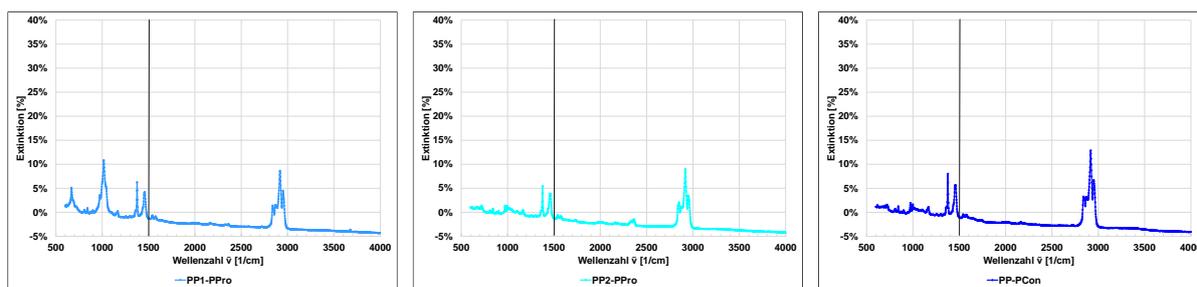


Abbildung 46: Extinktionsspektren von PP1-PPro (links), PP2-PPro (Mitte) und PP-PCon (rechts)

Beim Vergleich der drei PP-Materialien zeigen sich geringere Unterschiede in den Intensitäten der Peaks zwischen den Abfallgruppen als bei HDPE. Beim Vergleich von Polyethylen und Polypropylen kann festgestellt werden, dass die Peaks von PP eine deutlich geringere Extinktion als LDPE und HDPE-PCon aufweisen, was mit einer insgesamt niedrigeren Polarität einhergeht. Die Extinktionen von PP und HDPE-PPro liegen allerdings auf ähnlichem Niveau.

### **Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse (TGA)**

Für ein umfassendes Bild der Zusammensetzung der recycelten Kunststoffe wurden zusätzlich TG-Analysen durchgeführt. Die prozentuale Zersetzung der Materialien ist in Abbildung 47 dargestellt. Zusätzlich sind in Anhang C2 die Temperaturen zu Beginn der Zersetzung und die Temperaturspannen bis zum Ende der Zersetzung enthalten. Wegen gerätespezifischer Schwierigkeiten wurden nur Einzelwertmessungen durchgeführt, obwohl Mehrfachbestimmungen insbesondere bei recycelten Materialien aufgrund von Streuungen in der Zusammensetzung sinnvoll sind. Dennoch werden die Ergebnisse vollwertig interpretiert, da die Streuungen der Einzelwerte bei den Dichte- und den FTIR-Untersuchungen relativ gering ausgefallen sind und somit auch bei der TGA von reproduzierbaren Ergebnissen ausgegangen wird.

Grundsätzlich bestätigt sich die hohe Sortenreinheit, die bereits bei der Untersuchung mittels FTIR gezeigt werden konnte, da alle Materialien einen hohen Grad an Zersetzung und damit einen hohen Anteil an organischem Material aufweisen (Abbildung 47). Insbesondere LDPE1-

PPro, LDPE2-PPro, HDPE-PCon, PP2-PPro und PP-PCon können aufgrund des hohen Zersetzungsgrades als sortenrein bezeichnet werden. Auffallend sind lediglich LDPE-PCon, HDPE-PPro und PP1-PPro, die einen größeren Anteil an nicht zersetzbar und damit anorganischem Material enthalten. Bei PP1-PPro ist naheliegend, dass der hohe Anteil an anorganischem Talkum, welcher bei der FTIR identifiziert wurde, für den geringeren Zersetzungsgrad von 86,73 % verantwortlich ist. Für LDPE-PCon und HDPE-PPro kann auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse der FTIR nicht eindeutig geklärt werden, welche Banden für den Anteil an nicht zersetztem Material verantwortlich sind. Es ist zu vermuten, dass die entsprechenden Banden bei den FTIR-Ergebnissen zwar vorliegen, jedoch aufgrund von Überlagerungen nicht als anorganisches Material identifiziert wurden. Sollten dagegen Schwankungen in der Zusammensetzung vorliegen, welche bei recycelten Materialien häufig vorkommen, müsste eine größere Stichprobe mittels FTIR und TGA untersucht werden. Ursächlich für den geringeren Zersetzungsgrad könnten anorganische Additive sein, die entweder bei der Herstellung oder für den Recyclingprozess zugegeben wurden. Diese Vermutung wird auch dadurch gestützt, dass es bei HDPE-PPro und ansatzweise auch bei LDPE-PCon statt zu einer einzelnen Massenverluststufe, wie bei allen anderen Materialien, zu einem zweistufigen Massenverlust gekommen ist. Da dieser Massenverlust bei über 600 °C stattgefunden hat ist davon auszugehen, dass es sich um anorganisches Material handelt.

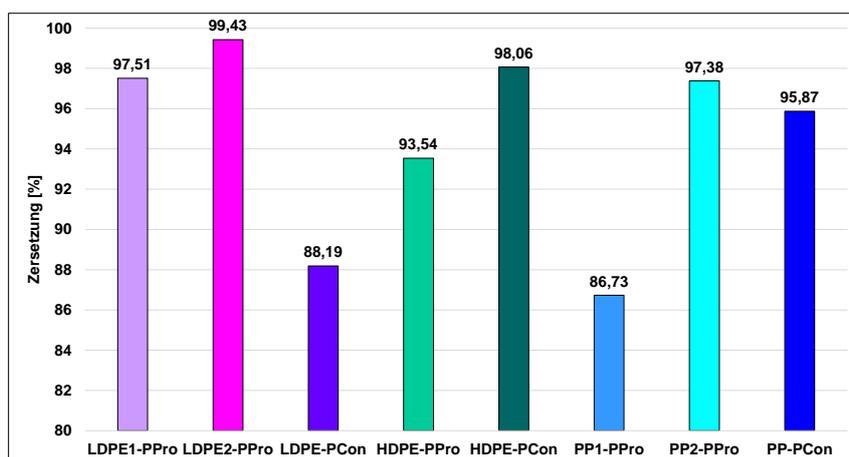


Abbildung 47: Ergebnisse der TGA der recycelten Kunststoffe

### Ergebnisse der Dynamischen Differenz-Thermoanalyse (DSC)

Zur Beschreibung der thermischen Eigenschaften der recycelten Kunststoffe dienen Untersuchungen mittels DSC (Kap. 2.5.6 und 3.2.1). Für alle Granulate wurden zwei Einzelwertmessungen durchgeführt, woraus sowohl für die Wärmestromkurven als auch für die Kurvenparameter Mittelwerte gebildet wurden. Die Mittelwertkurven für LDPE, HDPE und PP der drei Zyklen 1. Aufheizen, Abkühlen und 2. Aufheizen enthält Abbildung 48.

Beim Betrachten der Einzelwerte von **LDPE** erkennt man, dass bei LDPE1-PPro für alle drei Zyklen nur sehr geringe Streuungen vorliegen. Größere Streuungen treten bei LDPE2-PPro auf, welche sich vor allem im Bereich der Hoch- bzw. Tiefpunkte bemerkbar machen. Anders verhält es sich bei LDPE-PCon, bei dem ebenfalls Streuungen vorliegen, diese sich jedoch teilweise über den gesamten Kurvenverlauf erstrecken. Beim Vergleich der mittleren Wärmestromkurven fällt auf, dass bei LDPE1-PPro und LDPE-PCon ähnliche Kurvencharakteristiken vorliegen, da beide einen Doppelpeak beim 2. Aufheizen und ähnliche Größenordnungen im Wärmestrom aufweisen. Dem hingegen zeigt LDPE2-PPro in allen Zyklen einen deutlich größeren Wärmestrom und damit eine höhere Menge an übertragener Wärmeenergie im Vergleich zu den anderen beiden Materialien.

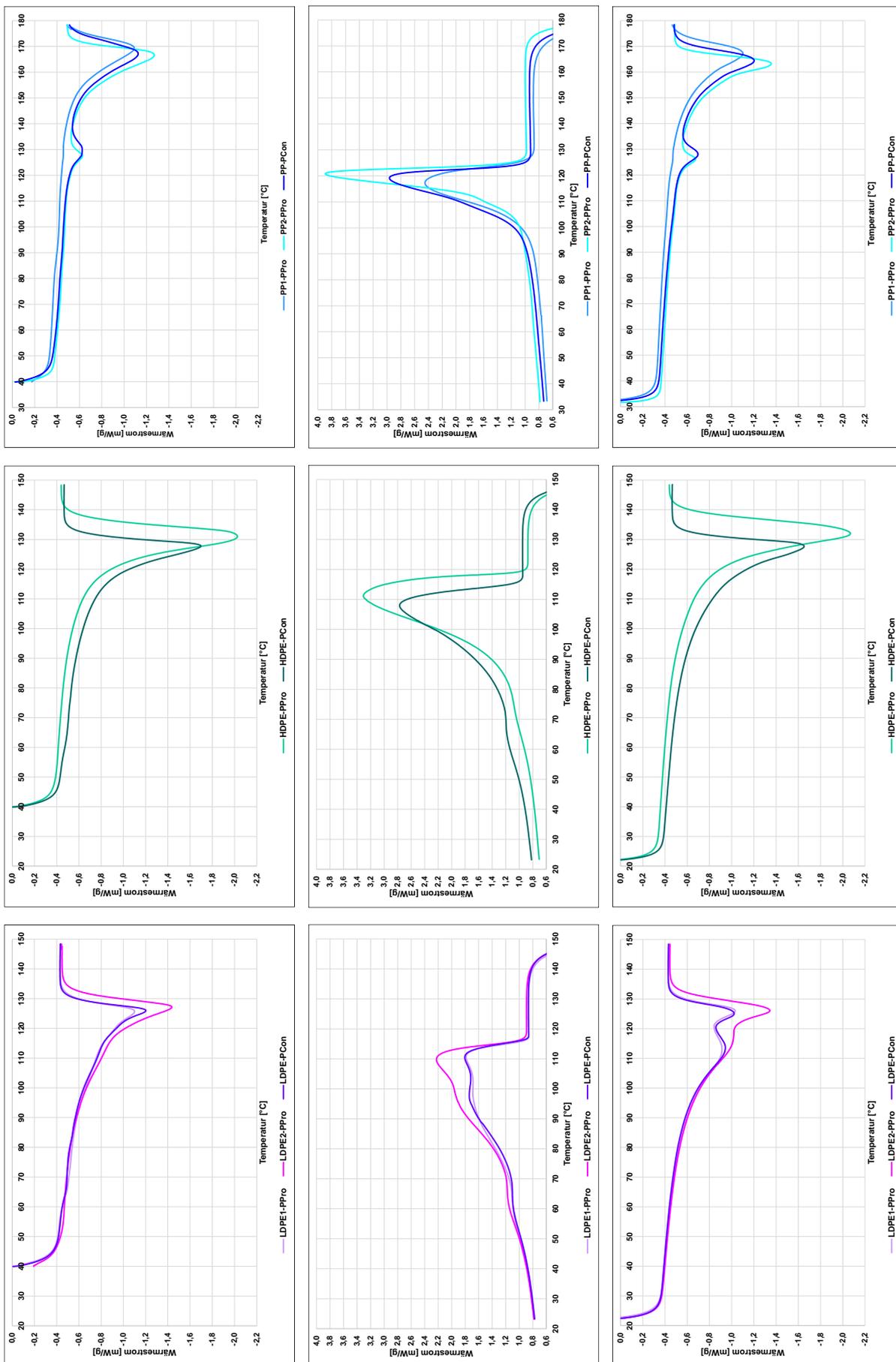


Abbildung 48: DSC-Ergebnisse der recycelten Kunststoffe: 1. Aufheizen (oben), Abkühlen (Mitte), 2. Aufheizen (unten)

Dies ist mit der geringen Anzahl an funktionellen Gruppen zu erklären (siehe Ergebnisse FTIR), wodurch der Wärmefluss weniger gestört wird und es somit zu einem größeren Wärmedurchfluss kommen kann. Weiter ist bei LDPE2-PPro beim 2. Aufheizen zu erkennen, dass sich eine Stufe bzw. Schulter im Kurvenverlauf auftut, welche auf eine andere kristalline Struktur als bei LDPE1-PPro und LDPE-PCon hindeutet. Dies wird auch durch den um rund 5 K größeren Schmelzbereich von LDPE2-PPro bestätigt, welcher sich für LDPE1-PPro und LDPE-PCon über rund 73 K und für LDPE2-PPro über rund 78 K erstreckt. Dagegen ist allen drei recycelten Kunststoffgranulaten LDPE gemein, dass sie beim 1. Aufheizen einen monomodalen, beim 2. Aufheizen ein bimodalen und beim Abkühlen einen multimodalen Kurvenverlauf haben. Grundsätzlich ergibt sich der Verlauf beim 1. Aufheizen aus dem vorherigen Erstarren aus der Schmelze nach dem Extrudieren, bei dem den Kristallen nur wenig Zeit bleibt sich auszubilden, sodass eine vergleichsweise geringe Kristallvielfalt vorliegt. Beim 2. Aufheizen zeigt sich dann die wahre Vielfalt und Ausprägung der kristallinen Struktur, welche durch das kontrollierte Abkühlen eine zweiphasige Morphologie bei allen Materialien identifiziert.

In Abbildung 49 links sind die zugehörigen mittleren Kurvenparameter von LDPE dargestellt, welche aus den Schmelzkurven zwischen 60 und 140 °C und aus den Kristallisationskurven zwischen 125 und 40 °C ermittelt wurden. Neben den Kristallisationsgraden sind dort die Peaktemperaturen, die Peakhöhen und die Peakweiten inkl. Spannweiten zu finden (siehe Kap. 2.5.6). Grundsätzlich finden sich die Erkenntnisse, welche bei Betrachtung der Kurven gemacht wurden, in den Kurvenparametern wieder, jedoch können diese jetzt nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ beschrieben werden. Beim Kristallisationsgrad zeigt sich, dass LDPE2-PPro mit 38,5 K.-% beim 1. Aufheizen bzw. 43,1 K.-% beim 2. Aufheizen über die vergleichsweise größten Kristallisationsgrade verfügt. Dagegen liegen LDPE1-PPro und LDPE-PCon mit rund 33 K.-% beim 1. Aufheizen bzw. 35 K.-% beim 2. Aufheizen auf niedrigerem Niveau, womit bei diesen eine geringere Anzahl an geordneten Strukturen als bei LDPE2-PPro vorliegt. Insgesamt ist plausibel, dass sich beim 1. Aufheizen geringere Kristallisationsgrade einstellen, da die vorangegangene Kristallisation nach dem Recyclingprozess unkontrollierter verläuft als in der DSC. Mit LDPE2-PPro wird beim 2. Aufheizen eine Steigerung des Kristallisationsgrades im Vergleich zum 1. Aufheizen von 12,0 % erreicht, wohingegen es bei LDPE1-PPro und LDPE-PCon nur rund 7,0 % sind. Dies kann für LDPE1-PPro und LDPE-PCon positiv gewertet werden, da sich die thermischen Vorgeschichten nicht wesentlich von den tatsächlichen Materialeigenschaften unterscheiden. In den Ergebnissen von Peakhöhe und Peakweite spiegeln sich die größeren Streuungen der Einzelwerte von LDPE2-PPro in den Hoch- und Tiefpunkten der Kurve wieder. Insgesamt liegen die Peakhöhen von LDPE2-PPro auf rund 30 % höherem Niveau als von LDPE1-PPro und LDPE-PCon, wobei letztgenannte ähnliche Größenordnungen aufweisen. Die größeren Peakhöhen von LDPE2-PPro zeigen, dass hier viele Kristalle gleicher Größe existieren, während bei LDPE1-PPro und LDPE-PCon die Kristallgrößen in geringerer Menge vorliegen. Dies wird durch die umgekehrte Entwicklung der Peakweiten bestätigt, welche beim 2. Aufheizen und beim Abkühlen für LDPE1-PPro und LDPE-PCon rund 25 % oberhalb von denjenigen für LDPE2-PPro liegt. Dadurch sind bei LDPE1-PPro und LDPE-PCon mehr Kristalle mit unterschiedlichen Größen als bei LDPE2-PPro vorhanden. Auffallend ist außerdem, dass die Peakweiten beim 1. Aufheizen niedriger sind als beim 2. Aufheizen, womit durch kontrolliertes Abkühlen eine höhere Vielfalt an Kristallgrößen erreicht wird. Insgesamt hohe Ähnlichkeiten und geringe Streuungen sind bei den Peaktemperaturen zu verzeichnen, wobei die Schmelztemperatur von allen drei Materialien im Mittel bei 126,0 °C und die Kristallisationstemperatur im Mittel bei 110,2 °C liegt. Es ist eine Tendenz zu erkennen, dass beim 2. Aufheizen eine geringfügig niedrigere Schmelztemperatur als beim 1. Aufheizen erreicht wird.

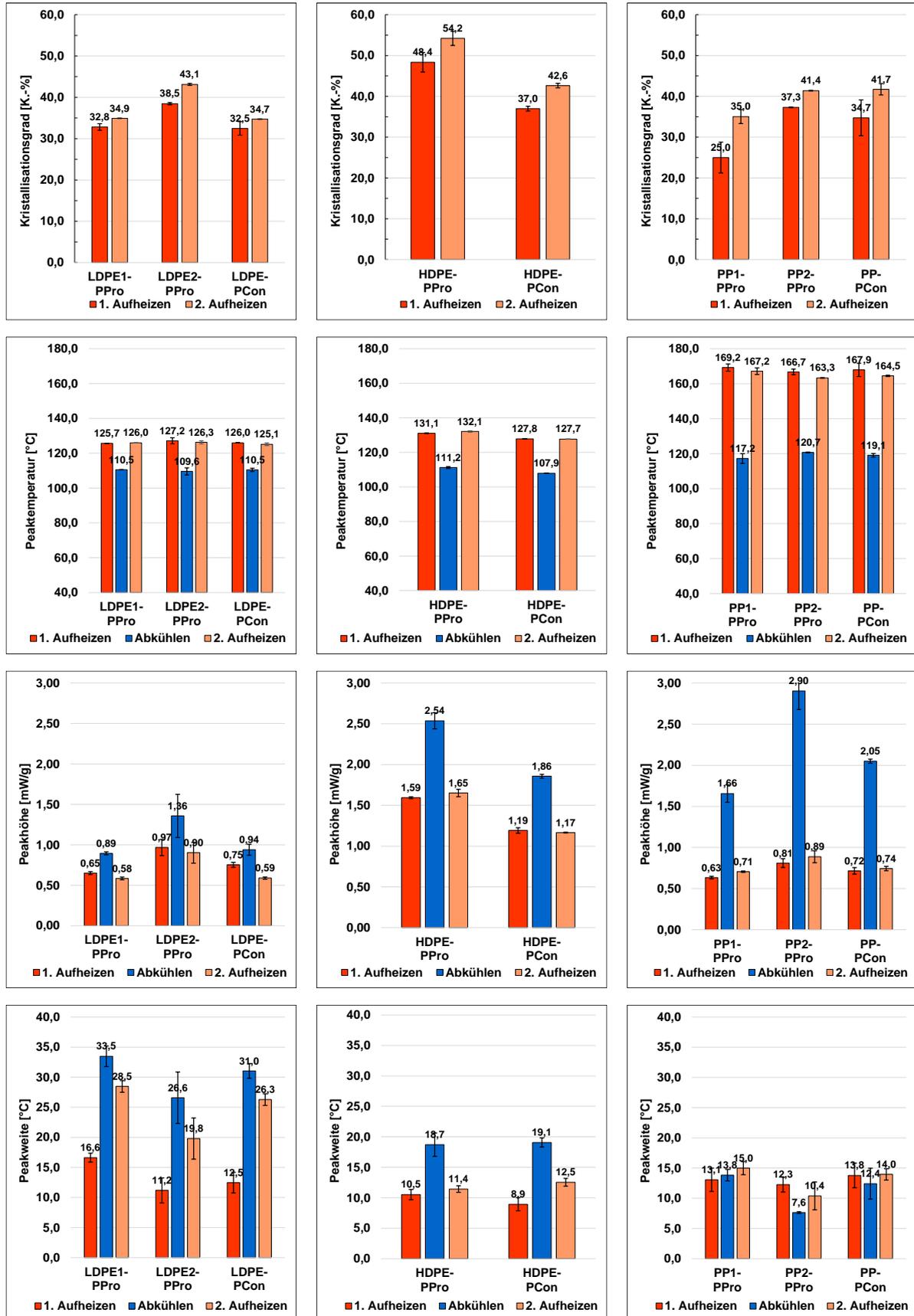


Abbildung 49: Kurvenparameter aus den DSC-Ergebnissen von LDPE (links), HDPE (Mitte) und PP (rechts)

In Abbildung 48 sind auch die mittleren Wärmestromkurven aus zwei Einzelwertmessungen von **HDPE** dargestellt. Die Streuungen der zugrundeliegenden Einzelwerte sind in ihrer Größenordnung ähnlich wie bei LDPE und liegen über den gesamten Kurvenverlauf gleichmäßig verteilt vor. Deutliche Unterschiede im Vergleich zu LDPE offenbaren die Verläufe der Wärmestromkurven. Die beiden HDPE-Granulate haben sowohl beim 1. als auch beim 2. Aufheizen stark ausgeprägte monomodale Peaks, die auf eine einheitliche Kristallinität hinweisen. Beim Abkühlen ist ebenfalls ein klarer erster Peak zu sehen, jedoch kann auch ansatzweise eine zweite Erhebung und damit ein bimodaler Peak interpretiert werden. Der Vergleich von HDPE-PPro und HDPE-PCon konstatiert einen deutlich stärker ausgeprägten Wärmestrom für HDPE-PPro, welcher mit der geringeren Anzahl an funktionellen Gruppen erklärt werden kann (siehe Ergebnisse FTIR). Die aus den Kurvenverläufen abgeleiteten Kurvenparameter sind in Abbildung 49 Mitte dargestellt. Diese wurden aus den Schmelzkurven zwischen 70 und 145 °C und aus den Kristallisationskurven zwischen 125 und 40 °C ermittelt. In den meisten Fällen liegen für HDPE-PPro größere Streuungen der Einzelwerte vor als für HDPE-PCon. Bei HDPE-PPro zeigt sich beim 2. Aufheizen ein prozentual um 27 % höherer Kristallisationsgrad als bei HDPE-PCon. Somit liegt, ähnlich wie bei LDPE, eine höhere kristalline Ordnung bei Post Production Abfällen vor, was plausibel erscheint. Außerdem ist, vergleichbar mit LDPE, beim 1. Aufheizen der Kristallisationsgrad geringer ausgeprägt als beim 2. Aufheizen. Mit einer Zunahme von 10 % bei HDPE-PPro und 15 % bei HDPE-PCon kann hier der Kristallisationsgrad beim 2. Aufheizen in unterschiedlichem Maße gesteigert werden.

Vergleichbare Entwicklungen wie beim Kristallisationsgrad können bei der Peakhöhe verzeichnet werden, da für HDPE-PPro rund 27 % größere Peakhöhen und damit mehr Kristalle der gleichen Größe vorliegen. Anders als bei LDPE verhält es sich bei den Peakweiten, welche für beide HDPE-Varianten ähnlich ausfallen, was unter anderem der monomodalen Peakform zugeschrieben werden kann. Die Peaktemperaturen unterscheiden sich zwischen HDPE-PPro und HDPE-PCon in geringem Maße, wobei sich die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von HDPE-PPro auf 3 % höherem Niveau befinden.

Die Ergebnisse der mittleren Wärmestromkurven des 1. und 2. Aufheizens sowie des Abkühlens von **PP** sind ebenfalls in Abbildung 48 enthalten. Die Streuungen der Einzelwerte sind etwas größer als bei LDPE und HDPE und sind sowohl über die Kurve verteilt als auch teilweise konzentriert an den Hoch- und Tiefpunkten zu finden. Beim Vergleich der mittleren Wärmestromkurven fällt auf, dass alle drei Materialien unterschiedliche Charakteristiken und Intensitäten aufweisen. Besonders auffällig ist ein zusätzlicher Peak vor dem Hauptpeak bei rund 125 °C bei PP2-PPro und PP-PCon beim 1. und 2. Aufheizen, welcher für eine strukturelle Besonderheit oder eine andere Polymersorte sprechen könnte. Da bei den FTIR-Untersuchungen von PP2-PPro und PP-PCon keine offensichtlichen zusätzlichen Banden zu erkennen sind, welche für eine weitere Polymersorte sprechen würden, könnte auch eine Überlagerung der Schwingungen aufgrund des nur geringen Anteils stattgefunden haben. Ansonsten ist beim Vergleich der Kurven auffällig, dass PP2-PPro die höchste Intensität und damit den größten Wärmedurchfluss ermöglicht, was die relativ geringe Anzahl und Intensitäten der funktionellen Gruppen bestätigen (siehe Ergebnisse FTIR). Insgesamt zeigt PP in allen drei Zyklen monomodale Kurvenverläufe im Hauptpeak, was grundsätzlich für eine einheitliche kristalline Struktur spricht. Die Kurvenparameter von PP wurden für die Schmelzkurven zwischen 100 und 178 °C und für die Kristallisationskurven zwischen 130 und 80 °C bestimmt. Die Kristallisationsgrade in Abbildung 49 rechts zeigen, dass für PP2-PPro und PP-PCon rund 17 % höhere Kristallisationsgrade als bei PP1-PPro beim 2. Aufheizen vorliegen. Dies liegt in diesem Fall an den zusätzlichen Peaks vor dem Hauptpeak, wodurch jeweils eine größere Enthalpie gemessen wird. Auffallend sind außerdem die im Vergleich zu LDPE und HDPE

höheren Anstiege der Kristallisationsgrade vom 1. zum 2. Aufheizen, welche Zunahmen von 35 % (PP1-PPro), 11 % (PP2-PPro) und 20 % (PP-PCon) aufweisen. Somit liegt ein starker Einfluss des vorangegangenen Kristallisationsprozesses auf den Kristallisationsgrad vor. Bei der Auswertung der Peakhöhe und -weite wurde jeweils nur der Hauptpeak erfasst, weswegen die Unterschiede zwischen den drei Materialien geringer sind als beim Kristallisationsgrad. Bei der Analyse der Peakhöhe zeigt PP2-PPro die höchsten Werte, was sich vor allem in der Kristallisationskurve bemerkbar macht. Umgekehrt sind bei der Peakweite für PP2-PPro die niedrigsten Werte gemessen worden. Die Peakhöhen und -weiten von PP1-PPro und PP-PCon haben ähnliche Größenordnungen. Bei den Peaktemperaturen wurden bei PP1-PPro tendenziell die höchsten Schmelz- und die geringsten Kristallisationstemperaturen gemessen, während PP2-PPro und PP-PCon auf vergleichbarem Niveau liegen. Insgesamt sind diese Unterschiede jedoch als gering zu bewerten. Außerdem fällt auf, dass die Schmelztemperatur der drei Materialien beim 2. Aufheizen (Mittelwert 165,0 °C) im Vergleich zum 1. Aufheizen (Mittelwert 168,0 °C) durchgängig auf geringerem Niveau liegt, was bei LDPE und HDPE nicht der Fall ist. Dies bestätigt den hohen Einfluss des vorangegangenen Kristallisationsprozesses bei PP, welcher bereits beim Kristallisationsgrad detektiert werden konnte.

## 4.2 Ergebnisse der Untersuchungen zu Modifikationsprozessen

### 4.2.1. Zugabemenge

Zur Analyse der Auswirkungen verschiedener Zugabemengen unter definierten Mischrandbedingungen auf die resultierenden Eigenschaften der rKmB wurden Gemische mit variierenden Zugabemengen hergestellt und Tests mit dem DSR und dem BBR durchgeführt (Kap. 3.2.2). Eine Übersicht über die untersuchten Varianten inkl. Randbedingungen enthält Tabelle 11 (Kap. 3.2.2). Grundsätzlich konnte bei allen Mischungen beobachtet werden, dass aus der Erhöhung der Zugabemenge eine schlechtere Verarbeitbarkeit resultiert. Außerdem sind bei sehr hohen Anteilen an Kunststoffen (8 M.-%) teilweise Agglomerate entstanden, die die Probenvorbereitung zusätzlich erschwerten.

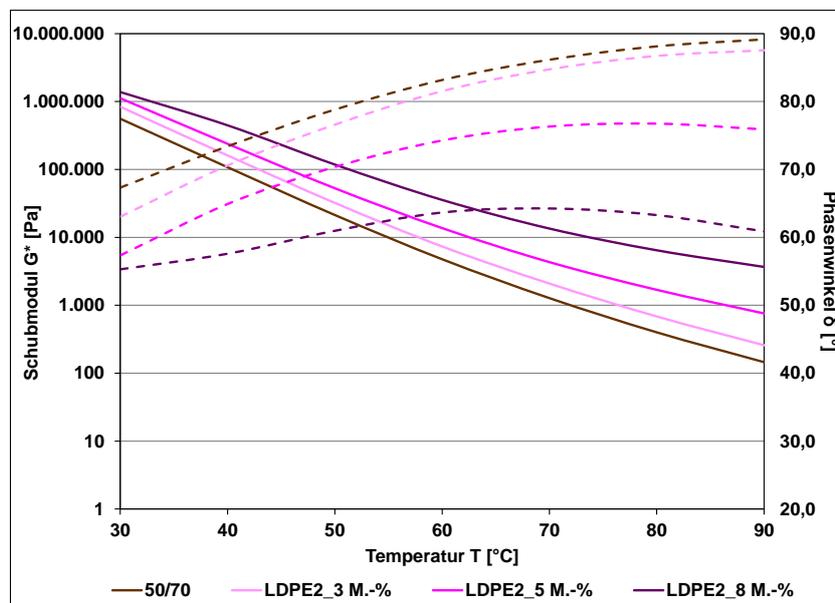


Abbildung 50: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro

Die Ergebnisse des modT1 des Gemisches aus Bitumen 50/70 mit **LDPE2-PPro** sind in Abbildung 50 in Form von Isochronen und in Abbildung 51 in Form von Balken bei 60 °C dargestellt. Sämtliche Ergebnisse zur Zugabemenge finden sich außerdem tabellarisch in Anhang D1. Aufgrund der wenigen sortenfremden funktionellen Gruppen von LDPE2-PPro (siehe

Ergebnisse FTIR, Kap. 4.1.2) können die Einflüsse auf die Eigenschaften der rKmB in großen Teilen der Kunststoffsorte zugeschrieben werden. Die Isochronen des Schubmoduls und des Phasenwinkels (Abbildung 50) sind Mittelwerte, welche aus zwei Einzelwerten gebildet wurden; sie weisen nur sehr wenige Streuungen auf und liegen innerhalb der Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep). Erwartungsgemäß steigt mit der Erhöhung der Zugabemenge der Schubmodul und somit die Steifigkeit an. Äquivalent dazu sinkt der Phasenwinkel aufgrund der kürzeren (zeitlichen) Verzögerung der resultierenden Scherdehnung. In Abbildung 50 ist zu sehen, welche Entwicklung die Kenngrößen des Gemisches im Vergleich zum Grundbitumen 50/70 nehmen. Bei genauerer Betrachtung des Schubmoduls bei 60 °C (Abbildung 51) kann ausgesagt werden, dass sich durch eine Zugabemenge von 3 M.-% der Schubmodul um 54 % im Vergleich zum Grundbitumen 50/70 erhöht. Durch die Zugabe von 5 M.-% kommt es zu einer weiteren Steigerung um 87 %. Eine noch größere Erhöhung kann mit 8 M.-% erreicht werden, wo eine Steigerung von 160 % im Vergleich zur geringeren Zugabemenge vorliegt. Diese Größenordnungen können über die gesamte Temperaturspanne beobachtet werden. Eine vergleichbare Entwicklung liegt beim zugehörigen Phasenwinkel vor. Weiter lässt sich evaluieren, dass sich durch eine Zugabe von 5 und 8 M.-% die Form der Isochrone des Phasenwinkels von linear ansteigend beim Bitumen 50/70 und beim Gemisch mit 3 M.-% zu gebogen ändert (Abbildung 50). Die gebogene Form liegt darin begründet, dass sich die amorphen Anteile der recycelten teilkristallinen Kunststoffe bei steigenden Prüftemperaturen zunehmend lösen und dadurch flexibler werden. Aufgrund der gestiegenen Beweglichkeit werden bei höheren Prüftemperaturen nur noch die kristallinen Anteile geprüft, welche hoch verformungsbeständig sind, wodurch der Phasenwinkel reduziert wird. Je mehr Partikel im Gemisch vorhanden sind, desto mehr Schmelzprozesse bei den amorphen Anteilen finden statt, und desto eher werden nur die kristallinen Anteile geprüft.

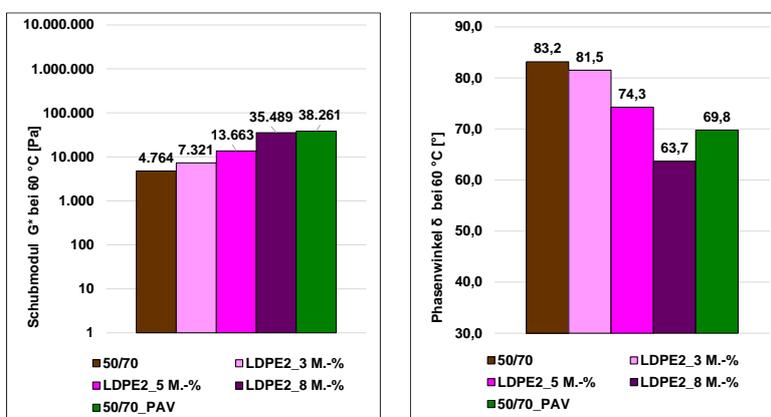


Abbildung 51: Ergebnisse des modT1 bei 60 °C von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro

Insgesamt lässt sich feststellen, dass mit einer Zugabemenge von 3 M.-% nur wenig Veränderungen in den Eigenschaften bewirkt werden, und erst ab einer Zugabemenge von 5 M.-% wesentliche Verbesserungen im Verformungsverhalten auftreten. Um die Wirkung von 8 M.-% besser bewerten zu können, ist in Abbildung 51 zusätzlich der Zustand nach RTFOT- und PAV-Alterung bei 60 °C von Bitumen 50/70 aufgetragen. Hierbei wird deutlich, dass der Schubmodul des rKmB LDPE2\_8 M.-% und des PAV-gealterten Bitumens 50/70 nahezu das gleiche Niveau aufweisen (Abbildung 51, links), wodurch eine hohe Steifigkeit vorliegt. Interessanterweise zeigt der Phasenwinkel von Bitumen 50/70 nach PAV-Alterung ein anderes Verhalten und liegt deutlich über dem Phasenwinkel des rKmB LDPE2\_8 M.-% (Abbildung 51, rechts). Dies kann mit dem Schmelzverhalten der amorphen Kunststoffbestandteile erklärt werden, woraus günstige viskoelastische Eigenschaften resultieren. Demgegenüber steht die zunehmend erschwerte Verarbeitbarkeit bei hohen Zugabemengen.

Die Ergebnisse des BBR zeigen ebenfalls einen Einfluss der steigenden Zugabemenge auf das Tieftemperaturverhalten. In Abbildung 52 sind die Mittelwerte zweier verträglicher Ergebnisse der kritischen Temperaturen aufgetragen. Im Vergleich zu Bitumen 50/70 steigen die kritischen Temperaturen durch die Modifizierung an, wodurch das Tieftemperaturverhalten zunächst ungünstig beeinflusst wird. Dennoch weisen alle Mischungen insgesamt noch gute Kälteeigenschaften auf, lediglich die kritische Temperatur des rKmB LDPE2\_8 M.-% liegt mit  $-16,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf einem höheren und damit schlechteren Niveau.

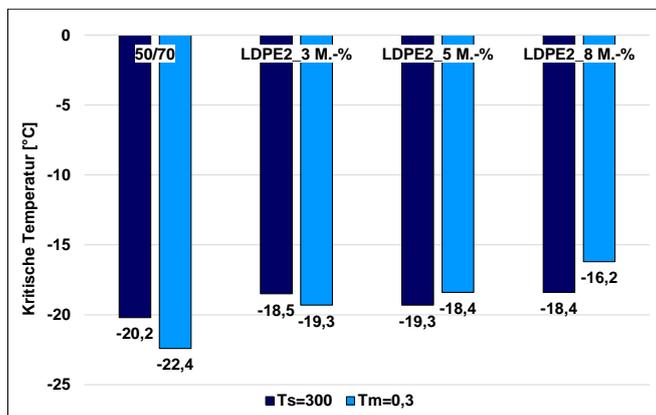


Abbildung 52: Ergebnisse des BBR von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro

**Fazit:** Aufgrund der Erkenntnisse aus dem DSR und dem BBR wird für LDPE unter den verwendeten Randbedingungen eine Zugabemenge von 5 M.-% empfohlen. Dennoch ist festzuhalten, dass auch mit einer höheren Zugabemenge von 8 M.-% teilweise gute Performance-Eigenschaften erzielbar sind, wobei sich jedoch die Verarbeitbarkeit und das Tieftemperaturverhalten zunehmend verschlechtern.

Die Mittelwerte aus zwei Einzelwerten des modT1 für die rKmB mit **HDPE-PPro** sind in Abbildung 53 zu sehen. Insgesamt ergaben sich bei diesem Kunststoff größere Schwierigkeiten bei der Verarbeitbarkeit bei allen Zugabemengen. Daher war es auch schwieriger, verträgliche Einzelwerte zu ermitteln.

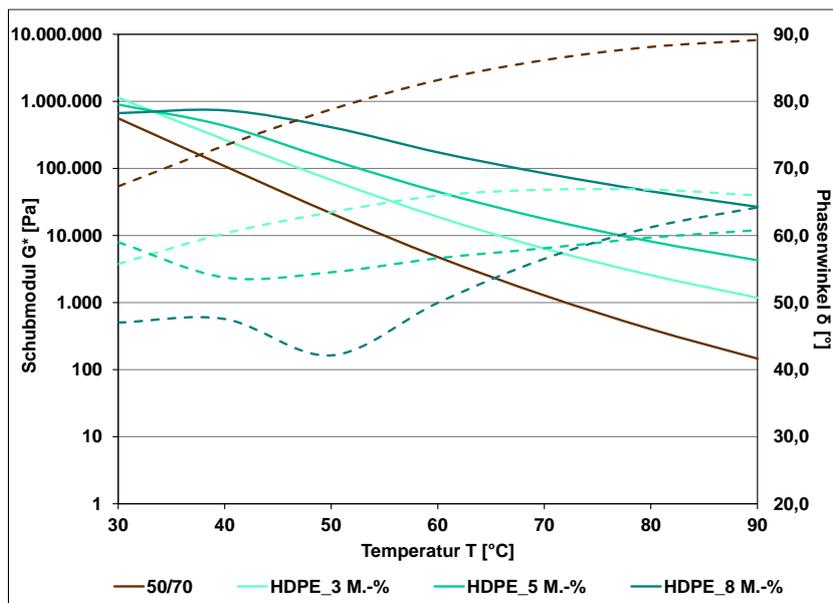


Abbildung 53: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen HDPE-PPro

Für die Mischungen mit 5 und 8 M.-% streuen die Ergebnisse bei 30, 40 und 90 °C stärker, obwohl mindestens 4 Einzelwerte geprüft wurden. Aufgrund des hohen Kristallisationsgrades

und der großen Peakhöhe von HDPE-PPro (siehe Ergebnisse DSC, Kap. 4.1.2), liegt ein hoher Anteil an kristallinen Strukturen vor, welcher sich aus vielen gleichen Kristallgrößen zusammensetzt. Diese hohe Ordnung erschwert die Lösbarkeit der polymeren Struktur und hindert das Bitumen, zwischen die Ketten vorzudringen und dort zu verbleiben, wodurch die Homogenität beeinträchtigt wird.

Bei den Ergebnissen ist zu erkennen, dass erwartungsgemäß mit zunehmender Zugabemenge der Schubmodul steigt und der Phasenwinkel sinkt. Aufgrund von Agglomeratbildung, welche sich durch die höheren Streuungen und die erschwerte Verarbeitbarkeit äußern, gibt es teilweise Abweichungen von den linearen Verläufen der Isochronen, wodurch sich diese bei niedrigen bzw. hohen Temperaturen kreuzen. Die Veränderung der Kennwerte im Vergleich zum Grundbitumen ist sehr groß und beträgt für den Schubmodul mehr als das Doppelte bzw. das Dreifache. Auch der Phasenwinkel sinkt auffallend stark, teilweise um mehr als 20 % im Vergleich zum Grundbitumen bzw. zur geringeren Zugabemenge. Außerdem zeichnen sich die Isochronen des Phasenwinkels mit 3 und 5 M.-% durch annähernd horizontale Verläufe aus, wobei mit 8 M.-% ein linear ansteigender Verlauf ähnlich zum Grundbitumen resultiert.

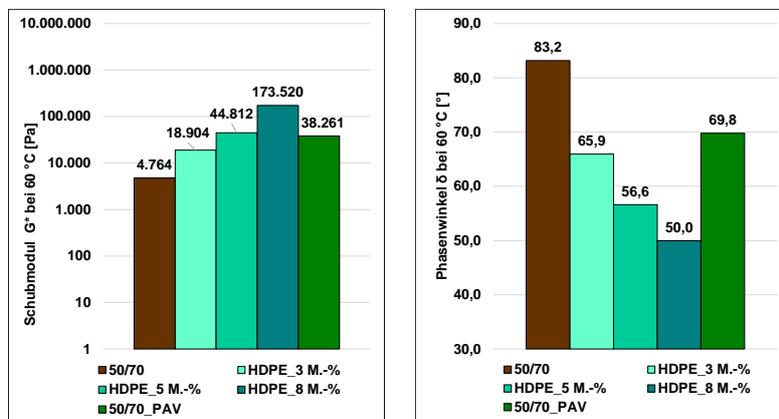


Abbildung 54: Ergebnisse des modT1 bei 60 °C von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen HDPE-PPro

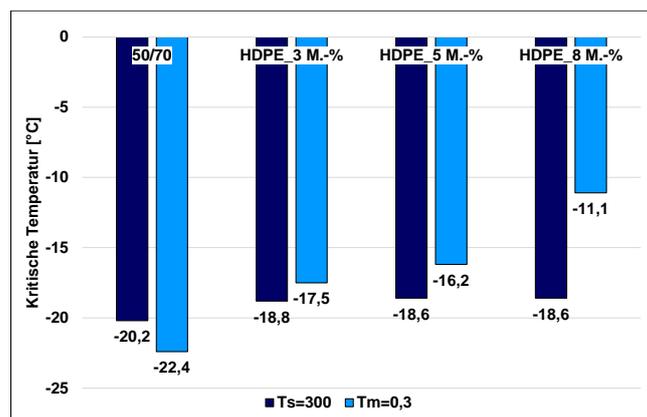


Abbildung 55: Ergebnisse des BBR von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen HDPE-PPro

Beim Vergleich des Schubmoduls bei 60 °C der rKmB mit dem RTFOT- und PAV-gelalterten Zustand des Grundbitumens (Abbildung 54, links) muss konstatiert werden, dass die Steifigkeit mit Erhöhung der Zugabemenge ansteigt und ihr Maximum bei 8 M.-% erreicht, wobei dieses mehr als das Vierfache des Schubmoduls von Bitumen 50/70 nach der Laboralterung beträgt. Damit ist die schlechte Verarbeitbarkeit insbesondere des rKmB HDPE\_8 M.-% erklärbar. Die Schubmodule des rKmB HDPE\_5 M.-% und des laborgealterten Bitumens 50/70 liegen auf ähnlichem Niveau, wobei derjenige des rKmB HDPE\_5 M.-% geringfügig höher ist. Ähnlich wie bereits bei LDPE zeigt sich dazu die Entwicklung des Phasenwinkels (Abbildung 54,

rechts), welcher kontinuierlich mit steigender Zugabemenge sinkt. Im Vergleich mit dem Phasenwinkel von Bitumen 50/70 nach Laboralterung sind die Phasenwinkel der rKMB teilweise deutlich geringer, was die hohe Steifigkeit der Gemische bestätigt.

Die Ergebnisse des BBR (Abbildung 55) zeigen, dass bei den rKMB mit HDPE grundsätzlich die kritische Temperatur des m-Wertes ausschlaggebend ist. Die kritische Temperatur des rKMB HDPE\_8 M.-% liegt dabei auf deutlich höherem Niveau als die von Bitumen 50/70 und die der anderen beiden rKMB. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass das Gemisch mit 8 M.-% ein schlechteres Tieftemperaturverhalten aufweist. Darüber hinaus sind die Ergebnisse des rKMB HDPE\_5 M.-% ähnlich denjenigen des rKMB LDPE2\_8 M.-%, was die stärker versteifende Wirkung von HDPE und das damit einhergehende ungünstigere Verhalten bei Kälte zeigt.

**Fazit:** Aufgrund dieser Erläuterungen wird für HDPE eine Zugabemenge von 3 M.-% empfohlen, um einer zu hohen versteifenden und damit versprödhenden Wirkung und einer schlechteren Verarbeitbarkeit vorzubeugen und gleichzeitig ein gutes Tieftemperaturverhalten zu erreichen. Dennoch können auch mit einer Zugabemenge von 5 M.-% akzeptable Performance-Eigenschaften - vergleichbar mit 8 M.-% LDPE - erzielt werden, die mit einer hinreichenden Verarbeitbarkeit einhergehen. Diese könnte mit einer verlängerten Mischzeit noch verbessert werden. Von einer Zugabemenge von 8 M.-% wird wegen des schlechten Kälteverhaltens und der schwierigen Verarbeitbarkeit unter den hier gewählten Mischrandbedingungen abgeraten.

Zur Untersuchung der Auswirkung von Zugabemengen von Polypropylen wurden Gemische mit **PP1-PPro** hergestellt. Die Ergebnisse des modT1 sind in Abbildung 56 in Form von mittleren Isochronen dargestellt, welche aus zwei Einzelwerten gebildet wurden. Generell kam es hier insbesondere bei hohen Zugabemengen zu Streuungen der Einzelwerte, jedoch nicht in dem Maße wie bei HDPE. Die hier dargestellten Mittelwerte sind mit Ausnahme von leichten Abweichungen beim Phasenwinkel bei 30 °C gut verträglich und liegen innerhalb der Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep).

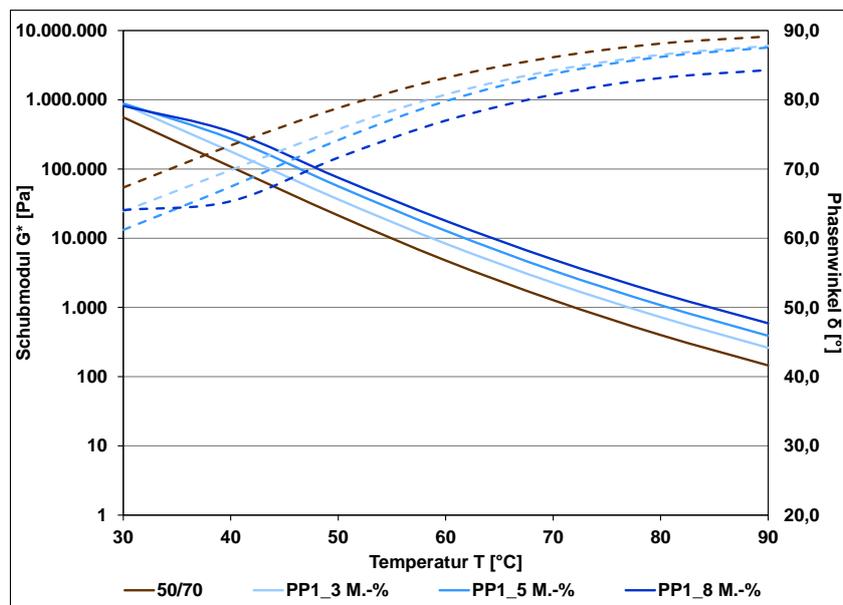


Abbildung 56: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen PP1-PPro

Die Ergebnisse belegen, dass mit der Erhöhung der Zugabemenge ein Anstieg des Schubmoduls und ein Abfall des Phasenwinkels eintritt. Somit kann auch mit Polypropylen eine zunehmend versteifende Wirkung konstatiert werden. Durch die Zugabe von 3 M.-% resultiert eine Erhöhung des Schubmoduls bei 60 °C im Vergleich zum Grundbitumen um 75 % (Abbildung

57, links). Bei einer Zugabe von 5 M.-% kann der Schubmodul um weitere 54 % und bei 8 M.-% um weitere 28 % gesteigert werden. Ähnliche Entwicklungen werden beim Phasenwinkel registriert, wobei für das rKmB PP1\_5 M.-% zwischen 30 und 60 °C deutlich geringere Werte im Vergleich zum rKmB PP1\_3 M.-% auftreten, die sich mit steigender Temperatur aneinander angleichen (Abbildung 56). Insgesamt werden mit PP1-PPro im Vergleich zu LDPE und HDPE - mit Ausnahme von LDPE mit 3 M.-% - die geringsten prozentualen Änderungen im Vergleich zum Grundbitumen und zur niedrigeren Zugabemenge erzielt. Außerdem ist die Form der Isochronen der Phasenwinkel der rKmB mit PP1-PPro sehr ähnlich zu derjenigen des Grundbitumens und kann als linear ansteigend bezeichnet werden. Dies ist in diesem Fall dem deutlich höheren Schmelzpunkt (ca. 160 °C) und dem zugleich kleineren Schmelzbereich (150 bis 170 °C) von Polypropylen geschuldet (siehe Ergebnisse DSC, Kap. 4.1.2) und führt dazu, dass sich zwischen 30 und 90 °C nur wenige Anteile der amorphen Phase lösen und damit keine stark versteifende Wirkung durch Prüfen der kristallinen Anteile sichtbar wird. Der Vergleich der Ergebnisse der rKmB zum laborgealterten Zustand von Bitumen 50/70 in Abbildung 57 links ergibt, dass der Schubmodul des PAV-gealterten Bitumens 50/70 über demjenigen des rKmB PP1\_8 M.-% liegt und somit keine übermäßige Versteifung durch die Modifizierung eingetreten ist. Dies bestätigen auch die Ergebnisse des Phasenwinkels (Abbildung 57, rechts).

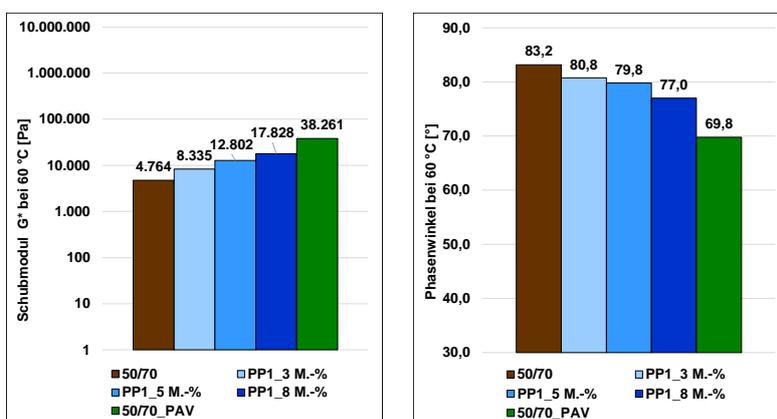


Abbildung 57: Ergebnisse des modT1 bei 60 °C von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen PP1-PPro

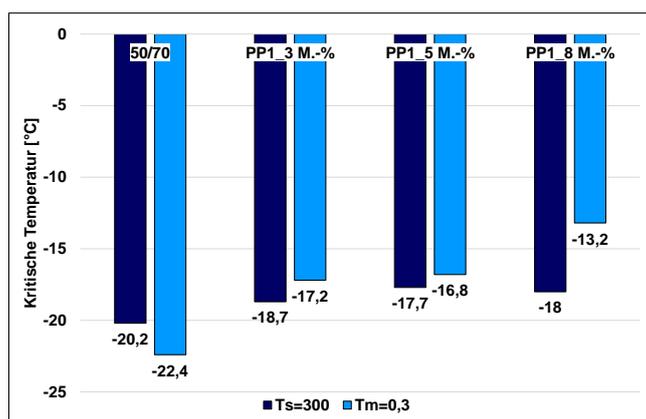


Abbildung 58: Ergebnisse des BBR von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen PP1-PPro

Das Tieftemperaturverhalten im BBR (Abbildung 58) weist für das rKmB PP1\_8 M.-% eine deutliche Verschlechterung der Kälteresistenz mit einer kritischen Temperatur von -13,2 °C auf. Für die rKmB PP1\_3 M.-% und PP1\_5 M.-% werden ähnliche kritische Temperaturen wie für die rKmB mit HDPE mit gleichen Zugabemengen ermittelt, womit eine vergleichbare Kälteresistenz vorliegt.

**Fazit:** Insgesamt wird für PP anhand dieser Ergebnisse eine Zugabemenge von 5 M.-% empfohlen. Obwohl die Steifigkeit im modT1 mit 5 M.-% im Vergleich zu 3 M.-% nicht mehr entscheidend gesteigert wird, bringt die höhere Zugabemenge eine Ersparnis der notwendigen Bitumenmenge. Außerdem kann der Phasenwinkel im Bereich zwischen 30 und 60 °C mit 5 M.-% deutlicher gesenkt werden. Von einer Zugabemenge von 8 M.-% wird wegen der zunehmend schlechteren Verarbeitbarkeit und dem ungünstigeren Verhalten bei tiefen Temperaturen abgeraten.

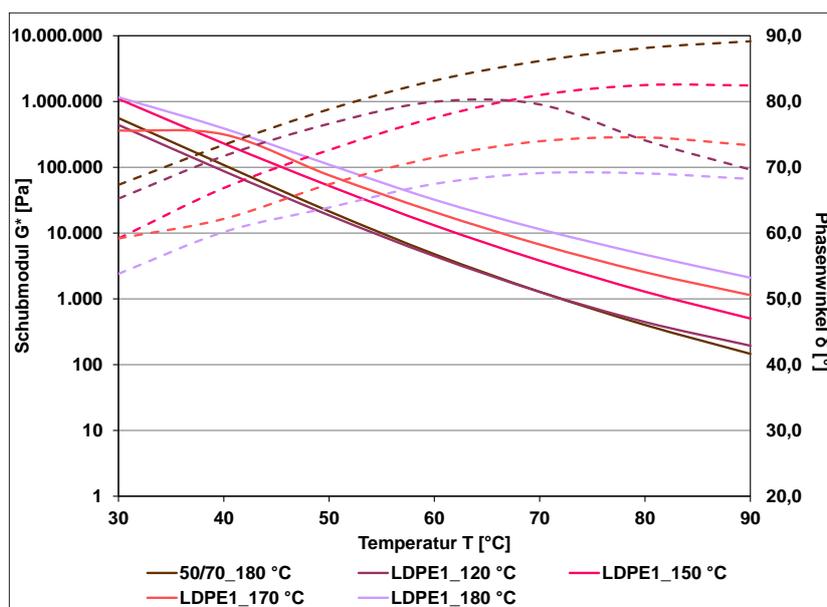
**Gesamtfazit Zugabemenge:** Abhängig von der Kunststoffsorte ergeben sich unter den hier angewendeten Randbedingungen Zugabemengen, mit denen günstige Performance-Eigenschaften mit dem DSR und dem BBR erzielt werden. Eine Übersicht über die Empfehlungen auf Grundlage der hier gewonnenen Erkenntnisse gibt Tabelle 17. Kursiv dargestellte Werte sind unter tendenziell verschlechterter Verarbeitbarkeit bzw. Kälteresistenz sowie weniger Wirksamkeit ebenfalls möglich. Zur besseren Vergleichbarkeit und Bewertung der rKMB wird für die nachfolgenden Versuchsphasen (3. und 4. Phase) eine einheitliche Zugabemenge von 5 M.-% gewählt.

**Tabelle 17:** Empfehlungen für Zugabemengen in Abhängigkeit der Kunststoffsorte

	<b>LDPE</b>	<b>HDPE</b>	<b>PP</b>
Zugabemenge	5 M.-% <i>8 M.-%</i>	3 M.-% <i>5 M.-%</i>	3 M.-% <i>5 M.-%</i>

#### 4.2.2. Mischparameter Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Mischtemperatur wurden Gemische mit Bitumen 50/70 und **LDPE1-PPro** bei verschiedenen Temperaturen hergestellt und im DSR mittels modT1 evaluiert. Eine Übersicht über die Randbedingungen enthält Tabelle 12 (Kap. 3.2.2). In Abbildung 59 sind die Mittelwerte aus zwei Einzelwerten des modT1 zu sehen. Sämtliche Ergebnisse zur Mischtemperatur finden sich zudem tabellarisch in Anhang D2. Bis auf leichte Streuungen bei 30 °C erfüllen die Einzelwerte die Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep).



**Abbildung 59:** Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit LDPE1-PPro bei verschiedenen Mischtemperaturen

Insgesamt kann mit steigender Mischtemperatur ein Anstieg des Schubmoduls und eine Abnahme des Phasenwinkels beobachtet werden, was plausibel erscheint. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von LDPE bei rund 123 °C (siehe Ergebnisse DSC, Kap. 4.1.2) wurde

als Extrembeispiel auch eine Mischtemperatur von 120 °C, jedoch mit erhöhter Mischzeit von 60 min, getestet. Die Ergebnisse zeigen, dass unter diesen Randbedingungen die Granulate augenscheinlich nur sehr wenig gelöst werden und daher teilweise nicht plausible Ergebnisse wie der Abfall des Phasenwinkels ab ca. 70 °C eintreten. Somit ist diese Mischtemperatur als ungeeignet zu bewerten. Des Weiteren sind 120 °C auch für Rühren von Bitumen 50/70 sehr niedrig, da die Viskosität dabei sehr hoch ist. Eine Erhöhung der Mischtemperatur auf 150 °C verbessert sowohl die Fließfähigkeit des Grundbitumens als auch den Lösevorgang der Kunststoffgranulate, was durch den erhöhten Schubmodul und den niedrigeren Phasenwinkel sichtbar wird. Dennoch sind auch in dieser Mischung noch vermehrt Partikelrückstände zu erkennen, da nicht alle Granulate gelöst und zerkleinert werden konnten. Erst ab einer Mischtemperatur von 170 °C wurden die Kunststoffgranulate so gelöst, dass sie nach dem Mischen augenscheinlich nicht mehr zu erkennen waren. Es wird daher geschlussfolgert, dass eine Mischtemperatur zwischen 160 und 170 °C unter den hier angewendeten Randbedingungen dazu führt, dass eine augenscheinlich homogene Mischung erzielt werden kann, welche verbesserte Performance-Eigenschaften aufweist.

**Gesamtfazit Temperatur:** Für LDPE wird anhand der hier gewonnenen Erkenntnisse und den angewendeten Randbedingungen eine Mischtemperatur von mindestens 160 bis 170 °C empfohlen. Für HDPE und PP ist aufgrund der höheren Schmelztemperaturen und der hohen Festigkeit eine Mischtemperatur von 180 °C unter den hier gewählten Randbedingungen erforderlich. Zur besseren Vergleichbarkeit der rKmB wird in den nachfolgenden Versuchsphasen (3. und 4. Phase) eine Mischtemperatur von 180 °C für alle Kunststoffsorten gewählt.

