

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



**FARKLI ELASTOMERLERDEN ELDE EDİLEN MODİFİYE  
BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN KISA DÖNEM YAŞLANDIRMADAN  
ÖNCE VE SONRA REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Abdullah DEMİRBAĞ**

Yüksek Lisans Tezi

İNŞAAT MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
Ulaştırma Bilim Dalı

AĞUSTOS, 2021

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**FARKLI ELASTOMERLERDEN ELDE EDİLEN MODİFİYE  
BİTÜMLÜ BAĞLAYICILARIN KISA DÖNEM YAŞLANDIRMADAN  
ÖNCE VE SONRA REOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tez Yazarı  
**Abdullah DEMİRBAĞ**

Danışman  
Dr. Öğr. Üyesi Erkut YALÇIN

AĞUSTOS, 2021  
ELAZIĞ

**T.C.**  
**FIRAT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

---

Başlığı: Farklı Elastomerlerden Elde Edilen Modifiye Bitümlü Bağlayıcıların Kısa  
Dönem Yaşlandırmadan Önce ve Sonra Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

Yazarı: Abdullah DEMİRBAĞ

İlk Teslim 11.07.2021

Savunma 18.08.2021

---

**TEZ ONAYI**

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

|           |                                                                          |                   |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Danışman: | Dr. Öğr. Üyesi Erkut YALÇIN<br>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi | İmza<br>Onayladım |
| Başkan:   | Prof. Dr. Mehmet Yılmaz<br>Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi     | Onayladım         |
| Üye:      | Doç.Dr Jülide ÖNER<br>Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi           | Onayladım         |

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun ...../...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza  
Doç. Dr. Kürşat Esat ALYAMAÇ  
Enstitü Müdürü

## BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Farklı Elastomerlerden Elde Edilen Modifiye Bitümlü Bağlayıcıların Kısa Dönem Yaşlandırmadan Önce Ve Sonra Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi”yüksek lisans tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

ELAZIĞ, 2021

**Abdullah DEMİRBAĞ**



# ÖNSÖZ

---

Hazırladığım tez çalışmasında tüm yoğunluğuna rağmen bilgisini, tecrübesini ve desteğini benden esirgemeyen, çalışmalarımızda gerekli ortamı hazırlayarak karşılaşılan güçlüklerin aşılmasında yol gösterici olan ve sadece hocalığıyla değil insani yönüyle de her zaman örnek alacağım değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Erkut Yalçın'a öncelikle gönülden teşekkür ederim.

Kendilerinden ders alarak istifade ettiğim değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet Yılmaz'a, Prof. Dr. Taner Alataş'a ve Prof. Dr. Baha Vural Kök'e şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamı yaptığım sürede özellikle laboratuvar çalışmaları sırasında ihtiyaç duyduğum her an yardımına koşan İnşaat mühendisliği bölümünden Teknisyen Hakan Yurdakul' a ve Teknisyen Fethi Yetik'e teşekkür ederim. Katkı malzemesi temininde yardımlarını esirgemeyen MPolimer şirketinden Özge Yılmaz'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından MF.20.33 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Son olarak dualarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

**Abdullah DEMİRBAĞ**

ELAZIĞ, 2021

# İÇİNDEKİLER

|                                                      | Sayfa     |
|------------------------------------------------------|-----------|
| ÖNSÖZ.....                                           | iv        |
| İÇİNDEKİLER .....                                    | v         |
| ÖZET .....                                           | vii       |
| ABSTRACT .....                                       | viii      |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                               | ix        |
| TABLolar LİSTESİ .....                               | xii       |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                        | xiii      |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                | <b>1</b>  |
| <b>2. BİTÜM VE BİTÜMÜN YAPISI .....</b>              | <b>3</b>  |
| 2.1. Bitüm .....                                     | 3         |
| 2.2. Bitüm Kimyası .....                             | 4         |
| 2.2.1. Asfaltanlar .....                             | 4         |
| 2.2.2. Doymuşlar .....                               | 6         |
| 2.2.3. Reçineler.....                                | 7         |
| 2.2.4. Aromatikler .....                             | 7         |
| 2.3. Bitüm Polimerleri.....                          | 7         |
| 2.3.1. Termoplastik Polimerler .....                 | 10        |
| 2.3.2. Termoplastik Elastomerler Modifiye Bitüm..... | 11        |
| 2.3.3. Termosetler.....                              | 15        |
| 2.3.4. Doğal ve Sentetik Kauçuk .....                | 15        |
| 2.4. Bitüm Kimyasal Değişiriciler .....              | 17        |
| 2.4.1. Sülfür.....                                   | 18        |
| 2.4.2. PPA Tabanlı Teknikler .....                   | 20        |
| 2.4.3. Reaktif Polimer Değişiriciler.....            | 20        |
| 2.4.4. Maleik Anhidrit .....                         | 22        |
| 2.4.5. Nanokompozit Değişiriciler .....              | 23        |
| <b>3. LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>                      | <b>31</b> |
| 3.1. SBS .....                                       | 31        |
| <b>4. MATERYAL VE METOT .....</b>                    | <b>36</b> |
| 4.1. Elastomer Katkılı Bitümlerin Hazırlanması ..... | 37        |
| 4.2. Geleneksel Bağlayıcı Deneyleri .....            | 38        |

|                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.1. Penetrasyon Deneyi .....                                                            | 38         |
| 4.2.2. Yumuşama Noktası Deneyi .....                                                       | 39         |
| 4.2.3. Kuvvet Düktilitesi Deneyi .....                                                     | 39         |
| 4.3. Superpave Bağlayıcı Deneyleri .....                                                   | 40         |
| 4.3.1. Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT) .....                                 | 40         |
| 4.3.2. Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV) .....                                               | 41         |
| 4.3.3. Dönel Viskozimetre Deneyi (RV) .....                                                | 41         |
| 4.3.4. Dinamik Kayma Reometresi (DSR) Deneyi .....                                         | 42         |
| 4.3.5. Kiriş Eğme Reometresi (BBR) Deneyi .....                                            | 43         |
| 4.3.6. Çoklu Gerilme Uygulaması Sonrası Sünme-Elastik Geri Dönme (MSCR) Deneyi .....       | 44         |
| 4.4. Bitümlü Bağlayıcıların Sıcaklık Hassasiyeti .....                                     | 46         |
| 4.4.1. Penetrasyon İndeksi (PI) .....                                                      | 46         |
| 4.4.2. Penetrasyon Viskozite Sayısı (PVN) .....                                            | 46         |
| 4.5. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....                               | 47         |
| <b>5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>                                                       | <b>48</b>  |
| 5.1. Geleneksel Bağlayıcı Deney Sonuçları .....                                            | 48         |
| 5.1.1. Penetrasyon ve Yumuşama Noktası Deney Sonuçları .....                               | 48         |
| 5.1.2. Viskozite Deney Sonuçları .....                                                     | 51         |
| 5.2. Superpave Deney Sonuçları .....                                                       | 55         |
| 5.2.1. Kompleks Kayma Modülü ( $G^*$ ) ve Faz Açısı ( $\delta$ ) Sonuçları .....           | 55         |
| 5.2.2. Dinamik Mekanik Analiz Deney Sonuçları .....                                        | 80         |
| 5.2.3. Çoklu Gerilme Uygulaması Sonrası Sünme-Elastik Geri Dönme (MSCR) Deney Sonuçları .. | 87         |
| 5.2.4. Kiriş Eğme Reometresi (BBR) Deney Sonuçları .....                                   | 103        |
| 5.3. Kuvvet Düktilitesi Deney Sonuçları .....                                              | 105        |
| 5.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Test Sonuçları .....                | 107        |
| <b>6. SONUÇLAR .....</b>                                                                   | <b>111</b> |
| KAYNAKLAR .....                                                                            | 114        |
| ÖZGEÇMİŞ .....                                                                             |            |

## ÖZET

---

### Farklı Elastomerlerden Elde Edilen Modifiye Bitümlü Bağlayıcıların Kısa Dönem Yaşlandırmadan Önce ve Sonra Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

**Abdullah DEMİRBAĞ**

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ağustos 2021, Sayfa xiii+125

---

Yol esnek üstyapısında kullanılan bitümlü kaplama tabakaları trafiğin ve çevrenin etkilerine direkt maruz kalan dolayısıyla mekanik özellikler bakımından oldukça sağlam olması gereken en üst tabakadır. Bitümlü sıcak karışım tabakalarının artan trafik yükü ve sayısına uzun süre deforme olmadan direnç gösterebilmesi için, yaygın bir şekilde karışımın içinde kullanılan bağlayıcı bitümlü malzeme, Stiren-Butadien-Stiren (SBS) polimer katkı maddesiyle modifiye edilmektedir. SBS'ye olan talebin fazla olması, gerektiği zamanda temin edilmesini zorlaştırmakta ve dolayısıyla alternatif katkı maddelerinin kullanımı gündeme getirmektedir.

Bu çalışmada üç farklı elastomer (701, 611 ve SBS) karşılaştırılmıştır. Ayrıca bitümlü bağlayıcının fiziksel, kimyasal ve reolojik özelliklerine olan etkisi de araştırılmıştır. Belirlenen koşullarda hazırlanan SBS, 701 ve 611 elastomerleri kullanılarak modifiye bitümler hazırlanmıştır. Saf ve modifiye bağlayıcılar üzerinde geleneksel (penetrasyon, yumuşama noktası, duktilite ve viskozite) ve Superpave bağlayıcı (dinamik kayma reometresi, giriş eğme reometresi, kısa ve uzun dönemli yaşlandırma) deneyleri uygulanmıştır. İlaveten yaşlandırılmış modifiye bağlayıcılar üzerinde Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) deneyi uygulanmıştır. Uygulanan deney yöntemleri bağlayıcıların düşük ve yüksek sıcaklık performansını, yaşlanma direncini, işlenebilirliğini ve esneklik özelliklerini belirlemeye yöneliktir.

Sonuç olarak çalışmada kullanılan 4 farklı bağlayıcının geleneksel ve Superpave bağlayıcı deney sonuçları incelendiği zaman kullanılan bu bağlayıcıların, saf bağlayıcının performansını arttırdığı belirlenmiştir. Yapılan bağlayıcı deney sonuçlarına göre 701 ve 611 elastomerlerinin SBS elastomeri yerine kullanılabilirliği belirlenmiştir. Özellikle 611 elastomerinden elde edilen sonuçlara göre tekerlek izi performansının diğer elastomerlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** SBS, 701 elastomeri, 611 elastomeri, Modifikasyon, Reolojik Özellikler, Bitüm, Yaşlanma

## ABSTRACT

---

### Investigation of Rheological Properties of Modified Bituminous Binders Obtained from Different Elastomers Before and After Short-Term Aging

**Abdullah DEMİRBAĞ**

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY  
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Civil Engineering  
August 2021, Page xiii+125

---

The bituminous pavement layers used in the flexible pavement of the road are the top layer that is directly exposed to the effects of traffic and the environment, and therefore must be quite robust in terms of mechanical properties. In order to resist the increasing traffic load and number of bituminous hot mix layers for a long time without deforming, the binder bitumen material commonly used in the mix is modified with the Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) polymer additive. The high demand for SBS makes it difficult to supply when needed and therefore, the use of alternative additives is on the agenda.

In this study, three different elastomers (701, 611 and SBS) were compared. In addition, the effect on the physical, chemical and rheological properties of the bituminous binder was also investigated. Modified bitumen was prepared by using SBS, 701 and 611 elastomers prepared under the specified conditions. Conventional (penetration, softening point, ductility and viscosity) and Superpave binder (dynamic shear rheometer, beam bending rheometer, short and long term aging) tests were performed on pure and modified binders. In addition, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) test was applied on aged modified binders. The applied test methods are aimed at determining the low and high temperature performance, aging resistance, machinability and flexibility properties of binders.

As a result, when the conventional and Superpave binder test results of 5 different binders used in the study were examined, it was determined that these binders increased the performance of the pure binder. According to the results of the binder tests, the usability of 701 and 611 elastomers instead of SBS elastomers was determined. Especially, according to the results obtained from 611 elastomers, rutting performance was determined to be better than other elastomers

**Keywords:** SBS, 701 elastomer, 611 elastomer, Modification, Rheological Properties, Bitumen, Aging

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

|             |                                                                                                                       |    |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1.  | Asfaltenin varsayımsal yapısı.....                                                                                    | 5  |
| Şekil 2.2.  | Venezüella asfaltin molekülünün monomerik, dimerik, trimerik ve tetramerik yapısı .....                               | 5  |
| Şekil 2.3.  | Katı asfaltinlerin Yen modeli .....                                                                                   | 6  |
| Şekil 2.4.  | Doğrusal ve radyal SBS'nin gösterimi .....                                                                            | 12 |
| Şekil 2.5.  | Stiren-bütadien blok kopolimer morfolojisinin şematik gösterimi.....                                                  | 12 |
| Şekil 2.6.  | (a) %3, (b) %6 ve (c) %10 (w / w) lineer SBS'nin floresan mikroskobu ile elde edilen dağılımı .....                   | 13 |
| Şekil 2.7.  | (a) %4 SBS içeren uyumlu bir sistem ve (b) %4 SBS içeriğine sahip uyumsuz bir sistem....                              | 14 |
| Şekil 2.8.  | (a) LDPE ve (b) GMAg-LDPE karışımları .....                                                                           | 21 |
| Şekil 2.9.  | 2:1 Filosilikatın yapısı.....                                                                                         | 23 |
| Şekil 2.10. | Üç farklı tipte polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin gösterimi.....                                             | 24 |
| Şekil 2.11. | İki karıştırma işleminin şematik gösterimi: fiziksel karışım ve ana parti.....                                        | 26 |
| Şekil 2.12. | Saf bitümün XRD modeli, Closite 20A, SBS/20A, B/20A, B/SBS/20A (PM) ve B/SBS/20A (MB) .....                           | 28 |
| Şekil 2.13. | (a) BA/SBS, (b) BA/SBS/20A PM ve (c) BA/SBS/20A MB'nin Floresans Görüntüleri .....                                    | 29 |
| Şekil 2.14. | (a) BA/EVA, (b) BA/EVA/20A PM, (c) BA/EVA/20A MB, (d) BA/EVA/43B (PM) ve e) BA/EVA/43B (MB) floresan görüntüleri..... | 30 |
| Şekil 3.1.  | Asfalt bağlayıcıya dayalı asfalt karışımının yorulma ömrünün tahmin modeli.....                                       | 31 |
| Şekil 3.2.  | Yapışkanlık sonuçları.....                                                                                            | 32 |
| Şekil 3.3.  | Çalışmanın ana hatları.....                                                                                           | 33 |
| Şekil 3.4.  | PMB hazırlığının şematik gösterimi .....                                                                              | 34 |
| Şekil 3.5.  | DeneySEL çalışmanın şematik özeti .....                                                                               | 35 |
| Şekil 4.1.  | Çalışmada kullanılan katkılar.....                                                                                    | 36 |
| Şekil 4.2.  | Modifiye bitüm mikseri.....                                                                                           | 37 |
| Şekil 4.3.  | Penetrasyon deney aleti.....                                                                                          | 38 |
| Şekil 4.4.  | Yumuşama noktası deney aleti.....                                                                                     | 39 |
| Şekil 4.5.  | Düktilite deney aleti ve deney numuneleri.....                                                                        | 40 |
| Şekil 4.6.  | RTFOT deney aleti.....                                                                                                | 40 |
| Şekil 4.7.  | PAV deney aleti .....                                                                                                 | 41 |
| Şekil 4.8.  | RV deney aleti.....                                                                                                   | 42 |
| Şekil 4.9.  | DSR deneyinde numunelere uygulanan deformasyon yönleri ve deney aleti .....                                           | 43 |
| Şekil 4.10. | BBR deney düzeneği.....                                                                                               | 44 |
| Şekil 4.11. | MSCR testinde şekil değiştirme zaman ilişkisi .....                                                                   | 45 |
| Şekil 5.1.  | Saf ve modifiye bağlayıcıların penetrasyon değerleri .....                                                            | 48 |
| Şekil 5.2.  | Saf ve modifiye bağlayıcıların yumuşama noktası değerleri.....                                                        | 49 |
| Şekil 5.3.  | Saf ve modifiye bağlayıcıların penetrasyon indeksi değerleri.....                                                     | 50 |

|                    |                                                                                                              |    |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.4.</b>  | Saf ve modifiye bağlayıcıların 135°C sıcaklıktaki viskozite değerleri .....                                  | 52 |
| <b>Şekil 5.5.</b>  | Saf ve modifiye bağlayıcıların 165°C sıcaklıktaki viskozite değerleri .....                                  | 52 |
| <b>Şekil 5.6.</b>  | S1 ve S2 bağlayıcılarının viskozite-sıcaklık ilişkisi .....                                                  | 53 |
| <b>Şekil 5.7.</b>  | Bağlayıcıların PVN değerlerindeki değişim.....                                                               | 55 |
| <b>Şekil 5.8.</b>  | 611 modifikasyonundakompleks modül (G*)-sıcaklık ilişkisi.....                                               | 56 |
| <b>Şekil 5.9.</b>  | 701 modifikasyonundakompleks modül (G*)-sıcaklık ilişkisi.....                                               | 57 |
| <b>Şekil 5.10.</b> | SBS modifikasyonundakompleks modül (G*)-sıcaklık ilişkisi.....                                               | 57 |
| <b>Şekil 5.11.</b> | 611 modifikasyonunda faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi .....                                          | 58 |
| <b>Şekil 5.12.</b> | 701 modifikasyonunda faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi .....                                          | 58 |
| <b>Şekil 5.13.</b> | SBS modifikasyonunda faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi .....                                          | 59 |
| <b>Şekil 5.14.</b> | %2 katkı içeriğinde faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi.....                                            | 60 |
| <b>Şekil 5.15.</b> | %3 katkı içeriğinde faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi.....                                            | 60 |
| <b>Şekil 5.16.</b> | %4 katkı içeriğinde faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi.....                                            | 61 |
| <b>Şekil 5.17.</b> | 611 modifikasyonunda G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi.....                                                 | 62 |
| <b>Şekil 5.18.</b> | 701 modifikasyonunda G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi.....                                                 | 62 |
| <b>Şekil 5.19.</b> | SBS modifikasyonunda G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi.....                                                 | 63 |
| <b>Şekil 5.20.</b> | 611 modifikasyonunda G*/Sin $\delta$ -katkı içeriği ilişkisi .....                                           | 64 |
| <b>Şekil 5.21.</b> | 701 modifikasyonunda G*/Sin $\delta$ -katkı içeriği ilişkisi .....                                           | 64 |
| <b>Şekil 5.22.</b> | SBS modifikasyonunda G*/Sin $\delta$ -katkı içeriği ilişkisi .....                                           | 64 |
| <b>Şekil 5.23.</b> | %2 katkı içeriğinde G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .....                                                 | 65 |
| <b>Şekil 5.24.</b> | %3 katkı içeriğinde G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .....                                                 | 66 |
| <b>Şekil 5.25.</b> | %4 katkı içeriğinde G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .....                                                 | 66 |
| <b>Şekil 5.26.</b> | 52 °C’de bağlayıcıların G*/sin $\delta$ değerleri .....                                                      | 67 |
| <b>Şekil 5.27.</b> | 70°C’de bağlayıcıların G*/sin $\delta$ değerleri .....                                                       | 67 |
| <b>Şekil 5.28.</b> | 88 °C’de bağlayıcıların G*/sin $\delta$ değerleri .....                                                      | 68 |
| <b>Şekil 5.29.</b> | 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .         | 69 |
| <b>Şekil 5.30.</b> | 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .         | 69 |
| <b>Şekil 5.31.</b> | SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi           | 70 |
| <b>Şekil 5.32.</b> | 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -katkı içeriği ilişkisi..... | 71 |
| <b>Şekil 5.33.</b> | 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -katkı içeriği ilişkisi..... | 71 |
| <b>Şekil 5.34.</b> | SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -katkı içeriği ilişkisi..... | 72 |
| <b>Şekil 5.35.</b> | %2 katkı içeriğinde yaşlanmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .....                        | 72 |
| <b>Şekil 5.36.</b> | %3 katkı içeriğinde yaşlanmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .....                        | 73 |
| <b>Şekil 5.37.</b> | %4 katkı içeriğinde yaşlanmış bağlayıcıların G*/Sin $\delta$ -sıcaklık ilişkisi .....                        | 74 |
| <b>Şekil 5.38.</b> | 58 °C’de yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/sin $\delta$ değerleri.....                                        | 75 |
| <b>Şekil 5.39.</b> | 70 °C’de yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/sin $\delta$ değerleri.....                                        | 75 |
| <b>Şekil 5.40.</b> | 88 °C’de yaşlandırılmış bağlayıcıların G*/sin $\delta$ değerleri.....                                        | 75 |

|                    |                                                                                                                                                              |     |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 5.41.</b> | 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-sıcaklık ilişkisi .                                                                | 76  |
| <b>Şekil 5.42.</b> | 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-sıcaklık ilişkisi .                                                                | 77  |
| <b>Şekil 5.43.</b> | SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-sıcaklık ilişkisi                                                                  | 77  |
| <b>Şekil 5.44.</b> | 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-katkı içeriği ilişkisi.....                                                        | 78  |
| <b>Şekil 5.45.</b> | 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-katkı içeriği ilişkisi.....                                                        | 78  |
| <b>Şekil 5.46.</b> | SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-katkı içeriği ilişkisi.....                                                        | 78  |
| <b>Şekil 5.47.</b> | SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların kompleks kayma modülü değerlerinin frekansla değişimi .....             | 81  |
| <b>Şekil 5.48.</b> | Modifiye bağlayıcıların birbirleri arasındaki kompleks modülü ile frekans ilişkisi .....                                                                     | 82  |
| <b>Şekil 5.49.</b> | SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların kompleks kayma modülü – faz açısı ilişkisi (siyah diyagramlar) .....    | 84  |
| <b>Şekil 5.50.</b> | Modifiye bağlayıcıların birbirleri arasındaki kompleks modülü ile faz açısı ilişkisi .....                                                                   | 85  |
| <b>Şekil 5.51.</b> | SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların elastik modül – viskoz modül ilişkileri (cole-cole diyagramları). ..... | 86  |
| <b>Şekil 5.52.</b> | Katkı içeriği - Jnr 0,1 ilişkisi .....                                                                                                                       | 88  |
| <b>Şekil 5.53.</b> | Jnr 0,1 değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....                                                                                                                | 89  |
| <b>Şekil 5.54.</b> | Katkı içeriği - Jnr 3,2 ilişkisi .....                                                                                                                       | 90  |
| <b>Şekil 5.55.</b> | Jnr 3,2 değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....                                                                                                                | 92  |
| <b>Şekil 5.56.</b> | Bütün bağlayıcıların Jnr 3,2 değerlerinin sıralı olarak değişimi.....                                                                                        | 93  |
| <b>Şekil 5.57.</b> | 0,1 kPa gerilmede %R değerlerinin değişimi .....                                                                                                             | 95  |
| <b>Şekil 5.58.</b> | 0,1 gerilme seviyesinde %R – sıcaklık ilişkisi .....                                                                                                         | 96  |
| <b>Şekil 5.59.</b> | 3,2 kPa gerilmede %R değerlerinin değişimi .....                                                                                                             | 97  |
| <b>Şekil 5.60.</b> | 3,2 kPa gerilmede %R değerlerinin sıcaklıkla değişimi.....                                                                                                   | 99  |
| <b>Şekil 5.61.</b> | Bağlayıcıların Jnr <sub>diff</sub> değerlerindeki değişim .....                                                                                              | 100 |
| <b>Şekil 5.62.</b> | Bağlayıcıların kuvvet-deformasyon ilişkisi.....                                                                                                              | 105 |
| <b>Şekil 5.63.</b> | FTIR bağlayıcı spektrumları .....                                                                                                                            | 108 |
| <b>Şekil 5.64.</b> | Bağlayıcıların I <sub>C=C</sub> , I <sub>S=O</sub> , I <sub>C=O</sub> indeks sonuçları .....                                                                 | 109 |

## TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

|                   |                                                                                    |     |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tablo 2.1.</b> | Bitümü modifiye etmek için kullanılan katkı maddelerinin örnekleri .....           | 9   |
| <b>Tablo 2.2.</b> | Bitüm modifikasyonunda kullanılan farklı polimer türleri .....                     | 10  |
| <b>Tablo 2.3.</b> | Yüksek sıcaklıkta SEBS/KC ile modifiye edilmiş bitüm depolama kararlılıkları ..... | 27  |
| <b>Tablo 4.1.</b> | Çalışmada kullanılan katkıların özellikleri .....                                  | 36  |
| <b>Tablo 4.2.</b> | Çalışmada kullanılan bağlayıcıların kısa isimlendirmeleri .....                    | 38  |
| <b>Tablo 4.3.</b> | MSCR sisteminde trafiğe bağlı sınıflandırma .....                                  | 45  |
| <b>Tablo 5.1.</b> | Dönel viskozite deney sonuçları .....                                              | 54  |
| <b>Tablo 5.2.</b> | Bağlayıcıların yüksek sıcaklık performans seviyesi .....                           | 79  |
| <b>Tablo 5.3.</b> | Uzun dönem yaşlandırılmış bağlayıcıların DSR deney sonuçları .....                 | 79  |
| <b>Tablo 5.4.</b> | Standart yöntemine göre belirlenen bağlayıcıların performans seviyeleri .....      | 101 |
| <b>Tablo 5.5.</b> | Bağlayıcıların BBR deney sonuçları .....                                           | 104 |
| <b>Tablo 5.6.</b> | Bağlayıcıların Superpave performans seviyeleri .....                               | 105 |
| <b>Tablo 5.7.</b> | Bağlayıcıların kuvvet ölçüm (düktilite) alanları .....                             | 107 |

# SİMGELER VE KISALTMALAR

## Simgeler

|          |                                      |
|----------|--------------------------------------|
| E        | : Deformasyon Enerjisi               |
| G*       | : Kompleks Kayma Modülü              |
| G*/sinδ  | : Tekerlek İzi Parametresi           |
| Jnr      | : Kalıcı Sünme Uyumu                 |
| Jnrdiff  | : Kalıcı Sünme Uyumu Arasındaki Fark |
| Lmax     | : Nihai Uzama                        |
| m-değeri | : Sünme oranı                        |
| R        | : Ortalama Yüzde Geri Dönme          |
| s        | : Standart sapma                     |
| SI       | : Stabilité İndeksi                  |
| δ        | : Faz Açısı                          |

## Kısaltmalar

|           |                                                                                                                        |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AASHTO    | : American Association of State Highway and Transportation Official<br>(Amerikan Devlet Karayolu ve Ulaştırma Birliği) |
| BBR       | : Kiriş Eğme Reometresi                                                                                                |
| BSK       | : Bitümlü Sıcak Karışım                                                                                                |
| DSR       | : Dynamic Shear Rheometer (Dinamik Kayma Reometresi)                                                                   |
| EBA       | : Etilen Bütil Akrilat                                                                                                 |
| EVA       | : Etilen Vinil Asetat                                                                                                  |
| FTIR      | : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)                                |
| MAH       | : Maleik Anhidrit                                                                                                      |
| MSCR      | : Multiple Stress Creep Recovery (Çoklu Gerilme Sünme-Elastik Geri Dönme)                                              |
| PAV       | : Pressure Aging Vessel (Basıncılı Yaşlandırma Kabı)                                                                   |
| PE        | : Polietilen                                                                                                           |
| PG        | : Performance Grade (Performans Sınıfı)                                                                                |
| PI        | : Penetrasyon İndeksi                                                                                                  |
| PMB       | : Polimer Modifiyeli Bitüm                                                                                             |
| PP        | : Polipropilen                                                                                                         |
| PPA       | : Polifosforik Asit                                                                                                    |
| PVC       | : Polivinil Klorür                                                                                                     |
| PVN       | : Penetrasyon Viskozite Sayısı                                                                                         |
| RV        | : Rotational Viscometer (Dönel Viskozimetre)                                                                           |
| RTFOT     | : Rolling Thin Film Oven Test (Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi)                                                  |
| SBS       | : Stiren-Bütadien-Stiren                                                                                               |
| SEM       | : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)                                                          |
| SIS       | : Stiren-İzopren-Stiren                                                                                                |
| SUPERPAVE | : Superior Performing Asphalt Pavement (Yüksek Performanslı Asfalt Kaplama)                                            |
| SHRP      | : Strategic Highway Research Program (Stratejik Otoyol Araştırma Programı)                                             |
| TP        | : Termoset plastikler                                                                                                  |

# 1. GİRİŞ

Ülkelerin kalkınmasında önemli bir yere sahip olan ulaştırma sistemlerinden biri de karayolu ulaşımıdır. Karayolu ile yolcu ve yük taşımacılığının diğer taşıma türlerine göre (deniz yolu, hava yolu, demir yolu, boru hattı) daha az yatırım maliyeti gerektirmesi ve daha düzenli, daha sık sefer imkânlarına sahip olması, bu ulaşım türünün avantajları arasında yer almaktadır [1]. Yıllar içerisinde trafik hacminin artması nedeniyle karayolu taşımacılığında asfalt yollar önemli bir yere sahiptir. Asfalt yollar sorunsuz ve rahat bir yolculuk sağlamalıdır. Bu nedenle yol koşullarının mümkün olduğunca iyi tutulması gerekmektedir.

Bitüm; doğal ortamda katı halde bulunan, petrolün damıtılması sırasında yan ürün olarak elde edilen ağır bir hidrokarbondur. Çatı kaplama işlemleri, zemin yalıtımları vb. çeşitli uygulamalarda karşımıza çıkan bitüm malzemesini özellikle yol yapım çalışmalarında görmek mümkündür. Bitüm, çatı izolasyon sistemlerinde veya su yalıtım ürünlerinde kullanılabilmesine rağmen, bitümün birincil kullanımı (%70), kaplama endüstrisinde yol malzemesi olarak kullanılmaktadır [2].

Trafik hacminde ve taşıt yüklerindeki artışlar ile çevresel faktörler asfalt kaplamalarda bozulmalara neden olmaktadır. Asfaltın eskimesi, kaplamanın üretimi sırasında ve hizmet ömrü boyunca meydana gelen kimyasal veya fiziksel değişikliklerden kaynaklanır. Bu, asfaltın kırılgan hale gelmesine ve yüzey çatlamasına karşı daha hassas olmasına neden olarak asfalt kaplamaların hizmet ömrünü kısaltır ve sürüş kalitesini düşürür.

Esnek üstyapı kaplamalarında artan trafik yükü ve iklim koşullarına bağlı olarak oluşan tekerlek izi, soyulma, çatlama, ondülasyon gibi bozulmaları geciktirerek, bakım ve yenileme ihtiyacını daha seyrek aralıklara düşürerek, kaplama performansını arttırmak amacıyla birçok ülkede bitümlü bağlayıcılara veya karışımlara çeşitli katkı maddeleri eklenerek modifiye bitümler veya karışımlar elde edilmektedir [3,4].

