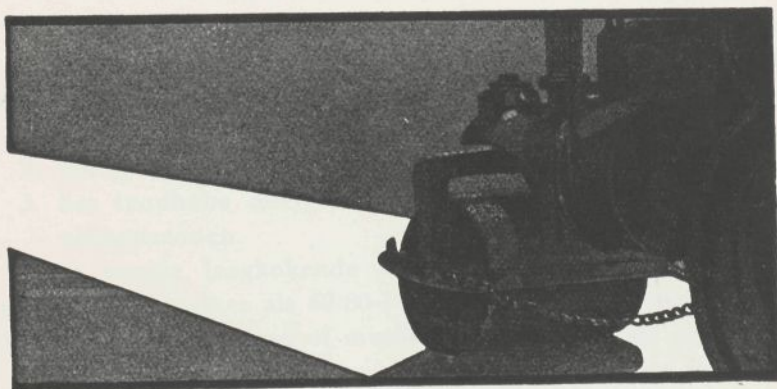


**No. 175**

**6 - 8 - '38**

**PUBLICATIE**  
VAN DE  
**NEDERLANDSCH-INDISCHE**  
**WEGENVEREENIGING**  
CENTRAAL PROEFSTATION EN STUDIE-  
BUREAU OP WEGENGEBIED.



**DE CONSTITUTIE VAN ASPHALT-  
BITUMINA**  
**No. 2**

A.G. NIX & CO. BANDOENG

NO. 172

U. S. N. 172

# PUBLICATIE

172

NEDERLANDSCH-INDISCHE

WETGEVING

DE WETGEVING VAN 1917  
IN BETREFFING



DE CONSTITUTIE VAN ASSAM

INDIA

No. 1

## DE CONSTITUTIE VAN ASPHALT- BITUMINA No. 2.

In aansluiting op onze Publicatie No. 156, van 20-2-'37, volgen hieronder nog de meest recente inzichten inzake de inwendige structuur van asphaltbitumina.

### I. De theorie van Nellensteyn.

Wij hebben gezien, dat Nellensteyn de asphaltbitumina rangschikt onder de beschermde lyophobe solen; daarbij onderscheidt hij de navolgende drie groepen van bestanddeelen.

1. het medium;
2. het lyophile deel: de beschermende lichamen, en
3. het lyophobe deel: de uit elementaire koolstof bestaande ultramicronen.

Door eenige laagkokende organische vloeistoffen van niet-aromatisch karakter als 60/80-benzine, pentaan en aether, wordt de disperse phase meer of minder neergeslagen: de *asphaltenen*. Deze precipitatie-asphaltenen en de disperse phase zijn echter niet identiek, hetgeen reeds hieruit blijkt, dat de hoeveelheid asphaltenen, die neergeslagen wordt, afhankelijk is van den aard en de hoeveelheid van het verdunningsmiddel. Pentaan bv. slaat méér asphaltenen neer dan 60/80-benzine.

Nellensteyn is van meening, dat de asphaltenen kernen bezitten, die uit elementaire koolstof, gedeeltelijk graphiet, bestaan. Hij meent dit te hebben aangetoond met behulp van Röntgen-diagrammen en oxydatie-proeven.

In 1912 ontdekte von Laue, dat X-stralen in een kristalplaatje aanleiding geven tot eigenaardige buigingsverschijnselen.

In 1917 hebben Debye en Scherrer de ontdekking van von Laue tot een methode uitgewerkt, waarbij deze buigingsverschijnselen ook te voorschijn geroepen worden, wanneer de stof niet als een kristalplaatje, maar in den vorm van kristalpoeder aanwezig is. Men krijgt dan zeer bepaalde interferentiefiguren, welke omgekeerd een conclusie omtrent den kristalvorm der stof mogelijk maken.

Deze methode van onderzoek is door Scherrer ook op colloïdale systemen toegepast. Daarbij kwam hij tot de conclusie, dat de deeltjes van bijna alle hydrophoben, in kristallijnen toestand zijn.

Het X-stralen-onderzoek heeft bewezen, dat ook al slaan de deeltjes in een schijnbaar amorphen toestand neer, deze neerslagen niet amorph, doch micro-kristallijn zijn.

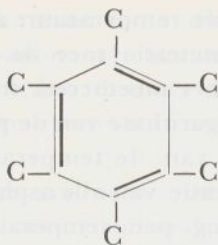
De uit Mexicaansche asphaltbitumen geprecipiteerde asphaltenen werden door W. F. de Jong in het Mineralogisch-laboratorium te Delft gedurende een jaar aan een extractie met aether onderworpen. Hierdoor waren de asphaltenen gedeeltelijk onoplosbaar geworden in zwavelkoolstof en tetrachloorkoolstof.