#### 4.2.3. Mischparameter Zeit

Zur Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Mischzeiten auf die Performance-Eigenschaften der rKmB wurden Gemische mit Bitumen 50/70 und ausgewählten Kunststoffgranulaten bei verschiedenen Mischzeiten hergestellt und mit dem DSR im modT1 evaluiert. Eine Übersicht über die Varianten und über die Randbedingungen enthält Tabelle 13 (Kap. 3.2.2). Bei der Untersuchung der Mischzeit muss beachtet werden, dass sich der Mischprozess in eine Einmisch- und eine Homogenisierungsphase einteilt (siehe Kap. 3.2.2). Die Einmischphase kennzeichnet den Abschnitt vom ersten Einschalten des Rührers bis zu dem Zeitpunkt, bei dem sich alle Granulate im Bitumen befinden. Bei den hiesigen Versuchen dauert die Einmischphase für alle Varianten ca. 5 Minuten an und wird bei der Auswertung der Ergebnisse nicht gesondert berücksichtigt. Die hier evaluierte Mischzeit entspricht somit ausschließlich der Dauer der sich daran anschließenden Homogenisierungsphase.

Zur Bewertung der Mischzeit werden die Kenngrößen Schubmodul und Phasenwinkel bestimmt und deren Veränderung analysiert. Als ausschlaggebend wird dabei die Änderung angesehen, bei der sich die Kennwerte im Vergleich zur vorangegangenen, kürzeren Mischzeit am stärksten entwickeln. Dies bedeutet, die Mischzeit mit dem größten Anstieg des Schubmoduls bzw. Abfall des Phasenwinkels im Vergleich zur nächst kürzeren Mischzeit wird als optimal angesehen. Ansätze aus der Literatur, bei denen so lange gemischt wird, bis die Kennwerte konstant sind, werden als nicht zielführend angesehen, da dadurch eine zu große Alterungswirkung einsetzt.

In Abbildung 60 sind die mittleren Isochronen des Schubmoduls und des Phasenwinkels der rKmB mit **LDPE1-PPro** bei unterschiedlichen Mischzeiten aufgetragen. Zudem finde sich sämtliche Ergebnisse zur Mischzeit tabellarisch in Anhang D3. Mit Ausnahme von Streuungen der Einzelwerte des Phasenwinkels des rKmB LDPE1\_60 min zwischen 60 und 90 °C sind die Einzelwerte sehr gut verträglich. Es zeigt sich, dass der Phasenwinkel mit Anstieg der Misch-

zeit kontinuierlich sinkt, was plausibel ist, da durch die längere Mischzeit mehr amorphe Bestandteile gelöst werden und zunehmend die kristallinen, versteifenden Anteile überwiegen. Dies ist ebenso mit steigender Prüftemperatur zu beobachten. Insgesamt sind die Veränderungen jedoch relativ gering. Gleichmaßen zur Entwicklung des Phasenwinkels steigt der Schubmodul mit zunehmender Mischzeit an, was aufgrund der logarithmischen Darstellung nur marginal zu erkennen ist. Eine Verlängerung der Mischzeit bewirkt - im Vergleich zur Mischtemperatur - eine geringe Steifigkeitserhöhung, was eine geringe Alterungsneigung impliziert. Für beide Kenngrößen kann jedoch konstatiert werden, dass der Anstieg der Mischzeit von 30 auf 45 min zu der größten Zu- bzw. Abnahme führt. Dies wird durch die Darstellungsformen in Abbildung 61 besonders deutlich. In Abbildung 61 links ist der Phasenwinkel bei 60 °C über die Mischzeit aufgetragen, welcher zwischen 30 und 45 min den stärksten Abfall zeigt. In Abbildung 61 rechts ist die prozentuale Abnahme des Phasenwinkels im Vergleich zur vorangegangenen Mischzeit bei allen Temperaturen in Form von Balken dargestellt. Hieraus wird die stärkste Veränderung des Phasenwinkels zwischen 30 und 45 min ebenfalls deutlich, wobei auch durch eine Erhöhung der Mischzeit von 45 auf 60 min insbesondere bei tieferen Temperaturen vergleichbare Änderungen bewirkt werden können. Um eine unnötige Belastung des Bitumens zu verhindern, wird insgesamt eine Mischzeit von 45 min für LDPE als erforderlich bzw. als ausreichend angesehen.

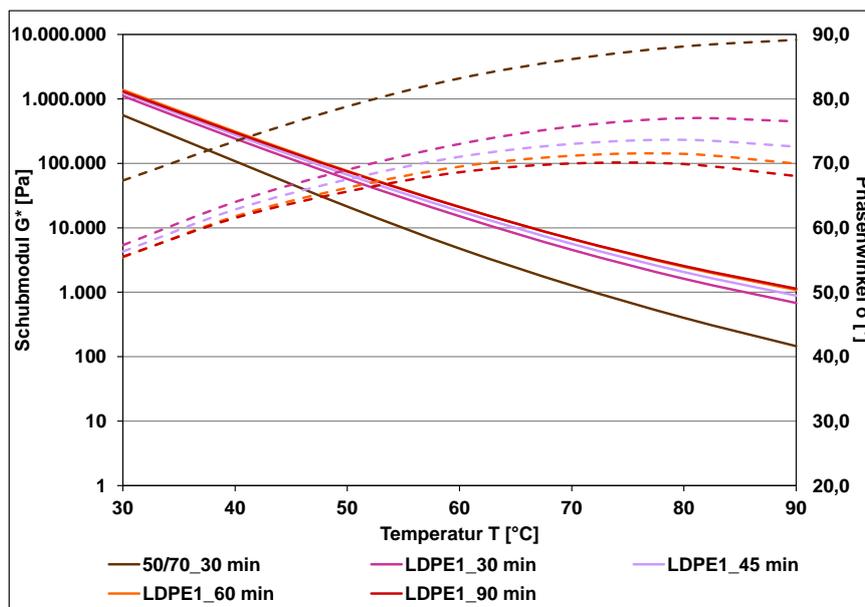


Abbildung 60: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit LDPE1-PPro bei verschiedenen Mischzeiten

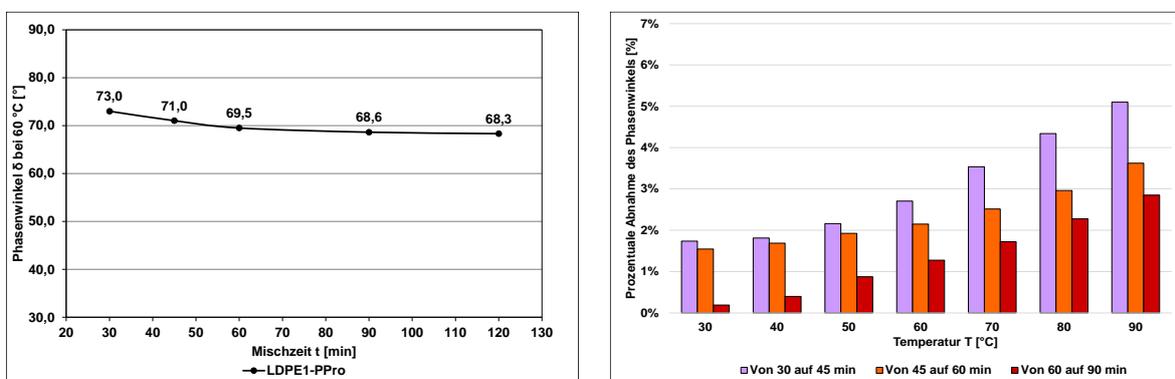


Abbildung 61: Entwicklung des Phasenwinkels des rKMB mit LDPE1-PPro bei zunehmender Mischzeit

Für die rK<sub>m</sub>B mit **HDPE-PP<sub>ro</sub>** sind die mittleren Isochronen des modT1 mit den Zugabemengen 3 und 5 M.-% und verschiedenen Mischzeiten in Abbildung 62 aufgetragen. Die Einzelwerte unterliegen teilweise größeren Streuungen, wobei der Phasenwinkel eine maximale Spannweite von 1,5 ° bei verschiedenen Temperaturen aufweist. Aus der Analyse der Zugabemenge ging hervor, dass unter den gewählten Mischrandbedingungen (180 °C, 30 min) mit 3 M.-% gute Performance-Eigenschaften erzielt werden können. Für die Zugabemenge 5 M.-% hat sich aufgrund der schlechteren Verarbeitbarkeit und der dadurch größeren Streuungen in den Ergebnissen die Mischzeit von 30 min als nicht ausreichend herausgestellt. Bezogen auf die Mischzeit werden daher Gemische mit 3 M.-% bei Mischzeiten von 30 und 45 min sowie Gemische mit 5 M.-% bei Mischzeiten von 45 min und mehr untersucht.

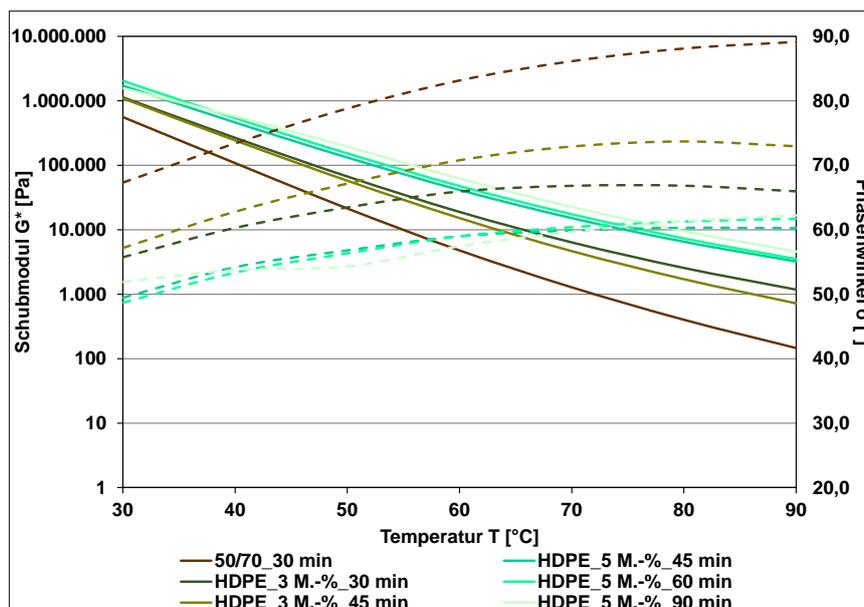


Abbildung 62: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit 3 bzw. 5 M.-% HDPE-PP<sub>ro</sub> bei verschiedenen Mischzeiten

Dabei ist zu erkennen, dass durch eine Verlängerung der Mischzeit von 30 auf 45 min mit einer Zugabemenge von 3 M.-% eine Zunahme des Phasenwinkels und eine Abnahme des Schubmoduls bewirkt wird. Diese Entwicklung ist überraschend und erscheint wenig plausibel. Bei den Versuchsbeobachtungen sind für das rK<sub>m</sub>B HDPE\_3 M.-%\_45 min kleine Partikel in der Mischung aufgefallen, die auf eine Agglomeratbildung und / oder unzureichende Löslichkeit schließen lassen. Außerdem sind die Streuungen der Einzelwerte teilweise gestiegen. Damit scheint eine verlängerte Mischzeit mit 3 M.-% nicht zielführend. Weiter sind in Abbildung 62 die mittleren Isochronen mit einer Zugabemenge von 5 M.-% bei 45, 60 und 90 min zu sehen. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Mischzeit nur geringe Auswirkungen auf das Materialverhalten hat. Zudem werden die Streuungen der Einzelwerte mit zunehmender Mischzeit größer. Aufgrund der höheren Zugabemenge liegen die Isochronen jedoch auf einem anderen Niveau als für die rK<sub>m</sub>B mit 3 M.-%. Insgesamt werden für eine Zugabemenge von 3 M.-% eine Mischzeit von 30 min und für eine Zugabemenge von 5 M.-% eine Mischzeit von 45 min empfohlen. Für die nachfolgenden Versuchsphasen (3. und 4. Phase) wird aus Gründen der Vergleichbarkeit eine Zugabemenge von 5 M.-% gewählt.

Die Ergebnisse des modT1 zur Analyse der Auswirkung verschiedener Mischzeiten mit **PP1-PP<sub>ro</sub>** zeigt Abbildung 63. Die zwei Einzelwerte jeder Messung unterliegen dabei sehr wenigen Streuungen und erfüllen alle die Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep). Es fällt auf, dass zwischen den Mischzeiten 30 und 45 min ein deutlicher Abstand bei den Kennwerten besteht. Beim Phasenwinkel liegt dabei eine Abnahme von knapp 10 % bei allen Temperaturen vor. Innerhalb der 15 min scheint bei Polypropylen eine Veränderung in seiner Morphologie

und / oder zwischen Bitumen und PP stattzufinden, wodurch eine deutlich kürzere verzögerte Rückformung entsteht. Gleichzeitig wird der Schubmodul zwischen 30 und 45 min deutlich erhöht, bei 60 °C um rund 59 %. Diese Entwicklung der Kennwerte spricht dafür, dass durch die verlängerte Mischzeit Löseprozesse innerhalb der amorphen Anteile stattfinden, wodurch vermehrt die kristallinen Anteile geprüft werden, welche die Steifigkeit erhöhen. Durch eine weitere Erhöhung der Mischzeit kann, verglichen mit derjenigen zwischen 30 und 45 min, keine nennenswerte Änderung der Eigenschaften mehr bewirkt werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse wird für PP eine Mischzeit von 45 min empfohlen.

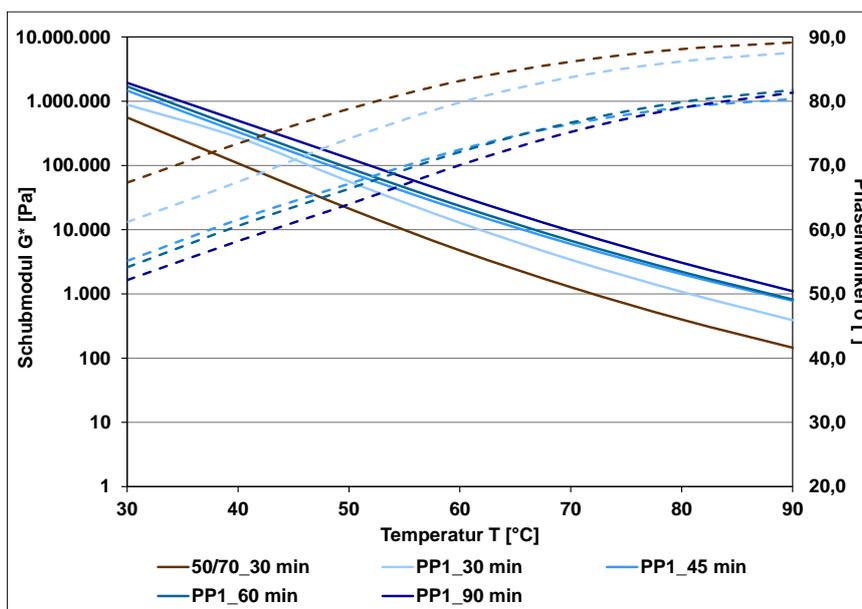


Abbildung 63: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit PP1-PPro bei verschiedenen Mischzeiten

**Gesamtfazit Zeit:** Die Untersuchung der Mischzeit hat ergeben, dass durch die Verlängerung des Mischprozesses von 30 auf 45 min die größten Änderungen in den Eigenschaften bewirkt werden können, die allerdings in Abhängigkeit der Kunststoffsorte mehr oder weniger deutlich ausfallen. Daher wird unter den hier gewählten bzw. evaluierten Randbedingungen (5 M.-%, 180 °C, 1.000 rpm) eine Mischzeit von 45 min für die 3. und 4. Phase gewählt.

#### 4.2.4. Lagestabilität

Zur Untersuchung der Lagebeständigkeit von modifiziertem Bitumen bei hohen Temperaturen eignet sich die Durchführung des Tubentests nach DIN EN 13399 (Kap. 3.2.2). Die Ergebnisse haben für alle rKMB gezeigt, dass durch die starke Entmischungsneigung keine Auswertung des oberen Tubenteils möglich ist, da sich hier eine große Menge an Kunststoffgranulaten befand (Abbildung 64).

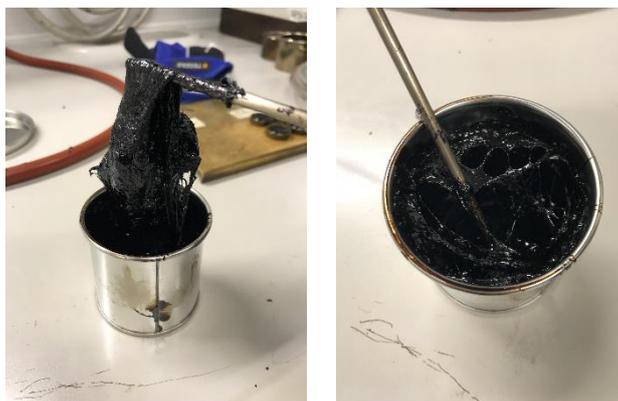


Abbildung 64: Oberer Teil der Tube der rKMB mit LDPE (links) und HDPE (rechts) nach dem Tubentest

Die Auswertung des unteren Tubenteils mit dem modT1 hat ergeben, dass sich die Schubmodule und die Phasenwinkel der rKmB den Isochronen des RTFOT gealterten Grundbitumens annähern. Die Ergebnisse der Grundbitumen und der rKmB mit LDPE1-PPro zeigt Abbildung 65, wobei mit HDPE-PPro und PP1-PPro vergleichbare Erkenntnisse gewonnen wurden (siehe Anhang D4). Diese Ergebnisse stützen die Beobachtungen aus dem Labor, die Erkenntnisse aus der Literatur und die Ergebnisse der Dichteuntersuchungen beider Ausgangsstoffe, nämlich dass eine Entmischung stattfindet. Da die Untersuchungen lediglich mit Bitumen 50/70 und jeweils einer Charge aus Post Production Abfällen durchgeführt wurden, kann keine Unterscheidung anhand der Bitumensorten bzw. Kunststoffchargen und Abfallgruppen vorgenommen werden. Es wird jedoch nicht davon ausgegangen, dass sich signifikante Unterschiede in den Ergebnissen gezeigt hätten. Insgesamt wird die Lagestabilität als ungünstig bewertet, und es wird empfohlen, auf eine sorgfältige Probenvorbereitung, -lagerung und Prüfdurchführung zu achten, um die Auswirkungen zu minimieren.

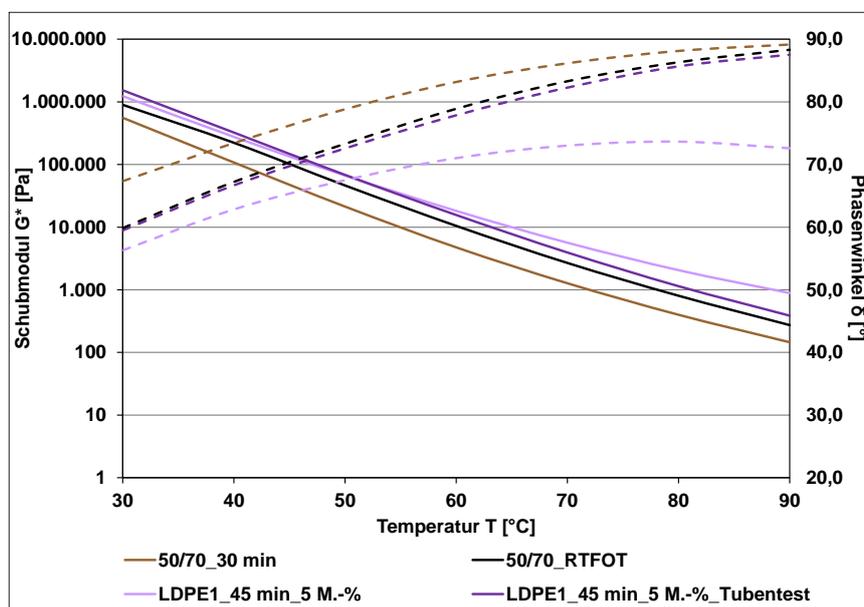


Abbildung 65: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 und den rKmB mit LDPE1-PPro vor und nach dem Tubentest

## 4.3 Ergebnisse der Untersuchungen zu Wechselwirkungen der rKmB

### 4.3.1. Rheologische Eigenschaften (Teil 1)

#### Verhalten bei mittleren und hohen Gebrauchstemperaturen

Um das Verhalten der rKmB bei mittleren und hohen Gebrauchstemperaturen zu bewerten, werden nachfolgend der komplexe Schubmodul und der Phasenwinkel analysiert. Im Rahmen der 3. Phase wurde u. a. der modT2<sub>s</sub> im DSR bei verschiedenen Prüftemperaturen durchgeführt (Kap. 3.2.3). Um die Analyse zu erleichtern, wird nachfolgend zunächst die nach AL DSR-Prüfung (T-Sweep) bekannte Temperaturspanne von 30 bis 90 °C betrachtet. In Kap. 0 wird dann die gesamte Prüftemperaturspanne (20 bis 180 °C) des modT2<sub>s</sub> inkl. der Ergebnisse des modT2<sub>k</sub> evaluiert, und es werden Zusammenhänge zu den thermischen Eigenschaften (Kap. 4.3.2) hergestellt. In Anhang E1 sind sämtliche Ergebnisse außerdem tabellarisch zusammengestellt.

Bei den Ergebnissen der rKmB mit PP im modT2<sub>s</sub> hat sich herausgestellt, dass starke Streuungen vorliegen und keine verlässlichen Mittelwerte gebildet werden können. Als Grund dafür könnte die Vorheiztemperatur von 180 °C in Betracht kommen, welche zu einer Entmischung der Proben im Messspalt führt. Daher wurden für die rKmB mit PP die Versuche von 30 bis 90 °C ohne Vorheiztemperatur durchgeführt und diese Ergebnisse hier analysiert.

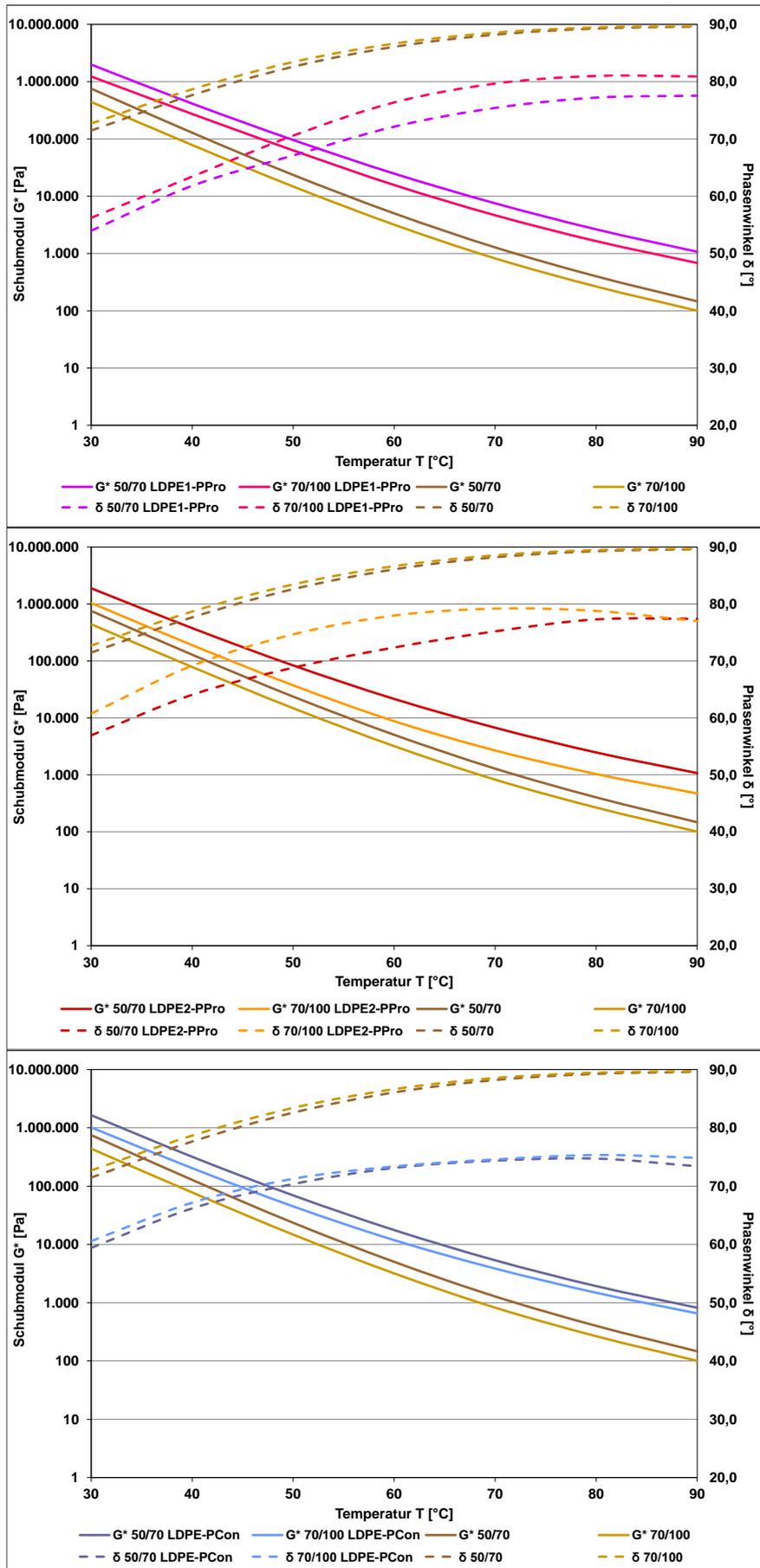


Abbildung 66: Ergebnisse des modT2s für die rKmB mit LDPE1-PPro (oben), LDPE2-PPro (Mitte) und LDPE-PCon (unten)

In den Abbildungen sind neben den Ergebnissen der rKMB auch die Ergebnisse der Grundbitumen 50/70 und 70/100 nach 45 min Rühren aufgetragen, um als Referenz zu dienen. Die Mittelwerte erfüllen dabei jeweils die kritische Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep). Die Ergebnisse zeigen (Abbildung 66), dass sich die komplexen Schubmodule beider Sorten unterscheiden, wobei derjenige von Bitumen 70/100 erwartungsgemäß unterhalb dessen von Bitumen 50/70 liegt. Mit Bitumen 50/70 ist ein um 58 % höherer Schubmodul bei 60 °C im Vergleich zu Bitumen 70/100 erreichbar. Geringere Differenzen sind bei den Phasenwinkeln eingetreten, wobei derjenige von Bitumen 70/100 erwartungsgemäß leicht oberhalb dessen von Bitumen 50/70 liegt.

Bei der Untersuchung der rKMB ist grundsätzlich festzustellen, dass der komplexe Schubmodul durch die Zugabe von LDPE, HDPE und PP wie erwartet ansteigt und der Phasenwinkel absinkt. Somit kann eine Verbesserung des Verformungsverhaltens mit gleichzeitiger Zunahme des Rückformungsvermögens durch alle Chargen, Sorten und Abfallgruppen erzielt werden. In Abbildung 66 sind die mittleren Isochronen des komplexen Schubmoduls der rKMB mit **LDPE** dargestellt, denen zwei Einzelwerte zugrunde liegen und welche die kritische Spannweite der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) erfüllen. Es ist zu sehen, dass sich die Bitumensorte im komplexen Schubmodul widerspiegelt, indem  $G^*$  bei den Varianten mit Bitumen 50/70 grundsätzlich höher liegt als bei denjenigen mit Bitumen 70/100. Bei den rKMB mit **LDPE1-PPro** zeigt sich, dass die beiden komplexen Schubmodule durch die Modifizierung um rund 390 % bei 60 °C im Vergleich zu den Grundbitumen gesteigert werden können, was fast dem Vierfachen des Ausgangswertes entspricht. Gleichzeitig geht daraus hervor, dass der Schubmodul mit beiden Bitumensorten gleichermaßen gesteigert werden kann. Für rKMB 50/70\_LDPE1-PPro liegt daher ein um 58 % höherer Schubmodul bei 60 °C im Vergleich zu rKMB 70/100\_LDPE1-PPro vor, was der Differenz der Grundbitumen entspricht (s. o.). Bei den rKMB mit **LDPE2-PPro** zeigen sich größere Unterschiede zwischen den Bitumensorten, da der Schubmodul bei 60 °C von rKMB 50/70\_LDPE2-PPro um 328 % und der von rKMB 70/100\_LDPE2-PPro nur um 174 % oberhalb des jeweiligen Grundbitumens liegt.

Durch die Modifizierung von Bitumen 70/100 mit LDPE2-PPro wird damit ein geringerer Steifigkeitsanstieg im Vergleich zu Bitumen 50/70 verzeichnet. Dies zeigt auch die direkte Gegenüberstellung der beiden rKMB, da mit rKMB 50/70\_LDPE2-PPro ein um 146 % höherer Schubmodul bei 60 °C im Vergleich zu rKMB 70/100\_LDPE2-PPro vorliegt. Zu den beiden Post Production Materialien kann ausgeführt werden, dass mit LDPE2-PPro insgesamt ein geringerer Widerstand gegen Verformung als mit LDPE1-PPro erzielt wird. Dies zeigt sich insbesondere bei den rKMB mit Bitumen 70/100, da hier größere Unterschiede vorliegen, was auch aus Abbildung 67 hervorgeht, worin die Ergebnisse aufgeteilt nach den Grundbitumen dargestellt sind. Die Unterschiede der rKMB mit den Bitumensorten 50/70 sind dabei auf geringerem Niveau. Der geringere Steifigkeitsanstieg mit LDPE2-PPro - insbesondere mit Bitumen 70/100 - lässt auf andere Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten schließen, welche an dieser Stelle nicht eindeutig zu erklären sind.

Mit **LDPE-PCon** nimmt der Schubmodul durch die Modifizierung bei 60 °C bei rKMB 50/70\_LDPE-PCon um 251 % und bei rKMB 70/100\_LDPE-PCon um 271 % zu, womit Unterschiede zwischen den beiden Bitumensorten erkennbar werden, welche jedoch gering ausfallen. Ähnlich wie mit LDPE1-PPro liegt der Schubmodul bei 60 °C von rKMB 50/70\_LDPE-PCon im Vergleich zu der Variante mit Bitumen 70/100 nur um 49 % höher. Dies erscheint aufgrund der ähnlichen kristallinen Eigenschaften der Ausgangsmaterialien (Kap. 4.1.2) plausibel. Auffallend ist jedoch im Vergleich zu den beiden Post Production Materialien, dass durch die Modifizierung von Bitumen 70/100 mit LDPE-PCon ein geringfügig stärkerer Anstieg der

Steifigkeit als durch die Modifizierung von Bitumen 50/70 bewirkt werden kann. Dies hat sich bei LDPE1-PPro und LDPE2-PPro umgekehrt dargestellt, was mit der vergleichsweise hohen Dichte und der stellenweise hohen Polarität von LDPE-PCon sowie dem höheren Anteil an Maltenen im Bitumen 70/100 begründet werden kann (Kap. 4.1), wodurch eine Kompatibilität der beiden Materialien gegeben ist.

Beim Vergleich der drei Materialien in Abhängigkeit der Bitumensorte ist zu erkennen (Abbildung 67), dass durch die Modifikation von Bitumen 50/70 insgesamt nur geringe Unterschiede im Schubmodul vorliegen, wobei derjenige mit LDPE1-PPro am höchsten und der mit LDPE-PCon am niedrigsten ausfällt. Bei den rKmB mit Bitumen 70/100 liegen tendenziell größere Unterschiede vor, wobei mit LDPE1-PPro der höchste und mit LDPE2-PPro der niedrigste Schubmodul erzielt wird. Es zeigt sich jedoch auch, dass sich die Ergebnisse in Abhängigkeit der Prüftemperatur einander annähern, wodurch die Unterschiede relativiert werden.

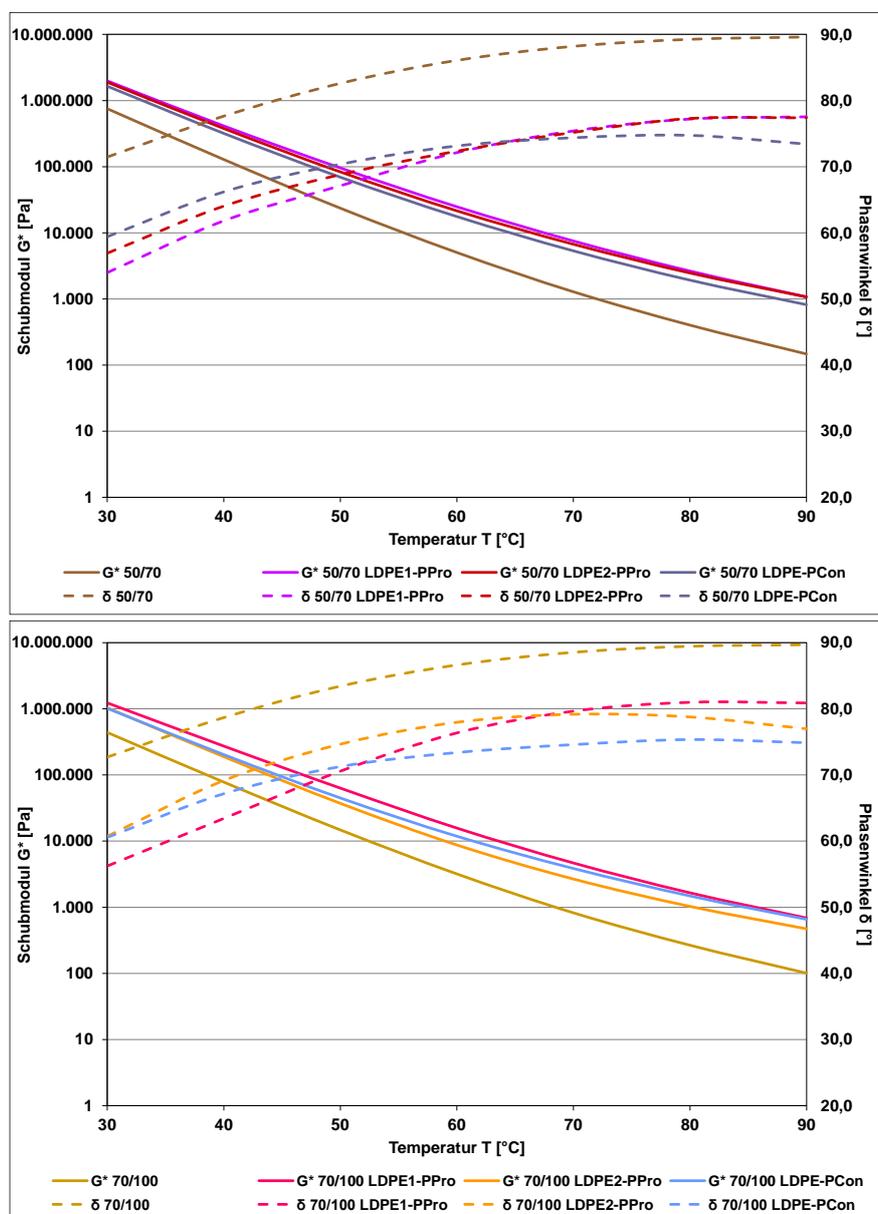


Abbildung 67: Ergebnisse des modT2s für die rKmB mit LDPE und Bitumen 50/70 (oben) sowie Bitumen 70/100 (unten)

Eine vergleichbare Reihung wie bei den Schubmoduln ist bei den Phasenwinkeln der rKmB zu sehen, da diese bei allen Varianten mit Bitumen 50/70 im Vergleich zu denjenigen mit Bitumen 70/100 niedriger ausfallen (Abbildung 66). Zunächst ist zu bemerken, dass die Mittelwerte der

rKMB mit Bitumen 70/100 die kritische Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) erfüllen. Dies ist bei den Varianten mit Bitumen 50/70 nicht der Fall, da Streuungen zwischen  $1,3^\circ$  (mit LDPE-PCon) bis max.  $1,9^\circ$  (mit LDPE1-PPro) bei den rKMB vorliegen, womit die kritische Spannweite der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) von max.  $1,0^\circ$  nicht erfüllt ist. Durch die Zugabe von **LDPE1-PPro** wird der Phasenwinkel bei  $60^\circ\text{C}$  mit Bitumen 50/70 um 16 % und mit Bitumen 70/100 um 12 % abgesenkt. Somit ist eine Unterscheidung anhand der Bitumensorte möglich, welche im Schubmodul nicht zu erkennen ist. Dies erscheint zunächst nicht plausibel, kann jedoch mit den größeren Streuungen von rKMB 50/70\_LDPE1-PPro erklärt werden. Die Ergebnisse des Phasenwinkels der rKMB mit **LDPE2-PPro** zeigen ähnliche Veränderungen durch die Modifizierung wie mit LDPE1-PPro, da diese bei  $60^\circ\text{C}$  für rKMB 50/70\_LDPE2-PPro um 16 % und für rKMB 70/100\_LDPE2-PPro um 10 % reduziert werden. Diese sind plausibel und machen eine Unterscheidung hinsichtlich der zugrundeliegenden Bitumensorte möglich, welche so auch beim Schubmodul festgestellt werden konnte. Anders verhält es sich mit den Ergebnissen des Phasenwinkels mit **LDPE-PCon**, da sich diese bei  $60^\circ\text{C}$  um 16 % reduziert haben und somit für beide Bitumensorten auf einem Niveau liegen. Dies hat sich in ähnlicher Weise auch im Schubmodul gezeigt, da die Unterschiede zwischen den Bitumensorten gering ausfielen, weswegen die Ergebnisse ebenfalls als plausibel einzuordnen sind. Bei der Interpretation des Schubmoduls wurde eine Kompatibilität zwischen Bitumen 70/100 und LDPE-PCon vermutet, welche hier aufgrund der vergleichsweise hohen Reduktion des Phasenwinkels mit Bitumen 70/100 bestätigt werden kann. Darüber hinaus haben sich die rKMB mit LDPE-PCon durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit bei der Probenvorbereitung ausgezeichnet, was diese These stützt.

Um auch einen direkten Vergleich der Phasenwinkel der drei LDPE-Kunststoffgranulate vornehmen zu können, werden die mittleren Isochronen in Abhängigkeit der Bitumensorte betrachtet (Abbildung 67). Dabei ist für die rKMB mit Bitumen 50/70 zu sehen, dass zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  eine Reihung analog zum Schubmodul vorgenommen werden kann, wobei rKMB 50/70\_LDPE1-PPro den geringsten und rKMB 50/70\_LDPE-PCon den höchsten Phasenwinkel aufweist. Zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$  kreuzen sich dann alle drei Isochronen in einem Punkt, wobei dahinter die beiden Varianten mit Post Production Abfällen auf gleicher Höhe und insgesamt höherem Niveau verlaufen als bei rKMB 50/70\_LDPE-PCon und sich damit die Reihung im Vergleich zum Abschnitt zwischen  $30^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  umkehrt. Dies kann mit den einsetzenden Schmelzprozessen der amorphen Strukturen bei steigenden Temperaturen begründet werden, welche mit LDPE-PCon am stärksten sichtbar werden. Eine grundsätzlich ähnliche Charakteristik haben die Phasenwinkel der rKMB mit Bitumen 70/100, da hier bis zu einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  ebenfalls eine Reihung analog zum zugehörigen Schubmodul vorgenommen werden kann. Danach sind aufgrund des linear ansteigenden Verlaufs mit LDPE1-PPro zwei Kreuzungspunkte zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  und zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $70^\circ\text{C}$  zu verzeichnen. Die Verläufe der rKMB mit LDPE2-PPro und LDPE-PCon sind dagegen gebogener, was wiederum durch die Schmelzprozesse zu erklären ist. Die stärkere Abbildung der Schmelzprozesse im Phasenwinkel der beiden rKMB mit LDPE-PCon und von rKMB 70/100\_LDPE2-PPro kann durch den niedrigeren Schubmodul dieser Varianten erklärt werden. Aufgrund der geringeren Steifigkeit resultiert eine höhere Beweglichkeit der Ketten, wodurch sich die amorphen Bereiche schneller voneinander lösen können, sodass bei steigenden Temperaturen vermehrt die kristallinen Strukturen geprüft werden. Dadurch reduziert sich der Phasenwinkel bei einem gleichzeitig vergleichsweise niedrigeren Schubmodul. Damit rückt der o. g. niedrigere Anstieg des Schubmoduls mit LDPE2-PPro in Bitumen 70/100 in ein positives Licht, da daraus günstigere viskoelastische Eigenschaften zu resultieren scheinen und gleichzeitig keine zu starke Versteifung des Gemisches eintritt. Insgesamt kann festgestellt werden, dass insbesondere

mit LDPE-PCon, aber auch teilweise mit LDPE2-PPro günstige Wechselwirkungen mit Bitumen bewirkt werden können. Dennoch sind auch mit den anderen Varianten Ergebnisse auf vergleichbarem Niveau zu erzielen, da sie sich in Abhängigkeit der Temperatur teilweise nur geringfügig unterscheiden.

Ähnliche Tendenzen wie bei den rKmB mit LDPE sind auch bei den Ergebnissen des modT2s mit **HDPE** eingetreten, welche von 30 bis 90 °C in Abbildung 68 dargestellt sind. Den mittleren Isochronen des Schubmoduls und des Phasenwinkels liegen jeweils zwei Einzelwerte zugrunde, welche die kritische Spannweite nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) einhalten.

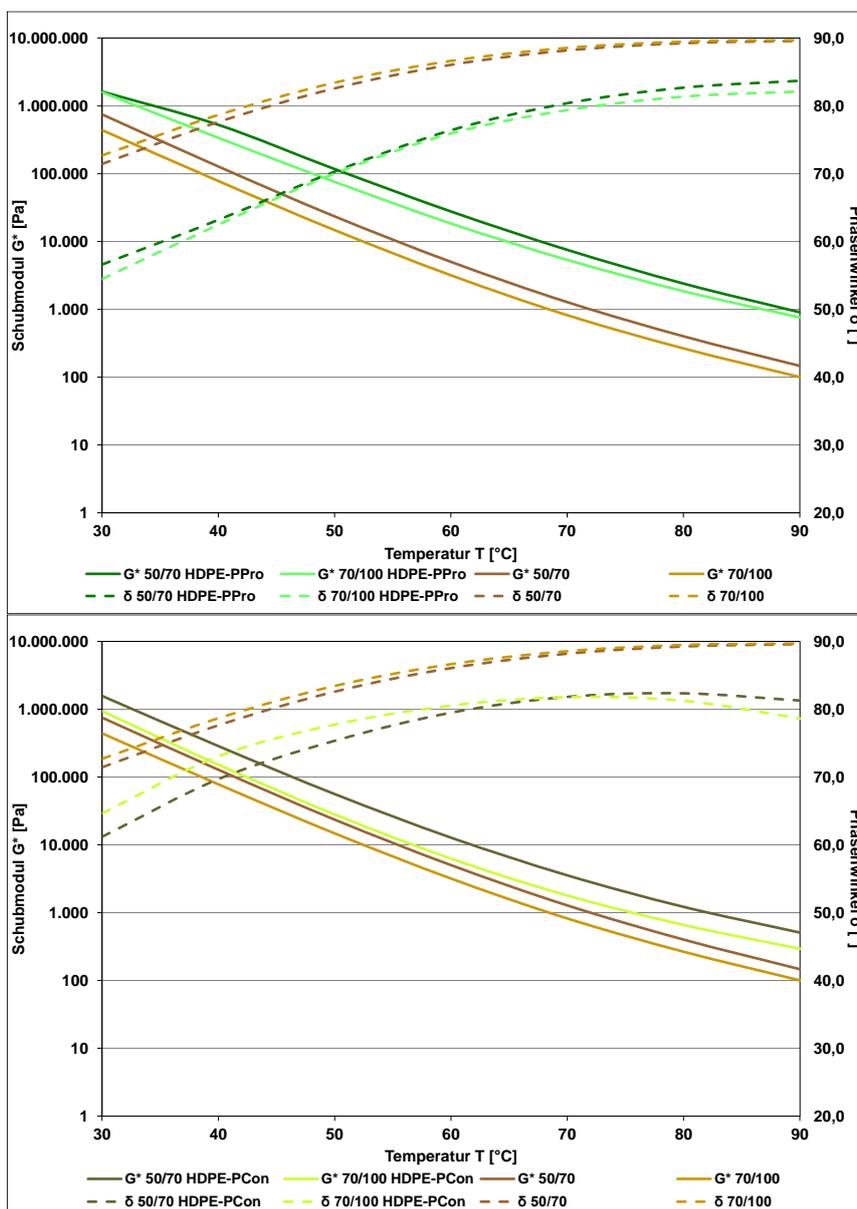


Abbildung 68: Ergebnisse des modT2s für die rKmB mit HDPE-PPro (oben) und HDPE-PCon (unten)

Für die komplexen Schubmodule kann - wie bei den Varianten mit LDPE - festgestellt werden, dass die rKmB mit Bitumen 50/70 höhere Steifigkeiten als diejenigen mit Bitumen 70/100 aufweisen. Bei den Ergebnissen der rKmB mit **HDPE-PPro** ist zu sehen, dass der Schubmodul bei 60 °C für rKmB 50/70\_HDPE-PPro um 453 % und für rKmB 70/100\_HDPE-PPro um 480 % im Vergleich zum Grundbitumen zunimmt. Somit wird eine besonders hohe versteifende Wirkung durch die Modifizierung mit HDPE-PPro erzielt, welche in dieser Größenordnung bei

LDPE nicht eingetreten ist. Dies kann mit der höheren kristallinen Ordnung des Ausgangsmaterials begründet werden, die zu einem derart hohen Anstieg des Verformungswiderstandes führt. Es gilt jedoch zu bedenken, dass eine zu steife Mischung auch nachteilige Eigenschaften wie eine erhöhte Rissanfälligkeit aufweisen kann.

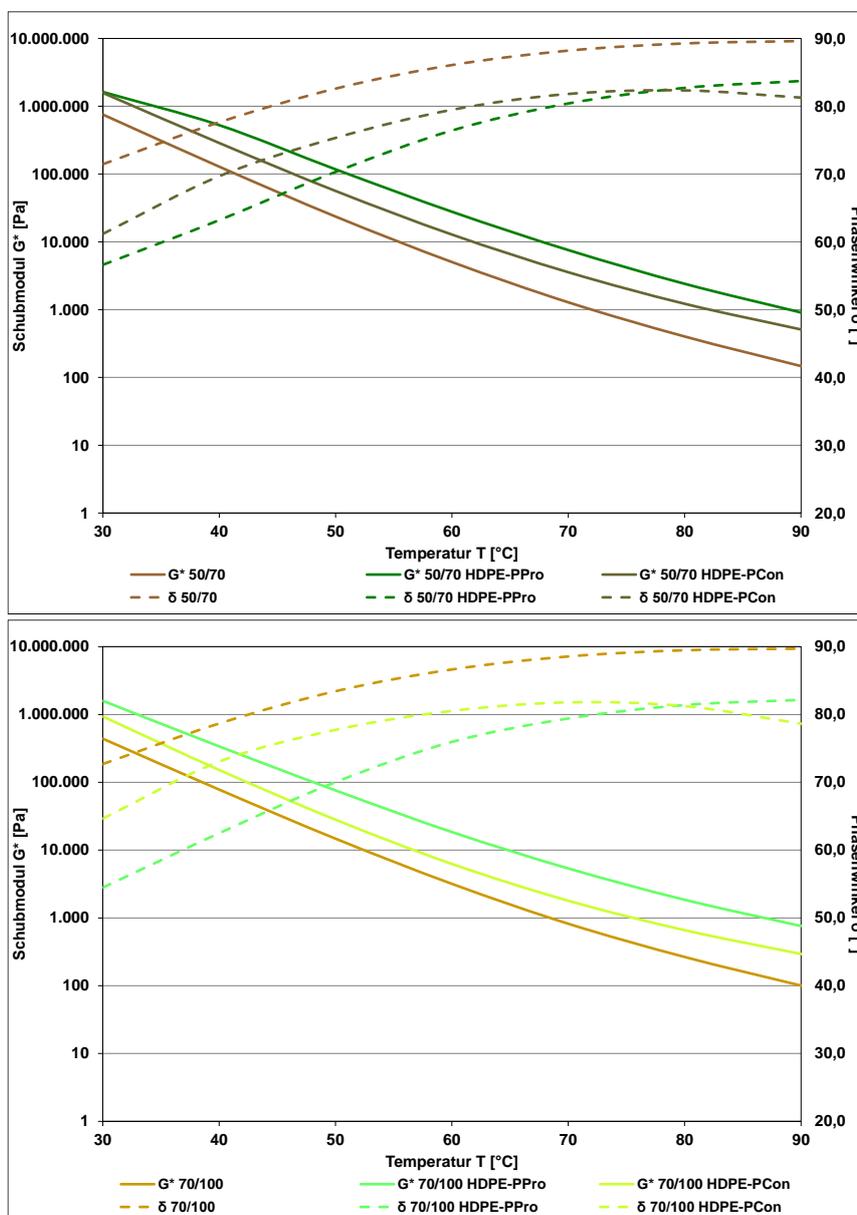


Abbildung 69: Ergebnisse des modT2s für die rKmB mit HDPE und Bitumen 50/70 (oben) sowie Bitumen 70/100 (unten)

Weitaus geringere Zunahmen des Schubmoduls werden bei den rKmB mit **HDPE-PCon** gemessen, welche bei 60 °C im Vergleich zum Grundbitumen für rKmB 50/70\_HDPE-PCon 154 % und für rKmB 70/100\_HDPE-PCon nur 96 % betragen. Damit wird mit HDPE-PCon weniger als ein Drittel der versteifenden Wirkung von HDPE-PPro erreicht. Im Vergleich zu den Varianten mit LDPE liegen die Steifigkeitszunahmen von HDPE-PCon ebenfalls auf geringerem Niveau. Insgesamt scheinen mit HDPE-PCon im Vergleich zu HDPE-PPro andere Wechselwirkungen stattzufinden, welche an dieser Stelle noch nicht vollends zu erklären sind. Grundsätzlich sind Unterschiede in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften vorhanden, welche für HDPE-PCon eine geringere Kristallinität zeigen (Kap. 4.1.2). Zudem ist ein größerer Unterschied in Abhängigkeit der Bitumensorte festzustellen. Der geringere Anstieg des Schubmoduls von rKmB 70/100\_HDPE-PCon kann, ähnlich wie mit LDPE2-PPro, mit der

höheren Polarität von HDPE-PCon begründet werden, eine abschließende Aussage ist an dieser Stelle aber noch nicht möglich.

Bezogen auf die Phasenwinkel ist zu erkennen, dass durch die Modifizierung mit HDPE die Isochronen sinken, was zur Entwicklung der Schubmodule passt. Es ist jedoch auffallend, dass keine eindeutige charakteristische Reihung über den gesamten Temperaturverlauf wie bei LDPE eintritt, sondern die Isochronen mehr oder weniger auf einem Niveau bzw. kreuzend verlaufen (Abbildung 68). Die prozentualen Abnahmen bei 60 °C im Vergleich zu den Grundbitumen liegen für rKmB 50/70\_HDPE-PPro bei 11 % und für rKmB 70/100\_HDPE-PPro bei 12 % und somit auf gleichem Niveau. Damit passen die Ergebnisse tendenziell zu denjenigen des Schubmoduls, da hier nur ein mäßiger Unterschied zwischen den Bitumensorten bewirkt werden konnte. Im Vergleich zu den rKmB mit HDPE-PCon fällt auf, dass mit HDPE-PPro generell eine stärkere Abnahme der Phasenwinkel im Vergleich zu den Grundbitumen eintritt, da für die rKmB mit HDPE-PCon lediglich Abnahmen von rund 7 bis 8 % erzielt werden. Dies ist aufgrund der merklich geringeren Zunahmen des komplexen Schubmoduls plausibel. Im Vergleich zu LDPE liegen die Veränderungen des Phasenwinkels durch die Modifizierung mit HDPE auf dem gleichen bzw. tendenziell auf geringerem Niveau.

Beim Vergleich der Phasenwinkel der rKmB beider Abfallgruppen (Abbildung 69) ist insbesondere die unterschiedliche Form der Verläufe auffallend. Dabei können die Isochronen der rKmB mit HDPE-PPro als linear ansteigend und diejenigen der rKmB mit HDPE-PCon als gebogen bezeichnet werden. Aufgrund dieser gebogenen Form kommt es mit beiden Grundbitumen zu einem Kreuzen der Verläufe zwischen 70 und 80 °C, wobei zwischen 30 und 70 °C jeweils die zur Entwicklung des komplexen Schubmoduls passende Reihung vorliegt. Danach ändert sich aufgrund des Schmelzens der amorphen Bestandteile die Reihenfolge.

Im Vergleich zu den rKmB mit LDPE ist zu konstatieren, dass mit HDPE größere Unterschiede zwischen den Abfallgruppen, insbesondere im Schubmodul, vorliegen. Die Differenzierbarkeit anhand der Bitumensorte liegt dagegen tendenziell mit LDPE auf höherem Niveau. Desweiteren kann mit HDPE-PPro ein deutlicher Steifigkeitsanstieg bewirkt werden, wenngleich sich der Phasenwinkel relativ wenig ändert. Dies spricht für ein verhärtetes Bitumen, welches nur über eine mäßige Rückverformung verfügt, und steht auch im Zusammenhang mit den Formen der Isochronen des Phasenwinkels und den einsetzenden Schmelzprozessen der amorphen Bereiche. Insbesondere für die Post Consumer Abfallgruppen sind gebogene Verläufe und damit messbare Schmelzprozesse für alle Varianten eingetreten, welche mit HDPE-PPro aufgrund der hohen Steifigkeit nicht vorliegen.

In Abbildung 70 sind die mittleren Isochronen des Schubmoduls und des Phasenwinkels von **PP** aufgetragen. Die kritische Spannweite des komplexen Schubmoduls nach der AL DSR-Prüfung (T-Sweep) ist dabei in allen Fällen eingehalten. Die kritische Spannweite des Phasenwinkels wird bei den Varianten rKmB 70/100\_PP2-PPro und rKmB 50/70\_PP-PCon um max. 1,7° überschritten. Für die komplexen Schubmodule der rKmB mit **PP1-PPro** kann im Vergleich zu den Grundbitumen eine Zunahme bei 60 °C von 561 % mit Bitumen 50/70 und von 516 % mit Bitumen 70/100 erreicht werden. Dies entspricht rund dem Doppelten als bei den rKmB mit LDPE und HDPE erzielt wurde. Mit **PP2-PPro** liegen die Ergebnisse bei 60 °C mit Bitumen 50/70 bei einer Zunahme von 347 % und mit Bitumen 70/100 von 663 %, womit die Werte ebenfalls ein sehr hohes Niveau erreichen und was einen starken Einfluss der Bitumensorte 70/100 zeigt. Etwas geringere Zunahmen der Schubmodule weisen die Ergebnisse der rKmB mit **PP-PCon** auf. Diese steigen bei 60 °C für rKmB 50/70\_PP-PCon um 298 % und für rKmB 70/100\_PP-PCon um 333 % im Vergleich zu den jeweiligen Grundbitumen an.

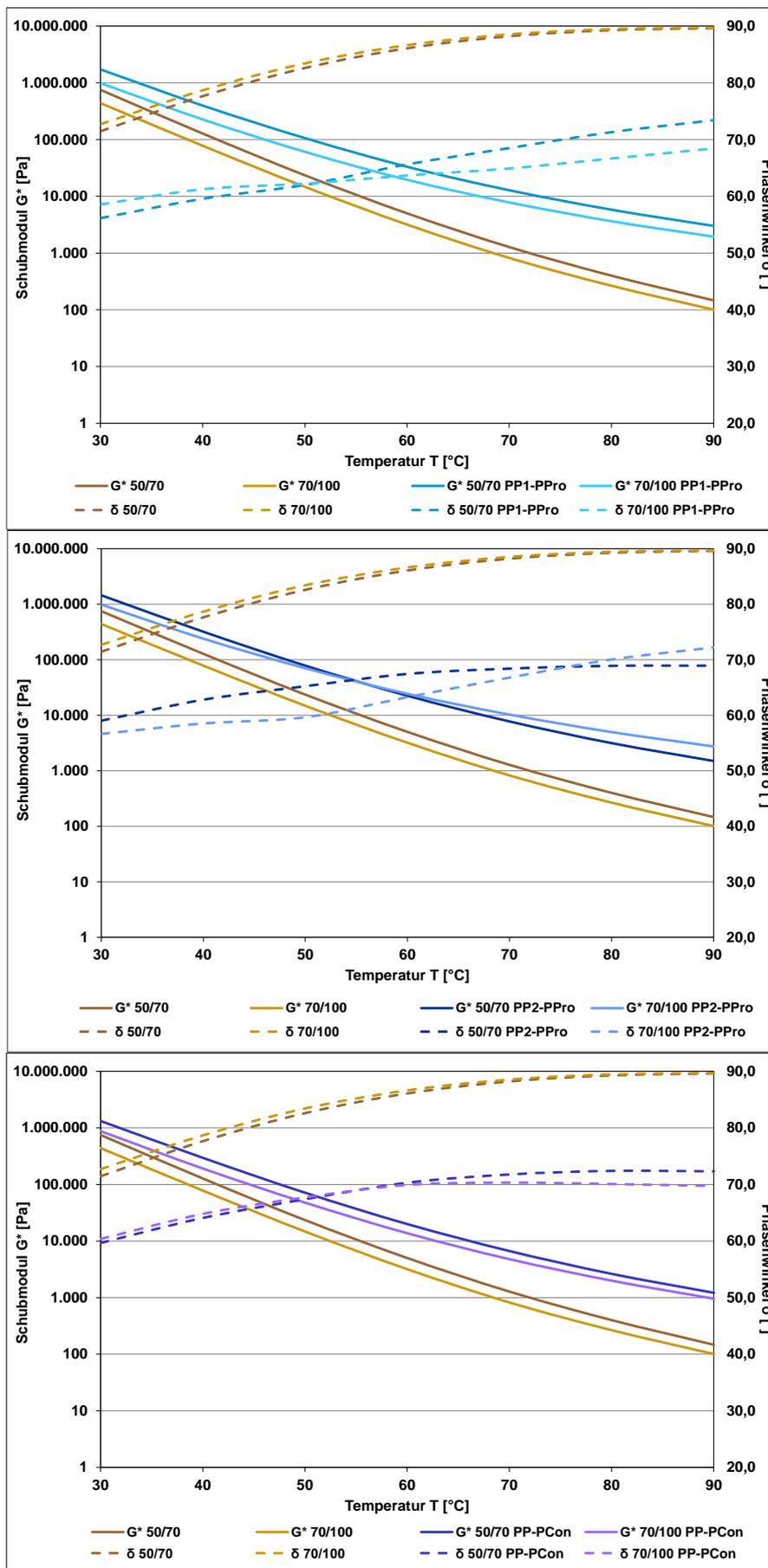


Abbildung 70: Ergebnisse des modT2s für die rKMB mit PP1-PPro (oben), PP2-PPro (Mitte) und PP-PCon (unten)

Insgesamt sind diese hohen Schubmodule im Vergleich zu LDPE und HDPE mit dem höheren Anteil an Methyl-Gruppen zu erklären, welche für eine Versteifung des Systems zu sorgen scheinen. Die Ergebnisse sind dennoch überraschend, da bei der Entwicklung des Modifikationsprozesses (Kap. 4.2) diese extremen Steifigkeitsanstiege nicht aufgetreten sind. Es wird vermutet, dass die Änderung der Prüfrandbedingungen dafür verantwortlich ist. Im modT<sub>2s</sub> wurde jede Prüftemperatur mit einer definierten Rate vergleichbar zu derjenigen in der DSC angenähert. Dadurch wurde der kristallinen Struktur mehr Zeit im Vergleich zum modT<sub>1</sub> gelassen sich auszubilden, womit die höheren Widerstände zu erklären sind.