Modifikasyon katkı maddelerinin önceden bitüme katılması ile modifiye bitüm elde edilmesi veya asfalt plentinde karışıma katılması ile modifiye karışım elde edilmesi şeklinde yapılabilmektedir. Modifiye bitüm üretilmesinde elastomer ve plastomer polimerler, polimer olmayan kimyasal katkı maddeleri ve doğal katkı maddeleri kullanılmaktadır.

Bitüm modifikasyonunda en çok kullanılan polimer tipi katkı SBS katkısıdır. SBS katkısına olan talebin fazla olması ve gerektiği zaman temin edilmesi zordur. Bu problemleri ortadan kaldırmak için alternatif polimer katkılar üretilmektedir. Bu alternatif katkılar sayesinde SBS'ye olan ihtiyacın azalması planlanmaktadır. Bu tez çalışmasında SBS, 701 ve 611 elastomerleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada bitümün dolayısıyla bitümlü sıcak karışımların performansına önemli ölçüde etki eden yaşlanmanın saf ve modifiye bitümlerin reolojik özelliklerine etkisi değerlendirilmiştir. Modifiye bağlayıcıların tekerlek izi

parametrelerini saf bağlayıcının tekerlek izi parametrelerine göre arttırdığı belirlenmiştir. Özellikle 611 elastomerinden elde edilen sonuçlara göre tekerlek izi performansının diğer elastomerlerden daha iyi olduğu belirlenmiştir.



## 2. BİTÜM VE BİTÜMÜN YAPISI

### 2.1. Bitüm

Avrupa şartnamesine (EN 12597) göre bitüm, ham petrolden elde edilen, doğal asfaltta bulunan, ortam sıcaklıklarında çok viskoz veya katı olan, tolüen içerisinde tamamen veya tamamına yakını çözünen, neredeyse uçucu olmayan, yapışkan ve su yalıtım malzemesi olarak tanımlanır [5]. Bitümün orijinal özelliklerinin büyük ölçüde üretim ve işleme prosedürünün yanı sıra bitüm ham petrol özelliklerine bağlı olduğu kabul edilmektedir [6]. İyi ham petrol ve uygun damıtma işlemleri bitüm özelliklerini artırabilir. Genel olarak daha ağır ham petrol daha yüksek bitüm verimi sağlar [7]. Bu nedenle farklı yönlerden bitüm özellikleri hakkında tam bilgi sahibi olmak büyük önem taşımaktadır.

Ticari açıdan bakıldığında bitüm, çatı ve asfaltlama uygulamalarında, asfalt karışımlarında ve endüstriyel ürünlerde uzun süredir yaygın olarak kullanılan düşük maliyetli bir termoplastik malzemedir. Hem asfalt uygulamalarında hem de endüstriyel uygulamalarda bitüm, iklime ve daha zorlu trafik yüklerine karşı dayanıklı olmalıdır [8-10]. Bitüm, yüksek sıcaklıkta ( $\leq 160$  °C) pompalanabilecek ve agrega ile karıştığında agrega yüzeyini homojen bir şekilde kaplayacak kadar akışkan olmalıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda tekerlek izi oluşumuna direnecek kadar sert olmalıdır (yerel sıcaklıklara göre  $\geq 60$  °C). Son olarak termal çatlamaya dayanacak kadar düşük sıcaklıklarda yumuşak ve elastik kalmalıdır [8]. Mevcut saf bitümlerin çoğu, gerekli tüm özellikleri bir arada sağlamayacaktır. Ayrıca bazı uygulamalarda geleneksel saf bitümün performansı, gerekli mühendislik özellikleri göz önüne alındığında tatmin edici olmayabilir. Çünkü bitüm soğuk bir ortamda kırılgandır ve sıcak bir ortamda kolayca yumuşamaktadır. Bu sınırlı performans sıcaklık aralığı, saf bitümün hem çatı hem de yol döşeme uygulamaları için kullanımını sınırlar. Trafik hızı ve yükü önemli ölçüde arttığı için, plansız aşırı yükleme, asfalt kaplamaların ömrünü önemli ölçüde kısaltarak bakım maliyetlerini ve kullanıcılara yönelik risklerini arttırmıştır. Bu nedenle saf bitümün performans özelliklerini arttırmak için, bugüne kadar çeşitli katkı maddeleri tanıtılmış ve bazıları birçok uygulama için başarıyla kullanılmıştır. Bitüm performansını artırmak için polimerler, kimyasal modifiye ediciler, oksidanlar ve antioksidanlar, hidrokarbonlar ve soyulma önleyici katkı maddeleri vb. katkı maddeleri kullanılmıştır.

Yol yapımında kullanılabilecek iki tip bitüm vardır: asfalt ve katran. Asfalt, ısıtıldığında yavaş yavaş sıvılaşan, baskın bileşenlerin bitüm olduğu, hepsi doğada katı veya yarı katı formda meydana gelen veya petrolün rafine edilmesiyle elde edilen siyah ila koyu kahverengi katı veya yarı katı çimentolu bir malzemedir.

## 2.2. Bitüm Kimyası

Kimyasal açıdan bakıldığında bitüm, esas olarak tolüen içinde tamamen çözünen, uçucu olmayan ve ısıtıldığında kademeli olarak yumuşayan hidrokarbonlardan ve türevlerinden oluşan viskoz bir viskoelastik sıvı (oda sıcaklığında) olarak tanımlanır [11]. Polarite ve moleküler ağırlık bakımından büyük ölçüde değişen çok sayıda moleküler tür içerir [12,13]. Element analizi, bitüm bileşiminin öncelikle ham petrol kaynağı tarafından belirlendiğini ve spesifik bir coğrafi genelleme [14,15] vermenin zor olduğunu göstermektedir (birçok tedarikçi aynı zamanda farklı kaynaklardan bitüm de karıştırmaktadır). Bu, Stratejik Karayolları Araştırma Programı (SHRP) tarafından yapılan geniş bir araştırmada gösterilmiştir [16]. Bu rapora göre bitümün ana bileşenleri, ağırlıkça %80 ile %88 arasında karbon ve ağırlıkça %8 ile %11 arasında hidrojenidir [14,17,18]. Bitüm, genellikle iki ana bileşenin tanımlanmasına izin veren daha basit metodolojilerle parçalanır. Bunlar:

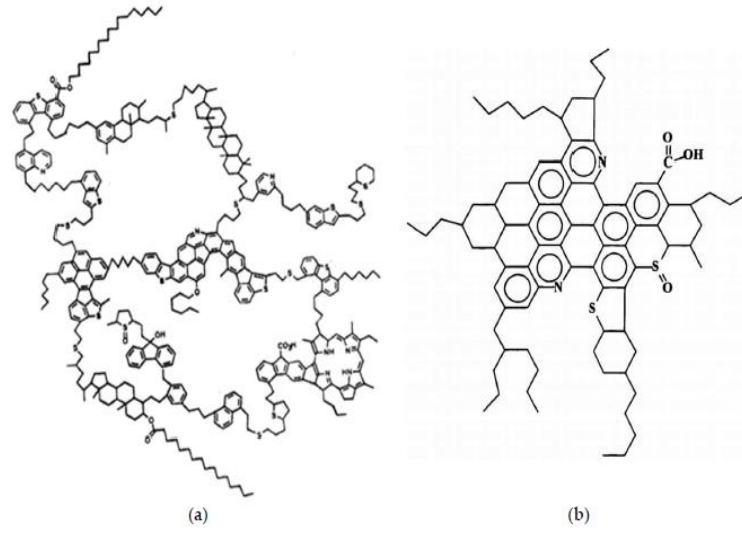
- I. Asfaltenler
- II. Maltenler (petrolenler olarak da adlandırılır)

Maltenler daha sonra asfaltenle birlikte bitüm SARA (Doymuş, Aromatik, Reçine, Asfalten) fraksiyonu olarak bilinen doymuş, aromatik ve reçine olarak sınıflandırılır. SARA fraksiyonlarının göreceli bolluğu, bitüm kimyasal bileşiminin içyapısı ve bazı makroskopik özellikleri ile ilişkili olmasını sağlar [19]. Bununla birlikte, deney koşullarındaki değişikliklerin (özellikle eluent yapısı) her bitüm fraksiyonunun oranını önemli ölçüde etkilediği unutulmamalıdır [14,20]. Bu nedenle, bazı ortak özellikler ve büyük ölçüde değişmeden kalan genel özellikler göstermelerine rağmen bitümün çeşitli kimyasal bileşimlerini karşılaştırmak için deneysel düzenek koşulunun belirlenmesi önemlidir.

### 2.2.1. Asfaltenler

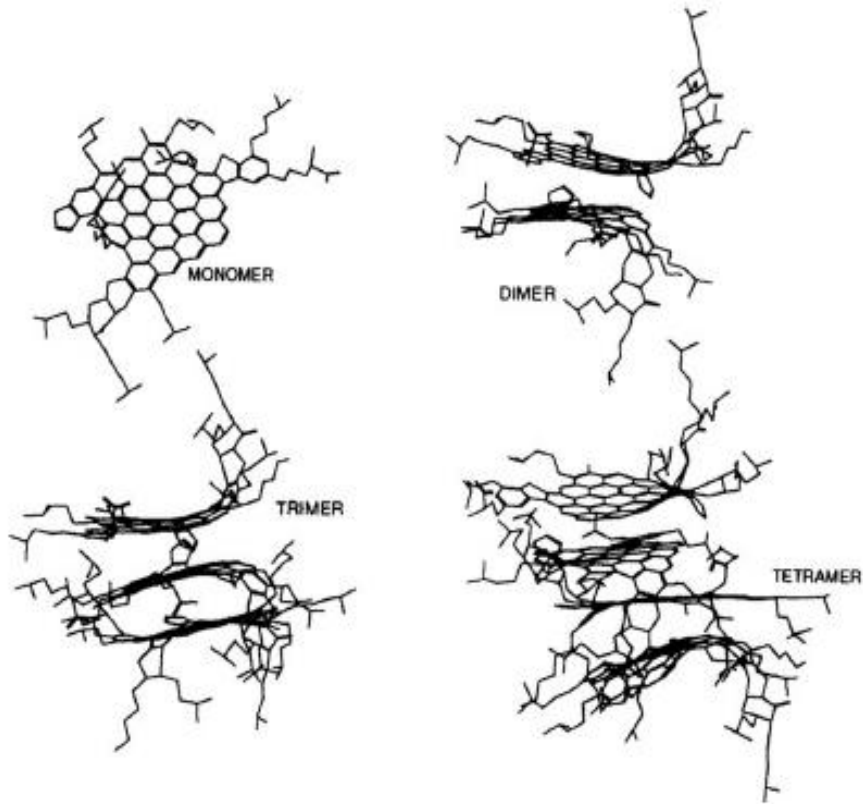
Bitüm içindeki yüzdesi %5 ile %25 arasında değişen asfaltenler, oda sıcaklığında 5–30 µm arasında parçacık boyutlarına sahip, n-heptan içinde çözünmeyen, ancak tolüen içinde çözünebilir, şekilsiz, kahverengi/siyah katılardır [21,22]. Asfalten, uzun alifatik zincirlere (30 karbon atomuna kadar) sahip metalo-porfirinler, pirolük ve piridinik halkalar gibi kompleksler şeklinde oksijen, nitrojen ve ağır metaller (V, Ni, vb.) içerir.

UV-floresans spektroskopisi [23,24], Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) [24,25], X-ışını Raman spektroskopisi [26] ve NMR spektroskopisi [24,27,28] ile gösterildiği gibi, asfalten molekülleri Şekil 2.1'de gösterilen halka ikame edicileri olarak bazı alifatik zincirlerle birlikte büyük olasılıkla 4 ila 10 birim arasında kaynaşmış aromatik halkalardan oluşur.



**Şekil 2.1.** Asfaltenin varsayımsal yapısı: (a) Takımadaların yapısı ve (b) Kıta yapısı [29,30]

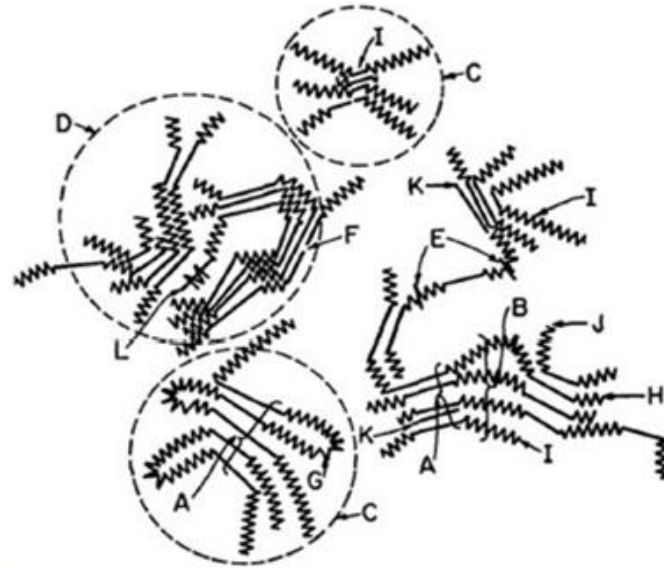
Şekil 2.2’de görüldüğü gibi birçok yoğunlaştırılmış aromatik halkanın varlığı nedeniyle asfaltener, grafit benzeri yapılar oluşturmak için  $\pi$ - $\pi$  bağlanma etkileşimi ile ilişkilendirilebilen neredeyse düzlemsel bir yapı oluştururlar.



**Şekil 2.2.** Venezüella asfaltene molekülünün monomerik, dimerik, trimerik ve tetramerik yapısı [32]

Katı asfaltın X-ışını kırınım spektrumları [33-35] iki ana tepe göstermiştir:

$2(\Theta) = 19^\circ$  'de amorf, esas olarak moleküllerin alifatik yapıları nedeniyle ve  $2(\Theta) = 26^\circ$  'de çok geniş bir kırınım tepe noktası, grafitin (0,0,2) düzlemlerinin Bragg açısı saçılmasına karşılık gelir, yani asfaltın agregalarının grafit benzeri kristalleri çok küçüktür [8]. Yen ve ark. [34], kırınım zirvesinin yarı genişliğine dayanarak, grafit benzeri yapı boyutunu ortalama beş birim tabakalarla 2–5 nm civarında tahmin ediyorlar (Şekil 2.3.).



A: Kristalit, B: Zincir demeti, C: Parçacık, D: Misel, E: Zayıf halka, F: Boşluk ve delik, G: Küme içi, H: Kümeler arası, I: Reçine, J: Tek katmanlı, K: Petroporfin, L: Madde

Şekil 2.3. Katı asfaltın Yen modeli [32]

Asfaltın agregasyonu, boyutları temelde çözücü yapısı, asfaltın içeriği ve sıcaklık [32,33,39] tarafından belirlenen sözde "miseller" [18,36-39] oluşturmak üzere birleştikleri çözücü içinde hala tutulur. Moleküllerin asfaltın grafit benzeri istiflenmesi, sonuç olarak yüksek derecede elektron delokalizasyonuna sahiptir ve genel bir negatif yük [31,40] kalıcı bir elektrik yükü [41] ve 5 ile 7 arasında bir dielektrik sabiti [42-44] verir. Son olarak asfaltın birleşmesi bitümün reolojik davranışı üzerinde de özel etkilere sahiptir [45-47]. Asfaltın doğası hakkında daha ayrıntılı bir çalışma [48] 'te bulunabilir.

### 2.2.2. Doymuşlar

Bitüm içindeki doymuş bileşenler tipik olarak toplam fraksiyonun %0-15 ağırlığındadır. Kimyasal bir bakış açısından doymuşlar, FTIR ölçümleriyle gösterildiği gibi düz zincirli parafinlerin hakim olduğu polialkil yapılarının karmaşık karışımlarıdır [25]. Hava üflenmiş bitümden elde edilen doymuş fraksiyonlar, uzun zincirli parafinlerde direkt destilasyon ürünü

bitümden elde edilenlerden daha zengindir [49]. Doymuş fraksiyon, saf alifatiklerin (doğrusal ve döngüsel) bir karışımıdır [8]. Doymunluk içeriği arttıkça karmaşık kesme modülünde bir azalma ve bitümdün faz açısında bir artış beklenir; çünkü doymunluk fraksiyonu maltenlerin en hafif kısmıdır. İkincisi ise katı asfaltlenler ile tamamlanan bitümdün akışkan bir parçasıdır [49,50].

### 2.2.3. Reçineler

Reçineler, 1-5 nm partikül boyutları ile karakterize edilen, n-heptan içinde çözünen, daha düşük bir molar kütle haricinde yapısal ve bileşim olarak asfaltlenlere benzeyen koyu kahverengi katı (veya yarı katı) bileşiklerdir [51]. Reçineler ağırlıkça %30 ile %45 arasında değışen bir miktarda bulunur ve daha az yoğun aromatik halkalarla bazen asfaltlenlerden daha polar olabilir [21]. Kutupsal yapıları, bitümdün yapışkan özelliklerini geliştirir; ancak temel rolleri karşılıklı olarak çözünmeyen asfaltlen makromoleküler yapılar ve yağlar için dağıtıcı maddeler olarak yer alırlar. Bitüm oksitlendiğinde reçineler oksijen molekülleri kazanır ve yapılarının asfaltlenlere benzerliği artar. Bitüm özellikleri, büyük ölçüde reçinelerin asfaltlen oranları tarafından belirlenir [52].

### 2.2.4. Aromatikler

Aromatik yağlar, düşük molekül ağırlıklı aromatik bileşikler içeren, koyu kahverengi, viskoz sıvılardır. Hafif yoğunlaştırılmış aromatik halkalara ve 300 ila 2000 g/mol arasında değışen bir molar kütle ve hafif alifatik bir karbon iskeletine sahiptirler. Aromatik yağlar, bitümdün en yüksek fraksiyonunu (%40-65) oluşturur. Yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlara göre yüksek bir çözücü gücüne sahiptirler. Doymuş yağlarla birlikte, bitümdün plastikleştirici maddeleri olarak kabul edilirler [21].

## 2.3. Bitüm Polimerleri

Polimerler, uzun zincirler oluşturmak için daha küçük moleküller (monomerler) arasındaki kimyasal reaksiyon yoluyla sentezlenen makromoleküllerdir. Elde edilen polimerin fiziksel özellikleri, monomerlerin kimyasal yapısı ve polimer içindeki sıraları ile belirlenir. Rastgele veya blok düzeninde olabilen iki farklı monomerin bir kombinasyonu, kopolimer olarak adlandırılır. Polimerler, en yaygın kullanılan tipler olan elastomerler ve plastomerler ile çok çeşitli modifiye edici maddeleri kapsar. Polimer modifiyeli bitümler (PMB'ler), bir bitüm ve bir veya daha fazla polimerin mekanik olarak karıştırılması veya kimyasal reaksiyonları ile genellikle bitümdün ağırlığına göre %3 ila %10 arasında değışen bir oranda üretilir. İlk durumda karışımların basit olduğu söylenir; çünkü sistemdeki iki ortak arasında hiçbir kimyasal reaksiyon meydana gelmez.

Bu durumda polimer, karışıma belirli özellikler veren bir katkı maddesi olarak kabul edilir. İkinci durumda ise sistemdeki iki ortak arasında kimyasal reaksiyonlar veya başka bir etkileşim meydana geldiği için karışımların karmaşık olduğu söylenir [53].

Modifiye bitümler iki fazlı bir sistem olarak karakterize edilir:

1. Bitümlü, yaygın olarak asfaltenik matris
2. İki farklı açıdan incelenen polimerik matris:
  - a. Bitüm ve katkı maddesi arasındaki karmaşık etkileşim mekanizması
  - b. Elde edilen PMB'lerin reolojik performans özelliklerini, sıcaklık duyarlılığını, morfolojisini, termal davranış depolama kararlılığını ve yaşlanmasını incelemeyi amaçlayan farklı tip bitüm değiştiricilerin etkisi.

Polacco ve arkadaşlarına göre [54], bitüm-polimer etkileşim mekanizması açısından polimer modifikasyonu, polimerin hafif bitüm bileşenleri (maltenler) tarafından kısmen şiştiği ve ilk hacminin dokuz katına kadar şişebileceği termodinamik olarak kararsız ancak kinetik olarak kararlı bir sistemle sonuçlanır [55]. Bitümün hafif fraksiyonları için rekabet eden polimerler, orijinal bitümün doğasına göre asfaltenlerin misel agregasyonunu indüklemeye veya birleşme derecelerini artırma eğilimindedir. Yüksek sıcaklıklarda erimiş mikroheterojenik polimer modifiye bitümün nispeten düşük viskozitesi, benzer yapıya ve polariteye sahip maddelerin kendi alanlarını oluşturmalarına izin verir. Bunlar: şişmiş polimerler ve asfaltenlerdir. Bununla birlikte bu sistemin termodinamik kararsızlığı, yerçekimi alanının etkisi altında bir faz ayrılmasına (veya çökmesine) neden olur. Bu nedenle ilişkili asfalten miseller, statik sıcak depolama sırasında karışımın tabanına yerleşebilir. Bu mekanizmaya göre polimer modifiye bağlayıcıların faz ayrılma derecesi, sıcaklık ve zaman gibi saklama koşullarından etkilenebilir. Bugüne kadar bitüm modifikasyonu için farklı tipte katkı maddeleri ve polimerler kullanılmıştır [56]. Tablo 2.1 bitüm modifiyesinde kullanılan en yaygın katkı maddelerini özetlemektedir.

**Tablo 2.1.** Bitümü modifiye etmek için kullanılan katkı maddelerinin örnekleri [56]

| <b>Değiştirici Türü</b>       | <b>Örnekler</b>                                          | <b>Kısaltması</b> |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------|
| Termoplastik elastomerler     | Stiren-bütadien elastomeri                               | SBE               |
|                               | Stiren-bütadien-stiren elastomeri (doğrusal veya radyal) | SBS               |
|                               | Stiren-İZOPREN-STİREN elastomeri                         | SIS               |
|                               | Stiren-etilen-bütadien-Stiren elastomer                  | SEBS              |
|                               | Etilen-propilen-dien terpolimeri                         |                   |
|                               | İzobüten-izopren random kopolimeri                       | IIR               |
|                               | Poliizobüten                                             | PIB               |
|                               | Polibütadien                                             | PBD               |
|                               | Poliizopren                                              | PI                |
| Lateks                        | Doğal kauçuk                                             | NR                |
| Termoplastik polimerler       | Etilen-vinil asetat                                      | EVA               |
|                               | Etilen-metil akrilat                                     | EMA               |
|                               | Etilen-bütül akrilat                                     | EBA               |
|                               | Ataktik polipropilen                                     | APP               |
|                               | Polietilen                                               | PE                |
|                               | Polipropilen                                             | PP                |
|                               | Polivinil klorür                                         | PVC               |
|                               | Polistiren                                               | PS                |
| Termoset polimerler           | Epoksi reçine                                            |                   |
|                               | Poliüretan reçine                                        | PU                |
|                               | Akrilik reçine                                           |                   |
|                               | Fenolik reçine                                           |                   |
| Kimyasal değiştiriciler       | Organometalik bileşikler                                 |                   |
|                               | Sülfür                                                   | S                 |
|                               | Fosforik asit, polifosforik asit                         | PA, PPA           |
|                               | Sülfonik asit, sülfürik asit                             |                   |
|                               | Karboksilik anhidritler veya asit esterleri              |                   |
|                               | Dibenzoil peroksit                                       |                   |
|                               | Silanlar                                                 |                   |
|                               | Organik veya inorganik sülfürler                         |                   |
|                               | Üre                                                      |                   |
| Geri dönüştürülmüş malzemeler | Kırıntı kauçuk, plastik                                  |                   |
|                               | Lignin                                                   |                   |
|                               | Selüloz                                                  |                   |
|                               | Alüminyum-magnezyum silikat                              |                   |
|                               | Cam elyafları                                            |                   |
|                               | Asbest                                                   |                   |
|                               | Polyester                                                |                   |
|                               | Polipropilen                                             | PP                |
| Yapışkanlık arttırıcılar      | Organik aminler                                          |                   |
|                               | Amidler                                                  |                   |
| Antioksidanlar                | Fenoller                                                 |                   |
|                               | Organo-çinko veya organo-kurşun bileşikleri              |                   |
| Doğal asfaltlar               | Trinidad Gölü Asfaltı                                    | LA                |
|                               | Gilsonit                                                 |                   |
|                               | Kaya asfaltı                                             |                   |

Tablo 2.2 literatürde bulunan en yaygın kullanılan modifiye edici katkı maddelerini özetlemektedir.

**Tablo 2.2.** Bitüm modifikasyonunda kullanılan farklı polimer türleri

|                                   |                                                 |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------|
| Termoplastik Polimerler           | Polietilen (PE)                                 |
|                                   | Polipropilen (PP)                               |
|                                   | Etilen-Vinil-Asetat (EVA)                       |
|                                   | PVC                                             |
|                                   | EBA                                             |
| Termoplastik Elastomerler         | Stiren-Bütadien-Stiren-Blok kopolimerleri (SBS) |
|                                   | Stiren-İzopren-Stiren-Blok kopolimerleri (SIS)  |
| Termosetler                       | Epoksi reçine                                   |
|                                   | Poliüretan reçine                               |
|                                   | Akrilik reçine                                  |
|                                   | Fenolik reçine                                  |
| Doğal ve Sentetik Kauçuklar       | Stiren-Bütadien kauçuk (SBR)                    |
|                                   | Doğal kauçuk                                    |
|                                   | Polidiolefinler                                 |
|                                   | Geri Kazanılmış Lastik kauçuk                   |
| Bitüm Kimyasal Değiştiriciler     | Sülfür (S)                                      |
|                                   | Polifosforik asit (PPA)                         |
|                                   | Reaktif Polimerler                              |
|                                   | Maleik Anhidrit (MAH)                           |
|                                   | Nanokompozit Değiştiriciler                     |
| Sıcak Karışım Asfalt metodolojisi |                                                 |

Bu grupların her birinin bitüm katkı maddesi olarak farklı artıları ve eksileri bulunmaktadır. Polimer grubuna ek olarak polifosforik asit (PPA), sülfür, maleik anhidrit ve farklı kil türleri gibi diğer bitüm modifiye edicileri araştırılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

### 2.3.1. Termoplastik Polimerler

Termoplastikler olarak da bilinen poliolefin plastomerler, kategorisi şunları içerir: Polietilen (PE), polipropilen (PP), etilen vinil asetat (EVA), etilen bütül akrilat (EBA) ve polivinil klorür (PVC). Üç formda bulunabilen polietilen; düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve doğrusal düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) en yaygın plastomerlerdir. Plastomerlerin PMB'leri elde etmek için polimer olarak kullanılması, stirenik

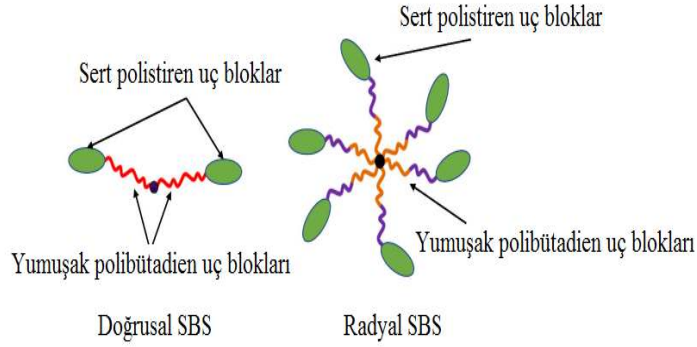
polimerlerin yüksek maliyetlerinin ve doymamışlıklarından kaynaklanan bozunma olaylarının bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Aksine, poliolefinik plastomerler, düşük bir maliyete ve yüksek kullanılabilirliğe sahip ve stirenik olanlardan daha yüksek stabilite sunmaktadır. Poliolefin polimerlerinin eklenmesi genellikle bitüm sertliğini ve tekerlek izi direncini artırır [57,58]. Bu nedenlerden dolayı plastomerler, referans pazarın yaklaşık %15'ini temsil ettikleri PMB' lerde öncü bir rol oynamaktadır. Punith ve Veeraragavan, farklı PE oranlarına sahip 80/100 asfalt kaplama bitümünü araştırdı [59]. Karışımlar, Hamburg tekerlek izi testleri, esneklik modülü testleri, indirekt çekme testi ve sınırlandırılmamış dinamik sünme testi kullanılarak test edilmiştir. Sonuçlar PE ile modifiye edilmiş asfalt karışımlarının geleneksel karışımlardan daha iyi performans özellikleri sergilediğini göstermiştir. Polietilen ve polipropilen kullanılan en yaygın plastomerler olsa da polar olmayan yapıları bitümle uyumluluk sorunlarına neden olur. Ayrıca kristalleşme eğilimleri nedeniyle keskinleşir ve bu da bitümle etkileşimi derinden sınırlar [8,60].

Termoplastiklerin uyumluluk sorunlarına ek olarak bu tür polimerler de bitüm elastikiyetini arttırmada başarısız olmuştur [57]. Uyumluluk ve kristalleşme problemlerinden kaçınmak için başka tür termoplastikler piyasaya sürülmüştür. Esasen, bu modifiye polimerler, asetat grupları eklenerek vinil asetat grubu içeriği %14'ten yüksek olan etilen vinil asetat (EVA), etilen metil akrilat (EMA) ve etilen bütül akrilat (EBA) üreterek elde edilir. Bu polimerlerin ester grupları, polariteyi artırma ve kristalleşme eğilimlerini azaltma, yan yana dizilmiş kristal mikroyapıyı bozma gibi çifte avantaja sahiptir [54]. Her iki faktör de karışımın bitüm uyumluluğunu ve depolama kararlılığını artırır. EVA durumunda, %14 ile %28 arasında değişen vinil asetat yüzdesi kullanılarak optimum kristallik derecesi elde edilir. EVA ve diğer benzer polimerler kullanılarak elde edilen uyumluluk gibi gelişmiş özelliklere rağmen polimer eklenmiş bitümün elastik geri kazanımı sorunu hala devam etmektedir [54,57,61]. Ayrıca asetat içeriğine bağlı olan EVA'nın cam geçiş sıcaklığı, bitümün düşük sıcaklık özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmek için yeterince düşük değildir [62]. Bu bağlamda, Ameri ve arkadaşları düşük sıcaklıklarda çatlamaya karşı bitüm direncinin %2 ile %4 arasında değişen EVA ilave miktarı ile artırılabilirliğini, buna karşılık EVA'nın yaklaşık %6'sı eklenerek azaldığını göstermişlerdir [63].