Gebleken is nu, dat de voornaamste röntgenographische lijnen van graphiet correspondeeren met de bij de geëxtraheerde asphaltenen gevonden lijnen. Hieruit trok Nellensteyn de conclusie, dat althans een deel van de koolstof in de asphaltenen uit microkristallijne graphiet bestaat.

De oxydatie-producten der asphaltenen bevatten mellietzuur (benzolhexacarboxylzuur) en zijn overigens dezelfde als die van methaan-roet en van verschillende soorten actieve kool.

Volgens Nellensteyn bestaan de asphaltbitumen-micellen dus uit twee structureel verschillende bestanddeelen:

1. een kern, die ten deele bestaat uit tenminste 12 C-atomen van de navolgende structuur:



2. dat een deel van het „roet”, graphietische koolstof is.

In het microkristallijne karakter der micelkernen kunnen wij een verklaring vinden voor de overgang van den semi-vloeibaren in den vloeibaren toestand van asphaltbitumen.

Adsorptie-krachten houden de beschermende lichamen om de kernen heen gegroepeerd. Er is echter geen scherpe afscheiding tusschen beschermende lichamen en medium; beide zijn in elkander mengbaar.

Bij verhoogde temperatuur nemen de adsorptie-krachten af en een groot deel van het systeem kan als medium worden beschouwd. Het kritieke punt hierbij is het moment, waarbij de werkingssferen der ultramicronen elkander niet meer beïnvloeden. Dan is het medium in staat zich vrijelijk tusschen de micellen door te bewegen, zoodat het geheele systeem dan als een vloeistof beschouwd kan worden.

## **II. De onderzoekingen in het Laboratorium van de Bataafsche Petroleum Maatschappij te Amsterdam.**

Door Pfeiffer en van Doormaal is in een artikel getiteld: „Rheologische Eigenschappen von Asphaltbitumina” verslag uitgebracht over de resultaten van een onderzoek naar de inwendige structuur van asphaltbitumina, verricht in het laboratorium der N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij te Amsterdam <sup>1)</sup>.

Door Pfeiffer is een classificatie van asphaltbitumina opgesteld, welke gebaseerd is op de temperatuurgevoeligheid. Onder temperatuurgevoeligheid hebben wij te verstaan: de verandering

<sup>1)</sup> Zie literatuurlijst op blz. 17.

van de viscositeit met de temperatuur. Als maat hiervoor is de verandering van de penetratie met de temperatuur genomen. Gebleken is nu, dat in het meetbereik tot aan het verweekingspunt Bal en Ring, de logarithme van de penetratie bij benadering een lineaire functie is van de temperatuur en dat bij het verweekingspunt, de penetratie van alle asphalten circa 800 bedraagt.

De helling van deze log. pen.-temperatuurcurven wordt aangegeven door een getal, de *penetratie-index* (*P. I.*), welke dus een maat is voor de temperatuurgevoeligheid.

Op grond van hunne geschiktheid voor bepaalde toepassingen, heeft men de asphaltbitumina in 3 groepen gerangschikt, waarvan de grenzen echter min of meer willekeurig gekozen zijn.

I. *Bitumina van het pek-type* (*P. I.* beneden  $-1$ ).

De bitumina van deze groep worden veelal in een ander product verwerkt, bv. in de kabelmassa of bij impregnatie van hout en papier. Daar zij zeer temperatuurgevoelig zijn, kan men de verwerkingstemperatuur laag houden, zonder tot zachtere asphalten over te gaan.

Hunne rheologische eigenschappen zijn normaal, d.w.z., dat zij een zuiver viskeuzen vloeï vertoonen.

II. *Bitumina van het normale type* (*P. I.* van  $-1$  tot  $+1$ ).

Tot deze groep behooren de normale wegenbouw-bitumina, waarvan de temperatuurgevoeligheid kleiner is dan die van het pek-type.

III. *Bitumina van het geblazen type* (*P. I.* boven  $+1$ ).

Deze worden door blazen (d.i. het doorleiden van lucht bij ca.  $250^{\circ}\text{C}$  in tegenstelling met stoom-vacuümdestillatie) verkregen. De temperatuurgevoeligheid van dit type is klein. Het wordt dan ook, in verband daarmee, voor velerlei industriële toepassingen gebruikt als: duurzame bescherming van beton en ijzer, electrische isolatie van kabels, enz.