Keine eindeutige Entwicklung bzw. Reihung kann bei den Phasenwinkeln konstatiert werden. Für die Post Production Abfälle liegen die prozentualen Abnahmen der vier Varianten bei 60 °C im Vergleich zu den Grundbitumen zwischen 22 und 27 %, was im Vergleich zu LDPE und HDPE ebenfalls sehr hoch ist. Desweiteren ist auffallend, dass diese vier Isochronen lineare, nahezu horizontale Kurvenverläufe mit teilweise Knicken aufweisen, was untypisch erscheint. Darüber hinaus befinden sich alle auf vergleichbarem Niveau (Abbildung 70). Aufgrund der Verlaufsform kreuzen sich die Kurven im Temperaturverlauf an unterschiedlichen Stellen. Etwas anders verhält es sich mit den Phasenwinkeln der Post Consumer Abfälle, welche zwar ebenfalls auf gleichem Niveau liegen, aber tendenziell gebogene Verläufe aufweisen. Die prozentualen Abnahmen bei 60 °C im Vergleich zu den Grundbitumen betragen für rKmB 50/70\_PP-PCon 18 % und für rKmB 70/100\_PP-PCon 19 %. Damit sind diese etwas geringer im Vergleich zu den Post Production Abfällen, jedoch im Vergleich zu den rKmB mit LDPE und HDPE weiterhin auf höherem Niveau, was auch zur Entwicklung der Schubmodule passt. Grundsätzlich zeigen die Ergebnisse der rKmB mit PP andere Charakteristika und teilweise auch Größenordnungen als die rKmB mit LDPE und HDPE, was der divergenten Struktur dieses Polymers geschuldet ist.

### Verhalten bei tiefen Temperaturen

Um das Tieftemperaturverhalten zu beschreiben und zu bewerten, sind in den nachfolgenden Abbildungen die Ergebnisse der Grundbitumen und der rKmB mit LDPE, HDPE und PP, welche aus dem BBR resultieren, dargestellt. Den berechneten kritischen Temperaturen liegen jeweils zwei Einzelwertmessungen zugrunde, wobei die Streuungen bei allen Varianten relativ gering sind. Obwohl nur die höhere kritische Temperatur maßgebend ist, werden in den Diagrammen immer beide berechneten Temperaturen dargestellt.

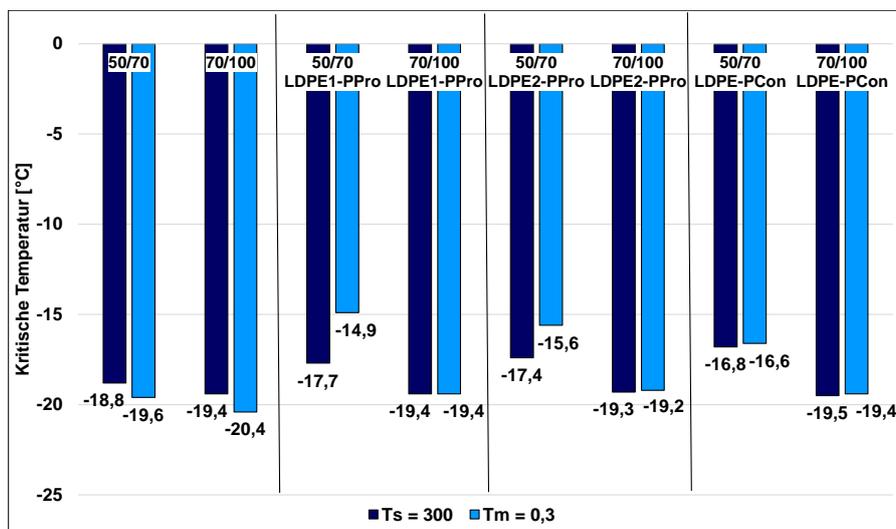


Abbildung 71: Ergebnisse des BBR für die Grundbitumen und die rKmB mit LDPE

Grundsätzlich ist anhand der Ergebnisse zu erkennen, dass das Tieftemperaturverhalten maßgeblich von den Grundbitumen bestimmt wird. In Abbildung 71 sind die Mittelwerte der rKmB mit **LDPE** und der beiden Grundbitumen 50/70 und 70/100 nach 45 min rühren zu sehen. Es ist festzustellen, dass das Bitumen 70/100 nur ein um  $0,6^\circ$  besseres Tieftemperaturverhalten im Vergleich zum Bitumen 50/70 aufweist. Dieser Trend ist grundsätzlich so erwartet worden, jedoch zeigt Bitumen 70/100 ein starkes Alterungsverhalten durch die 45-minütige Rührbeanspruchung, weswegen es sich nur geringfügig vom Bitumen 50/70 unterscheidet.

Beim Vergleich der rKmB mit LDPE und Bitumen 50/70 fällt auf, dass sich das Tieftemperaturverhalten bei allen Varianten im Vergleich zum Grundbitumen um rund  $3^\circ\text{C}$  verschlechtert hat. Die Unterschiede zwischen den Varianten mit Bitumen 50/70 sind jedoch sehr gering. Außerdem ist auffallend, dass bei rKmB 50/70\_LDPE1-PPro und rKmB 50/70\_LDPE2-PPro ein größerer Unterschied zwischen den kritischen Temperaturen besteht, die aus der Biege- und aus dem m-Wert ermittelt wurden, wohingegen sie für rKmB 50/70\_LDPE-PCon nahezu gleichauf liegen. Ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den Varianten sind im Tieftemperaturverhalten der rKmB mit Bitumen 70/100 zu sehen. Darüber hinaus ändern sich die kritischen Temperaturen durch die Modifizierungen im Vergleich zum Grundbitumen nicht. Insgesamt ist sowohl das Tieftemperaturverhalten der rKmB mit Bitumen 50/70 als auch mit Bitumen 70/100 als gut zu bewerten, da die Unterschiede im Vergleich zu den Grundbitumen relativ gering bzw. nicht vorhanden sind. Dennoch zeigen die rKmB mit Bitumen 70/100 im Vergleich zu den rKmB mit Bitumen 50/70 ein günstigeres Verhalten, da niedrigere kritische Temperaturen vorliegen. Darüber hinaus ist es beachtlich, dass zwischen den Chargen und Abfallgruppen nur sehr geringe Differenzierungen möglich sind.

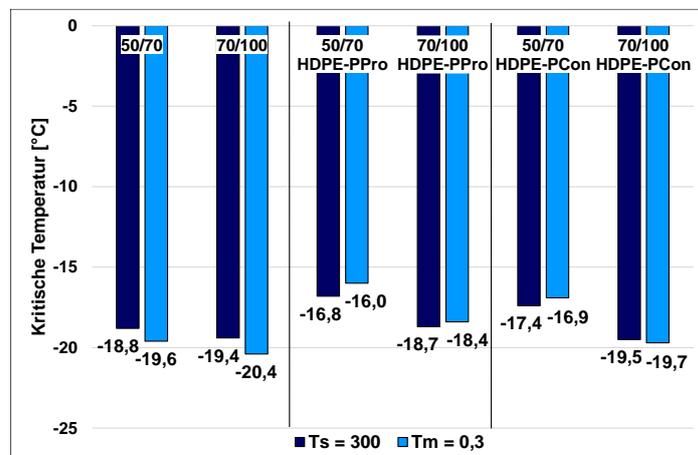


Abbildung 72: Ergebnisse des BBR für die Grundbitumen und die rKmB mit HDPE

Ein vergleichbarer Trend ist für das Tieftemperaturverhalten von **HDPE** zu verzeichnen. Die Einzelwerte streuen dabei etwas stärker als mit LDPE, was durch die teilweise schlechtere Verarbeitbarkeit und damit erschwerte Probenvorbereitung der Bitumenbalken begründet werden kann. Die kritischen Temperaturen in Abbildung 72 zeigen, dass die rKmB mit Bitumen 50/70 ein rund  $2,5^\circ\text{C}$  schlechteres Tieftemperaturverhalten im Vergleich zu den Grundbitumen aufweisen, was mit dem Verhalten von LDPE vergleichbar ist. Ebenfalls unterscheiden sich die Abfallgruppen nicht signifikant. Ein insgesamt günstigeres Tieftemperaturverhalten wird auch bei HDPE mit den rKmB mit Bitumen 70/100 erreicht. Die kritischen Temperaturen dieser Varianten liegen wie bei LDPE in unmittelbarer Nähe zu derjenigen des Grundbitumens. Somit kann auch für die rKmB mit HDPE resümiert werden, dass das Tieftemperaturverhalten maßgeblich von den Grundbitumen bestimmt wird und für die Varianten mit Bitumen 70/100 günstiger ausfällt, wobei alle Varianten aufgrund geringer Änderungen im Vergleich zum Grundbi-

tumen auf gutem Niveau liegen. Die Unterschiede zwischen den Abfallgruppen sind dabei etwas größer im Vergleich zu den rKMB mit LDPE. Insgesamt liegen die Ergebnisse von LDPE und HDPE aber auf vergleichbarem Niveau.

Eine ähnliche Entwicklung ist für das Tieftemperaturverhalten der rKMB mit **PP** zu detektieren. In Abbildung 73 sind die kritischen Temperaturen dazu hinterlegt, wobei die Einzelwerte nur geringen Streuungen unterliegen. Bei den rKMB mit Bitumen 50/70 kann eine Änderung von rund 2,5 °C im Vergleich zum Grundbitumen bewirkt werden. Dieses Ergebnis ähnelt denjenigen der rKMB mit HDPE und PP stark. Die rKMB mit Bitumen 70/100 weisen niedrigere kritische Temperaturen auf, wobei der Ausreißer von rKMB 70/100\_PP1-PPro ausgeschlossen wird. Im Vergleich zum Grundbitumen ändern sich die kritischen Temperaturen bei den rKMB um rund 1 °C. Die Unterschiede zwischen den Abfallgruppen und Chargen sind sehr gering. Dies bestätigt auch für die rKMB mit PP, dass das Tieftemperaturverhalten maßgeblich von den Grundbitumen bestimmt wird und zu Gunsten von Bitumen 70/100 ausfällt. Dabei ist das Verhalten im Vergleich zu den anderen Kunststoffsorten sehr ähnlich. Insgesamt kann das Tieftemperaturverhalten aller rKMB aufgrund der geringen Änderungen zum jeweiligen Grundbitumen als gut beschrieben werden.

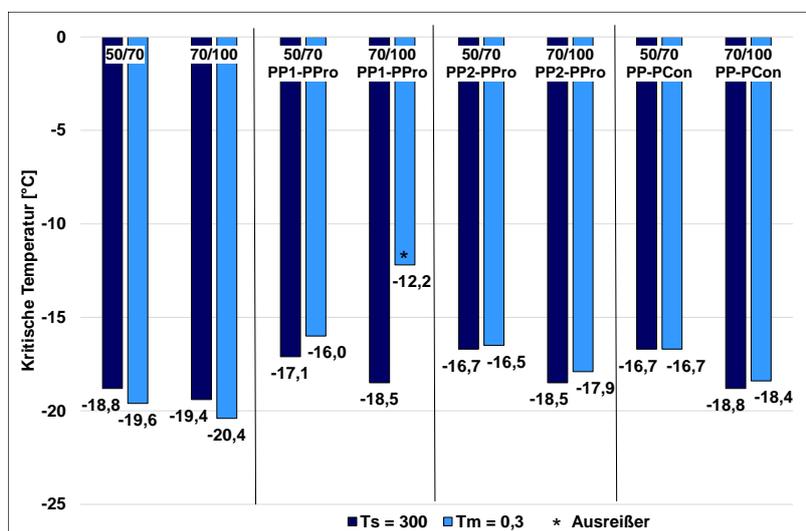


Abbildung 73: Ergebnisse des BBR für die Grundbitumen und die rKMB mit PP

#### 4.3.2. Thermische Eigenschaften

Um die thermischen Eigenschaften der rKMB zu beschreiben, wurden diese mit der DSC untersucht und die Wärmestromkurven sowie die maßgeblichen Kurvenparameter bewertet. In Abbildung 74 und Abbildung 75 sind die mittleren Wärmestromkurven aus zwei Einzelwerten für die rKMB mit **LDPE** der beiden Zyklen Abkühlen und 2. Aufheizen dargestellt. Auf eine Darstellung des 1. Aufheizens wird an dieser Stelle aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet, die entsprechenden Abbildungen sind in Anhang E2 zu finden. Ebenfalls wird auf eine Analyse der Einzelwertstreuungen der Wärmestromkurve verzichtet, da diese nicht aussagekräftig sind: Das Schmelzverhalten der Probe ist abhängig von der Form, Verteilung und Lage im Tiegel. Durch das Bitumen schwanken sowohl die Probenauflagefläche als auch die Probenebenheit aufgrund der geringen Probenmenge und der kleinen Tiegelform sehr stark, woraus sich Basislinien mit unterschiedlichen Achsenabschnitten ergeben. Dennoch wurde durch das Prüfen einer hohen Anzahl an Proben darauf geachtet, dass die Einzelwerte reproduzierbar sind. Außerdem werden aus o. g. Gründen die Unterschiede in den Achsenabschnitten der mittleren Wärmestromkurven der verschiedenen Varianten nicht bewertet, weswegen eine Darstellung in Einzeldiagrammen geeignet ist.

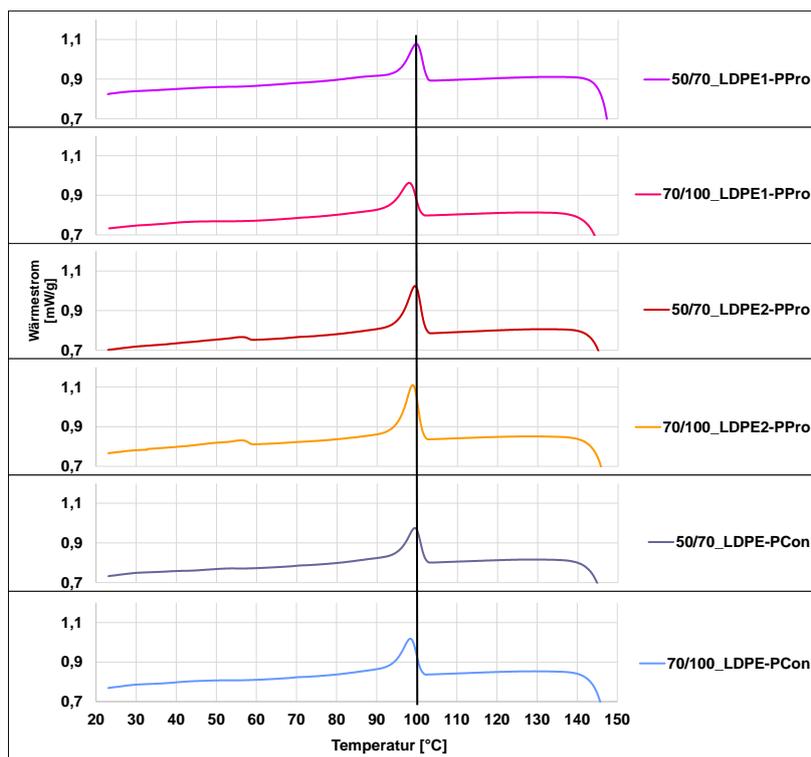


Abbildung 74: DSC-Ergebnisse der rKmB mit LDPE beim Abkühlen

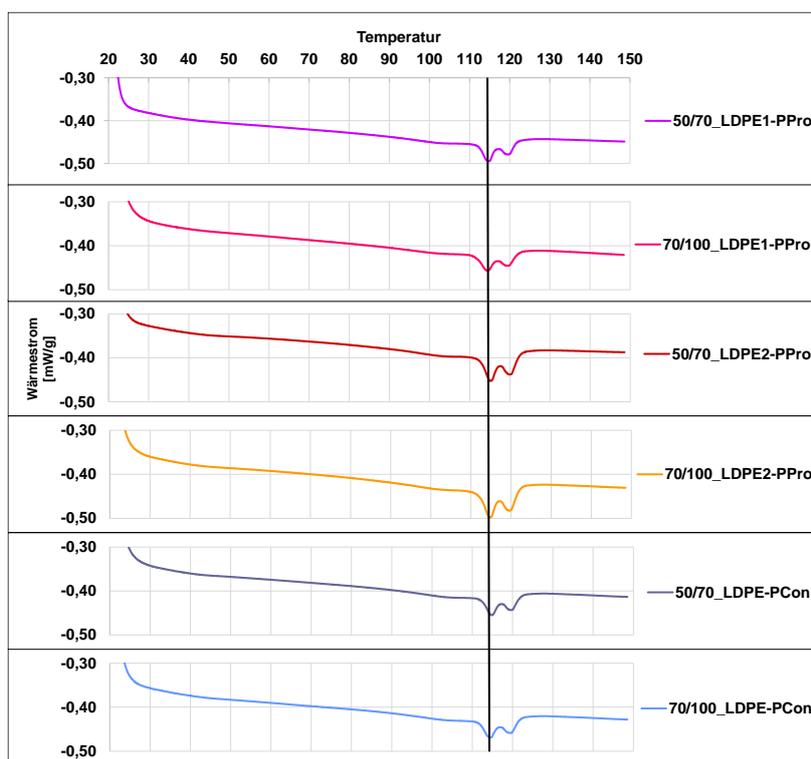


Abbildung 75: DSC-Ergebnisse der rKmB mit LDPE beim 2. Aufheizen

Die mittleren Wärmestromkurven des Abkühlens und des 2. Aufheizens wurden zwischen 20 und 150 °C aufgezeichnet und zeigen jeweils ähnliche Verlaufsformen für alle rKmB mit LDPE. Die Abkühlkurven in Abbildung 74 weisen monomodale Peaks auf, welche ihre Hauptpeakflächen zwischen 110 und 80 °C haben. Beim Vergleich der Abkühlkurven der reinen Kunststoffe (Kap. 4.1.2, Abbildung 48) mit denjenigen der rKmB ändern sich die Peakformen von multimodal zu monomodal, was dem Einfluss des Bitumens zuzuschreiben ist. Dieses behindert offensichtlich eine ausgeprägte (multimodale) Kristallisation. Auffallend ist, dass die beiden

rKmB mit LDPE2-PPro einen deutlichen zweiten Peak hinter dem Hauptpeak aufweisen, welcher zwischen 50 und 60 °C liegt. Da er weder im 1. noch im 2. Aufheizen zu sehen ist, spricht er nicht für ein zusätzlich vorhandenes Polymer, sondern für ein materialspezifisches Kristallisieren bzw. Anordnen der Struktur. Dieses könnte mit dem stufenförmigen Verlauf des reinen LDPE2-PPro im 2. Aufheizen erklärt werden (Abbildung 48), welches sich in Kombination mit Bitumen derart äußert. Weiter wird durch die vertikale Linie in Abbildung 74 ersichtlich, dass die Kristallisationstemperaturen der rKmB mit Bitumen 70/100 tendenziell geringer sind als diejenigen der rKmB mit Bitumen 50/70, da die Peaks mit Bitumen 70/100 leicht nach links verschoben sind. Der spätere Beginn der Keimbildung hängt mit der höheren Beweglichkeit der Ketten in einem weichen Bitumen zusammen, wodurch erst bei tieferen Temperaturen die Kristallisation eingeleitet wird.

Die Aufheizkurven (Abbildung 75) zeigen bimodale Peaks, die zwischen 100 und 125 °C auftreten. Dies trifft auch auf die Kurven des 1. Aufheizens zu (siehe Anhang E2). Im Vergleich zu den Verläufen der reinen Kunststoffe (Kap. 4.1.2, Abbildung 48) kann festgestellt werden, dass die zweiphasige Morphologie beim 2. Aufheizen grundsätzlich beibehalten wird, jedoch für alle rKmB ein annähernd doppelsymmetrischer Peak auftritt, welcher bei den reinen Kunststoffen unsymmetrischer vorliegt. Beim Vergleich der Kurven für das 1. Aufheizen ändert sich die Kurvenform von monomodal bei den reinen Kunststoffen (Abbildung 48) zu bimodal bei den rKmB (Anhang E2). Dies ist mit dem Einfluss des Bitumens und der zusätzlichen Schmelz- und Kristallisationsphase bei den rKmB durch die Modifizierung zu erklären. Weiter ist in Abbildung 75 zu sehen, dass für alle Varianten die Schmelztemperatur durch den ersten Peak im bimodalen Doppelpeak bestimmt wird, da dieser ausgeprägter ist. Dies stellte sich bei den reinen Kunststoffen umgekehrt dar. Daraus geht hervor, dass die Schmelztemperatur durch die Modifizierung deutlich abgesenkt wird. Durch die vertikale Linie ist außerdem zu erkennen, dass die Schmelztemperaturen auf ähnlichem Niveau liegen, wobei diese mit Bitumen 70/100 teilweise geringfügig niedriger ausfallen.

Zum zahlenmäßigen Vergleich und zur quantitativen Interpretation der Peaks der Wärmestromkurven sind in Abbildung 76 die Kurvenparameter Kristallisationsgrad, Peaktemperatur, Peakhöhe und Peakweite der reinen Kunststoffe und der rKmB mit LDPE in Form von Mittelwerten mit dazugehörigen Spannweiten der Einzelwerte dargestellt. Da die Kurvenparameter nicht von der Intensität des Wärmestroms abhängen, sondern in Abhängigkeit der jeweiligen Peakform und -fläche ermittelt werden, werden hier die Spannweiten betrachtet. Bei der Auswertung der Peaks wurde beim 1. und 2. Aufheizen der Temperaturbereich zwischen 100 und 125 °C, und beim Abkühlen der Bereich zwischen 110 und 80 °C zu Grunde gelegt, da in diesen jeweils die Hauptpeakflächen liegen. Für alle Parameter gilt, dass den rKmB der Modifizierungsprozess mit Bitumen bei 180 °C vorausgeht, wodurch das 1. Aufheizen der reinen Kunststoffe und der rKmB nicht direkt miteinander vergleichbar sind bzw. bei den rKmB die Auswirkungen des Modifikationsprozesses abgebildet werden. Für einen direkten Vergleich der Eigenschaften der reinen Kunststoffe mit denjenigen der rKmB muss daher das 2. Aufheizen betrachtet werden.

Bei der Bewertung des **Kristallisationsgrades** fällt auf, dass sich beim 2. Aufheizen durch das kontrollierte Abkühlen in der DSC tendenziell weniger Streuungen der Einzelwerte ergeben als beim 1. Aufheizen, was plausibel erscheint. Beim Vergleich des 1. und 2. Aufheizens der rKmB ist erkennbar, dass beim 2. Aufheizen geringere Kristallisationsgrade im Vergleich zum 1. Aufheizen vorliegen, was sich bei den reinen Kunststoffen umgekehrt darstellt. Im Unterschied zu den nicht modifizierten Materialien, welchen die schnelle Abkühlung und damit kurze Kristallisationszeit im Extruder im 1. Aufheizen vorausgeht, haben die Kunststoffe in den

rKmB vor dem 1. Aufheizen den Modifikationsprozess mit Bitumen bei 180 °C durchlaufen, was einen weiteren Schmelz- und vor allem Kristallisationsprozess darstellt.

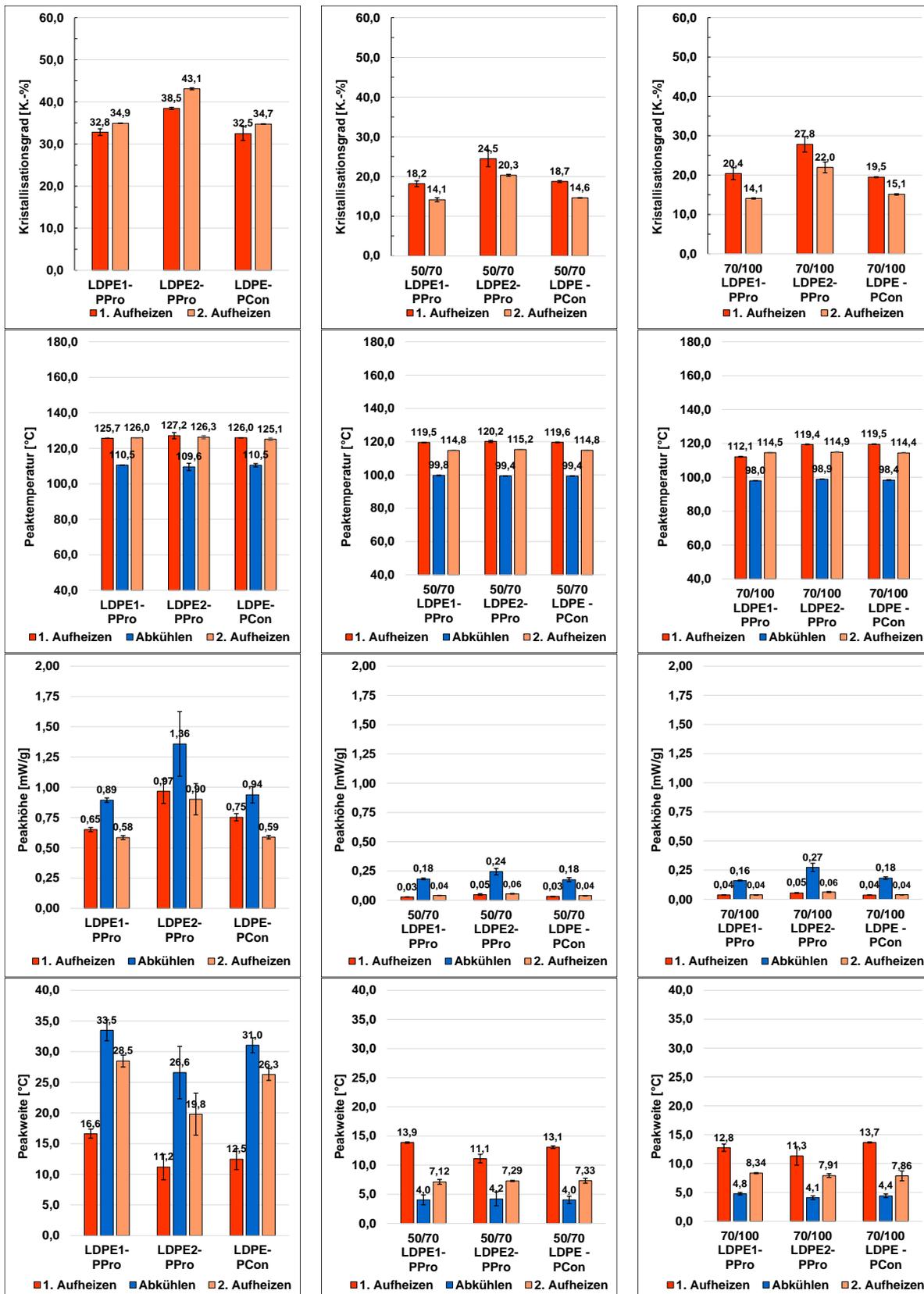


Abbildung 76: Kurvenparameter von LDPE (links), rKmB mit LDPE und Bitumen 50/70 (Mitte) sowie Bitumen 70/100 (rechts)

Da das Bitumen bei 180 °C stark niedrigviskos ist, wird der Kristallisationsprozess beim Abkühlen der rKmB wenig eingeschränkt und es können sich viele Kristalle bilden. Da das Kristallwachstum auch bereits oberhalb der eigentlichen Kristallisationstemperatur einsetzt, resultiert ein vergleichsweise höherer Kristallisationsgrad. Der Unterschied zwischen dem 1. und 2. Aufheizen bei den rKmB resultiert infolgedessen daraus, dass die Gemische nach der Modifizierung von 180 °C auf Raumtemperatur (annähernd 20 °C) abgekühlt werden (Ergebnisse 1. Aufheizen), während die rKmB beim Abkühlen in der DSC nur den Temperaturbereich zwischen 20 und 150 °C durchlaufen (Ergebnisse 2. Aufheizen). Damit liegt eine Temperaturdifferenz von 30 °C vor, welche der polymeren Struktur zusätzlich zum Kristallisieren zur Verfügung steht. Wenn man davon ausgeht, dass die Proben mit der gleichen Temperaturrate von 20 K/min abkühlen, entspricht dies einer Zeitspanne von rund 1,5 min, die den rKmB nach der Modifizierung länger zur Verfügung stehen. Zudem hat das Bitumen bei 180 °C eine geringere Viskosität als bei 150 °C, was die Kristallisation begünstigt. Diese o. g. Effekte werden durch die Aufheizzyklen in der DSC abgebildet, wodurch sich beim 1. Aufheizen ein vergleichsweise hoher und beim 2. Aufheizen ein niedrigerer Kristallisationsgrad eingestellt.

Beim Vergleich der Veränderungen durch die Modifizierung ist zu sehen, dass der Kristallisationsgrad beim 2. Aufheizen mit Bitumen 50/70 im Mittel um 21,2 K.-%, und mit Bitumen 70/100 im Mittel um 20,5 K.-% absinkt. Grundsätzlich zeigt die Reduktion des Kristallisationsgrades, dass durch das Bitumen die Ausbildung von kristallinen Strukturen behindert und dadurch verringert wird. Bei der Betrachtung des Einflusses der Grundbitumen ist bei den rKmB mit Bitumen 50/70 ein minimal geringerer Kristallisationsgrad im Vergleich zu den rKmB mit Bitumen 70/100 zu verzeichnen. Am deutlichsten ist dies mit LDPE2-PPro zu erkennen. Dies kann mit dem höheren Anteil an Maltenen und damit auch geringeren Härte des Bitumens 70/100 erklärt werden, wodurch sich tendenziell mehr kristalline Strukturen ausbilden können. Die Unterschiede sind jedoch auf sehr geringem Niveau. Bei der differenzierten Betrachtung der Chargen und Abfallgruppen fällt auf, dass der Kristallisationsgrad nach dem 2. Aufheizen der rKmB mit LDPE2-PPro am größten ausfällt, was sich so auch beim reinen Kunststoff darstellt und somit durch die Modifizierung nicht geändert hat. Gleiches gilt für die Kristallisationsgrade der rKmB mit LDPE1-PPro und LDPE-PCon, welche auf gleichem Niveau liegen, was auch für die reinen Kunststoffe konstatiert werden kann.

Geringe Unterschiede und Streuungen sind bei den **Peaktemperaturen** aufgetreten. Durch die Modifizierung haben sich die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen um rund 11 °C gesenkt. Damit hat sich der Tiefpunkt des Doppelpeaks der Schmelzkurven beim 2. Aufheizen vom zweiten Peak bei den nicht modifizierten Kunststoffen, auf den ersten Peak bei den rKmB verlagert. Die Reduktionen der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, welche den Bitumensorten zuzuordnen sind, liegen für die rKmB mit Bitumen 70/100 im Mittel bei 11,5 °C und mit Bitumen 50/70 im Mittel bei 10,8 °C im Vergleich zu den reinen Kunststoffen. Die tendenziell größeren Abnahmen und damit niedrigeren Schmelztemperaturen der rKmB mit Bitumen 70/100 sprechen für eine bessere Interaktion der Komponenten (Kap. 2.6). Insgesamt können anhand der Peaktemperaturen nur geringe Unterschiede detektiert werden. Einzige Ausnahme bildet rKmB 70/100\_LDPE1-PPro beim 1. Aufheizen, welches eine Schmelztemperatur von nur 112,1 °C aufweist und einen Ausreißer darstellt.

Bei der Analyse der **Peakhöhe** kann festgestellt werden, dass sowohl die Streuungen als auch die Kennwerte durch die Modifizierung deutlich reduziert werden. Im Vergleich zu den reinen Kunststoffen wird bei den rKmB beim 2. Aufheizen eine Reduktion im Mittel von 0,64 mW/g und beim Abkühlen von 0,86 mW/g erreicht. Diese geringeren Peakhöhen sprechen dafür,

dass sich durch das Bitumen weniger Kristalle der gleichen Größe ausbilden können. Zwischen den beiden Aufheizzyklen können bei den rKmB nur geringe Unterschiede festgestellt werden. Zudem scheint die Bitumensorte die Peakhöhe nicht signifikant zu beeinflussen, da die Werte alle auf vergleichbarem Niveau liegen. Die Bildung von Kristallen gleicher Größe erfordert für die Polymerketten einen sehr hohen Aufwand, welcher unter dem Einfluss des Bitumens nur schwer umsetzbar ist. Bei den Kunststoffchargen zeigt sich die gleiche Tendenz wie bei den nicht modifizierten Kunststoffen, nämlich dass mit LDPE2-PPro größere Peakhöhen als mit den beiden anderen Chargen vorhanden sind. Somit liegen mit LDPE2-PPro auch nach der Modifizierung tendenziell mehr Kristalle der gleichen Größe vor.

Bezogen auf die **Peakweiten** ist festzustellen, dass sich die Streuungen der Einzelwerte durch die Modifizierung reduzieren und die mittleren Peakweiten geringer ausfallen. Beim 2. Aufheizen hat sich für die rKmB mit LDPE1-PPro eine Reduzierung im Mittel von 20,8 °C, für die rKmB mit LDPE2-PPro von 12,2 °C und für die rKmB mit LDPE-PCon von 18,7 °C im Vergleich zu den nicht modifizierten Kunststoffen ergeben. Daraus resultieren für alle rKmB ähnliche Peakweiten nach der Modifizierung. Somit haben sich die Unterschiede, die sich bei den reinen Kunststoffen zwischen den Chargen und Abfallgruppen herausgestellt haben, nicht auf die rKmB übertragen. Von Seiten der Bitumensorten ist ein Einfluss zu verzeichnen, nämlich dass die Peakweite beim 2. Aufheizen mit Bitumen 70/100 tendenziell größer sind als mit Bitumen 50/70.

In Abbildung 77 und Abbildung 78 sind die mittleren Wärmestromkurven der Zyklen Abkühlen und 2. Aufheizen der rKmB mit **HDPE** zu sehen, welche zwischen 20 und 150 °C ermittelt wurden. Die Kurven des 1. Aufheizens sind in Anhang E2 zu finden. Die Flächen des Hauptpeaks liegen beim Abkühlen zwischen 115 und 85 °C, diejenigen der Aufheizkurven zwischen 105 und 130 °C. Bei Betrachtung der Abkühlkurven (Abbildung 77) kann festgestellt werden, dass für alle Varianten monomodale Peaks vorliegen, welche auch bei den reinen Kunststoffen zu sehen sind (Abbildung 48). Eine Besonderheit kann in den Verläufen von HDPE-PPro festgestellt werden, da hier ein zweiter Peak mit geringer Intensität nach den jeweiligen Hauptpeaks auftritt. Dieser ist, ähnlich wie bei den rKmB mit LDPE2-PPro, auf die materialspezifische kristalline Struktur zurückzuführen, welche durch das Bitumen gebildet wird.

Bei den Aufheizkurven (Abbildung 78) der rKmB mit HDPE-PCon fällt auf, dass sich die Formen der Peaks sowohl durch die Modifizierung als auch zwischen den Aufheizzyklen ändern. Während der reine Kunststoff einen scharfen monomodalen Peak aufweist (Abbildung 48), ändert sich durch die Modifizierung mit Bitumen der Kurvenverlauf zu bimodal. Beim 1. Aufheizen (siehe Anhang E2) ist zunächst ein Peak mit Stufe zu erkennen. Durch das kontrollierte Kristallisieren in der DSC ändert sich die Peakform beim 2. Aufheizen erneut zu einem doppelsymmetrischen bimodalen Peak, welcher vergleichbar mit denjenigen der rKmB mit LDPE ist. Dies spricht für eine deutlich veränderte kristalline Struktur, die durch das Bitumen geschaffen wurde. Anders verhält es sich bei den rKmB mit HDPE-PPro, die ihre Verlaufsformen im Vergleich zu dem nicht modifizierten Kunststoff nicht verändern. Somit scheinen die Bitumen keinen vergleichbaren Einfluss auf die kristalline Struktur nehmen zu können. Bei Betrachtung der Positionen der Hauptpeaks beider Zyklen ist festzustellen, dass diejenigen der rKmB mit HDPE-PCon bei niedrigeren Temperaturen schmelzen und kristallisieren, wodurch insgesamt eine größere Temperaturspanne entsteht, in der ausschließlich amorphe Bestandteile vorliegen. Tendenzuell ist dieser Effekt auch bei dem reinen Kunststoff zu sehen, jedoch ist er durch das Bitumen deutlich verstärkt worden. Eine Unterscheidung anhand der Bitumensorte kann

ebenfalls tendenziell durch die Schmelz- bzw. Kristallisationstemperaturen vorgenommen werden. Insbesondere beim Abkühlen ist zu erkennen, dass für die rKmB mit Bitumen 70/100 niedrigere Kristallisationstemperaturen vorliegen.

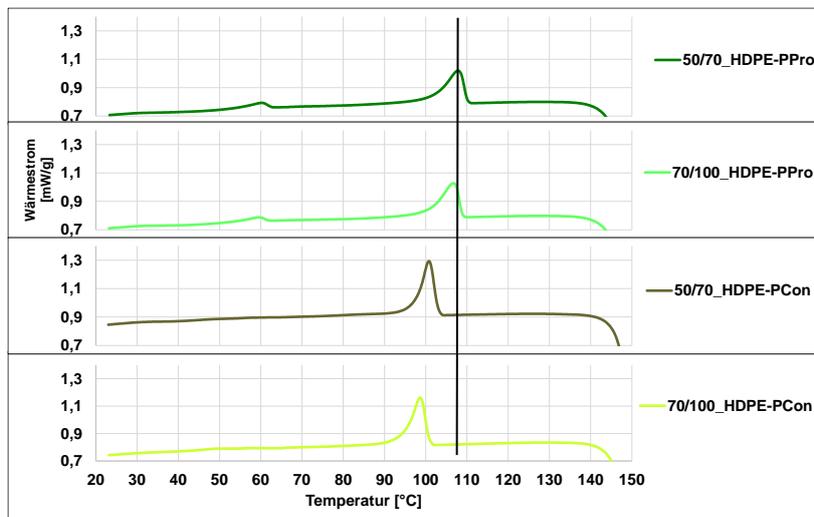


Abbildung 77: DSC-Ergebnisse der rKmB mit HDPE beim Abkühlen

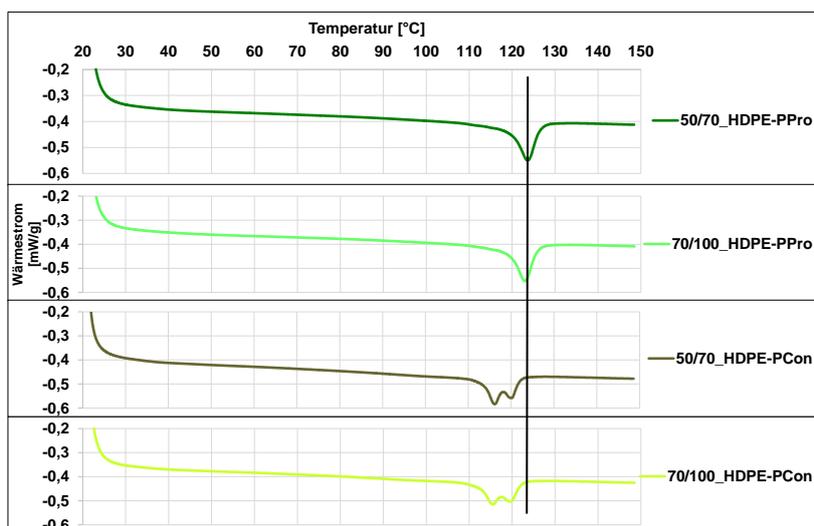


Abbildung 78: DSC-Ergebnisse der rKmB mit HDPE beim 2. Aufheizen

In Abbildung 79 sind die mittleren Kurvenparameter der reinen Kunststoffe und der rKmB mit HDPE sowie die zugehörigen Spannweiten der Einzelwerte zu finden. Die Kennwerte der Schmelzkurven wurden für die rKmB mit HDPE-PPro zwischen 110 und 130 °C und diejenigen der rKmB mit HDPE-PCon zwischen 105 und 125 °C ermittelt, sodass allen Varianten eine Auswertespanne von 20 °C zugrunde liegt. Die unterschiedlichen Auswertegrenzen ergeben sich aus der Verschiebung der Hauptpeakfläche durch die Modifizierung. Die Parameter der Kristallisationskurven wurden zwischen 115 und 85 °C und damit in einer Spanne von 30 °C ermittelt. Für den **Kristallisationsgrad** ist festzustellen, dass sich dieser beim 2. Aufheizen durch die Bitumen und mit HDPE-PPro im Mittel um 22,9 K.-% und mit HDPE-PCon im Mittel um 13,7 K.-% erniedrigt hat, womit eine stärkere Reduktion für das Material aus Post Production Abfällen verzeichnet wird. Beim Vergleich der Kristallisationsgrade der beiden Abfallgruppen wird daher deutlich, dass sich diese durch die Modifizierung einander angenähert haben und sich im Mittel nur noch um rund 2 K.-% unterscheiden, wobei diejenigen mit HDPE-PCon auf niedrigerem Niveau liegen. Vor der Modifizierung betrug die Differenz mehr als 11 K.-%. Für alle rKmB mit HDPE-PPro ist außerdem zu sehen, dass mehr Streuungen der Einzelwerte

vorliegen, was auch bei der Analyse der nicht modifizierten Kunststoffe festgestellt wurde. Ähnlich wie mit LDPE kehren sich auch bei den rKmB mit HDPE die Verhältnisse zwischen dem 1. und 2. Aufheizen durch die Modifizierung im Vergleich zu den reinen Kunststoffen aufgrund der anderen Vorgeschichte um. Im Hinblick auf die Bitumensorte sind keine eindeutigen Unterschiede bzw. Trends zu erkennen.

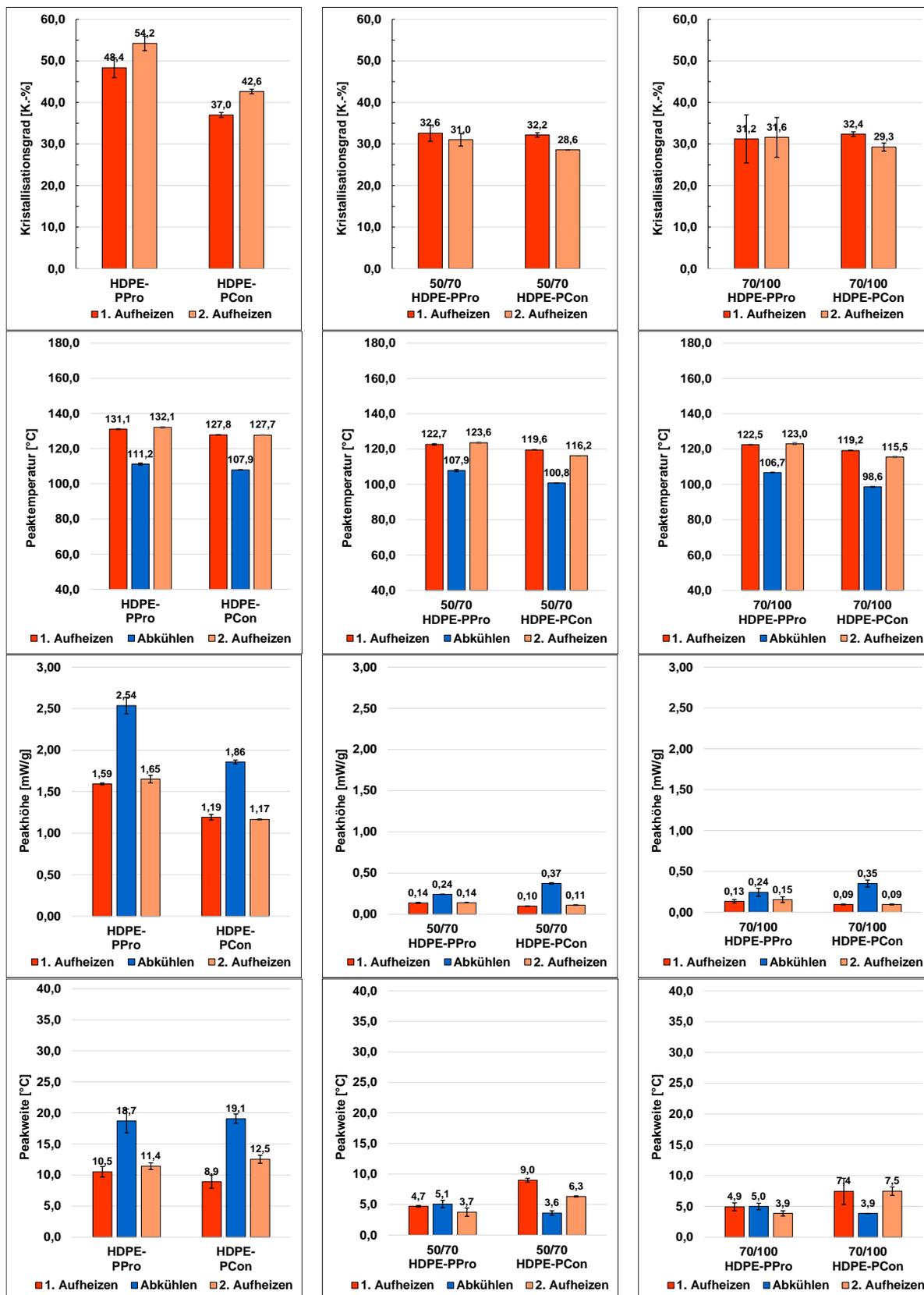


Abbildung 79: Kurvenparameter von HDPE (links), rKmB mit HDPE und Bitumen 50/70 (Mitte) sowie Bitumen 70/100 (rechts)

Bei den **Peaktemperaturen** fallen vor allem die Unterschiede zwischen den beiden Abfallgruppen auf, welche mit LDPE nicht detektiert werden konnten. Zunächst verringern sich durch die Modifizierung die Schmelztemperaturen beim 2. Aufheizen für die rKmB mit HDPE-PPro im Mittel um 8,8 °C und mit HDPE-PCon im Mittel um 11,9 °C. Damit ist eine größere Veränderung durch die Modifizierung mit HDPE-PCon möglich, welche sowohl vor als auch nach der Modifizierung in einer ähnlichen Größenordnung wie LDPE liegt. Dies ist ebenfalls bei den Kristallisationstemperaturen festzustellen, welche sich für die rKmB mit HDPE-PPro im Mittel um 3,9 °C und mit HDPE-PCon im Mittel um 8,2 °C reduzieren. Daraus geht eine größere Einflussnahme des Bitumens auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von HDPE-PCon hervor. Weiter setzt sich durch die Modifizierung der Trend fort, welcher bereits bei den reinen Kunststoffen zu erkennen war, nämlich dass mit HDPE-PCon im Mittel niedrigere Schmelz- und Kristallisationstemperaturen erreicht werden. Dadurch liegt mit HDPE-PCon insgesamt ein größerer Schmelz- und Kristallisationsbereich (rund 85 °C) im Vergleich zu HDPE-PPro (rund 70 °C) vor. Zudem sind mit HDPE-PCon größere Unterschiede zwischen dem 1. und 2. Aufheizen im Mittel von 3,6 °C zu detektieren, welche mit den wechselnden bimodalen Kurvenverläufen (Abbildung 77) zu erklären sind. Die Unterschiede anhand der Bitumensorten sind sehr gering, wobei mit Bitumen 70/100 und HDPE-PCon tendenziell niedrigere Kristallisationstemperaturen (rund 2 °C) zu erkennen sind.

Für die **Peakhöhen** ist festzustellen, dass sich diese durch die Modifizierung mit Bitumen deutlich verringern. Für die Höhe der Schmelzpeaks mit HDPE-PPro liegt eine Reduktion im Mittel von 1,48 mW/g und mit HDPE-PCon im Mittel von 1,08 mW/g vor, womit mit HDPE-PCon weniger Veränderungen eintreten. Dies ist mit der geringeren Kristallinität des Ausgangsmaterials zu erklären. Ebenfalls sind Reduktionen bei den Höhen der Kristallisationspeaks im Mittel von 2,3 mW/g mit HDPE-PPro und von 1,5 mW/g mit HDPE-PCon zu erkennen. Die Streuung der Einzelwerte liegt grundsätzlich auf niedrigem Niveau. Beim Vergleich der Abfallgruppen fällt zunächst auf, dass keine Unterschiede zwischen dem 1. und 2. Aufheizen zu sehen sind. Somit macht sich die veränderte bimodale Peakform von HDPE-PCon nicht in der Peakhöhe bemerkbar. Die mittlere Höhe der Schmelzpeaks der rKmB mit HDPE-PPro liegt oberhalb derjenigen der rKmB mit HDPE-PCon, was auch bei den nicht modifizierten Kunststoffen zu erkennen ist. Umgekehrt stellt es sich bei den mittleren Höhen der Kristallisationspeaks dar, welche bei den rKmB mit HDPE-PPro unterhalb von denjenigen der rKmB mit HDPE-PCon liegen. Dies liegt in der durch die Modifizierung veränderten kristallinen Struktur begründet, welche sich bei HDPE-PPro in Form eines niedrigeren Hauptpeaks und dafür mit einem zweiten kleinen Peak bei niedrigerer Temperatur äußert. Insgesamt sind im Vergleich zu LDPE größere Peakhöhen zu verzeichnen, was mit den höheren Kristallisationsgraden von HDPE erklärt werden kann. Einen Einfluss der Bitumensorte kann nicht erkannt werden.

Vergleichbar zur Entwicklung der Peakhöhe geht die Modifizierung ebenfalls mit einer Erniedrigung der **Peakweiten** einher. Hieraus zeigt sich die geringere Vielfalt an Kristallgrößen, die unter dem Einfluss des Bitumens gebildet werden kann. Am deutlichsten ist diese bei den Kristallisationskurven, welche für die rKmB mit HDPE-PPro im Mittel um 13,7 °C und mit HDPE-PCon im Mittel um 15,4 °C niedrigere Peakweiten im Vergleich zu den reinen Kunststoffen zeigen. Bei den Schmelzkurven des 2. Aufheizens betragen die Reduktionen für die rKmB mit HDPE-PPro im Mittel 7,6 °C und mit HDPE-PCon im Mittel 5,6 °C. Beim Vergleich der Abfallgruppen fällt auf, dass die mittleren Peakweiten der Schmelzkurven der rKmB mit HDPE-PPro deutlich kleiner ausfallen als der rKmB mit HDPE-PCon, was vor der Modifizierung noch nicht so deutlich zu erkennen ist. Hieraus zeigt sich der Einfluss der bimodalen Peaks bei den rKmB mit HDPE-PCon, welche eine größere Kristallgrößenvielfalt implizieren. Der umgekehrte Effekt ist demzufolge bei den Kristallisationskurven zu beobachten, da die

mittlere Peakhöhe der Varianten mit HDPE-PPro im Vergleich zu den rKmB mit HDPE-PCon höher ausfällt. Beim Vergleich der Bitumensorten kann beim 2. Aufheizen eine tendenziell größere Peakweite mit Bitumen 70/100 im Gegensatz zu den rKmB mit Bitumen 50/70 festgestellt werden. Im Vergleich zu LDPE liegen die Peakweiten der Schmelzpeaks mit HDPE-PCon aufgrund der vergleichbaren Peakform auf ähnlichem Niveau.

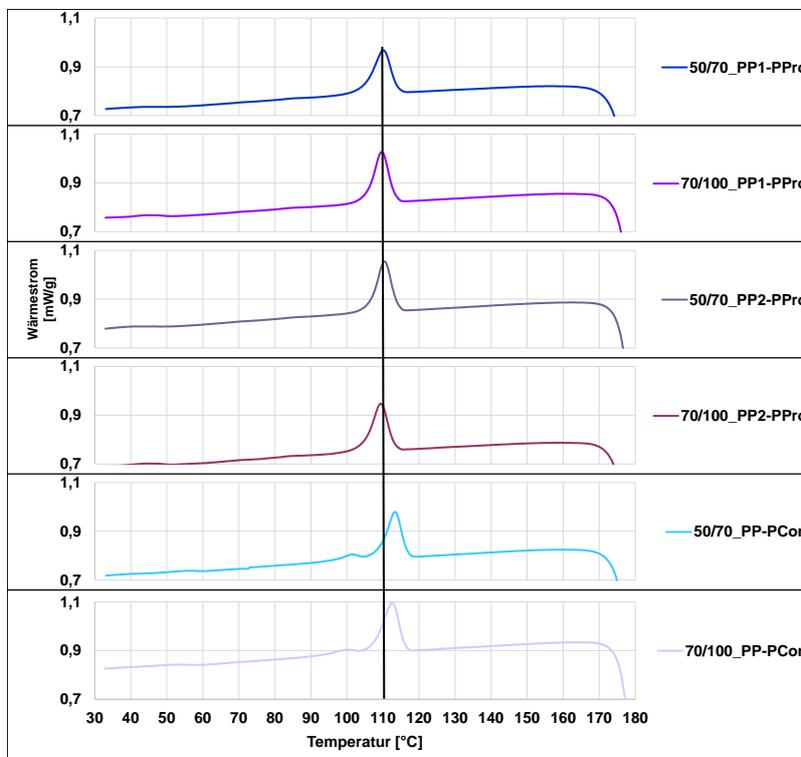


Abbildung 80: DSC-Ergebnisse der rKmB mit PP beim Abkühlen

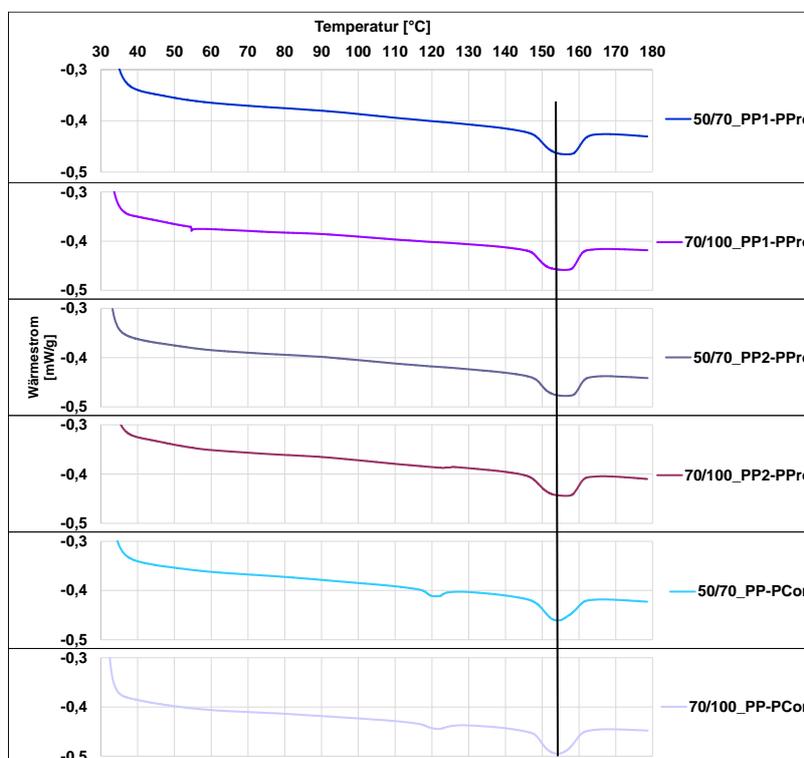


Abbildung 81: DSC-Ergebnisse der rKmB mit PP beim 2. Aufheizen

Die mittleren Wärmestromkurven der rKmB mit **PP** der Zyklen Abkühlen und 2. Aufheizen sind in Abbildung 80 und Abbildung 81 enthalten und wurden zwischen 30 und 180 °C aufgezeichnet. Die Kurven des 1. Aufheizens sind in Anhang E2 zu finden. Die Hauptschmelzpeaks treten zwischen 140 und 170 °C und die Kristallisationspeaks zwischen 120 und 90 °C auf. Bei den rKmB ist im Vergleich zu den reinen Kunststoffen (Abbildung 48) zunächst festzustellen, dass die monomodale Form der Schmelzpeaks durch Hinzugabe des Bitumens von spitzen, zu wannenförmigen Peaks verändert wird. Beim 2. Aufheizen (Abbildung 81) ist dies besonders ausgeprägt. Somit unterscheiden sich die Schmelzpeaks bei der Modifizierung mit PP grundlegend zu denjenigen mit LDPE und HDPE. Beim Abkühlen wird die monomodale Form im Vergleich zu den reinen Kunststoffen mehr oder weniger beibehalten (Abbildung 80).

Bei näherer Betrachtung der Aufheizkurven ist auffällig, dass bei den rKmB mit PP-PCon zusätzliche Peaks vor dem Hauptpeak (zwischen 110 und 130 °C) auftreten, die beim Schmelzen des reinen Kunststoffes zwar ebenfalls vorliegen, sich jedoch in geringerer Entfernung zum Hauptpeak befinden. Dem hingegen können die zusätzlichen Peaks, die beim Schmelzen der Granulate von PP2-PPro aufgetreten sind (Abbildung 48), in den Kurven der rKmB nicht wiedergefunden werden. Diese Verschiebungen deuten auf veränderte kristalline Strukturen durch die Modifizierung hin, welche sich unter dem Einfluss des Bitumens derart äußern. Dem hingegen liegen die Schmelztemperaturen aller Varianten auf vergleichbarem Niveau, was keine Unterscheidung anhand der Charge, Abfallgruppe oder Bitumensorte zulässt.

In den Abkühlkurven befinden sich bei den rKmB mit PP-PCon ebenfalls weitere Peaks hinter den Hauptpeaks, welche die Veränderungen der kristallinen Struktur bestätigen. Zudem ist auffällig, dass die Kristallisationstemperaturen der rKmB mit PP-PCon deutlich höher als diejenigen der übrigen Varianten ausfallen. Da in den Schmelzkurven keine Unterschiede zu erkennen sind, resultiert daraus ein kleinerer Kristallisationsbereich mit PP-PCon. Die höheren Kristallisationstemperaturen könnten auf einen molekularen Abbau von polymeren Strukturen hindeuten, da kürzere Ketten eine beschleunigte Erstarrung aus der Schmelze zeigen. Eine Unterscheidung anhand der Bitumensorte kann auch mittels dieser Kurven nicht vorgenommen werden.

Die zugehörigen Kurvenparameter inkl. Spannweiten der Einzelwerte von PP als auch der rKmB mit PP finden sich in Abbildung 82. Zur Ermittlung der Kennwerte wurden die Schmelzkurven der rKmB zwischen 140 und 170 °C ausgewertet, womit eine Temperaturspanne von 30 °C zugrunde liegt. Damit auch die kleinen Peaks vor dem Hauptpeak von rKmB 50/70\_PP-PCon und rKmB 70/100\_PP-PCon erfasst werden, woraus mit den reinen Kunststoffen vergleichbare Peakflächen entstehen, wurden diese zur Berechnung der Enthalpie zwischen 110 und 130 °C ausgewertet und aufaddiert. Die Parameter der Kristallisationskurven wurden zwischen 120 und 90 °C und damit ebenfalls in einer Spanne von 30 °C ausgewertet. Insgesamt fällt bei der Betrachtung der Kurvenparameter der rKmB mit PP auf, dass die Streuungen der Einzelwerte sehr irregulär und teilweise deutlich größer als bei den Varianten mit LDPE und HDPE ausfallen. Daher war es notwendig, eine größere Anzahl an Proben zu prüfen, um sicher zu gehen, dass die Ergebnisse die Realität abbilden. Als Begründung könnte eine ähnliche wie bei der Prüfung mit dem DSR herangezogen werden, nämlich dass die Temperatur von 180 °C zu einer Entmischung der beiden Komponenten geführt hat. Da diese innerhalb der Probe sehr unregelmäßig auftreten kann, können Streuungen in diesem Ausmaß entstehen.

Der **Kristallisationsgrad** hat sich bei den rKmB mit PP1-PPro im Mittel um 6,0 K.-%, mit PP2-PPro im Mittel um 12,9 K.-% und mit PP-PCon im Mittel um 8,9 K.-% im Vergleich zu den Kunststoffgranulaten abgesenkt. Damit ist mit PP2-PPro die größte Reduktion eingetreten.