### **2.3.2. Termoplastik Elastomerler Modifiye Bitüm**

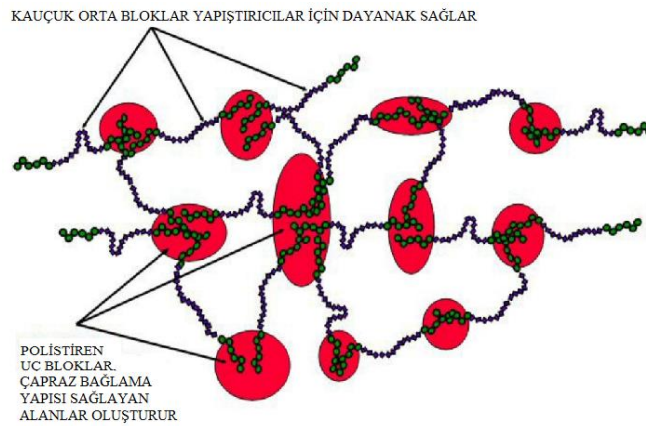
Termoplastik elastomerler, gerilme sırasında kalıcı deformasyona direnebilir ve yük kaldırıldıktan sonra elastik olarak geri kazanılabilir [57,64]. Genellikle modifiye edici olarak kullanılan termoplastik elastomerler, mono veya di - olefinlerin blok kopolimerleridir. Mono-olefin birimi olarak stiren molekülü mezomer olarak kullanılırken diolefin olarak normalde bütadien veya izopren birimi kullanılır. Karşılık gelen elastomerler, stiren bütadien stiren (SBS), stiren izopren stiren (SIS), stiretilen/bütülen-stiren (SEBS) olarak adlandırılır.

Termoplastik elastomer yapısı genellikle doğrusaldır ve zayıf zincirler arası bağlantı ile karakterize edilir. Radyal SBS kopolimeri, bir bitüm değiştirici olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.4 doğrusal ve radyal SBS yapılarını temsil etmektedir.



**Şekil 2.4.** Doğrusal ve radyal SBS'nin gösterimi [65]

Şekil 2.4'te görüldüğü gibi doğrusal polimer, iki polibütadien bloğuna bağlı iki polistiren blok ile karakterize edilirken radyal yapıda polistiren bloklar, polibütadien bloğunun etrafında radyal bir konfigürasyon oluşturur. Bu yapı ayrımı karışımın nihai performanslarını karakterize etmede belirleyicidir. Radyal yapının daha yüksek bir sistem kararlılığı, bitümün elastik ve viskoz bileşenlerinin daha iyi bir şekilde yeniden dağılımını sağladığı belirtilmiştir. Stirenik elastomerlerin elastik ve sağlamlık özelliği, moleküllerin fiziksel olarak birbirine kenetlenmesiyle oluşan üç boyutlu bir kafesten kaynaklanmaktadır. Kafesin üç boyutlu tepe noktaları, polibütadien birimleri tarafından oluşturulan bir kauçuk matris içinde ayrılmış alanlar oluşturan polistirenik bloklar tarafından oluşturulur. Şekil 2.5'te şematik bir temsil gösterilmiştir.

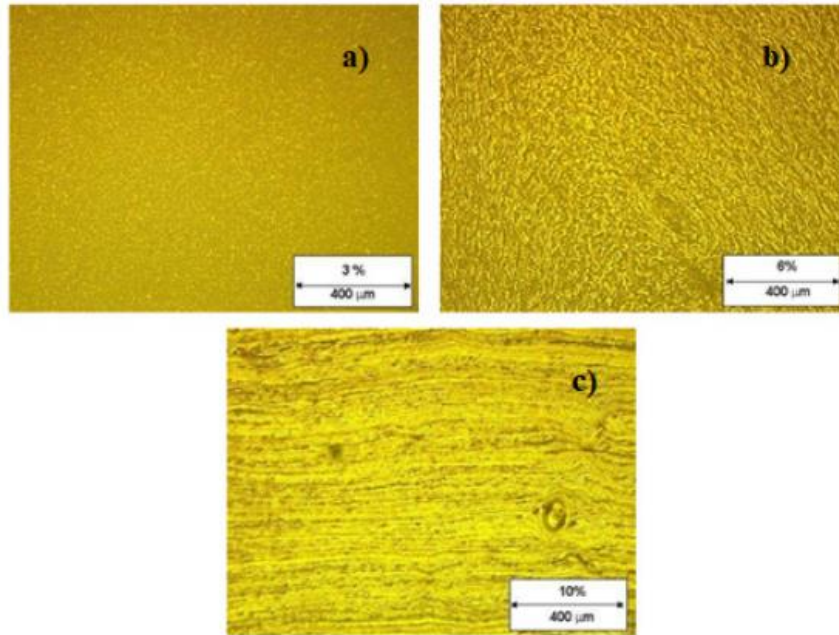


**Şekil 2.5.** Stiren-bütadien blok kopolimer morfolojisinin şematik gösterimi [66]

Polistiren bloklar polimerlerin dayanıklılığında sorumluyken, polibütadien bloklar esneklik vermektedir. Bu, bitümün daha kolay işlenmesini sağlar. Oda sıcaklığına kadar soğutulur, stirenik bloklar yeniden bir araya gelerek sağlamlık ve esnekliği geri kazandıran sert alanlar oluşturur. SBS polimeri eklendikten sonra bitüm ile SBS arasında bazı etkileşimler meydana gelir. Polistiren bloklar, bitümün sertleşmesine neden olan bitümün hafif bileşenlerini emerek şişer [67,68].

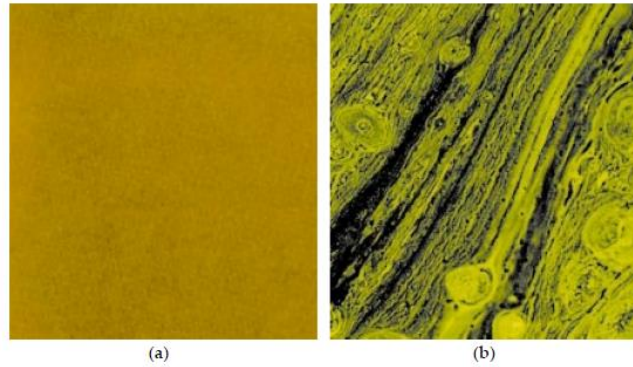
Birçok çalışma, SBS'nin bitüme eklenmesinin yumuşama noktasını arttırdığını, penetrasyonu hafifçe azalttığını, termal duyarlılığı azalttığını, viskoziteyi arttırdığını ve Frass kırılma noktasını azalttığını göstermiştir. SBS'nin kısa ve uzun süreli yaşlanma ile simüle edilen oksidasyon sürecine bağlı olarak ve neredeyse değişmemiş saf bitüm özelliklerini koruyarak RTFOT (İnce Film Fırın Testi) deneyinin ardından sertliğin artışı hafiflettiği gözlemlenmiştir.

SBS konsantrasyonu, polimer eklenmiş bitüm özelliklerinde temel bir rol oynar. Bitüm modifikasyonu %7'ye kadar elastomer eklenerek yapılabilir ve bazı durumlarda aynı anda farklı polimerler kullanılabilir. Yumuşak ve orta modifikasyonlar için polimer miktarları %4.5'ten azdır (yumuşak modifikasyon için yaklaşık %3 ve orta modifikasyon için %4.2). Sert modifikasyonlar için eklenen miktarlar %5'in üzerindeyken, düşük konsantrasyonlarda SBS bitümde ayrı bir faz olarak dağıtılır. SBS konsantrasyonunun artırılması bir faz inversiyonu ile sonuçlanır ve iki iç içe geçmiş sürekli faz elde edilir. Birincisi bitüm açısından zengin faz ve Şekil 2.6'da tipik olarak gösterilen SBS açısından zengin fazdır. İkincisi ise iki alt faz ile karakterize edilir. Bunlar; biri şişmiş polibütadien matrisi tarafından, diğeri polistiren alanları tarafından oluşturulmuştur [67].



**Şekil 2.6.** (a) %3, (b) %6 ve (c) %10 (w / w) lineer SBS'nin floresan mikroskobu ile elde edilen dağılımı [69]

Bitüm modifikasyonu için SBS kopolimerlerinin kullanımıyla ilgili birçok kanıtlanmış faydaya rağmen bunlar hala mükemmel olmaktan uzaktır. Örneğin; düşük miktarda polimer içeren bitümler için bile bitüm ve SBS arasındaki uyumluluk her zaman istenilen seviyede olmamış, SBS ile modifiye edilmiş bitümün depolama kararsızlığı bildirilmiştir [70-72]. Başka bir deyişle, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi farklı bitümler ile aynı uyumluluk seviyesi elde edilemeyebilir. Bu bağlamda Airey, SBS/bitüm karışımlarında bitümün hafif bileşenlerini absorbe etmek için termoplastik elastomerler ve asfaltenler arasında bir rekabet gözlemlemiştir [68]. Yetersiz miktarda hafif bileşen, modifiye bitümde faz ayrılmasına neden olur. Uyumlu ve kararlı bir SBS modifiye bitüm üretmek için ikincisinde yüksek bir aromatik içeriğin yararlı olabileceği de belirtilmiştir [73]. Aromatik yağların eklenmesiyle de SBS ile düşük aromatik içeriğe sahip bazı bitümenler arasındaki uyumlulukta bir iyileşme sağlanabileceği gözlenmiştir [69]. Ayrıca modifiye bitümde çok yüksek bir aromatik içerik (%70-80), modifiye bitümün elde edilen özellikleri için iyi olmayan bazı polistiren blokların [74] şişmesine ve anti-plastikleşmesine (yani, cam geçiş sıcaklığında bir artışa) yol açabilir. Lu ve diğerleri aromatik bileşenlerin %50-60'ını içeren bitümler için doğrusal SBS ile karışımların radyal SBS kopolimerine göre daha fazla stabilite sağladığı sonucuna varmıştır [75].



**Şekil 2.7.** (a) %4 SBS içeren uyumlu bir sistem ve (b) %4 SBS içeriğine sahip uyumsuz bir sistem

Polimerin kimyasal yapısı ve konsantrasyonuna ek olarak polimerin moleküler ağırlığının da bitüm/polimer uyumluluğu açısından büyük önem taşıdığı belirtilmiştir. Moleküler ağırlıktaki bir artışın entropiyi ve karışım stabilitesini azalttığı belirtilmiştir. Lu ve arkadaşları ise kendi karışım stabilitesini incelemek için benzer S/B oranlarına sahip doğrusal ve radyal SBS kullanmışlardır. Doğrusal SBS kullanımının radyal olandan daha yüksek stabiliteli bir karışım ürettiği gözlenmiştir. Bu, kullanılan doğrusal SBS'nin dallı olandan daha düşük moleküler ağırlığına atfedilmiştir. Placco ve arkadaşları da doğrusal ve dallı kopolimerlerin moleküler yapıdaki farklılıklar nedeniyle benzer moleküler ağırlıklara sahip olması durumunda önemli bir farkın gözlemleneceğinden şüphelendiklerini belirtmişlerdir [50].

### 2.3.3. Termosetler

Termoset plastikler (TP)—iki sıvı bileşik (reçine ve sertleştirici) – yaygın kullanımı yüzey kaplamada uygulamadan birkaç saniye önce bitüm ile karıştırılır veya sıcak asfalt üretimi için agregalarla karıştırmadan önce (ara sıra kullanım) kullanılır [76]. Termoset plastikler, ısıtıldığında katı bir duruma dönüşen veya sertlik kazandıran polimerlerdir. Sertleşmeden önce TP molekülleri termoplastik moleküllerle aynı doğrusal yapıya sahiptir; ancak moleküllerinin boyutu önemli ölçüde daha küçüktür. TP molekülleri kimyasal olarak aktiftir. Çift (doymamış) bağlar veya diğer kimyasal olarak aktif gruplar içerirler. Bu nedenle, belirli koşullar altında (ısıtmada, ışınlamada veya sertleştiricilerin eklenmesinde) ısıyla sertleşen moleküller birbirleriyle reaksiyona girer ve sürekli bir ağ oluşturur. Epoksi, fenol-formaldehit, karbamid, polyester, silikon ve diğer reçineler TP türleridir [77]. Epoksi termoset polimerleri bitümle karıştırıldığında modifiye edilmiş bitümün, bitümden çok epoksinin özelliklerini sergilediği gösterilmiştir [78]. Epoksi bitüm, termoset polimerin özelliklerini sunduğundan modifiye bitümün kullanım süresi sınırlıdır ve büyük ölçüde karıştırma sıcaklığı ile belirlenir. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa kullanım süresi o kadar kısa olur. Üretildikten sonra termoset bitüm ‘sertleşmeye’ başlar ve uygulandıktan sonra mukavemetini artırır (sertleşir). Kürlenme süresi ortam sıcaklıklarına göredir. Ortam sıcaklığı ne kadar yüksekse kürleşme süresi o kadar uzun olur. Kürleme tamamlandıktan sonra geleneksel bitümü yumuşatacak olan gelecekteki sıcaklık artışı, termoset bitümün sertliğini hiçbir şekilde etkilemez. Tamamen kürlenmiş bitüm, viskoz davranışı olmayan elastik bir malzeme olarak tanımlanır. Termoset plastiklere sahip PMB'ler mineral parçacıklara nispeten yüksek yapışma ve büyük mukavemete sahip olsalar da kaplama uygulamaları için yaygın değildir. Bunun birinci nedeni, bu polimerlere girerken uygulanan sertleşme nedeniyle PMB'nin teknolojik özelliklerinin hemen hemen bozulmasıdır. İkincisi, PMB'nin sertliği düşük sıcaklıklarda artar. Bu da termal duyarlılığın artmasına neden olur. Üçüncüsü, TP kullanımı sistemi karmaşık hale getirir ve fiyatını yükseltir. Son olarak ısıyla sertleşen plastiklerin etkililiği genellikle bitümde büyük miktarlarda (ağırlıkça %10'dan fazla) görülür. Termoset polimer modifiye bitüm ile üretilen asfalt karışımları mükemmel yapışma kabiliyetine, deformasyona karşı mükemmel dirence, mükemmel yorulma performansına ve yüksek sertlik modülüne sahiptir.

### 2.3.4. Doğal ve Sentetik Kauçuk

#### a. Doğal Kauçuk

Doğal kauçuk polimer, izopren moleküllerinin kimyasal reaksiyonu ile kolayca sentezlenebilir. Elde edilen bileşik, yüksek molekül ağırlıklı  $(C_5H_8)_n$  kimyasal formülüne sahip cis-1,4-poliizopren, doğal kauçuğa benzer [79,80]. Her bir poliizopren biriminde, çift bağ varlığı, polimerin kolayca bir vulkanizasyon sürecine girmesini sağlar. Bu, doğal kauçuğun özelliklerini

bir termoset olarak değiştirmek için sülfür eklenmesini içerir [81]. Fiziksel bir bakış açısından, poliizoprenin karmaşık moleküler zincirlerinin varlığı, doğal kauçuğa büyük bir elastikiyet ve esneklik özellikleri verir [82]. Doğal kauçuğun pratik uygulaması için vulkanizasyon gereklidir. Bununla birlikte, bu işlemde kauçuk, zincirler arasında disülfür bağları oluşturarak serbestlik derecesini sınırlar ve zincirler hızla gerilir. Böylece artan elastik kuvvet nedeniyle kauçuk daha serttir ve daha az gerilir [83]. Doğal kauçuk lateks, bitüm endüstrisinde 30 yılı aşkın bir süredir uygulanmaktadır. Termal duyarlılığı, esnekliği, stabiliteyi ve soyulmayı geliştirerek bitüm bağlayıcı performansını iyileştirme potansiyeline sahip olduğu düşünölmektedir. Termal duyarlılık açısından, düşük sıcaklıklarda oluşan gerilimi dağıtmaya yardımcı olurken, asfalt betonunun çatlamasını önler, yüksek sıcaklıklarda membran görevi görür, asfalt akışını kontrol eder, kesme direncini artırır [84]. Ek olarak doğal kauçuk lateksin asfalt betonunun uzun vadeli kaplama performansını iyileştirmek için büyük bir potansiyele sahip olduğunu kanıtlamıştır [85].

Asfalt betonunun kauuklaştırılmasının sadece tekerlek izi direncini artırmakla kalmayıp aynı zamanda esneklik modölündeki artışla yorulma ömrünü de arttırdığı bulunmuştur [86,87]. Asfalt betonunun mekanik ve performans özelliklerinin iyileştirilmesine ek olarak hem Marshall yöntemi hem de bir yoğurmalı sıkıştırıcı kullanılarak yapılan çalışmada, doğal kauçuğun asfalt betonlarındaki optimum bağlayıcı içeriğini azalttığı, yoğunluğunu ve stabilitesini arttırdığı gözlenmiştir [88]. Başka bir bakış açısına göre sıvı doğal kauçuğun (LNR), bitüm bağlayıcıların modifiye edilmesi amacıyla lateksten daha verimli olduğu bulunmuştur. Bunun başlıca nedeni, LNR'nin bir bağlayıcıyla daha kolay karışması ve homojen bir bağlayıcıyla sonuçlanmasıdır [89].

Bitümlü bağlayıcı modifikasyonunda doğal kauçuğun kullanımına ilişkin faydalara rağmen büyük bir endüstriyel ölçekte kullanımını sınırlayan bazı dezavantajlar vardır. Doğal kauçuk, diğer biyopolimerlere kıyasla oldukça değerli bir biyomateryaldir. Bu nedenle doğal kauçuk, sentetik kauçuğa dönüştürölmüştür. Bunun başlıca nedeni, mevcut üretilen miktar ile talep arasındaki büyük farktır. Başka bir bakış açısına göre birkaç çalışma, kaplama uygulamaları için doğal kauçuklarla modifiye edilmiş bitüm bağlayıcılar hakkında bazı faydalar gösterse de performans sıcaklık aralığı boyunca asfalt beton performansı ve mekanik özellikler ile ilgili bazı şüpheler vardır [90,91].

## **b. Sentetik Kauçuk**

Sentetik kauçuk, üretim tesislerinde petrol ve diğer minerallerden sentezlenerek üretilen insan yapımı bir kauçuktur. Sentetik kauçuk temel olarak bir polimer veya yapay bir polimerdir. Gerilme altında elastik gerilme veya deformasyona maruz kalma özelliğine sahiptir; ancak aynı zamanda kalıcı deformasyon olmadan önceki boyutuna geri dönebilir. Stiren bütadien kauçuk (SBR), poliizopren ve polibütadien, polikloropren ve lastik kauçuk, günümüzde yaygın olarak kullanılan sentetik kauçuklardan bazılarıdır. Bahsedilen türlerden, kullanım ömrünü tamamlamış lastiklerden (ELT) elde edilen sentetik kauçuk, hem kaplama hem de endüstriyel uygulama için

kauçuklaştırılmış bitümlü bağlayıcıların üretiminde yaygındır. Bugüne kadar birçok çalışma, sentetik kauçukları farklı bakış açılarından incelemiştir. Bu çalışmalardan, kauçuklaştırılmış bağlayıcıların performansını ve mekanik özelliklerini etkileyebilecek birçok faktörün olduğu sonucuna varılabilir: Kauçuğun boyutu ve içeriği [92-94], kimyasal yapı [95,96], parçacıkların yüzey özellikleri (ortam granülasyonu veya kriyojenik olarak ezilmiş lastik kauçuğu) [97], karışım üretim yöntemi ve sıcaklığı [98,99].

Yukarıda belirtilen faktörler arasında, muhtemelen en önemlisi, bağlayıcıdaki optimum kauçuk yüzdesidir. Farklı miktarlarda kauçuk içeren karışımların performansı ve mekanik özelliklerini karşılaştıran birçok araştırma çalışması yapılmıştır. Asfalt karışımlarında kullanıldığında büyük ölçüde uygulama yöntemine (kuru veya ıslak) ve bağlayıcının özelliklerine bağlıdır. Kauçuklaştırılmış bitüm ile ilgili olarak ASTM D6114, asfalt kauçuğunu (kauçuklaştırılmış bitüm), saf bağlayıcı ve en az %15 kırıntı kauçuğundan (toplam karışımın ağırlığına göre) oluşan malzeme olarak tanımlar [100]. Buna ek olarak birçok çalışma, düşük kauçuk içeriğinin yaklaşık %4'ünün (bitüm ağırlığına kadar), bağlayıcının performansı ve mekanik özellikleri üzerinde neredeyse hiçbir etkisi olmadığı, %20'den fazlasının uygun olmadığı sonucuna varmıştır.

## **2.4. Bitüm Kimyasal Değiştiriciler**

Farklı PMB'lerin mekanik, reolojik ve yaşlanma özelliklerinin, sıcaklık duyarlılığının, morfolojisinin ve termal davranışının sistematik olarak incelenmesi bazı avantajlar ve dezavantajlar göstermiştir [10,101–115]. Her şeyden önce polimer modifikasyonunun bitümün daha iyi elastik geri kazanım, düşük sıcaklıklarda daha yüksek çatlama direnci ve yüksek sıcaklıklarda daha yüksek tekerlek izi direnci gibi bazı özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmiştir [100, 101,106]. İkinci olarak termal kararsızlık ve PMB'nin faz ayrılması sorunları gibi bazı dezavantajlar gözlemlenmiştir [72,83]. 1990'ların başında Giavarini ve arkadaşlarının PMB'lerin polifosforik asit (PPA) eklenerek stabilize edilebileceğini iddia etmeleri, PMB'nin dezavantajlarının üstesinden gelmeye yönelik ilk girişimlerdenidir. [116]. O zamandan beri PMB'lerin dezavantajlarını ortadan kaldırmak için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Bitümlerin ve polimerlerin fiziksel karışımlarına ek olarak bağlayıcı özelliklerini iyileştirmenin bir başka yolu, kimyasal maddeyi saf bitümün özelliklerini değiştirmek için bir katkı maddesi olarak kullanan kimyasal modifikasyondur.

Bugüne kadar bitüm modifikasyonu için organo-metalik bileşikler [117,118], sülfür (S) [70,119 125], polifosforik asit (PPA) [126-128], sülfonik asit [129], karboksilik anhidritler [130-132], silanlar [133,134], tiyoüre dioksit [135], nanokompozitle modifiye edilmiş bitüm [136-144] ve reaktif polimerler [145-159] gibi birçok kimyasal madde kullanılmıştır. Yukarıda bahsedilen

kimyasal bileşiklerden sadece birkaçı pratik olarak kullanılmıştır. Sülfür (S), polifosforik asit (PPA), reaktif polimerler, maleik anhidrit (MAH), polimer/kil veya polimer/katmanlı silikat (PLS) nanokompozitler en yaygın kimyasal maddelerdir.

#### 2.4.1. Sülfür

Sülfür, bir değiştirici olarak ilk uygulamalarda polimerler gibi başka malzemeler olmadan kullanılmıştır [119,120]. Sülfür ve bitüm arasındaki reaksiyonu kontrol eden faktörler arasında karışım sıcaklığı belirleyici rol oynar. 140 °C'nin altındaki sülfür, bitüm moleküllerine dahil edilebilir veya dehidrojenasyon reaksiyonu yoluyla hidrojen sülfid oluşturabilir. Daha yüksek sıcaklıklar, bitümün dinamik bir vulkanizasyonunu teşvik eden C – S bağ oluşumuna izin verir. Bitümün kimyasal bileşimini ve koloidal yapısını değiştirerek aromatik ve naftenik bileşenler içinde köprü oluşumunu tetikler. Bazı araştırmacılar ayrıca sülfürün bağlayıcıya eklendiğinde kendi kendine polimerize olabileceğini öne sürmüştür [160]. Ancak günümüzde polimerlerin ana modifiye ediciler olduğu bitüme, çok küçük miktarlarda sülfür ilave edilmektedir. Bazı çalışmalar [124,125] ayrıca sülfür vulkanizasyonunun PMB'leri oksidatif yaşlanmaya daha duyarlı hale getirdiğini göstermiştir ve sülfürü tek ilave modifiye edici olarak kullanmanın iyi bir fikir olmadığı sonucuna varmıştır.

Polimer/bitüm etkileşimini arttırmak için az miktarda sülfür kullanan ilk çalışmalar, 1970'lerden kalma, Petrossi'nin kauçukla modifiye edilmiş bitüm hazırlamak için önerdiği bir yöntemdir. Bitümü kauçuk (doğal veya sentetik) ile 145°C ile 185°C'de karıştırmış ve sıcaklığı hafifçe düşürdükten sonra (125°C ile 160°C) %0.3 ile 0.9 (kauçuk ağırlığına göre) sülfür eklemiştir. Vulkanizasyona yardımcı olmak için serbest radikal bir vulkanizasyon hızlandırıcı da eklenmiştir [161]. Daha sonra Maldonado [162], 130°C ile 230°C'de 2 saat boyunca bitüm ve SBS'yi karıştırmış, ağırlıkça %0.1 ila %3 sülfür eklemiş ve 20-60 dakika daha karıştırarak homojen bir PMB'nin hazırlanmasında farklı bir prosedür önermiştir. Ancak sülfür-polimer bitüm sisteminin tam reaksiyonu tam olarak net değildir. Sülfürün polimer moleküllerini çapraz bağladığı ve polimer ile bitümü, sülfid veya polisülfid kimyasal bağları yoluyla bağladığı varsayılıyordu. Bu varsayım, doymamış kauçukların iyi bilinen vulkanizasyon sürecinden gelmektedir.

Bu konu hakkında daha fazla araştırma Wen ve arkadaşları [121,122] tarafından yapılmıştır. 120 °C sıcaklığa ısıtılmış düşük viskoziteli homojen bir bitüm/SBS/sülfür karışımı hazırlanmıştır. Bu, bitüm ile sülfür arasındaki reaksiyonların oluşumunu veya SBS'nin vulkanizasyonunu sınırlamaktadır. Son olarak 150°C ile 180°C aralığında sıcaklıkta bir artış, bu reaksiyonların başlamasını sağlamaktadır. Bu gerçeğin olası kanıtı, iki ikili sistemin aksine, üçlü bitüm/SBS/sülfür karışımı için sabit bir rpm'yi korumak için tork artışının gerekli olmasıdır.

Araştırmacılar ayrıca, polimer ve bitüm arasında ara bağlantılar oluşturan sülfür yardımıyla hem doymamış kauçuğun hem de işlevselleştirilmiş bitüm bileşenlerinin vulkanizasyonunu varsaymaktadır. Bu bağlantıların polimeri bitüm bileşenleri ile kovalent kimyasal bağlar yoluyla bağlayarak karışımın depolama kararlılığını artırdığı iddia edilmiştir. Daha sonra Martinez-Estrada ve arkadaşlarının [163] vulkanizasyon için daha dolaylı kanıtlar bildirdiği çalışmada bitüm/SBS/sülfür ve bitüm/SB/sülfür karışımlarının ayrıntılı bir reolojik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sülfür ilavesinden önce karışımın homojenliğinin önemi de vurgulanmıştır. Bu açıdan bakıldığında çok erken bir sülfür ilavesi gerçekleştirilirse hızlı bir vulkanizasyon ve dolayısıyla işe yaramaz bir malzeme gözlemlenebilir. İyi bir kimyasal uyumluluk için uygun bir sülfür köprüsü dağılımı da önemlidir. Daha erken bir aşamada karışımın morfolojisinin donmasını önlemek için, ağ oluşumundan önce iyi polimer dağılımı ve şişme elde edilmelidir. Son olarak jelleşme riskinden kaçınılmalıdır. [164,165].

Birçok çalışma, modifiye edici olarak sülfür kullanımının bazı PMB'lerin özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. Sülfürün PMB'lerin depolama kararlılığını, elastikiyetini, deformasyon direncini ve bazı reolojik özelliklerini geliştirdiği gözlemlenmiştir [70,123,166]. Reolojik bakış açısına göre sülfür eklenen PMB'ler, sülfürsüz olanlara göre "daha elastik" bir davranış göstermektedir [70,122,167] ve bir kimyasal modifiye edici olarak sülfür kullanımı bazı dezavantajlar göstermiştir. Her şeyden önce sülfürün polimer modifiye edicilerle reaksiyonu, sülfür ve polimerin çift bağları arasındaki kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Bu nedenle sülfür kullanımı, doymamış polimerler tarafından modifiye edilen PMB'ler ile sınırlıdır. Polimer ve bitüm içine sülfür ilavesi sırasında homojen olmayan PMB'ler elde etme riski, sülfürün karışım boyunca dağılmasının zorluğundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimerin lokal olarak aşırı vulkanizasyonu tespit edilmiştir. Elementel sülfürün, di-hidrokarbil polisülfid gibi bitümde daha çözünür polisülfid ile değiştirilmesi, bu soruna olası bir çözümü temsil etmektedir [168] ve bitüm/polimer karışımlarının hazırlanması sırasında tehlikeli hidrojen sülfür emisyonu, elemental sülfür kullanımının ana dezavantajıdır. Hidrojen sülfid, sülfür vulkanizasyonu sırasında, özellikle yüksek sıcaklıklarda, hem bitümde hem de polimer değiştiricilerde hidrojen atomlarının ayrıştırılması yoluyla üretilebilir [169-171]. Bazı araştırmacılar, gaz emisyonunun nispeten küçük olduğunu ve çoğu üreticinin ilgili risk ve tehlikelerle nasıl başa çıkılacağını bildiğini savundu. Diğer sülfür bazlı maddelerin elemental sülfüre alternatif olarak kullanımı, bu emisyonları ortadan kaldırmak veya en azından azaltmak için benzotiyazol sülfonamidler, di-tiyokarbamatlar, tiuram sülfatlar, morfolin sülfatlar ve kaprolaktam sülfatlar gibi bileşikler tanıtılmıştır. Çinko merkaptobenzotiyazol, çinko oksit ve ditiodimorfolin ile merkaptobenzotiyazol, çinko oksit, karışık politiomorfolin çinko 2 merkaptobenzotiyazol ve ditiodimorfolin gibi elementel sülfürsüz bileşimler rapor edilmiştir [172-174]. Bununla birlikte, sülfür kaynağı kullanılarak da istenmeyen tehlikeli hidrojen sülfür oluşumu gözlemlenmiştir. Shell Petrol Şirketi [175], yüksek sıcaklıkta

karıştırmada sülfür açığı çıkarmayan bir disülfür kullanmıştır. Geleneksel bir serbest sülfür kaynağı yerine disülfidin, polimer ve bitüm arasındaki uyumu arttırdığı iddia edilmiştir. İlk olarak diaril disülfürler önerildi. Bununla birlikte, tüm bu katkı maddeleri o kadar pahalıdır ki, genel olarak ticari olarak kullanılmamıştır. Son olarak, sülfür PMB'lerin zayıf geri dönüştürülebilirliği, sülfür vulkanizasyonu ile ilgili bir başka sorundur. Tüm bu dezavantajlar, PMB'de sülfür vulkanizasyonunun uygulanmasını sınırlar.

#### 2.4.2. PPA Tabanlı Teknikler

Kimyasal modifikasyon yoluyla bitüm özelliklerini iyileştirmek için kullanılabilen farklı asitler arasında polifosforik asit (PPA) çok sayıda makale ve patent yayınında incelenmiştir [176-189]. Kimyasal açıdan PPA, 10'dan fazla tekrar eden birime sahip olabilen, serbest su içermeyen bir fosforik asit oligomeridir ( $H_3PO_4$ ) [126].