De rheologische eigenschappen wijken sterk af van die der voorgaande typen. Zij vertoonen geen zuiver viskeuzen vloeï, daarentegen wel *elasticiteit* en *thixotropie*, welke eigenschappen de vorige typen niet of slechts in geringe mate bezitten.

Daar de toepassing van asphalt-bitumen in de meeste gevallen berust op zijn eigenschappen als bindmiddel, d.w.z. als product met hooge viscositeit, is het derhalve gewenscht wat dieper op de bovengenoemde eigenschappen in te gaan.

**Viscositeit.** Het begrip „viscositeit” of „inwendige wrijving” is gevormd teneinde den weerstand te karakteriseeren, welke z.g. taaie vloeistoffen als glycerine, stroop, lijm, enz. tegen strooming bieden; deze zal steeds kleiner moeten zijn dan de wandwrijving.

Teneinde aan dit begrip de vereischte scherpthe te kunnen geven, beschouwt men een stroomingstoestand, waarbij de vloeistof zich in evenwijdige lagen beweegt met een snelheid, waarvan de grootte geleidelijk opklimt, wanneer men van laag tot laag gaat. De richting van de snelheid zij overal dezelfde en evenwijdig aan de lagen. Neemt men nu een coördinatenstelsel aan met de X-richting in de richting van de snelheid en de Y-richting loodrecht daarop, dan geldt voor vloeistoffen met *zuiver viskeuzen vloeï*, dat de snelheid  $v$  evenredig met  $y$  toeneemt. De mate van toeneming wordt uitgedrukt door het differentiaalquotiënt  $\delta v / \delta y$ , dat ter bekorting met  $D$  zal worden aangeduid.

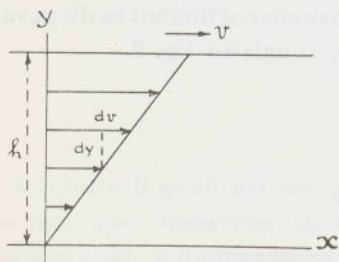


fig. 1

Bij dezen bewegingstoestand zal een willekeurig vlak, dat loodrecht op de Y-as staat, op de vloeistof eronder een remmende kracht uitoefenen, terwijl omgekeerd deze laatste de vloeistof eronder zal trachten mede te sleepen. Deze kracht is gericht volgens de X-as en haar bedrag per eenheid van oppervlak (de *schuifspanning*) zal worden aangeduid met de letter  $\tau$ . Het blijkt dan, dat bij zuiver viskeuzen vloeï,  $\tau$  evenredig is met  $\delta v / \delta y$ ; de verhouding tusschen beide hangt af van den aard van de vloeistof. Schrijft men de betrekking in de vorm:

geduid met de letter  $\tau$ . Het blijkt dan, dat bij zuiver viskeuzen vloeï,  $\tau$  evenredig is met  $\delta v / \delta y$ ; de verhouding tusschen beide hangt af van den aard van de vloeistof. Schrijft men de betrekking in de vorm:

$$\tau = \eta \cdot (\partial v / \partial y) = \eta \cdot D \quad (\text{Formule van Newton})$$

dan heet  $\eta$  de *coëfficiënt van inwendige wrijving* of *viscositeitscoëfficiënt*.

$\tau$  = de schuifspanning en  $D$  = de mate van snelheidstoename = deformatiesnelheid.

In het systeem van c-g-s-eenheden, waarbij de eenheid van  $\tau$  is: dyne/cm<sup>2</sup> is de eenheid van  $\eta$  de *poise*. De viscositeit van zuiver water bij 20,2°C bedraagt 0,01 poise = 1 centi-poise.

Als voorwaarde voor de viscositeits-definitie geldt dus in de eerste plaats, dat men met *stationnaire* strooming te doen heeft, d.i. een strooming, waarbij de toestand van de vloeistof op elk oogenblik dezelfde is, hoe lang de beweging ook reeds aan den gang is. De grootte van de totaal bereikte verschuiving of in het algemeen: van de totaal opgetreden vormverandering of deformatie, mag op de verschijnselen geen enkelen invloed hebben; alleen de vervormingssnelheid  $D$  bepaalt de grootte van de schuifspanning.

De grootte van  $\tau$  is afhankelijk van:

- 1e. de temperatuur, en
- 2e. het drukverval of verhang, waaronder het stroomende medium verkeert.

In een  $\tau$ -D-diagram wordt de viscositeitscoëfficiënt in dit geval weergegeven door een rechte lijn (A), zooals in fig. 2.