Dies kann mit den veränderten Schmelzpeaks belegt werden, welche für den reinen Kunststoff einen bimodalen Verlauf und für die rKMB mit PP2-PPro monomodale Kurven zeigen.

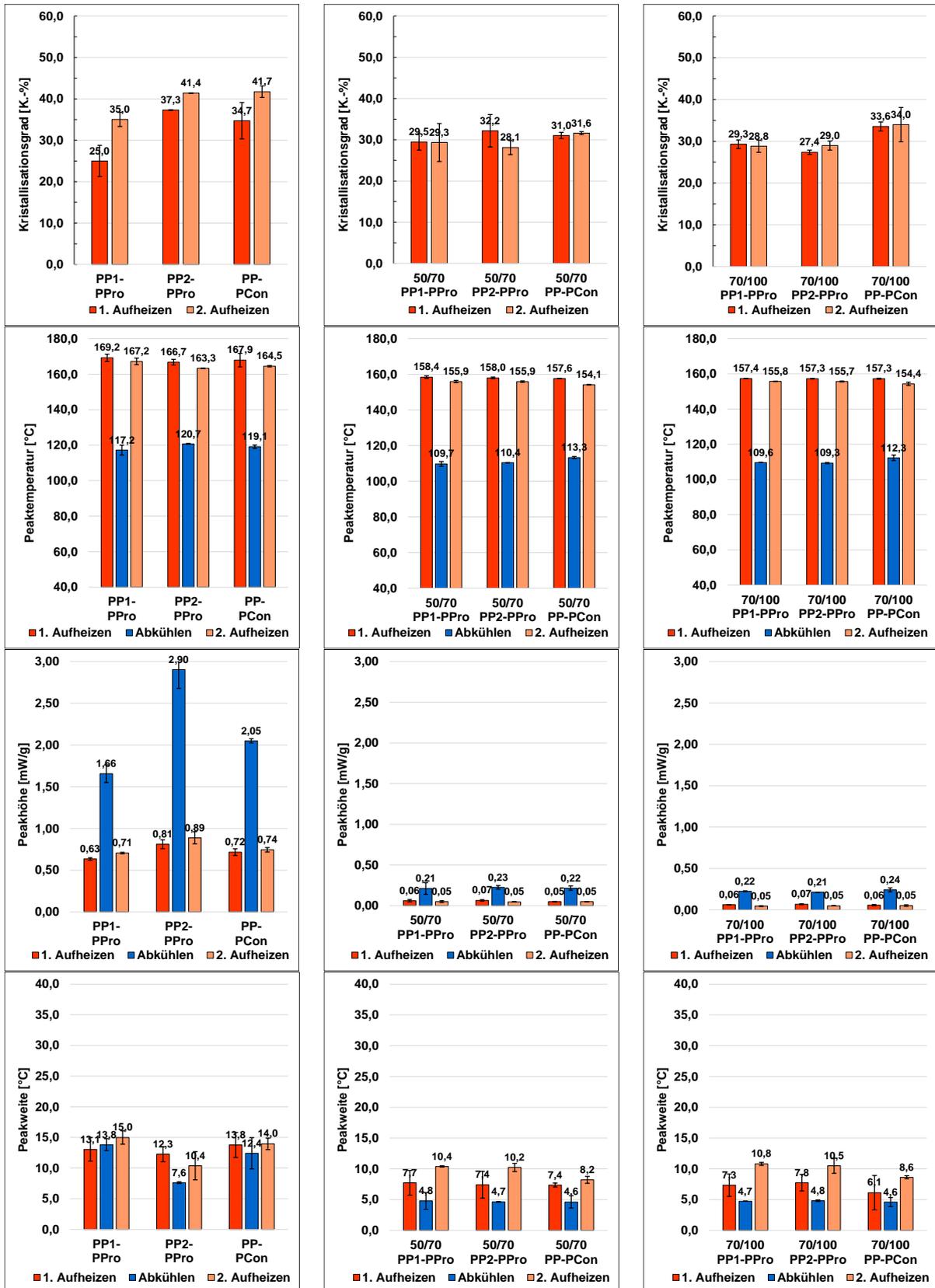


Abbildung 82: Kurvenparameter von PP (links), rKMB mit PP und Bitumen 50/70 (Mitte) sowie Bitumen 70/100 (rechts)

Beim Vergleich der rKMB fällt auf, dass die Kristallisationsgrade mit PP1-PPro und PP2-PPro beim 2. Aufheizen auf ähnlichem Niveau liegen, wohingegen die reinen Kunststoffe sich stark

unterscheiden. Die rKmB mit PP-PCon zeigen - ähnlich wie die Granulate - die vergleichsweise höchsten Kristallisationsgrade. Insgesamt werden bei den rKmB mit PP ähnliche Kristallisationsgrade wie mit HDPE verzeichnet, obwohl grundlegend verschiedene Peakformen vorliegen. Auffallend sind außerdem die geringen Unterschiede zwischen dem 1. und 2. Aufheizen aller rKmB mit PP, was sich bei den Varianten mit LDPE und HDPE anders darstellt. Dies kann mit der vergleichsweise hohen Prüftemperatur von 180 °C begründet werden, welche sich mit der Mischtemperatur deckt, und woraus vergleichbare Bedingungen resultieren. Vergleicht man den Einfluss der Bitumensorte, so kann festgestellt werden, dass mit PP1-PPro und PP2-PPro kein signifikanter Einfluss zu verzeichnen ist, nur beim rKmB 70/100\_PP-PCon liegt ein um 2,5 K.-% höherer Kristallisationsgrad im Vergleich zum rKmB 50/70\_PP-PCon vor, woraus ein Unterschied anhand der Bitumensorte erkennbar wird.

Bei den **Peaktemperaturen** ist ebenfalls eine Verringerung durch die Modifizierung eingetreten, wobei die Schmelztemperaturen beim 2. Aufheizen bei den rKmB mit PP1-PPro im Mittel um 11,4 °C, mit PP2-PPro um 7,5 °C und mit PP-PCon um 10,3 °C gesenkt werden. Dadurch liegen die Schmelztemperaturen nach der Modifizierung alle auf vergleichbarem Niveau, was bei den Granulaten nicht der Fall ist, da PP1-PPro eine deutlich höhere Schmelztemperatur zeigt. Dies kann mit einer einheitlich veränderten kristallinen Struktur durch das Bitumen erklärt werden. Die Kristallisationstemperaturen werden durch die Modifizierung bei den rKmB mit PP1-PPro im Mittel um 7,6 °C, mit PP2-PPro um 10,9 °C und mit PP-PCon um 6,3 °C reduziert, wodurch sich diese mit PP-PCon tendenziell auf höherem Niveau befinden. Damit bleibt den Ketten weniger Zeit für eine regelmäßige Anordnung aus der Schmelze. Keine signifikanten Unterschiede werden dem Einfluss der Bitumensorte zugeschrieben. Im Vergleich zu den rKmB mit LDPE und HDPE liegen die Peaktemperaturen mit PP auf höherem Niveau.

Bei Auswertung der **Peakhöhen** ist durch die Modifizierung eine Verringerung im Mittel von 0,66 mW/g bei den rKmB mit PP1-PPro, von 0,84 mW/g mit PP2-PPro und von 0,10 mW/g mit PP-PCon beim 2. Aufheizen eingetreten. Diese sind mit der veränderten Peakform von spitz zu wannenförmig zu belegen. Dadurch haben sich insbesondere mit PP2-PPro weniger Kristalle der gleichen Größe gebildet. Ähnliche Abnahmen der Peakhöhe liegen beim Abkühlen vor. Beim Vergleich der rKmB kann ausgesagt werden, dass alle Varianten die gleiche Größenordnung beim Abkühlen bzw. Aufheizen aufweisen, wohingegen die reinen Kunststoffe differenzierbarer sind. Einen Einfluss der Bitumensorten auf die Peakhöhe kann nicht festgestellt werden.

Die in Abbildung 82 dargestellten **Peakweiten** zeigen, dass sich diese durch die Modifizierung verringern, da für die rKmB mit PP1-PPro eine Reduzierung im Mittel von 4,4 °C, mit PP2-PPro von 0,2 °C und mit PP-PCon von 5,6 °C beim 2. Aufheizen vorliegt. Damit verändert sich die Peakweite durch die Modifizierung im Vergleich mit LDPE und HDPE jedoch kaum, wobei die Reduktionen am ehesten mit HDPE-PPro vergleichbar sind. Diese geringen Veränderungen sind ebenfalls beim Abkühlen zu erkennen, da die Kennwerte der rKmB mit PP1-PPro im Mittel um 9,1 °C, mit PP2-PPro um 2,9 °C und mit PP-PCon um 7,8 °C unterhalb der reinen Kunststoffe liegen. Somit liegen sowohl vor als auch nach der Modifizierung mit Bitumen eine ähnliche Anzahl an Kristallgrößen vor. Dennoch ist nicht außer Acht zu lassen, dass sich die Peakhöhen durch die Modifizierung enorm verändert haben, sodass grundsätzlich eine andere Art von Kristallstruktur gebildet wurde. Ähnlich wie bei den vorangegangenen Kenngrößen ist auch für die Peakweite eine geringere Differenzierbarkeit nach der Modifizierung im Vergleich zu den reinen Kunststoffen festzustellen. Dies spricht für andere Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, insbesondere im Vergleich zu LDPE und HDPE-PCon, da hiermit die Charakteristika der Granulate bei den rKmB wiederzufinden sind. Eine Unterscheidung anhand

der Abfallgruppe kann zwischen den rKmB mit PP1-PPro bzw. PP2-PPro und PP-PCon vorgenommen werden, da der Mittelwert des 2. Aufheizens für die rKmB mit Post Production Abfällen bei 10,5 °C und derjenige für die rKmB mit Post Consumer Abfällen bei 8,4 °C liegt. Einen eindeutigen Unterschied anhand der Bitumensorte kann nicht festgestellt werden.

#### 4.3.3. Mikrostruktur

Zur Einordnung der rheologischen und thermischen Untersuchungsergebnisse wurden die rKmB mittels FM untersucht und die Bilder anhand der Kriterien in Tabelle 16 (Kap. 3.2.3) bewertet. Die dieser Bewertung zugrundeliegenden repräsentativen Bilder zeigen die nachfolgenden Abbildungen. Weitere Bilder sind in Anhang E3 zu finden. Zunächst ist für alle Varianten festzustellen, dass eine deutliche Verkleinerung der sichtbaren Partikelgrößen durch den Mischprozess im Vergleich zu den Granulaten eingetreten ist. Dabei hat sich die Korngröße der Granulate von 4 bis 5 mm, auf < 1 mm reduziert, was eine gute Voraussetzung für ein modifiziertes Bitumen bietet.

In Abbildung 83 sind die Aufnahmen der sechs rKmB mit **LDPE** zu sehen. Grundsätzlich sind auf allen Bildern deutlich zwei Phasen zu erkennen, wobei die dunkle Phase hauptsächlich aus Asphaltene und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht und die gelbe Phase zu großen Teilen durch die Aromaten, Harze und Kunststoffe repräsentiert wird. Im Vergleich zu Abbildung 42 (Kap. 4.1.1), welche die Struktur der reinen Bitumen zeigt, wirkt die Phase aus Asphaltene und gesättigten Kohlenwasserstoffen nach der Modifizierung dunkler, da die fluoreszierenden Bestandteile aufgrund der zusätzlichen Komponenten heller erscheinen.

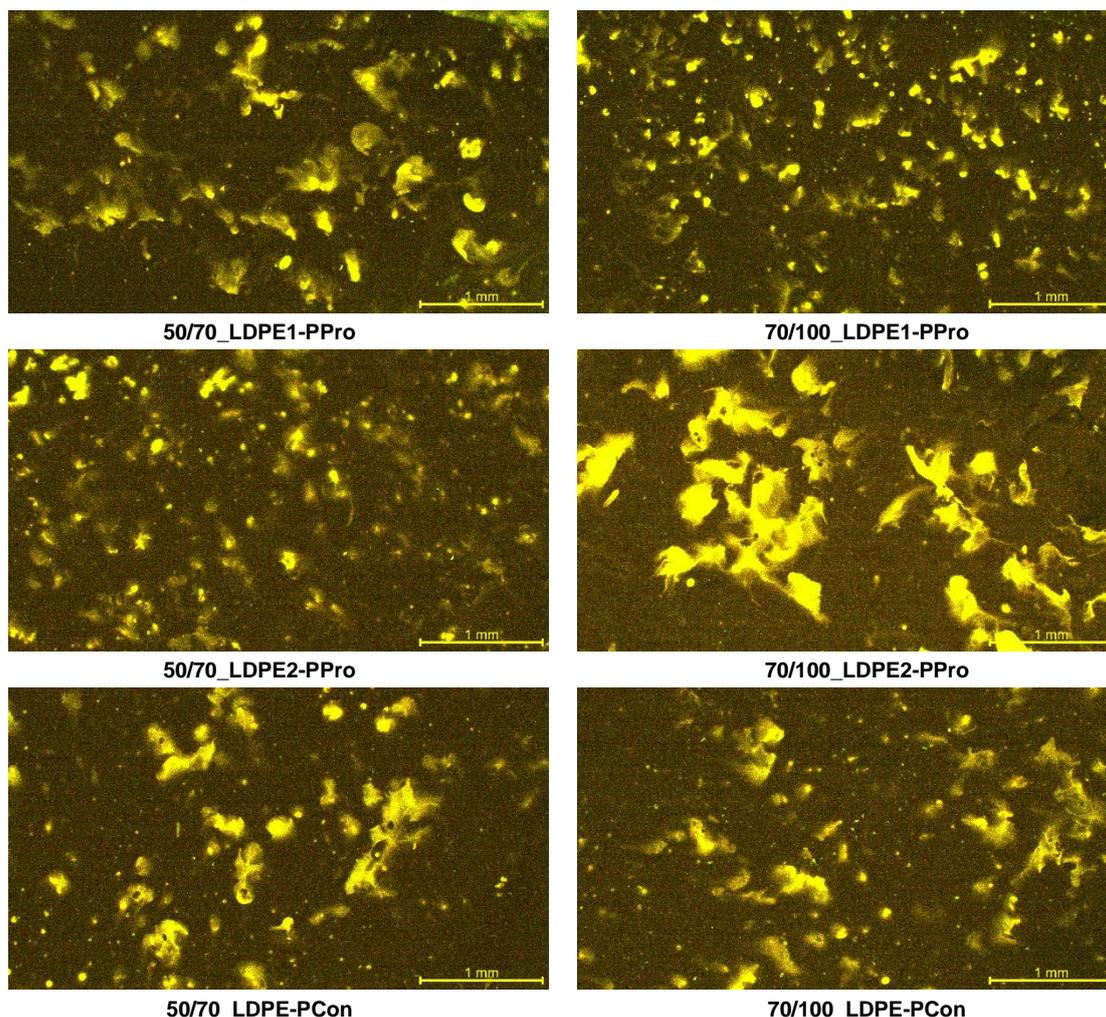


Abbildung 83: Ergebnisse der FM von rKmB mit LDPE

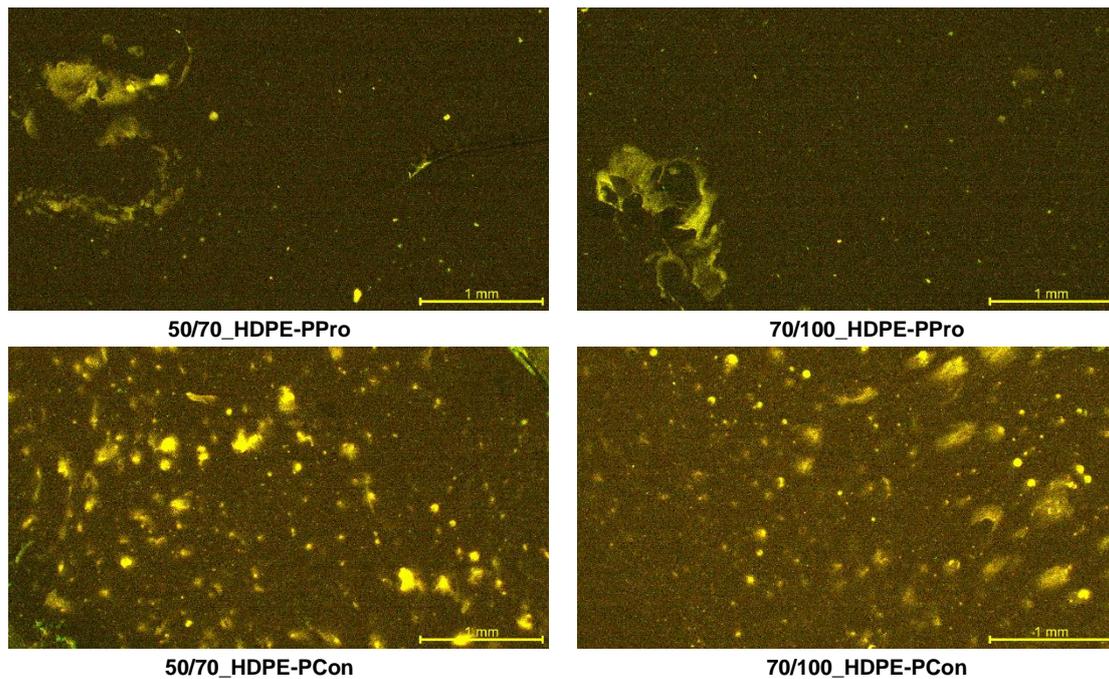


Abbildung 84: Ergebnisse der FM von rKmB mit HDPE

Für die rKmB mit LDPE sind für alle Varianten tendenziell helle Bitumenphasen mit großen bis sehr großen Partikeln eingetreten. Die ungleichmäßige Form und die inhomogene Verteilung zeigt sich bei allen rKmB in ähnlicher Weise. Zudem sind bei einer Mehrheit der Partikel Schweife im Umfeld zu erkennen, welche auf ein Anlösen durch die Maltenphase schließen lassen. Auffallend zeigt sich rKmB 70/100\_LDPE2-PPro, welches überwiegend sehr große Partikel enthält, was auf eine Agglomeratbildung hindeuten könnte. Es könnte jedoch auch ein Hinweis auf ein unzureichendes Anlösen und somit Zerkleinern der Granulate sein.

Bei den Aufnahmen der rKmB mit **HDPE** (Abbildung 84) sind die größten Unterschiede in Bezug auf die Abfallgruppe zu detektieren. Bei den rKmB mit HDPE-PCon zeigt sich, ähnlich wie bei den rKmB mit LDPE, eine überwiegend helle Bitumenphase mit großen bis sehr großen inhomogen verteilten Partikeln. Viele davon zeigen auch einen Schweif im Umfeld der Partikel, was für ein Anlösen durch die Bestandteile des Bitumens spricht. Demgegenüber zeigen die Aufnahmen der rKmB mit HDPE-PPro dunkle Bitumenphasen mit sehr kleinen, rundlichen Partikeln, welche sich in manchen Bereichen auch zu Agglomeraten zusammenschließen. Ein Anlösen der Partikel, welches durch Schweife sichtbar wird, ist nicht zu erkennen.

Bei eingehender Betrachtung der Aufnahmen der rKmB mit **PP** (Abbildung 85) ist festzustellen, dass eine überwiegend dunkle Bitumenphase vorliegt, worin hauptsächlich kleine, aber auch mittlere, rundliche Partikel inhomogen verteilt sind. Es sind dabei sog. Wolken in der Bitumenphase zu erkennen, die vor allem beim rKmB 70/100\_PP1-PPro und rKmB 50/70\_PP2-PPro auftreten. In geringerem Maße sind diese auch bei den anderen Varianten zu sehen. Sie zeigen Kunststoffpartikel bzw. Teile davon, die deutlich schwächer fluoreszieren, da die Bestandteile der Maltenphase sie nicht oder nur geringfügig umschließen und sie damit weniger sichtbar werden lassen.

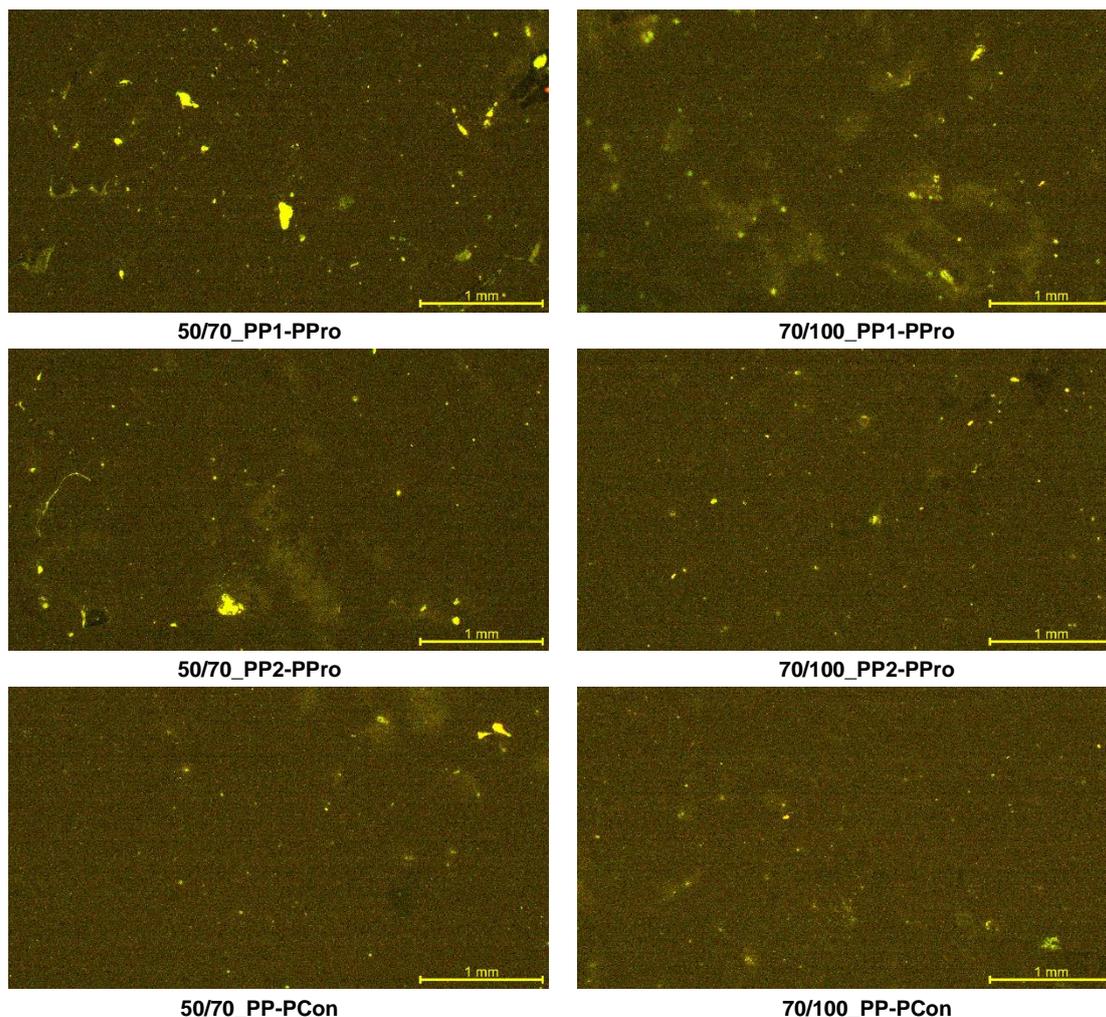


Abbildung 85: Ergebnisse der FM von rKmB mit PP

Die qualitative Auswertung ist für alle Varianten in Tabelle 18 zu finden. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl anhand der vorliegenden Phasen als auch anhand der Größe und Form der Partikel zwei Gruppen gebildet werden können. Einerseits liegt bei den rKmB mit LDPE und HDPE-PCon eine helle, kontinuierliche Bitumenphase vor, welche überwiegend große Partikelgrößen aufweist und undefinierte Formen mit Schweifen zeigt. Andererseits bestehen die rKmB mit HDPE-PPro und PP aus dunklen, kontinuierlichen Bitumenphasen, welche vereinzelt Wolken enthalten. Die Partikelgröße ist dabei durchgängig gering und ihre Form ist meist als rundlich zu beschreiben.

Insgesamt zeigen die Aufnahmen und die Bewertung, dass sich auffallende Unterschiede zwischen den rKmB mit LDPE und mit HDPE-PCon im Gegensatz zu den rKmB mit HDPE-PPro und PP ergeben haben. Bei den rKmB mit LDPE sowie HDPE-PCon sind vergleichbare Partikelgrößen und -formen zu erkennen, die sich in ähnlicher Weise im Bitumen anordnen. Dabei sind die Partikel mehr oder weniger gleichmäßig mit großer bis sehr großer Partikelgröße und ungleichmäßiger Partikelform im Bitumen verteilt. Der Anteil der dunklen Fläche im Vergleich zu der hellgelben, fluoreszierenden Fläche ist dabei um rund 2/3 größer. Demgegenüber zeigen die rKmB mit HDPE-PPro und mit PP zu rund 95 % dunkle Flächen, worin sehr kleine, rundliche Partikel vorliegen. Bei den rKmB mit HDPE-PPro gibt es darüber hinaus Bereiche, in denen sich eine größere Ansammlung von Partikeln befindet. Die rKmB mit PP zeigen wiederum Bestandteile, die deutlich schwächer fluoreszieren als andere. Der große Anteil an dunkler Fläche der rKmB mit HDPE-PPro und PP ist ein Zeichen dafür, dass nur wenig Interaktion zwischen Bitumen und den recycelten Kunststoffen stattfindet. Mögliche Erklärungen

dafür könnten sein: Die fluoreszierenden Bestandteile des Bitumens versuchen in die Polymerphase einzudringen, können jedoch nur schwer dort verbleiben und wandern daher zurück, wodurch die Kunststoffe nicht oder nur wenig sichtbar werden. Gleichzeitig findet dadurch nur wenig Volumenvergrößerung statt, sodass die Polymerphase einen wesentlich kleineren Anteil ausmacht als bei den rKmB mit LDPE und mit HDPE-PCon. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Modifizierung mit HDPE-PPro und den drei Varianten PP offensichtlich nur geringe Veränderungen in der Bitumenstruktur bewirken kann, da die Maltene nur wenig Bestreben zeigen, zum Anlösen der Kunststoffgranulate beizutragen.

Tabelle 18: Qualitative Auswertung der FM

	Phase				Größe				Form		
	B(h)	B(d)	I	I(W)	S	M	L	vL	r	o(A)	o(S)
50/70_LDPE1-PPro	X		X				X	X			X
70/100_LDPE1-PPro	X		X				X	X			X
50/70_LDPE2-PPro	X		X				X	X			X
70/100_LDPE2-PPro	X		X					X		(X)	X
50/70_LDPE-PCon	X		X				X	X			X
70/100_LDPE-PCon	X		X				X	X			X
50/70_HDPE-PPro		X	X		X	(X)			X	(X)	
70/100_HDPE-PPro		X	X		X	(X)			X	(X)	
50/70_HDPE-PCon	X		X				X	X			X
70/100_HDPE-PCon	X		X				X	X			X
50/70_PP1-PPro		X	X	(X)	X	(X)			X		
70/100_PP1-PPro		X		X	X	(X)			X		
50/70_PP2-PPro		X		X	X	(X)			X		
70/100_PP2-PPro		X	X	(X)	X	(X)			X		
50/70_PP-PCon		X	X	(X)	X	(X)			X		
70/100_PP-PCon		X	X	(X)	X	(X)			X		

X = trifft zu; (X) = trifft tendenziell / eingeschränkt zu

#### 4.3.4. Rheologische Eigenschaften (Teil 2)

Für die 3. Phase des Versuchsprogramms sind die Prüfvarianten modT2<sub>S</sub> und modT2<sub>K</sub> zwischen 20 und 150 °C für LDPE und HDPE sowie zwischen 30 und 180 °C für PP im DSR konzipiert worden (Kap. 3.2). Die Ergebnisse von 30 bis 90 °C wurden bereits in Kap. 4.3.1 vorgestellt und sind mit den Ergebnissen der Grundbitumen bzw. untereinander verglichen worden. In diesem Kapitel werden nun die Ergebnisse der gesamten Prüftemperaturspanne des modT2<sub>S</sub> und diejenigen des modT2<sub>K</sub> betrachtet.

In Abbildung 86 sind die Isochronen der rKmB mit **LDPE** dargestellt. Die Spannweite der Einzelwerte zwischen 30 und 90 °C wurde in Kap. 4.3.1 analysiert, wobei geringe Streuungen detektiert wurden. Auffallend bei den übrigen Prüftemperaturen ist, dass teilweise größere Streuungen der Einzelwerte vorliegen. Bei der Prüftemperatur von 20 °C ist dies mit der kleinen aufgetragenen Verformung und der damit verbundenen schwierigeren gerätespezifischen Regulierung zu erklären; im Bereich höherer Prüftemperaturen (> 90 °C) liegt der Grund eher im Schmelzverhalten der recycelten Kunststoffe. Dieses kann an verschiedenen Stellen der Probe und über den Messspalt ungleichmäßig verteilt eintreten, da die amorphen Bereiche und die ersten kleinen Kristalle bereits bei niedrigerer Temperatur im Vergleich zu den großen Kristallen schmelzen.

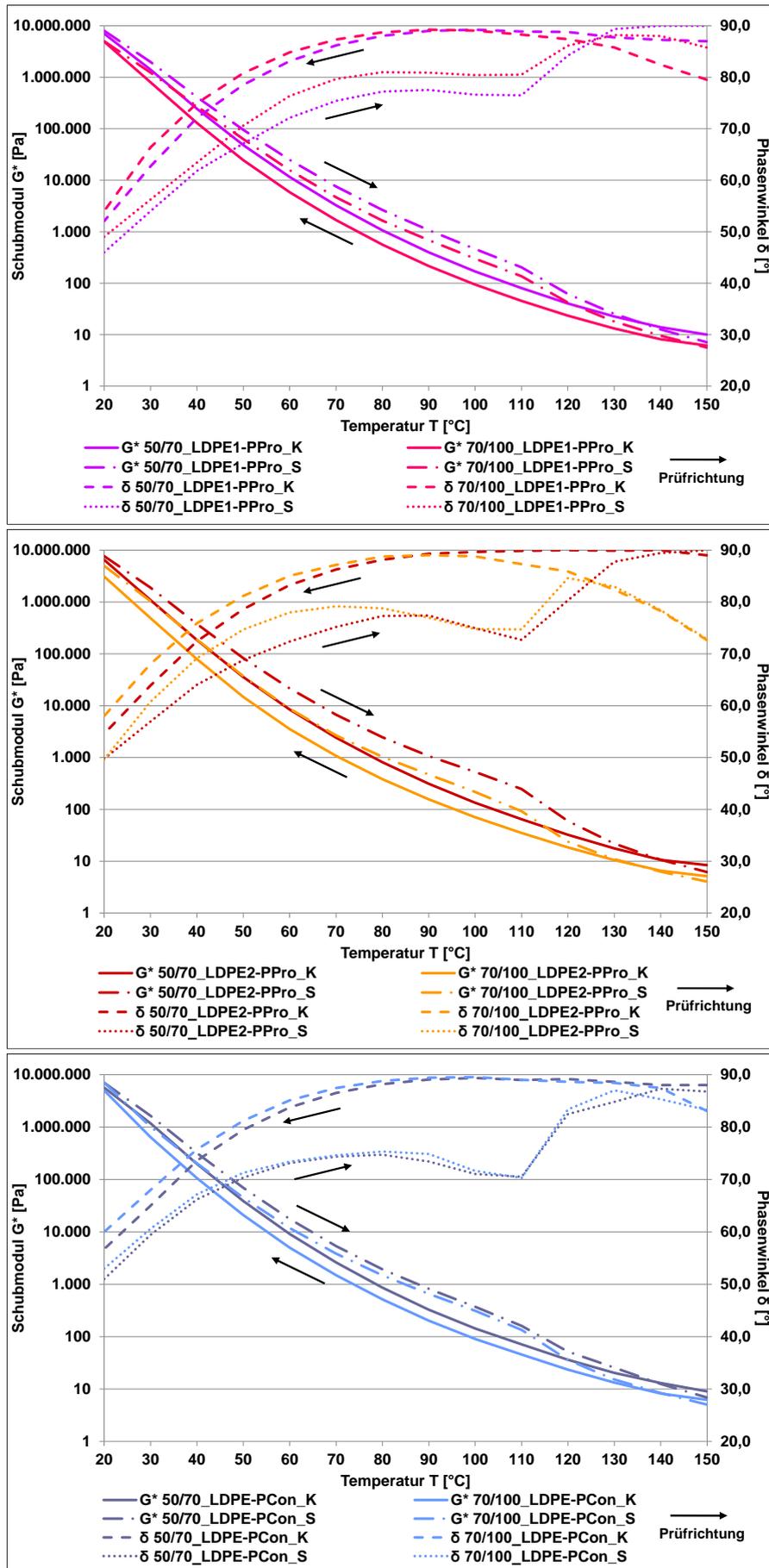


Abbildung 86: Ergebnisse des modT<sub>2s</sub> und des modT<sub>2κ</sub> für die rKmB mit LDPE

Bei Betrachtung der Ergebnisse des  $\text{modT}_s$  ist zu sehen, dass die Isochronen des komplexen Schubmoduls und des Phasenwinkels von 20 bis 110 °C einen gleichförmigen Verlauf aufweisen, jedoch bei weiterem Anstieg der Prüftemperatur ein Steigungswechsel im Kurvenverlauf durch eine sprunghafte Änderung des Materialverhaltens eintritt. Dieser kann mit dem Schmelzverhalten der kristallinen Anteile der polymeren Strukturen erklärt werden, welches in Abbildung 75 (Kap. 4.3.2) zu sehen ist. Die Schmelztemperatur der recycelten Kunststoffe liegt, wie die thermischen Ergebnisse aus Kap. 4.3.2 belegen, im Mittel bei 114,8 °C. In diesem Bereich befindet sich auch der Steigungswechsel der Isochronen im DSR. Durch das Schmelzen der kristallinen Strukturen ändern sich die rheologischen Eigenschaften derart, dass der komplexe Schubmodul absinkt und der Phasenwinkel ansteigt. Das Verflüssigen der Kristalle führt also zu einer geringeren Steifigkeit und einem viskoserem Materialverhalten. Als positiv ist hervorzuheben, dass sowohl die Ergebnisse der DSC als auch die Kenngrößen aus dem DSR dieses Verhalten abbilden. Im weiteren Verlauf (120 bis 150 °C) ist für die Phasenwinkel zu bemerken, dass diese in den meisten Fällen weiter ansteigen und in Richtung 90° streben. Dies ist aufgrund der zunehmenden Schmelzprozesse der Kunststoffe und der sinkenden Viskosität des Bitumens plausibel. Es ist jedoch auffallend, dass sich die meisten Varianten zwischen 80 und 90° einpendeln (Ausnahme rKmB 70/100\_LDPE2-PPro: 72,8°) und somit nicht eindeutig die 90° erreichen. Trotz Überschreitung der Schmelztemperaturen tritt also keine vollständige Verflüssigung ein, was mit der hohen Viskosität der recycelten Kunststoffe kurz oberhalb ihrer Schmelztemperatur zu begründen ist. Insgesamt ergibt sich daraus eine Erhöhung der Viskosität der rKmB durch die recycelten Kunststoffe, welche selbst bei typischen Verarbeitungstemperaturen für Bitumen (150 °C) beibehalten wird. Das gilt insbesondere für die rKmB mit Bitumen 70/100, welche im Vergleich zu den Varianten mit Bitumen 50/70 niedrigere Phasenwinkel bei 150 °C aufweisen.

Weitere Erkenntnisse können gewonnen werden, wenn man die Formen der Isochronen der Phasenwinkel im  $\text{modT}_s$  von 20 bis 110 °C betrachtet. Für die rKmB mit LDPE1-PPro ergibt sich ein linear ansteigender Verlauf, welcher in Kap. 4.3.1 von 30 bis 90 °C bereits festgestellt wurde und sich hier bestätigt. Demgegenüber werden bei den Isochronen der rKmB mit LDPE-PCon und teilweise mit LDPE2-PPro gebogene Verläufe identifiziert. Es kann daraus geschlossen werden, dass LDPE-PCon und LDPE2-PPro im Vergleich zu LDPE1-PPro ausgeprägtere Schmelzprozesse im Bitumen zeigen, da sich trotz teilweise vergleichbarer Kristallisationsgrade mehr Kristalle im Bereich der Schmelztemperatur lösen, wodurch der Phasenwinkel sinkt. Dies wurde bereits in Kap. 4.3.1 festgestellt und bestätigt sich hier über den gesamten Temperaturverlauf.

Wenn man sich den Isochronen des  $\text{modT}_k$  in den Diagrammen in Abbildung 86 widmet, so ist festzustellen, dass durch das langsame und kontrollierte Abkühlen (Kristallisieren) ein grundsätzlich anderer Kurvenverlauf als beim Schmelzen im  $\text{modT}_s$  entsteht. Somit werden durch die Art der prüftechnischen Ansprache im DSR andere rheologische Eigenschaften detektiert. Grundsätzlich zeigen alle Kurven im  $\text{modT}_k$  keinen deutlichen Steigungswechsel und damit keine Änderung der materialspezifischen Eigenschaften. Lediglich im Bereich zwischen 120 bis 90 °C sind minimale Änderungen in der Steigung der Verläufe der Phasenwinkel zu erkennen, welche zum Bereich der Kristallisationstemperatur (rund 99 °C) passen würden. Es wäre jedoch aufgrund der Ergebnisse in der DSC (Abbildung 74, Kap. 4.3.2) erwartet worden, dass ein eindeutiger Knick, ähnlich den Kurvenverläufen beim  $\text{modT}_s$ , eintritt. Beim Prüfen in der DSC wird beim Abkühlen ein deutlicher Kristallisationspeak im Bereich zwischen 105 und 90 °C detektiert. Es kann nun zunächst gemutmaßt werden, dass durch die veränderte prüftechnische Ansprache ein grundsätzlich anderes Materialverhalten bewirkt wird. Durch die län-

gere intensive Belastung bei hohen Temperaturen liegt das Bitumen in einem sehr fließfähigen, viskosen Zustand vor. Diese geringe Viskosität sorgt dafür, dass das Kristallisieren der polymeren Strukturen nicht, oder nur minimal, durch die aufgebrachte Verformung erfasst werden kann. Versuche mit höheren Verformungen brachten jedoch keine Erkenntnisse. Es erscheint daher wahrscheinlicher, dass sich durch die Belastung mit hoher Temperatur eine Entmischung der Proben im Messspalt eingestellt hat. Dies würde bedeuten, dass sich Teile der Kunststoffe an der oberen Platte angesiedelt haben und daher nur das verbliebene Bitumen mit weniger polymeren Strukturen tatsächlich geprüft wurde. Ein Vergleich mit den Isochronen der Grundbitumen von 30 bis 90 °C bestätigen diese These, da sich die Verläufe einander annähern. Eine Erhöhung der Prüfrate vergleichbar mit der DSC (20 K/min) führte ebenfalls zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis. Grundsätzlich geht das Erhöhen der Prüfrate zu Lasten der Bitumeneigenschaften, da diese möglichst in einem zwangsfreien Zustand geprüft werden sollten. Es muss daher festgestellt werden, dass die prüftechnische Ansprache von hohen zu niedrigen Temperaturen für derartige Gemische nicht zielführend ist, zumindest dann nicht, wenn keine erhebliche Verbesserung der Lagestabilität vorliegt.

In Abbildung 87 sind die mittleren Isochronen der rKmB mit **HDPE**, die im modT<sub>2s</sub> und im modT<sub>2k</sub> aufgezeichnet wurden, dargestellt. Die Einzelwerte zeigen, dass bei Prüftemperaturen > 110 °C größere Streuungen auftreten, welche sich insbesondere bei HDPE-PPro und im Phasenwinkel bemerkbar machen. Insgesamt beträgt die Spannweite nicht mehr als 3°. Bei Betrachtung der Ergebnisse des modT<sub>2s</sub> von 20 bis 150 °C ist auffallend, dass nicht für alle Varianten ein deutlich verändertes Materialverhalten in Form eines Steigungswechsels im Verlauf des Schubmoduls und des Phasenwinkels analog zu den rKmB mit LDPE eintritt. Die Ergebnisse der rKmB mit HDPE-PCon zeigen allerdings diese Änderung im Materialverhalten bei ca. 110 °C. Dies passt zu den Ergebnissen aus der DSC, da Schmelztemperaturen von 116,2 °C für rKmB 50/70\_HDPE-PCon und von 115,5 °C für rKmB 70/100\_HDPE-PCon gemessen wurden.

Bei rKmB 70/100\_HDPE-PPro erkennt man bei 120 °C nur einen kleinen Knick, welcher aber plausibel ist, da die Ergebnisse der DSC gezeigt haben, dass die Schmelztemperatur beim 2. Aufheizen bei 123,0 °C liegt. Im Vergleich zu den rKmB mit HDPE-PCon und mit LDPE ist diese Änderung der Steigung jedoch sehr gering. Bei rKmB 50/70\_HDPE-PPro kann infolge des Schmelzens im modT<sub>2s</sub> zwischen 110 und 120 °C keine Änderung des Materialverhaltens detektiert werden. Die kristallinen Schmelzprozesse, welche in der DSC registriert wurden, sind daher nicht im DSR wiederzufinden. Diese Unterschiede zwischen den beiden Abfallgruppen können mit der geringeren Interaktion zwischen HDPE-PPro und Bitumen erklärt werden, welche sich u. a. auch bei der Untersuchung der Mikrostruktur (Kap. 4.3.3) gezeigt hat. Es ist davon auszugehen, dass die hohe Kristallinität (Kap. 4.3.2) und die daraus resultierende hohe Steifigkeit von HDPE-PPro (Kap. 4.3.1) zu ungünstigen Wechselwirkungen (wenig Volumenvergrößerung) führt, wodurch das Schmelzverhalten im DSR nicht sichtbar wird. Dies kann z. B. durch zu große Partikel oder zu hohe Zugabemengen begünstigt werden, da sie durch die Maltene des Bitumens nicht gelöst werden können. Im weiteren Verlauf (> 110 °C) streben die Phasenwinkel in Richtung von 90°, pendeln sich jedoch ähnlich wie bei den rKmB mit LDPE im Bereich zwischen 80 und 90° ein (Ausnahme: rKmB 70/100\_HDPE-PCon mit 74,0°), was auch an dieser Stelle (vgl. Ergebnisse LDPE) mit der Viskositätserhöhung durch die recycelten Kunststoffe begründet werden kann.

Zusätzlich zu den Ergebnissen des modT<sub>2s</sub> sind in Abbildung 87 auch die mittleren Isochronen des modT<sub>2k</sub> zu sehen. Hierbei liegen ebenfalls größere Streuungen im Bereich zwischen 150 und 110 °C vor, welche mit sinkender Prüftemperatur geringer werden. Ähnlich wie bei den

Ergebnissen mit LDPE wird auch für die rKmB mit HDPE festgestellt, dass kein eindeutig verändertes Materialverhalten im Bereich der Kristallisationstemperatur eintritt. Dieses hätte für die rKmB mit HDPE-PPro bei rund 107 °C und für die rKmB mit HDPE-PCon bei rund 100 °C zu sehen sein müssen. Bei den rKmB mit HDPE-PPro ist ein leichter Anstieg der Kurven bei 100 °C zu erkennen, welches auf einen Kristallisationsvorgang hinweisen könnte. Insgesamt liegt auch hier die Vermutung nahe, dass durch die Belastung bei hohen Temperaturen eine Entmischung im Messspalt eingetreten ist, wonach diese Prüfsystematik nicht geeignet erscheint.

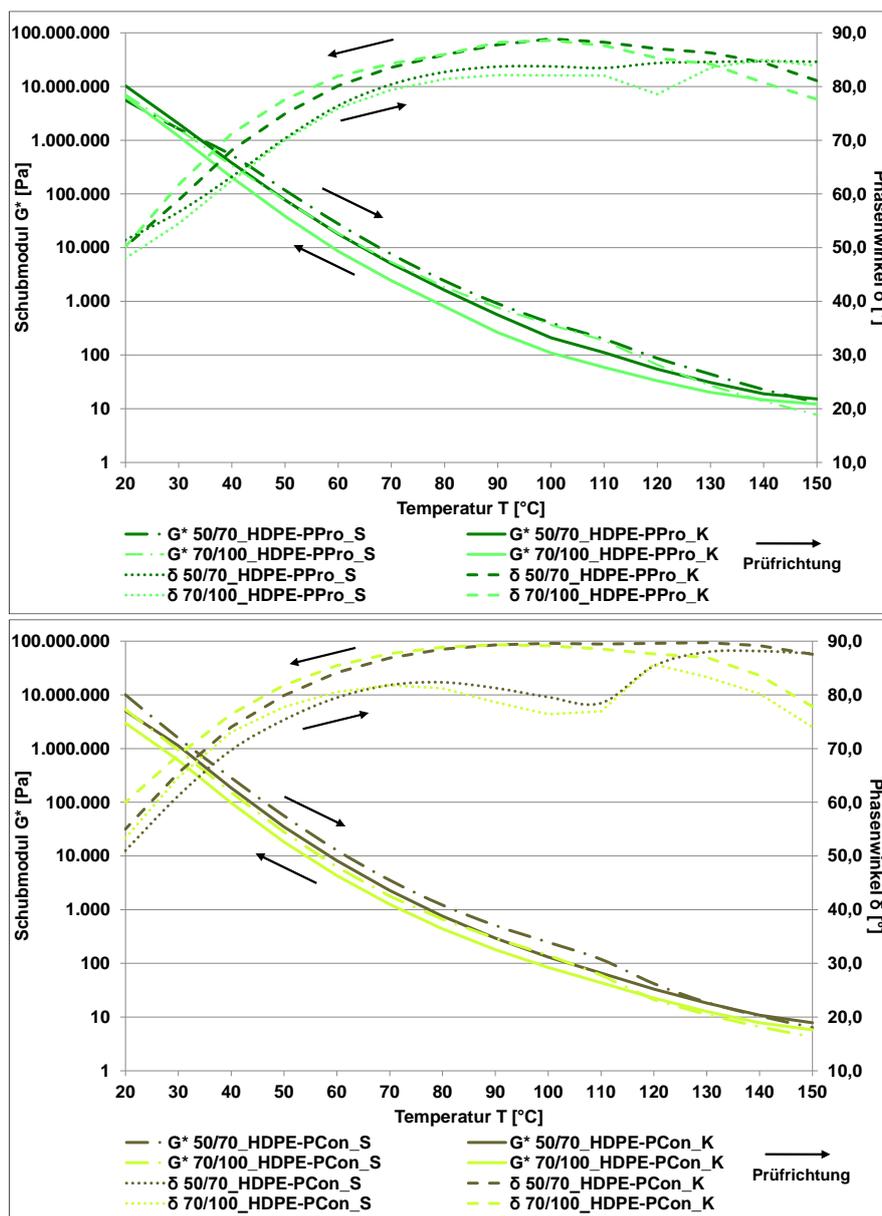


Abbildung 87: Ergebnisse des modT<sub>2s</sub> und des modT<sub>2k</sub> für die rKmB mit HDPE

Aufgrund von starken Streuungen der Einzelwerte, welche sich beim modT<sub>2s</sub> für die rKmB mit **PP** ergeben haben, wurden die Versuche von 30 bis 90 °C ohne Vorheiztemperatur durchgeführt und diese Ergebnisse in Kapitel 4.3.1 analysiert. Bei den Prüftemperaturen von 100 bis 180 °C hat sich im modT<sub>2s</sub> - ähnlich wie mit HDPE-PPro - kein verändertes Materialverhalten durch einen Steigungswechsel ergeben, obwohl in der DSC ein Schmelzpeak bei rund 155,3 °C verzeichnet wurde (Kap. 4.3.2). Die Isochronen mit beispielhaften Einzelwerten des modT<sub>2s</sub> zwischen 30 und 180 °C (mit Vorheiztemperatur) finden sich in Anhang E1. Dieses

Ergebnis passt ebenfalls zu den Beobachtungen, die u. a. bei der Analyse der Mikrostruktur (Kap. 4.3.3) gemacht wurden, nämlich dass nur eine geringe Interaktion zwischen den Komponenten vorliegt. Im Gegensatz zu HDPE-PPro liegt bei PP jedoch eine andere molekulare Struktur vor, sodass die Ursache für das Verhalten verstärkt in der Zusammensetzung und den daraus resultierenden Eigenschaften zu suchen ist. Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften der rKmB (Kap. 4.3.2) haben sich wannenförmige Peaks ergeben, welche sich grundlegend von den Peakformen von LDPE und HDPE unterscheiden und nur geringe Differenzierbarkeiten der drei Materialien erkennbar werden lassen. Zudem haben sich bei der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften (Kap. 4.3.1) überproportional große Steifigkeiten und untypische Verläufe der Phasenwinkel ergeben. Dies wurde mit den vorhandenen Methyl-Gruppen in der polymeren Kette erklärt. Insgesamt kann die These aufgestellt werden, dass zwischen Bitumen und PP aufgrund der hier gewonnenen Erkenntnisse ungünstige Wechselwirkungen vorliegen, wobei PP eher die Aufgabe eines Füllers anstelle eines Modifizierers zu erfüllen scheint.

Zudem haben sich auch größere Streuungen im  $\text{modT2}_k$  ergeben, weswegen eine differenzierte Betrachtung bzw. Auswertung nicht zielführend ist. Aufgrund der Starttemperatur von  $180\text{ }^\circ\text{C}$  ist zu vermuten, dass sich die Proben entmischt haben, wodurch keine reproduzierbaren Ergebnisse vorliegen. Die Diagramme mit beispielhaften Isochronen (Einzelwerte) des  $\text{modT2}_k$  finden sich ebenfalls in Anhang E1.

#### 4.4 Ergebnisse der Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit

Zur Untersuchung der Dauerhaftigkeit wurden die sechs rKmB mit LDPE in der 4. Phase des Versuchsprogramms mit dem PAV gealtert und die Auswirkungen auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften evaluiert. Grundsätzlich hat die Alterung einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften derartiger Gemische, da durch Oxidationsvorgänge und chemische Veränderungen beispielsweise Phasentrennungen verstärkt stattfinden können (Özdemir, et al., 2020). Die Ergebnisse des  $\text{modT2}_s$  von  $20$  bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$  der rKmB mit Bitumen 50/70, sowohl im frischen als auch im gealterten Zustand, sind in Abbildung 88 zu sehen. Die Ergebnisse der rKmB mit Bitumen 70/100 finden sich in Anhang F und zeigen vergleichbare Entwicklungen.

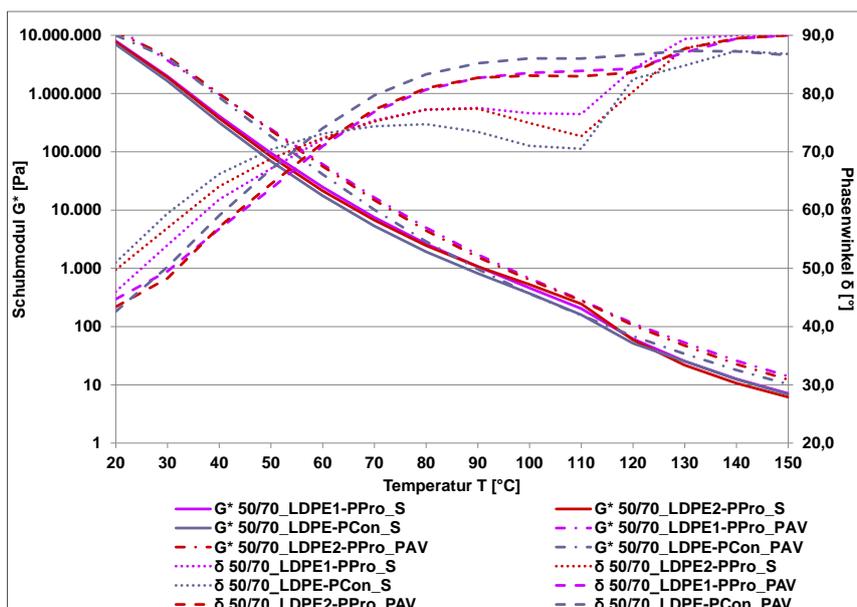
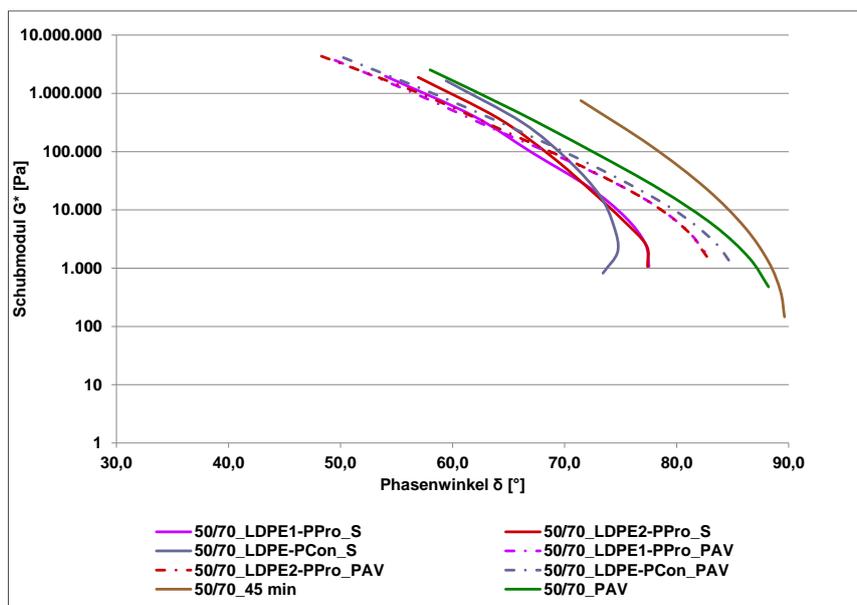


Abbildung 88: Ergebnisse des  $\text{modT2}_s$  für die rKmB mit LDPE und Bitumen 50/70 vor und nach der PAV-Alterung

Zunächst ist zu erkennen, dass der Schubmodul infolge der Alterung des Bitumens wie erwartet ansteigt; zudem ändert sich beim Phasenwinkel durch die Alterung die charakteristische

Form, wodurch sich in Abhängigkeit der Temperatur andere Verhältnisse zwischen den Isochronen ergeben. Zwischen 20 und 110 °C ändert sich die Form von gebogen im frischen Zustand zu linear ansteigend im gealterten Zustand. Somit verringert sich der Phasenwinkel im Temperaturbereich zwischen 20 und 60 °C durch die Versteifung im Vergleich zum frischen Zustand; im Bereich zwischen 70 und 120 °C erhöht er sich hingegen im Vergleich zum Ausgangszustand. Gleichzeitig hat eine Erhöhung des Schubmoduls, also eine Verhärtung des Bindemittels, im gesamten Temperaturbereich stattgefunden, was eine zunächst untypische Entwicklung darstellt. Darüber hinaus liegt nach der PAV-Alterung weder im Schubmodul noch im Phasenwinkel eine Steigungsänderung bei 110 °C vor, welche im frischen Zustand noch deutlich zu erkennen war (Abbildung 86). Dies könnte mit dem verhärteten (gealterten) Bitumen und der damit verbundenen eingeschränkten Beweglichkeit der polymeren Strukturen erklärt werden. Weiter ist zu vermuten, dass u. a. durch die Verarbeitung im Labor und die PAV-Alterung teilweise eine Entmischung eingesetzt hat, wodurch auch der Anstieg der Streuungen der Einzelwerte zu erklären ist.

Um die Alterungsneigung der rKmB mit LDPE und Bitumen 50/70 besser zu verstehen, sind in Abbildung 89 die Ergebnisse von 30 bis 90 °C als Black-Diagramm aufgetragen. Das Black-Diagramm von Bitumen 70/100 mit LDPE findet sich in Anhang F. Aus Abbildung 89 geht hervor, dass sich die Kurve des Grundbitumens 50/70 durch die Alterung nach oben links verschiebt und der Verlauf insgesamt flacher wird. Anders verhält es sich bei den Kurven der rKmB, welche sich durch die Alterung nur leicht nach oben, aber eher nach rechts in Richtung der Kurve von Bitumen 50/70\_PAV verschieben. Ähnlich zum Grundbitumen ändert sich auch die Krümmung von einem steilen zu einem eher flacheren Verlauf; aufgrund der Verschiebungsrichtung kreuzen sich jedoch die frischen und gealterten Kurven der rKmB (siehe auch Phasenwinkel Abbildung 88). Aus diesen Änderungen der Kurvenverläufe ist zu konstatieren, dass es durch die Laboralterung teilweise zu einer Entmischung der beiden Komponenten gekommen sein muss, wodurch sich die Kurvenverläufe von Bitumen 50/70 und den rKmB im gealterten Zustand einander annähern. Dennoch ist aufgrund der geringeren Verschiebung nach oben (niedrigerer Schubmodul) eine tendenziell niedrigere Alterungsneigung bei den rKmB zu erkennen, welche mit LDPE-PCon am deutlichsten ausfällt.



**Abbildung 89:** Black-Diagramm des  $\text{mod}T_{2s}$  von 30 bis 90 °C für Bitumen 50/70 und die rKmB mit LDPE vor und nach der PAV-Alterung

Zur Beschreibung der thermischen Eigenschaften wurden die PAV-gealterten rKMB mit LDPE mit der DSC untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die Verlaufsform der Wärmestromkurven qualitativ nicht ändert, also die Peakformen des frischen Zustandes (Abbildung 74 und Abbildung 75) nach der Alterung im Wesentlichen erhalten bleiben. Die Wärmestromkurven der PAV-gealterten rKMB finden sich in Anhang F. Zunächst deuten die unveränderten Formen darauf hin, dass bei den rKMB durch die PAV-Alterung keine signifikante Veränderung der Materialeigenschaften mit der DSC detektiert werden kann. Dies ist damit zu erklären, dass die Randbedingungen im PAV auf die Alterung des Bitumens und nicht auf die der Kunststoffe ausgerichtet sind. Somit sind bei den Kunststoffen im Vergleich zum Bitumen grundsätzlich geringere Veränderungen in der Struktur bewirkt worden. Durch die Alterung des Bitumens haben sich daher nur tendenziell Änderungen bei den Kurvenparametern ergeben, welche ebenfalls in Anhang F dargestellt sind. Bei vielen Kenngrößen hat sich gezeigt, dass die Streuungen der Einzelwerte im Vergleich zum frischen Zustand zugenommen haben, was auf eine ungleichmäßigere Verteilung der Kunststoffe im Bitumen bzw. eine Entmischung hindeutet. Beim Kristallisationsgrad ist nur für die rKMB mit LDPE1-PPro ein eindeutiger Trend zu erkennen, nämlich dass die Kristallisationsgrade durch die Alterung teilweise um mehr als die Hälfte absinken. Anders stellt es sich bei den rKMB mit LDPE2-PPro und LDPE-PCon dar, bei denen der Kristallisationsgrad keinem eindeutigen Trend folgt und sich im Rahmen der Streuungen der Einzelwerte vor und nach der Alterung auf gleichem Niveau bewegt. Aufgrund der deutlichen Veränderung bei den rKMB mit LDPE1-PPro liegen die Kristallisationsgrade nach der Alterung also nicht mehr auf gleichem Niveau wie diejenigen der rKMB mit LDPE-PCon. Dies deutet auf ein günstigeres Alterungsverhalten von LDPE-PCon hin, was auch mit dem DSR festgestellt wurde. Bei den Peaktemperaturen kann durch die Alterung ein leichter Anstieg der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von ca. 1 °C detektiert werden, was durch die höhere Steifigkeit der Grundbitumen bewirkt wird, die die Schmelz- und Kristallisationsprozesse verlangsamt. Die Entwicklung der Peakhöhe ist vergleichbar mit der des Kristallisationsgrades: Die tendenziell größte Veränderung ist durch die Alterung mit LDPE1-PPro eingetreten. Damit liegen hier weniger Kristalle der gleichen Größe vor, wodurch der Kristallisationsgrad sinkt. Ein eindeutiger Trend kann bei der Peakweite festgestellt werden, da diese durch die Alterung insbesondere beim 2. Aufheizen für fast alle rKMB sinkt, wodurch nach der Alterung eine geringere Vielfalt an Kristallgrößen vorliegt. Dies kann durch die Versteifung des Bindemittels und der geringeren Beweglichkeit der Kettenstruktur erklärt werden.