PPA'nın bitüm modifikasyonu, karmaşık bir fiziko kimyasal işlem gibi görünmektedir ve ortaya çıkan özellikler, bitüm yapısına bağı olabilir. Bitüm molekülleri ile PPA arasındaki reaksiyonların araştırılmasının zorluğu, farklı kimyasal yapılara sahip çok sayıda molekül ve bunların olası etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır ve bir NMR araştırması, PPA'nın bitümle karıştırıldıktan sonra ortofosforik aside dönme eğiliminde olduğunu göstermiştir [127]. Orange vd. PPA'nın asfaltten molekülleri arasındaki polar etkileşimleri, temel bölgelerin protonlanması veya esterleştirme yoluyla nötralize ettiğini iddia etmektedir [190].Kopolimerizasyon, doymuş alkil aromatzasyonu vb. önerilen diğ er reaksiyon sınıflarıdır. Daha ayrıntılı bir açıklama [8,126,190]'da bulunabilir. Termal ve reolojik bir bakış açısına göre bitüm/PPA karışımları [189-192], düşük sıcaklıkta önemli bir değışiklik olmaksızın yüksek sıcaklık performansı göstermiştir. Aynı zamanda PPA'nın, PMB'lerin depolama kararlılığını geliştirebileceğı de bulunmuştur. Giavarini vd. [116], dört farklı bitümü modifiye etmek için farklı moleküler ağırlıklara (MWs) ve kristallığ e sahip üç etilen-propilen kopolimeri kullandılar. Her durumda ve minimum miktarda, ağırlıkça %3 PPA eklenmiş polimer ayrışmasının %'si önemli bir azalma göstermiştir.

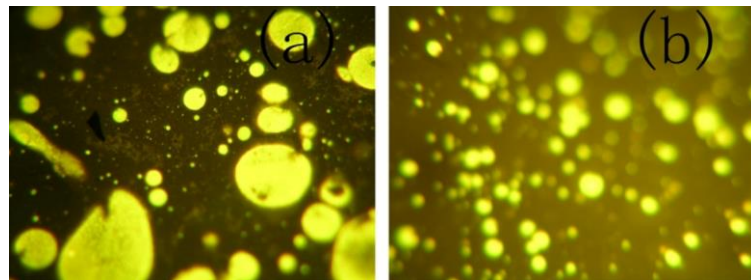
Son zamanlarda Zhang ve Hu'nun [193] belirttiğı üzere, bu iyileşmenin polimer tipi ve PPA miktarı gibi birçok faktöre bağı olabileceğı unutulmamalıdır.

#### 2.4.3. Reaktif Polimer Değıştiriciler

Etilen bazlı yapıları nedeniyle reaktif etilen terpolimerleri (RET) olarak da bilinen reaktif polimerler, glisidil metakrilat (GMA), akrilik asit gibi bileşenlerden türetilen reaktif gruplarla aşılanmış polimer bazlı bileşiklerdir. Bu tip polimerler, kovalent bağılantılar oluşturarak poliolefin (PE, PP gibi) ve bitüm arasındaki uyumluluğı artırmak için kullanılır. Polimer aşılama genellikle tek adımlı bir eritme sürecini içerdüğ inden ve uygulaması kolay olduğ undan iyi bir çözümdür.

Aşılamamanın radikal mekanizması nedeniyle doymamış polimerlerin kontrolsüz ve istenmeyen çapraz bağlanması olası bir dezavantajdır. Bu nedenle, stiren etilen-bütülen-stiren (SEBS), PE, PP, vb. gibi doymuş polimerler bu işlem için daha uygundur.

Akrilik işlevselleştirme sayesinde reaktif polimerlerin kullanımı, artan polarite ve reaktivite gibi bazı avantajlar göstermiştir. Diğer polimer türlerine kıyasla daha yüksek maliyetler ve tek bir makromolekül üzerindeki oldukça yüksek reaktif grup sayısından kaynaklanan jelleşme sorunları, gözlemlenen dezavantajlardır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, kullanılabilecek RET miktarı yaklaşık %2-2,5 arasında ve çoğu durumda ağırlıkça %1'den bile düşüktür [147]. Bu problemlerden dolayı performanslar üzerindeki genel etki oldukça zayıf olabileceğinden, RET'ler bitüm modifiye ediciler olarak ideal değildir [147,194,195]. Bu nedenle, Yeh ve arkadaşlarının [148] gösterdiği gibi, RET'ler esas olarak bitüm ve diğer poliolefinler arasındaki uyumluluğu artırmak için kullanılabilmektedir. Bu açıdan, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) kullanarak, işlevsiz PP'ye göre bitüm/polimer etkileşimlerinde bir gelişme ispat ettiler. Son zamanlarda, Elvaloy® AM ve Elvaloy® 4170(DuPont, Wilmington, DE, ABD tarafından üretilen) olarak bilinen iki poli (etilenbütüla akrilat-glisidilmetakrilat), karışımın depolama kararlılığını incelemek için saf bitüm ile karıştırılmıştır [196]. Yüksek sıcaklıkta depolamadan sonra tüm numunelerde tam bir homojenlik gözlemlenmiştir. Bu, RET kullanımının temelde depolama kararlılığını garanti ettiğini gösterir; ancak şiddetli sıcaklık ve saklama süresi koşulları altında başka bir çalışma, karışımın kararsızlığını göstermiştir [197]. Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), GMA ile aşılamadan önce ve sonra LDPE kullanılarak hazırlanan karışımların depolama kararlılığı özelliklerini karşılaştırmak için kullanılmıştır [152]. Şekil 2.8'de görülebileceği gibi, GMA aşıllı LDPE kullanımı, LDPE'den daha yüksek bir stabilize edici etki göstermektedir.



Şekil 2.8. (a) LDPE ve (b) GMAg-LDPE karışımları [152]

Son olarak silanol yoğunlaşma reaksiyonu [198] ile siloksan bağları oluşturan reaktif silikon grupları ile polioksialkilen gibi silikon bazlı polimerlerden özellikle söz edilmektedir.

#### 2.4.4. Maleik Anhidrit

Maleik anhidrit (MAH),  $C_4H_2O_3$  moleküler formülüne sahip doymamış bir siklik (beş atom halkalı) bileşiktir. Yaygın bir şekilde bitüm değiştirici ve bitüm-polimer bağdaştırıcısı olarak kullanılmaktadır. MAH bitüm etkileşimi, karmaşık mekanizmalarla (bitüm molekülleri [130] veya Diels-Alder reaksiyonları [199,200] ile kopolimerizasyon) karakterize edilir. Bitümün anlamlı fiziksel özellik değişiminin MAH tarafından indüklendiği gösterilmiştir. Bu bağlamda Nadkarni ve ark. [201], dinamik mekanik analiz (DMA), erime viskozitesi ve yumuşama noktası açısından farklı miktarlarda MAH içeren bir bitüm üzerinde çalıştılar. Sonuçlar, bitümün MAH ile kimyasal modifikasyonunun düşük sıcaklıkta çatlama direncini ve yüksek sıcaklıkta kohezyon mukavemeti geliştirdiğini göstermiştir.

MAH ve bitümler arasındaki kimyasal reaksiyonlar da MAH ve ilgili di-asitlerin ve süksinik anhidritler (SAH) gibi anhidritlerin etkileri karşılaştırılarak araştırıldı. FTIR ve gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi analizinin sonuçları, hem MAH hem de SAH için iki asit grubunun (-COOH) varlığını gösterdi. Bu, iki anhidritin karşılık gelen di-asidi vermek için halka açıklığına girdiği sonucuna götürür. Ayrıca MAH durumunda, çift IR bağı sinyalinin kaybolduğu fark edildi. Bu gerçek, bitüm molekülleri ile reaksiyonu (veya koordinasyonu) ile açıklanabilir [130].

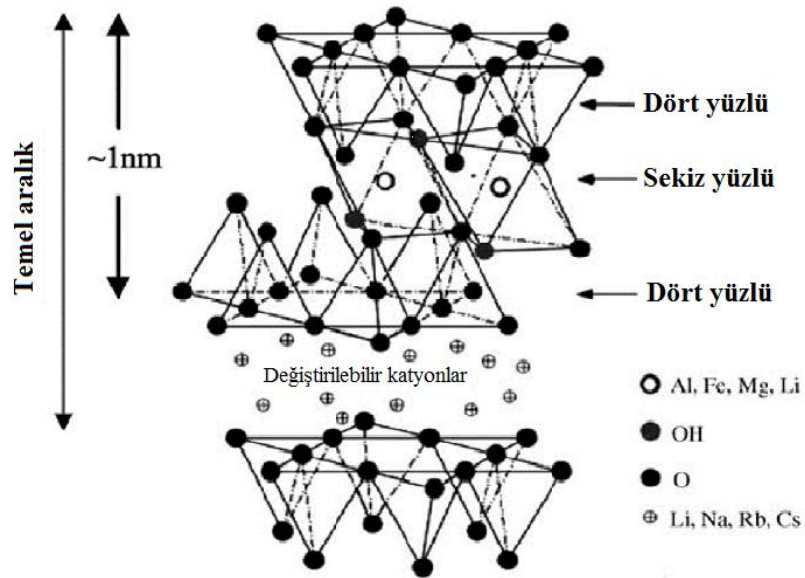
Başka bir bakış açısına göre birkaç çalışma, bitüm MAH, SAH ve farklı di-asitlere eklenerek elde edilen karışımların reolojik özelliklerinin şu sırayı takip ettiğini göstermiştir: MAH > SAH ~ dikarboksilik asitler > monokarboksilik asit.

Bu sonuçlar, iki karboksilik asit grubunun iki bitüm molekülünü birbirine bağlayabildiği hipotezlerini ortaya koymaktadır. Bitüme MAH eklenerek elde edilen daha iyi sonucun ek bir bağlantı oluşturan bitüm moleküllerine koordinasyon veya diğer bağlanma mekanizmaları ile etkileşime giren MAH'ın çift bağından kaynaklandığı varsayılmıştır. Yakın zamanda yapılan bir çalışma, MAH-bitüm reaksiyonu hakkında tartışmalı sonuçlar ortaya çıkarmış ve yeni FTIR analizi, MAH halkasından kaynaklanan IR bandının MAH-bitüm reaksiyonu sırasında korunduğunu göstermiştir [127]. Bu gözlem, halka açma işlemi yerine hem Diels-Alder hem de  $\pi - \pi$  yük transfer mekanizmasının dahil olduğu hipotezlerine yol açar.  $\pi - \pi$  yük aktarımı süreci, yük aktarım süreçlerinde donör olarak hareket eden asfaltinlerin polinükleer aromatik doğası nedeniyle mümkün olmuştur. MAH'ın yüksek reaktivitesi, polimerler ile etkileşimlerini teşvik ederek bitüm özelliklerini geliştirmek için kullanılabilmesine rağmen bu yüksek reaktivite, işlenmesi ve depolanması ile ilgili dezavantajları ortaya çıkarmaktadır. Bu sorunların çözümü, önceden bir polimer-MAH sentezleyerek ve daha sonra bitümün bu değiştirilmiş polimer ile değiştirilerek, yani reaktif bir polimer oluşturularak elde edilir. Reaksiyona girmemiş MAH monomerlerini ortadan kaldırmak için ilave bir saflaştırma adımına ihtiyaç duyulur ve bu da maliyetleri artırır.

Yakın zamanda Becker ve ark. [202], SBS, SEBS ve farklı MAH içeriğine sahip iki ticari SEBS aşılı MAH kullanılarak hazırlanan PMB'lerin depolama kararlılığını karşılaştırdı. SEBS aşılınmış MAH, bağlayıcının reolojik davranışını önemli ölçüde iyileştirmemesine rağmen en iyi depolama kararlılığını gösterdi.

#### 2.4.5. Nanokompozit Değiştiriciler

Polimer/katmanlı silikat nanokompozit (PLS) (aka polimer/kil nanokompozitleri), polimer bilimi araştırmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Katmanlı silikat, mekanik özellikler, ısı direnci, gaz geçirgenliğini, yanıcılığı azaltma ve biyolojik olarak parçalanabilirliği artırma gibi polimer özelliklerini iyileştirebilir [203–205]. PLS nanokompozitlerinin hazırlanmasında en yaygın olarak kullanılan silikatlar, aynı genel filosilikat ailesine ait hektorit ( $M_x (Mg_{6-x}Li_x) Si_8O_{20} (OH)_4$ ) ve montmorillonittir (MMT;  $M_x (Al_{4-x}Mg_x) Si_8O_{20} (OH)_4$ ). Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, alüminyum veya magnezyum hidroksitinin kenar paylaşımli oktahedral tabakasına kaynaşmış iki tetrahedral koordinasyonlu silikon atomundan oluşmuş katmanlardan oluşan bir kristal yapıya sahiptirler. Tabaka kalınlığı yaklaşık 1 nm'dir ve bu tabakaların yanal boyutları, belirli katmanlı silikata bağlı olarak 30 nm ila birkaç mikron veya daha büyük arasında değişebilir.



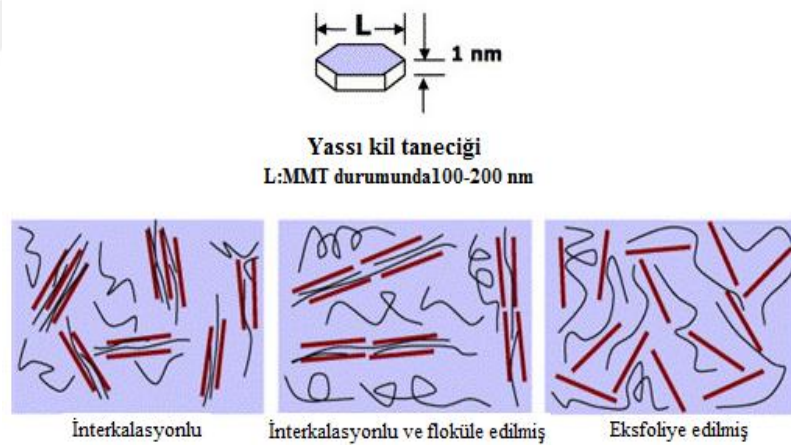
Şekil 2.9. 2:1 Filosilikatın yapısı [203]

Katmanlı silikatların hidrofilik yapısı nedeniyle, onları polimer matris içinde dağıtmak çok zordur ve çoğu durumda iki ayrı faza ayrılma gerçekleşir. Bu sorunun üstesinden gelmenin en yaygın yolu, ara katman katyonlarını ( $Na^+$ ,  $K^+$ , vb.) alkil amonyum veya fosfonyum gibi

katyonik yüzey aktif maddelerle, tercihen uzun alkil zincirleriyle değiştirmektir. Sürfaktanların iki rolünden birincisi inorganik konağın yüzey enerjisini düşürmek, ikincisi ise polimer matrisin ıslatma özelliklerini iyileştirmektir. Ek olarak fonksiyonel grupları polimer matris ile reaksiyona girebilmektedir. Bazı durumlarda inorganik ve polimer matris arasındaki arayüzün gücünü artırmak için monomerlerin polimerizasyonunu başlatabilir [206,207].

Ayrıca polimer matrisi ve katmanlı silikat arasındaki arayüzey etkileşimlerinin gücüne bağlı olarak üç farklı tipte PLS nanokompoziti termodinamik olarak elde edilebilir (bkz. Şekil 2.10):

- I. İnterkalasyonlu nanokompozitler: katmanlı silikat yapıya birkaç moleküler polimer katmanının eklenmesiyle elde edilir. Kristalografik bakış açısından, bu ekleme düzenli bir şekilde gerçekleşir.
- II. Floküle edilmiş nanokompozitler: kavramsal olarak, interkalasyonlu nanokompozitler ile aynıdır. Silikat tabakaları, silikat tabakalarının hidroksillenmiş kenar-kenar etkileşimi nedeniyle bazen topaklanır.
- III. Eksfoliye edilmiş nanokompozitler: Bu bileşiklerde, tek tek kil katmanları, sürekli bir polimer matrisinde kil yüküne bağlı ortalama bir mesafe ile ayrılır.



Şekil 2.10. Üç farklı tipte polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin gösterimi [203]

PLS'nin hazırlanma yöntemleri, başlangıç materyalleri ve işleme tekniklerine göre üç ana gruba ayrılabilir.

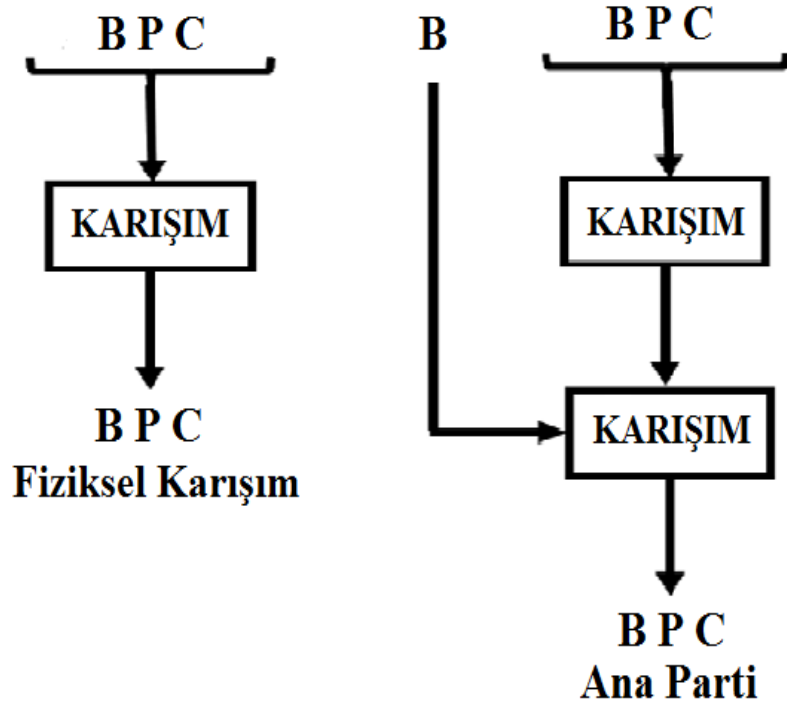
1. Çözeltiden: Katmanlı silikat önce su, kloroform veya tolüen gibi bir polimer çözücüsü içinde şişirilir. Polimer ve tabakalı silikat çözeltileri karıştırıldığında, polimer zincirleri, silikatın ara tabakası içindeki çözücüyü ara katman haline getirir ve yer değiştirir. Çözücünün çıkarılmasından sonra, interkalasyonlu yapı kalır ve PLS nanokompozit ile sonuçlanır.

2. Yerinde polimerizasyon: Katmanlı silikat, sıvı monomer veya bir monomer solüsyonu içinde şişer, böylece polimer oluşumu, interkalasyonlu tabakalar arasında meydana gelebilir. Polimerizasyon, ısı veya radyasyonla, uygun bir başlatıcının difüzyonuyla veya şişme aşamasından önce ara katmanın içinde katyon değişimi yoluyla sabitlenen organik bir başlatıcı veya katalizörle başlatılabilir.
3. Eriyik interkalasyon yöntemi: Polimerin bir karışımının ve polimerin yumuşama noktasının üzerinde organik olarak modifiye edilmiş bir katman silikatın (OMLS) statik olarak veya kesme altında bir tavlama işlemini içerir. Bu yöntemin diğer ikisine göre büyük avantajları vardır. İlk olarak organik çözücülerin bulunmaması nedeniyle çevreye zararsızdır. İkincisi, mevcut endüstriyel süreçle uyumludur. Eriyik interkalasyon yöntemi, önceden yerinde polimerizasyon veya çözelti interkalasyonu için uygun olmayan polimerlerin kullanımına izin vermektedir.

Çeşitli çalışmalarda, killer, polimer karışımlarında uyumlu hale getirici maddeler olarak kullanılmıştır. Bu bakımdan kil, arayüzey bitüm-polimer bölgesinde lokalize olur ve arayüzey gerilimini azaltır. Sonuç olarak "küçük fazda dağılmış" partiküller, saf polimer karışımlarında sahip oldukları tipik yuvarlak şekli kaybederler ve daha ince bir dağılım elde edilir [208-217]. Bu sebepten çalışmalar, esas olarak bitüm ve polimerler arasındaki uyumluluk üzerindeki etkilerine odaklanmıştır. Sonuçlar, bitüm/polimer uyumluluğunda önemli bir artış gösterdiğinden, üçlü bitüm/polimer/kil (BPC) sistemleri kullanılarak PMB'nin performanslarının iyileştirilebileceği önerilmiştir.

#### **a. Bitüm-Polimer-Kil Üçlü Sistem**

Yukarıda açıklanan üç PLS hazırlama yöntemi arasında, eriyik interkalasyon yöntemi, mevcut endüstriyel işlemlerle ve her tür termoplastik polimerlerle uyumluluğundan dolayı bitüm modifikasyonuna kolayca uygulanabilen bir yöntemdir. Bitüm, polimer ve kil, fiziksel karışım (PM) olarak bilinen tek bir adımda karıştırılabilir (bkz.Şekil 2.11). Ayrıca, birbirini izleyen iki adım kullanılabilir: 1) nano-kompozit hazırlama ve 2) bir bitüme ekleme. Küresel olarak süreç ana parti (MB) olarak bilinir. PM veya MB yönteminin kullanımı farklı sonuçlar verebileceğinden oldukça önemlidir.



**Şekil 2.11.** İki karıştırma işleminin şematik gösterimi: fiziksel karışım ve ana parti [50]

Bu iki yöntem, bitüm/polimer/kompozit (BPC) üretimi için farklı polimerlerin ve killerin bahsedildiği farklı araştırma çalışmalarında uygulanmış ve çalışılmıştır. SBS ve kaolinit [136], SBS ve organobentonit [218], poli(stiren-b-etilen b-büten-b-stiren) (SEBS) ve kaolinit [137], LDPE veya EPDM ve silika [138] incelenen birincil bileşiklerdir. Daha önce bildirilen tüm durumlarda, önce farklı oranlarda polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmış ve art arda bitüme eklenmiştir. BPC'lerin depolama kararlılığı, karışım morfolojisi ve mekanik ve reolojik özellikleri karakterize edilmiştir. Karışımın depolama kararlılığını değerlendirmek için depolama stabilitesi testleri yapmışlardır. Tüm durumlarda, depolama kararlılığı gözlenmiştir. Bu sonuçları haklı çıkarmak için, killerin kendilerini tercihen PRP fazında konumlandırarak polimer açısından zengin faz (PRP) ve bitüm asfalten zengin faz (ARP) arasındaki yoğunluk boşluğunu azaltma eğiliminde oldukları varsayılmıştır. Ancak bu, deneysel kanıtlarla doğrudan desteklenmemiştir.

Yumuşama noktalarının kaydedilen değerleri, kanıt olarak kabul edilen bu yorumla kesinlikle tutarlıdır. Ouyang vd. [137], bitüm/SEB/kaolinit karışımları için tüp testinin üst ve alt bölümlerinin yumuşama noktalarını listelemişlerdir (bkz. Tablo 2.3).

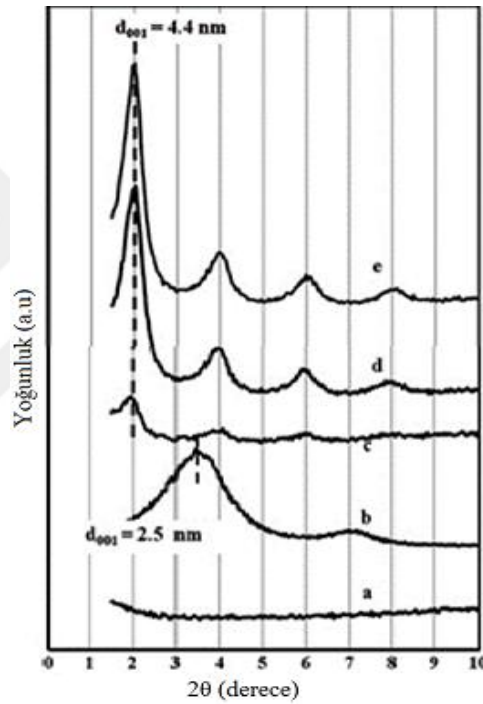
**Tablo 2.3.** Yüksek sıcaklıkta SEBS/KC ile modifiye edilmiş bitüm depolama kararlılıkları [137]

| Formülasyon                                                                            | S (°C)              |          |         |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------|---------|------|
| SEBS %(w/w)                                                                            | SEBS/KC (w/w)       | Üst (St) | Alt(Sb) | ΔS   |
| 3                                                                                      | 100/0               | 53.0     | 50.0    | 3.0  |
| 3                                                                                      | 100/50              | 52.5     | 52.8    | -0.3 |
| 4                                                                                      | 100/0               | 57.0     | 53.8    | 3.2  |
| 4                                                                                      | 100/10              | 56.5     | 50.8    | 5.7  |
| 4                                                                                      | 100/30              | 55.0     | 52.0    | 3.0  |
| 4                                                                                      | 100/50              | 55.5     | 55.8    | -0.3 |
| 4                                                                                      | 100/50 <sup>a</sup> | 59.0     | 52.0    | 7.0  |
| 4                                                                                      | 100/70              | 52       | 52.5    | -0.5 |
| 5                                                                                      | 100/0               | 70.5     | 58.0    | 12.5 |
| 5                                                                                      | 100/50              | 57.0     | 58.0    | -1.0 |
| 6                                                                                      | 100/0               | 85.0     | 67.5    | 17.5 |
| 6                                                                                      | 100/50              | 59       | 60.5    | -0.5 |
| <sup>a</sup> Kullanılarak hazırlanan karışımPM. ΔS = S <sub>t</sub> - S <sub>b</sub> . |                     |          |         |      |

Tablo 2.3.'ten görülebileceği gibi belirli bir SEBS içeriği için, büyüklüğü karışım kararlılığını gösteren  $\Delta S$  parametresi (daha yüksek büyüklük, daha düşük kararlılığa eşittir), kil içeriği arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, %4 SEBS numunesi için bu fark negatif hale gelir ve Polimer Zengin Faz'ın (PRP) tüpün dibine doğru hareket ettiğini göstermektedir. Yüksek kil içeriklerinde  $\Delta S$  için negatif değerler elde edilmiştir. Bu, polimerik zengin fazların asfaltenik zengin fazdan (ARP) daha ağır hale geldiği düşünülerek açıklanabilir. İyi tanımlanmış kil miktarlarında elde edilen PRP ve ARP yoğunluklarının dengesi, depolama kararlılığı sağlamaktadır. LDPE ile modifiye edilmiş bir bitüm de benzer bir etki göstermiştir [138]. Bununla birlikte, depolama kararlılığı sadece PRP ve ARP aşamaları arasındaki yoğunluk farkındaki bir azalmadan kaynaklanmamaktadır. Birkaç çalışma, bitüm ve polimer arasındaki uyumluluğun da temel bir rol oynadığını göstermiştir [219]. Bu nedenle, iyileştirilmiş depolama kararlılığı temel olarak iki faktöre bağlanabilir: PRP ve ARP fazları arasındaki yoğunluk farkının azaltılması ve daha büyük ölçüde gerçek bir bitüm/polimer uyumlu hale getirme etkisi. Ayrıca, hazırlık prosedürü de önemli bir rol oynamaktadır. Tablo 2.3.'te görülebileceği gibi, yüksek sıcaklıkta depolama sırasında kararsız bulunan tek karışım PM yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu, kilin tercihen PRP'de bulunduğu fikrine uygun, sadece önceden oluşturulmuş bir nanokompozit depolama kararlılığı ile elde edilebileceği sonucuna varmaktadır.

Bu husus, paligorskit ve organo-modifiye paligorskit killeri içeren bir stiren bütadien kauçuğu (SBR) gibi farklı sistemleri inceleyen diğer araştırmacılar tarafından da doğrulanmıştır [220]. Polacco vd. [140], karışımların içyapısını ve nanokompozit yapısını araştırmıştır. Bu

araştırmada saf bir bitüm (NB) ve SBS OMMT (Cloisite 20A, basitçe 20A olarak anılır) ile modifiye edilerek iki bitüm/kil ve polimer/kil karışımı elde edildi: (1) SBS/20A, (2) NB/20A. Üçlü karışımlar daha sonra hem PM hem de MB yöntemleri kullanılarak hazırlandı: (3) NB/SB / 20A PM ve (4) NB/SB/20A MB. Şekil 2.12 işlenmemiş malzemeler (bitüm, polimer ve kil) ve karışımlar üzerinde gerçekleştirilen X-ışını difraktometrisi (XRD) karakterizasyonunu bildirmektedir. İkili karışım NB/20A ve sadece 20A arasındaki bir karşılaştırma, kilin ara katman aralığının neredeyse iki katına çıktığını göstermektedir. Bu, bitüm interkalasyonuna atfedildi. Yığınların kısmi pul pul dökülmesi de görülebilir. Dahası, depolama testleri, NB ve 20A arasındaki yüksek derecede etkileşimi doğrulayan, faz ayrımının olmadığını göstermiştir.

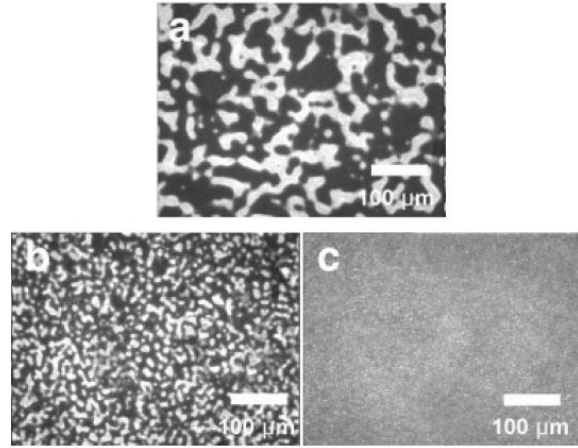


**Şekil 2.12.** Saf bitümün XRD modeli, Closite 20A, SBS/20A, B/20A, B/SBS/20A (PM) ve B/SBS/20A (MB) [140]

XRD deseni ile gösterildiği gibi, interkalasyonlu nanokompozitler, SBS/20A ikili karışımlarında da elde edilmiştir. Ara katman aralığının kil miktarından bağımsız olduğu bulunmuş, ancak NB/20A karışımlarınınkinden daha düşüktür. Bu, kilin polimere kıyasla bitüm ile daha yüksek uyumluluğa sahip olduğunu göstermektedir. Üçlü karışımlarla ilgili XRD desenleri, her iki karıştırma işleminin (PM, MB), polimer olmadan bitüm ve kil karıştırılarak elde edilene eşit ara katman aralığı ile interkalasyon sağladığını göstermektedir. Bu, interkalasyon derecesinin esas olarak bitüm molekülleri tarafından belirlendiğini ve karıştırma sırasından bağımsız olduğunu gösterebilir. Bu, polimer zincirlerinin bitüm moleküllerine kıyasla çok az miktarda mevcut olduğu ve sınırlı miktarda kil yığınları ile etkileşime girdiği düşünüldükçe

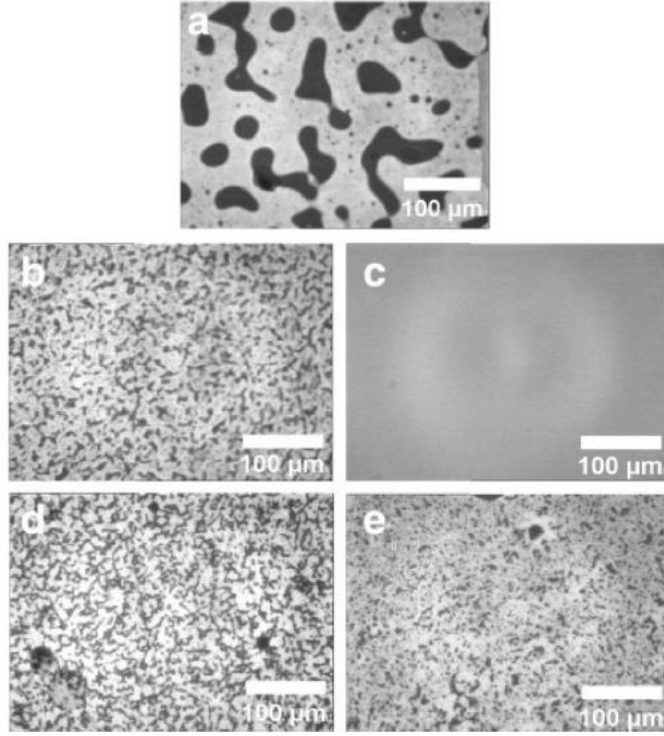
açıklanabilir. Bu nedenle, polimer zincirlerinin(bazı kil trombositleri arasında hâlihazırda araya girmiş olsa da) kil ile küçük ve bol bitüm molekülleri arasındaki etkileşimleri inhibe etmesi beklenmez. Aksine, polimer moleküllerinin kil yığınlarını interkalasyon kabiliyeti, karıştırma sekansından güçlü bir şekilde etkilenir. Son olarak kil-polimer etkileşimleri bir kez kurulduktan sonra bitüm moleküllerinin kil ara katmanlardaki polimer zincirlerini ikame etmesi beklenmez. Bu nedenle, XRD spektrumlarındaki benzerlik, PM ve MB karışımlarının içyapısında mutlaka bir benzerlik anlamına gelmez.