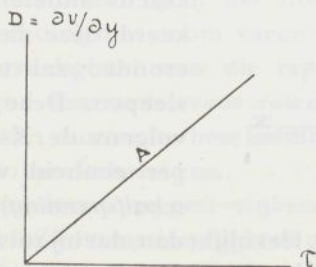


fig. 2

**Plasticiteit.** Zoodra aan bovengenoemde voorwaarde (rechte lijn) niet voldaan is, kan men feitelijk niet meer van een vloeistof spreken. Bij vele colloïden (gelen), bij stoffen als asphalt en rubber, speelt de deformatie zelve een rol: de vormverandering brengt een storing in de inwendige structuur teweeg, verbindingen tusschen moleculen of tusschen „micellen” kunnen verbroken worden en in het algemeen zal met een voortschrijdende deformatie, de storing toenemen. De toestand van de stof blijft dan niet dezelfde en de grootte van de schuifspanning zal in het algemeen niet slechts van  $D$  afhangen, doch ook van wat er reeds met het onderzochte specimen is gebeurd.

Bij de  $\tau$ - $D$ -krommen van dergelijke vloeistoffen met abnormale viscositeit, waarbij  $\tau$  dus *niet* evenredig is met  $D$ , laten zich twee verschillende gevallen onderscheiden (fig. 3).

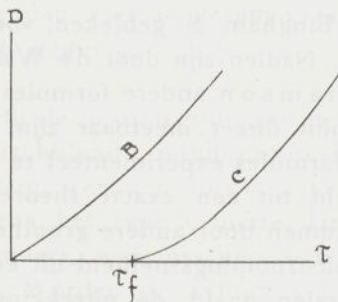


fig. 3

Kromme B geeft het verloop weer van een abnormale vloeistof; de lijn gaat hoogerop steiler lopen, wat zeggen wil, dat bij toenemende schuifspanning de stof relatief gemakkelijker vloeit.

Bij kromme C treedt er bij kleine waarden van  $\tau$ , — beneden  $\tau_f$  —, geen merkbare vloeïing op; eerst na het overschrijden van  $\tau_f$  verschijnt een strooming.  $\tau_f$  heet *vloeigrens* of „yield value”.

De aanwezigheid van een vloeigrens is meestal moeilijk te constateeren. Het is zelfs onzeker of de vloeigrens wel essentieel

bestaat. Of zij gevonden wordt of niet, hangt dikwijls af van den tijdsduur van het experiment.

Stoffen van het type C gedragen zich praktisch als een vaste stof, zoolang de schuifspanning beneden  $\tau_f$  blijft. Dergelijke stoffen noemt men *plastisch*. Als ideaal plastische stof heeft men zich gedacht eene zoodanige, waarbij de  $\tau$ -D-lijn boven de vloeigrens rechtlijnig verloopt en die door de formule van Bingham kan worden weergegeven:

$$D = \mu (\tau - \tau_f)$$

Een voorbeeld hiervan is cohaesieve klei.

Hierin is dus:

$D$  = afschuivingssnelheid.

$\mu = 1/\eta$  = mobility = dunvloeibaarheid of weekheid.

$\tau$  = schuifspanning.

$\tau_f$  = vloeigrens of yield value. (bij klei cohaesie genaamd).

De formule van Bingham is gebleken, voor vele gevallen te simplistisch te zijn. Nadien zijn door de Waele, Herschel, Bukley en Williamson andere formules opgesteld. Daar  $\tau$  en  $D$  zelden of nooit direct meetbaar zijn, is de moeilijkheid daarin gelegen, de formules experimenteel te verifiëren.

Men heeft getracht tot een exacte theoretische behandeling van de kwestie te komen door andere grootheden experimenteel te meten als: de uitstroomingssnelheid uit een persbuis, de penetratie van een stalen naald, de uitrekkingssnelheid van een belasten draad, enz., doch de herleiding wordt uitermate bemoeilijkt door tal van complicaties als elasticiteit, elastische nawerking en thixotropie. (= variatie in afschuivingssnelheid).

**Elasticiteit.** Men beschouwt als oorzaak van de samenhang der materie, de electriche krachtvelden tusschen de moleculen.

Laat men nu op een plastische stof, die zich onder gewone omstandigheden als vast voordoet, uitwendige krachten werken, dan zullen deze een vormverandering van zekere grootte teweegbrengen. Door deze vormverandering zullen de moleculen t.o.v.

elkander verplaatst worden. Een gevolg hiervan zal zijn, dat ook de krachten tusschen de moleculen zich zullen wijzigen. Er wordt een zekere potentieele energie in het moleculaire systeem opgehoopt, terwijl er resulterende spanningen zullen verschijnen, die de uitwendige belasting in evenwicht houden.