Insgesamt sind die Veränderungen infolge der Alterung, welche mit der DSC detektiert werden können, auf niedrigem Niveau, da die PAV-Alterung hauptsächlich durch das Bitumen und weniger durch die Kunststoffe abgebildet wird. Grundsätzlich bewirkt die Versteifung des Bitumens eine tendenzielle Verschlechterung der Eigenschaften, welche sich am deutlichsten mit LDPE1-PPro äußert. Umgekehrt zeigen die rKMB mit LDPE-PCon die vergleichsweise geringste Alterungsneigung. Aufgrund der insgesamt größeren Streuungen sowohl bei den Ergebnissen aus der DSC als auch bei den Ergebnissen aus dem DSR und aufgrund der Erkenntnisse des Schubmoduls und des Phasenwinkels liegt die Vermutung nahe, dass teilweise eine Entmischung der Proben stattgefunden hat, sodass keine vollumfängliche Bewertung der Alterung erfolgen kann. Dennoch wird aus dem Vergleich der Ergebnisse mit dem Grundbitumen im DSR deutlich, dass durch die Modifizierung eine tendenziell geringere Alterungsneigung vorliegt.

## 5 Wissenschaftliche Analyse

### 5.1 Zusammenhänge zwischen rheologischen und thermischen Kenngrößen

Zur Analyse der Ergebnisse der Prüfverfahren DSR und DSC werden die in Kap. 4 betrachteten Kenngrößen auf Zusammenhänge untersucht, um die in den Verfahren gewonnenen Erkenntnisse miteinander zu verbinden. Bei den rheologischen Kenngrößen werden der Schubmodul und der Phasenwinkel bei 110 °C herangezogen. Dies entspricht bei den rKmB mit LDPE und HDPE-PCon der Temperatur, bei der das veränderte Materialverhalten im DSR sichtbar wird, und in der DSC dem Bereich, in dem der Tiefpunkt des Schmelzpeaks auftritt. Für die rKmB mit HDPE-PPro wird kein verändertes Materialverhalten im DSR sichtbar. Zudem tritt der Schmelzpeak in der DSC erst bei höherer Temperatur (ca. 123 °C) auf. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden aber auch für die rKmB mit HDPE-PPro die rheologischen Kenngrößen bei 110 °C herangezogen. Eine Überprüfung bei 120 °C ergab die gleichen Zusammenhänge, welche nur etwas schwächer ausfielen. Bei den thermischen Kenngrößen werden die vier ausgewerteten Kurvenparameter des 2. Aufheizens im modT<sub>2s</sub> auf Zusammenhänge geprüft, da in Abhängigkeit der Sorten Korrelationen zu erwarten sind. Auf eine Analyse der Kenngrößen der rKmB mit PP wird aufgrund der Erkenntnisse in Kap. 4 an dieser Stelle verzichtet.

Bei den rKmB mit **LDPE** hat sich gemäß Kap. 4.3.2, Abbildung 76 gezeigt, dass die meisten Kurvenparameter der rKmB die Eigenschaften der Granulate abbilden, jedoch auch tendenziell Unterschiede zwischen den Bitumensorten bestehen. Diese werden insbesondere in der Peakweite und auch im Kristallisationsgrad abgebildet. Bringt man die rheologischen und thermischen Kenngrößen in einen Zusammenhang, ergeben sich nur schwache bis mäßige Korrelationen, welche aufgrund der teilweise geringen Unterschiede in den Eigenschaften jedoch plausibel sind. In Abbildung 90 links sind der Phasenwinkel und die Peakweite aufgetragen, wobei sich ein Bestimmtheitsmaß bezogen auf die sechs Werte mit  $R^2 = 0,21$  auf lediglich niedrigem Niveau errechnet. Grundsätzlich zeigt dieser Zusammenhang jedoch, dass aus einem Anstieg des Phasenwinkels tendenziell auch ein Anstieg der Peakweite resultiert. Somit liegt bei viskoserer Eigenschaften eine höhere Vielfalt an Kristallgrößen vor.

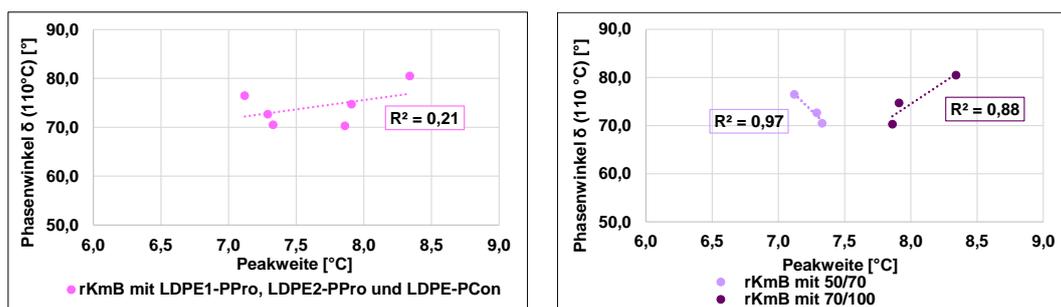


Abbildung 90: Zusammenhänge zwischen dem Phasenwinkel und der Peakweite der rKmB mit LDPE

Stärkere Zusammenhänge ergeben sich, wenn man die Kennwerte in Abhängigkeit der Bitumensorte betrachtet (Abbildung 90, rechts). Dort sind zunächst die mit Bitumen 50/70 niedrigeren Peakweiten im Vergleich zu Bitumen 70/100 zu erkennen, wobei auch die Phasenwinkel beim Bitumen 50/70 tendenziell kleiner ausfallen (siehe auch Abbildung 90, links). Materialspezifisch bedeutet dies, dass elastischere Eigenschaften (niedrigerer Phasenwinkel) mit Bitumen 50/70 mit einer geringeren Vielfalt an Kristallgrößen (geringere Peakweite) einhergehen. Dies ist mit der höheren Steifigkeit von Bitumen 50/70 zu erklären, bei der sich nur eine geringere Vielfalt an Kristallgrößen ausbilden kann. Da sich gleichzeitig die Peakhöhe, also die Menge an gleichen Kristallgrößen, bei den rKmB mit LDPE und Bitumen 50/70 im Vergleich

zu den rKmB mit Bitumen 70/100 nicht signifikant erhöht (Abbildung 76), spricht dies generell für eine geringere Kristallinität der rKmB mit Bitumen 50/70.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass bei den rKmB mit Bitumen 50/70 ein Anstieg der Peakweite mit einem Abfall des Phasenwinkels einhergeht, was sich bei den rKmB mit Bitumen 70/100 umgekehrt verhält. Aufgrund der vorangegangenen materialspezifischen Erkenntnisse erscheint der Zusammenhang mit Bitumen 70/100 plausibel, da viskosere Eigenschaften zu einer Erhöhung der Kristallgrößenvielfalt führen. Der Zusammenhang mit Bitumen 50/70 könnte eine Scheinkorrelation darstellen und kann an dieser Stelle nicht vollends erklärt werden.

Ein weiterer Zusammenhang zwischen den rheologischen und thermischen Kenngrößen kann hergestellt werden, wenn man die Unterschiede zwischen den Abfallgruppen der rKmB mit LDPE1-PPro und LDPE-PCon betrachtet. Hierbei existiert eine Korrelation zwischen Phasenwinkel und Kristallisationsgrad mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,74$  (Abbildung 91). Daraus kann tendenziell abgeleitet werden, dass mit dem Absinken des Phasenwinkels der Kristallisationsgrad ansteigt. Dies wird als logischer Zusammenhang gewertet, da durch die kristallinen Strukturen Bereiche mit hoher Festigkeit und elastischen Eigenschaften entstehen. Ein direkter linearer Zusammenhang zwischen Schubmodul und Kristallisationsgrad existiert jedoch nicht. Ebenfalls kein Zusammenhang kann mit den Ergebnissen der rKmB mit LDPE2-PPro hergestellt werden, da diese einen deutlich höheren Kristallisationsgrad aufweisen, der Phasenwinkel jedoch auf ähnlichem Niveau liegt. Dies ist wohl den geringen Unterschieden in den rheologischen Eigenschaften geschuldet.

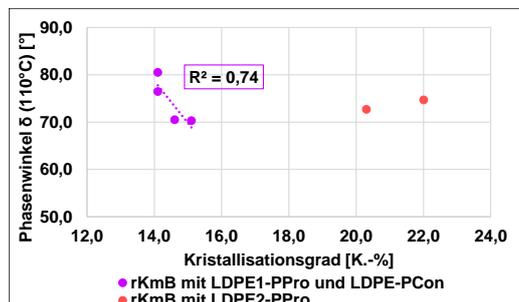


Abbildung 91: Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel und dem Kristallisationsgrad der rKmB mit LDPE

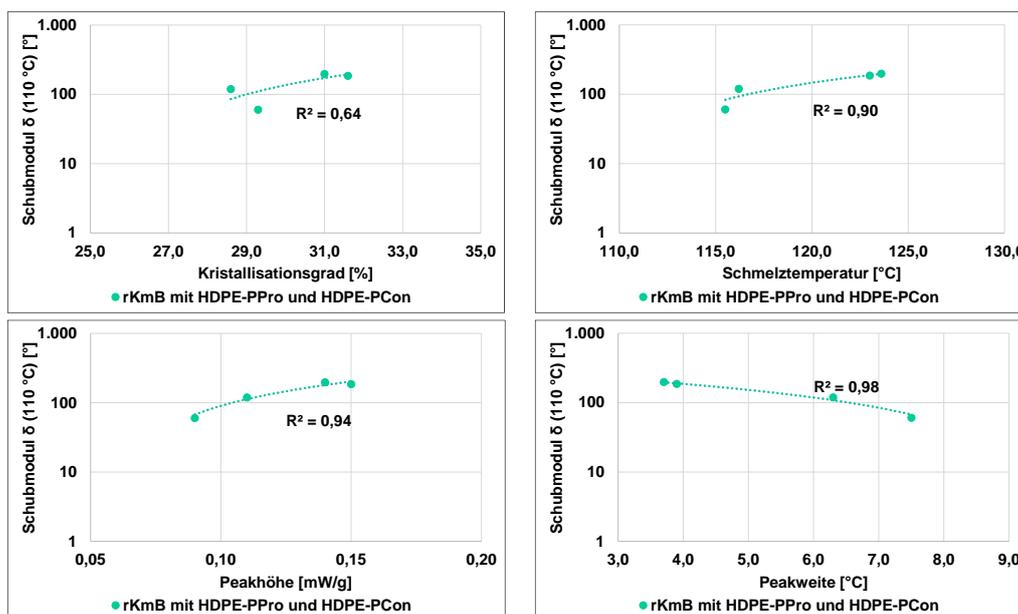


Abbildung 92: Zusammenhänge zwischen dem Schubmodul und den Kurvenparametern der rKmB mit HDPE

Beim Vergleich der Kenngrößen, welche mit der DSC und dem DSR ermittelt wurden, zeigen sich für die rKmB mit **HDPE** starke Korrelationen und damit eindeutige Zusammenhänge zwischen den thermischen und rheologischen Eigenschaften. Da die Phasenwinkel der rKmB mit HDPE-PPro im modT<sub>2s</sub> kein deutlich verändertes Materialverhalten im Bereich des Schmelzpeaks aufweisen, wird an dieser Stelle der Schubmodul bewertet, der sich nicht so empfindlich gegenüber Materialschwankungen gezeigt hat. In Abbildung 92 ist zu erkennen, dass aus dem Anstieg des Schubmoduls höhere Kristallisationsgrade ( $R^2 = 0,64$ ), höhere Schmelztemperaturen ( $R^2 = 0,90$ ) und höhere Peakhöhen ( $R^2 = 0,94$ ) resultieren. Gleichzeitig sinkt durch die Erhöhung der Steifigkeit die Peakweite ( $R^2 = 0,98$ ). Diese Zusammenhänge verdeutlichen, dass sich eine hohe Kristallinität, welche mit einer hohen Anzahl an gleichen Kristallgrößen einhergeht, und eine geringe Vielfalt an verschiedenen Kristallgrößen in einer hohen Steifigkeit spiegeln. Gleichzeitig wird mit einem hohen Schubmodul eine hohe Schmelztemperatur bewirkt, die aufgrund der hohen Ordnung und Festigkeit zum Schmelzen der Kristalle benötigt wird. Diese starken Korrelationen haben sich aufgrund der eindeutigen Unterschiede zwischen den beiden Abfallgruppen ergeben, welche sich sowohl in den rheologischen als auch in den thermischen Eigenschaften gezeigt haben. Dagegen fielen die Unterschiede zwischen den Bitumensorten geringer aus.

## 5.2 Erkenntnisse zu Einflussfaktoren und Wechselwirkungen

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen und der Ergebnisauswertung sowie der daran angeschlossenen Analyse können folgende Erkenntnisse herausgearbeitet werden: Bei den rKmB mit **LDPE** können Einflüsse sowohl von Seiten der Bitumensorten als auch von Seiten der Kunststoffchargen und Abfallgruppen auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften festgestellt werden. Der Einfluss der **Bitumensorte** auf die rheologischen Eigenschaften der rKmB ergibt mit Bitumen 50/70 generell eine höhere Steifigkeit im modifizierten Bitumen als mit Bitumen 70/100, was auch bei den Grundbitumen der Fall ist und dem höheren Gehalt an Asphaltene in Bitumen 50/70 zugeschrieben werden kann. Demzufolge zeigt sich auch die Entwicklung des Phasenwinkels, wobei diejenigen mit Bitumen 50/70 niedriger ausfallen, was günstigere viskoelastische Eigenschaften in Bezug auf den Verformungswiderstand verspricht. Allerdings sind die Streuungen der Einzelwerte mit Bitumen 50/70 höher. Für die rKmB mit Bitumen 70/100 und LDPE-PCon wird durch die Modifizierung ein stärkerer Anstieg des Schubmoduls im Vergleich zu rKmB 50/70\_LDPE-PCon verzeichnet, was eine Kompatibilität der beiden Komponenten und damit günstige Wechselwirkungen vermuten lässt. Das Tieftemperaturverhalten der rKmB mit LDPE wird von der Bitumensorte beeinflusst. Es hat sich gezeigt, dass die rKmB mit Bitumen 70/100 ein erwartungsgemäß günstigeres Tieftemperaturverhalten als diejenigen mit Bitumen 50/70 aufweisen.

Bei Betrachtung des Einflusses der **Kunststoffchargen und Abfallgruppen** auf die rheologischen Eigenschaften der rKmB können anhand der Zu- bzw. Abnahmen der Kenngrößen im Vergleich zum Grundbitumen zwar Unterschiede erkannt werden, jedoch liegen alle Ergebnisse einer Bitumensorte nach der Modifizierung auf vergleichbarem Niveau, was eine hohe Ähnlichkeit in der versteifenden Wirkung bzw. den viskoelastischen Eigenschaften zeigt. Auffallend ist, dass sich die Formen der Isochronen des Phasenwinkels bei den rKmB mit LDPE-PCon und bei rKmB 70/100\_LDPE2-PPro von den anderen unterscheiden, indem diese gebogene Verläufe mit gleichzeitig niedrigem Schubmodul aufweisen, was günstige viskoelastische Eigenschaften (niedriger Phasenwinkel) ohne eine zu stark versteifende Wirkung (niedriger Schubmodul) verspricht. Für die rKmB mit LDPE-PCon kann dies mit der vergleichsweise höheren Polarität und evtl. mit dem hohen Gehalt an anorganischen Bestandteilen von LDPE-PCon begründet werden, da dies die Kompatibilität der Komponenten verbessern kann. Kein

Einfluss der Kunststoffchargen und Abfallgruppen ist in Bezug auf das Tieftemperaturverhalten zu erkennen, was jedoch mit der prüftechnischen Ansprache zusammenhängen kann.

Bei der Analyse der thermischen Eigenschaften der rKmB mit LDPE hat sich gezeigt, dass mit beiden **Bitumensorten** ähnliche Kristallisationsgrade vorliegen. Gleichzeitig sind bei den rKmB mit Bitumen 70/100 tendenziell geringere Schmelz- und Kristallisationstemperaturen zu erkennen, was für eine bessere Interaktion der Komponenten spricht. Bei der Peakweite sind tendenziell höhere Werte mit Bitumen 70/100 erzielt worden, woraus sichtbar wird, dass in einem weichen Bitumen die Ausbildung von unterschiedlichen Kristallgrößen begünstigt ist. Insgesamt liegen die Unterschiede der Kurvenparameter auf niedrigem Niveau und sind lediglich als Tendenzen zu verstehen, was mit den geringen Unterschieden in der Zusammensetzung der Bitumen zu erklären ist.

Durch die Modifizierung verringern sich alle Kurvenparameter aufgrund des Einflusses des Bitumens, welche mit Ausnahme der Peakweite für alle **Chargen und Abfallgruppen** ähnlich ausfallen. Die Einflüsse auf die thermischen Eigenschaften der rKmB lassen sich außerdem weitestgehend durch die Eigenschaften der Granulate erklären. So zeigen die rKmB mit LDPE2-PPro aufgrund der wenigen funktionellen Gruppen von LDPE2-PPro den höchsten Kristallisationsgrad, während die rKmB mit LDPE1-PPro und LDPE-PCon auf niedrigerem Niveau gleichauf liegen. Aufgrund der hohen Ähnlichkeit der kristallinen Struktur ist dies plausibel und auch nach der Modifizierung noch zu erkennen. Dazu passt die Entwicklung der Peakhöhe, welche bei den rKmB mit LDPE2-PPro am größten ist, und wodurch hier die meisten Kristalle einer Größe und damit die höchste Kristallinität vorliegt. Die anderen beiden Varianten liegen wiederum auf einem Niveau, was auch bei der Untersuchung der Granulate festgestellt wurde. Anhand der Peaktemperaturen ist ähnlich wie bei den Granulaten kein Einfluss durch die Chargen und Abfallgruppen zu erkennen. Aufgrund der Veränderung der Peakform durch die Modifizierung zeigen sich die Unterschiede der Granulate bei der Peakweite zwischen den Chargen und Abfallgruppen nach der Modifizierung nicht mehr. Somit ist eine wesentliche Veränderung in der Struktur eingetreten, welche sich hauptsächlich in der Peakweite äußert.

Bei der Analyse der Korrelationen zwischen rheologischen und thermischen Kenngrößen der rKmB mit LDPE hat sich herausgestellt, dass vereinzelt Zusammenhänge zwischen den Kenngrößen existieren, die Bestimmtheitsmaße in den meisten Fällen jedoch auf eher niedrigem Niveau liegen. Dies kann damit begründet werden, dass die Unterschiede sowohl in der Zusammensetzung der Bitumensorten als auch in der Zusammensetzung der Kunststoffgranulate nicht so groß zu sein scheinen, dass sie sich signifikant in den Eigenschaften auswirken. Daher haben sich bei der Analyse der Eigenschaften einige Entwicklungen auch nur tendenziell gezeigt. Es hat sich herausgestellt, dass aus einem Anstieg des Phasenwinkels tendenziell eine Erhöhung der Peakweite resultiert. Gleichzeitig sinkt bei einem Anstieg des Phasenwinkels teilweise der Kristallisationsgrad, was die Veränderungen in den kristallinen Strukturen bestätigt.

Bei der Untersuchung der rKmB mit **HDPE** hat sich durch die Modifizierung ebenfalls eine Veränderung der rheologischen Eigenschaften eingestellt, welche in unterschiedlichem Maße auf die Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist. Durch das **Bitumen 50/70** haben sich höhere Schubmodule und damit höhere Steifigkeiten im Vergleich zu Bitumen 70/100 ergeben, was bereits bei der Analyse der rKmB mit LDPE festgestellt wurde und auf den höheren Anteil an Asphaltene zurückzuführen ist. Die Phasenwinkel zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen mit LDPE keinen eindeutigen Trend und liegen mit beiden Bitumensorten auf jeweils gleichem Niveau. Mit Bitumen 50/70 und HDPE-PCon wird bis ca. 70 °C ein niedrigerer Phasenwinkel

erzielt, womit die Reihung der Isochronen größtenteils zu derjenigen des Schubmoduls passt. Diese Entwicklung ist mit den unterschiedlichen Formen der Isochronen zu erklären, welche auf die Einflüsse der Abfallgruppen zurückzuführen sind. Das Tieftemperaturverhalten wird auch mit HDPE maßgeblich vom Grundbitumen bestimmt und zeigt mit Bitumen 70/100 ein besseres Kälteverhalten. Anzumerken ist, dass die Streuungen im Vergleich zu den rKmB mit LDPE gestiegen sind, was an der höheren Steifigkeit der rKmB mit HDPE liegen kann.

Bei der Analyse des Einflusses der **Abfallgruppen** auf die rheologischen Eigenschaften ist festzustellen, dass der Schubmodul der rKmB mit HDPE-PPro ein deutlich höheres Niveau erreicht als es mit HDPE-PCon und LDPE möglich ist. Diese stark versteifende Wirkung ist mit der hohen Kristallinität des Kunststoffes zu erklären. Der Phasenwinkel der rKmB mit HDPE-PPro liegt dabei bis ca. 80 °C auf niedrigem Niveau. Außerdem unterscheiden sich die Formen der Phasenwinkel bei den Abfallgruppen, wobei mit HDPE-PPro linear ansteigende und mit HDPE-PCon gebogene Verläufe identifiziert werden. Somit wird mit dem Post Consumer Abfall ein Schmelzverhalten der amorphen sowie kristallinen Bestandteile im Bitumen sichtbar. Daraus lassen sich günstige Wechselwirkungen mit HDPE-PCon vermuten, welche mit der vergleichsweise höheren Polarität und der damit vorhandenen Kompatibilität zu Bitumen erklärt werden kann. Umgekehrt wird mit HDPE-PPro kein Schmelzverhalten im Bitumen sichtbar, was auf ungünstige Wechselwirkungen schließen lässt. Die Einflüsse der Abfallgruppen auf das Tieftemperaturverhalten liegen auf niedrigem Niveau, dennoch können tendenziell günstigere Eigenschaften der rKmB mit HDPE-PCon konstatiert werden. Diese werden wahrscheinlich aufgrund der größeren Differenzierbarkeit der Ergebnisse im DSR auch im BBR sichtbar.

Bei der Betrachtung der thermischen Eigenschaften sind hauptsächlich Einflüsse aus den **Abfallgruppen** und nur in manchen Kurvenparametern tendenziell Einflüsse aus den **Bitumensorten** zu erkennen. Durch Bitumen 70/100 wird im Vergleich zu Bitumen 50/70 eine tendenziell niedrigere Kristallisationstemperatur und eine höhere Peakweite erreicht. Diese Tendenzen sind bereits bei den rKmB mit LDPE festgestellt worden (s. o.) und können hier bestätigt werden. Weitaus größere Einflüsse gehen von Seiten der Abfallgruppen aus, wobei sich hier die Eigenschaften der Granulate teilweise widerspiegeln. Bei den rKmB mit HDPE-PPro haben sich höhere Kristallisationsgrade, höhere Peakhöhen sowie höhere Peaktemperaturen eingestellt, welche bei den Granulaten ebenfalls vorliegen. Durch die Modifizierung sind Veränderungen bei der Peakweite eingetreten, da die rKmB mit HDPE-PCon im Gegensatz zu den Granulaten und zu den rKmB mit HDPE-PPro bimodale Peakformen zeigen. Diese sind mit der höheren Polarität, der größeren Anzahl an sortenfremden Verbindungen im Fingerprintbereich und der insgesamt geringeren Kristallinität von HDPE-PCon zu erklären. Zudem können mit HDPE-PCon größere Schmelz- bzw. Kristallisationsbereiche im Vergleich zu HDPE-PPro erzielt werden, wodurch ein größerer Temperaturbereich zum Wechselwirken mit Bitumen zur Verfügung steht.

Die Untersuchung der Korrelationen der Kennwerte aus dem DSR und der DSC zeigen bei den rKmB mit HDPE größere Bestimmtheitsmaße als mit LDPE, was auf die größeren Unterschiede zwischen den Abfallgruppen zurückzuführen ist. Bei den rKmB mit HDPE-PCon gehen ein niedriger Kristallisationsgrad, eine niedrige Peakhöhe, eine hohe Peakweite und eine niedrige Schmelztemperatur mit einem niedrigen Schubmodul einher, was sich für die rKmB mit HDPE-PPro umgekehrt darstellt. Daraus zeigt sich eine eindeutige Abhängigkeit der Kenngrößen aus beiden Prüfverfahren, welche sich tendenziell auch bei den rKmB mit LDPE und dem Phasenwinkel ergeben haben.

Bei der Untersuchung der rKmB mit **PP** sind vermehrt Schwierigkeiten bei der Verarbeitung, Entmischungen der Proben und daraufhin höhere Streuungen bei den Einzelwerten aufgetreten, die die Analyse erschweren. Bei den rheologischen Eigenschaften hat sich gezeigt, dass der Verformungswiderstand der rKmB mit allen PP-Materialien enorm gesteigert wird, wobei die Schubmodule und Phasenwinkel auf vergleichbarem Niveau liegen. Tendenziell kann für die rKmB mit **Bitumen 50/70** eine höhere Steifigkeit und umgekehrt mit Bitumen 70/100 eine bessere Kälteresistenz erwirkt werden. Beim Vergleich der **Chargen bzw. Abfallgruppen** können tendenziell Unterschiede evaluiert werden, da z. B. die rKmB mit PP-PCon den geringsten Anstieg des Schubmoduls zeigen. Dennoch liegen die Schubmodule im Vergleich zu den rKmB mit LDPE und HDPE auf weitaus höherem Niveau, was die erschwerte Verarbeitbarkeit erklärt. Grundsätzlich ist die hohe versteifende Wirkung der PP-Granulate mit dem Anteil an Methyl-Gruppen in der polymeren Kette zu erklären. Diese sorgen für eine sehr hohe Festigkeit, welche auch zu untypischen Formen der Phasenwinkel führen, in denen keine Schmelzprozesse der amorphen und kristallinen Bestandteile abgebildet werden.

Durch die Modifizierung haben sich innerhalb der thermischen Eigenschaften teilweise größere Streuungen ergeben, welche der hohen Festigkeit geschuldet sind. Bei den Wärmestromkurven sind wannenförmige Peaks bei den rKmB mit PP zu erkennen, welche für eine untypische kristalline Struktur sprechen. Dementsprechend finden sich die Eigenschaften der Granulate auch nicht mehr in den Kurvenparametern der rKmB wieder. Aufgrund der wannenförmigen Peaks sind bei der Peakhöhe keinerlei und bei der Peakweite nur geringe Differenzierungen zu verzeichnen. Dies spricht dafür, dass keine molekularen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten stattgefunden haben. Insgesamt verringern sowohl die funktionellen Gruppen als auch die durch den Recyclingprozess veränderte Struktur die Polarität, wodurch die Interaktion zu Bitumen verschlechtert wird. Dies wird durch die vergleichsweise geringe Dichte von PP noch verstärkt, welche auch die erhöhte Neigung zur Entmischung erklärt. Weiter erschwert der hohe Schmelzpunkt der kristallinen Strukturen eine Verbindung zu Bitumen, da die Temperaturspanne zwischen dem Schmelzpunkt der Kunststoffe und dem Verarbeitungsbereich mit  $< 20\text{ °C}$  sehr gering ist. Damit bleibt den Komponenten des Bitumens nur ein kleiner Temperaturbereich, der für das Eindringen in die molekulare Struktur und das Lösen der Ketten genutzt werden kann.

Eine ergänzende Bewertung der Ergebnisse kann durch die Untersuchung der Mikrostruktur erfolgen. Die Ergebnisse aus der DSC haben gezeigt, dass bei den rKmB mit HDPE-PPro und PP ein monomodaler Peak beim 2. Aufheizen durch die Modifizierung bewirkt wird, wohingegen bei den rKmB mit LDPE und HDPE-PCon bimodale Wärmestromkurven entstehen. Die Schwierigkeiten, welche sich bei der Verarbeitung und in den Ergebnissen der rKmB mit HDPE-PPro und PP gezeigt haben, können durch die Analyse mittels FM als ungünstige Wechselwirkung der Komponenten evaluiert werden. Ein großer Anteil Bitumenphase und jeweils nur ein geringer Anteil Polymerphase ist im Vergleich zu den rKmB mit LDPE und HDPE-PCon als mangelnde Kompatibilität zu bewerten, da die Bitumenbestandteile nicht bzw. nur in geringem Maße in die Polymerstruktur eindringen und nur wenige Komponenten dort verbleiben und damit sichtbar werden. Dies führt auch zu einem erheblich niedrigeren Maß an Quellung, was aus der kleineren sichtbaren Partikelgröße hervorgeht. Umgekehrt ergibt sich damit ein positiver Einfluss der Post Consumer Abfallgruppen von LDPE und HDPE, da diese Kunststoffe mit bimodalen Wärmestromkurven, gebogenen Phasenwinkeln und gequollenen Partikeln günstigere Wechselwirkungen zeigen.

**Fazit:**

Durch die Untersuchung mittels rheologischer und thermischer Prüfverfahren sowie der Mikrostruktur konnten differenzierte Einflüsse der Bitumen und der recycelten thermoplastischen Kunststoffe auf die Eigenschaften der rKmB festgestellt werden. So zeigen die Ergebnisse von Versuchen mit dem DSR eine starke Erhöhung des Verformungswiderstandes der rKmB mit Bitumen 50/70, obwohl nicht zu vernachlässigen ist, dass eine Steigerung des Deformationsverhaltens mit einer ungünstigen Entwicklung anderer Eigenschaften einhergehen kann. Dies wird anhand der Ergebnisse im BBR klar, welche für die rKmB mit Bitumen 50/70 im Vergleich zu denjenigen mit Bitumen 70/100 schlechter ausfallen. In der DSC werden für die rKmB mit Bitumen 70/100 tendenziell günstigere thermische Eigenschaften detektiert, da hohe Peakweiten und niedrige Schmelztemperaturen zu kompatibleren Strukturen führen. Bei der Analyse des Einflusses von Kunststoffchargen und Abfallgruppen ist unter Ausschluss der Ergebnisse mit PP bei den rKmB mit LDPE1-PPro und HDPE-PPro jeweils die größte Steigerung des Verformungswiderstandes möglich. Zugleich zeigen die Ergebnisse der FM ungünstige Wechselwirkungen von HDPE-PPro und Bitumen, wodurch die starke Erhöhung der Steifigkeit nachteilig zu bewerten ist. In der DSC wird dies anhand größerer Streuungen sichtbar. Bei den rKmB mit LDPE-PCon und HDPE-PCon sind aufgrund der gebogenen Form des Phasenwinkels günstige viskoelastische Eigenschaften zu detektieren. Dies kann anhand der thermischen Ergebnisse bestätigt werden. Die Analyse der DSC hat zudem eine hohe strukturelle Ähnlichkeit der rKmB mit LDPE1-PPro und LDPE-PCon und damit vergleichbare Eigenschaften gezeigt. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse der DSC der rKmB mit HDPE-PPro große Unterschiede zu denjenigen der rKmB mit HDPE-PCon, welche die Unterschiede im DSR und der FM bestätigen. Für die PP-Granulate hat sich aufgrund der strukturellen Beschaffenheit der Polymerkette, welche sich durch Methyl-Gruppen, eine hohe Schmelztemperatur und eine niedrige Polarität auszeichnet, eine schlechte Interaktion mit Bitumen herausgestellt, woraus wenig differenzierbare Ergebnisse mit hohen Streuungen sowohl bei den rheologischen und thermischen als auch bei den mikrostrukturellen Untersuchungen resultieren.

**5.3 Kritische Bewertung der angewendeten Prüfverfahren**

Für das gesamte Versuchsprogramm wurde eine Vielzahl an Prüfverfahren vorgesehen, um eine möglichst differenzierte Beschreibung sowohl der Ausgangsmaterialien als auch der rKmB vornehmen zu können. Zur Untersuchung der **Bitumen** kamen sowohl konventionelle (NP, EP RuK) als auch rheologische Prüfverfahren (DSR, BBR) zum Einsatz, welche alle zur Charakterisierung beigetragen haben. Insbesondere die Ergebnisse aus dem DSR und dem BBR liefern wichtige Erkenntnisse zu den Bitumeneigenschaften. Aufgrund der geringeren Aussagekraft der konventionellen Prüfverfahren könnte zukünftig bei der Evaluierung von für die Modifizierung geeigneten Bitumen darauf verzichtet werden. Darüber hinaus wurden auch Prüfverfahren einbezogen, welche nicht standardmäßig angewendet werden. Die Analyse der Dichte erbrachte keinen wesentlichen Mehrwert bezogen auf die Differenzierbarkeit, da die Ergebnisse für alle drei Bitumen auf ähnlichem Niveau liegen. Dennoch konnten damit die Unterschiede zu den Dichten der recycelten Kunststoffe verdeutlicht werden. Zukünftig könnte jedoch darauf verzichtet werden. Die SARA-Analyse konnte Aufschluss über die kolloidale Zusammensetzung der Bitumen geben, welche ein wichtiger Faktor bei der Modifizierung darstellt. Trotz nur geringer Unterschiede im Anteil der Maltene waren die Auswirkungen davon in den Eigenschaften der rKmB zu finden. Diese fielen zwar teilweise eher gering aus, konnten dann aber mit den Ergebnissen der SARA-Analyse erklärt werden. Insgesamt wären größere Unterschiede in der kolloidalen Zusammensetzung zwischen den Bitumensorten erwartet worden. Aufgrund vermehrter Qualitätsschwankungen bei der Bitumenproduktion sollte der Ana-

lyse der Zusammensetzung von Bitumen zukünftig ein höherer Stellenwert eingeräumt werden, insbesondere dann, wenn es um die Modifizierung von Bitumen geht. Ob dies mittels SARA-Analyse oder anderen Verfahren (z. B. FTIR) erfolgen sollte, bleibt an dieser Stelle offen. Die Analyse der Bitumen mittels FM sollte im Rahmen dieser Betrachtungen lediglich als Referenz für die Gemische dienen. Für eine differenzierte Betrachtung unterschiedlicher Zusammensetzungen und daraus resultierender Bitumenstrukturen müssen weitere Überlegungen hinsichtlich der Probenvorbereitung und der Randbedingungen bei der Mikroskopie (Vergrößerungen, Belichtungszeit, etc.) erfolgen.

Zur Analyse der **recyclten thermoplastischen Kunststoffe** wurden größtenteils Standarduntersuchungen aus der Polymerchemie durchgeführt. Aufgrund fehlender Angaben zur Zusammensetzung und zu den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien durch den Hersteller ist eine Charakterisierung der Materialien zwingend erforderlich. Die Bestimmung der Dichte diente der ersten Einschätzung der recyclten Kunststoffe, wobei sich herausgestellt hat, dass je nach Charge und Abfallgruppe größere Schwankungen innerhalb der Sorten vorliegen. Somit könnte die Dichte aufgrund ihrer Differenzierbarkeit theoretisch als eine Möglichkeit zur Abschätzung der Kompatibilität zu Bitumen dienen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass trotz teilweise ähnlicher Dichten von Bitumen und recyclten Kunststoffen sowohl Schwierigkeiten beim Modifikationsprozess als auch größere Streuungen der Einzelwerte auftreten. Umgekehrt ergaben sich auch reproduzierbare Ergebnisse mit Kunststoffen, deren Dichte weiter von derjenigen des Bitumens entfernt liegt. Somit ist die Dichte nicht als bewertungsrelevante Kenngröße für die Modifizierung von Bitumen einzustufen. Durch die Untersuchung der Zusammensetzung konnte unter anderem mit den Ergebnissen der FTIR festgestellt werden, dass für alle Materialien eine hohe Sortenreinheit vorliegt, welche insbesondere bei Post Consumer Abfällen nicht erwartet worden war. Aufgrund der schwierigen Interpretation des Fingerprintbereiches konnte die TGA zumindest ergänzende Hinweise liefern, jedoch ist die Aussagekraft des Verfahrens insgesamt eher als gering einzustufen, da es bei alleiniger Anwendung keine weiterführenden Erkenntnisse bringt. Dagegen konnten Unterschiede in den Ergebnissen der rKmB aufgrund unterschiedlicher Extinktionen in der FTIR erklärt werden, was eine Einschätzung hinsichtlich der Kompatibilität liefert. Die Untersuchungen mittels DSC waren im Rahmen dieser Betrachtungen obligatorisch, da sie als wesentliche Referenz zu den Ergebnissen der rKmB dienen. Darüber hinaus liefern die Ergebnisse wichtige Erkenntnisse zu den Eigenschaften, welche für die Anwendbarkeit der Kunststoffe in Bitumen von Interesse sind. Bei zukünftigen Untersuchungen kann es je nach Zielstellung ausreichend sein, einzig Untersuchungen mit der DSC an den recyclten Kunststoffen durchzuführen, da damit u. a. Randbedingungen für den Modifikationsprozess (Mischtemperatur) abgeschätzt werden können. Bei sehr unregelmäßigen Peakformen und / oder zusätzlichen Peaks kann eine weitere Untersuchung mittels FTIR in Erwägung gezogen werden, um Einblicke in die Zusammensetzung zu erhalten.

Bei der Entwicklung eines **Modifikationsprozesses** ist es von enormer Wichtigkeit, jeden Prozessschritt zu durchdenken und die einzelnen Mischparameter an die Mischapparatur und die Ausgangsmaterialien anzupassen. Bei frei wählbaren Gerätschaften sollte eine minimale Belastung der Materialien angestrebt werden. Bei der Vorbereitung hat es sich bewährt, alle Gerätschaften und Materialien mit einer entsprechenden Temperatur vorzuheizen, um Temperatur- und damit Zeitverluste im gesamten Verlauf zu minimieren. Zudem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Mischprozess in eine Einmisch- und Homogenisierungsphase einzuteilen, da bei der Zugabe des Granulats eine gewisse Zeit für die Verteilung im Bitumen benötigt wird. Ob eine Unterscheidung der Intensitäten zwischen Einmisch- und Homogenisierungsphase

notwendig ist, muss je nach Gerätschaften abgewogen werden. Bei den gegebenen Bedingungen kam es aufgrund der geringen Viskosität des Bitumens zu einem Materialverlust durch Spritzen aus der Dose, weswegen die Intensität in der Einmischphase verringert wurde. Entscheidender für die Eigenschaften des resultierenden Gemisches ist die Intensität der Homogenisierungsphase, welche hier im Bereich niedriger Intensität gewählt wurde. Eine hohe Scherintensität birgt das Risiko einer dauerhaften Schädigung der Polymerketten (kovalente Bindungen), wodurch das Bilden kristalliner Strukturen erschwert wird und dadurch positive Eigenschaften verloren gehen. Nach dem Mischen sollte auf eine Heißlagerung ohne Schereinwirkung unbedingt verzichtet werden, da das Risiko für eine Entmischung steigt.

Um den Einfluss der Zugabemenge, der Mischtemperatur und der Mischzeit zu bewerten, stellte sich das DSR als ein sehr gut geeignetes Prüfgerät heraus, da die Eigenschaften differenziert betrachtet werden können. Ebenfalls wäre eine Evaluierung der Mischprozessparameter mit der DSC denkbar, wodurch weitere Erkenntnisse zu den Eigenschaften der recycelten Kunststoffe im Bitumen hervorgehen könnten. Die Untersuchung mittels konventioneller Prüfverfahren erbrachte die Erkenntnis, dass diese Verfahren für derart modifizierte Gemische nicht geeignet sind, da die Ergebnisse teilweise große Streuungen und wenig differenzierbare Aussagen hervorbringen. Bei der Analyse der Zugabemenge zeigte sich neben den Ergebnissen aus dem DSR auch das Tieftemperaturverhalten von enormer Bedeutung, da mit steigender Zugabemenge wesentliche Auswirkungen zu verzeichnen waren. Sollte eine Überprüfung der Lagestabilität vorgenommen werden, ist zu empfehlen, diese ebenfalls mittels rheologischer Verfahren zu bewerten. Aufgrund der hohen Entmischungsneigung und der damit verbundenen schwierigen Durchführbarkeit kann zukünftig bei vergleichbaren Materialien jedoch darauf verzichtet werden.

Für die Analyse der **rKmB** kamen die gleichen Prüfverfahren zum Einsatz, welche teilweise bei der Untersuchung der Ausgangsmaterialien genutzt wurden. Dies bietet eine optimale Rückkopplung zu den Eigenschaften der Komponenten, jedoch unter dem Einfluss des jeweiligen anderen Mischpartners. Die DSC als Prüfverfahren zur Untersuchung von polymeren Strukturen erbrachte einschlägige Erkenntnisse zu den Eigenschaften der recycelten Kunststoffe unter dem Einfluss des Bitumens. Umgekehrt konnten mit dem DSR die Bitumeneigenschaften mit und ohne Modifizierung analysiert werden. Als wichtige Ergänzung konnten durch die qualitative Auswertung der FM die Ergebnisse aus dem DSR und der DSC konkretisiert werden, nämlich dass einschlägige Unterschiede zwischen den rKmB mit LDPE und HDPE-PCon und den rKmB mit HDPE-PPro und PP existieren. Zukünftig könnten quantitative Auswertungen durch Bildanalysen weitere Differenzierungen liefern. Zudem ist das Tieftemperaturverhalten derartiger Gemische eine wichtige zu untersuchende Eigenschaft. Es hat sich durch die Analyse mittels BBR eine tendenzielle Verschlechterung der Tieftemperatureigenschaften in Abhängigkeit der Bitumensorte eingestellt, wobei jedoch keine hohe Differenzierbarkeit erkennbar ist. Das Prüfverfahren scheint dennoch grundsätzlich aufgrund der geringen Streuungen und der problemlosen formellen Durchführbarkeit für recycelte Kunststoffmodifizierte Bitumen geeignet, wobei keine Vergleichsmethode herangezogen wurde. Die bekannten prüftechnischen Schwächen des BBR könnten jedoch für die geringe Differenzierbarkeit der Ergebnisse verantwortlich sein. Als wichtigste Erkenntnis geht daraus hervor, dass das Tieftemperaturverhalten durch die Modifizierung nicht wesentlich beeinflusst wird.

Um einen optimalen Nutzen aus den Ergebnissen der DSC und dem DSR zu ziehen, wurden die Prüfrandbedingungen so angepasst, dass Gemische mit einer vergleichbaren Vorbelastung resultieren. Bei der Prüfung der rKmB mit der **DSC** musste zunächst eine Probenvorbe-

reitung entwickelt werden. Aufgrund der kleinen Tiegel ist es besonders wichtig, eine repräsentative Probe zu gewinnen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden mit einem Glasstab kleine Tropfen aus dem noch heißen Mischtopf entnommen und auf ein beschichtetes Papier aufgetragen. Je nach Größe der Tropfen war anschließend keine weitere Bearbeitung der Probe notwendig, sodass diese mit Hilfe einer Pinzette in den Tiegel gelegt werden konnte. Als Nachteil bei dieser Vorgehensweise muss die stark schwankende Probenmenge und Lage im Tiegel genannt werden. Durch die Nutzung einer Silikonform (z. B. 4 mm Pille) kann zumindest die Probenmenge vereinheitlicht werden, jedoch sind hierbei Probleme beim Ausformen aufgetreten. Dennoch waren mit beiden Vorgehensweisen reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Grundsätzlich zeigte sich die DSC zur Untersuchung der rKmB als sehr geeignet, da in den meisten Fällen eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse vorlag. Durch die Prüfung der Kunststoffe unter dem Einfluss des Bitumens kann eine Einschätzung der Veränderungen der polymeren Strukturen durch das Bitumen erfolgen. In Kombination mit der FM konnten hilfreiche Erkenntnisse bzgl. der Wechselwirkungen gewonnen werden. Dies betrifft insbesondere die Peakform (mono- oder bimodal) und die daraus entstehende Verteilung der Bitumen- und Polymerphase (Partikelgröße). Zudem konnten differenzierte Aussagen zu Auswirkungen von Kunststoffchargen, Abfallgruppen und tendenziell auch von Bitumensorten erfolgen. So zeigte z. B. die Untersuchung der rKmB mit LDPE Einflüsse aus der Bitumensorte in der Peaktemperatur und der Peakweite, wohingegen Einflüsse der einzelnen Chargen im Kristallisationsgrad und der Peakhöhe nachzuvollziehen waren.

Die Ansprache von modifizierten Bitumen mit dem **DSR** stellt keine Neuheit dar, jedoch erhöhen die angepassten Prüfrandbedingungen den Mehrwert in Kombination mit den Ergebnissen aus der DSC. Ein klarer Vorteil bei der Ansprache mit dem DSR ist die gezielte Erfassung der Eigenschaften beider Komponenten. Dies ermöglicht eine gute Einschätzung der Performance des modifizierten Bitumens, wodurch auch Rückschlüsse auf die Asphalteigenschaften gezogen werden können. Durch die gewählten Prüfrandbedingungen im DSR haben sich manche Proben jedoch teilweise entmischt, was sich durch höhere Streuungen geäußert hat. Dies ist positiv zu werten, da durch die Streuungen die Entmischung sichtbar wurde. Die Ergebnisse der DSC und der FM konnten dabei zusätzlich als Kontrolle dienen. Für die Untersuchungen im DSR wurde die Spaltweite auf 2 mm erhöht, da die Korngröße der Granulate zwischen 4 und 5 mm betrug und der Zerkleinerungsgrad durch das Einmischen im Bitumen nicht abschätzbar war. Zukünftig kann bei gleichen Mischrandbedingungen eine Prüfung mit einer Spaltweite von 1 mm erfolgen, da in den meisten Fällen eine ausreichende Zerkleinerung stattgefunden hat.

Durch die angepassten Prüfrandbedingungen im modT2<sub>s</sub> (Kap. 3.2.3, Tabelle 15) konnte eine vergleichbare Ansprache wie in der DSC beim 2. Aufheizen erfolgen. Dabei hat sich gezeigt, dass es bei manchen Gemischen (z. B. rKmB mit HDPE) generell sinnvoll sein kann, vor der eigentlichen Prüfung eine Vorheiztemperatur („1. Aufheizen“) anzusteuern, da reproduzierbarere Ergebnisse unabhängig von den Einflüssen aus dem Mischprozess resultierten. Dies wurde aus einem Vergleich der Streuungen beim Modifikationsprozess (ohne Vorheiztemperatur) und den Ergebnissen des modT2<sub>s</sub> deutlich. Der umgekehrte Effekt zeigte sich bei den rKmB mit PP, welche sich dadurch entmischten. Für solche Polymersorten könnte zukünftig eine geringere Vorheiztemperatur in Betracht gezogen werden. Im Falle von PP wäre der Mehrwert jedoch beschränkt, da generell nur eine geringe Modifizierungswirkung einsetzte. Die Einführung von Prüfraten hat sich als positiv herausgestellt, da u. a. durch das langsamere Abkühlen der Struktur mehr Zeit zur Kristallisation zur Verfügung gestellt wird und somit die Ausbildung und Prüfung der „wahren“ Struktur möglich ist. Die Erweiterung der Prüftemperaturspanne im modT2<sub>s</sub> auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Polymere hat zu

einem hohen Mehrwert der Ergebnisse geführt. Damit konnten Effekte wie das Schmelzen der polymeren Strukturen eindeutig identifiziert und der Verlauf des Phasenwinkels zur differenzierten Bewertung herangezogen werden. Aufgrund der vorhandenen Korrelationen der Kennwerte aus der DSC und dem DSR im modT<sub>2s</sub> kann die Wirksamkeit der aneinander angepassten Prüfrandbedingungen grundsätzlich bestätigt werden. Jedoch konnten mit beiden Verfahren auch Erkenntnisse gewonnen werden, welche in dem jeweils anderen nicht zu erkennen waren. Somit scheint zukünftig eine Kombination aus beiden Verfahren sinnvoll.

Umgekehrt hat sich das Prüfen im modT<sub>2k</sub> nicht als zielführend herausgestellt, da sich durch die langen Belastungen bei hohen Temperaturen die Proben entmischt haben. Dies ist dem hohen Grad der Verflüssigung des Bitumens und den Unterschieden in der Dichte beider Komponenten zuzuschreiben. Zur Erhöhung der Viskosität des Bitumens könnte eine Herabsetzung der ersten Prüftemperatur infrage kommen, jedoch könnte der Effekt der Kristallisation wahrscheinlich dann nicht eingefangen werden. Eine Erhöhung der Prüfrate könnte eine Kristallisation der Kunststoffe im Bitumen zeigen, jedoch würde diese Prüfanordnung zu Lasten der Bitumeneigenschaften gehen. Aufgrund dieser Argumente wird es nicht als sinnvoll angesehen, die modifizierten Bitumen bei sinkender Temperatur zu prüfen. Der Mehrwert der daraus entstünde, nämlich Kenntnisse zu den Eigenschaften des modifizierten Bitumens beim Kristallisieren der Polymere, auch im Hinblick auf die Wahl der „richtigen“ prüftechnischen Ansprache, ist hier der praktischen Durchführbarkeit unterzuordnen. Unter der Voraussetzung einer gezielt verbesserten Lagestabilität durch zusätzliche funktionelle Gruppen kann diese Ansprache erneut in Erwägung gezogen werden.

#### 5.4 Fazit

Die Literaturstudie und die Entwicklung des **Modifikationsprozesses** haben gezeigt, dass die gewählten Randbedingungen an die Ausgangsmaterialien und die verwendeten Gerätschaften angepasst werden müssen. Bei der Wahl der Zugabemenge ist zu beachten, dass eine positive Beeinflussung der Eigenschaften mit einer guten Verarbeitbarkeit einhergehen sollte. Daher sind zu geringe, aber auch zu hohe Zugabemengen zu vermeiden (Kap. 4.2.1). Ähnliches gilt für die Mischrandbedingungen, wobei niedrige Scherintensitäten (< 2.000 rpm) als materialschonender angesehen werden (Kap. 2.4.4). Die Mischtemperatur sollte an die Schmelztemperatur der Polymere angelehnt werden, wobei sich aufgrund der hohen Viskosität kurz oberhalb der Schmelztemperatur eine Temperaturerhöhung von + 40 °C für eine gute Verarbeitbarkeit und Homogenisierung als sinnvoll erwiesen hat (Kap. 4.2.2). Bei der Mischzeit sollte sich auf der einen Seite in Abhängigkeit von der Intensität und der Temperatur an der Kurzzeitalterung des Grundbitumens orientiert werden, welche anhand der hier gewählten Randbedingungen und Gerätschaften bei Mischzeiten > 60 min zu erwarten ist. Auf der anderen Seite sollte die Mischzeit ausreichend lange sein, um eine erfolgreiche Verbindung der Komponenten zu schaffen (Kap. 4.2.3). In Tabelle 19 sind die Randbedingungen, welche aus der Analyse des Modifikationsprozesses resultieren, zusammengefasst. Die Empfehlungen für die Sorte PP sind kursiv dargestellt, da eine wirksame Modifizierung von Bitumen in Frage gestellt wird.

**Tabelle 19:** Empfehlungen für Randbedingungen für den Modifikationsprozess

	<b>LDPE</b>	<b>HDPE</b>	<b>PP</b>
Zugabemenge	5 - 8 M.-%	3 - 5 M.-%	<i>5 M.-%</i>
Temperatur	160 - 170 °C	170 - 180 °C	<i>&gt; 180 °C</i>
Zeit	45 - 60 min	30 - 45 min	<i>45 - 60 min</i>

Bei der Analyse des Einflusses der **Bitumensorte** hat sich herauskristallisiert, dass ein höherer Anteil an Maltenen, wie er in einer weichen Bitumensorte 70/100 vorkommt, sich günstig auf die rheologischen und thermischen Eigenschaften der rKmB und deren Verhalten bei tiefen Temperaturen auswirkt. Tendenziell entstehen daraus u. a. höhere Phasenwinkel, höhere Peakweiten und niedrigere Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, wodurch wiederum größere Temperaturbereiche für die Wechselwirkungen von Bitumen und Kunststoffen zur Verfügung stehen. Umgekehrt sorgt eine härtere Bitumensorte für einen höheren Verformungswiderstand, jedoch gehen damit auch nachteilige Eigenschaften wie eine verschlechterte Verarbeitbarkeit durch eine zu hohe Viskosität, sehr hohe Steifigkeiten (teilweise im Bereich von PAV-gealtertem Bitumen) und ein ungünstigeres Tieftemperaturverhalten einher. Damit ist grundsätzlich ein Bitumen mit einem höheren Anteil an Maltenen für die Modifizierung zu empfehlen.

Zur Verbesserung des Verformungsverhaltens von Bitumen ist es notwendig, den **Schubmodul** zu erhöhen, womit in den meisten Fällen eine Reduktion des **Phasenwinkels** einhergeht. Dabei gilt es zu beachten, dass eine Erhöhung der Steifigkeit zu Lasten der Verarbeitbarkeit und des Tieftemperaturverhaltens gehen kann. Gleichzeitig wird durch eine Absenkung des Phasenwinkels das zeitliche Rückstellvermögen und damit das viskoelastische Verhalten verbessert. Im Rahmen dieser Betrachtungen hat sich bei der Analyse der Eigenschaften neben der Lage auch die Form des Phasenwinkels als richtungsweisend herausgestellt, da daraus Hinweise auf das Schmelzverhalten des Kunststoffes im Bitumen hervorgehen. Hierbei zeigt sich eine gebogene Form günstiger als ein linear ansteigender Kurvenverlauf, da dadurch das Schmelzen der amorphen und kristallinen Bestandteile im Bitumen bei steigenden Temperaturen sichtbar wird, was günstige viskoelastische Eigenschaften mit sich bringt. Diese Betrachtung liefert jedoch nur zusätzliche Hinweise und sollte nicht als alleiniges Merkmal herausgestellt werden. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung des Schubmoduls im Vergleich zum Grundbitumen zwischen 30 und 90 °C max. 350 % betragen sollte, um keinen zu hohen Anstieg der Steifigkeit und damit auch der Viskosität zu riskieren und eine gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Gleichzeitig wird das Risiko für kältebedingte Rissbildung begrenzt. Für die rKmB mit LDPE und HDPE-PCon liegt der Anstieg des Schubmoduls unterhalb dieses Erfahrungswertes, die rKmB mit HDPE-PPro und PP weisen teilweise deutlich größere Anstiege auf.

Durch die Untersuchung der Wärmestromkurven und deren Kurvenparameter ist es möglich, die Veränderung der kristallinen Struktur der recycelten thermoplastischen Kunststoffe durch die Modifizierung zu bewerten. Grundsätzlich ist die Erhaltung der teilkristallinen Morphologie erstrebenswert, da dadurch die Kompatibilität der Komponenten und die Eigenschaften der rKmB verbessert werden können. Je größer dabei der Anteil an kristalliner Phase, desto höher ist die versteifende Wirkung. Eine zu hohe Kristallinität kann jedoch - ähnlich wie beim Schubmodul - auch ungünstige Folgen wie eine erschwerte Verarbeitbarkeit mit sich bringen. Durch die Modifizierung haben sich alle Kurvenparameter im Vergleich zu den Granulaten reduziert, was dem Einfluss des Bitumens zuzuschreiben ist. Bei der Analyse der thermischen Eigenschaften haben sich neben der bimodalen Peakform ein tendenziell geringerer Kristallisationsgrad, niedrige Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, eine hohe Peakweite und eine geringe Peakhöhe sowohl für die Granulate als auch für die rKmB als positiv für die Kompatibilität und die Eigenschaften herausgestellt.

Die Morphologie von recycelten Kunststoffen wird neben der zugrundeliegenden Polymersorte auch von den enthaltenen Additiven, aber auch von Veränderungen durch Alterungserscheinungen bestimmt. Die Bildung einer bimodalen **Peakform**, welche entweder bereits bei den

Kunststoffgranulaten vorliegt und / oder bei der Modifizierung bewirkt wird, sorgt für günstige Wechselwirkungen der Komponenten. Aufgrund von zwei Schmelzpeaks (erster und zweiter Tiefpunkt im Thermogramm der Schmelzkurve) gibt es sowohl im Bereich niedrigerer als auch höherer Temperatur für Kristalle die Möglichkeit zu schmelzen. Bei jedem Schmelzprozess erhöht sich die Viskosität im Bitumen, was durch einen sinkenden Phasenwinkel sichtbar wird und für günstige viskoelastische Eigenschaften sorgt. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass auch multimodale Peakformen diese positiven Effekte bewirken können.

Beim **Kristallisationsgrad** hat sich gezeigt, dass sich dieser bei den Kunststoffen auch innerhalb einer Polymersorte unterscheiden kann, jedoch abhängig von der Morphologie und den Wechselwirkungen mehr oder weniger stark im Bitumen auswirken kann. Für die rKmB mit LDPE sind die Zusammenhänge zwischen rheologischen und thermischen Eigenschaften in den meisten Fällen nicht signifikant ausgefallen. Demgegenüber haben sich bei den rKmB mit HDPE stärkere Zusammenhänge gezeigt, was mit den größeren Unterschieden in der molekularen Struktur der beiden Abfallgruppen zusammenhängt. Insgesamt hat sich eine Reduzierung des Kristallisationsgrades durch die Modifizierung um rund 15 bis 20 K.-% als günstig erwiesen, da daraus gute Wechselwirkungen mit verbesserten Bitumeneigenschaften entstehen. Bei den rKmB mit PP haben sich lediglich Reduktionen von im Mittel 9 K.-% ergeben, was für ungünstigere Wechselwirkungen spricht. Die Angabe eines allgemeinen Zielwertes für die rKmB ist schwierig, da die Kristallinität nicht alleine davon bestimmt wird. Jedoch haben sich bei den hier analysierten rKmB Werte zwischen rund 15 und 30 K.-% als zielführend herausgestellt. Die Granulate sollten dafür Kristallisationsgrade zwischen ca. 30 und 45 K.-% aufweisen.

Ein großer Einfluss geht außerdem von der **Schmelztemperatur** der Kunststoffe aus, da diese sowohl beim Modifizieren als auch für die resultierenden Eigenschaften von Bedeutung ist. Dabei gilt, je niedriger die Schmelztemperatur, desto niedriger und materialschonender kann die Mischtemperatur bei der Modifizierung sein, und desto größer ist der Temperaturbereich, in dem die Polymerketten im geschmolzenen Zustand vorliegen. Eine niedrige Schmelztemperatur geht häufig mit einer niedrigen Kristallisationstemperatur einher, wodurch der Temperaturbereich, in dem die Ketten amorph vorliegen, zunimmt. Damit steht auch dem Bitumen ein größerer Temperaturbereich zur Verfügung, in dem es mit dem Polymer wechselwirken kann. Dies trifft insbesondere auf LDPE und HDPE-PCon zu, da hier ein bis zu 15 °C größerer amorpher Bereich im Vergleich zu HDPE-PPro vorliegt. Dabei ist wichtig, dass sich dieser Bereich möglichst gleichmäßig zwischen Schmelz- und Kristallisationskurve aufteilt, da ansonsten nicht beide Prozesse vollständig ablaufen können. Dies ist bei den PP-Granulaten nicht der Fall, da der amorphe Bereich zu 90 % in der Kristallisationskurve liegt, wodurch nicht ausreichend Maltene während der Schmelzphase in die Polymerstruktur eindringen können. Zwar könnte man die maximale Prüftemperatur von 180 °C bei den rKmB mit PP erhöhen, dies wäre jedoch aufgrund der Temperaturbelastung zum Nachteil des Bitumens. Generell haben sich bei den rKmB mit LDPE und HDPE Schmelztemperaturen von rund 115 bis 120 °C eingestellt, womit diese im Vergleich zu den Granulaten um 10 bis 11 °C gesunken sind. Dies stimmt mit Erkenntnissen, die in der Literatur zu finden sind, überein. Für die rKmB mit PP konnte tendenziell eine niedrigere Reduktion bewirkt werden, wobei die Ausgangswerte der Granulate und die resultierenden Werte der rKmB im Vergleich zu denjenigen von LDPE und HDPE bzw. den rKmB auf weitaus höherem Niveau liegen.