Morfolojik bir bakış açısından, Şekil 2.13. üç farklı sistemi gösterir: a) ikili NB/SBS karışımı, b) NB/SBS/kil PM karışımı ve c) NB/SBS/kil MB karışımı. Görülebileceği gibi, NB/SBS karışımı, yüksek sıcaklıkta depolama kararsızlığıyla sonuçlanan iki fazlı bir morfoloji ile karakterize edilir. NB/SBS/kil PM karışımı hala iki fazlı bir model sergilemektedir. Ancak daha küçük mikro alanlar, sistemin daha iyi bir uyumluluğunu ve kararlılığını göstermektedir. Mükemmel bir şekilde uyumlu bir PMB modelinin kanonik yönüne sahip olan NB/SBS/kil MB karışımı için morfolojide gelişme gözlenmiştir. Ek olarak Şekil 2.13 a, b, polimer zincirleri ile ARP'de sınırlandırılacak olan bitüm molekülleri arasındaki teması destekleyen kilin önemli rolünü göstermektedir. Killer, polimer ve asfalten moleküllerinin temas ettiği yerde substrat görevi görerek PRP ve ARP fazları arasındaki bileşim farklılıklarını azaltır.



**Şekil 2.13.** (a) BA/SBS, (b) BA/SBS/20A PM ve (c) BA/SBS/20A MB'nin Floresans Görüntüleri [50]

Daha sonra Sureshkumar ve arkadaşları [221,222], EVA'yı bir polimer olarak kullanarak farklı PMB'ler hazırlamışlar ve iki farklı organokilin etkisini incelemişlerdir: 20A ve Dellite 43B olarak bilinen başka bir OMMT (43B olarak anılır). Şekil 2.14 incelenen karışımların floresan mikroskopi görüntülerini gösterir.



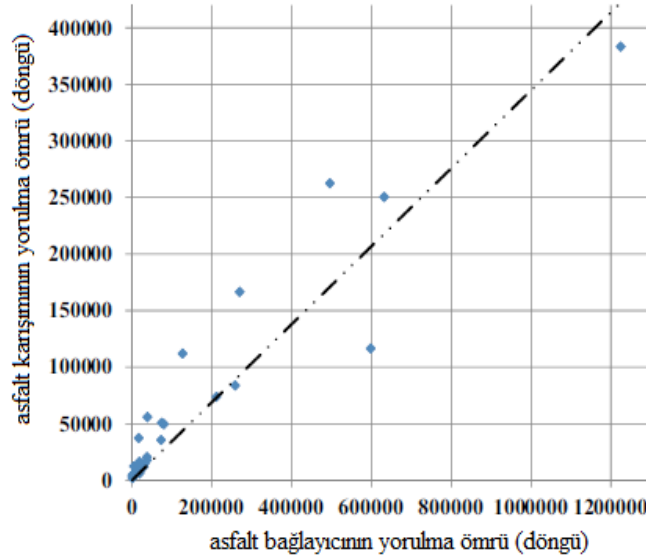
**Şekil 2.14.** (a) BA/EVA, (b) BA/EVA/20A PM, (c) BA/EVA/20A MB, (d) BA/EVA/43B (PM) ve e) BA/EVA/43B (MB) floresan görüntüleri [221]

Resimler, SBS için açıklananlara benzer sonuçlar göstermektedir. Bununla birlikte kil 43B, 20A'dan daha az belirgin bir uyumlaştırma etkisine sahiptir. PM veya MB kullanılarak hazırlanan karışımlar arasında gözlemlenen farklılıklar makroskopik davranışa yansır. Reolojik testler, MB kullanılarak hazırlanan üçlü karışımın termo-mekanik özelliklerinde bir iyileşme göstermiştir. MB prosedürü, daha iyi homojenliği, kararlılığı ve karışım performansını garanti ettiği için PM'ye tercih edilir. PM pratik açıdan daha basit olma avantajına sahiptir; çünkü klasik asfaltlama ekipmanını kullanan tek bir adım içerir.

### 3. LİTERATÜR ÖZETİ

#### 3.1. SBS

Shafabakhsh ve arkadaşları SBS polimer, nanosilika ve SBS/nanosilika nanokompozitin asfalt bağlayıcı ve asfalt karışımının yorulma ömrü üzerindeki etkisini araştırmışlar, asfalt bağlayıcının yorulma ömrünü değerlendirmek için lineer farklı genlik (LAS) testi uygulamışlar ve viskoelastik sürekli hasar modeli ile bir yorulma modeli geliştirmişlerdir. Asfalt bağlayıcı ve asfalt karışımının yorulma ömrünün SBS/nanosilika nanokompozit eklenmesiyle önemli ölçüde arttığını ve nanosilikanın optimum içeriğinin %6 olduğu elde edilmiş, asfalt bağlayıcı ve asfalt karışımının yorulma ömrü arasında iyi bir korelasyon gözlemlenmiştir [223]. Asfalt bağlayıcıya dayalı asfalt karışımının yorulma ömrünün tahmin modeli Şekil 3.1’de verilmiştir.



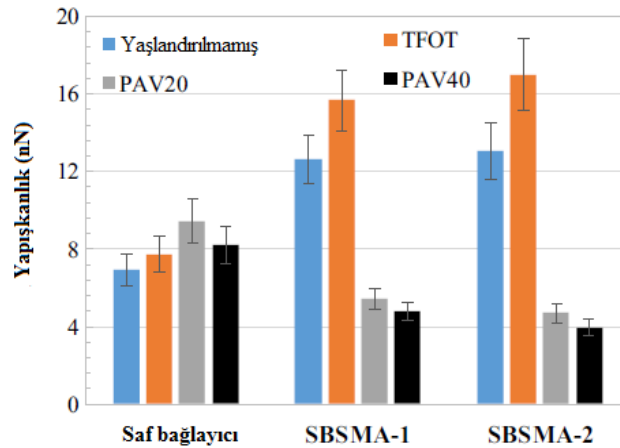
Şekil 3.1. Asfalt bağlayıcıya dayalı asfalt karışımının yorulma ömrünün tahmin modeli [223]

Hao ve ekibi saf ve SBS ile modifiye edilmiş bağlayıcıları farklı koşullarda ve sürelerde yaşlandırmışlar, bağlayıcı numunelerinin bir kısmında çözücü ekstraksiyonu ve geri kazanımı (E&R) gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı yaşlanmasının ve çözücü E&R'nin bağlayıcı kalite özellikleri üzerindeki etkileri, kızılötesi spektrum, tekerlek izi, faz açısı, geri dönmeyen sünme uyumluluğu (Jnr) ve çoklu gerilmeli sünme geri dönme (MSCR) testlerinden yüzde geri kazanım dahil olmak üzere sistematik olarak incelenmiştir. Farklı koşullarda işlem gördükten sonra bağlayıcılara Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), Superpave prosedürüne dayalı dinamik kesme ve çoklu gerilmeli sünme geri dönme (MSCR) testleri uygulanmıştır. Test edilen tüm parametreler arasında, karışımlardan ekstrakte edilmemiş asfalt bağlayıcıların ve E&R

bağlayıcıların tekerlek izi parametresinin ( $G^*/\sin\delta$ ) yaşlanma süresiyle birlikte arttığı, geri kazanılamayan sünme uyumunun ( $J_{nr}$ ) genellikle yaşlanma süresiyle azaldığını gözlemlemişlerdir. Faz açısı değerlerinin, kısa süreli yaşlanma sürecinden büyük ölçüde etkilenmediği, benzer şekilde, MSCR testinde geri kazanım 0.1 kPa gerilme seviyesinde kısa süreli yaşlanma sürecinden büyük ölçüde etkilenmediği, ancak gerilme 3.2 kPa'ya çıktıkça geri kazanım değerlerindeki farklılıkların arttığını belirlemişlerdir [224].

Cong ve arkadaşları gençleştirilmiş SBS ile modifiye edilmiş asfalt bağlayıcıların (SBSMA) fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Gençleştirici maddenin optimal içeriği, yaşlanmış SBSMA'yı yaşlanmamış seviyesine kadar gençleştirmek için geleneksel testlerle belirlenmiştir. Geleneksel testlerle ilgili araştırmanın, gençleştirici maddenin hem yaşlandırılmış SBSMA'nın düşük sıcaklığında sünekliğini hem de yaşlanmış SBSMA'nın elastik geri kazanımını iyileştirebileceğini belirlemişlerdir [225].

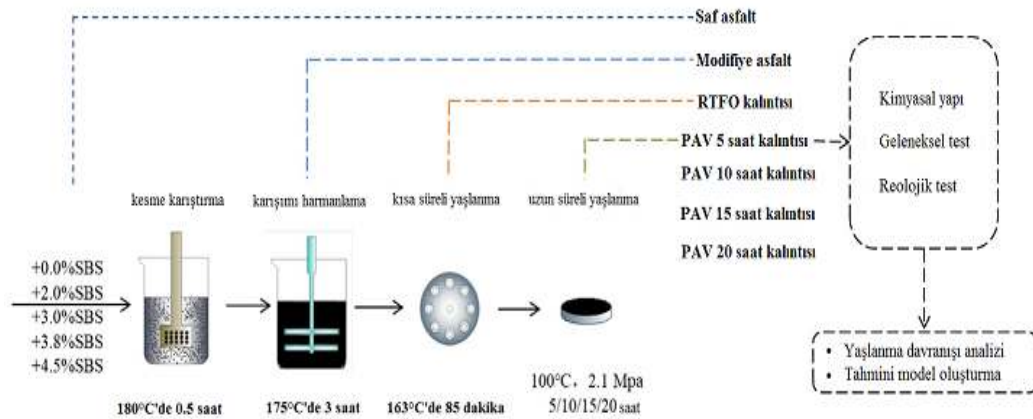
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile SBS polimer modifiye asfaltın (SBSMA) mikro yapısı ve mikro mekanik özelliği üzerindeki yaşlanma etkisi hakkında daha fazla bilgi aramayı amaçlayan çalışmada, iki SBSMA, iki SBS polimeri ve bir saf bağlayıcı ile hazırlanmış ve daha sonra tüm numuneler İnce Film Fırın Testi (TFOT), 20 saatlik Basınç Yaşlandırma Teknesi (PAV) ve 40 saatlik PAV yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Uygulanan deneyler sonucunda saf bağlayıcının yaşlandıkça daha yumuşak olma eğilimi olduğu, ancak SBSMA'ların pürüzlülüğünün özellikle uzun vadeli yaşlanmadan sonra açıkça arttığı gözlemlenmiştir. Saf bağlayıcının yapışkanlığı benzer seviyede kalırken SBSMA'ların uzun süreli yaşlanmanın ardından yapışkanlığında önemli bir düşüş gözlemlenmiştir (Şekil 3.2.). Saf bağlayıcı ve SBSMA'ların elastik tepkileri, hem mikro hem de makro ölçekte yaşlanma ile arttığı, bununla birlikte yaş sertleşmesini, esas olarak SBS bozulmasının yumuşatıcı etkisinden dolayı, saf bağlayıcı üzerinde SBSMA'lardan daha belirgin olduğu belirlenmiştir [226].



Şekil 3.2. Yapışkanlık sonuçları [226]

SBS'nin asfalt bağlayıcıların doğrusal ve doğrusal olmayan reolojik davranışı üzerindeki etkilerini inceleyen çalışmada, SBS içeriğinin artmasıyla depolama modülü ve kayıp modülü arasındaki fark ve faz açısının azaldığı gözlemlenmiştir. SBS ile modifiye edilmiş asfalt bağlayıcının doğrusal olmaması, saf asfalt bağlayıcınıninkinden daha belirgin olduğu ve SBS içeriğinin artmasıyla arttığı gözlemlenmiştir. Doğrusal viskoelastik ölçümler sonucunda, SBS içeriğindeki artışla birlikte asfalt bağlayıcının elastik oranının ve reolojik davranışının karmaşıklığının arttığı gözlemlenmiştir [227].

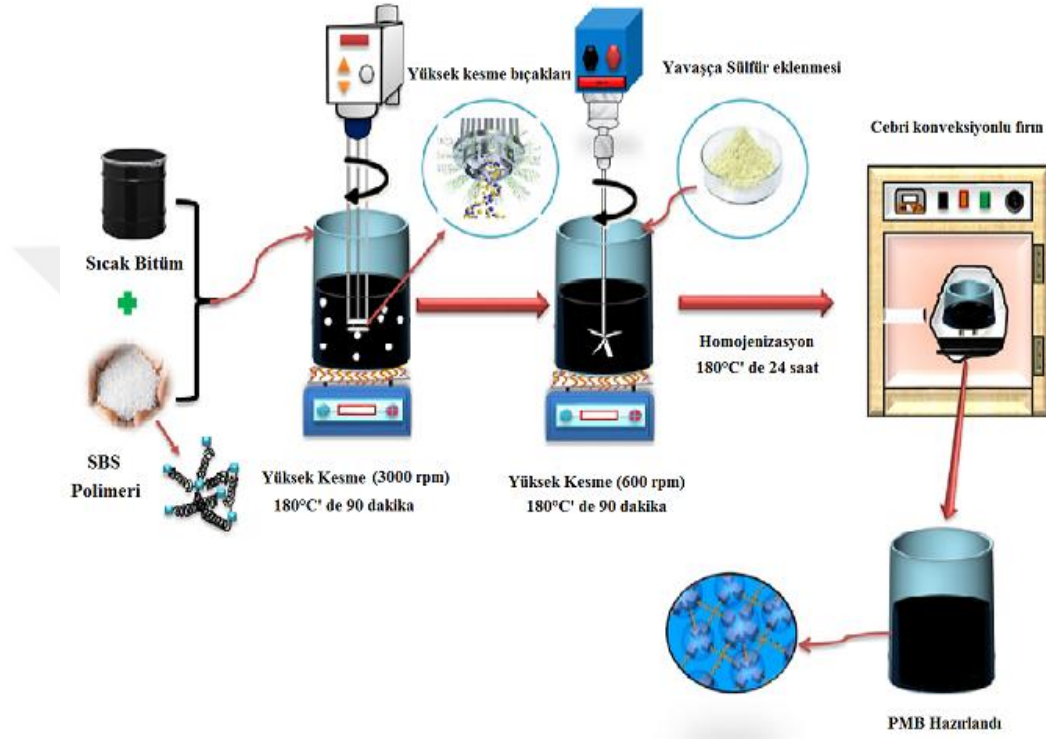
Xu ve arkadaşları, farklı derecelerde SBS içerikli modifiye asfaltın yaşlanma öncesi ve sonrası yaşlanma davranışını, temel asfalt ve SBS ile modifiye edilmiş asfaltın kimyasal yapısını (XPS, NMR, FTIR testi dâhil), konvansiyonel, reolojik özelliklerini ve bu özellikler arasındaki korelasyonu araştırmışlardır. SBS modifiye edilmiş asfaltın farklı miktarda SBS ilavesi ile yaşlanma davranışı farkını belirlemek, fiziksel, reolojik ve kimyasal yapı korelasyonunu bulmayı amaçlamışlardır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sonuçlarına ve Proton nükleer manyetik rezonans testlerine (H-NMR) göre temel asfalt ve farklı derecelerde SBS ile modifiye edilmiş asfaltın karbonil grupları, yaşlanma sürecinde yağlı yan zincir azaldıkça belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. %4,5 SBS ilaveli modifiye asfalt, RTFOT ve PAV yaşlandırmasından sonra %3,0 SBS ilaveli modifiye asfalttan daha düşük yüksek performans ve yaşlanma önleyici özellikler gösterdiği gözlemlenmiştir [228]. Çalışmanın ana hatları Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışmanın ana hatları [228]

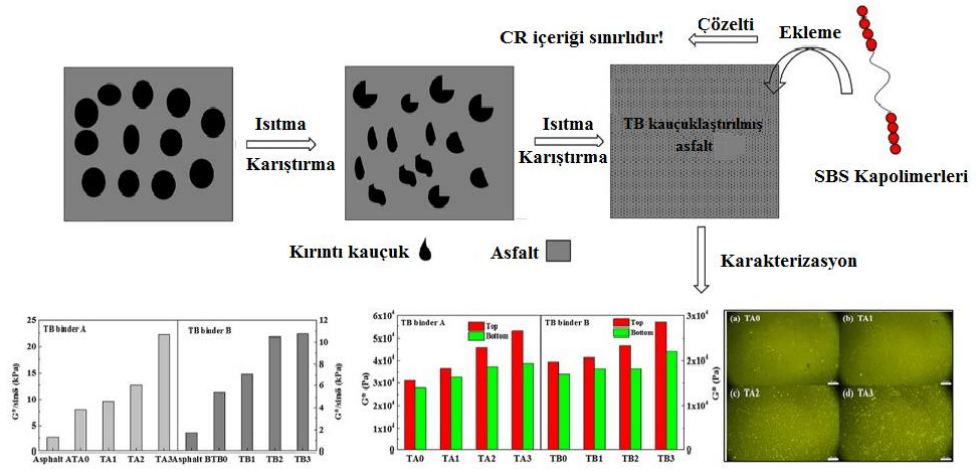
Singh ve ekibi yapmış oldukları çalışmada, saf bağlayıcı ve SBS polimer türünden bağımsız olarak SBS modifiye bağlayıcıların özellikleri 150°C'de 14 günlük depolamadan sonra bile stabil kaldığını belirlemişlerdir. Daha yüksek vinil içerikli ( $\geq 30$ ) SBS polimerleri, düşük vinil içerikli ( $\leq 15$ ) SBS polimerleriyle karşılaştırıldığında mükemmel termal stabilite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bağlayıcıya ağırlıkça %3'ten fazla SBS polimeri eklenmesinin

geleneksel, reolojik ve tekerlek izi performansını önemli ölçüde arttırdığını; ağırlıkça %3, ağırlıkça %4,5 ve ağırlıkça %7 SBS modifiyeli bağlayıcılar kullanılarak hazırlanan asfalt karışımlarında 20.000 devir sonrası tekerlek izi derinliğinin saf bağlayıcıya göre yaklaşık %20, %60 ve %70 oranında azaldığı gözlemlenmiştir [229]. PMB hazırlığının şematik gösterimi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. PMB hazırlığının şematik gösterimi [229]

Qian ve Fan yapmış oldukları çalışmada, terminal karışım (TB) kauçuklaştırılmış asfaltın özelliklerini iyileştirmek için SBS kopolimerlerinin kullanılmasının fizibilitesine odaklanmışlardır. Farklı asfalt tiplerine ve SBS içeriklerine sahip TB bağlayıcıların geleneksel özellikleri, reolojik özellikleri, düşük sıcaklık gerilme özellikleri, sıcaklık duyarlılığı, depolama kararlılığı ve morfolojileri sistematik olarak incelemişlerdir. SBS modifikasyonu ile birlikte TB asfalt teknolojisi, yüksek performanslı ve uygun maliyetli asfalt bağlayıcıları üretmek için büyük bir potansiyel göstermiştir. SBS kopolimerlerinin eklenmesi, modüllerde,  $G^*/\sin\delta$ , deformasyon enerjisinde (E) ve nihai uzamada ( $L_{max}$ ) artışlara, viskozite-sıcaklık eğiminde azalmaya yol açtığı gözlemlenmiştir. Stabilité indeksi (SI) değerleri açısından, çeşitli SBS içeriklerine sahip TB bağlayıcıların iyi depolama stabilitesi gösterdiği gözlemlenmiştir [230]. Deneysel çalışmanın şematik özeti Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Deneysel çalışmanın şematik özeti [230]

## 4. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada üç farklı katkı ile modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların geleneksel ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Modifiye bağlayıcıları hazırlamak için TÜPRAŞ Batman Rafinerisinden temin edilen  $1.015 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğundaki B50/70 penetrasyon sınıfındaki bitüm kullanılmıştır. Bitüm modifikasyonunda üç farklı (SBS, 701 ve 611) elastomer kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak Shell Firması tarafından üretilen SBS (Kraton D 1101), 701 ve 611 ise Mpolimer Şirketinden temin edilmiştir. Katkıların özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de çalışmada kullanılan katkıları verilmiştir.

**Tablo 4.1.** Çalışmada kullanılan katkıların özellikleri

| Özellikleri                                      | SBS   | 701   | 611    |
|--------------------------------------------------|-------|-------|--------|
| Molekül yapısı                                   | Liner | Liner | Radial |
| Stiren/bütadien oranı                            | 31/69 | 33/67 | 31/69  |
| Yoğunluk ( $\text{cm}^3/\text{m}^3$ )            | 0,94  | 0,93  | 0,94   |
| Yağ içeriği                                      | Yok   | Yok   | Yok    |
| Viskozite (%5, cps)                              | -     | 14    | 24     |
| Erime indeksi ( $190^\circ\text{C}/\text{kgw}$ ) | <1    | <1    | <1     |
| Gerilme direnci ( $\text{kgw}/\text{cm}^2$ )     | 324   | 220   | 200    |
| Sertlik                                          | 70    | 80    | 83     |
| Kül içeriği                                      | -     | 0,2   | 0,2    |
| Kopma uzaması (%)                                | 880   | 600   | 700    |



**Şekil 4.1.** Çalışmada kullanılan katkıları (a) SBS elastomeri (b) 701 elastomeri (c) 611 elastomeri

#### 4.1. Elastomer Katkılı Bitümlerin Hazırlanması

Bu çalışmada 3 farklı elastomer 5 farklı oranda (%2, %2,5,%3, %3,5 ve %4) saf bitüme ilave edilerek hedef bağlayıcılar hazırlanmıştır. Elastomerler ile modifiye bitüm hazırlama işlemi aşağıdaki sıralamaya göre yapılmıştır.

- İlk önce saf bitüm  $170\pm5^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde 30 dakika ısıtılarak akışkan hale getirilir.
- Akışkan hale getirilen bitüm 500 gram olacak şekilde karıştırıcının metal haznesine dökülür.
- Homojen ısıl kaynağı oluşturmak için metal hazneye dökülen bitümün  $170\pm5^{\circ}\text{C}$  koşullandırılan ısıtıcı kaynağı üzerindeki ısıl gömleğin içerisine bırakıldıktan sonra ısıtıcı  $170\pm5^{\circ}\text{C}$  ısıl dengesini sağlayana kadar bekletilir.
- Tanımlanan bitüm ağırlığına yüzde oranlarında elastomerler sıcak bitümün içerisine dökülür.

Elastomer içeren bitümler, 4 saat boyunca 1000 devir/dakika hızla çalışan mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Karıştırma prosedüründe kullanılan değerler katkıların temin edildiği şirket tarafından önerilmiştir. Aynı karıştırma prosedürü, oksidasyon etkisini elimine etmek amacıyla saf bağlayıcıya da uygulanmıştır. Modifiye bağlayıcılar hazırlandıktan sonra, kısa ve uzun dönemli yaşlandırmaya maruz bırakmak adına her bir elastomer katkısı için üç oran seçilmiştir. Bu seçilen üç (%2, %3 ve %4) oran üzerinde kısa ve uzun dönemli yaşlandırma deneylerine tabi tutulmuştur. Şekil 4.2'de modifiye bitüm hazırlama mikseri verilmiştir. Saf ve üç farklı elastomer içeren bağlayıcıların çalışmada kullanılan kısaltmaları Tablo 4.2'de verilmiştir. Modifiye bitüm karıştırma prosedürü saf bağlayıcıya uygulanarak S1 bağlayıcısı elde edilmiştir. S2 bağlayıcısı ise 50/70 penetrasyonuna sahip bitümdür.



Şekil 4.2. Modifiye bitüm mikseri

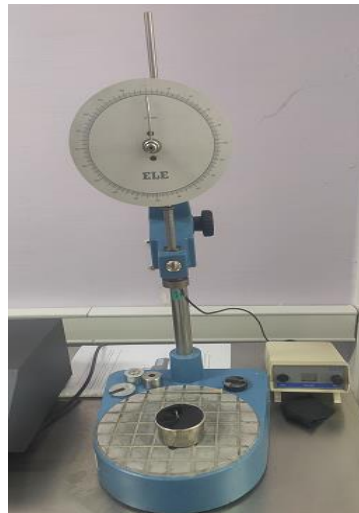
**Tablo 4.2.** Çalışmada kullanılan bağlayıcıların kısa isimlendirmeleri

| Elastomer Adı | Elastomer İçeriği (%) |     |     |     |     |     |
|---------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|               | 0                     | 2   | 2,5 | 3   | 3,5 | 4   |
| SBS           |                       | M1  | M2  | M3  | M4  | M5  |
| 701           |                       | M6  | M7  | M8  | M9  | M10 |
| 611           |                       | M11 | M12 | M13 | M14 | M15 |
| Saf           | S1-S2                 | -   | -   | -   | -   | -   |

## 4.2. Geleneksel Bağlayıcı Deneyleri

### 4.2.1. Penetrasyon Deneyi

Penetrasyon deneyi, bitümün sertliğini ve kıvamını yani penetrasyon derecesini ölçmek amacıyla yapılan deneydir. 100 gr. ağırlığındaki standart bir penetrasyon iğnesinin 5 saniye süreyle ve 25°C sıcaklıkta bitümlü bağlayıcıya batma derinliği yani numunenin içerisine girdiği miktarın desimilimetre (0.1 mm) cinsinden ölçümü penetrasyon değeri olarak tanımlanmaktadır. Saf veya modifiye edilmiş bitüm numuneleri sıvı faza gelinceye kadar ısıtılıp penetrasyon kaplarına dökülür ve oda sıcaklığında soğutulur. Soğutma işleminin ardından numuneler aktarma kabına konularak 1-1,5 saat su banyosunda bekletilir. Daha sonra su banyosundan çıkarılan içinde numune kabı bulunan aktarma kabı deney cihazına yerleştirilir. İstenilen ağırlık ile yüklenmiş iğne, numunenin yüzeyine temas edecek fakat numuneye batmayacak şekilde ayarlanır. Numune üzerinde kabın kenarına ve birbirine 1 cm'den daha yakın olmayan noktalardan en az 3 deneme yapılır. Ölçümlerin aritmetik ortalaması numunenin penetrasyon değeri olarak kabul edilir. Penetrasyon değeri, bitümlü bağlayıcının kıvamı yumuşadıkça artmakta ve kıvam sertleştikçe azalmaktadır. Penetrasyon deney aleti Şekil 4.3'te verilmiştir.