Wij kunnen ons nu het geval indenken, dat, wanneer de uitwendige belasting weggenomen wordt, de inwendige spanningen de moleculen weer naar hun oorspronkelijke posities zullen terugdrijven, terwijl de opgehoopte potentieele energie wordt afgegeven. Men zegt dan, dat in zoo'n geval de stof zich *elastisch* gedraagt.

Meestal wordt bij elastische deformaties na opheffen der uitwendige spanningen de eindtoestand niet onmiddellijk bereikt. Men noemt het geheele verschijnsel van den teruggang van de deformatie, na opheffing der belasting, *terugveering*. Een deel van deze terugveering vindt dan zeer langzaam plaats, welk verschijnsel *elastische nawerking* genoemd wordt.

**Thixotropie.** Bij de bestudeering van de rheologische eigenschappen van verschillende bitumina in het laboratorium der B.P.M. te Amsterdam, werd gebruik gemaakt van de concentrische viscosimeter volgens het type Couette. Deze bestaat uit twee concentrische cylinders, waartusschen zich het te onderzoeken materiaal bevindt. Worden de cylinders t.o.v. elkander om de gemeenschappelijke as met een constante kracht gedraaid, dan verhouden de uiterste (constante) schuifspanningen zich als de stralen der cylinders. Door verschillende detail-constructies is de viscosimeter voor uiteenlopende viscositeiten te gebruiken, terwijl de proef willekeurig lang kan worden voortgezet.

In fig. 4 zijn de metingen graphisch uitgezet, welke betrekking hebben op een bitumen met een P.I. = 0,2, dus van normale type, gemeten bij 25°C. Daarbij is langs de ordinaat afgezet de afschuifsnelheid, voorgesteld door de tangens van den afschuifhoek ( $\beta$ ) in 1 min. doorloopen. Langs de abscis de tijd in minuten.

Wij zien daaruit, dat in het begin de afschuifsnelheid vrij snel afneemt en dan constant wordt. Deze groote beginsnelheid wordt veroorzaakt door elasticiteit, hetgeen bevestigd wordt door terugveeringsproeven. Na de elastische vervorming vloeit het materiaal met constante snelheid. Daar de afschuifsnelheid bij een schuifspanning van 60.000 dynes/cm<sup>2</sup> meer dan  $2 \times$  grooter is dan bij 30.000 dynes/cm<sup>2</sup>, is de vloeit dus niet zuiver viskeus. Het materiaal heeft plastische eigenschappen.

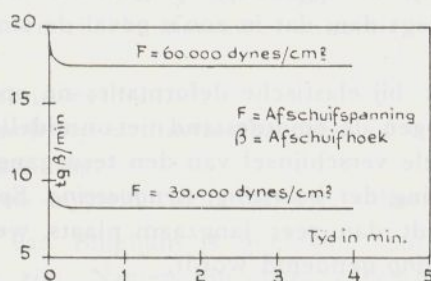


fig. 4

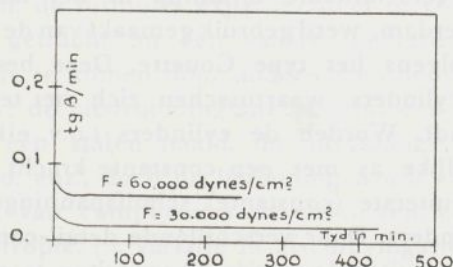


fig 5

Fig. 5 heeft betrekking op een bitumen, dat ca. 10 % meer asphaltenen heeft en dus van het zwak geblazen type is. Hierbij zien wij dat, nadat de elastische deformatie haar eindwaarde praktisch heeft bereikt, de deformatiesnelheid weer toeneemt

en niet constant wordt. Dit verschijnsel is bekend onder den naam van *thixotropie*. De aanwezigheid hiervan toont aan, dat een zekere structuur aanwezig moet zijn.

Laat men na deze proef het bitumen met rust, dan wordt na verloop van tijd de viscositeit weer grooter; het duurt echter *zeer* lang, voor de oorspronkelijke toestand weer verkregen wordt.

**Synerese.** Al de bovenbescheven eigenschappen als: afwijking van de zuiver viskeuze vloeï, de aanwezigheid van elastische en thixotropische verschijnselen, wijzen er sterk op, dat asphaltbitumen beschouwd moet worden als een colloidaal stelsel. In het olie-achtige medium zijn dus colloïdale deeltjes gedispergeerd, dat al naarmate zijn chemische samenstelling en de eigenschappen der micellen meer of minder sterk dispergeerend kan werken.