Als entscheidender Faktor hat sich auch die **Peakweite** erwiesen, welche eine Aussage über die Vielfalt der enthaltenen Kristallgrößen erlaubt. Es hat sich gezeigt, dass hohe Peakweiten sowohl mit günstigen thermischen als auch rheologischen Eigenschaften für die Granulate und

die rKmB einhergehen, was für eine große Kristallgrößenvielfalt spricht. Die Peakweiten der rKmB mit LDPE und HDPE-PCon (bimodaler Peak) liegen mit rund 6 bis 8 °C im Vergleich zu den rKmB mit HDPE-PPro (monomodaler Peak) mit rund 4 °C auf höherem Niveau. Zwar haben sich bei den rKmB mit PP teilweise noch höhere Peakweiten ergeben, welche jedoch mit der wannenförmigen Form des Peaks zu begründen sind. Daraus ist zu erkennen, dass anhand einzelner Kennwerte nicht immer auf das Gesamtverhalten geschlossen werden kann und viele Abhängigkeiten bestehen. Grundsätzlich gilt auch für die Peakweite, je größer die mögliche Reduktion durch das Bitumen, desto besser die resultierenden Eigenschaften. Für die rKmB mit LDPE hat sich eine mittlere Reduzierung von rund 17 °C im Vergleich zu den Granulaten ergeben, was für große Veränderungen in der Struktur und damit auf günstige Wechselwirkungen schließen lässt.

Umgekehrt zur Entwicklung der Peakweite verhält es sich mit der **Peakhöhe**, welche für die Menge der enthaltenen Kristalle einer Größe steht. Je größer die Peakhöhe, desto mehr Kristalle einer Größe sind vorhanden, desto gleichmäßiger ist die polymere Struktur und desto höher die Kristallinität. Insbesondere bei HDPE und den rKmB mit HDPE geht ein höherer Kristallisationsgrad mit einer größeren Peakhöhe einher. Grundsätzlich ist eine kleine Peakhöhe mit wenigen Kristallen der gleichen Größe sowohl vor als auch nach der Modifizierung anzustreben. Auch hierbei ist die Peakform nicht außer Acht zu lassen, da kleine Peakhöhen alleine (wie bei den rKmB mit PP) keinen positiven Einfluss bewirken können. Für die rKmB mit HDPE hat durch die Modifizierung die größte Reduktion der Peakhöhe mit rund 1,30 mW/g stattgefunden, was an der großen Menge an gleichen Kristallgrößen in den Granulaten liegt.

Zusammenfassend sind die o. g. Erkenntnisse in Tabelle 20 als Empfehlungen für die Eigenschaften der Kunststoffe und der rKmB inkl. Zielwerten dargestellt.

**Tabelle 20:** Empfehlungen für Eigenschaften der Kunststoffe und der rKmB inkl. Zielwerten

Eigenschaft		Zielwerte	
		Kunststoffe	rKmB
Form des Schmelzpeaks	-	mono- oder bimodal	bimodal
Kristallisationsgrad	↓	30 - 45 K.-%	15 - 30 K.-%
Schmelztemperatur	↓	125 - 130 °C	115 - 120 °C
Kristallisationstemperatur	↓	110 °C	100 °C
Peakweite	↑	≥ 20 °C (bimodal)	6 - 8 °C
Peakhöhe	↓	≤ 1,00 mW/g	< 0,10 mW/g

↓ niedrige bzw. ↑ hohe Werte sind anzustreben

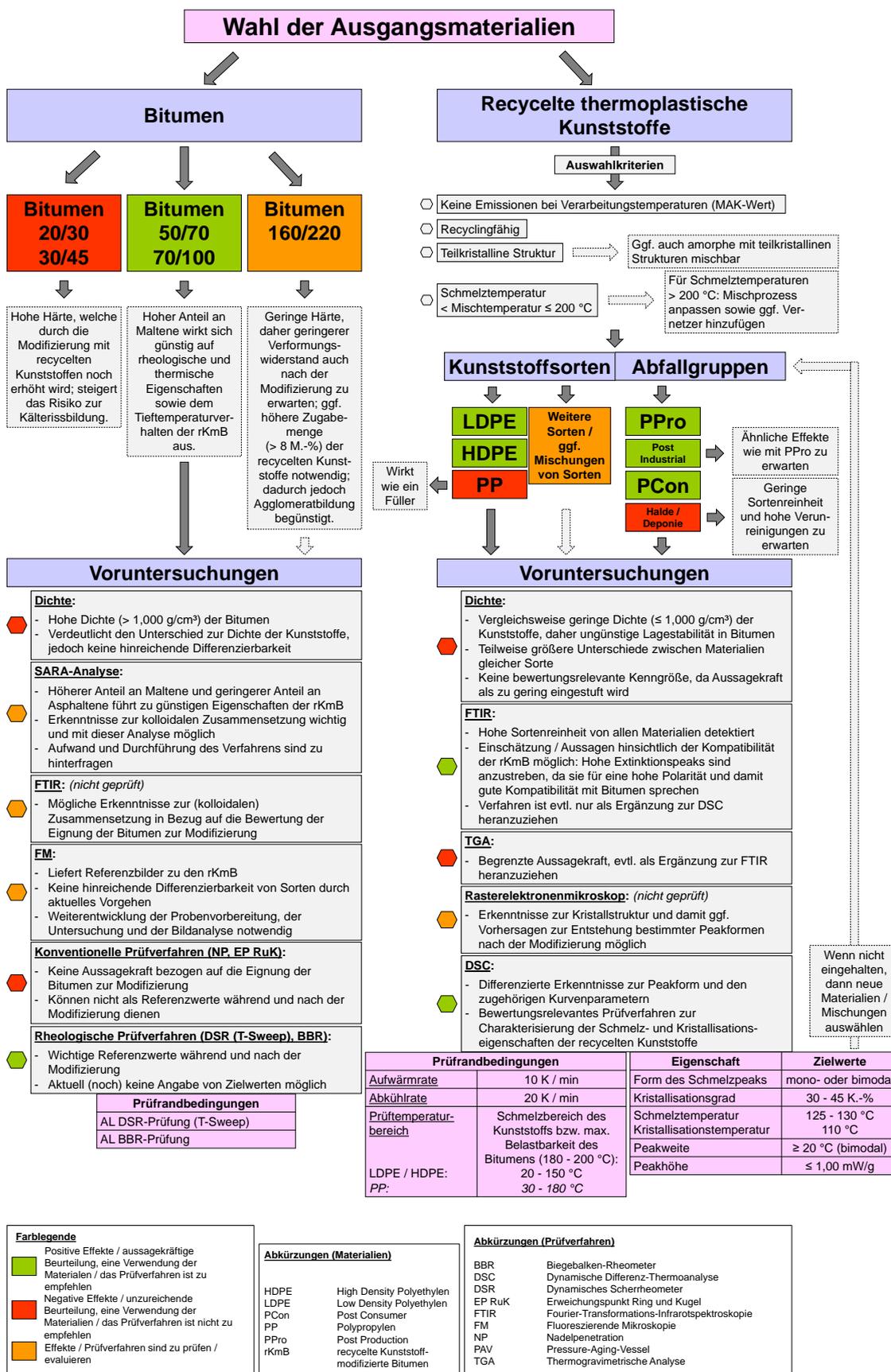
Die Analyse des **Alterungsverhaltens** der rKmB mit LDPE mittels PAV hat ergeben, dass eine Verhärtung des Bitumens und damit ein ungünstigeres rheologisches und thermisches Verhalten im Vergleich zum Ausgangszustand eintritt (Kap. 4.4). Es sind auch Unterschiede zwischen den Kunststoffen zu erkennen, wobei die rKmB mit LDPE-PCon das günstigste Alterungsverhalten zeigen. Allerdings wird vermutet, dass es aufgrund der größeren Streuungen und der Erkenntnisse im Vergleich zum Grundbitumen zu Entmischungen gekommen ist, wodurch die Aussagekraft dieser Ergebnisse begrenzt ist.

Durch die Zugabe von Post Consumer Abfall (LDPE-PCon und HDPE-PCon) kann sowohl das rheologische als auch das thermische Verhalten positiv beeinflusst werden, was u. a. auf die höhere Polarität der Materialien zurückzuführen ist, die wiederum durch zusätzliche funktionelle Gruppen (infolge Alterung und / oder Additive) entsteht. Dennoch ist zu konstatieren, dass auch mit Materialien aus Post Production Abfall (wie LDPE1-PPro und LDPE2-PPro)

günstige rheologische und thermische Eigenschaften bewirkt werden können, was auch die mikrostrukturellen Untersuchungen belegt haben. Daher kann im Rahmen dieser Untersuchungen generell ein positiver Einfluss der Kunststoffsorte LDPE evaluiert werden. Für die Kunststoffsorte HDPE ist dies nur eingeschränkt für HDPE-PCon möglich, da die hohen Kristallisationsgrade und monomodalen Peakformen von HDPE-PPro für eine stark versteifende Wirkung und damit für eine geringe Interaktion mit Bitumen sorgen. Für die Kunststoffsorte PP muss trotz der Verbesserung des Verformungsverhaltens ein ungünstiger Einfluss auf das Bitumen evaluiert werden, da sich u. a. eine schlechte Verarbeitbarkeit, größere Streuungen der Einzelwerte, sehr große Steifigkeiten und Schmelztemperaturen sowie eine mangelnde Kompatibilität der Komponenten gezeigt haben. Dies scheint nicht einer Modifizierung des Bitumens, sondern eher dem Verhalten eines Füllers zu entsprechen. Damit ist die Kunststoffsorte PP für die Modifizierung von Bitumen nicht geeignet.

Nachfolgend wird die entwickelte Methode / Systematik in Form einer dreiteiligen Darstellung schematisch wiedergegeben. Dabei gibt es für jeden Teil eine einheitliche Farblegende, welche dem Anwender zur Orientierung für die Bewertung dient. Im ersten Teil der Darstellung (**Wahl der Ausgangsmaterialien**) sind die Erkenntnisse zu den evaluierten Ausgangsmaterialien sowie Auswahlkriterien enthalten (Abbildung 93). Darüber hinaus werden Prüfverfahren, die zur Bewertung der Materialien im Rahmen der Voruntersuchungen herangezogen werden können, evaluiert. Im zweiten Teil der Darstellung (**Modifikationsprozess**) werden Empfehlungen zur Vorbereitung der Ausgangsmaterialien und zu den Randbedingungen bei der Durchführung des Mischprozesses gegeben (Abbildung 94). Des Weiteren werden Prüfverfahren zur Analyse des Mischerfolges bewertet. Zur hinreichenden **Charakterisierung der rKMB** werden im dritten Teil der Darstellung relevante Prüfverfahren inkl. der Probenvorbereitung, der Randbedingungen sowie der resultierenden Erkenntnisse und deren Bewertung aufgeführt (Abbildung 95). Insgesamt soll das Schema als Orientierungshilfe für den Anwender derartiger Materialien dienen.

1



**Farblegende**

- Positive Effekte / aussagekräftige Beurteilung, eine Verwendung der Materialien / das Prüfverfahren ist zu empfehlen
- Negative Effekte / unzureichende Beurteilung, eine Verwendung der Materialien / das Prüfverfahren ist nicht zu empfehlen
- Effekte / Prüfverfahren sind zu prüfen / evaluieren

**Abkürzungen (Materialien)**

HDPE	High Density Polyethylen
LDPE	Low Density Polyethylen
PCon	Post Consumer
PP	Polypropylen
PPro	Post Production
rKmB	recycelte Kunststoff-modifizierte Bitumen

**Abkürzungen (Prüfverfahren)**

BBR	Biegebalken-Rheometer
DSC	Dynamische Differenz-Thermoanalyse
DSR	Dynamisches Scherheometer
EP RuK	Erweichungspunkt Ring und Kugel
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
FM	Fluoreszierende Mikroskopie
NP	Nadelpenetration
PAV	Pressure-Aging-Vessel
TGA	Thermogravimetrische Analyse

Abbildung 93: Vorgehen bei der Wahl der Ausgangsmaterialien

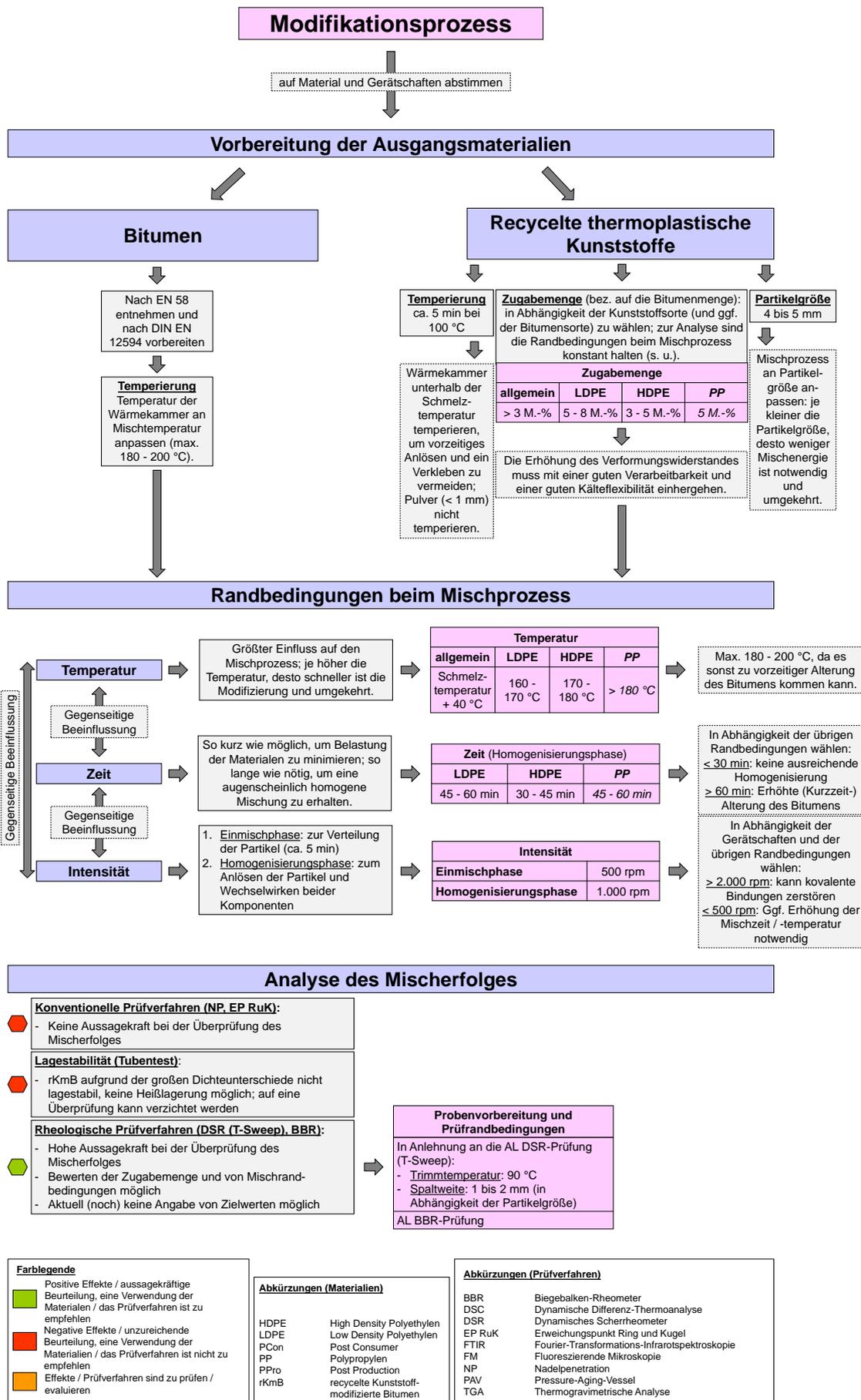
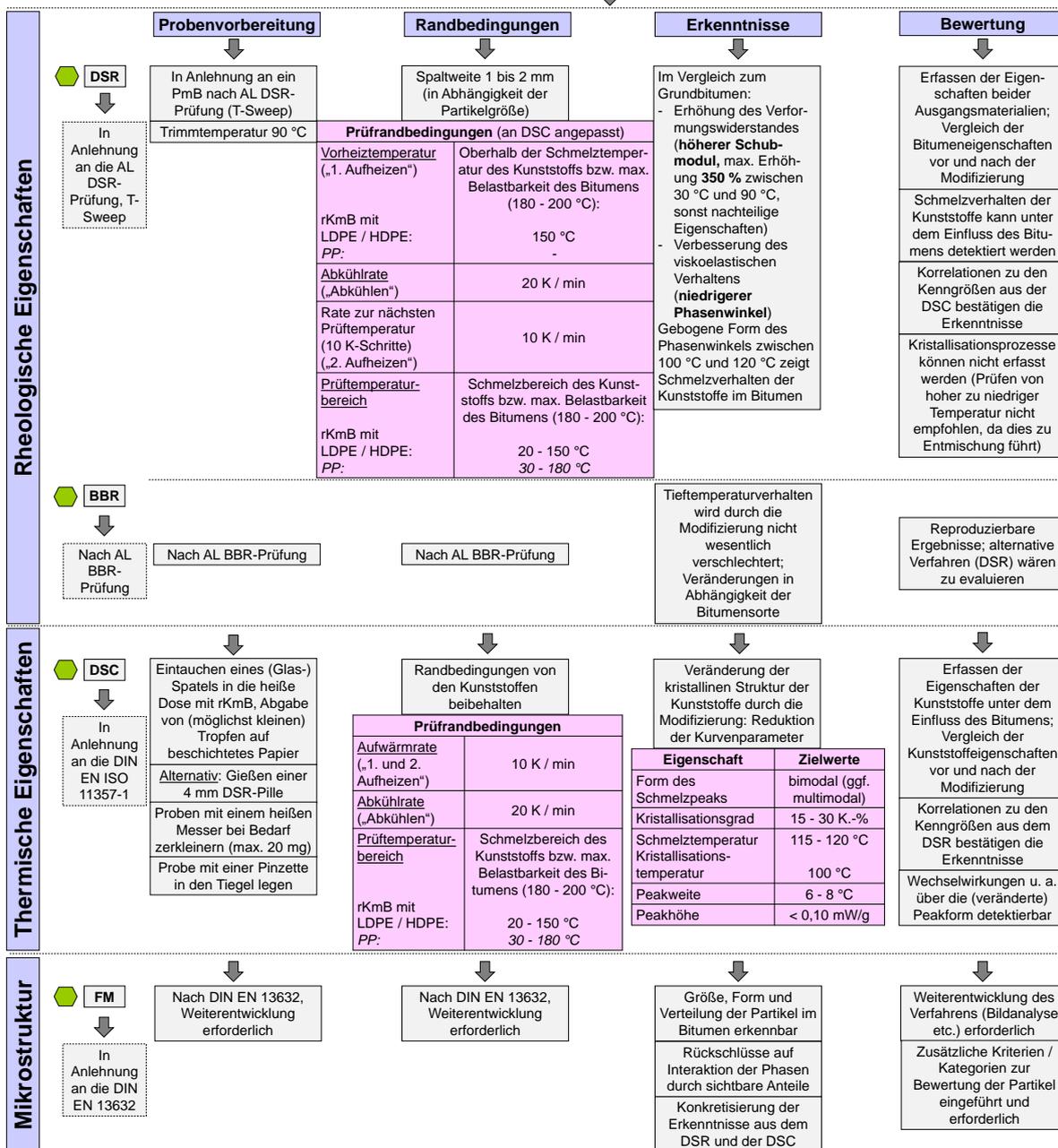


Abbildung 94: Vorgehen beim Modifikationsprozess

3

### Charakterisierung der rKmB

Zum Vergleich von Materialien einheitliche Zugabemengen und Randbedingungen beim Mischprozess wählen



### Analyse der Dauerhaftigkeit (PAV-Alterung)



<p><b>Farblegende</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Positive Effekte / aussagekräftige Beurteilung, eine Verwendung der Materialien / das Prüfverfahren ist zu empfehlen</li> <li>Negative Effekte / unzureichende Beurteilung, eine Verwendung der Materialien / das Prüfverfahren ist nicht zu empfehlen</li> <li>Effekte / Prüfverfahren sind zu prüfen / evaluieren</li> </ul>	<p><b>Abkürzungen (Materialien)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>HDPE: High Density Polyethylen</li> <li>LDPE: Low Density Polyethylen</li> <li>PCon: Post Consumer</li> <li>PP: Polypropylen</li> <li>PPro: Post Production</li> <li>rKmB: recycelte Kunststoff-modifizierte Bitumen</li> </ul>	<p><b>Abkürzungen (Prüfverfahren)</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>BBR: Biegebalken-Rheometer</li> <li>DSC: Dynamische Differenz-Thermoanalyse</li> <li>DSR: Dynamisches Scherrheometer</li> <li>EP RuK: Erweichungspunkt Ring und Kugel</li> <li>FTIR: Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie</li> <li>FM: Fluoreszierende Mikroskopie</li> <li>NP: Nadelpenetration</li> <li>PAV: Pressure-Aging-Vessel</li> <li>TGA: Thermogravimetrische Analyse</li> </ul>
---	--	--

Abbildung 95: Vorgehen bei der Charakterisierung der rKmB

## 6 Schlussbetrachtung

### 6.1 Zusammenfassung

Die aus dem Klimawandel resultierenden längeren Hitzeperioden machen eine erhöhte Resistenz des Bindemittels gegen plastische Verformungen erforderlich, weswegen in vielen Anwendungsfällen eine Modifizierung von Bitumen notwendig wird. Aus Gründen der Nachhaltigkeit ist dafür eine Nutzung von recycelten Sekundärwerkstoffen zur Modifizierung von Bitumen in Betracht zu ziehen. Dabei sind bezogen auf die Ausgangsmaterialien, den Modifikationsprozess, die resultierenden Eigenschaften und Wechselwirkungen sowie deren prüftechnischer Ansprache noch viele Fragestellungen offen. Das Ziel dieser Dissertation war es daher, eine Untersuchungsmethode zur Bewertung der Modifizierung von Bitumen mit recycelten thermoplastischen Kunststoffen zu entwickeln und gleichzeitig Erkenntnisse zu relevanten Einflussfaktoren und Wechselwirkungen zu gewinnen.

Dafür wurde zunächst anhand einer ausführlichen internationalen Literaturstudie die Kompatibilität von Bitumen und thermoplastischen Polymeren bzw. Kunststoffen sowie Einflüsse unterschiedlicher Sorten bewertet. In Anlehnung daran wurden geeignete Materialien für die Modifizierung ausgewählt und umfassend untersucht. Da Kunststoffe mit einer teilkristallinen Morphologie und Schmelztemperaturen  $\leq 180\text{ °C}$  gute versteifende Eigenschaften und ähnliche Verarbeitungstemperaturen wie Bitumen aufweisen, wurden sie als geeignet befunden. Ein wichtiger Faktor bei der Wahl einer geeigneten Sorte sind die möglichen monomeren Emissionen, welche wegen lokaler Schäden in der Polymerkette infolge des Recyclingprozesses besonders wahrscheinlich sind. Daher wurden im Rahmen dieser Untersuchungen die Sorten LDPE, HDPE und PP ausgewählt. Neben verschiedenen Sorten und Chargen kamen auch zwei Abfallgruppen (Post Production und Post Consumer) zum Einsatz, womit der Einfluss der Herkunft evaluiert werden konnte. Außerdem wurden zwei Bitumensorten unterschiedlicher Härte (50/70 und 70/100) in die Untersuchungen einbezogen.

Danach wurde auf Grundlage der Erkenntnisse aus der Literatur der Modifikationsprozess im Labor entwickelt und hinsichtlich der Zugabemenge, der Mischtemperatur und der Mischzeit an ausgewählten Varianten optimiert. Dafür wurde das rheologische Verhalten bei Gebrauchstemperaturen und bei tiefen Temperaturen bewertet. Es hat sich herausgestellt, dass mit einer Zugabemenge von rund 5 M.-%, einer Mischtemperatur von max.  $180\text{ °C}$  und einer Mischzeit von rund 45 min zuverlässige Ergebnisse für alle Kunststoffsorten und Abfallgruppen erzielt werden können. Zudem wurde auch die Lagestabilität untersucht, wobei in Übereinstimmung mit der Literatur eine hohe Entmischungsneigung festgestellt wurde.

In der nächsten Phase wurden die recycelten Kunststoffmodifizierten Bitumen (rKmB) hinsichtlich ihrer rheologischen (DSR) und thermischen (DSC) Eigenschaften analysiert. Dabei hat sich im DSR für alle Varianten eine Erhöhung des Verformungswiderstandes mit günstigeren viskoelastischen Eigenschaften ergeben. Jedoch sollte beachtet werden, dass eine Erhöhung der Steifigkeit auch zu ungünstiger Verarbeitbarkeit und schlechteren Tieftemperatureigenschaften führen kann. Dies hat sich tendenziell mit Bitumen 50/70 und teilweise bei den Kunststoffsorten HDPE und PP ergeben. Beim Phasenwinkel zeigte sich neben seiner Lage auch seine Form als richtungsweisend, da gebogene Isochronen auf einen Schmelzprozess der amorphen und kristallinen Bestandteile der Kunststoffe im Bitumen und damit auf verbesserte viskoelastische Eigenschaften hindeuten. Dies war insbesondere bei Materialien der Post Consumer Abfallgruppe zu detektieren. In der DSC haben sich alle thermischen Kenngrößen durch die Modifizierung reduziert, was eine Reduktion der Kristallinität durch das Bitumen impliziert. Dennoch konnte die teilkristalline Morphologie grundsätzlich beibehalten werden, was

positiv für die Eigenschaften der Gemische ist. Allerdings haben sich die Kristallstrukturen durch die Modifizierung verändert. Dabei haben sich Morphologien, die zu bimodalen Peakformen führen, als positiv für die Kompatibilität / Wechselwirkungen der Komponenten und die viskoelastischen Eigenschaften herausgestellt, da die Mikrostruktur eine hohe Sichtbarkeit der Polymerphase und der Phasenwinkel Schmelzprozesse der amorphen und kristallinen Strukturen gezeigt hat. Tendenziell haben sich aus bimodalen Peakformen geringere Kristallisationsgrade, höhere Peakweiten und niedrigere Peakhöhen ergeben. Diese korrelieren tendenziell mit den Kenngrößen aus dem DSR, welche niedrigere Schubmodule und höhere Phasenwinkel ergeben. Zudem ist ein großer kristalliner Schmelzbereich mit niedrigen Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von Vorteil, da aufgrund des großen amorphen Bereichs eine höhere Interaktion mit dem Bitumen stattfinden kann. Dies konnte insbesondere mit Ausgangsmaterialien erreicht werden, die eine vergleichsweise hohe Polarität, u. a. durch funktionelle Gruppen aus Additiven und Alterungserscheinungen, aufgewiesen haben. Insgesamt hat sich daraus ein günstiges Verhalten der Kunststoffsorte LDPE und teilweise HDPE sowie ein positiver Einfluss der Abfallgruppe Post Consumer herausgestellt. Aufgrund unzureichender Wechselwirkungen ist die Morphologie von HDPE der Abfallgruppe Post Production und die molekulare Struktur von PP nicht für die Modifizierung von Bitumen zu empfehlen. Insbesondere PP scheint eher die Aufgaben eines Füllers zu erfüllen, da eine geringe Kompatibilität mit wenig differenzierbaren Eigenschaften einhergehen. Die Analyse der Alterung hat verdeutlicht, dass sich die Eigenschaften aufgrund der Versteifung des Bitumens tendenziell verschlechtern. Außerdem haben sich größere Streuungen ergeben, welche auf entmischte Proben schließen lassen, was die Aussagekraft der Ergebnisse begrenzt. Insgesamt erbrachte der Einsatz von unterschiedlichen Prüfverfahren einen hohen Mehrwert, da eine Bewertung von unterschiedlichen Materialien erfolgen konnte.

## 6.2 Empfehlungen und offene Fragestellungen

Aus der untersuchten Fragestellung ergeben sich weitere Ansätze, welche im Rahmen von zukünftigen Analysen berücksichtigt werden sollten: Bei der Auswahl von geeigneten **Bitumen** sollte man sich auf Sorten mit einem hohen Anteil an Maltenen konzentrieren, da sich gezeigt hat, dass eine gute Kompatibilität, günstige rheologische und thermische Eigenschaften sowie ein gutes Kälteverhalten erzielt werden können. Darüber hinaus sollte ein sehr weiches Bitumen 160/220 analysiert werden, da evtl. die Wechselwirkungen und demzufolge die Eigenschaften weiter verbessert werden könnten. Es besteht jedoch die Gefahr, dass aufgrund der geringeren Steifigkeit von Bitumen 160/220 keine wesentliche Steigerung des Verformungswiderstandes zu erzielen ist. Dies könnte evtl. über die Erhöhung der Zugabemenge ausgeglichen werden, wobei jedoch gleichzeitig eine ausreichende Verarbeitbarkeit sichergestellt werden muss. Zudem sollte bei der Modifizierung mit recycelten Kunststoffen grundsätzlich überprüft werden, wie hoch der Anteil an Maltenen im Bitumen tatsächlich ist, da keine Anforderungswerte einzuhalten sind. Weiter sollte durch eine differenzierte Betrachtung der Maltene evaluiert werden, welche der darin enthaltenen Verbindungen für die Wechselwirkungen verantwortlich sind, was durch eine FTIR-Analyse möglich wäre.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich sortenreine **Kunststoffe** einbezogen, deren Wirkungsweise einzeln betrachtet wurde. Aufgrund der positiven Eigenschaften von LDPE und teilweise von HDPE kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch Mischungen daraus zu günstigen Eigenschaften im Bitumen führen. Dies würde die Auswahl an geeigneten Materialien erheblich erweitern, da der Sortieraufwand insbesondere bei den Polyolefinen hoch ist. Außerdem könnten sich weitere positive Effekte aufgrund der zu-

sätzlichen Wechselwirkungen einstellen. In diesem Zusammenhang wäre auch die Untersuchung verwandter Strukturen (z. B. Linear Low- oder Medium Density Polyethylen) in Betracht zu ziehen. Weiter könnten auch Polymersorten mit Schmelzpunkten deutlich über 180 °C zu aussichtsreichen Wechselwirkungen mit Bitumen führen. Insbesondere PET oder teilkristallines PS mit aromatischen Ringsystemen verspricht aufgrund seiner höheren Polarität eine wirkungsvolle Kompatibilität, wobei hier zusätzliche Vernetzer aufgrund der mangelnden Löse- kraft durch niedrige Mischtemperaturen wahrscheinlich nicht zu vermeiden sind. Die Emissionen der Terephthalsäure und von Styrol bei der Modifizierung von Bitumen wären zu überprüfen, welche sich je nach recyclingbedingter Beschädigung der Ketten bzw. in Abhängigkeit der Mischtemperatur mehr oder weniger stark auswirken können. Generell sind bei Polymeren mit hoher Schmelztemperatur andere Wechselwirkungen zu erwarten, welche zu evaluieren wären. Dies gilt gleichermaßen für amorphe Polymersorten, welche in Kombination mit teilkristallinen Polymeren ebenfalls günstige Wechselwirkungen erzielen könnten. Durch eine Zugabe in geringer Konzentration könnte der resultierende Kristallisationsgrad im modifizierten Bitumen gesenkt werden, was für eine geringere versteifende Wirkung und damit für einen evtl. höheren Widerstand gegen Kälterisse sorgen könnte.

Unabhängig von der Wahl weiterer Polymersorten muss immer sichergestellt werden, dass keine schädlichen Emissionen von den funktionellen Gruppen der Polymere ausgehen. In diesem Zusammenhang wäre auch eine Analyse der Emissionen von den in recycelten Kunststoffen enthaltenen Additiven notwendig, um die Belastung für den Arbeitsplatz vollständig zu erfassen. Wegen der großen Fülle an existierenden Additiven und deren aufwändigen Nachweis wurde bislang darauf verzichtet.

Zur Verbesserung der **Lagestabilität** könnten Versuche mit chemischen Vernetzern durchgeführt werden, welche durch die Ausbildung von bspw. polaren Estergruppen für einen allgemeinen Anstieg der Polarität und damit für eine höhere Interaktion zwischen den Komponenten sorgen können. Damit könnten insbesondere die Probenvorbereitung und der allgemeine Umgang im Labor erleichtert werden, wodurch auch weniger Streuungen in den Ergebnissen zu erwarten sind. Als nachteilig sind die zusätzlich entstehenden Kosten zu nennen. Außerdem müssen die Vernetzer gezielt auf die Polymerstruktur abgestimmt werden, um keine ungünstigen Wechselwirkungen mit dem Bitumen bzw. dem Asphalt zu erzeugen.

Durch die Modifizierung von Bitumen mit LDPE und HDPE-PCon haben sich bimodale Wärmestromkurven ergeben, welche positive Einflüsse gezeigt haben. Um mehr Erkenntnisse zu diesen kristallinen Strukturen und deren Entstehung zu erlangen, wären Untersuchungen mit weiteren **Prüfverfahren** wie dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zielführend. Durch eine Untersuchung der recycelten thermoplastischen Kunststoffe mit dem REM könnte analysiert werden, unter welcher Voraussetzung bi- oder multimodale Kristallstrukturen im Bitumen entstehen, und daraus abgeleitet, ob und durch welche Randbedingungen man sie gezielt fördern kann. Diese Fragestellung hat sich insbesondere durch die Ergebnisse der Kurven der rKmB mit HDPE-PCon ergeben, da die unmodifizierten Granulate monomodale und die rKmB bimodale Kurvenverläufe gezeigt haben.

Zur weiteren Evaluierung der Wechselwirkungen zwischen Bitumen und recycelten Kunststoffen könnten Untersuchungen mittels Modulated-DSC erfolgen. Dieses Prüfverfahren ist präziser als die DSC, da thermisch reversible und irreversible Prozesse getrennt erfasst werden können, wodurch auch eine Abbildung der Eigenschaften der Bitumenkomponenten (SARA) möglich ist. Darüber hinaus könnte auch eine FTIR-Analyse sowohl des reinen als auch des modifizierten Bitumens Erkenntnisse zu den Wechselwirkungen liefern. In bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass durch die Modifizierung von Bitumen mit recycelten

thermoplastischen Kunststoffen keine neuen funktionellen Gruppen gebildet werden, also auch keine chemische Reaktion der Komponenten stattfindet (Akkouri, et al., 2020). Dennoch könnten über weiterführende Auswertemethoden Aussagen über Wechselwirkungen getroffen werden, welche aus der Zusammensetzung der beiden Komponenten abgeleitet werden.

Eine tiefergehende Analyse sollte zum **Alterungsverhalten** der modifizierten Bitumen erfolgen. Die Dauerhaftigkeit ist ein wesentliches Qualitätsmerkmal von bitumenhaltigen Gemischen, welche die Nutzungsdauer des Asphaltes maßgeblich bestimmt und eine Wiederverwendung ermöglicht. Tendenziell hat sich erwartungsgemäß eine Verschlechterung der Eigenschaften eingestellt. Im Weiteren ist eine differenziertere Analyse und eine Überprüfung einer größeren Stichprobe von Einzelwerten, Chargen, Abfallgruppen und Polymersorten zwingend erforderlich. Zudem könnte eine getrennte Untersuchung zum Alterungsverhalten der Kunststoffe weitere Erkenntnisse zu den Eigenschaften liefern.

Aufgrund der teilweise erfolgsversprechenden Ergebnisse sollte im nächsten Schritt auch eine Untersuchung der Wirkungsweise der rKmB im **Asphalt** erfolgen. Hierbei ist es wichtig, vergleichbar mit der Modifizierung von Bitumen, sich im Vorfeld ausreichend über die Randbedingungen des Mischprozesses und über die Asphaltrezeptur Gedanken zu machen. Dazu gehört u. a. die Untersuchung der Adhäsion zur Gesteinskörnung, welche durch die recycelten Kunststoffe beeinflusst werden wird. Da eine Erhöhung des Verformungswiderstandes zu erwarten ist, muss in jedem Falle auch eine Untersuchung des Kälteverhaltens erfolgen, um eine übermäßig versteifende Wirkung auszuschließen und Rissbildungen vorzubeugen.

Trotz der ungünstigen Wechselwirkungen von PP mit Bitumen könnte zukünftig eine Anwendung im Asphalt in Erwägung gezogen werden. Dabei ist denkbar, dass die Kunststoffgranulate aufgrund ihrer hohen Festigkeit als ein Teilersatz für die Gesteinskörnung (z. B. Füller) genutzt werden könnten. Bei der Anwendung im Asphalt wäre allerdings darauf zu achten, dass es zu keiner Verschlechterung der Verarbeitbarkeit und der Verdichtung kommt.

Bei einem derart modifizierten Bitumen im Asphalt müssten außerdem entsprechende Vorkehrungen für eine Extraktion der rKmB aus dem Asphalt getroffen werden. Bei der Extraktion von Bitumen mit Anteilen an recycelten Kunststoffen konnte bereits festgestellt werden, dass der Zeitpunkt der Extraktion entscheidend ist. In (Naresh, et al., 2020) wird berichtet, dass nach einer kurzen Verweildauer von ca. 5 min mehr Bitumen extrahiert werden kann als nach längeren Dauern (ca. 15 min). Außerdem sank der Anteil an rückgewonnenem Bitumen mit der Zugabemenge. Zusätzlich sollten die Wechselwirkungen, welche zwischen dem modifizierten Bitumen und dem Extraktionslösemittel entstehen, analysiert werden.

Nicht zuletzt ist die Frage zu beantworten, ob bei einer Anwendung von recyceltem Kunststoff-modifiziertem Bitumen im Asphalt auch ein umweltverträgliches und recycelbares Gemisch entsteht. So sollten während der Nutzungsdauer beispielsweise keine Kunststoffpartikel aus der Asphaltsschicht herausgelöst bzw. abgerieben werden, die in Form von Mikroplastik in die Umwelt gelangen könnten. Desweiteren muss das Material nach seinem Ausbau die Voraussetzungen für eine Wiederverwendung bzw. Verwertung erfüllen, um in einem weiteren Lebenszyklus Anwendung zu finden.

## Literaturverzeichnis

- Abdel-Goad, Mahmoud. 2009. Waste Plastic-Modified Bitumen: Rheological Study. *The Journal of Engineering Research*. 2009, pp. 76-81.
- Abdullah, Mohd Ezree, et al. 2017. Effects of Waste Plastic on the Physical and Rheological Properties of Bitumen. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017.
- Ahmad, Malik Shoeb and Mahdi, Fareed. 2015. Characterization of bitumen mixed with plastic waste. *International Journal of Transportation Engineering*. 2015.
- Akkouri, Nacer, et al. 2020. Recycled thermoplastics modified bitumen improved with thermoplastic elastomer. *E3S Web of Conferences*. 2020.
- Akkouri, Nacer, et al. 2020. The Impact of Recycled Plastic Waste in Morocco on the Bitumen Physical and Rheological Properties. 2020, pp. 131-145.
- AL BBR-Prüfung. 2017. *Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln bei tiefen Temperaturen im Biegebalkenrheometer (BBR)*. Köln : FGSV, 2017.
- AL DSR-Prüfung (T-Sweep). 2007. *Arbeitsanleitung zur Bestimmung des Verformungsverhaltens von Bitumen und bitumenhaltigen Bindemitteln im Dynamischen Scherrheometer (DSR) - Durchführung im Temperatursweep*. Köln : FGSV, 2007.
- Ali, Boubaker Fethiza, et al. 2019. Contribution to the Study of Modified Bitumen Behavior by the Association (EVA-NBR-Plastic Waste) to Aging. *Procedia Computer Science*. 2019, pp. 198–205.
- Allscher, Thorsten. 2015. *Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) in Abgeschwächter Totalreflexion (ATR) und Externer Reflexion (ER) an Kunststoffen*. München : s.n., 2015.
- Alzuhairi, Mohammed A. Hussein, Al-Ghaban, Ahmed M. H. and Almutalabi, Shams N. 2016. Chemical Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) as Additive for Asphalt. *ZANCO Journal of Pure and Applied Sciences*. 2016, pp. 675-679.
- Appiah, Johnson Kwabena, Berko-Boateng, Victor Nana and Tagbor, Trinity Ama. 2017. Use of waste plastic materials for road construction in Ghana. *Case Studies in Construction Materials*. 2017, pp. 1-7.
- Assefa, Nakachew. 2020. *Recycle Waste Plastic Bags*. 2020.
- Becker, Walter. 1937. Eigenschaften und Beurteilung der im Bauwesen verwendeten Bitumina. *Bitumen*. November 1937, pp. 177-184.
- Becker, Yvonne, Méndez, Maryro P. and Rodríguez, Yajaira. 2001. *Polymer Modified Asphalt*. 2001. pp. 39-50.
- Bonnet, Martin. 2016. *Kunststofftechnik*. s.l. : Springer, 2016.
- Bosewitz, Stefan. 2013. *Kunststoff Recycling in Produkten - Herkunftskatalog von Erzeugnissen aus Kunststoffabfallströmen*. Essen : VGE Verlag, 2013.

- Camacho, Javier, et al. 2017. Hansen solubility parameter: from polyethylene and poly(vinyl acetate) homopolymers to ethylene-vinyl acetate copolymers. *Society of Chemical Industry*. 2017.
- Carl Zeiss Microscopy. 2019. *Grundlagen der Fluoreszenz und Fluoreszenzmikroskopie*. 2019.
- Casey, Donnchadh, et al. 2008. Development of a recycled polymer modified binder for use in stone mastic asphalt. *Resources, Conservation and Recycling*. 2008, pp. 1167-1174.
- Christen, Hans Rudolf. 1968. *Chemie*. s.l. : Otto Salle Verlag, 1968.
- Corbett, Luke W. 1969. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. *Analytical Chemistry*. 1969, pp. 576–579.
- Costa, Liliana M.B., Silva, Hugo M.R.D. and Oliveira, Joel R.M. 2012. *Incorporation of waste plastic in asphalt binders to improve their performance in the pavement*. 2012.
- Dalhat, M. A. and Al-Abdul Wahhab, H. I. 2017. Performance of recycled plastic waste modified asphalt binder in Saudi Arabia. *International Journal of Pavement Engineering*. 2017, pp. 349–357.
- Demuth, Reinhard, Parchmann, Ilka und Ralle, Bernd. 2006. *Chemie im Kontext*. Berlin : Cornelsen, 2006.
- DIN EN 12591. 2009. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Anforderungen an Straßenbaubitumen*. Berlin : Deutsches Institut für Normung e.V., August 2009.
- DIN EN 12594. 2015. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Vorbereitung von Untersuchungsproben*. Berlin : Beuth, 2015.
- DIN EN 12597. 2014. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Terminologie*. Berlin : Deutsches Institut für Normung e.V., August 2014.
- DIN EN 13399. 2018. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Lagerstabilität von modifiziertem Bitumen*. Berlin : Beuth, 2018.
- DIN EN 13632. 2010. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Visualisierung der Polymerverteilung in polymermodifiziertem Bitumen*. Berlin : Beuth, 2010.
- DIN EN 14023. 2013. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Rahmenwerk für die Spezifikation von polymermodifizierten Bitumen*. Berlin : Deutsches Institut für Normung e.V., April 2013.
- DIN EN 1426. 2015. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung der Nadelpenetration*. Berlin : Beuth Verlag, 2015.
- DIN EN 1427. 2015. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Bestimmung des Erweichungspunktes - Ring-und-Kugel-Verfahren*. Berlin : Beuth Verlag, 2015.
- DIN EN 14769. 2012. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Beschleunigte Langzeit-Alterung mit einem Druckalterungsbehälter (PAV)*. Berlin : Beuth, 2012.
- DIN EN 15326. 2009. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Messung der Dichte und der relativen Dichte - Pyknometerverfahren mit Kapillarstropfen*. Berlin : Beuth, 2009.
- DIN EN 15344. 2008. *Kunststoffe - Kunststoff-Rezyklate - Charakterisierung von Polyethylen (PE)-Rezyklaten*. Berlin : s.n., 2008.

- DIN EN 15345. 2008. *Kunststoffe - Kunststoff-Rezyklate - Charakterisierung von Polypropylen (PP)-Rezyklaten*. Berlin : s.n., 2008.
- DIN EN 15347. 2008. *Kunststoffe - Kunststoff-Rezyklate - Charakterisierung von Kunststoffabfällen*. Berlin : s.n., 2008.
- DIN EN 933-1. 2012. *Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 1: Bestimmung der Korngrößenverteilung - Siebverfahren*. Berlin : Beuth, 2012.
- DIN EN ISO 11357-1. 2017. *Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC)*. Berlin : Beuth Verlag, 2017.
- DIN EN ISO 11358-1. 2022. *Kunststoffe - Thermogravimetrie (TG) von Polymeren. Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Berlin : Beuth, 2022.
- DIN EN ISO 1183-1. 2019. *Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren*. Berlin : Beuth, 2019.
- DIN EN ISO 18064. 2015. *Thermoplastische Elastomere - Nomenklatur und Kurzzeichen*. Berlin : Beuth, 2015.
- Dingenouts, N. and Horvath, A. 2015. *Polymer Praktikum - Grundlagen Versuchsbeschreibung*. KIT - Institut für Technische Chemie und Polymerchemie, Abteilung Polymerchemie : s.n., 2015.
- Dixit, Sandhya and Rastogi, Deepak. 2013. Studies on the Improvement of Characteristics of Bitumen with Use of Waste Plastic. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 2013.
- Dübner, R. 1967. *Bitumen und Asphalt im Straßenbau*. [ed.] Arbeitsgemeinschaft der Bitumen-Industrie e.V. Hamburg : Rudolf Müller, Köln-Braunsfeld, 1967.
- Elsner, Peter, Eyerer, Peter and Hirth, Thomas. 2012. *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*. s.l. : Springer, 2012.
- EN 58. 2012. *Bitumen und bitumenhaltige Bindemittel - Probenahme bitumenhaltiger Bindemittel*. Berlin : Beuth, 2012.
- Fang, Changqing. 2014. Preparation Process to Affect Stability in Waste Polyethylene-modified Bitumen. *Construction and Building Materials*. 2014, pp. 320-325.
- Feess, Prof. Dr. Eberhard. 2021. Gabler Wirtschaftlexikon. Das Wissen der Experten. [Online] 25. 05. 2021. <https://wirtschaftslexikon.gabler.de/definition/recycling-44989>.
- Fox, Thomas. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Zürich, Schweiz : s.n.
- Frick, Achim and Stern, Claudia. 2013. *DSC-Prüfung in der Anwendung*. s.l. : Carl Hanser Verlag, 2013.
- Fuentes-Audén, Cristina, et al. 2008. Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen. *Polymer Testing*. 2008, pp. 1005-1012.
- García-Morales, M., et al. 2006. Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen. *Fuel*. 2006, pp. 936–943.
- García-Morales, M., et al. 2006. Process rheokinetics and microstructure of recycled EVA/LDPE-modified bitumen. *Rheol Acta (Rheologica Acta)*. 2006, pp. 513–524.

- . 2007. Processing, rheology, and storage stability of recycled EVA/LDPE modified bitumen. *Polymer Engineering & Science*. 2007, pp. 181–191.
- García-Morales, M., et al. 2004. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. *Fuel*. 2004, pp. 31-38.
- Garcia-Morales, Moiss, et al. 2004. The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen. *Rheol Acta (Rheologica Acta)*. 2004, pp. 482–490.
- Gawande, Amit, Zamare, G. and Renge, V.C. 2012. An overview on waste plastic utilization in asphaltting of roads. *Journal of Engineering Research and Studies*. 2012.
- Gawande, Amit, Zamre, G.S. and Renge, V.C. 2012. Utilization of waste plastic in asphaltting of roads. *Scientific Reviews and Chemical Communications*. 2012, pp. 147-157.
- Georgy, Walter. 1963. *Die Baustoffe Bitumen und Teer*. Köln-Braunsfeld : Rudolf Müller, 1963.
- González, O., et al. 2004. Rheology and stability of bitumen/EVA blends. *European Polymer Journal*. 2004, pp. 2365–2372.
- Grimm, Roland. 2019. BaustoffWissen. [Online] 19. März 2019. [Cited: 08 März 2021.] <https://www.baustoffwissen.de/baustoffe/baustoffknowhow/grundstoffe-des-bauens/bitumen-in-der-bauindustrie-asphalt-dachbahnen-bautenschutz-eurobitume-recycling-quote-herstellung/>.
- Güsfieldt, Karl-Heinz. 1988. Bitumen in Labor und Praxis. *Bitumen*. 1988, pp. 126-127.
- Handle, Florian and al. 2016. *The bitumen microstructure: a fluorescent approach*. 2016.
- Hassanpour-Kasanagh, Sajjad, et al. 2020. Rheological properties of asphalt binders modified with recycled materials: A comparison with Styrene-Butadiene-Styrene (SBS). *Construction and Building Materials*. 2020.
- Hecht, Thomas. 2019. *Physikalische Grundlagen der IR-Spektroskopie*. Wiesbaden : Springer, 2019.
- Heidolph Instruments. 2022. [Online] 2022. <https://heidolph-instruments.com/de/produkte/Ruehrwerkzeuge/VISCO-JETr-CRACK-80-mm~p758#Downloads>.
- Hesse, Meier, Zeeh. 2016. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart : Thieme, 2016.
- Hınıslıoglu, Sinan and Agarb, Emine. 2004. Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix. *Materials Letters*. 2004, pp. 267-271.
- Hirsch, V. 2001. Zusammensetzung und Eigenschaften von polymermodifiziertem Bitumen. *Bitumen*. 2001, pp. 90-93.
- Hunter, Robert N., Self, Andy and Read, John. 2015. *The Shell Bitumen Handbook*. s.l. : Shell Bitumen, 2015.
- Hutschenreuther, Jürgen and Wörner, Thomas. 2017. *Asphalt im Straßenbau*. s.l. : Kirschbaum, 2017. Vol. 3. Auflage.
- IP 469. *International Petroleum Test Methods*.
- Isacsson, U. and Lu, X. 1995. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens - state of the art. *Materials and Structures*. s.l. : RILEM, 1995, pp. 139-159.

- Kaiser, Wolfgang. 2021. *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München : Hanser, 2021.
- Kalantar, Zahara. 2012. *Properties Of Bituminous Mix And Binder Modified With Waste Polyethylene Terephthalate*. 2012.
- Kalantar, Zahra Niloofar, Karim, Mohamed Rehan and Mahrez, Abdelaziz. 2012. A review of using waste and virgin polymer in pavement. *Construction and Building Materials*. 23 Februar 2012, pp. 55-62.
- Kishchynskiy, Sergii, Nagaychuk, Vasyl and Bezuglyi, Artem. 2016. Improving Quality and Durability of Bitumen and Asphalt Concrete by Modification Using Recycled Polyethylene Based Polymer Composition. *Procedia Engineering*. 2016, pp. 119-127.
- Klotzenburg, Sebastian. 2014. *Polymere. Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*. s.l. : Springer, 2014.
- Köfteci, Sevil, Ahmedzade, Perviz and Günay, Taylan. 2018. Evaluation of Bitumen Physical Properties Modified with Waste Plastic Pipes. 2018.
- Köfteci, Sevil, Ahmedzade, Perviz and Kultayev, Baurzhan. 2014. Performance evaluation of bitumen modified by various types of waste plastics. *Construction and Building Materials*. 2014, pp. 592-602.
- KrWG. 2012. *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen*. 2012.
- Lastra-González, Pedro, et al. 2021. Analysis of replacing virgin bitumen by plastic waste in asphalt concrete mixtures. *International Journal of Pavement Engineering*. 2021.
- Lehmann, Thomas. 2010. *IR-Spektroskopie*. Berlin : s.n., 2010.
- Lesueur, Didier. 2009. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheologie and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Advances in colloid and interface science*. 2009, pp. 42-82.
- Liebezeit, Gerd. 2015. *Mikroplastik in der Umwelt*. 2015. pp. 28-33.
- Lin, Yuming, et al. 2019. Evaluation of Waste Express Bag as a Novel Bitumen Modifier. *Applied Sciences*. 2019.
- Ling, Tianqing, et al. 2019. Value-Added Application of Waste Rubber and Waste Plastic in Asphalt Binder as a Multifunctional Additive. *Materials (Basel, Switzerland)*. 2019.
- Maharaj, Chris, Maharaj, Rean and Maynard, Julian. 2015. The Effect of Polyethylene Terephthalate Particle Size and Concentration on the Properties of Asphalt and Bitumen as an Additive. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*. 2015.
- Maier, Ralph and Schiller, Michael. 2016. *Handbuch Kunststoff-Additive*. s.l. : Carl Hanser Verlag München, 2016.
- Martens, Hans and Goldmann, Daniel. 2016. *Recyclingtechnik. Fachbuch für Lehre und Praxis*. s.l. : Springer, 2016.
- McNally, Tony. 2011. *Polymer modified bitumen*. Cambridge UK; Philadelphia PA : Woodhead Publishing, 2011.
- Meichsner, Georg, Mezger, Thomas and Schröder, Jörg. 2016. *Lackeigenschaften messen und steuern*. Hannover : s.n., 2016.

- Mengeloglu, Faith and Karakus, Kadir. 2008. *Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic Composites*. s.l. : sensors, 2008.
- Mezger, Thomas G. 2016. *Das Rheologie Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Hannover : Vincentz, 2016.
- Murphy, M. and al. 2001. Recycled Polymers for use as Bitumen Modifiers. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2001.
- Murphy, M., et al. 2000. Bitumens modified with recycled polymers. *Material and Structures*. s.l. : RILEM, 2000, pp. 438-444.
- Naresh, Neelapala and Suryaprakash, P.V. . 2020. Polymer Modified Bitumen In Flexible Pavement And Its Characterization. *The International journal of analytical and experimental modal analysis*. 2020.
- Naskar, M., Chaki, T.K. and Reddy, K.S. 2010. Effect of waste plastic as modifier on thermal stability and degradation kinetics of bitumen/waste plastics blend. *Thermochimica Acta*. s.l. : Elsevier, 2010, pp. 128-134.
- Nouali, Mohammed, et al. 2019. Plastic bag waste modified bitumen a possible solution to the Algerian road pavements. *Road Materials and Pavement Design*. 2019.
- Nüssel, Hans. 1955. Das Bitumen im Wandel der Forschung. *Bitumen*. Oktober 1955, pp. 204-209.
- Okhotnikova, E. S., et al. 2018. Plastic properties and structure of bitumen modified by recycled polyethylene. *Petroleum Science and Technology*. 2018, pp. 356–360.
- Optische Systeme Jülich. Optische Systeme Jülich. [Online] <https://www.juelich-bonn.com/site/mikroskop/texte/fluoreszenz/>.
- Özdemir, Derya Kaya, Topal, Ali and Sengöz, Burak. 2020. The Influences of Altering the Mixing Conditions on the Properties of Polymer Modified Bitumen: An Overview. *Uludag University Journal of the Faculty of Engineering*. 2020, pp. 1105-1116.
- Polacco, Giovanni, et al. 2006. Relation between Polymer Architecture and Nonlinear Viscoelastic Behavior of Modified Asphalts. *Colloid and Interface Science*. 2006, pp. 230-245.
- Porto, Michele, et al. 2019. Bitumen and Bitumen Modification: A Review on Latest Advances. *Applied Sciences*. 2019.
- Pouranian, M. Reza and Shishehbor, Mehdi. 2019. Sustainability Assessment of Green Asphalt Mixtures: A Review. *Environments*. 2019.
- Rahman, Md Tareq, Mohajerani, Abbas and Giustozzi, Filippo. 2020. Recycling of Waste Materials for Asphalt Concrete and Bitumen: A Review. *Materials (Basel, Switzerland)*. 2020.
- Redelius, Per. 2004. Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter. *Energy & Fuels*. 2004, pp. 1087-1092.
- Robinson, H.L. 2004. *Polymers in Asphalt*. 2004.
- Sahu, Amit Kumar. 2016. *Application of Waste Plastic Materials in Road Construction*. 2016.
- Schröder, Bernd. 2014. *Kunststoffe für Ingenieure - ein Überblick*. s.l. : Springer, 2014.

- Sharma, Sonu, Sharma, Praveen Kumar and Upadhyay, Niraj. 2020. Properties of Bituminous Binder Modified With Polyethylene. *J. Phys.: Conf. Ser. (Journal of Physics: Conference Series)*. 2020.
- Sharma, Sonu, Sharma, Sitansh and Upadhyay, Niraj. 2019. Composition Based Physicochemical Analysis of Modified Bitumen by HDPE/LDPE. *Orient. J. Chem (Oriental Journal of Chemistry)*. 2019, pp. 1167–1173.
- Shenoy, Saini, Nadkarni. 1983. Estimation of the melt rheology of polymer waste from melt flow index. *Polymer*. 1983.
- Shimadzu Laborwelt. [Online] <https://shimadzu-laborwelt.de/application/wieviel-fluoreszenz-zeigt-ein-polymer-fuer-eine-qualitaetskontrolle/>.
- Simnofske, Diana. 2020. *Wechselwirkungen zwischen der Bitumenstruktur und Zusätzen bei Alterung*. Kassel : s.n., 2020.
- Singh, B., Kumar, Lokesh and Gupta, M. 2013. Polymer-Modified Bitumen of Recycled LDPE and Maleated Bitumen. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013.
- Sojobi, Adebayo Olatunbosun. 2016. *Recycling of polyethylene terephthalate (PET) plastic bottle wastes in bituminous asphaltic concrete*. 2016.
- Sutor-Fiedler, Maike. 2020. baunetzwerk.biz. [Online] 05. 10. 2020. [Cited: 08. März 2021.] <https://www.baunetzwerk.biz/verbrauch-von-bitumen-in-deutschland-2019-erneut-gesunken>.
- Swami, Vidula, Jirge, Abhijeet and Patil, Karan. 2012. Use of waste plastic in construction of bituminous road. *International Journal of Engineering Science and Technology*. 2012.
- TL Bitumen-StB. 07/13. *Technische Lieferbedingungen für Straßenbaubitumen und gebrauchsfertige Polymermodifizierte Bitumen*. s.l. : Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV), 07/13.
- Topal, Ali. 2010. Evaluation of the Properties and Microstructure of Plastomeric Polymer Modified Bitumens. *Fuel Processing Technology*. 2010, pp. 45-51.
- Tunde, Akinleye Monsuru, Alaro, Jimoh Yinusa and Adewale, Laoye Abdulrahman. 2020. A performance characteristic models of properties of dissolved plastic bottle modified bitumen for hot mix asphalt production. *Global Journal of Engineering and Technology Advances*. 2020, pp. 019–027.
- Umweltbundesamt. 2015. [Online] 29. 09. 2015. <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/muell-im-meer>.
- . 2017. [Online] 08. 09. 2017. <https://www.umweltbundesamt.de/service/uba-fragen/welche-abfallmengen-befinden-sich-in-den-meeren>.
- . 2021. [Online] 11. 01. 2021. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/kunststoffabfaelle#kunststoffproduktion-verwendung-und-verwertung>.
- Universität Bayreuth. 2022. Thermische Charakterisierungen. Teil A: Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Universität Bayreuth - Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften*. [Online] 16 März 2022. <http://www.chemie.uni-bayreuth.de/mci/de/lehre/lehre/lehre.php>.