**Şekil 4.3.** Penetrasyon deney aleti

#### 4.2.2. Yumuşama Noktası Deneyi

Yumuşama noktası deneyi, bitümlü bağlayıcıların kıvamlılığının belirlenmesinde kullanılan bir diğer deney yöntemidir. Bitümün akıcı hale geldiği yani yumuşama derecesine ulaştığı sıcaklık bitümün yumuşama noktası olarak ifade edilmektedir. Akıcı haldeyken pirinçten yapılmış standart yumuşama noktası halkasına dökülen bitüm numunesinin üzerine 3.5 gr. ağırlığındaki çelik bilye yerleştirilir ve ardından bir beher içerisinde 5°C'lik su banyosuna konur. Beher, suyun sıcaklığını dakikada 5°C arttıracak şekilde ısıtılır. Halka içerisindeki bitüm numunesinin yumuşayarak, halkanın 25mm altındaki taban plakasına değdiği andaki suyun sıcaklığı bitümlü bağlayıcının yumuşama noktası değeri olarak kabul edilir. Yumuşama noktası 80°C'den yüksek olan bitümlü bağlayıcılarda deney için su yerine gliserin kullanılır. İki numuneden elde edilen yumuşama noktası sıcaklık değerleri arasındaki fark 1°C'den daha fazla ise deney tekrardan yapılmalıdır. Yumuşama noktası deney aleti Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Yumuşama noktası deney aleti

#### 4.2.3. Kuvvet Düktilitesi Deneyi

Uzama ve çekme anlamına gelen düktilite, bitümlü bağlayıcıların esneklik-süneklik davranışını belirlemek açısından önemlidir. Düktilitesi yüksek olan bitümlü bağlayıcıların agrega ile bağlanma kabiliyeti yüksektir. Kohezyon, malzemenin moleküllerini bir arada tutan kuvvet olarak bilinmektedir. Kuvvet düktilite deneyi ise bu molekülleri birbirinden ayırmaya neden olan kuvveti ölçen deney olarak tanımlanmaktadır. Düktilite, bitümlü bağlayıcının belirli bir çekme hızında kopmadan uzayabilme yeteneğidir. Deney 5°C sıcaklıkta 50 mm/min  $\pm$  2,5 mm/min çekme hızında BS EN 13589:2018 standardına uygun olarak yapılmıştır. Düktilite deney aleti ve deney numuneleri Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5. Düktilite deney aleti ve deney numuneleri

### 4.3. Superpave Bağlayıcı Deneyleri

#### 4.3.1. Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT)

Sıcaklık ve havanın etkisiyle karıştırma süresince bağlayıcının yaşlanması (kısa dönemli yaşlanma), Dönel İnce Film Halinde Isıtma Deneyi (RTFOT) ile laboratuvarında simüle edilmektedir. Deneyde kullanılacak bitümler akışkan hale gelinceye kadar ısıtılır. 8 adet RTFOT deney şişesi  $35 \pm 0.5$  gr. bitümlü bağlayıcı ile doldurularak yatay eksen etrafında 15 devir/dakika yapacak şekilde dönen sistem içerisine yerleştirilir. 85 dk. süreyle  $163 \pm 0.5^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve  $4000 \pm 200$  ml/dk hava akışı uygulanarak gerçekleştirilen deneyde, sistem içerisindeki dönme hareketi, sıcaklık ve her dönüşte şişelerin içerisine hava üflenmesi etkisiyle bitümlü bağlayıcı şişenin içerisini tam olarak kaplayarak ince bir film tabakası oluşturur. Bu şekilde bağlayıcının yaşlanması sağlanır. Şişeler tek tek RTFO'dan çıkartılarak, bunların 6 tanesinin içindeki bitümlü bağlayıcılar uygun bir kaptaki biriktirilir. Diğer iki şişe ise oda sıcaklığında soğutulup bitümlü bağlayıcıda oluşan kütle kaybının tespiti için tartılır. Kütle kaybı aşağıdaki Denklem 4.1 ile hesaplanır. RTFOT deney aleti Şekil 4.6'da verilmiştir.

$$\text{Kütle Kaybı (\%)} = \frac{(\text{İlk Kütle} - \text{Son Kütle})}{\text{İlk Kütle}} \times 100 \quad (4.1)$$



Şekil 4.6. RTFOT deney aleti

#### 4.3.2. Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV)

Basınçlı Yaşlandırma Kabı (PAV), bitümlü bağlayıcıların uzun dönem yaşlandırılmasını sağlamak yani kaplamanın servis ömrü süresince bitümlü bağlayıcılarda meydana gelen uzun dönemli sertleşme özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılır. RTFOT deneyinden elde edilen yaşlandırılmış bitüm numuneleri ısıtılarak akışkan hale getirildikten sonra, çelikten imal edilmiş deney kaplarının her birine AASHTO PP1 standardına uygun olarak 50 gram ağırlığında boşaltılıp raflara yerleştirilir. Kapalı kaptaki 20 saat süresince 2.070 kPa yüksek basınç altında, 90 ila 110°C sıcaklıkta (sıcaklık seviyesi kullanılan bitümlü bağlayıcının cinsine göre değişiklik gösterir) yaşlandırılması sağlanır. Deney yapıldıktan sonra elde edilen yaşlanmış numuneler Superpave deneylerinde kullanılmak üzere muhafaza altına alınır. PAV deney aleti Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil4.7. PAV deney aleti

#### 4.3.3. Dönel Viskozimetre Deneyi (RV)

Bitümlü bağlayıcılar, yüksek sıcaklıklarda plentte karıştırılırken araziye uygulanırken ve sıkıştırılırken yeterli akışkanlığa ve işlenebilirlik özelliğine sahip olmalıdır. Dönel viskozimetre deneyi yaşlandırılmamış saf ve modifiye edilmiş bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklıklarda pompalanabilirliğini ve işlenebilirliğini değerlendirmek suretiyle reolojik özelliklerini belirlemekte kullanılmaktadır. Deneyde kullanılacak bitümlü bağlayıcı sıcaklığı 150°C’den daha düşük olan etüvde ısıtılarak akışkan hale getirilir. Isıtılan bitümlü bağlayıcıdan 8-11 gr. numune bölmesine doldurulur. Numune bölmesi, sıcaklığı sabit değere ulaşmış sıcaklık kontrollü kaba yerleştirilir. Deneyde bir motor yardımıyla iğnenin düzenli olarak 20 rpm. hızla dönmesi sağlanmaktadır. Yaklaşık olarak eşit viskozite değerlerine erişildikten itibaren üç adet okuma

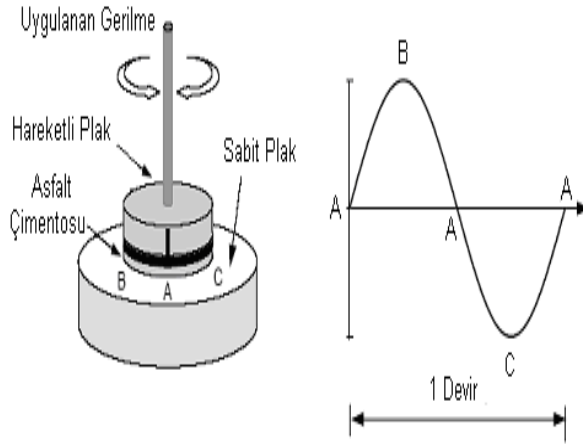
yapılır ve bu üç değerin ortalamasından bağlayıcının viskozite değeri elde edilir. RV deney aleti Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8. RV deney aleti

#### 4.3.4. Dinamik Kayma Reometresi (DSR) Deneyi

Dinamik kayma reometresi (DSR) deneyi, bitümlü bağlayıcıların yorulma ve tekerlek izi oluşumuna karşı dayanımını tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. DSR, bitümlü bağlayıcının yapımdan hemen sonraki tekerlek izi oluşumuna karşı direncinin belirlenmesini sağlar ve bu deney ile kaplamanın ömrünün ilk dönemlerindeki yüksek sıcaklıklarda, tekerlek izi oluşumuna karşı direnci değerlendirilir. Ayrıca kaplamanın servis ömrünün daha sonraki dönemlerinde, orta servis sıcaklıklarında oluşan yorulma çatlaklarına karşı direncinin belirlenmesini de sağlamaktadır. Bitümlü bağlayıcıların tekerlek izi oluşumuna karşı dayanımlarını belirlemek amacıyla işlem görmemiş ve RTFOT yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcılar kullanılırken bağlayıcıların yorulma davranışlarını belirlemek amacıyla PAV yöntemiyle yaşlandırılmış bağlayıcılar kullanılmaktadır. Numune boyutları, tekerlek izi dayanımını tespit etmek için 25 mm çapında ve 1000 mikron yükseklikte, yorulma dayanımını tespit etmek için ise 8 mm çapında ve 2000 mikron yüksekliktedir. Deneyde sabit alt plak ve hareketli üst plak arasına bağlayıcı numunesi yerleştirilir. Hareketli üst plak A noktasından B noktasına gidip geri dönerek A noktasına geldikten sonra C noktasına gitmektedir (Şekil 4.9.). Daha sonrada tekrar A noktasına ulaşmaktadır. Bu döngüye bir devir denilmektedir ve deney boyunca tekrarlanmaktadır. Deneyde dönme frekansı ise yaklaşık 1,59 devir/saniye’ dir. Deneyde ortam şartlarını yansıtması amacıyla 10 devir ön koşullandırma yapılır. Daha sonra 10 devirlik standart deney uygulanmaktadır.



**Şekil 4.9.** DSR deneyinde numunelere uygulanan deformasyon yönleri ve deney aleti

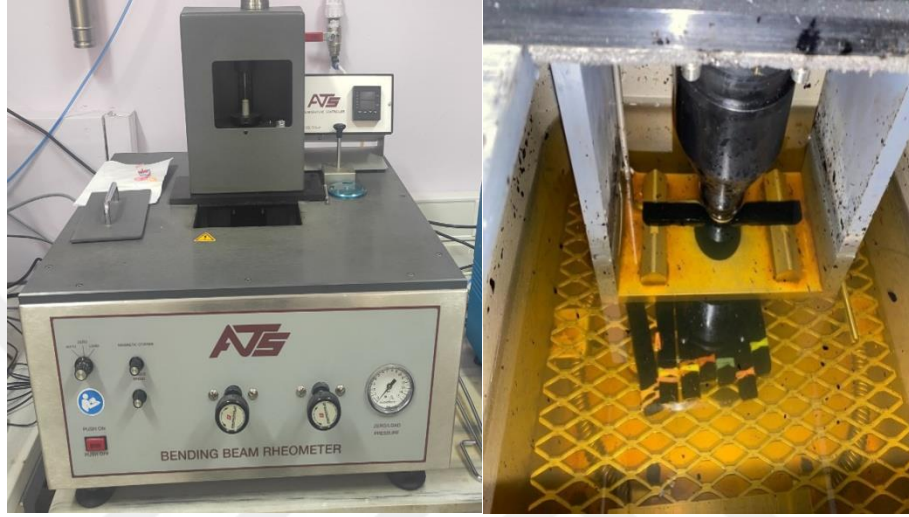
Dinamik kayma reometresi deneyi, bitümlü bağlayıcıların kompleks kayma modülü ( $G^*$ ) ve faz açısını ( $\delta$ ) belirleyerek viskoz ve elastik davranışını karakterize etmektedir.  $G^*$ , tekerrüden kayma gerilmelerinin oluşturduğu deformasyonlara karşı asfalt çimentosunun gösterdiği toplam direncin göstergesidir. Hem  $G^*$  hem de  $\delta$  değerleri bitümlü bağlayıcının sahip olduğu ısı ve yükleme hızı ile önemli ölçüde değişmektedir.

#### 4.3.5. Kiriş Eğme Reometresi (BBR) Deneyi

Termoplastik özelliğinden dolayı bitüm, düşük sıcaklıklarda rijit (katı) özellik göstermektedir. Kiriş eğme reometresi (BBR) deneyinin amacı, düşük sıcaklıklarda bitümlü bağlayıcıların rijitlik ve mukavemet özellikleri arasındaki ilişkinin tam olarak belirlenememesinden dolayı belirli bir sıcaklıkta sabit yük altında bağlayıcının ne kadar defleksiyon yapacağını tespit etmektir. Kiriş Eğme Reometresi (BBR), bitümlü bağlayıcının düşük servis sıcaklıklarındaki sertliğini belirlemek ve bitümlü bağlayıcının termal çatlak potansiyelini değerlendirmek için kullanılan, adını numune geometrisi ve deney sırasındaki yükleme metodundan alan bir cihazdır.

Deneyde PAV ile yaşlandırılmış bitümlü bağlayıcı kiriş numunesi için 6,35x127x12,7 mm. boyutlarındaki kalıplar kullanılmaktadır. AASHTO T313 standardına uygun olarak yapılan kiriş eğme reometresi deneyinde kirişin orta noktasından 240 saniye boyunca 980 mN'luk yük etki ettirilmektedir. Bitümlü bağlayıcı kirişi, deney prosedürü boyunca sabit düşük sıcaklıkta tutulur. Deney sonunda yük ve defleksiyon, bağlayıcının sünme sertliğini ve sünme oranını (m-değeri) tespit etmek amacıyla kullanılmaktadır. Sünme sertliği, numunelerin sabit sünme yüklerine karşı dayanımın bir göstergesi iken sünme oranı (m-değeri) ise sünme sertliğindeki değişiklikler ile yükleme süresi arasındaki oranı ifade etmektedir. Yüke ve defleksiyona bağlı olarak sünme

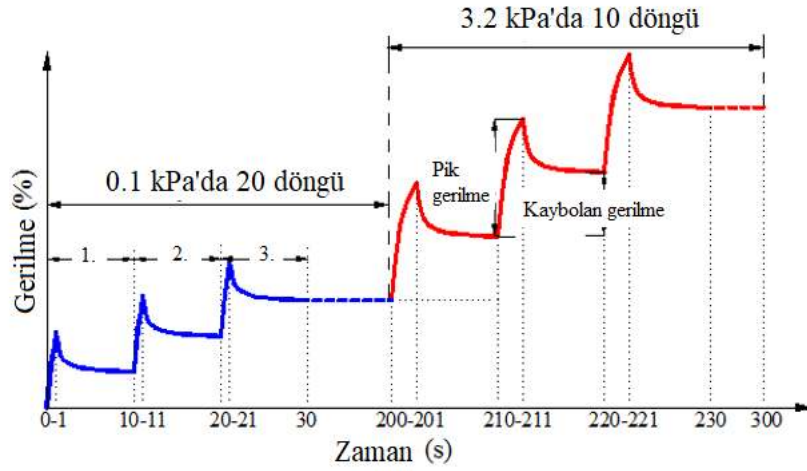
sertliği değeri belirlendikten sonra sünme sertlik değerlerinin zamanla değişimini gösteren bir grafik çizilir. Bu grafikte eğriye teğet olan doğrunun 60. Saniyedeki eğimi sünme oranını (m-değeri) vermektedir. AASHTO T313 standardına göre sünme sertlik değerinin maksimum 300 Mpa ve sünme oranı değerinin ise minimum 0,300 olması gerekmektedir. BBR deney düzeneği Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.10. BBR deney düzeneği

#### 4.3.6. Çoklu Gerilme Uygulaması Sonrası Sünme-Elastik Geri Dönme (MSCR) Deneyi

Bu çalışmada, MSCR testi AASHTO TP70 standardına uygun olarak T315 standardına göre hazırlanmış saf ve elastomer içeren bağlayıcılar üzerinde 25 mm plak kullanılarak bütün bağlayıcılar 58°C, 64°C, 70°C, 76°C, 82°C ve 88°C sıcaklığında yapılmıştır. Test, bağlayıcılara 10 döngü 0,1 kPa, 10 döngü 3,2 kPa gerilme uygulanarak farklı sıcaklıklarda yapılmaktadır. Her bir döngü 1sn kayma gerilmesinin uygulanmasının ardından 9 sn geri dönme süresinden oluşmaktadır(Şekil 4.11).0,1 kPa kayma gerilmesi lineer viskoelastik bölgedeki bir bağlayıcının davranışını karakterize ederken, 3,2 kPa gerilme seviyesi modifiye ve saf bağlayıcılar için lineer olmayan viskoelastik bölgedeki davranışı yansıtmaktadır. Bu deney ile elastomerlerin ilave edildiği saf bitümlerin elastik geri dönme ve tekerlek izi özelliklerini etkileyip etkilemediği belirlenecektir. MSCR testinde şekil değiştirme zaman ilişkisi Şekil 4.11'de verilmiştir.



**Şekil 4.11.** MSCR testinde şekil değiştirme zaman ilişkisi

Eski sistemde seviye artışı (grade bumping) test sonuçlarını aynı tutarak bağlayıcı için test sıcaklığı artırılarak yapılmaktaydı. MSCR şartnamesinde bağlayıcı testi kaplamanın maruz kalacağı yüksek sıcaklık seviyesinde yapılmaktadır. Eğer iklimsel derecelendirme PG64 ya da PG 58 ise deney bu sıcaklıklarda yapılmaktadır. Yüksek trafik hacmi olması durumunda deney yine 64 ya da 58 °C’de yapılmakta; ancak kaplamanın maruz kalacağı gerçek gerilmeyi temsil etmek için daha düşük Jnr değeri şartname gereksinimi olarak istenmektedir. Trafik miktarına göre bağlayıcı standart (S) ağır (H), çok ağır (V) oldukça ağır (E) olacak şekilde sınıflandırılmaktadır. Tablo 4.3’te trafik miktarına bağlı olarak şartname gereksinimleri verilmiştir.

**Tablo 4.2.** MSCR sisteminde trafiğe bağlı sınıflandırma

|                        |                                       |                                     |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Standart trafik, S     | Trafik < 3 milyon (ESDY) V> 70km/h    | $J_{nr,3,2} < 4,5 \text{ kPa}^{-1}$ |
| Ağır trafik, H         | Trafik > 3 milyon (ESDY) 20<V<70 km/h | $J_{nr,3,2} < 2,0 \text{ kPa}$      |
| Çok ağır trafik, V     | Trafik > 10 milyon (ESDY) <20 km/h    | $J_{nr,3,2} < 1,0 \text{ kPa}$      |
| Oldukça ağır trafik, E | Trafik > 30 milyon (ESDY) V<20 km/h   | $J_{nr,3,2} < 0,5 \text{ kPa}$      |

MSCR testi ile AASHTO M332’ye göre iki parametre elde edilmektedir. Bunlar, yüzde geri dönme (R) ve kalıcı sünme uyumu ( $J_{nr}$ ) değerleridir. Bitümlü bağlayıcılar için ortalama yüzde geri dönme (R) değerleri sırasıyla, 0,1( $R_{0,1}$ ) ve 3,2( $R_{3,2}$ ) kPa kayma gerilmeleri seviyesinde Denklem 4.2 ve 4.3’ye göre hesaplanmaktadır.

$$R_{0,1} = \frac{\sum_{N=11}^{20} [\varepsilon_r(0,1, N)]}{10} \quad (4.2)$$

$$R_{3,2} = \frac{\sum_{N=1}^{10} [\varepsilon_r(3,2, N)]}{10} \quad (4.3)$$

Burada  $\varepsilon_r(0,1, N)$  ve  $\varepsilon_r(3,2, N)$ , N döngü sayısında sırasıyla 0,1 ve 3,2 kPa gerilme seviyesindeki yüzde geri dönmeyi, N ise her bir gerilme seviyesindeki döngü sayısını ifade etmektedir.  $J_{nr}$  parametresinin Superpave PG kriterine göre tekerlek izi direnci ile daha iyi bir kolerasyon sağladığı belirlenmiştir [19, 20]. 0,1 kPa ( $J_{nr0,1}$ ) ve 3,2 kPa ( $J_{nr3,2}$ ) için kalıcı sünme uyumu değerlerinin hesaplanması Denklem 4.4 ve 4.5'te,  $J_{nr\text{diff}}$  değerinin hesaplanması ise Denklem 4.6'da verilmiştir.

$$J_{nr0,1} = \frac{\sum_{N=1}^{20} [J_{nr}(0,1, N)]}{10} \quad (4.4)$$

$$J_{nr3,2} = \frac{\sum_{N=1}^{10} [J_{nr}(3,2, N)]}{10} \quad (4.5)$$

$$J_{nr\text{diff}} = \frac{(J_{nr3,2} - J_{nr0,1})}{J_{nr0,1}} * 100 \quad (4.6)$$

#### 4.4. Bitümlü Bağlayıcıların Sıcaklık Hassasiyeti

##### 4.4.1. Penetrasyon İndeksi (PI)

Bitümün ısıya karşı duyarlılığını belirlemek amacıyla yumuşama noktası ve penetrasyon deneylerinin değerleri kullanılarak bulunan indekse Penetrasyon İndeksi (PI) denilir. Bu değer, bitümün 25°C'deki penetrasyon değeri (Pen25) ve yumuşama noktası değeri (YN) kullanılarak Denklem 4.7 ile hesaplanmaktadır. Penetrasyon İndeksi (PI) değerleri, sıcaklık hassasiyeti yüksek olan bitümler için -2 den düşük, sıcaklık hassasiyeti düşük olan bitümler için +2 den büyüktür.

$$PI = \frac{1952 - 500 \times \log(\text{Pen25}) - 20 \times YN}{50 \times \log(\text{Pen25}) - YN - 120} \quad (4.7)$$

##### 4.4.2. Penetrasyon Viskozite Sayısı (PVN)

Penetrasyon Viskozite Sayısı (PVN), bitümlü bağlayıcının sıcaklık duyarlılığını ölçmek ve düşük sıcaklıkta çatlamayı önleme yeteneğini tahmin etmek için kullanılır. PVN Denklem 4.8 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$PVN = -1.5 \frac{4.258 - 0.7967 * \text{Log}(\text{Pen}25) - \text{Log}(V)}{0.7951 - 0.1858 * \text{Log}(\text{Pen}25)} \quad (4.8)$$

Formülde Pen25, 25°C'de bitüm penetrasyonunu ve V, 135°C'de viskozite değerini gösterir. Normal olarak bitümlerin PVN değerleri +0,5 ile -2,0 arasında olur ve +1 ve -1 arası iyi kabul edilir. Düşük PVN değerleri, bitümlerin sıcaklık duyarlılığının yüksek olduğunu gösterir.

#### 4.5. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Son birkaç yıldır, asfalt endüstrisinin de desteğiyle, bazı ülkelerdeki devlet karayolu birimleri ve Stratejik Otoyol Araştırma Programı (SHRP), asfalt malzemelerinin kimyası hakkında bazı araştırmalar yapmışlardır. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), bir ortam içindeki kimyasal fonksiyonel grupları belirleme yöntemidir. Kimyasal fonksiyonel gruplar, bileşik içindeki farklı reaksiyonlardan sorumlu olan atom gruplarıdır. Bu tez çalışmasında Bruker Tensor 27 Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır. Deneyde spektrum aralığı 4000-400 cm<sup>-1</sup> olarak seçilmiştir. Bu çalışmada, oksidasyon ve gençleşmeyi değerlendirmek için doymuş C=C titreşimlerine kıyasla karboniller (C=O) ve sülfoksit (S=O) oranı alınmıştır. C=O, S=O and C=C titreşim bantları, sırasıyla yaklaşık 1699 cm<sup>-1</sup>, 1032 cm<sup>-1</sup> ve 966 cm<sup>-1</sup>'dir. Yaşlanmayı tespit etmek için kullanılan karbonil ve sülfoksit indeksleri yapılan çalışmalara dayanarak Denklem 4.9, 4.10 ve 4.11 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$I_{C=C} = A_{966} / \sum A \quad (4.9)$$

$$I_{S=O} = A_{1030} / \sum A \quad (4.10)$$

$$I_{C=O} = A_{1700} / \sum A \quad (4.11)$$

Burada A<sub>1700cm<sup>-1</sup></sub> 1700 cm<sup>-1</sup> merkezli karbonil bandın alanıdır (1650-1750 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır), A<sub>1030cm<sup>-1</sup></sub> 1030 cm<sup>-1</sup> merkezli sülfoksit bandın alanıdır (980-1080 cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır), A<sub>966cm<sup>-1</sup></sub> 966 cm<sup>-1</sup> merkezli bütadien bandın alanıdır (916-1016cm<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır), ve  $\sum A$  ise 600-2000 cm<sup>-1</sup> aralığında spektrum bandının toplam alanıdır.

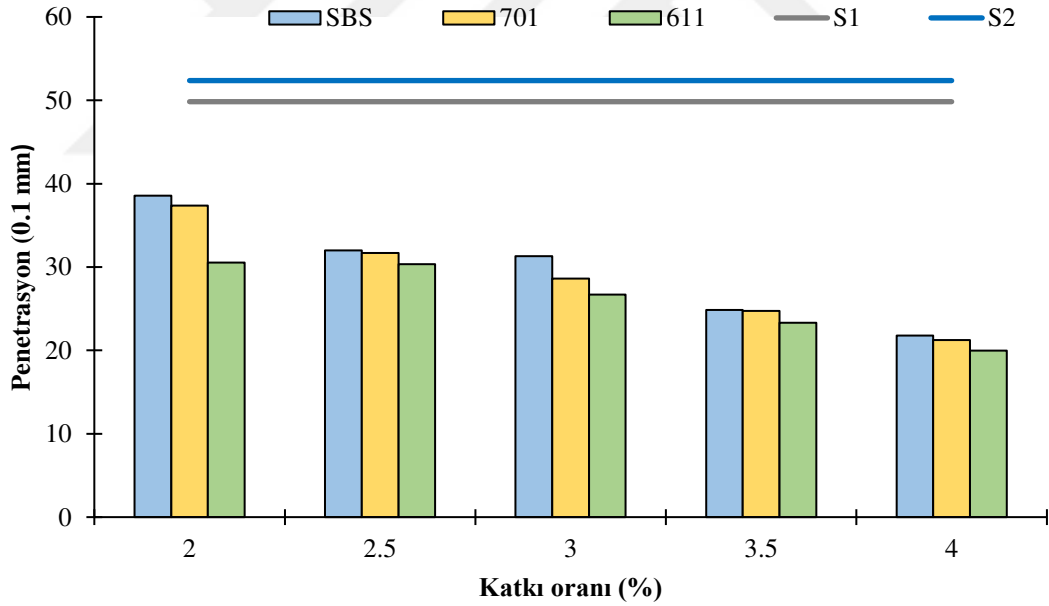
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında saf ve 3 farklı elastomer modifiyeli bağlayıcılara geleneksel (penetrasyon, yumuşama noktası ve kuvvet duktilitesi) ve Superpave (dinamik kayma reometresi (DSR), dönel viskozite (RV), kiriş eğme reometresi (BBR), dönel ince film halinde ısıtma (RTFO) ve basınçlı yaşlandırma kabı (PAV), çoklu gerilme uygulaması sonrası sünme-elastik geri dönme (MSCR)) deneyleri uygulanmıştır.

### 5.1. Geleneksel Bağlayıcı Deney Sonuçları

#### 5.1.1. Penetrasyon ve Yumuşama Noktası Deney Sonuçları

EN 1426 standardına uygun olarak yapılan penetrasyon deney sonuçları Şekil 5.1.'de verilmiştir.

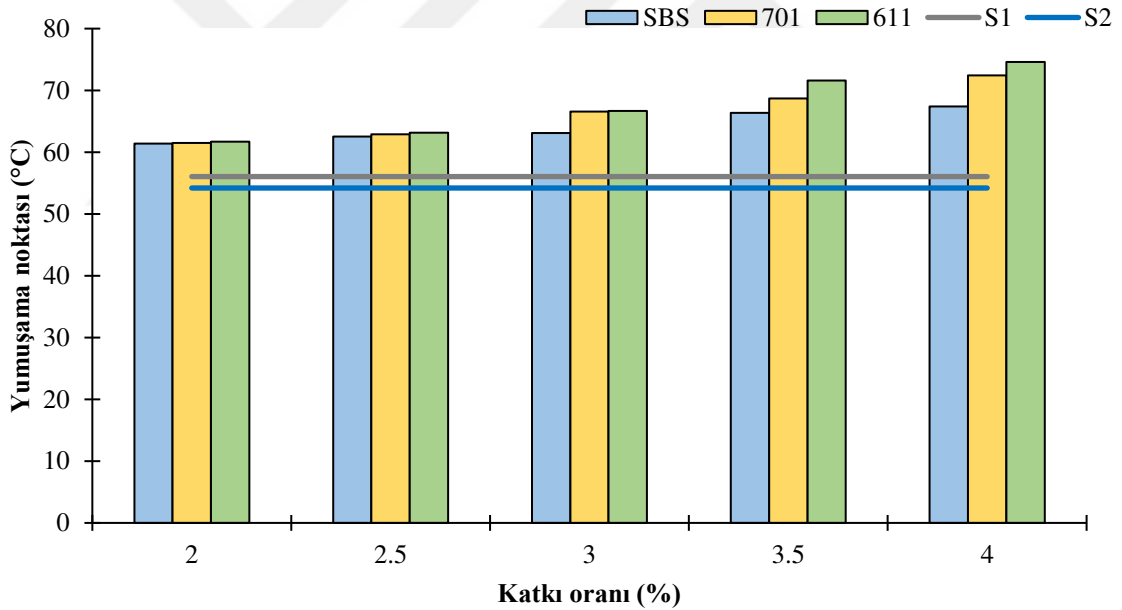


Şekil 5.1. Saf ve modifiye bağlayıcıların penetrasyon değerleri

Şekil 5.1.'de görüldüğü üzere katkı kullanımı ile penetrasyon değerleri azalmış dolayısıyla bağlayıcıların kıvamları artmıştır. Bitüm modifikasyonunda 611 elastomerinin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması durumunda penetrasyon değeri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %38,7; %39,1; %46,4; %53,2 ve %59,9 oranlarında azaltmıştır. 611 elastomerinin saf bitüme aynı oranlarda ilave edilmesi durumunda ise penetrasyon değerleri S2 bağlayıcısına göre sırasıyla %41,7; %42,1; %49,0; %55,4 ve %61,9 oranlarında azaltmıştır. Katkı maddesi olarak

711 elastomerinin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması durumunda penetrasyon değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %25,0; %36,4; %42,5; %50,4 ve %57,4 oranlarında, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %28,6; %39,5; %45,3; %52,8 ve %59,5 oranlarında azalmıştır. Bitüm modifikasyonunda SBS'nin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması ile penetrasyon değerleri düzenli bir şekilde S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %22,6; %35,8; %37,2; %50,1 ve %56,3 oranlarında azalmıştır. SBS katkısı saf bitüme aynı oranlarda ilave edilmesi durumunda ise penetrasyon değerleri S2 bağlayıcısına göre sırasıyla %26,4; %38,9; %40,2; %52,5 ve %58,4 oranlarında azaltmıştır.

Elde edilen sonuçlardan penetrasyon değerleri üzerinde etkinliği en fazla olan katkının 611 elastomerinin olduğu (%4 oranında kullanım), etkinliği en az olan katkının ise %2 oranında SBS elastomeri olduğu tespit edilmiştir. Penetrasyon değerlerine göre 611 elastomeri tüm katkı içeriklerinde en etkin katkı olduğu belirlenmiştir. Bitümlü bağlayıcıların yumuşama noktası değerleri Şekil 5.2'de görülmektedir.

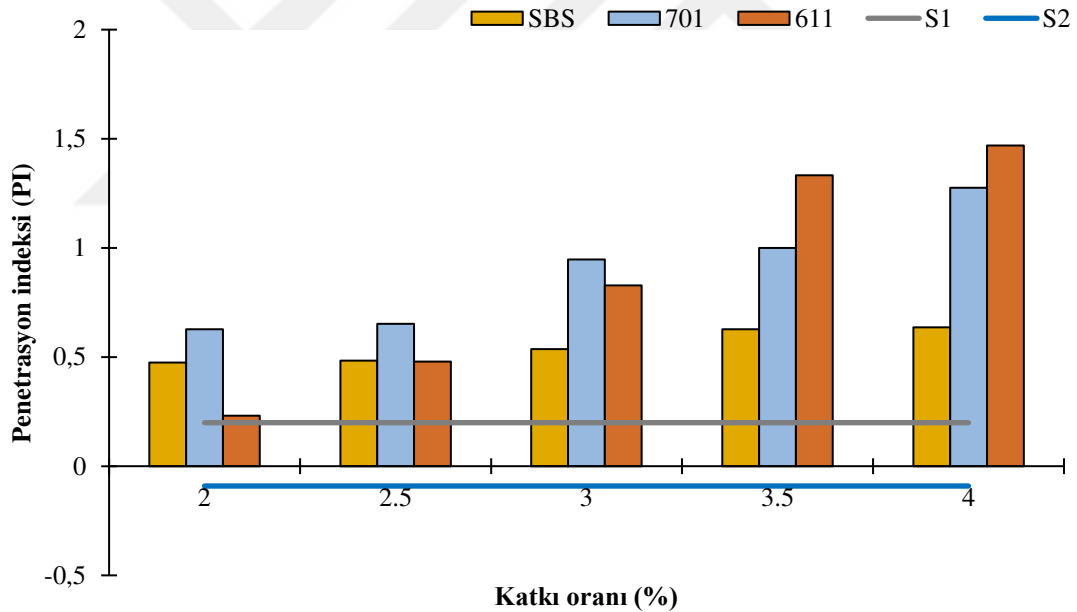


**Şekil 5.2.** Saf ve modifiye bağlayıcıların yumuşama noktası değerleri

Şekil 5.2'de görüldüğü üzere katkı kullanımı ile yumuşama noktası değerleri artmış, dolayısıyla elastomerlerin bitümlü bağlayıcıların yüksek sıcaklık dayanımlarını arttırdığı tespit edilmiştir. Katkı oranı arttıkça yumuşama noktası değerleri de düzenli bir şekilde artmıştır. 711 elastomerinin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması durumunda yumuşama noktası değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %9,7; %12,2; %18,7; %22,6 ve %29,3 oranlarında, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %13,5; %16,1; %22,8; %26,8 ve %33,7

oranlarında artırmıştır. Bitüm modifikasyonunda SBS'nin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması ile yumuşama noktası değerleri düzenli bir şekilde S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %9,5; %11,6; %12,6; %18,4 ve %20,2 oranlarında artırmıştır. SBS katkısının saf bitüme aynı oranlarda ilave edilmesi durumunda iseyumuşama noktası değerleri S2 bağlayıcısına göre sırasıyla %13,3; %15,4; %16,4; %22,4 ve %24,4 oranlarında artırmıştır.