Een ander bewijs voor de colloïdale structuur der bitumina is het verschijnsel van „*synerese*”, dat vooral bij bitumina van het geblazen type geconstateerd kan worden.

Synerese is in zekeren zin het tegendeel van zwellen. Wanneer een agarsol gegelatineerd is, ziet men na eenigen tijd, dat het gel geheel door water omgeven is. Dit uitzweten van vooraf gebonden water noemt men synerese. Het moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit, dat de vereeniging van gehydrateerde deeltjes in het gel verder gaat en het gel daardoor samentrekt, onder vermindering zijner intermicellaire ruimte, waarbij het in de kanalen ingesloten water vrij komt.

Wordt nu over het oppervlak van een sterk geblazen asphalt kalksteen poeder als een laag uitgespreid, dan kan een olieachtige stof aan het bitumen onttrokken worden. Dit verschijnsel is dus niet precies hetzelfde, wat in de colloïd-chemie onder synerese verstaan wordt, daar bij de gelen de continue phase door het netwerk van de gedeeltelijk samengebalde disperse phase, naar buiten geperst wordt. Bij het bitumen, moet de olieachtige stof daaraan onttrokken worden.

Dit neemt niet weg, dat er verband zit tusschen beide verschijnselen en dat de „bitumen-synerese” een sterke steun te meer is voor Nellensteynshypothese, dat asphaltbitumen een colloidaal structuur heeft.

Door asphaltbitumina te scheiden in eenerzijds de asphaltenen en anderzijds de maltenen (deze laatste zijn dus de bestanddeelen, die juist in de laagkokende organische vloeistoffen, welke de asphaltenen afscheiden, oplosbaar zijn), hebben Pfeiffer en van Doormaal de invloed nagegaan der gedispergeerde phase en het medium op de eigenschappen van het colloïdale stelsel.

Met 60/80-benzine werden bij drie asphalten A, B en C, de asphaltenen van de maltenen gescheiden.

A = een zeer temperatuurgevoelig asphalt met zuiver viskeuzen vloeï;

B = een asphalt van het normale type met nauwelijks plastischen vloeï, en

C = een geblazen en zeer plastisch asphalt.

Bij nader onderzoek bleek, dat de maltenen dezer drie asphalten zuiver viskeus waren.

In de drie soorten maltenen werd toen een zelfde asphalten-type opgelost. De maltenen van A gaven een bitumen met zuiver viskeuzen vloeï, die van B met licht plastische eigenschappen (normaal-type) en de maltenen van C een bitumen met groote plasticiteit. Hieruit volgt dus, dat het rheologisch gedrag van het colloïde systeem hoofdzakelijk bepaald wordt door de eigenschappen van de continue phase (maltenen); daarnaast speelt de quantitative verhouding tusschen continue en disperse phase dezen rol, dat bij verhoogde asphaltengehalte, de viscositeit ook toeneemt.

In fig. 6 zijn de rheologische eigenschappen weergegeven van een bitumen met dezelfde hoeveelheid asphaltenen als het bitumen uit fig. 5, doch opgelost in maltenen, die veel aromatischer zijn dan die uit de andere proeven. Uit de figuur blijkt, dat niet alleen de afwijking van zuiver viskeuzen vloeï minder geworden is, maar dat ook de elasticiteit en thixotropie belangrijk geringer

geworden zijn. Hieruit zou de conclusie getrokken kunnen worden, dat de asphaltenmicellen in een aromatisch milieu beter *gepeptiseerd* zijn dan in een aliphaltisch milieu.

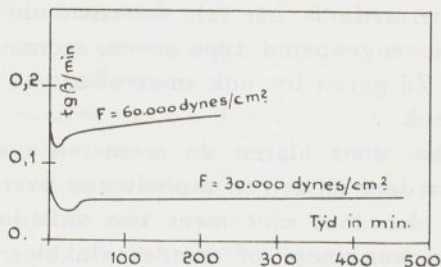


fig. 6

Het is sinds lang bekend, dat een volmaakt zuivere stof zich in het algemeen niet colloidaal laat dispergeeren; daartoe is altijd een zeer kleine hoeveelheid electrolyt noodig. Wanneer men metalen (bv. goud) door verstuuving in een electrischen boog colloidaal wil dispergeeren, dan is de toevoeging van wat electrolyt (bv. loog) aan het water zeer bevorderlijk voor de vorming van een goed sol.

De electrolyt noemt men een *peptisator*.