Verbraucherzentrale. 2022. [Online] 2022.

<https://www.verbraucherzentrale.de/wissen/lebensmittel/lebensmittelproduktion/recyclingcode-das-bedeutet-die-symbole-auf-verpackungen-11941>.

Wahab, Rahman. 2011. Influence of recycled high density polyethylene on the conventional and morphology properties of bitumen. *Journal of Engineering and Technology*. 2011.

Wöhrle, Dieter. 2019. *Kunststoffe - Wichtige Werkstoffe unserer Zeit*. 2019. pp. 50-64.

Yuanita, E., et al. 2017. Improvement of polypropylene (PP)-modified bitumen through lignin addition. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017.

Zenke, Günther. 1990. Stoffbestand und Verhalten von Straßenbaubitumen: Eine Übersicht zum Stande der Erkenntnisse. *Bitumen*. 1990, pp. 101-110.

Zhu, Jiqing, Balieu, Romain and Wang, Haopeng. 2021. The use of solubility parameters and free energy theory for phase behaviour of polymer-modified bitumen: a review. *Taylor & Francis*. 2021, pp. 757-778.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Vorgehensweise .....	4
Abbildung 2: Beispiel einer nieder- (links) und hochmolekularen Struktur (rechts) von Bitumen (Lesueur, 2009) .....	7
Abbildung 3: Gelbitumen (links) und Solbitumen (rechts) .....	9
Abbildung 4: Rheologische Modelle von Bitumen nach (Zenke, 1990) .....	10
Abbildung 5: Anteil Kunststoffsorten an der Verarbeitungsmenge 2019 - Neuware und Rezyklate (Umweltbundesamt, 2021) .....	11
Abbildung 6: Volumenänderung teilkristalliner Polymere bei Anstieg der Temperatur (Klotzenburg, 2014) .....	14
Abbildung 7: Falt- bzw. Lamellenkristalle (Bonnet, 2016) .....	15
Abbildung 8: Sphärolith eines teilkristallinen Polymers (Klotzenburg, 2014) .....	15
Abbildung 9: Spannungs-Dehnungs-Kurven eines teilkristallinen Thermoplasts im Zugversuch (Bonnet, 2016) .....	17
Abbildung 10: Struktur und Verzeigung von LDPE (links) und HDPE (rechts) (Elsner, et al., 2012) .....	18
Abbildung 11: Taktizität von Polypropylen (Elsner, et al., 2012) .....	18
Abbildung 12: Zustandsbereiche und Formgebungsmöglichkeiten von Thermoplasten (Schröder, 2014).....	20
Abbildung 13: Prozesskette des Recyclings von Kunststoffen (Martens, et al., 2016).....	22
Abbildung 14: Entwicklung des Erweichungspunktes mit der SBS-Konzentration (Hunter, et al., 2015) .....	25
Abbildung 15: Speichermodul (links) und Verlustmodul (rechts) von reinem (neat) und modifiziertem Bitumen (McNally, 2011).....	31
Abbildung 16: Übersicht über thermoplastische Kunststoffsorten (Wöhrle, 2019).....	32
Abbildung 17: Entwicklung der Viskosität über die Temperatur und die Zeit (García-Morales, et al., 2006) .....	38
Abbildung 18: Viskositätsmessungen bei 135 °C bei ansteigender Mischzeit (Dalhat, et al., 2017) .....	39
Abbildung 19: Oszillatorische Scherung im Zwei-Platten-Modell (Mezger, 2016).....	46
Abbildung 20: Zeitabhängige Funktionen $\tau$ und $\gamma$ und Phasenverschiebungswinkel $\delta$ (Mezger, 2016) .....	47
Abbildung 21: Schema der Infrarotspektroskopie in Anlehnung an (Fox).....	49
Abbildung 22: Beispiel eines FTIR-Spektrums (links) und Schwingungsformen (rechts) (Hesse, 2016).....	50
Abbildung 23: Sortentypische Spektren für Polyethylen (links) und Polypropylen (rechts) (Allscher, 2015) .....	51

Abbildung 24: Beispiel für eine TG-Kurve mit einstufigem Massenverlust (DIN EN ISO 11358-1, 2022) .....	52
Abbildung 25: Links: Funktionsprinzip der DSC (Bonnet, 2016). Rechts: Messprobe und Referenztiegel in der DSC .....	53
Abbildung 26: Schematische Darstellung des Thermogramms eines teilkristallinen Polymers .....	54
Abbildung 27: Charakteristische Kennwerte eines Peaks infolge Schmelzen (oben) und Kristallisieren (unten) .....	55
Abbildung 28: Prinzip der Auflicht-Fluoreszenz (Optische Systeme Jülich).....	57
Abbildung 29: Beispiele von Strukturen von recyceltem PE in Bitumen unter FM (Fang, 2014) .....	57
Abbildung 30: Beispiele für Rezyklate. Links: Linsen- und Zylindergranulat. Rechts: LDPE .	63
Abbildung 31: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms .....	64
Abbildung 32: Links: Rührsystem; Mitte: Rührer und Rührorgan; Rechts: Rührprinzip (Heidolph Instruments, 2022).....	68
Abbildung 33: Ergebnisse der Nadelpenetration der Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 30 bzw. 45 min Rührzeit.....	75
Abbildung 34: Ergebnisse des Erweichungspunktes Ring und Kugel der Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 30 bzw. 45 min Rührzeit .....	76
Abbildung 35: Ergebnisse des T-Sweeps der Bitumen im Anlieferungszustand (AL) und nach 45 min Rührzeit .....	77
Abbildung 36: Prozentuale Zunahmen des Komplexen Schubmoduls der Bitumen durch eine Rührzeit von 45 min.....	77
Abbildung 37: Ergebnisse des T-Sweeps des Bitumens 50/70 (1) mit verschiedenen Rührzeiten und Alterungszuständen .....	78
Abbildung 38: Prozentuale Zunahme des komplexen Schubmoduls der Bitumen 50/70 (1) (links) und 70/100 (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Rührzeit.....	79
Abbildung 39: Ergebnisse des BBR der Bitumen nach 30 bzw. 45 min Rührzeit .....	79
Abbildung 40: Dichte der Bitumen mit Angabe von Erfahrungswerten aus (Lesueur, 2009) .	80
Abbildung 41: SARA-Fraktionsanteile der Bitumen mit Angabe von Erfahrungswerten (Lesueur, 2009) .....	81
Abbildung 42: Ergebnisse der FM: Bitumen 50/70 (2) (links), Bitumen 70/100 (rechts).....	82
Abbildung 43: Dichte der recycelten Kunststoffe mit Angaben aus der Literatur (Elsner, et al., 2012) .....	83
Abbildung 44: Extinktionsspektren von LDPE1-PPro (links), LDPE2-PPro (Mitte) und LDPE-PCon (rechts) .....	84
Abbildung 45: Extinktionsspektren von HDPE-PPro (links) und HDPE-PCon (rechts) .....	84
Abbildung 46: Extinktionsspektren von PP1-PPro (links), PP2-PPro (Mitte) und PP-PCon (rechts) .....	85

Abbildung 47: Ergebnisse der TGA der recycelten Kunststoffe.....	86
Abbildung 48: DSC-Ergebnisse der recycelten Kunststoffe: 1. Aufheizen (oben), Abkühlen (Mitte), 2. Aufheizen (unten) .....	87
Abbildung 49: Kurvenparameter aus den DSC-Ergebnissen von LDPE (links), HDPE (Mitte) und PP (rechts).....	89
Abbildung 50: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro .....	91
Abbildung 51: Ergebnisse des modT1 bei 60 °C von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro .....	92
Abbildung 52: Ergebnisse des BBR von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro .....	93
Abbildung 53: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen HDPE-PPro .....	93
Abbildung 54: Ergebnisse des modT1 bei 60 °C von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen HDPE-PPro.....	94
Abbildung 55: Ergebnisse des BBR von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen HDPE-PPro .....	94
Abbildung 56: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen PP1-PPro .....	95
Abbildung 57: Ergebnisse des modT1 bei 60 °C von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen PP1-PPro.....	96
Abbildung 58: Ergebnisse des BBR von Bitumen 50/70 mit verschiedenen Zugabemengen PP1-PPro .....	96
Abbildung 59: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit LDPE1-PPro bei verschiedenen Mischtemperaturen .....	97
Abbildung 60: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit LDPE1-PPro bei verschiedenen Mischzeiten.....	99
Abbildung 61: Entwicklung des Phasenwinkels des rKmB mit LDPE1-PPro bei zunehmender Mischzeit .....	99
Abbildung 62: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit 3 bzw. 5 M.-% HDPE-PPro bei verschiedenen Mischzeiten.....	100
Abbildung 63: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 mit PP1-PPro bei verschiedenen Mischzeiten .....	101
Abbildung 64: Oberer Teil der Tube der rKmB mit LDPE (links) und HDPE (rechts) nach dem Tubentest .....	101
Abbildung 65: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 und den rKmB mit LDPE1-PPro vor und nach dem Tubentest .....	102
Abbildung 66: Ergebnisse des modT2s für die rKmB mit LDPE1-PPro (oben), LDPE2-PPro (Mitte) und LDPE-PCon (unten) .....	103

Abbildung 67: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit LDPE und Bitumen 50/70 (oben) sowie Bitumen 70/100 (unten) .....	105
Abbildung 68: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit HDPE-PPro (oben) und HDPE-PCon (unten) .....	107
Abbildung 69: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit HDPE und Bitumen 50/70 (oben) sowie Bitumen 70/100 (unten) .....	108
Abbildung 70: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit PP1-PPro (oben), PP2-PPro (Mitte) und PP-PCon (unten) .....	110
Abbildung 71: Ergebnisse des BBR für die Grundbitumen und die rK <sub>m</sub> B mit LDPE .....	111
Abbildung 72: Ergebnisse des BBR für die Grundbitumen und die rK <sub>m</sub> B mit HDPE .....	112
Abbildung 73: Ergebnisse des BBR für die Grundbitumen und die rK <sub>m</sub> B mit PP .....	113
Abbildung 74: DSC-Ergebnisse der rK <sub>m</sub> B mit LDPE beim Abkühlen .....	114
Abbildung 75: DSC-Ergebnisse der rK <sub>m</sub> B mit LDPE beim 2. Aufheizen .....	114
Abbildung 76: Kurvenparameter von LDPE (links), rK <sub>m</sub> B mit LDPE und Bitumen 50/70 (Mitte) sowie Bitumen 70/100 (rechts) .....	116
Abbildung 77: DSC-Ergebnisse der rK <sub>m</sub> B mit HDPE beim Abkühlen .....	119
Abbildung 78: DSC-Ergebnisse der rK <sub>m</sub> B mit HDPE beim 2. Aufheizen .....	119
Abbildung 79: Kurvenparameter von HDPE (links), rK <sub>m</sub> B mit HDPE und Bitumen 50/70 (Mitte) sowie Bitumen 70/100 (rechts) .....	120
Abbildung 80: DSC-Ergebnisse der rK <sub>m</sub> B mit PP beim Abkühlen .....	122
Abbildung 81: DSC-Ergebnisse der rK <sub>m</sub> B mit PP beim 2. Aufheizen.....	122
Abbildung 82: Kurvenparameter von PP (links), rK <sub>m</sub> B mit PP und Bitumen 50/70 (Mitte) sowie Bitumen 70/100 (rechts) .....	124
Abbildung 83: Ergebnisse der FM von rK <sub>m</sub> B mit LDPE .....	126
Abbildung 84: Ergebnisse der FM von rK <sub>m</sub> B mit HDPE.....	127
Abbildung 85: Ergebnisse der FM von rK <sub>m</sub> B mit PP.....	128
Abbildung 86: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> und des modT <sub>2k</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit LDPE .....	130
Abbildung 87: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> und des modT <sub>2k</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit HDPE.....	133
Abbildung 88: Ergebnisse des modT <sub>2s</sub> für die rK <sub>m</sub> B mit LDPE und Bitumen 50/70 vor und nach der PAV-Alterung .....	134
Abbildung 89: Black-Diagramm des modT <sub>2s</sub> von 30 bis 90 °C für Bitumen 50/70 und die rK <sub>m</sub> B mit LDPE vor und nach der PAV-Alterung.....	135
Abbildung 90: Zusammenhänge zwischen dem Phasenwinkel und der Peakweite der rK <sub>m</sub> B mit LDPE .....	137
Abbildung 91: Zusammenhang zwischen dem Phasenwinkel und dem Kristallisationsgrad der rK <sub>m</sub> B mit LDPE .....	138
Abbildung 92: Zusammenhänge zwischen dem Schubmodul und den Kurvenparametern der rK <sub>m</sub> B mit HDPE .....	138

Abbildung 93: Vorgehen bei der Wahl der Ausgangsmaterialien .....	152
Abbildung 94: Vorgehen beim Modifikationsprozess .....	153
Abbildung 95: Vorgehen bei der Charakterisierung der rKmB.....	154

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Kohlenwasserstoff-Verbindungen nach (Georgy, 1963).....	6
Tabelle 2: Geforderte und freigestellte Eigenschaften von PE- und PP-Rezyklaten nach DIN EN 15344 und 15345 .....	23
Tabelle 3: Literaturangaben zum Hildebrand´schen und Hansen-Löslichkeitsparameter aus (Zhu, et al., 2021), (Lesueur, 2009), .....	30
Tabelle 4: MAK-Werte und Recyclingcodes von Monomeren (Wöhrle, 2019), (Verbraucherzentrale, 2022).....	33
Tabelle 5: Literaturangaben zu SARA-Fraktionsanteilen von Straßenbaubitumen.....	49
Tabelle 6: Sortentypische Wellenzahlen von Polyethylen und Polypropylen (Allscher, 2015) .....	51
Tabelle 7: Kriterien und Kategorien zur Beschreibung der Partikelverteilung (DIN EN 13632, 2010).....	58
Tabelle 8: Übersicht über die Ausgangsmaterialien .....	63
Tabelle 9: Systematik der Bezeichnung von Varianten am Beispiel von Bitumen 50/70 und LDPE1-PPro .....	65
Tabelle 10: Prüftemperaturbereiche in der DSC für die recycelten thermoplastischen Kunststoffe .....	66
Tabelle 11: Übersicht der Varianten inkl. Randbedingungen zur Untersuchung der Zugabemenge .....	67
Tabelle 12: Übersicht der Varianten inkl. Randbedingungen zur Untersuchung der Mischtemperatur .....	69
Tabelle 13: Übersicht der Varianten inkl. Randbedingungen zur Untersuchung der Mischzeit .....	69
Tabelle 14: Randbedingungen für die Modifikation in der 3. und 4. Phase.....	71
Tabelle 15: Prüfbedingungen für Bitumen und für die rKmB im DSR .....	71
Tabelle 16: Kriterien und Kategorien zur Beschreibung der Partikelverteilung (DIN EN 13632, 2010) mit Ergänzungen .....	73
Tabelle 17: Empfehlungen für Zugabemengen in Abhängigkeit der Kunststoffsorte .....	97
Tabelle 18: Qualitative Auswertung der FM .....	129
Tabelle 19: Empfehlungen für Randbedingungen für den Modifikationsprozess .....	147
Tabelle 20: Empfehlungen für Eigenschaften der Kunststoffe und der rKmB inkl. Zielwerten .....	150

## Anlagenverzeichnis

<b>A</b>	<b>Erkenntnisse und Empfehlungen zu Zugabemengen aus der Literatur .....</b>	<b>174</b>
<b>B</b>	<b>Verformungen im DSR für Bitumen und rKmB .....</b>	<b>175</b>
<b>C</b>	<b>Ergebnisse der Voruntersuchungen .....</b>	<b>176</b>
<b>C.1</b>	<b>Bitumen.....</b>	<b>176</b>
<b>C.2</b>	<b>Recycelte thermoplastische Kunststoffe.....</b>	<b>178</b>
<b>D</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zu Modifikationsprozessen .....</b>	<b>183</b>
<b>D.1</b>	<b>Zugabemenge.....</b>	<b>183</b>
<b>D.2</b>	<b>Mischparameter Temperatur .....</b>	<b>184</b>
<b>D.3</b>	<b>Mischparameter Zeit .....</b>	<b>185</b>
<b>D.4</b>	<b>Lagestabilität .....</b>	<b>186</b>
<b>E</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zu Wechselwirkungen der rKmB .....</b>	<b>188</b>
<b>E.1</b>	<b>Rheologische Eigenschaften.....</b>	<b>188</b>
<b>E.2</b>	<b>Thermische Eigenschaften.....</b>	<b>196</b>
<b>E.3</b>	<b>Mikrostruktur .....</b>	<b>202</b>
<b>F</b>	<b>Ergebnisse der Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit .....</b>	<b>204</b>

## A Erkenntnisse und Empfehlungen zu Zugabemengen aus der Literatur

Tabelle 21: Ausgewählte Erkenntnisse und Empfehlungen zu Zugabemengen

Quelle	Zugabemenge [M.-%]	Recycelter Kunststoff	Eigenschaften	Empfohlene Zugabemenge [M.-%]
(Abdullah, et al., 2017)	1,5; 6	„Plastikmüll“	<ul style="list-style-type: none"> <li>Anstieg der Viskosität mit steigender Zugabemenge, Verschlechterung der Verarbeitbarkeit</li> </ul>	≤ 6
(Akkouri, et al., 2020)	3; 5; 6	LDPE, PP, PS	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hohe Zugabemengen führen zu Inhomogenitäten in den Gemischen</li> <li>Geringere Verhärtung und damit Alterungsneigung durch Antioxidantien in den Kunststoffen</li> </ul>	LDPE: 3 PS: 5 PP: 6
(Appiah, et al., 2017)	0,5; 1; 2	HDPE	<ul style="list-style-type: none"> <li>Anstieg des Anteils an Aliphaten im Bitumen durch Modifizierung, d. h. gute Kohäsion beider Komponenten</li> <li>Keine Bildung von neuen funktionellen Gruppen, also keine chemische Reaktion zwischen den Komponenten</li> </ul>	< 3
(Casey, et al., 2008), (Murphy, et al., 2000)	6	LDPE, HDPE	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gute Stabilität der Gemische</li> </ul>	4
(Fuentes-Audén, et al., 2008)	5	PE	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gute Verarbeitbarkeit des Gemisches</li> </ul>	≤ 5
(Naskar, et al., 2010)	1; 3; 5; 7	„Plastikmüll“	<ul style="list-style-type: none"> <li>Anstieg des Kristallisationsgrades mit Zugabemenge</li> <li>Quellvorgang bei niedrigen Zugabemengen führt zu niedrigerer Schmelztemperatur und Kristallisationsgrad, d. h. kompatiblere Gemische</li> <li>Anstieg des Schubmoduls bis 5 M.-%, mit 7 M.-% Abfall der Steifigkeit</li> </ul>	1; 3; 5
(Polacco, et al., 2006)	3-7	„Plastikmüll“	<ul style="list-style-type: none"> <li>Höherer Volumenanteil der Polymerphase als ursprünglich zugegebene Polymermenge durch Quellvorgang</li> <li>Phasenumkehr zu durchgängiger Polymerphase</li> </ul>	3-7
(Sojobi, 2016)	5-30	PET	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zugabemenge abhängig von Zugabeform: Zugabe zu Bitumen (Nassprozess) Zugabe zu Asphalt (Trockenprozess)</li> </ul>	5-20 (Nassprozess) 10-30 (Trockenprozess)

## B Verformungen im DSR für Bitumen und rKMB

Tabelle 22: Aufgebrachte Verformungen im DSR von 20 bis 180 °C

Prüf­temperatur [°C]	Verformungen $\gamma$ [%]				
	1. Phase		2. Phase	3. Phase 4. Phase (nur modT2s)	
	AL DSR-Prüfung (T-Sweep)		modifizierter T- Sweep modT1	modifizierter T-Sweep modT2	
	Bitumen 50/70	Bitumen 70/100	rKMB mit LDPE HDPE PP	rKMB mit LDPE HDPE	rKMB mit PP
20	-	-	-	0,1	-
30	0,5	2	0,5	0,5	0,5
40	3	3	2	2	2
50	5	6	3	3	3
60	7	8	5	5	5
70	10	12	7	7	7
80	14	16	10	10	10
90	18	21	13	13	13
100	-	-	-	17	17
110	-	-	-	21	21
120	-	-	-	26	26
130	-	-	-	32	32
140	-	-	-	39	39
150	-	-	-	47	47
160	-	-	-	-	56
170	-	-	-	-	66
180	-	-	-	-	77

## C Ergebnisse der Voruntersuchungen

### C.1 Bitumen

**Tabelle 23:** Mittelwerte der Nadelpenetration und des Erweichungspunktes Ring und Kugel der Bitumen im Anlieferungszustand und nach verschiedenen Rührzeiten

	Nadelpenetration [1/10 mm]	Erweichungspunkt Ring und Kugel [°C]
<b>50/70 (1)_AL</b>	54	49,6
<b>50/70 (1)_30 min</b>	44	53,0
<b>50/70 (2)_AL</b>	55	48,6
<b>50/70 (2)_45 min</b>	41	52,4
<b>70/100_AL</b>	81	45,4
<b>70/100_45 min</b>	56	52,8

**Tabelle 24:** Mittelwerte der Ergebnisse des T-Sweeps nach AL DSR-Prüfung der Bitumen im Anlieferungszustand und nach 45 min Rührzeit

Temperatur [°C]	<b>50/70 (1)_AL</b>		<b>50/70 (2)_AL</b>		<b>70/100_AL</b>	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	392.630	71,0	455.530	75,2	241.220	77,6
40	69.498	76,9	75.821	80,9	41.378	82,6
50	13.002	81,7	13.930	84,9	7.839	86,0
60	2.845	85,2	3.015	87,5	1.734	88,2
70	768	87,5	809	89,0	481	89,2
80	247	88,8	261	89,7	160	89,7
90	93	89,1	100	89,9	64	89,9
	<b>50/70 (1)_45 min</b>		<b>50/70 (2)_45 min</b>		<b>70/100_45 min</b>	
30	613.365	65,8	751.060	71,5	439.340	72,7
40	118.320	72,3	127.895	77,7	77.936	78,7
50	23.313	78,0	23.501	82,6	14.729	83,4
60	5.221	82,6	5.021	86,1	3.181	86,6
70	1.394	85,8	1.278	88,2	821	88,6
80	435	87,9	401	89,3	266	89,5
90	158	89,1	147	89,6	100	89,7

**Tabelle 25:** Mittelwerte der Ergebnisse des T-Sweeps nach AL DSR-Prüfung von Bitumen 50/70 (1) nach verschiedenen Rührzeiten und nach Laboralterung

	50/70 (1)_30 min		50/70 (1)_45 min		50/70 (1)_60 min	
Temperatur [°C]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	557.945	67,3	613.365	65,8	717.765	63,8
40	107.815	73,4	118.320	72,3	144.570	70,6
50	21.328	78,8	23.313	78,0	28.843	76,5
60	4.764	83,2	5.221	82,6	6.461	81,5
70	1.275	86,2	1.394	85,8	1.709	85,1
80	400	88,1	435	87,9	529	87,5
90	146	89,2	158	89,1	189	88,9
	50/70 (1)_90 min		50/70 (1)_120 min			
30	1.003.665	60,5	1.174.365	59,4		
40	205.225	67,5	240.800	66,1		
50	42.261	73,7	50.311	72,4		
60	9.505	79,4	11.400	78,2		
70	2.465	83,6	2.957	82,8		
80	739	86,6	877	86,1		
90	255	88,5	299	88,2		
	50/70 (1)_RTFOT		50/70 (1)_PAV			
30	894.920	59,9	320.830	54,1		
40	221.560	67,2	348.270	60,0		
50	46.106	73,3	156.475	63,5		
60	10.438	78,9	38.261	69,8		
70	2.672	83,3	10.000	76,0		
80	801	86,3	2.811	81,3		
90	272	88,3	864	85,1		

**Tabelle 26:** Mittelwerte der Ergebnisse des BBR der Bitumen nach verschiedenen Rührzeiten

	Biegebruchsteifigkeit [MPa]		m-Wert [-]		Kritische Temperaturen [°C]	
	-16 °C	-22 °C	-16 °C	-22 °C	T <sub>S=300</sub>	T <sub>m=0,3</sub>
50/70 (1)_30 min	182	349	0,351	0,305	-20,2	-22,4
50/70 (2)_45 min	204	412	0,335	0,277	-18,8	-19,6
70/100_45 min	191	386	0,355	0,280	-19,4	-20,4

**Tabelle 27:** Mittelwerte der Dichte der Bitumen im Anlieferungszustand

	Dichte [g/cm³]
50/70 (1)_AL	1,035
50/70 (2)_AL	1,039
70/100_AL	1,036

**Tabelle 28:** Ergebnisse der SARA-Fraktionsanteile der Bitumen im Anlieferungszustand

[%]	Asphaltene	Harze	Aromaten	Gesättigte Kohlenwasserstoffe
50/70 (1)_AL	22,2	28,6	45,0	4,2
50/70 (2)_AL	17,4	29,5	48,9	4,2
70/100_AL	14,4	29,3	51,1	5,2

## C.2 Recycelte thermoplastische Kunststoffe

**Tabelle 29:** Mittelwerte der Dichte der recycelten thermoplastischen Kunststoffe

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
<b>LDPE1-PPro</b>	0,936
<b>LDPE2-PPro</b>	0,928
<b>LDPE-PCon</b>	1,013
<b>HDPE-PPro</b>	0,994
<b>HDPE-PCon</b>	0,930
<b>PP1-PPro</b>	0,973
<b>PP2-PPro</b>	0,897
<b>PP-PCon</b>	0,895

**Tabelle 30:** Ergebnisse (Einzelwerte) der TGA der recycelten thermoplastischen Kunststoffe

	Zersetzung [%]
<b>LDPE1-PPro</b>	97,51
<b>LDPE2-PPro</b>	99,43
<b>LDPE-PCon</b>	88,19
<b>HDPE-PPro</b>	93,54
<b>HDPE-PCon</b>	98,06
<b>PP1-PPro</b>	86,73
<b>PP2-PPro</b>	97,38
<b>PP-PCon</b>	95,87

**Tabelle 31:** Charakteristische Temperaturen (Einzelwerte) der TGA der recycelten Kunststoffe

	Temperatur [°C] zu Beginn der Zersetzung	Temperaturspanne [°C] bis zum Ende der Zersetzung
LDPE1-PPro	441,4	32,6
LDPE2-PPro	441,4	32,2
LDPE-PCon	435,6	36,8
HDPE-PPro: Stufe 1	437,7	35,7
HDPE-PPro: Stufe 2	665,3	28,3
HDPE-PCon	439,0	40,2
PP1-PPro	400,0	45,9
PP2-PPro	417,9	41,0
PP-PCon	425,1	36,2

### **FTIR**

Die nachfolgenden Extinktionsspektren der FTIR (Abbildung 96, Abbildung 97, Abbildung 98) enthalten Beschriftungen an den Banden. In schwarzer Schrift sind die für die jeweilige Kunststoffsorte typischen molekularen Verbindungen und in roter Schrift sind sortenuntypische Peaks, die in reiner Form nicht vorkommen, bei der entsprechenden Wellenzahl markiert. Die sortenuntypischen Verbindungen basieren auf Erfahrungen aus der Literatur und sind daher lediglich als Orientierung zu verstehen.

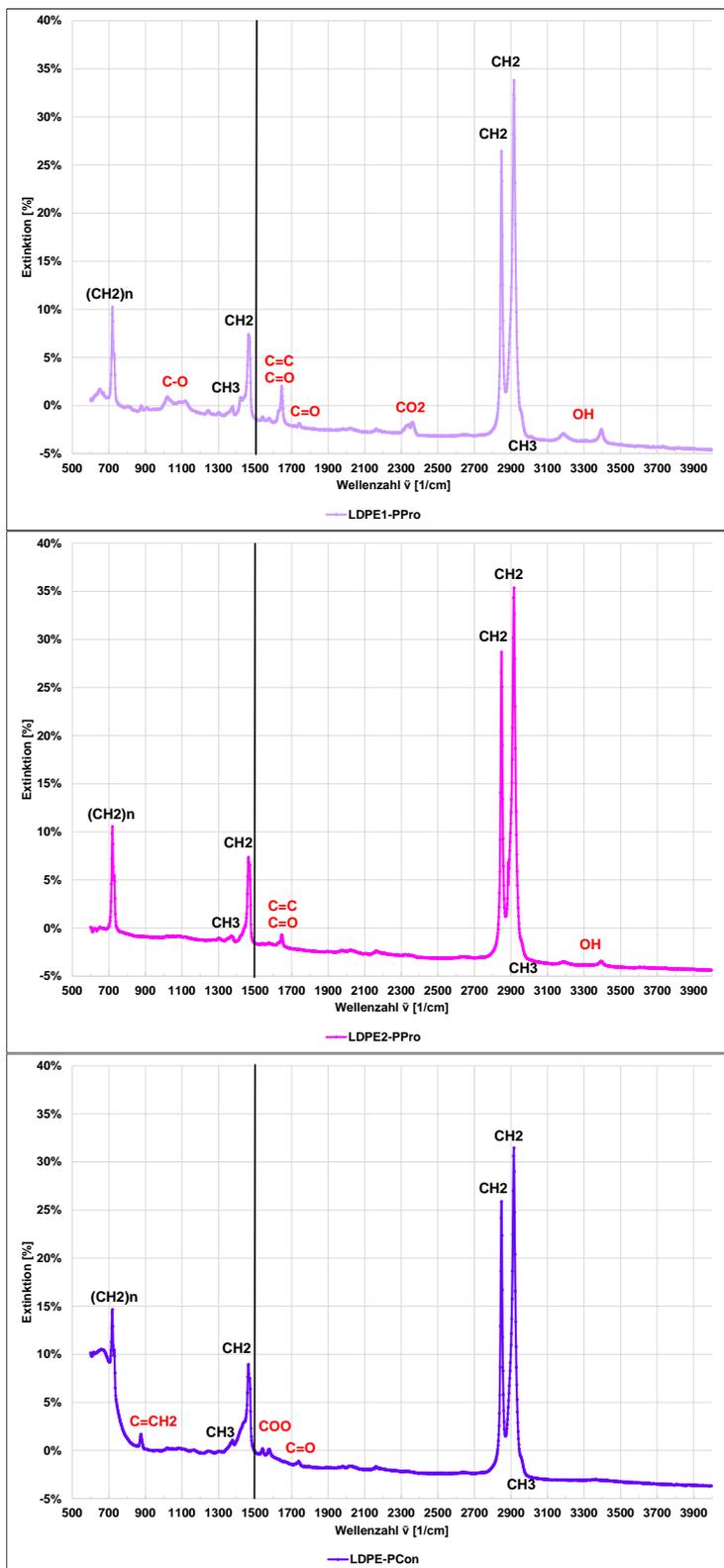


Abbildung 96: Extinktionsspektren der FTIR von LDPE1-PPro (oben), LDPE2-PPro (Mitte) und LDPE-PCon (unten)

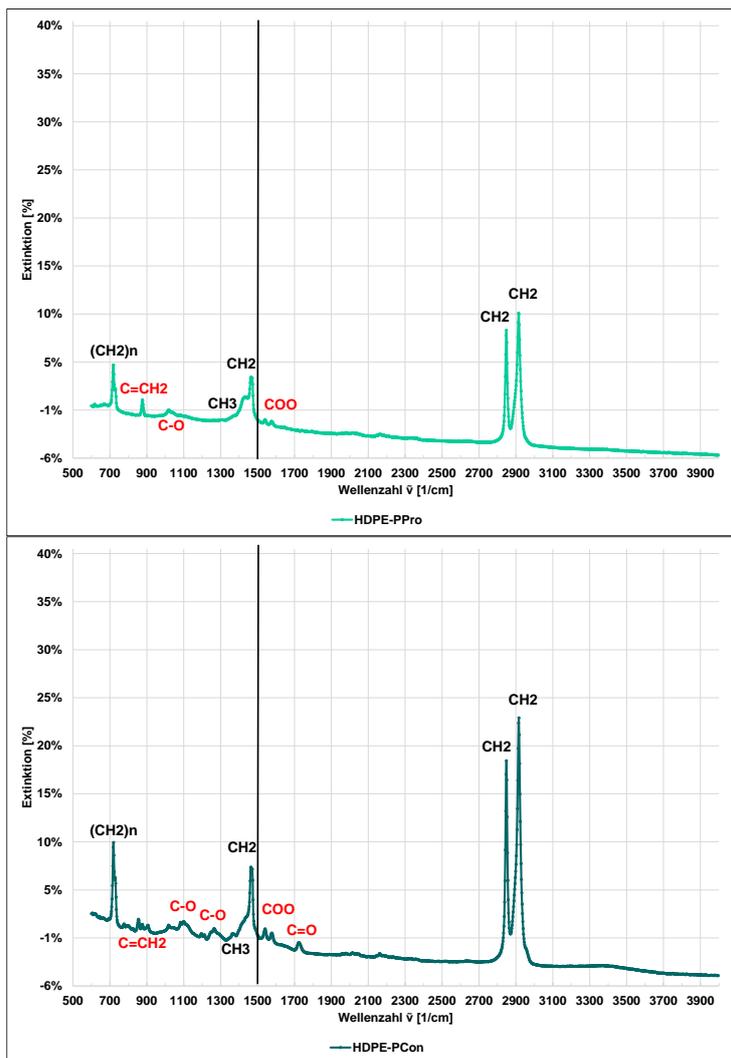


Abbildung 97: Extinktionsspektren der FTIR von HDPE-PPro (oben) und HDPE-PCon (unten)

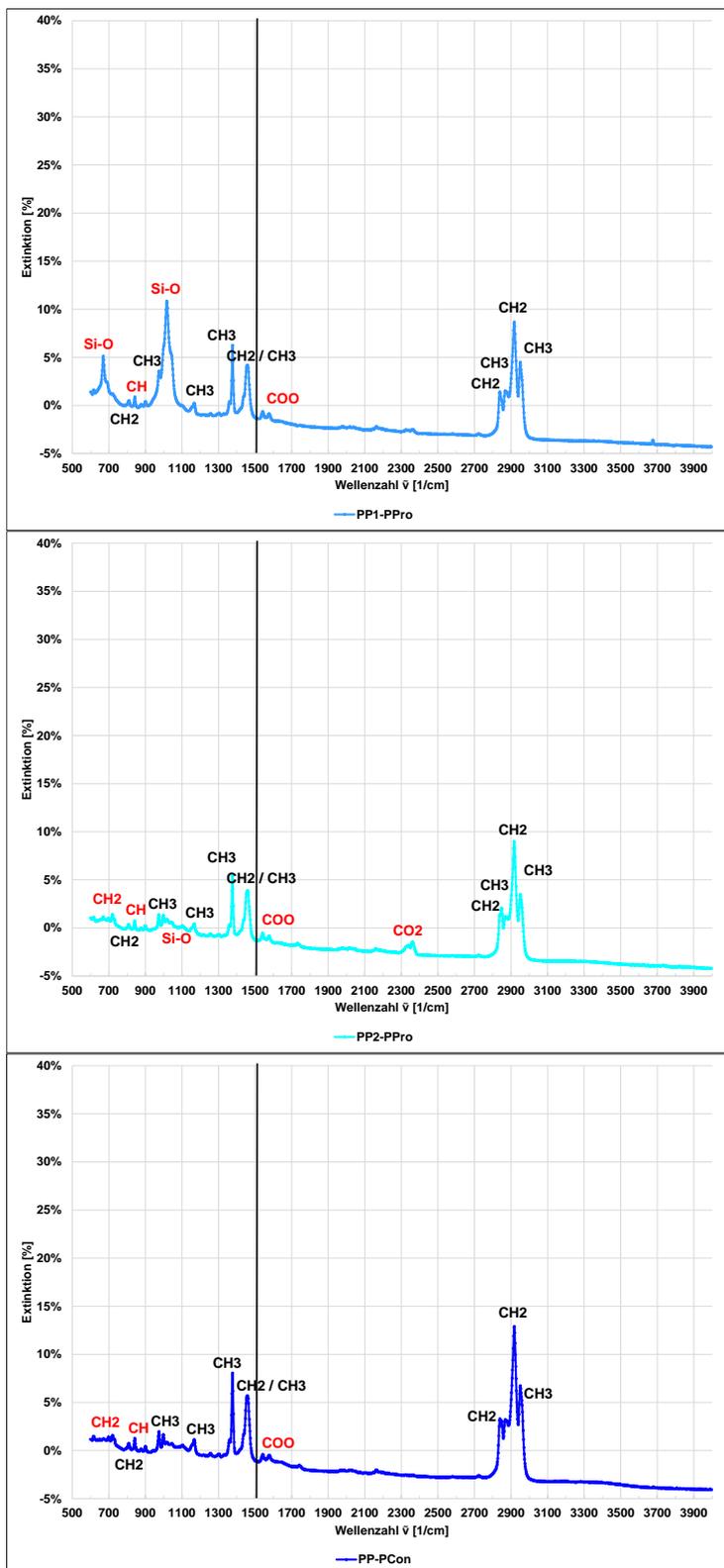


Abbildung 98: Extinktionsspektren der FTIR von PP1-PPro (oben), PP2-PPro (Mitte) und PP-PCon (unten)

Tabelle 32: Mittelwerte verschiedener Kurvenparameter aus der DSC der recycelten thermoplastischen Kunststoffe

1. Aufheizen							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_m$ [J/g]	Kristallisations- grad K [K.-%] *	Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eim}$ [°C]	Schmelz- temperatur $T_{pm}$ [°C]	$\Delta T_m$ = $T_{pm} - T_{eim}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
LDPE1-PPro	96,16	32,8	109,0	125,7	16,7	0,65	16,6
LDPE2-PPro	112,70	38,5	113,6	127,2	13,6	0,97	11,2
LDPE-PCon	95,16	32,5	114,5	126,0	11,6	0,75	12,5
HDPE-PPro	141,70	48,4	120,6	131,1	10,5	1,59	10,5
HDPE-PCon	108,35	37,0	115,6	127,8	12,2	1,19	8,9
PP1-PPro	51,76	25,0	153,4	169,3	15,8	0,63	13,1
PP2-PPro	77,21	37,3	151,9	166,8	14,8	0,81	12,3
PP-PCon	71,93	34,8	152,3	167,9	15,6	0,72	13,8
* mit der Enthalpie $\Delta H_m^0$ für den reinen Kristall PE = 293 J/g und PP = 207J/g							
Abkühlen							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_c$ [J/g]		Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eic}$ [°C]	Kristall- isations- temperatur $T_{pc}$ [°C]	$\Delta T_c$ = $T_{pc} - T_{eic}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
LDPE1-PPro	103,65	-	116,0	110,5	5,5	0,89	33,5
LDPE2-PPro	130,70		116,1	109,6	6,5	1,36	26,6
LDPE-PCon	104,50		116,5	110,5	6,0	0,94	31,0
HDPE-PPro	168,95		119,0	111,2	7,7	2,54	18,7
HDPE-PCon	135,60		115,3	107,9	7,3	1,86	19,1
PP1-PPro	77,66		125,5	117,2	8,3	1,66	13,8
PP2-PPro	88,28		124,3	120,7	3,6	2,90	7,6
PP-PCon	89,11		123,8	119,1	4,7	2,05	12,4
2. Aufheizen							
	Enthalpie- Änderung $\Delta H_m$ [J/g]	Kristallisations- grad K [K.-%] *	Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eim}$ [°C]	Schmelz- temperatur $T_{pm}$ [°C]	$\Delta T_m$ = $T_{pm} - T_{eim}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
LDPE1-PPro	102,35	34,9	115,5	126,0	10,5	0,58	28,5
LDPE2-PPro	126,35	43,1	115,6	126,3	10,7	0,90	19,8
LDPE-PCon	101,75	34,7	114,6	125,1	10,5	0,59	26,3
HDPE-PPro	158,85	54,2	120,9	132,1	11,2	1,65	11,4
HDPE-PCon	124,90	42,6	113,8	127,7	13,9	1,17	12,5
PP1-PPro	72,53	35,0	152,0	167,2	15,1	0,71	15,0
PP2-PPro	85,69	41,4	153,8	163,3	9,5	0,89	10,4
PP-PCon	86,38	41,7	151,4	164,5	13,1	0,74	14,0
* mit der Enthalpie $\Delta H_m^0$ für den reinen Kristall PE = 293 J/g und PP = 207J/g							

## D Ergebnisse der Untersuchungen zu Modifikationsprozessen

### D.1 Zugabemenge

**Tabelle 33:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT1 der rKmB mit Bitumen 50/70 und verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro, HDPE-PPro sowie PP1-PPro

Temperatur [°C]	LDPE2_3 M.-%		LDPE2_5 M.-%		LDPE2_8 M.-%	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	836.540	63,1	1.117.250	57,4	1.378.685	55,3
40	160.355	70,6	237.945	64,9	445.520	57,6
50	32.093	76,6	52.730	70,4	117.790	61,0
60	7.321	81,5	13.663	74,3	35.489	63,7
70	2.081	84,7	4.311	76,3	13.441	64,2
80	682	86,7	1.686	76,8	6.435	63,3
90	257	87,5	757	75,9	3.660	60,9
	HDPE_3 M.-%		HDPE_5 M.-%		HDPE_8 M.-%	
30	1.135.300	55,7	895.145	59,0	666.250	47,0
40	266.995	60,3	430.605	53,7	733.225	47,5
50	67.033	63,5	133.345	54,5	410.605	42,1
60	18.904	65,9	44.812	56,6	173.520	50,0
70	6.369	66,8	17.673	58,1	84.594	56,5
80	2.554	66,8	8.137	59,7	45.537	61,2
90	1.178	66,0	4.264	60,8	26.734	64,2
	PP1_3 M.-%		PP1_5 M.-%		PP1_8 M.-%	
30	854.535	63,9	881.190	61,2	818.030	64,1
40	178.525	69,9	273.285	67,4	346.095	65,4
50	36.327	75,7	56.238	74,2	75.009	71,7
60	8.335	80,8	12.802	79,8	17.828	77,0
70	2.270	84,2	3.408	83,7	4.926	80,8
80	723	86,5	1.080	86,2	1.594	83,1
90	262	87,8	390	87,6	590	84,3

**Tabelle 34:** Mittelwerte der Ergebnisse des BBR der rKmB mit Bitumen 50/70 und verschiedenen Zugabemengen LDPE2-PPro, HDPE-PPro sowie PP1-PPro

	Biegekiechsteifigkeit [MPa]		m-Wert [-]		Kritische Temperaturen [°C]	
	-16 °C	-22 °C	-16 °C	-22 °C	T <sub>S=300</sub>	T <sub>m=0,3</sub>
LDPE2_3 M.-%	220	413	0,334	0,273	-18,5	-19,3
LDPE2_5 M.-%	209	374	0,333	0,254	-19,3	-18,4
LDPE2_8 M.-%	228	411	0,302	0,243	-18,4	-16,2
HDPE_3 M.-%	204	410	0,317	0,253	-18,8	-17,5
HDPE_5 M.-%	216	408	0,302	0,254	-18,6	-16,2
HDPE_8 M.-%	213	416	0,271	0,235	-18,6	-11,1
PP1_3 M.-%	214	408	0,315	0,243	-18,7	-17,2
PP1_5 M.-%	249	426	0,308	0,248	-17,7	-16,8
PP1_8 M.-%	235	431	0,281	0,238	-18,0	-13,2

## D.2 Mischparameter Temperatur

**Tabelle 35:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT1 der rKmB mit Bitumen 50/70 und LDPE1-PPro bei verschiedenen Mischtemperaturen

Temperatur [°C]	LDPE1_120 °C		LDPE1_150 °C		LDPE1_170 °C	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	438.750	65,3	1.097.800	59,2	362.290	59,2
40	87.089	71,7	229.830	66,9	315.510	62,2
50	18.582	76,6	52.242	72,6	75.575	67,4
60	4.458	80,0	13.093	77,5	20.887	71,5
70	1.273	79,5	3.812	81,0	6.702	74,0
80	443	74,1	1.284	82,5	2.540	74,5
90	194	69,7	502	82,4	1.140	73,3
	LDPE1_180 °C					
30	1.159.380	53,8				
40	388.960	60,2				
50	109.535	63,9				
60	32.139	67,5				
70	11.435	69,1				
80	4.695	69,1				
90	2.094	68,2				

### D.3 Mischparameter Zeit

**Tabelle 36:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT1 der rKMB mit Bitumen 50/70 und verschiedenen Zugabemengen LDPE1-PPro, HDPE-PPro sowie PP1-PPro bei verschiedenen Mischzeiten

	LDPE1_30 min		LDPE1_45 min		LDPE1_60 min	
Temperatur [°C]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	1.106.450	57,3	1.233.250	56,3	1.376.950	55,4
40	241.415	64,0	275.775	62,8	311.870	61,8
50	57.071	69,0	66.715	67,5	76.424	66,2
60	15.095	73,0	18.185	71,0	21.176	69,5
70	4.546	75,7	5.649	73,0	6.696	71,2
80	1.615	77,0	2.060	73,7	2.478	71,5
90	680	76,5	887	72,6	1.086	70,0
	LDPE1_90 min		HDPE_3 M.-%_30 min		HDPE_3 M.-%_45 min	
30	1.306.800	55,5	1.135.300	55,7	1.088.450	57,2
40	299.900	61,5	266.995	60,3	243.260	62,8
50	74.727	65,6	67.033	63,5	57.633	67,2
60	20.994	68,6	18.904	65,9	15.177	70,8
70	6.746	70,0	6.369	66,8	4.663	72,9
80	2.555	69,9	2.554	66,8	1.711	73,7
90	1.136	68,0	1.178	66,0	721	72,9
	HDPE_5 M.-%_45 min		HDPE_5 M.-%_60 min		HDPE_5 M.-%_90 min	
30	1.724.550	49,5	2.034.200	48,7	1.563.400	51,9
40	462.215	54,2	538.115	53,4	573.200	53,8
50	132.110	56,8	152.645	56,3	194.290	54,3
60	41.380	59,0	47.626	59,0	62.083	57,5
70	15.148	59,9	17.388	60,4	22.599	59,7
80	6.508	60,3	7.327	61,3	9.506	61,3
90	3.207	60,2	3.508	61,7	4.592	62,2
	PP1_30 min		PP1_45 min		PP1_60 min	
30	881.190	61,2	1.466.350	55,2	1.696.000	54,2
40	273.285	67,4	332.240	61,6	384.920	60,6
50	56.238	74,2	78.360	67,2	90.842	66,4
60	12.802	79,8	20.301	72,5	23.294	72,1
70	3.408	83,7	6.005	76,4	6.722	76,7
80	1.080	86,2	2.037	79,0	2.209	79,9
90	390	87,6	784	80,3	819	81,7
	PP1_90 min					
30	1.934.950	52,2				
40	498.650	58,2				
50	128.910	64,0				
60	33.359	70,1				
70	9.552	75,2				
80	3.063	79,0				
90	1.104	81,3				

## D.4 Lagestabilität

**Tabelle 37:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT1 der rKMB mit Bitumen 50/70 und LDPE1-PPro, HDPE-PPro sowie PP1-PPro zur Bestimmung der Lagestabilität (Tubentest)

Temperatur [°C]	LDPE1_45 min_5 M.-% _Tubentest (unten)		HDPE_45 min_5 M.-% _Tubentest (unten)		PP1_45 min_5 M.-% _Tubentest (unten)	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	1.533.500	59,5	1.429.250	60,3	849.415	63,8
40	323.745	66,7	283.860	67,6	158.390	70,8
50	68.235	72,6	57.449	73,8	30.887	76,7
60	15.624	77,9	12.763	79,3	6.873	81,7
70	3.935	82,3	3.280	83,5	1.816	85,2
80	1.141	85,7	1.017	86,2	571	87,5
90	385	87,5	349	88,0	209	88,8

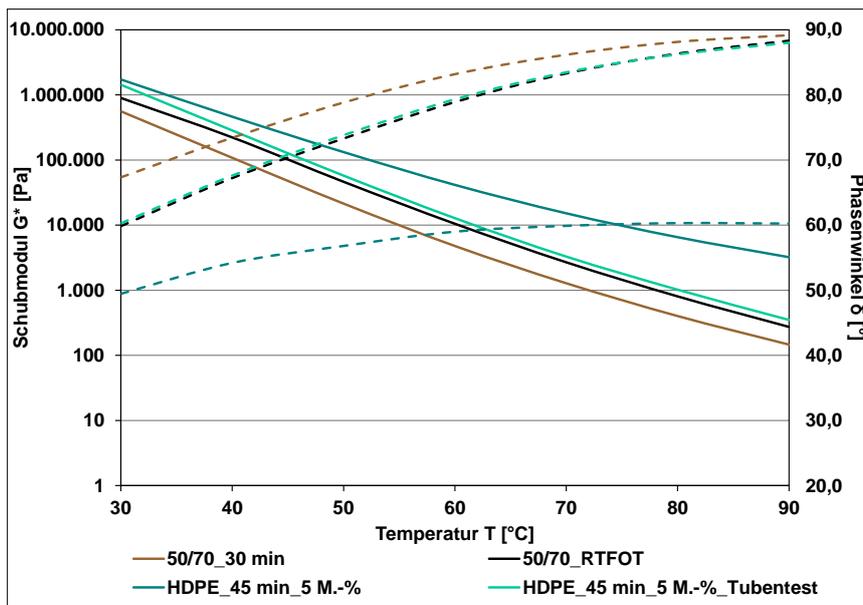


Abbildung 99: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 und der rKMB mit HDPE-PPro nach dem Tubentest

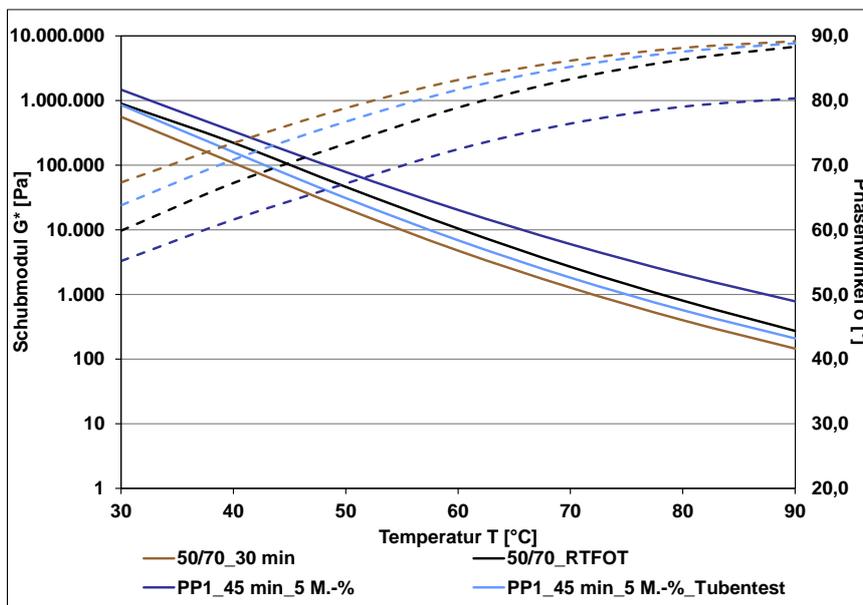


Abbildung 100: Ergebnisse des modT1 von Bitumen 50/70 und der rKMB mit PP1-PPro nach dem Tubentest

## E Ergebnisse der Untersuchungen zu Wechselwirkungen der rKMB

### E.1 Rheologische Eigenschaften

**Tabelle 38:** Mittelwerte der Ergebnisse des  $\text{mod}T_{2s}$  bzw.  $\text{mod}T_{2k}$  der rKMB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und LDPE

Temperatur [°C]	50/70_LDPE1-PPro_S		50/70_LDPE2-PPro_S		50/70_LDPE-PCon_S	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
20	8.000.000	46,0	7.690.650	49,7	7.000.000	51,0
30	1.973.350	54,0	1.886.750	56,9	1.645.250	59,4
40	411.600	61,8	376.060	64,1	318.490	66,2
50	95.507	67,1	83.172	68,8	69.337	70,4
60	24.758	72,1	21.464	72,4	17.625	73,1
70	7.515	75,4	6.700	75,2	5.338	74,4
80	2.641	77,2	2.464	77,3	1.927	74,7
90	1.074	77,5	1.071	77,4	820	73,4
100	462	76,6	527	75,0	371	71,0
110	204	76,5	246	72,7	160	70,5
120	62	84,2	59	80,3	52	82,5
130	25	89,4	22	87,8	25	84,8
140	13	90,0	11	89,4	12	87,3
150	7	90,0	6	90,0	7	86,8
	70/100_LDPE1-PPro_S		70/100_LDPE2-PPro_S		70/100_LDPE-PCon_S	
20	5.000.000	49,0	4.996.350	49,6	7.000.000	53,0
30	1.227.450	56,2	1.039.050	60,7	1.015.900	60,6
40	272.225	63,4	188.620	69,2	202.830	67,2
50	63.062	70,6	37.165	74,7	44.795	71,3
60	15.687	76,4	8.719	78,0	11.813	73,4
70	4.650	79,7	2.665	79,2	3.842	74,6
80	1.646	81,0	1.029	78,8	1.477	75,4
90	685	80,9	470	77,0	654	74,9
100	300	80,4	217	74,8	311	71,6
110	136	80,5	92	74,7	135	70,3
120	42	86,1	24	84,6	36	83,4
130	18	88,2	11	83,0	15	87,0
140	10	88,0	6	78,4	8	85,3
150	6	85,8	4	72,8	5	83,3

Fortsetzung nächste Seite

	50/70_LDPE1-PPro_K		50/70_LDPE2-PPro_K		50/70_LDPE-PCon_K	
150	10	87,0	8	89,0	9	88,0
140	14	87,3	11	90,0	13	88,0
130	23	87,7	18	89,9	20	88,6
120	40	88,8	32	90,0	36	89,2
110	80	88,9	65	89,9	71	89,0
100	169	89,2	134	89,7	143	89,4
90	398	89,0	311	89,3	327	89,1
80	1.064	88,1	812	88,2	861	88,2
70	3.250	86,2	2.415	86,3	2.603	86,5
60	11.512	83,1	8.423	83,3	9.153	83,8
50	48.070	78,5	35.815	78,6	38.721	79,5
40	242.445	72,1	185.100	72,4	197.830	73,6
30	1.400.550	62,7	1.083.950	63,9	1.178.500	65,0
20	7.040.700	52,1	6.508.800	54,6	5.656.800	56,7
	70/100_LDPE1-PPro_K		70/100_LDPE2-PPro_K		70/100_LDPE-PCon_K	
150	6	79,5	5	72,6	6	83,0
140	8	82,4	7	78,3	8	87,5
130	13	85,8	11	82,4	13	88,4
120	23	87,4	18	85,9	23	88,6
110	45	88,3	35	87,3	45	89,0
100	94	89,1	70	88,8	90	89,5
90	215	89,2	156	89,0	202	89,4
80	562	88,7	383	88,8	514	88,8
70	1.679	87,3	1.077	87,2	1.490	87,5
60	5.827	84,9	3.548	85,1	5.004	85,1
50	24.556	80,8	14.809	81,2	20.815	81,2
40	128.715	75,0	79.043	75,9	105.590	75,7
30	797.370	66,4	489.305	68,1	641.450	68,0
20	4.906.850	54,0	3.120.300	58,0	5.000.000	60,0

**Tabelle 39:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT<sub>2s</sub> bzw. modT<sub>2k</sub> der rKmB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und HDPE

	<b>50/70_HDPE-PPro_S</b>		<b>50/70_HDPE-PCon_S</b>	
Temperatur [°C]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]
20	5.548.900	51,4	10.000.000	51,0
30	1.624.285	56,6	1.567.750	61,2
40	525.580	63,2	285.755	69,7
50	117.110	70,3	56.070	75,3
60	27.744	76,4	12.774	79,5
70	7.543	80,4	3.554	81,8
80	2.401	82,7	1.219	82,3
90	906	83,7	509	81,3
100	396	83,8	247	79,6
110	198	83,5	119	78,5
120	87	84,4	42	85,4
130	44	84,6	19	88,0
140	23	84,7	10	88,2
150	13	84,6	6	87,7
	<b>70/100_HDPE-PPro_S</b>		<b>70/100_HDPE-PCon_S</b>	
20	7.097.400	48,0	5.317.400	53,3
30	1.589.550	54,5	935.210	64,7
40	337.955	62,5	152.160	73,1
50	75.818	70,0	28.077	77,7
60	18.438	76,0	6.247	80,5
70	5.358	79,4	1.789	81,8
80	1.851	81,4	658	81,2
90	758	82,2	293	78,6
100	363	82,1	142	76,4
110	186	82,1	60	76,9
120	66	78,6	21	85,7
130	27	83,5	11	83,3
140	14	85,0	7	80,2
150	8	83,9	4	74,0
	<b>50/70_HDPE-PPro_K</b>		<b>50/70_HDPE-PCon_K</b>	
150	15	81,1	8	87,6
140	19	84,4	11	89,2
130	31	86,3	18	89,7
120	55	87,1	33	89,6
110	111	88,3	66	89,5
100	209	88,9	131	89,6
90	558	87,8	295	89,3
80	1.611	85,9	759	88,5
70	5.004	83,6	2.276	86,9
60	17.935	80,2	8.154	84,1
50	77.413	74,9	35.015	79,9
40	377.830	68,2	186.275	74,0
30	2.025.100	58,9	1.127.200	65,5
20	10.375.000	50,2	5.000.000	55,0

	70/100_HDPE-PPro_K		70/100_HDPE-PCon_K		
150	12	77,6	6	77,8	
140	15	80,7	8	83,6	
130	20	84,2	13	87,0	
120	33	85,3	23	87,6	
110	59	87,6	43	88,5	
100	109	88,6	84	89,1	
90	263	88,2	181	89,3	
80	799	86,0	440	88,9	
70	2.425	84,3	1.255	87,7	
60	8.574	81,9	4.308	85,5	
50	38.596	77,6	18.257	81,8	
40	203.875	71,3	97.496	76,4	
30	1.178.250	61,7	603.900	68,8	
20	6.534.450	50,1	3.000.000	60,0	

**Tabelle 40:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT<sub>S</sub> von 30 bis 90 °C (ohne Vorheiztemperatur) der rKmB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und PP

Temperatur [°C]	50/70_PP1-PPro		50/70_PP2-PPro		50/70_PP-PCon	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]
30	1.719.200	56,2	1.446.700	59,0	1.325.550	59,7
40	396.260	59,6	318.930	62,8	296.025	64,1
50	106.015	62,0	78.115	65,2	71.604	67,4
60	33.184	65,6	22.418	67,4	19.969	70,3
70	12.780	68,5	7.729	68,4	6.656	71,8
80	5.809	71,3	3.150	68,9	2.630	72,4
90	3.004	73,4	1.500	68,9	1.214	72,3
	70/100_PP1-PPro		70/100_PP2-PPro		70/100_PP-PCon	
30	990.105	58,6	985.660	56,6	877.235	60,4
40	226.810	61,3	239.540	58,5	191.980	64,8
50	60.970	62,2	70.253	59,6	47.920	67,7
60	19.608	63,7	24.278	63,3	13.776	69,9
70	7.816	64,9	10.253	66,8	4.797	70,3
80	3.649	66,7	4.969	70,0	1.999	70,1
90	1.948	68,4	2.738	72,2	959	69,7