Elde edilen sonuçlardan 611 elastomerinden %4 kullanılması durumunda penetrasyon deneyinde olduğu gibi yumuşama noktası deneyinde de en etkin sonucun elde edileceği tespit edilmiştir. Yumuşama noktası değerlerine göre en etkin elastomer, 611 elastomeri olurken en etkisiz elastomer ise SBS elastomeri olmuştur. Yumuşama noktası yüksek bağlayıcı, içinde kullanıldığı karışımın daha yüksek sıcaklıklara kadar visko-elastik davranışını koruyabileceğine işaret etmektedir. Penetrasyon ve yumuşama noktası değerlerinden yararlanılarak belirlenen ve bitümlü bağlayıcıların ısıya karşı hassasiyetlerinin bir göstergesi olan penetrasyon indeksi değerlerinin katkı türü ve içeriği ile değişimi Şekil 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.3. Saf ve modifiye bağlayıcıların penetrasyon indeksi değerleri

Şekil 5.3'te görüldüğü üzere katkı oranı arttıkça bütün modifiye bitümlerde penetrasyon indeksi (PI) artmış dolayısıyla bitümlü bağlayıcıların ısıya karşı hassasiyetleri düzenli bir şekilde azalmıştır. %3 katkı içeriğinden sonra en iyi PI değerini 611 elastomeri vermektedir. %3 katkı içeriğine kadar ise en yüksek PI değerini 701 elastomeri sağlamaktadır. S2 bağlayıcısı hariç bütün bağlayıcılar 0 ile +2 arasında PI değerleri vermektedir. %4 611, %4 701 ve %4 SBS katkı içeriklerindeki PI değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla ve 7,4; 6,4 ve 3,19 kat artmıştır.

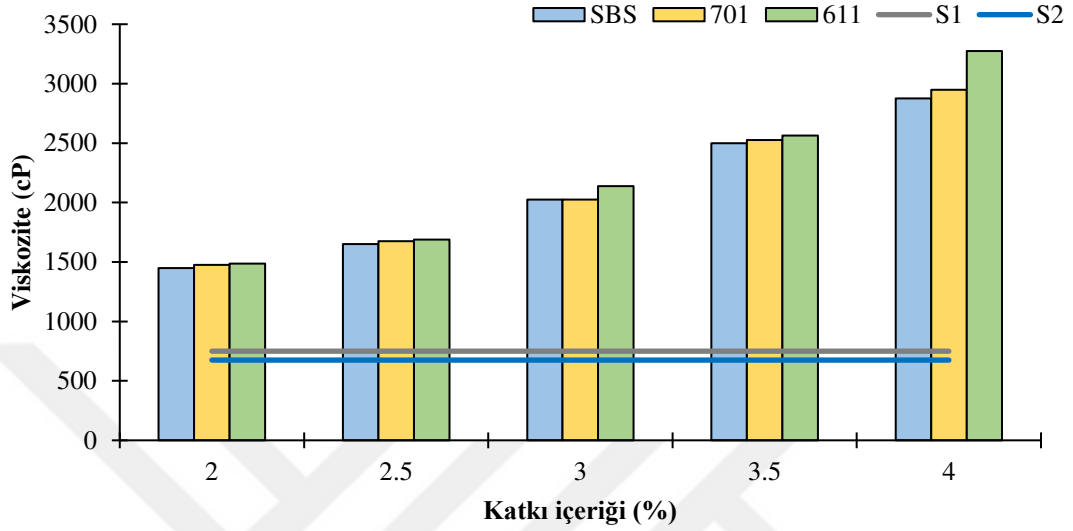
Modifiye bağlayıcılar arasında en düşük PI değerlerini SBS modifiyeli bağlayıcılar vermektedir. S1 bağlayıcısı S2 bağlayıcısına göre daha yüksek PI değerleri vermektedir. Saf bağlayıcıların da modifiye bağlayıcıların hazırlanma şartlarında hazırlanması bu sonucu vermektedir. S1 bağlayıcısının S2 bağlayıcısına göre ısıya hassasiyeti azalmaktadır. Isıya karşı bağlayıcıların hassasiyetini ifade eden PI değerlerinden, bağlayıcı sertliği arttıkça PI değerinin de arttığı dolayısıyla ısıya karşı hassasiyetin azaldığı belirlenmiştir.

### 5.1.2. Viskozite Deney Sonuçları

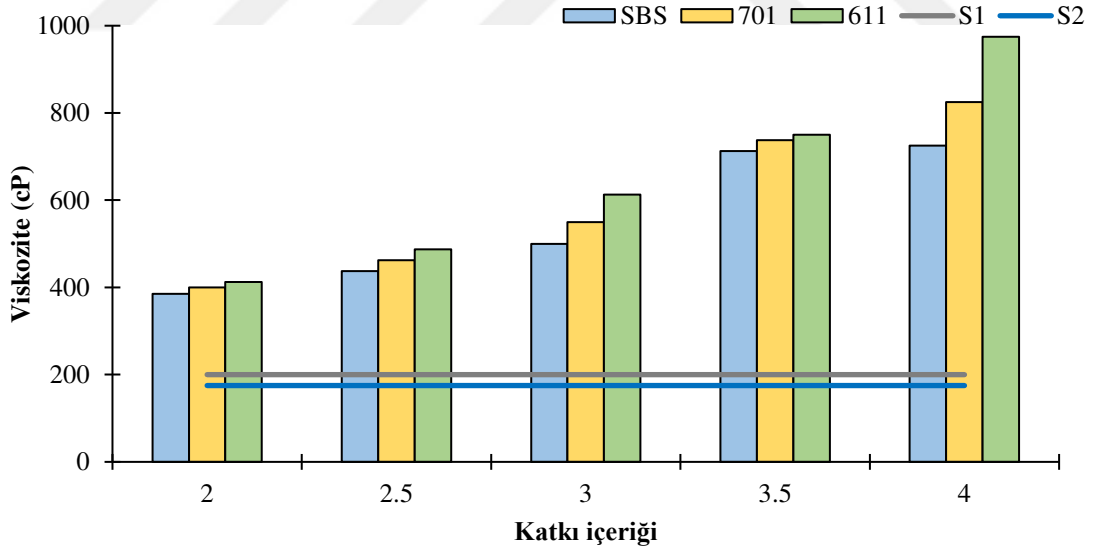
Bitümlü bağlayıcılara 135°C ve 165°C sıcaklıkta uygulanan dönel viskozite deney sonuçları Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te görülmektedir. Bu grafikler saf bağlayıcının, 611, 701 ve SBS ile modifiye edilmesi durumunda viskozitenin değişimini, ayrıca saf bağlayıcının modifiye şartlarında hazırlanarak kullanılması durumundaki değişimleri de göstermektedir. Şekillerden görüldüğü üzere hem 135 °C'de hem de 165°C'de katkı oranının artması ile 611, 701 ve SBS modifikasyonunda viskozite değerleri artmaktadır. Superpave şartnamesine göre işlenebilirlik açısından bağlayıcıların 135°C sıcaklıkta viskozite değeri en fazla 3000 cP olması gerekmektedir. Şekilde görüldüğü M15 bağlayıcısı hariç geriye kalan bütün bağlayıcıların 135°C sıcaklıktaki viskozite değerleri 3000 cP'dan düşük olduğundan işlenebilirlik açısından şartname gereksinimini sağlamaktadır. M15 bağlayıcısının 135°C'deki viskozite değeri 3000 cP değerini çok fazla aşmamaktadır. Ancak yine de diğer bağlayıcılara göre işlenebilirliği azaltmaktadır. 611 katkısının bitüme %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında ilave edilmesi ile 135°C'deki viskozite değerleri S2 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,2; 2,5; 3,2; 3,8 ve 4,9 kat, 701 katkısının saf bitüme aynı oranlarda ilave edilmesi durumunda ise sırasıyla 2,2; 2,5; 3,0; 3,7 ve 4,4 katarttırmıştır. S1 bağlayıcısının 135°C'deki viskozite değerleri S2 bağlayıcısına göre 1,1 katarttırmıştır. SBS katkısının aynı oranlarda saf bitüme ilavesi durumunda viskozite değerleri S2 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,1; 2,4; 3,0; 3,7 ve 4,3 katarttırmıştır.

135°C sıcaklıkta olduğu gibi 165°C sıcaklıktaki viskozite değerleri tüm katkılar için katkı içeriği arttıkça viskozite değerleri artmaktadır. 165°C sıcaklıkta 611 katkısının bitüme %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında ilave edilmesi ile viskozite değeri S2 bağlayıcısına göre 2,4; 2,8; 3,5; 4,3 ve 5,6 kat, 701 bitüm modifikasyonunun kullanılması ile viskozite değerleri 2,3; 2,6; 3,1; 4,2 ve 4,7 kat arttırdığı belirlenmiştir. 165°C sıcaklıkta 611 katkısının bitüme 5 farklı oranda ilave edilmesi ile viskozite değerlerini S1 bağlayıcısına göre 2,1; 2,4; 3,1; 3,8 ve 4,1 kat, 701 bitüm modifikasyonunun kullanılması ile viskozite değerlerini 2,0; 2,3; 2,8; 3,7 ve 4,7 kat arttırdığı belirlenmiştir. 165°C sıcaklıkta SBS katkısının bitüme %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında ilave edilmesi ile viskozite değerlerini S2 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,2; 2,5; 2,9; 4,1 ve 4,1 kat arttırırken S1 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 1,9; 2,2; 2,5; 3,6 ve 3,6 kat arttırmıştır. Viskozite

değerlerine göre elastomerlerin saf bitümü sertleştirdiği belirlenmiştir. Bu sonuçlar bize penetrasyon ve yumuşama noktası değerleriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.



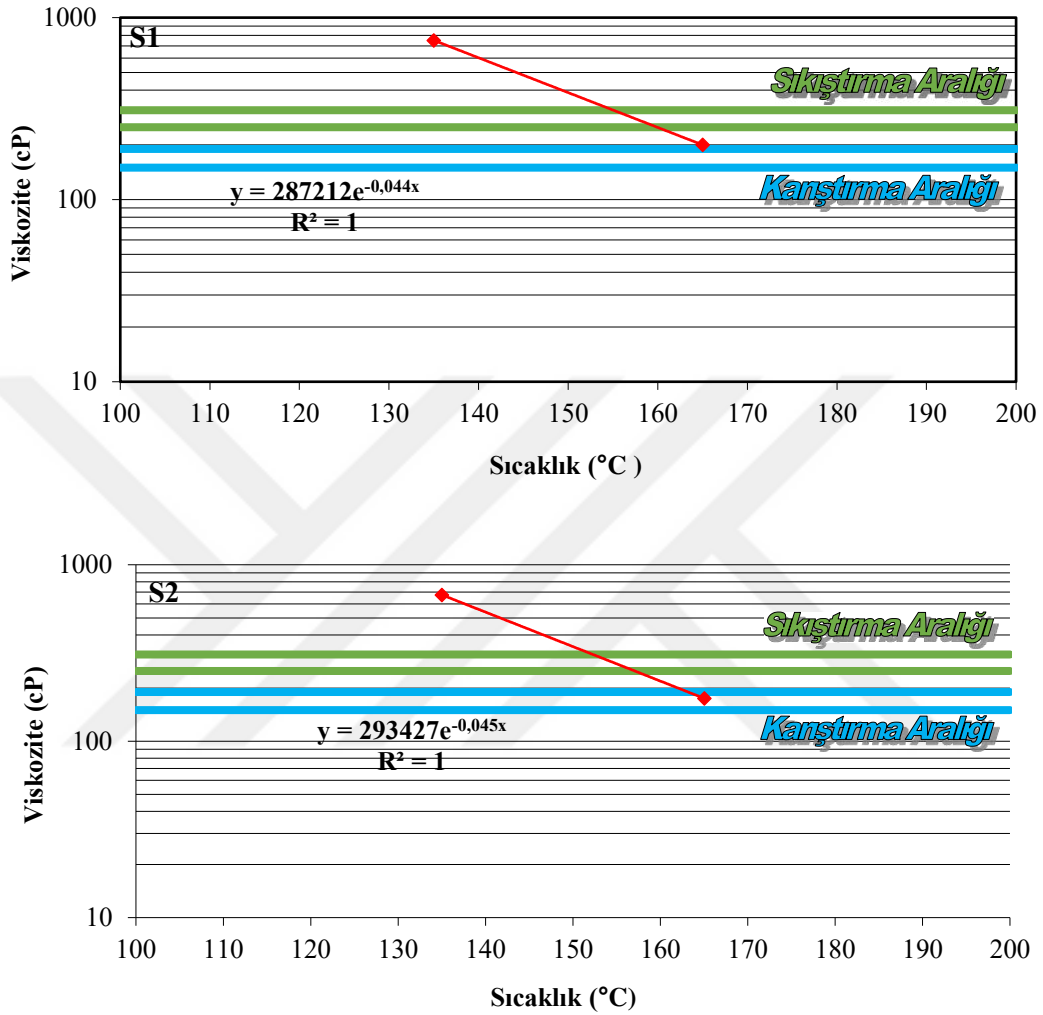
Şekil 5.4. Saf ve modifiye bağlayıcıların 135°C sıcaklıktaki viskozite değerleri



Şekil 5.5. Saf ve modifiye bağlayıcıların 165°C sıcaklıktaki viskozite değerleri

Saf ve modifiye bağlayıcılarla üretilcek bitümlü karışımların karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları sırasıyla bağlayıcıların 170 ve 280 cP viskozite değerine karşılık gelen sıcaklıklar olarak tespit edilmiştir. Örnek olarak S1 ve S2 bağlayıcılarının sıcaklık-viskozite grafiği Şekil

5.6'da verilmiştir. Ayrıca belirlenen karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları ile modifikasyon indeksleri Tablo 5.1'de görülmektedir.



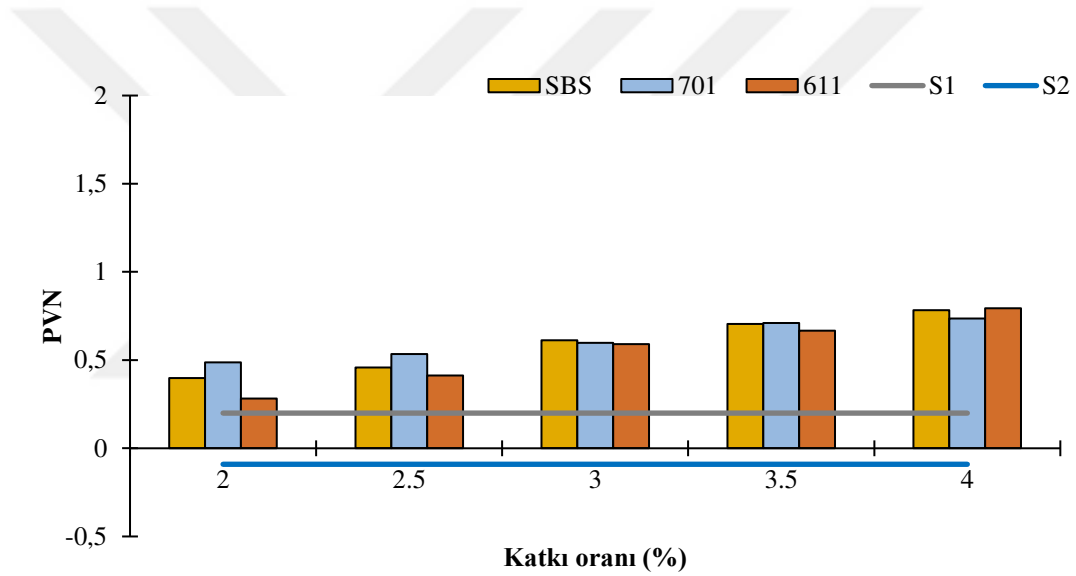
Şekil 5.6. S1 ve S2 bağlayıcılarının viskozite-sıcaklık ilişkisi

Tablo 5.1'de verilen bitümlü bağlayıcıların agregayla karıştırma ve sıkıştırma sıcaklıkları incelendiğinde katkı kullanılması ile daha yüksek sıcaklıklar gerektiği dolayısıyla daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulacağı tespit edilmiştir. Karıştırma ve sıkıştırma için gerekli en yüksek sıcaklık M15 bağlayıcı için, en düşük sıcaklık ise S2 bağlayıcısı için gereklidir. M15 bağlayıcısının kullanılması durumunda agregayla karıştırmak için S2 bağlayıcısına göre yaklaşık 45°C daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulacağı görülmektedir. S1 bağlayıcısına göre ise 42°C daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulacağı görülmektedir. Tablo 5.1 incelendiğinde saf bağlayıcının modifiye bitüm hazırlama prosedüründe hazırlandığı zaman saf bağlayıcıya (S2) göre 3 C daha yüksek karıştırma ve sıkıştırma sıcaklığına ihtiyaç duyulacağı görülmektedir.

**Tablo 5.1.** Dönel viskozite deney sonuçları

|                                                             | <b>S1</b>       | <b>S2</b>       | <b>M1</b>       | <b>M2</b>       | <b>M3</b>       | <b>M4</b>       | <b>M5</b>       | <b>M6</b>       | <b>M7</b>       | <b>M8</b>       | <b>M9</b>       | <b>M10</b>      | <b>M11</b>      | <b>M12</b>      | <b>M13</b>      | <b>M14</b>      | <b>M15</b>      |
|-------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Viskozite<br>(cP, 135°C)                                    | 750             | 675             | 1450            | 1650            | 2025            | 2500            | 2875            | 1475            | 1675            | 2025            | 2525            | 2950            | 1487,5          | 1687,5          | 2138            | 2563            | 3275            |
| Modifikasyon<br>indeksi @135°C<br>( $\eta_{MB}/\eta_{s1}$ ) | 1               | 0,90            | 1,93            | 2,20            | 2,70            | 3,33            | 3,83            | 1,97            | 2,23            | 2,70            | 3,37            | 3,93            | 1,98            | 2,22            | 2,85            | 3,42            | 4,37            |
| Modifikasyon<br>indeksi @135°C<br>( $\eta_{MB}/\eta_{s2}$ ) | 1,11            | 1,00            | 2,15            | 2,44            | 3,00            | 3,70            | 4,26            | 2,19            | 2,48            | 3,00            | 3,74            | 4,37            | 2,20            | 2,46            | 3,17            | 3,80            | 4,85            |
| Viskozite<br>(cP, 165°C)                                    | 200             | 175             | 385             | 437,5           | 500             | 712,5           | 725             | 400             | 462,5           | 550             | 737,5           | 825             | 412,5           | 487,5           | 612,5           | 750             | 975             |
| Modifikasyon<br>indeksi @165°C<br>( $\eta_{MB}/\eta_{s1}$ ) | 1,00            | 0,88            | 1,93            | 2,19            | 2,50            | 3,56            | 3,63            | 2,00            | 2,31            | 2,75            | 3,69            | 4,13            | 2,06            | 2,44            | 3,06            | 3,75            | 4,88            |
| Modifikasyon<br>indeksi @165°C<br>( $\eta_{MB}/\eta_{s2}$ ) | 1,14            | 1,00            | 2,20            | 2,50            | 2,86            | 4,07            | 4,14            | 2,29            | 2,64            | 3,14            | 4,21            | 4,71            | 2,36            | 2,79            | 3,50            | 4,29            | 5,57            |
| Karıştırma<br>sıcaklığı aralığı(°C)                         | 171,8-<br>166,4 | 168,4-<br>163,2 | 187,2-<br>181,8 | 190,3-<br>184,9 | 193,3-<br>189,3 | 201,5-<br>195,9 | 206,4-<br>201,3 | 189,7-<br>184,2 | 190,8-<br>185,3 | 196,9-<br>191,4 | 203,9-<br>198,2 | 207,4-<br>201,8 | 187,6-<br>182,1 | 193,3-<br>187,5 | 197,2-<br>191,6 | 204,1-<br>198,3 | 213,4-<br>207,5 |
| Sıkıştırma<br>sıcaklığı aralığı (°C)                        | 160,1-<br>155,3 | 157,1-<br>152,3 | 175,6-<br>170,7 | 178,7-<br>173,8 | 182,5-<br>175,9 | 189,3-<br>184,2 | 191,3-<br>185,6 | 177,8-<br>172,8 | 178,9-<br>173,9 | 185,1-<br>180,0 | 191,5-<br>186,2 | 195,3-<br>190,2 | 179,7-<br>173,7 | 180,8-<br>175,6 | 185,0-<br>179,9 | 191,6-<br>186,4 | 200,6-<br>195,2 |

Bağlayıcıların 25 °C'deki penetrasyon ve 135°C'deki viskozite değerleri ile tespit edilen PVN değerlerindeki değişim Şekil 5.7'de verilmiştir. Yüksek PVN değerleri, bağlayıcının düşük sıcaklık hassasiyeti ve düşük sıcaklık çatlaklarının oluşumunu önleme kabiliyetinin bir göstergesi olduğundan bu özelliklerin, katkı oranının artması ile sürekli iyileştiği görülmektedir. Şekil 5.7'de görüldüğü üzere en düşük PVN değerini S2 bağlayıcısı verirken en yüksek PVN değerini ise %4 611 katkısını içeren bağlayıcılarda görülmektedir. Üç elastomerin PVN sonuçları incelendiğinde yaklaşık benzer sonuçları vermektedir. Bağlayıcıların PVN değerleri katkı oranına bağlı olarak değişmektedir. Saf bağlayıcının modifikasyon koşullarında hazırlanmasından (S1 bağlayıcısı) sonra PVN değerinde bir artış meydana gelmiştir. Saf bağlayıcıda elastomer kullanımı karışım içinde iyi bir etkileşim oluşturduğu ve bu sayede bağlayıcının sıcaklık hassasiyetinin önemli derecede düşmesini sağladığı tespit edilmiştir.



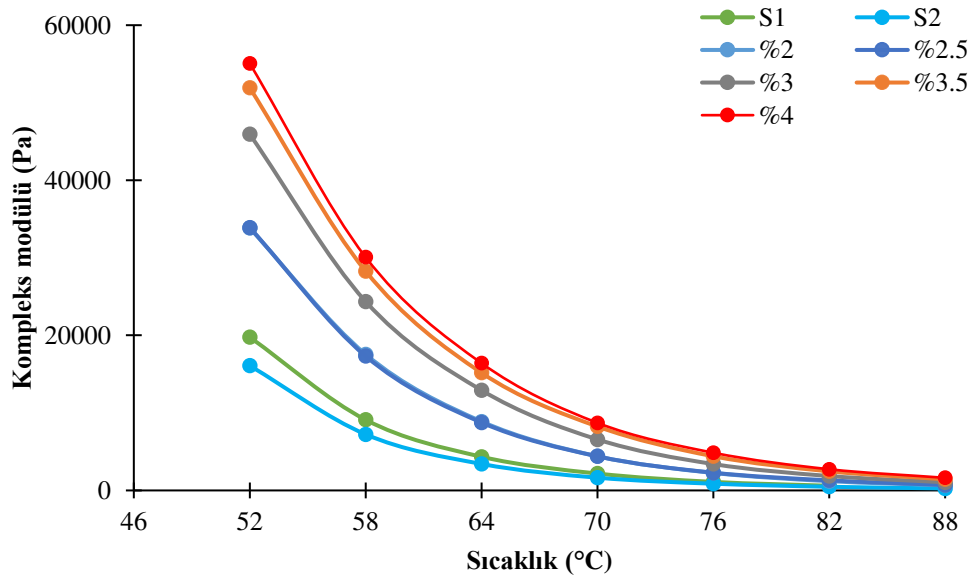
Şekil 5.7. Bağlayıcıların PVN değerlerindeki değişim

## 5.2. Superpave Deney Sonuçları

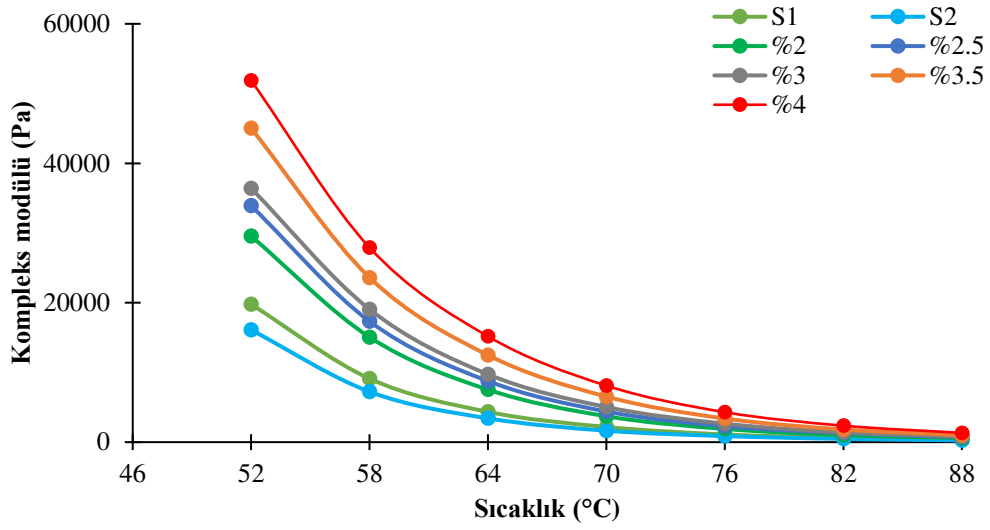
### 5.2.1. Kompleks Kayma Modülü ( $G^*$ ) ve Faz Açısı ( $\delta$ ) Sonuçları

Tez çalışması kapsamında öncelikle yaşlandırılmamış (orijinal) saf ve modifiye bitümlerin Superpave yöntemine göre performans seviyesi yüksek sıcaklık değerleri belirlenmiştir. Bu nedenle Superpave şartnamesine uygun olarak saf bağlayıcı ve modifiye bitümler 7 farklı sıcaklıkta (52 °C, 58 °C, 64 °C, 70 °C, 76 °C, 82 °C ve 88 °C) deneylere tabi tutulmuştur. Uygulanan deneylerden elde edilen kompleks modül ( $G^*$ ) değerlerinin katkı türü ile değişimleri Şekil 5.8- 5.10'da verilmiştir. Şekil 5.8- 5.10'da görülen kompleks kayma modülü ( $G^*$ ) değerleri incelendiğinde sıcaklığın artması ile  $G^*$  değerleri azalırken katkı kullanımı ile bu değerlerin

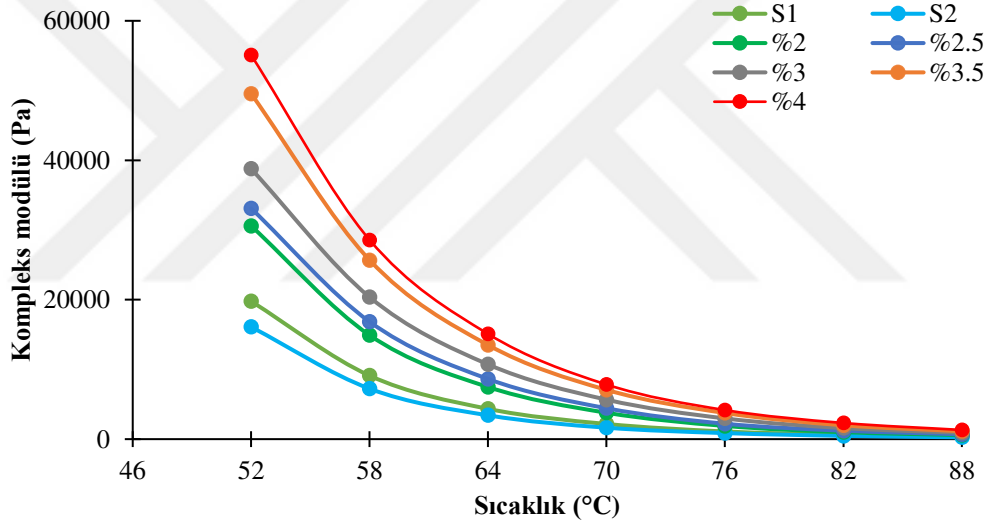
düzenli bir şekilde arttığı, dolayısıyla katkıkullanımı ile kaymaya karşı direnç açısından fayda sağlanacağı söylenebilmektedir. Kompleks modülündeki bu azalma en fazla S2 bağlayıcısında meydana gelmektedir. Elastomer içeren bağlayıcılar içerisinde en yüksek kompleks kayma modülü değerlerini 611 elastomeri içeren bağlayıcılar vermektedir. Şekil 5.8’ de görüldüğü üzere 611 elastomerinin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması durumunda 52 °C’deki kompleks modülü değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,71; 1,72; 2,32; 2,63 ve 2,79 kat, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,10; 2,11; 2,86; 3,23 ve 3,42 kat artmıştır. 701 elastomerinin aynı oranlarında kullanılması durumunda 52 °C’deki kompleks modülü değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,49; 1,80; 1,84; 2,28 ve 2,62 kat, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 1,84; 2,21; 2,26; 2,80 ve 3,22 kat artmıştır. SBS elastomerinin aynı oranlarında kullanılması durumunda ise 52 °C’deki kompleks modülü değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,55; 1,67; 1,96; 2,51 ve 2,79 kat, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 1,90; 2,06; 2,41; 3,08 ve 3,42 kat artmıştır. 611 elastomerinin %2; %2,5; %3; %3,5 ve %4 oranlarında kullanılması durumunda 88 °C’deki kompleks modülü değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,09; 1,16; 1,73; 2,39 ve 2,70 kat, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,51; 2,67; 3,98; 5,50 ve 6,21 kat artmıştır. 701 elastomerinin aynı oranlarında kullanılması durumunda 88 °C’deki kompleks modülü değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 0,92; 1,22; 1,34; 1,65 ve 2,20 kat, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,12; 2,81; 3,09; 3,79 ve 5,06 kat artmıştır. SBS elastomerinin aynı oranlarında kullanılması durumunda 88 °C’deki kompleks modülü değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 0,95; 1,14; 1,50; 1,87 ve 2,19 kat, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,19; 2,62; 3,44; 4,30 ve 5,02 kat artmıştır.