Uit deze proefnemingen en de elementair-analyse der asphaltenen, meenen Pfeiffer en van Doormaal de conclusie te mogen trekken, dat deze uit hoogmoleculaire koolwaterstoffen van overwegend aromatisch of hydro-aromatisch karakter met een in verhouding laag waterstofgehalte bestaan, die door polymerisatie en dehydroëring uit laag-moleculaire koolwaterstoffen gevormd worden. Wanneer men bedenkt, dat aromatische en hydro-aromatische koolwaterstoffen reactiever zijn dan aliphatische, dan ligt het voor de hand om aan te nemen, dat de aromaten en hydro-aromaten verantwoordelijk zijn voor de vorming der asphaltenmicellen.

Bij de asphaltbitumina met zuiver viskeuzen vloeï kan derhalve worden aangenomen, dat de asphalteneën elkander in hunne bewegingen niet hinderen en dat zij goed gepeptiseerd zijn in maltenen van aromatisch of hydro-aromatisch karakter. In overeenstemming hiermede is het feit, dat ruwe-oliën, die asphaltbitumina van bovengenoemd type geven, aromatisch of hydro-aromatisch zijn. Zij geven bv. ook smeeroliën van groote temperatuurgevoeligheid.

Worden nu bv. door blazen de aromaten uit de maltenen verwijderd, -waardoor zij zelf in asphalteneën overgaan-, dan zijn de asphalteneën daardoor niet meer zoo volledig gepeptiseerd. Zij gaan dan in een meer of minder vlokkingen toestand aan elkander samenkleven en kunnen zich niet meer ongehinderd bewegen. Men krijgt in dit geval het beeld van een asphaltbitumen met plastischen vloeï.

Wanneer een asphaltbitumen in de verhouding van 1 dl. bitumen op 1 dl. oplosmiddel in een aardolie-fractie van 140 — 200°C (zwaar-benzine) opgelost wordt en deze oplossing eenigen tijd aan zich zelf overgelaten, dan blijkt, dat in sommige gevallen de viscositeit van de oplossing min of meer afhankelijk geworden is van een daarop aangebrachte schuifspanning. Men zegt, dat in dit geval de bitumenoplossing *gegelatineerd* is.

Gelatineeringsverschijnselen van bitumenoplossingen zijn door Stern bestudeerd geworden met behulp van een Wolff-Höpke-Turboviscosimeter. Deze heeft een roer-vleugel van bepaalden vorm en een valgewicht, dat aan een om de as van de vleugel gewonden snoer, bevestigd is. Men laat de vleugel in de te onderzoeken oplossing draaien en bepaalt de valsnelheid van het gewicht.

De Turboviscositeit T. V. bedraagt dan:

$$T. V. = \frac{\text{gewicht} \cdot \text{valtijd over 1 m}}{100} = \frac{g \cdot t}{100}$$

$$\text{en de valsnelheid } S = \frac{100}{t} \text{ cm/sec.}$$

Van verschillende bitumenoplossingen werd toen de turboviscositeit bepaald bij toenemende snelheid, dus bij toenemende schuifspanningen. De temperatuur bleef daarbij constant. De T.V. van niet-gegelatineerde oplossingen, bv. water glycerine of smeerolie, is van de draaisnelheid van den vleugel onafhankelijk. Die van gelatineerde oplossingen daarentegen neemt bij toenemende schuifspanning in sterke mate af.

Bitumenoplossingen nu gelatineeren des te meer, naarmate de oorspronkelijke vloeï meer van den zuiver viskeuzen afwijkt, naarmate het bitumen dus plastischer is. Het aromatengehalte van het oplosmiddel heeft een grooten invloed op den gelatineeringsgraad. Benzol bv. en „solvent-naphta” geven zeer goed gepeptiseerde, praktisch niet gelatineerende oplossingen. Met zwaar-benzine samengestelde oplossingen gelatineeren in sterke mate.

In het algemeen bezit een oplossing een des te sterkere gelatineerende werking, naarmate de asphaltconcentratie grooter is.

Zoowel de T.V. als de gelatineering nemen met den ouderdom van de oplossing toe. Beide kunnen bij toepassing van slechts weinig aromaten houdende oplosmiddelen in zoo sterke mate toenemen, dat de oplossing het karakter van een *gel* krijgt.

Dit moet men zich aldus voorstellen: doordat de peptisatie der asphaltenen in het aromaten-arme medium onvolledig is, zal na verloop van tijd een steeds sterker wordende uitvlokking plaats vinden, d. w. z., dat de asphaltenen zich hoe langer hoe meer tot groote groepen zullen vereenigen, die de moleculen van de continue phase omgeven, totdat tenslotte deze laatste geheel door de eerste zullen zijn ingesloten.