**Tabelle 41:** Beispielhafte Einzelwerte des  $\text{modT}_{2s}$  (mit Vorheiztemperatur) der rKmB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und PP

Temperatur [°C]	50/70_PP1-PPro_S		50/70_PP2-PPro_S		50/70_PP-PCon_S	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel $\delta$ [°]
30	500.000	68,0	350.000	65,0	1.304.300	63,9
40	225.980	73,1	150.000	70,0	238.810	72,4
50	45.087	79,3	65.538	73,8	47.202	78,4
60	9.924	83,8	16.206	78,1	10.692	82,9
70	2.550	86,5	4.563	81,2	2.853	85,7
80	784	88,0	1.544	82,8	903	87,1
90	288	88,5	618	84,8	343	87,3
100	122	88,4	278	85,6	148	86,8
110	57	87,8	138	85,5	71	85,8
120	29	86,8	76	84,9	36	85,1
130	16	84,6	45	84,4	20	83,6
140	9	82,9	28	83,9	12	81,8
150	6	82,6	17	81,6	8	79,5
160	4	77,8	6	82,6	4	77,4
170	3	73,1	3	83,9	3	73,3
180	2	69,5	2	82,4	2	67,8
	70/100_PP1-PPro_S		70/100_PP2-PPro_S		70/100_PP-PCon_S	
30	971.480	61,9	932.830	61,3	668.370	68,5
40	202.120	66,2	200.600	63,6	118.590	75,9
50	47.281	68,8	51.797	63,1	23.110	81,0
60	12.627	72,6	15.684	64,9	5.208	84,5
70	3.899	75,2	5.503	68,8	1.413	86,3
80	1.346	78,1	2.136	73,4	464	86,8
90	520	80,5	918	76,9	184	86,3
100	233	81,5	425	79,4	83	85,7
110	114	82,1	208	81,2	40	85,1
120	59	82,2	109	82,0	21	83,4
130	32	81,9	59	81,9	12	82,8
140	18	80,9	33	82,1	7	81,3
150	11	79,9	18	82,4	4	79,8
160	5	76,7	7	76,8	3	79,8
170	3	66,6	3	74,4	2	76,6
180	2	60,2	2	71,2	2	73,2

Fortsetzung nächste Seite

	<b>50/70_PP1-PPro_K</b>		<b>50/70_PP2-PPro_K</b>		<b>50/70_PP-PCon_K</b>	
180	3	66,7	3	68,5	3	65,8
170	5	73,9	4	73,8	4	74,0
160	9	75,5	5	79,3	6	78,2
150	12	79,2	8	82,3	9	79,4
140	18	80,0	14	83,1	14	81,3
130	56	75,7	31	80,7	38	74,3
120	129	75,4	73	81,4	114	79,0
110	244	79,4	152	82,8	241	78,9
100	505	79,8	331	82,5	449	77,8
90	1.121	80,3	777	82,0	946	76,8
80	2.842	79,7	2.068	80,9	2.228	76,3
70	8.291	77,5	6.230	78,7	6.105	75,1
60	27.255	72,9	21.114	75,0	19.517	73,1
50	104.480	65,9	85.626	69,1	76.356	68,5
40	414.120	59,2	370.610	63,2	325.690	62,9
30	1.000.000	52,0	900.000	56,0	1.577.400	56,8
	<b>70/100_PP1-PPro_K</b>		<b>70/100_PP2-PPro_K</b>		<b>70/100_PP-PCon_K</b>	
180	2	58,3	2	68,4	2	72,6
170	3	66,8	3	75,6	2	81,3
160	5	73,7	5	76,8	3	83,4
150	7	73,4	8	77,3	5	84,3
140	12	74,1	12	77,3	7	83,8
130	24	69,7	26	70,0	11	86,9
120	108	75,7	94	76,2	32	82,3
110	192	77,0	170	79,7	73	81,3
100	367	76,1	336	79,0	149	81,5
90	756	75,2	708	78,2	340	81,5
80	1.705	74,6	1.635	77,4	864	80,9
70	4.432	72,6	4.351	75,4	2.460	79,8
60	13.087	69,6	13.251	71,8	8.140	78,1
50	47.329	66,1	48.926	66,7	34.768	74,3
40	194.100	63,7	198.100	63,3	165.900	68,6
30	979.620	59,9	973.230	59,2	875.610	61,3

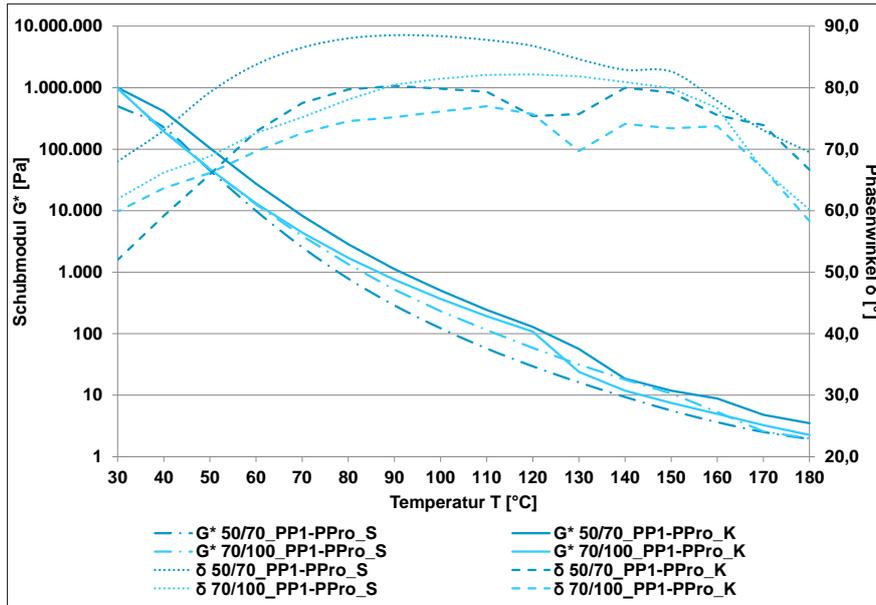


Abbildung 101: Beispielhafte Einzelwerte des  $\text{modT}_{2s}$  (mit Vorheiztemperatur) der rKmB mit PP1-PPro

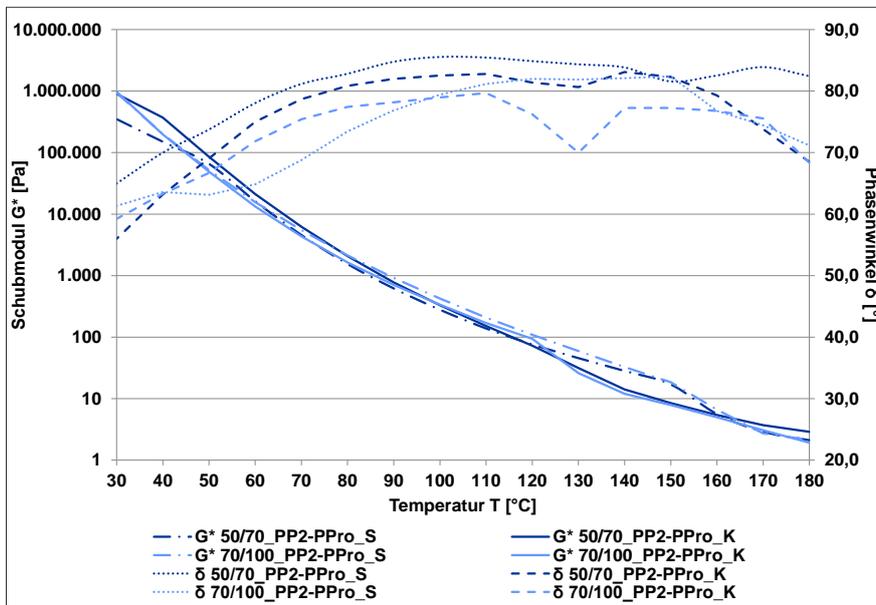


Abbildung 102: Beispielhafte Einzelwerte des  $\text{modT}_{2s}$  (mit Vorheiztemperatur) der rKmB mit PP2-PPro

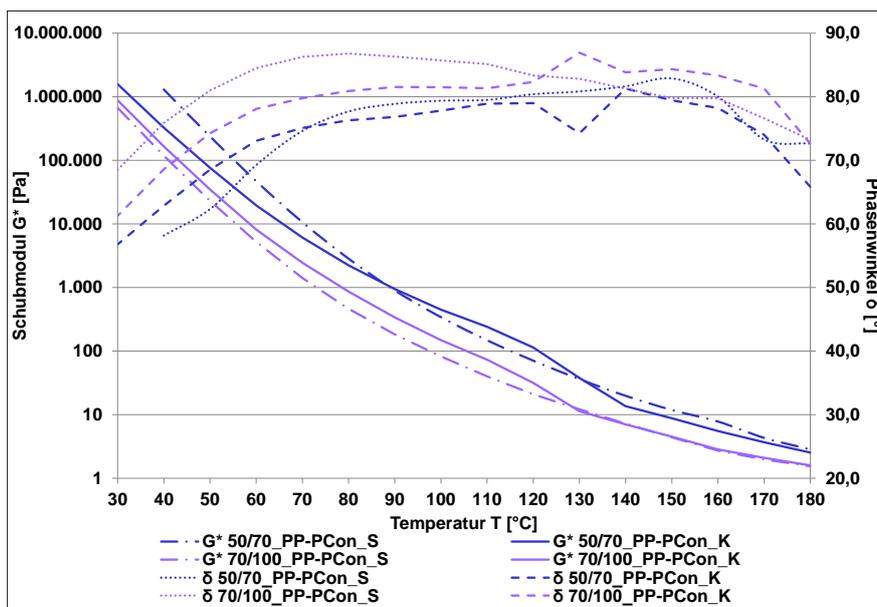


Abbildung 103: Beispielhafte Einzelwerte des  $\text{mod}T_{2s}$  (mit Vorheiztemperatur) der rKMB mit PP-PCon

Tabelle 42: Mittelwerte der Ergebnisse des BBR der rKMB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und LDPE, HDPE und PP

	Biegekriechsteifigkeit [MPa]		m-Wert [-]		Kritische Temperaturen [°C]	
	-16 °C	-22 °C	-16 °C	-22 °C	$T_{S=300}$	$T_{m=0,3}$
50/70_LDPE1-PPro	253	417	0,292	0,243	-17,7	-14,9
50/70_LDPE2-PPro	268	405	0,296	0,234	-17,4	-15,6
50/70_LDPE-PCon	266	511	0,306	0,241	-16,8	-16,6
70/100_LDPE1-PPro	198	379	0,332	0,274	-19,4	-19,4
70/100_LDPE2-PPro	203	379	0,331	0,274	-19,3	-19,2
70/100_LDPE-PCon	183	381	0,335	0,272	-19,5	-19,4
50/70_HDPE-PPro	227	510	0,300	0,228	-16,8	-16,0
50/70_HDPE-PCon	265	417	0,311	0,235	-17,4	-16,9
70/100_HDPE-PPro	235	380	0,326	0,264	-18,7	-18,4
70/100_HDPE-PCon	198	373	0,345	0,272	-19,5	-19,7
50/70_PP1-PPro	254	496	0,300	0,222	-17,1	-16,0
50/70_PP2-PPro	274	483	0,303	0,254	-16,7	-16,5
50/70_PP-PCon	272	507	0,309	0,234	-16,7	-16,7
70/100_PP1-PPro	204	431	0,330	0,260	-18,5	-12,2
70/100_PP2-PPro	215	419	0,320	0,258	-18,5	-17,9
70/100_PP-PCon	221	389	0,334	0,248	-18,8	-18,4

## E.2 Thermische Eigenschaften

**Tabelle 43:** Mittelwerte verschiedener Kurvenparameter aus der DSC der rKmB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und LDPE, HDPE und PP

1. Aufheizen							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_m$ [J/g]	Kristallisations- grad K [K.-%] *	Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eim}$ [°C]	Schmelz- temperatur $T_{pm}$ [°C]	$\Delta T_m$ = $T_{pm} - T_{eim}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro	2,66	18,2	103,7	119,5	15,9	0,03	13,9
50/70_ LDPE2-PPro	3,59	24,5	107,9	120,2	12,3	0,05	11,1
50/70_ LDPE-PCon	2,74	18,7	104,6	119,6	15,0	0,03	13,1
70/100_ LDPE1-PPro	2,99	20,4	106,0	112,2	6,2	0,04	12,8
70/100_ LDPE2-PPro	4,07	27,8	107,2	119,4	12,2	0,06	11,3
70/100_ LDPE-PCon	2,86	19,5	105,0	119,5	14,5	0,04	13,7
50/70_ HDPE-PPro	4,78	32,6	118,5	122,7	4,2	0,14	4,7
50/70_ HDPE-PCon	4,72	32,2	112,7	119,6	6,8	0,10	9,0
70/100_ HDPE-PPro	4,57	31,2	118,0	122,5	4,5	0,13	4,9
70/100_ HDPE-PCon	4,75	32,4	112,0	119,2	7,1	0,09	7,4
50/70_ PP1-PPro	3,05	29,5	148,4	158,4	10,0	0,06	7,8
50/70_ PP2-PPro	3,33	32,2	149,3	158,0	8,7	0,07	7,4
50/70_ PP-PCon	2,69	31,0	146,6	157,6	11,1	0,05	7,4
70/100_ PP1-PPro	3,03	29,3	148,9	157,4	8,5	0,06	7,3
70/100_ PP2-PPro	2,83	27,4	149,1	157,3	8,1	0,07	7,8
70/100_ PP-PCon	3,04	33,6	149,1	157,3	8,2	0,06	6,1

\* mit der Enthalpie  $\Delta H_m^0$  für den reinen Kristall PE = 293 J/g und PP = 207J/g

Fortsetzung nächste Seite

Abkühlen (1. Peak)							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_c$ [J/g]		Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eic}$ [°C]	Kristall- isations- temperatur $T_{pc}$ [°C]	$\Delta T_c$ = $T_{pc} - T_{eic}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro	3,14		102,3	99,8	2,5	0,18	4,0
50/70_ LDPE2-PPro	3,91		102,0	99,4	2,5	0,25	4,2
50/70_ LDPE-PCon	3,06		101,9	99,4	2,5	0,18	4,0
70/100_ LDPE1-PPro	2,97		100,8	98,0	2,8	0,16	4,8
70/100_ LDPE2-PPro	4,20		101,3	98,9	2,5	0,27	4,1
70/100_ LDPE-PCon	3,15		101,0	98,4	2,7	0,18	4,4
50/70_ HDPE-PPro	4,45		110,1	107,9	2,2	0,24	5,1
50/70_ HDPE-PCon	4,57		103,0	100,8	2,2	0,37	3,6
70/100_ HDPE-PPro	4,40		108,8	106,7	2,1	0,24	5,0
70/100_ HDPE-PCon	4,86		100,9	98,6	2,2	0,35	3,9
50/70_ PP1-PPro	3,45		113,6	109,7	3,8	0,21	4,8
50/70_ PP2-PPro	3,33		114,0	110,4	3,6	0,23	4,7
50/70_ PP-PCon	3,58		116,6	113,3	3,3	0,22	4,6
70/100_ PP1-PPro	3,41		113,4	109,6	3,8	0,23	4,7
70/100_ PP2-PPro	3,42		113,1	109,3	3,8	0,21	4,8
70/100_ PP-PCon	3,90		115,9	112,3	3,5	0,24	4,6

Fortsetzung nächste Seite

Abkühlen (2. Peak)							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_c$ [J/g]		Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eic}$ [°C]	Kristall- isations- temperatur $T_{pc}$ [°C]	$\Delta T_c$ = $T_{pc} - T_{eic}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro	-		-	-	-	-	-
50/70_ LDPE2-PPro	0,48		58,7	55,7	2,9	**	**
50/70_ LDPE-PCon	-		-	-	-	-	-
70/100_ LDPE1-PPro	-		-	-	-	-	-
70/100_ LDPE2-PPro	0,64		58,7	56,2	2,4	**	**
70/100_ LDPE-PCon	-		-	-	-	-	-
50/70_ HDPE-PPro	0,75		62,7	60,3	2,5	**	**
50/70_ HDPE-PCon	-		-	-	-	-	-
70/100_ HDPE-PPro	0,65		61,9	59,5	2,5	**	**
70/100_ HDPE-PCon	-		-	-	-	-	-
50/70_ PP1-PPro	-		-	-	-	-	-
50/70_ PP2-PPro	-		-	-	-	-	-
50/70_ PP-PCon	-		-	-	-	-	-
70/100_ PP1-PPro	-		-	-	-	-	-
70/100_ PP2-PPro	-		-	-	-	-	-
70/100_ PP-PCon	-		-	-	-	-	-
** keine sinnvolle Ermittlung möglich							
Fortsetzung nächste Seite							

<b>2. Aufheizen</b>							
	Enthalpie- Änderung $\Delta H_m$ [J/g]	Kristallisations- grad K [K.-%] *	Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eim}$ [°C]	Schmelz- temperatur $T_{pm}$ [°C]	$\Delta T_m$ = $T_{pm} - T_{eim}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
<b>50/70_ LDPE1-PPro</b>	2,07	14,1	111,9	114,8	2,9	0,04	7,1
<b>50/70_ LDPE2-PPro</b>	2,98	20,3	112,2	115,3	3,0	0,06	7,3
<b>50/70_ LDPE-PCon</b>	2,14	14,6	111,9	114,8	2,9	0,04	7,3
<b>70/100_ LDPE1-PPro</b>	2,06	14,1	111,1	114,5	3,5	0,04	8,3
<b>70/100_ LDPE2-PPro</b>	3,22	22,0	111,7	114,9	3,2	0,06	7,9
<b>70/100_ LDPE-PCon</b>	2,22	15,1	111,3	114,4	3,2	0,04	7,9
<b>50/70_ HDPE-PPro</b>	4,54	31,0	119,6	123,6	4,1	0,14	3,7
<b>50/70_ HDPE-PCon</b>	4,19	28,6	113,4	116,2	2,9	0,11	6,3
<b>70/100_ HDPE-PPro</b>	4,63	31,6	119,4	123,0	3,6	0,15	3,9
<b>70/100_ HDPE-PCon</b>	4,29	29,3	112,4	115,5	3,1	0,09	7,5
<b>50/70_ PP1-PPro</b>	3,04	29,3	147,1	155,9	8,8	0,05	10,4
<b>50/70_ PP2-PPro</b>	2,91	28,1	147,3	155,9	8,6	0,05	10,2
<b>50/70_ PP-PCon</b>	2,74	31,6	147,3	154,1	6,9	0,05	8,2
<b>70/100_ PP1-PPro</b>	2,98	28,8	146,3	155,8	9,4	0,05	10,8
<b>70/100_ PP2-PPro</b>	3,00	29,0	146,1	155,7	9,6	0,05	10,5
<b>70/100_ PP-PCon</b>	3,05	34,0	147,3	154,4	7,0	0,05	8,6

\* mit der Enthalpie  $\Delta H_m^0$  für den reinen Kristall PE = 293 J/g und PP = 207J/g

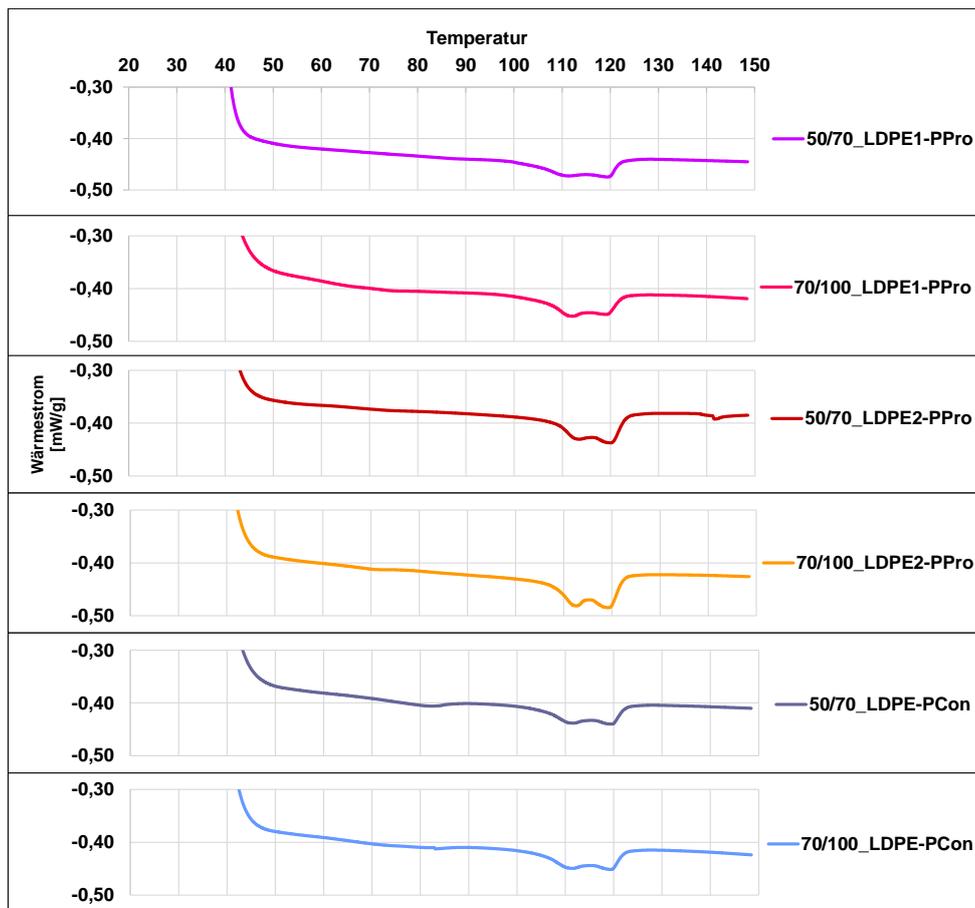


Abbildung 104: DSC-Ergebnisse der rKmB mit LDPE beim 1. Aufheizen

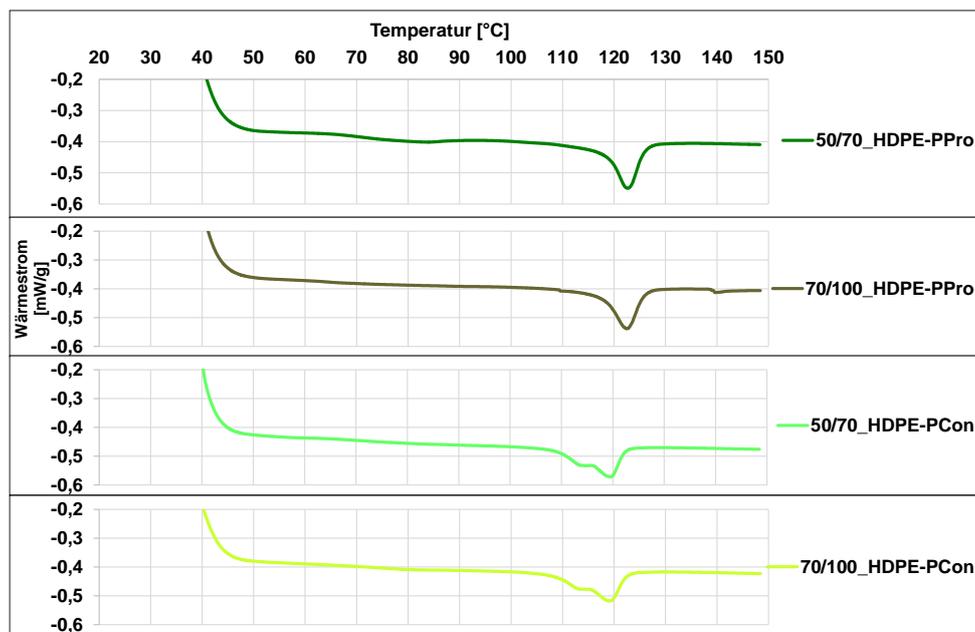


Abbildung 105: DSC-Ergebnisse der rKmB mit HDPE beim 1. Aufheizen

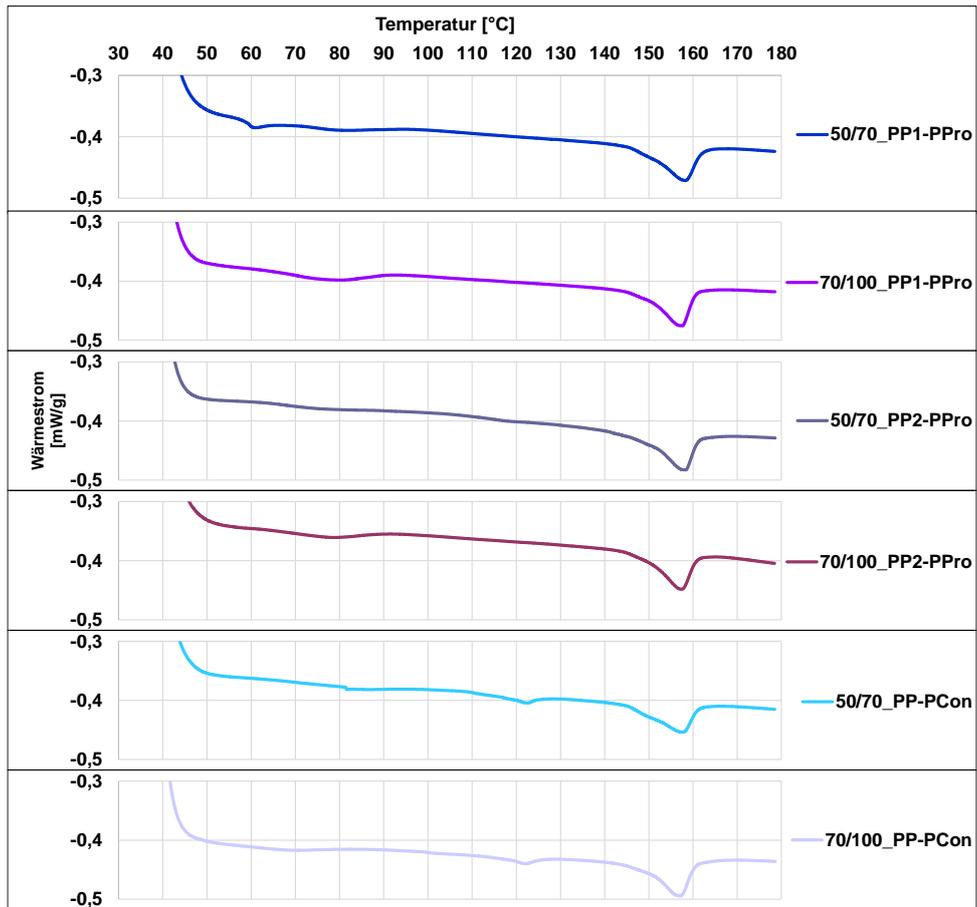


Abbildung 106: DSC-Ergebnisse der rKmB mit PP beim 1. Aufheizen

## E.3 Mikrostruktur

Tabelle 44: Bilder der FM von rKmB mit LDPE

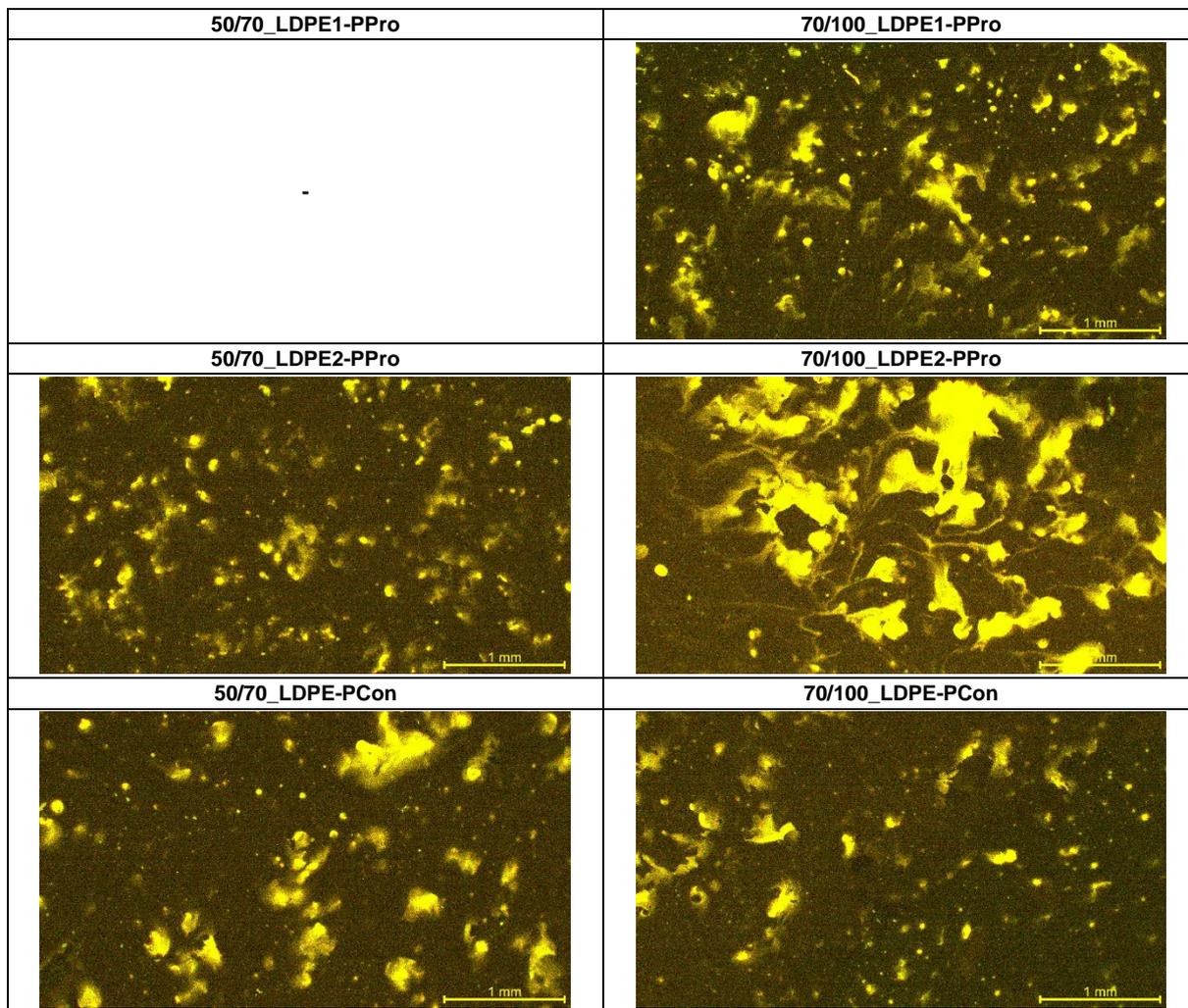


Tabelle 45: Bilder der FM von rKmB mit HDPE

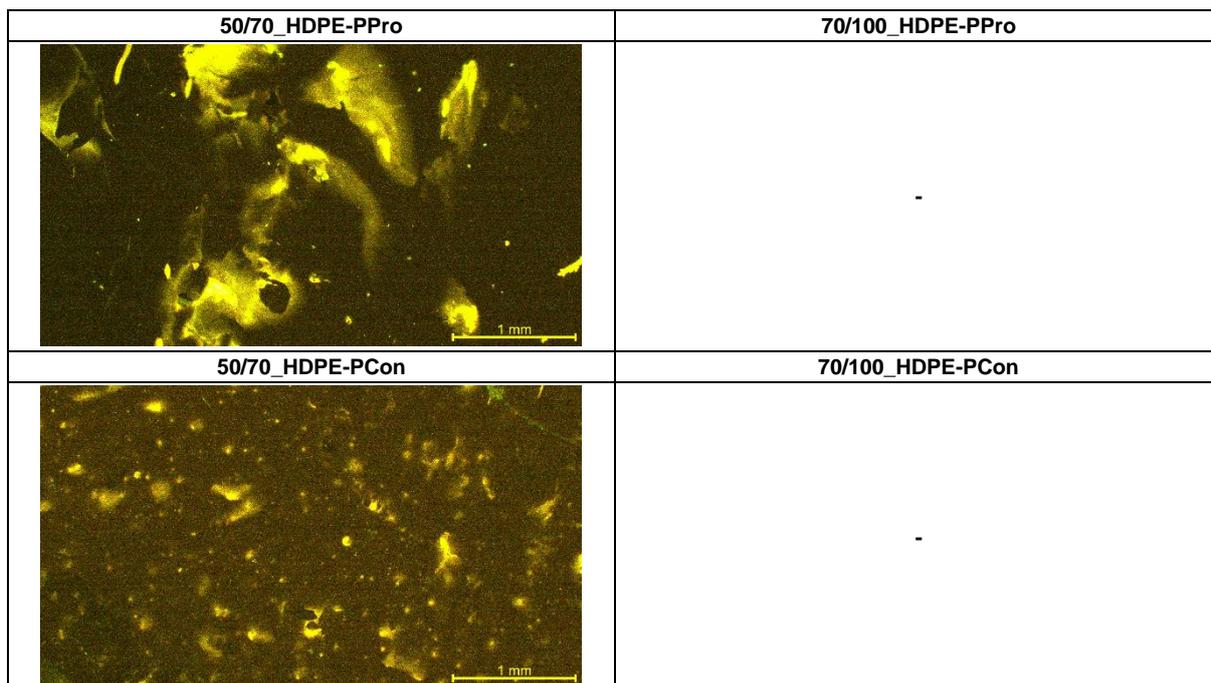
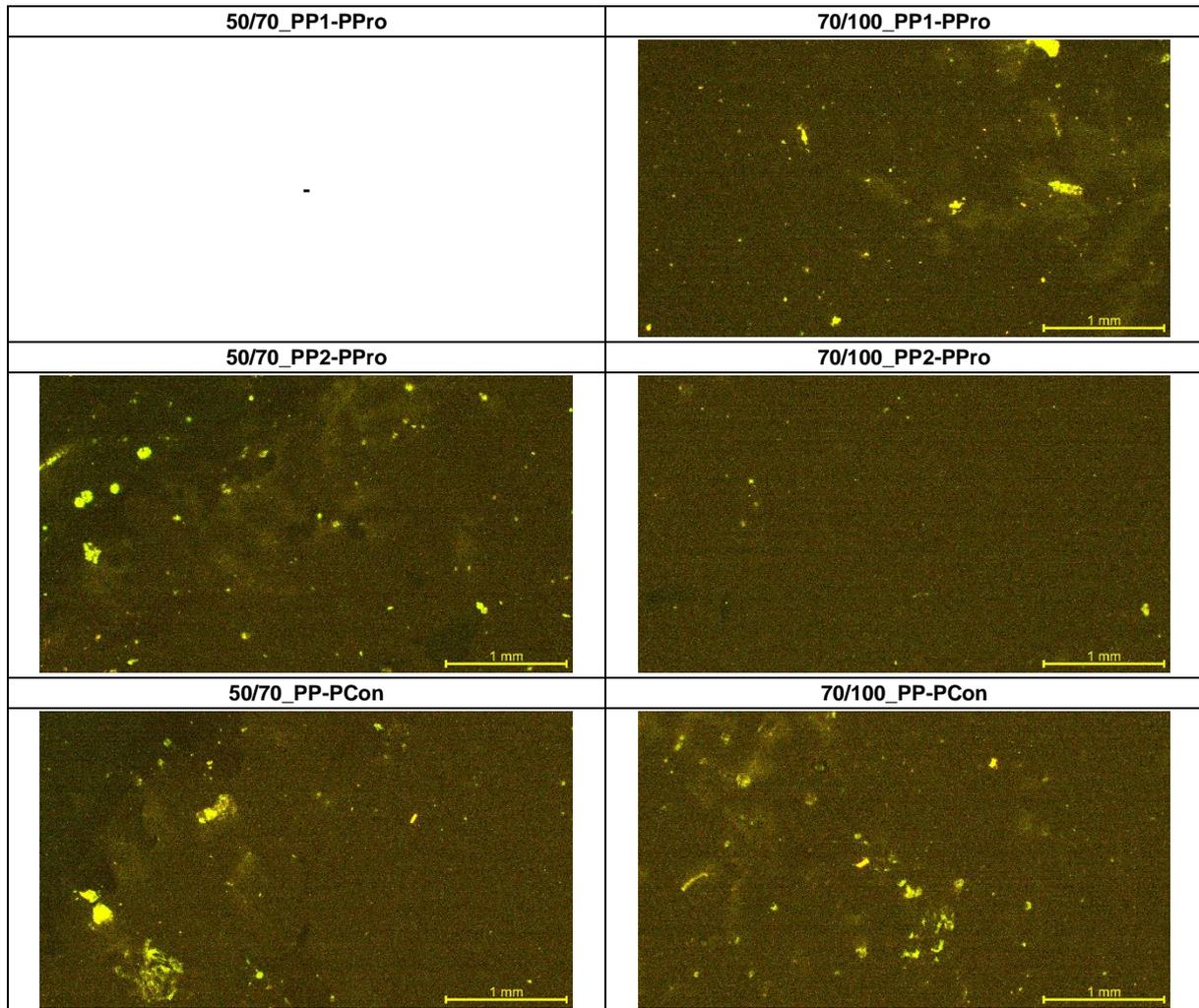


Tabelle 46: Bilder der FM von rKMB mit PP



## F Ergebnisse der Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit

**Tabelle 47:** Mittelwerte der Ergebnisse des modT<sub>2s</sub> der rK<sub>mB</sub> mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und LDPE nach der PAV-Alterung

Temperatur [°C]	50/70_LDPE1-PPro_PAV		50/70_LDPE2-PPro_PAV		50/70_LDPE-PCon_PAV	
	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]	Schubmodul G* [Pa]	Phasenwinkel δ [°]
20	13.573.450	44,7	11.413.500	43,4	10.000.000	42,6
30	3.707.250	49,5	4.340.400	48,3	4.114.200	50,3
40	968.045	56,8	993.075	57,1	860.945	59,1
50	245.735	63,7	233.505	64,4	183.325	67,0
60	61.296	71,0	56.718	71,5	40.974	74,0
70	16.472	76,9	14.842	77,3	10.139	79,7
80	4.986	80,7	4.438	80,9	2.893	83,3
90	1.729	82,7	1.557	82,7	969	85,2
100	673	83,6	636	83,1	368	86,0
110	285	83,9	280	83,0	156	86,0
120	113	84,3	106	83,6	69	86,7
130	53	87,1	47	87,7	34	87,3
140	26	89,4	23	89,5	18	87,3
150	14	90,0	12	90,0	10	86,6
	70/100_LDPE1-PPro_PAV		70/100_LDPE2-PPro_PAV		70/100_LDPE-PCon_PAV	
20	13.992.000	40,0	10.236.000	42,5	12.842.000	46,9
30	2.938.600	49,3	2.590.000	51,4	2.577.500	51,0
40	663.235	57,6	553.975	60,5	552.575	60,0
50	152.340	65,4	119.230	68,8	119.710	68,3
60	36.263	72,5	26.567	76,0	26.961	75,8
70	9.501	78,0	6.704	80,9	6.736	81,3
80	2.888	81,4	2.021	83,7	1.981	84,6
90	1.025	82,9	729	84,9	692	86,3
100	412	83,3	304	85,0	275	87,0
110	181	83,1	133	85,6	124	86,7
120	70	85,4	56	85,3	54	85,9
130	34	85,8	25	86,8	27	86,2
140	17	86,4	13	86,0	14	85,8
150	9	86,3	8	84,6	8	84,2

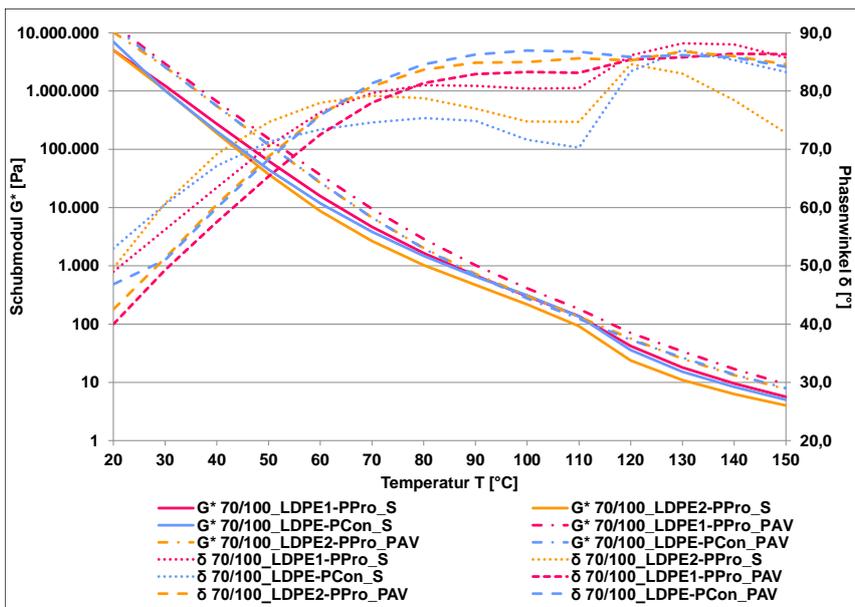


Abbildung 107: Ergebnisse des modT<sub>2s</sub> für die rKmB mit LDPE und Bitumen 70/100 vor und nach der PAV-Alterung

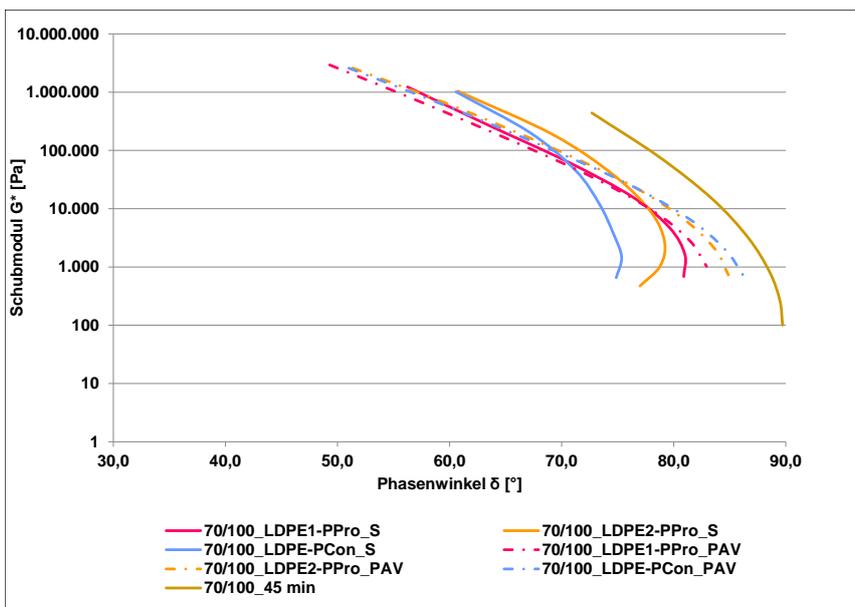


Abbildung 108: Black-Diagramm des modT<sub>2s</sub> von 30 bis 90 °C für Bitumen 70/100 und die rKmB mit LDPE vor und nach der PAV-Alterung

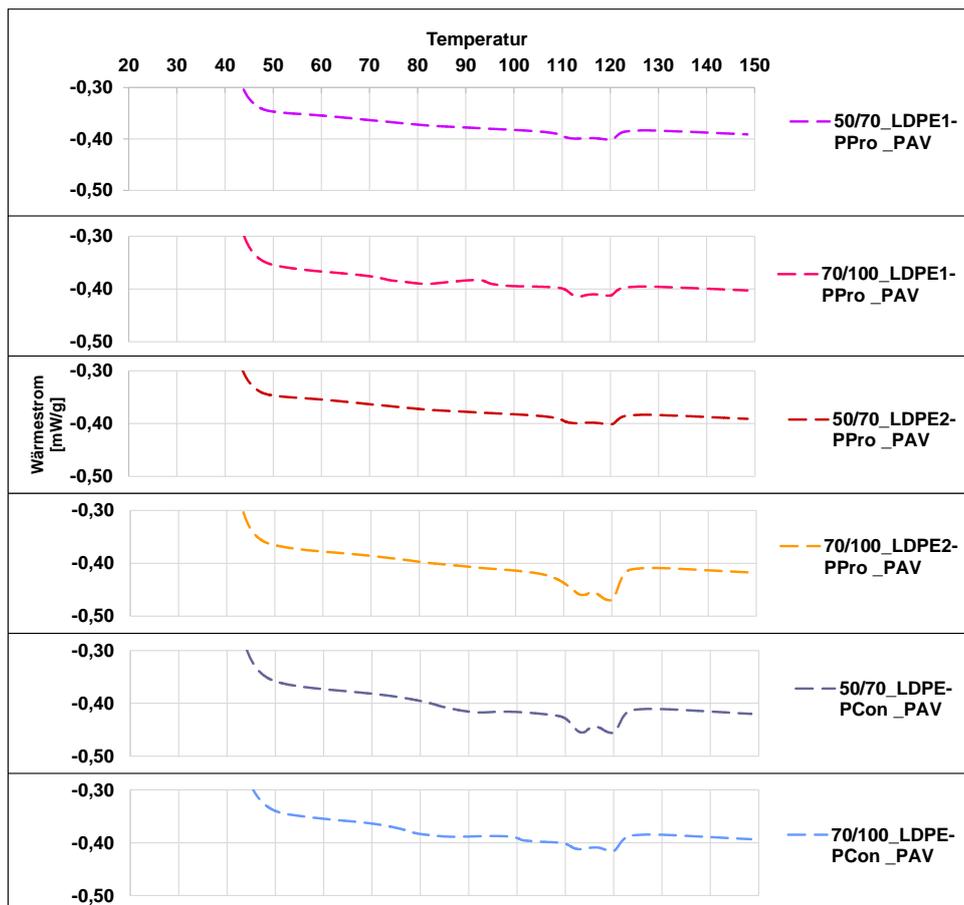


Abbildung 109: DSC-Ergebnisse der rKmB mit LDPE beim 1. Aufheizen nach der PAV-Alterung

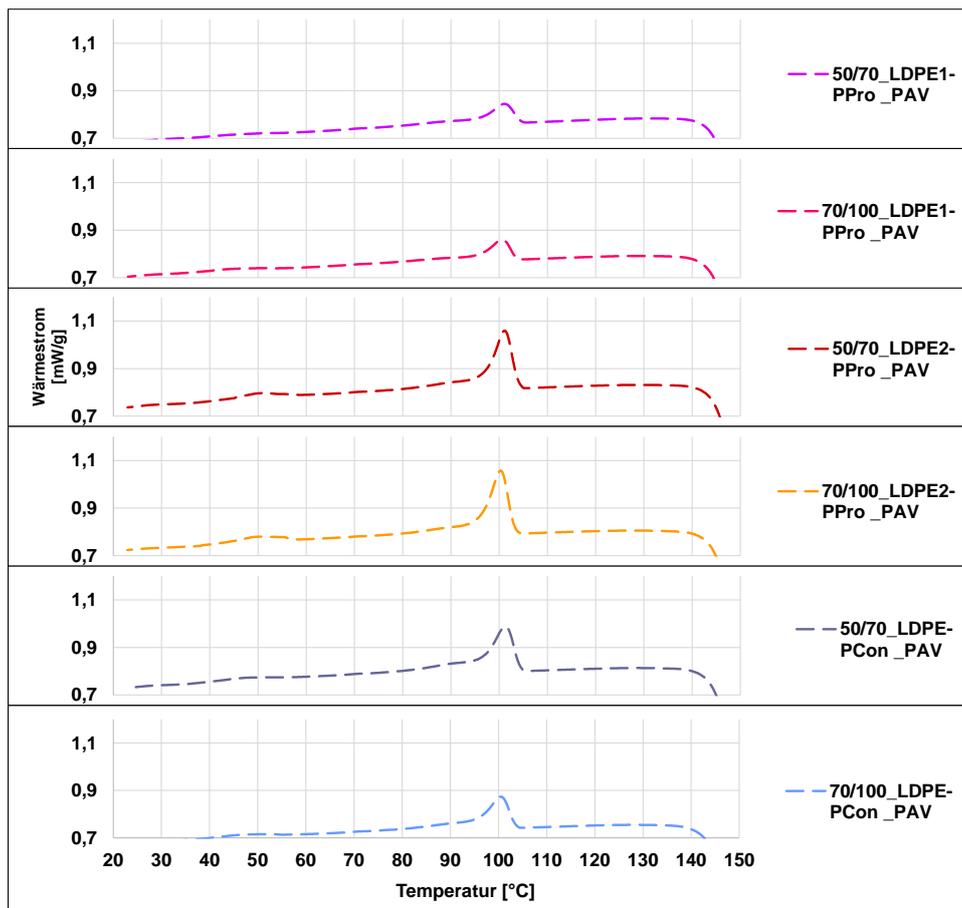


Abbildung 110: DSC-Ergebnisse der rKmB mit LDPE beim Abkühlen nach der PAV-Alterung

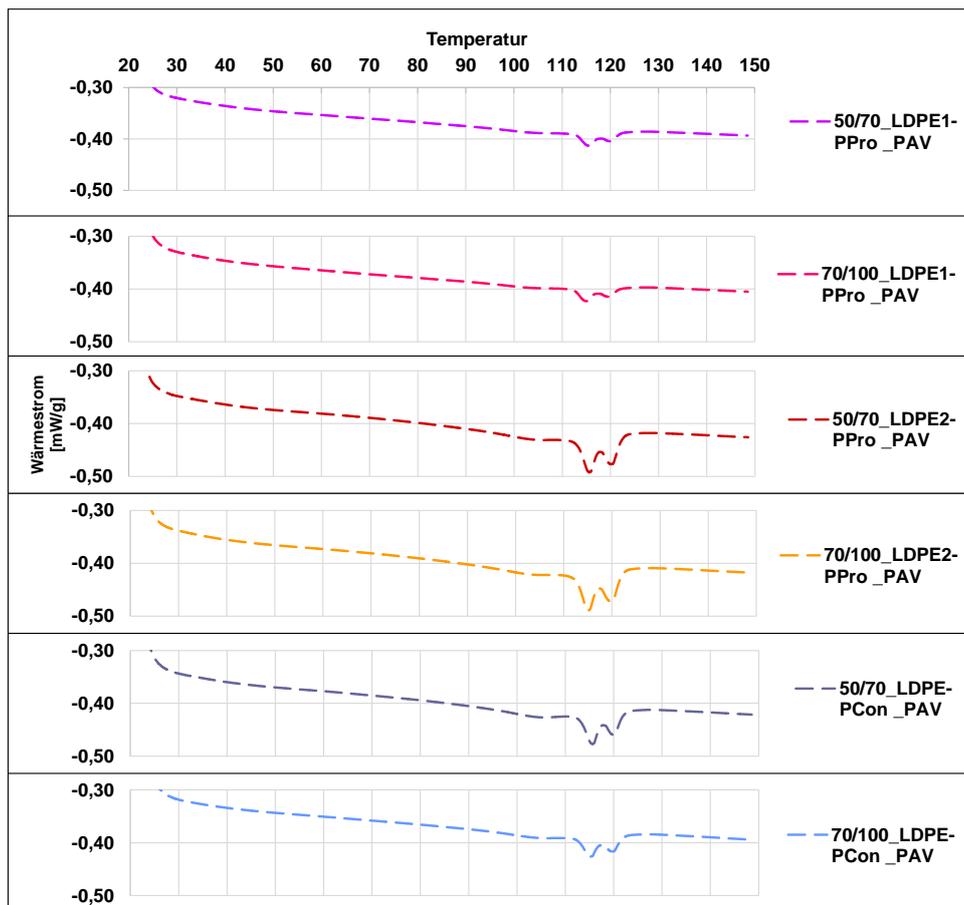


Abbildung 111: DSC-Ergebnisse der rKmB mit LDPE beim 2. Aufheizen nach der PAV-Alterung

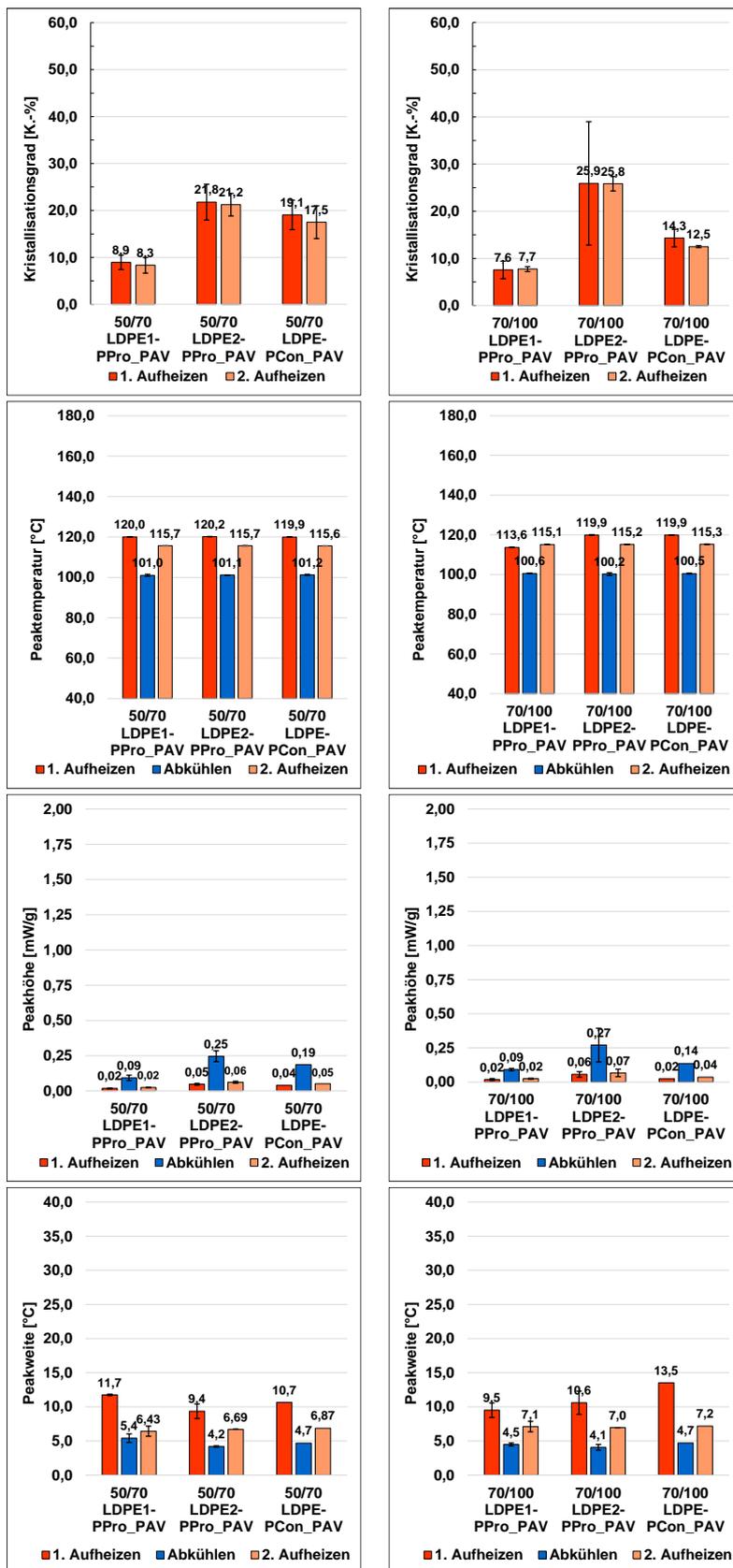


Abbildung 112: Kurvenparameter aus der DSC der rKMB mit Bitumen 50/70 (links) bzw. Bitumen 70/100 (rechts) und LDPE nach der PAV-Alterung

**Tabelle 48:** Mittelwerte verschiedener Kurvenparameter aus der DSC der rKmB mit Bitumen 50/70 bzw. Bitumen 70/100 und LDPE nach der PAV-Alterung

<b>1. Aufheizen</b>							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_m$ [J/g]	Kristallisations- grad K [K.-%] *	Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eim}$ [°C]	Schmelz- temperatur $T_{pm}$ [°C]	$\Delta T_m$ = $T_{pm} - T_{eim}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro _PAV	1,31	8,9	107,8	120,0	12,2	0,02	11,7
50/70_ LDPE2-PPro _PAV	3,19	21,8	110,3	120,2	9,9	0,05	9,4
50/70_ LDPE-PCon _PAV	2,79	19,1	109,1	120,0	10,8	0,04	10,7
70/100_ LDPE1-PPro _PAV	1,11	7,6	110,0	113,6	3,6	0,02	9,5
70/100_ LDPE2-PPro _PAV	3,80	25,9	107,9	119,9	12,0	0,06	10,6
70/100_ LDPE-PCon _PAV	2,10	14,3	104,2	119,9	15,7	0,02	13,5
* mit der Enthalpie $\Delta H_m^0$ für den reinen Kristall PE = 293 J/g und PP = 207J/g							
<b>Abkühlen (1. Peak)</b>							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_c$ [J/g]		Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eic}$ [°C]	Kristall- isations- temperatur $T_{pc}$ [°C]	$\Delta T_c$ = $T_{pc} - T_{eic}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro _PAV	1,82		104,4	101,0	3,3	0,09	5,4
50/70_ LDPE2-PPro _PAV	4,32		104,0	101,1	2,8	0,25	4,2
50/70_ LDPE-PCon _PAV	3,91		104,3	101,2	3,1	0,19	4,7
70/100_ LDPE1-PPro _PAV	1,64		103,4	100,6	2,9	0,09	4,5
70/100_ LDPE2-PPro _PAV	4,53		103,0	100,2	2,7	0,27	4,1
70/100_ LDPE-PCon _PAV	2,72		103,5	100,5	3,0	0,14	4,7
Fortsetzung nächste Seite							

Abkühlen (2. Peak)							
	Enthalpie- änderung $\Delta H_c$ [J/g]		Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eic}$ [°C]	Kristall- isations- temperatur $T_{pc}$ [°C]	$\Delta T_c$ = $T_{pc} - T_{eic}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro _PAV	-		-	-	-	-	-
50/70_ LDPE2-PPro _PAV	0,56		56,5	50,4	6,1	**	**
50/70_ LDPE-PCon _PAV	-	-	-	-	-	-	-
70/100_ LDPE1-PPro _PAV	-		-	-	-	-	-
70/100_ LDPE2-PPro _PAV	0,65		57,2	49,6	7,6	**	**
70/100_ LDPE-PCon _PAV	-		-	-	-	-	-
** keine sinnvolle Ermittlung möglich							
2. Aufheizen							
	Enthalpie- Änderung $\Delta H_m$ [J/g]	Kristallisations- grad K [K.-%] *	Extrapolierte Anfangs- temperatur $T_{eim}$ [°C]	Schmelz- temperatur $T_{pm}$ [°C]	$\Delta T_m$ = $T_{pm} - T_{eim}$	Peak- höhe [mW/g]	Peak- weite [°C]
50/70_ LDPE1-PPro _PAV	1,22	8,3	112,6	115,7	3,1	0,03	6,4
50/70_ LDPE2-PPro _PAV	3,11	21,2	112,8	115,7	2,8	0,06	6,7
50/70_ LDPE-PCon _PAV	2,56	17,5	112,8	115,6	2,8	0,05	6,9
70/100_ LDPE1-PPro _PAV	1,13	7,7	112,2	115,1	2,8	0,02	7,1
70/100_ LDPE2-PPro _PAV	3,79	25,8	112,4	115,2	2,8	0,07	7,0
70/100_ LDPE-PCon _PAV	1,83	12,5	112,2	115,3	3,0	0,04	7,2
* mit der Enthalpie $\Delta H_m^0$ für den reinen Kristall PE = 293 J/g und PP = 207J/g							