Zulke sterk gegeleerde bitumenoplossingen zijn dikwijls *elastisch* als gevolg van de vorming van een soort skelet door de asphaltenen.

Eenige bitumina van het „viskeuze-type” vertoonden bij nader onderzoek geen of hoogstens een zeer geringe elasticiteit en dan nog maar alleen bij temperaturen beneden 25°C. Daar een dezer asphalten een asphaltenengehalte bezat van 40 %, volgt hieruit,

dat de elasticiteit geen functie is van het asphaltenengehalte „an sich”. Aan de andere kant is natuurlijk een bepaalde hoeveelheid asphaltenen noodzakelijk voor de vorming van een skelet en daardoor ook voor het ontstaan der elastische eigenschappen.

Wat betreft den vorm der gedispergeerde deeltjes in asphalt-bitumen werd opgemerkt, dat geen der in de literatuur voorkomende formules goed voldoet aan de te Amsterdam verkregen resultaten inzake viscositeitsmetingen van oplossingen van asphaltenen in aromatische oplosmiddelen. Men kreeg den indruk, dat de deeltjes niet of weinig van den bolvorm afwijken.

Tenslotte nog enkele andere argumenten, waarmede door de Amsterdamsche onderzoekers tegen de theorie van Nellensteyn stelling is genomen.

1. De door langdurige extractie in  $\text{CS}_2$  onoplosbaar geworden asphaltenen van Nellensteyn bevatten nog altijd ca. 6 % waterstof en kunnen dus zeker niet met elementaire koolstof vergeleken worden (benzol bv. bevat slechts 7,6 % waterstof). Bovendien neemt de verhouding C/H van de residu's, welke achtereenvolgens bij de extractie verkregen werden, zeer weinig toe, terwijl een belangrijke hoeveelheid koolstof aanwezig zou zijn.
2. De vorming van mellietzuur bij oxydatie van asphaltenen bewijst niet, dat elementaire koolstof aanwezig is, aangezien er vele hoogmoleculaire verbindingen bestaan, die deze reactie geven, nl. verbindingen, waarin hetzelfde koolstof-skelet als in mellietzuur voorkomt, bv. hexamethylbenzol en triphenyleen.
3. Door een verbeterde methode heeft men in Amsterdam kunnen aantoonen, dat na extractie van asphaltenen met aethyl-tertiaire-amylaether niet alleen het residu, maar ook het extract stoffen bevat, die een zeer duidelijke mellietzuur-reactie (microchemisch) geven.
4. De Röntgendiagrammen van de sterk geëxtraheerde asphaltenen van Nellensteyn bewijzen geenszins, dat grafiet

aanwezig is, daar het Röntgendiagram van een stof als hexmethyylbenzol reeds vrij veel gelijkt op dat grafiet. Verder toonden Röntgendiagrammen van niet-geëxtraheerde asphaltenen (gemaakt in het laboratorium van anorganische chemie te Amsterdam) aan, dat grafiet waarschijnlijk niet aanwezig was.

De conclusie, welke men uit het bovenstaande kan trekken is dus, dat het laatste woord inzake de constitutie van het asphaltbitumen nog lang niet gesproken is, al dient te worden erkend, dat de reeds verkregen kennis terzake het ons mogelijk maakt een inzicht te krijgen in het zoo sterk van elkander afwijkend rheologisch gedrag van de verschillende bituminatypen.

Als terzake te raadplegen literatuur wordt genoemd:

1. World Petroleum Congress — London — 1933 — pag. 616.
  2. Chemisch Weekblad No. 14 van 3-4-'37:  
F. J. Nellensteyn — Theorie en praktijk der asphalt- en teerwegen.
  3. Kolloid-Zeitschrift — Band 76 — 1936:  
Pfeiffer en van Doormaal — Rheologische Eigenschappen von Asphaltbitumina.
  4. H. R. Kruyt — Inleiding tot de Physische Chemie.
  5. Ned. Tijdschrift voor Natuurkunde No. 7 van 1934:  
J. M. Burger — Viscositeit.
  6. Chemisch Weekblad No. 30 van 1935:  
R. N. J. Saal — De plastische eigenschappen van asphaltbitumen.
  7. De Ingenieur No. 3 van 1937:  
R. Houwink — Elastische nawerking bij kunstharsen.  
R. N. J. Saal — De elastische eigenschappen van asphaltbitumen.
  8. De Ingenieur No. 3 van 1938:  
P. C. Blokker — Beschouwingen van de constitutie van asphaltbitumina.
-