Şekil 5.8. 611 modifikasyonundaki kompleks modül (G\*)-sıcaklık ilişkisi



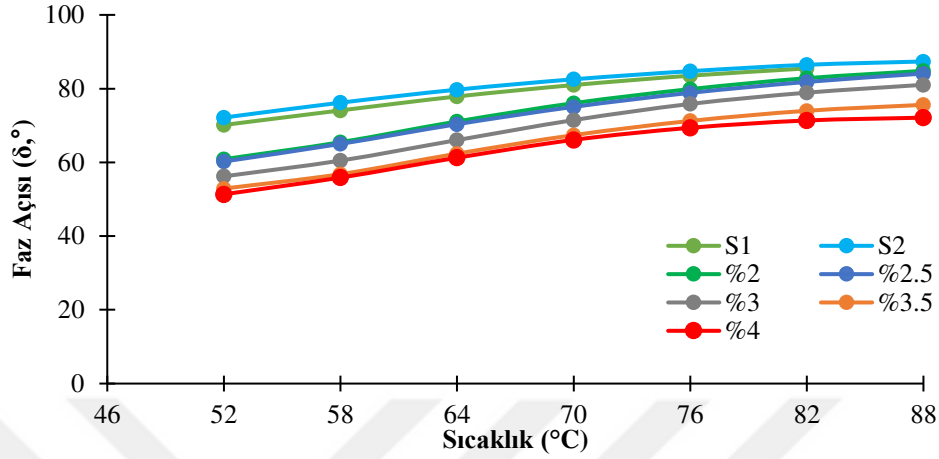
Şekil 5.9. 701 modifikasyonundakompleks modül (G\*)-sıcaklık ilişkisi



Şekil 5.10. SBS modifikasyonundakompleks modül (G\*)-sıcaklık ilişkisi

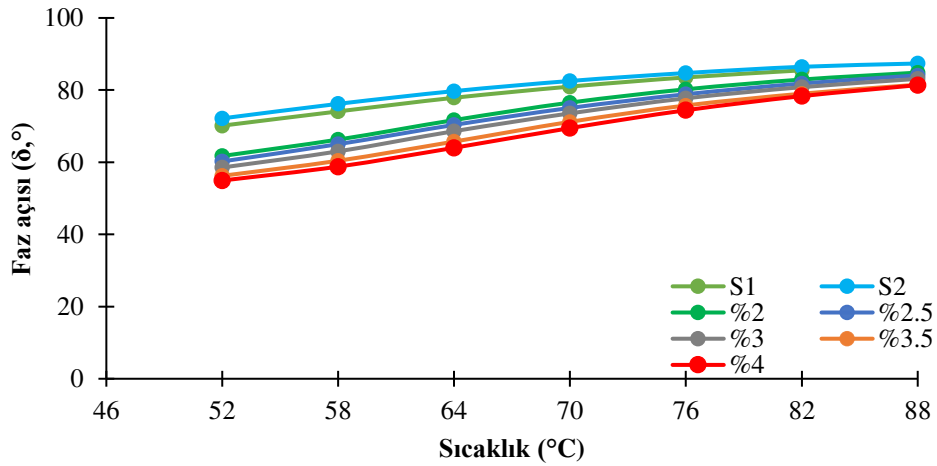
Bağlayıcıların sıcaklık ile faz açılarında meydana gelen değişimi Şekil 5.11-5.13'te verilmiştir. Şekil 5.11'de görüldüğü üzere katkı içeriği arttıkça faz açısı değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu azalma en fazla %4 katkı içeriğinde olmaktadır. %3 ve %4 katkı içerikleri birbirlerine yakın faz açısı değerleri vermektedir. Faz açısı değerlerindeki azalış bağlayıcıların daha elastik bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle, katkı içeriği arttıkça bağlayıcıların daha yüksek elastik özellik gösterdiği görülmektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça faz açısı değerlerinde artış meydana gelmektedir. Şekil 5.11'de görüldüğü üzere, 52 °C'deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %13,2; %14,1; %19,9; %24,6 ve %26,8 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %15,7; %16,5; %22,1; %26,7 ve %28,9 azalmıştır. 82 °C'deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %3,1; %4,3; %5,5; %13,4 ve

%16,5 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %4,2; %5,4; %8,7; %14,4 ve %17,5 azalmıştır.



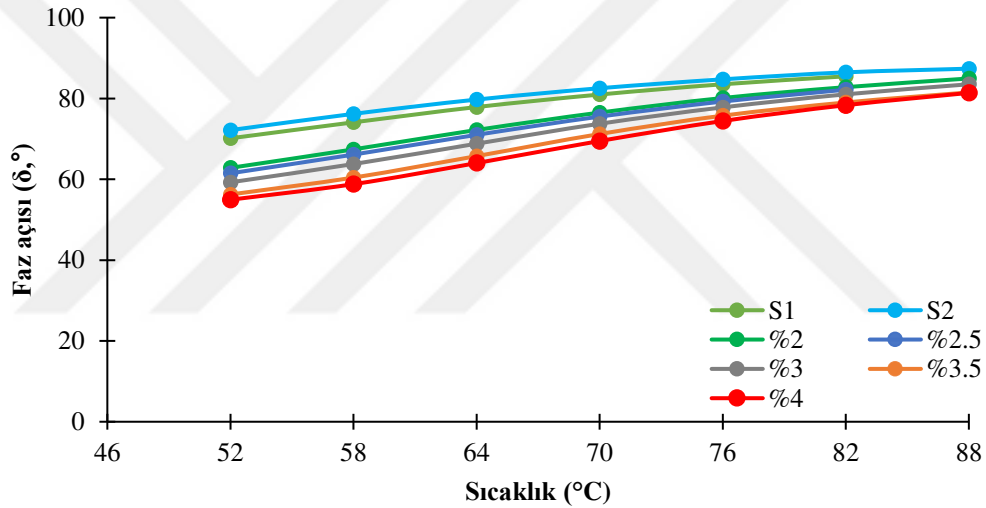
Şekil 5.11. 611modifikasyonunda faz açısı (δ)-sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.12’de görüldüğü üzere katkı içeriği arttıkça faz açısı değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu azalma en fazla %4 katkı içeriğinde olmaktadır. 701 katkısının faz açısı sonuçlarına benzer olarak katkı içeriği arttıkça faz açısı değerleri birbirlerine yakın olduğu Şekil 5.13’te görülmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça faz açısı değerlerinde artma meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda faz açısı değerleri çok yakındır. Şekil 5.13’te görüldüğü üzere, 52°C’deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %12,0; %14,9; %16,5; %19,8 ve %21,7 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %14,4; %17,2; %18,9; %22,1 ve %23,9 azalmıştır. 82°C’deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %3,0; %4,8; %5,5; %7,6 ve %8,4 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %4,1; %5,9; %6,5; %8,6 ve %9,4 azalmıştır.



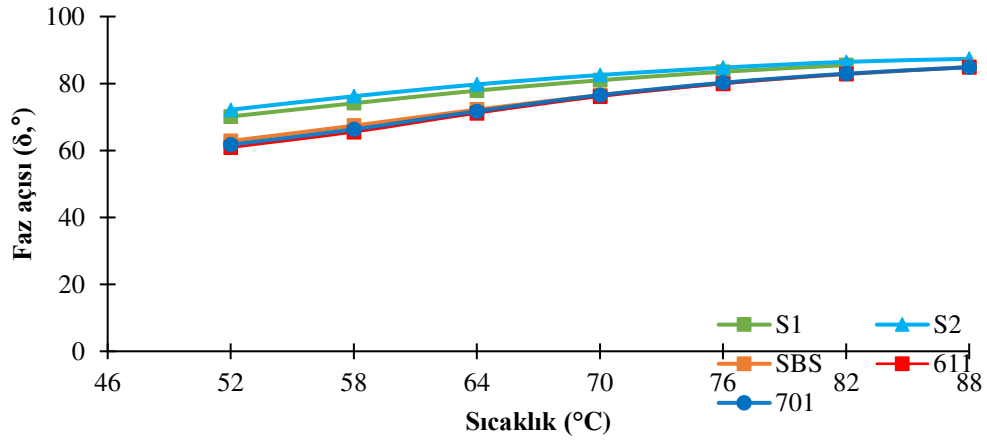
Şekil 5.12. 701modifikasyonunda faz açısı (δ)-sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.13'te de katkı içeriği arttıkça faz açısı değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu azalma en fazla %4 katkı içeriğinde olmaktadır. 611 katkısından farklı olarak katkı içeriği arttıkça faz açısı değerleri birbirlerine yakın olduğu Şekil 5.12'de görülmektedir. Sıcaklık değeri arttıkça faz açısı değerlerinde artma meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda faz açısı değerleri çok yakındır. Şekil 5.12'de görüldüğü üzere, 52°C'deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %10,4; %12,3; %15,5; %18,7 ve %20,3 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %12,9; %14,8; %17,9; %21,0 ve %22,5 azalmıştır. 82°C'deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %3,1; %3,9; %5,2; %7,4 ve %8,5 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %4,2; %5,0; %6,3; %8,5 ve %9,5 azalmıştır. En düşük faz açısı değeri olan %4 katkı içeriği SBS katkısı için en esnek davranışı sunan bağlayıcıdır. Bağlayıcıların katkı içeriğine bağlı olarak sıcaklık ile faz açılarında meydana gelen değişimi Şekil 5.14-5.16'da verilmiştir.



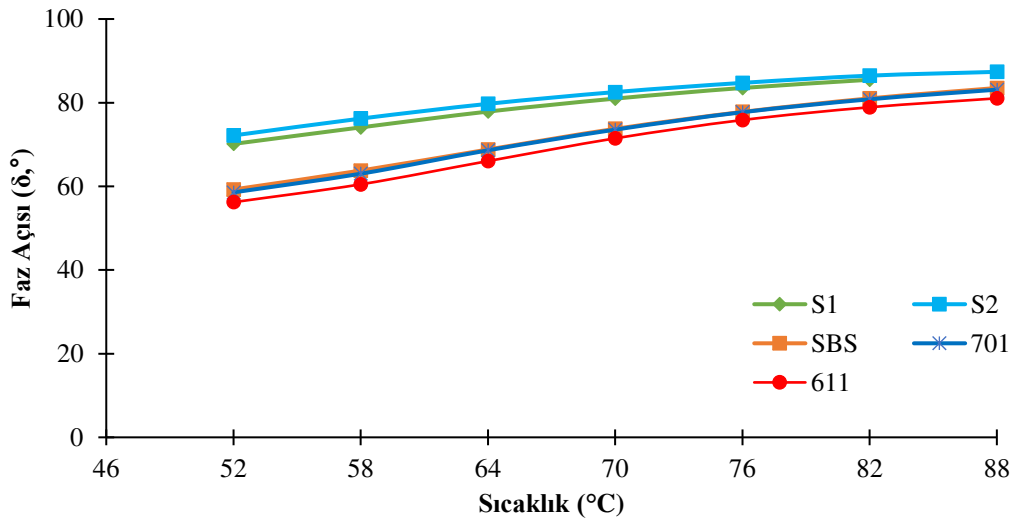
Şekil 5.13. SBSmodifikasyonunda faz açısı (δ)-sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.14 incelendiğinde sıcaklık arttıkça üç elastomerin faz açısı değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. %2 katkı içeriğinde üç elastomerde yaklaşık olarak faz açısı değerleri birbirlerine benzerdir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bu benzerlik oranı artmaktadır. %2 611, %2 701 ve %2 SBS elastomerlerinin 52°C'deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %13,2; %12,0 ve %10,4 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %15,7; %14,4 ve %12,9 azalmıştır. 82°C'deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %3,1; %3,0 ve %3,1 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %4,1; %4,2 ve %4,1 azalmıştır. %2 katkı içeriğinde en düşük faz açısı değerini 611 elastomeri vermektedir. Bu yüzden %2 katkı içeriğine göre en esnek bağlayıcıdır.



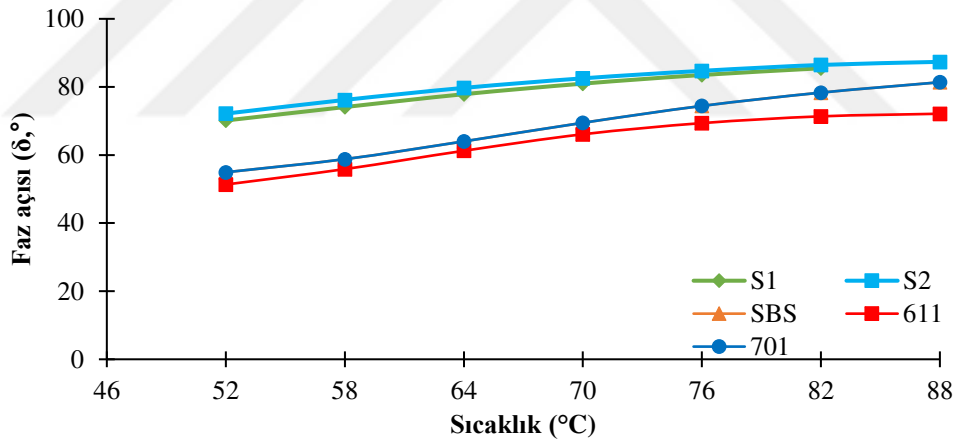
**Şekil 5.14.** %2 katkı içeriğinde faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.15 incelendiğinde sıcaklık arttıkça üç elastomerin faz açısı değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. %3 katkı içeriğinde üç elastomerin faz açısı değerlerinde %2 katkı içeriğine göre farklılıklar görülmektedir. En düşük faz açısı değerini 611 elastomeri verirken en yüksek faz açısı değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir. Şekil 5.15’de görüldüğü üzere 701 ve SBS elastomerlerinin faz açısı değerleri yaklaşık olarak birbirlerine yakın değerlerdir. Bağlayıcılar içerisinde en esnek bağlayıcı M13 bağlayıcısı olurken en viskoz bağlayıcı ise S2 bağlayıcısıdır. M3, M8 ve M13 bağlayıcılarının 52°C’deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %15,5; %16,5 ve %19,9 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %17,9; %18,9 ve %22,1 azalmıştır. 82°C’deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %5,2; %5,5 ve %5,5 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %8,5; %8,6 ve %8,7 azalmıştır.



**Şekil 5.15.** %3 katkı içeriğinde faz açısı ( $\delta$ )-sıcaklık ilişkisi

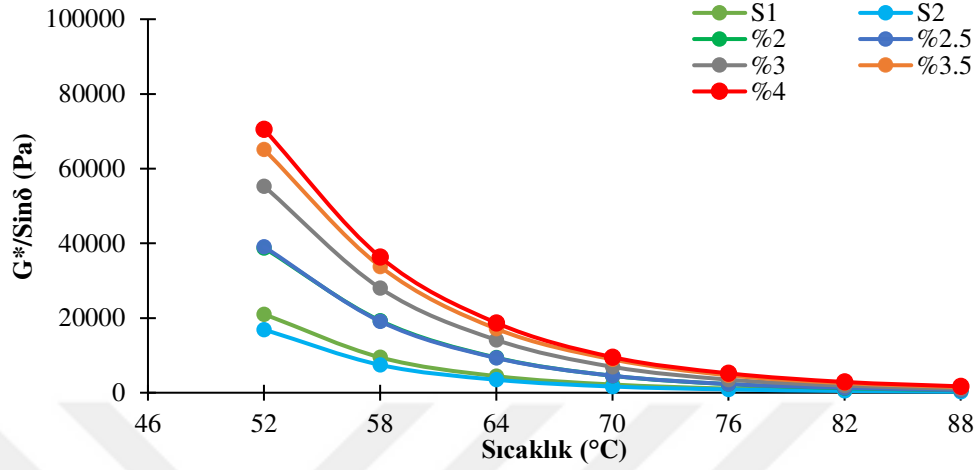
Şekil 5.16 incelendiğinde sıcaklık arttıkça üç elastomerin faz açısı değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. %4 katkı içeriğinde üç elastomerin faz açısı değerlerinde %3 katkı içeriğine göre farklılıklar görülmektedir. En fazla değişiklik ise 611 elastomer katkılı bağlayıcıda görülmektedir. En düşük faz açısı değerini M13 bağlayıcısı verirken en yüksek faz açısı değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir. Şekil 5.15’de görüldüğü üzere 701 ve SBS elastomerlerinin faz açısı değerleri yaklaşık olarak birbirlerine yakın değerleri vermektedir. Bağlayıcılar içerisinde en esnek bağlayıcı M13 bağlayıcısı olurken en viskoz bağlayıcı ise S2 bağlayıcısıdır. Şekil 5.16’da görüldüğü üzere 70 °C’ den sonra 611 elastomerinin faz açısı değerlerinde diğer elastomerlere göre önemli ölçüde azalış meydana gelmiştir. Buda bağlayıcıların elastik özelliğini arttırmaktadır. M3, M8 ve M13 bağlayıcılarının 52°C’deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %20,3; %21,7 ve %26,8 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %22,5; %23,9 ve %28,9 azalmıştır. 82°C’deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %8,5; %8,4 ve %16,5 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %9,5; %9,4 ve %17,5 azalmıştır. Bağlayıcıların sıcaklık ile  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde meydana gelen değişimi Şekil 5.17-5.19’da verilmiştir.



Şekil 5.16. %4 katkı içeriğinde faz açısı (δ)-sıcaklık ilişkisi

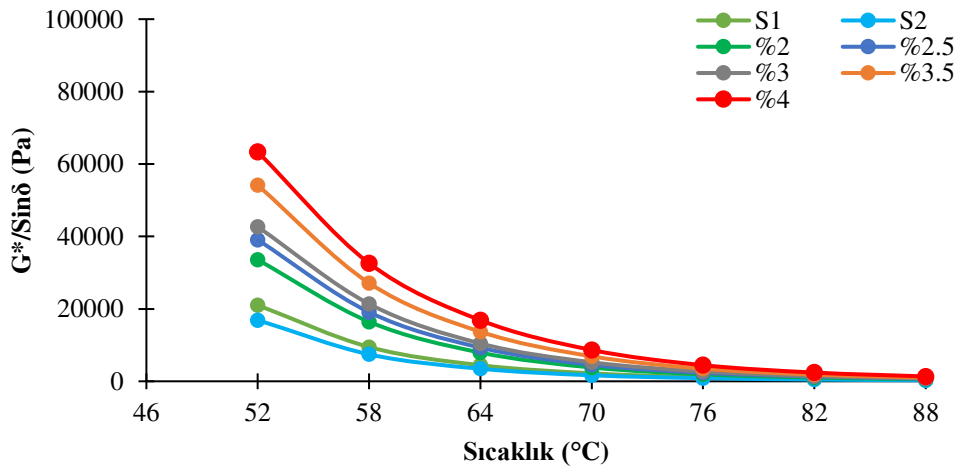
Şekil 5.17’de verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı, sıcaklığın artması ile düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. 70 °C’den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerlerinin birbirlerine yaklaştığı görülmektedir. Superpave yöntemine göre orijinal bağlayıcılar için tekerlek izi dayanımı sınır değeri olan 1000 Pa değerlendirildiğinde 52 °C, 58 °C, 64 °C ve 70 °C sıcaklıkta bütün bağlayıcıların sağladığı, 76 °C sıcaklıkta S2 bağlayıcısı dışında bütün bağlayıcıların (modifiye bitümlerin hepsinin) sağladığı belirlenmiştir. 82 °C sıcaklıkta %2 611 modifiyeli bitüm, 88 °C’de ise %3 ve %4 modifiyeli bitümler bağlayıcının şartname kriterini sağladığı belirlenmiştir. 82

°C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,0; 2,2; 3,1; 4,2 ve 4,8 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,5; 2,8; 4,0; 5,4 ve 6,1 kat artmıştır.



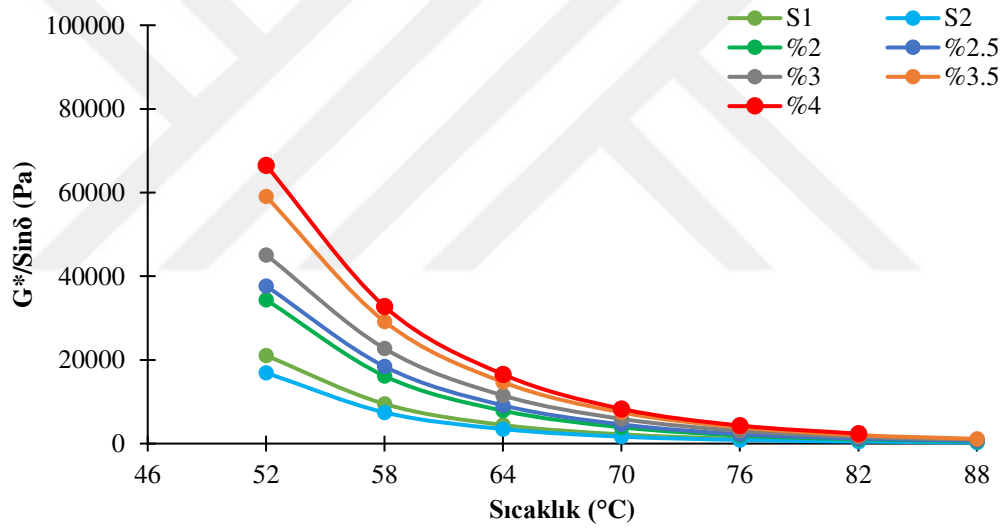
Şekil 5.17. 611 modifikasyonunda  $G^*/\sin\delta$ -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.18'de verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı, sıcaklığın artması ile düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. 82 °C sıcaklıkta %2; %2,5 ve %3 701 modifiyeli bitüm, 88 °C'de ise %3,5 ve %4 modifiyeli bitümler bağlayıcının şartname kriterini sağladığı belirlenmiştir. 52 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,6; 2,0; 2,0; 2,6 ve 3,0 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,0; 2,4; 2,5; 3,2 ve 3,7 kat artmıştır. 82 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,7; 2,2; 2,3; 3,1 ve 4,0 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,1; 2,8; 3,0; 3,9 ve 5,1 kat artmıştır. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini %4 701 içeren bağlayıcı vermiştir.



Şekil 5.18. 701 modifikasyonunda  $G^*/\sin\delta$ -sıcaklık ilişkisi

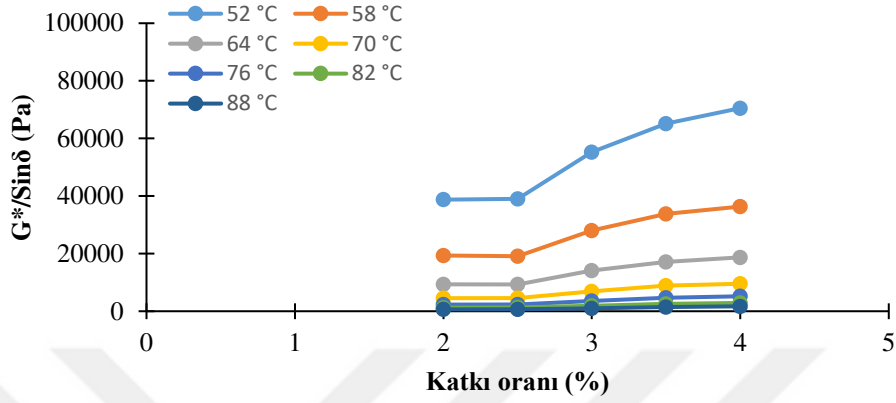
Şekil 5.19’da verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde artmıştır. Sıcaklığın artması ile  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde düzenli bir şekilde azalma görülmektedir. 76 °C’den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakınlaşmıştır. 82 °C sıcaklıkta %2; %2,5 ve %3 SBS modifiyeli bitüm, 88 °C’de ise %3,5 ve %4 modifiyeli bitümler bağlayıcının şartname kriterini sağladığı belirlenmiştir. 52 °C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,6; 1,8; 2,1; 2,8 ve 3,2 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,0; 2,2; 2,7; 3,5 ve 3,9 kat artmıştır. 82 °C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,7; 2,0; 2,7; 3,3 ve 3,9 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,1; 2,6; 3,4; 4,3 ve 5,0 kat artmıştır. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini %4 SBS içeren bağlayıcısında belirlenmişken en düşük  $G^*/\sin\delta$  değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir. Bağlayıcıların katkı içeriğine bağlı olarak tüm sıcaklıklardaki tekerlek izi parametrelerinde meydana gelen değişim Şekil 5.20-5.21’de verilmiştir.



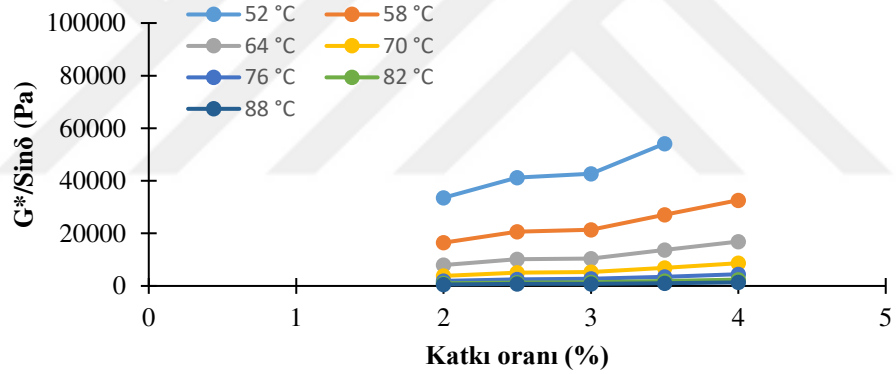
Şekil 5.19. SBS modifikasyonunda  $G^*/\sin\delta$ -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.20’de görüldüğü üzere katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerleri artmaktadır. Şekil 5.20’de %2,5 katkı içeriğinden sonra  $G^*/\sin\delta$  değerlerindeki ani bir artış meydana gelmiştir. %2,5 katkı içeriğine kadar değişiklik az gerçekleşmiştir. Bu değişim en fazla 52°C sıcaklıkta meydana gelmiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerini yakınlaşmıştır. Bu yakınlaşma 70°C’den sonra fazla olmuştur. Şekil 5.21’de katkı içeriği arttıkça düzenli bir artış meydana gelmiştir. 58°C’den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakındır. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerleri %4 katkı içeriğindedir. Şekil 5.22’de ise diğer elastomerlerde olduğu gibi katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde de artış meydana gelmiştir. En çok değişiklik 52°C’de meydana gelmiştir. 58°C’den sonra her sıcaklık artışında  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakınlaşmaktadır. Özellikle 64°C’den sonra katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerlerine doğrusal olarak artmaktadır. Modifiye

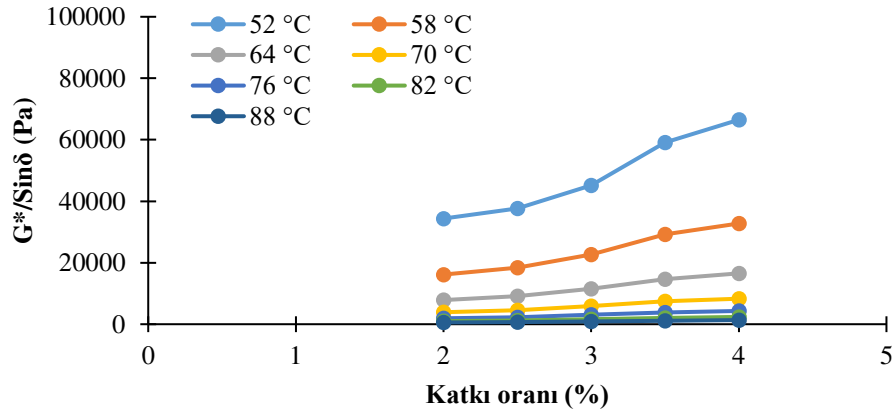
bağlayıcıların sıcaklık artışı ile  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde meydana gelen azalış saf bağlayıcınınkinden daha az olmaktadır. Özellikle 82°C ve 88°C sıcaklıklarda  $G^*/\sin\delta$  değerleri benzer olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.23-5.25'te %2, %3 ve %4'deki bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri verilmiştir.



Şekil 5.20. 611 modifikasyonunda  $G^*/\sin\delta$ -katkı içeriği ilişkisi

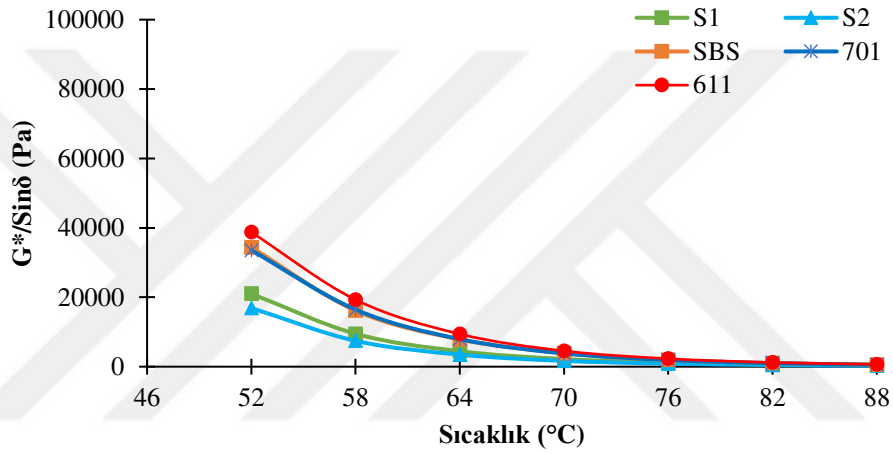


Şekil 5.21. 701 modifikasyonunda  $G^*/\sin\delta$ -katkı içeriği ilişkisi



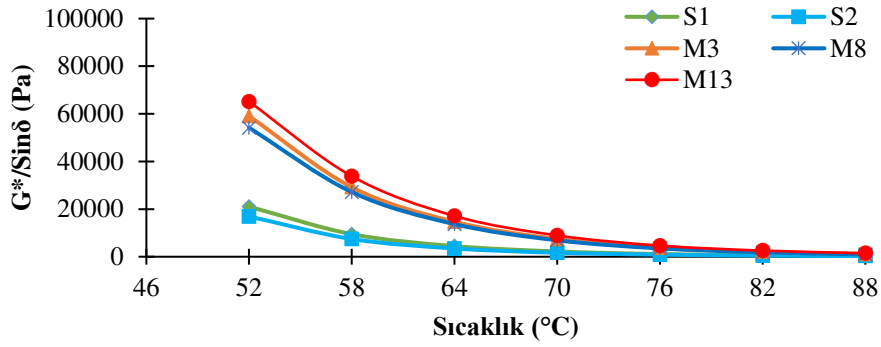
Şekil 5.22. SBS modifikasyonunda  $G^*/\sin\delta$ -katkı içeriği ilişkisi

Şekil 5.23 incelendiğinde sıcaklık arttıkça üç elastomerin  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde azalış meydana geldiği görülmektedir. %2 katkı içeriğinde üç elastomerde yaklaşık olarak  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine benzerdir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bu benzerlik oranı artmaktadır. 70 °C'den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine çok yakındır. %2 katkı 611, %2 katkı 701 ve %2 katkı SBS elastomerlerinin 52°C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,8; 1,6 ve 1,6 artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,3; 2,0 ve 2,0 artmıştır. 82°C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,0; 1,7 ve 2 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,5; 2,1 ve 2,5 kat artmıştır. %2 katkı içeriğinde en düşük  $G^*/\sin\delta$  değerini S2 bağlayıcısı vermektedir.



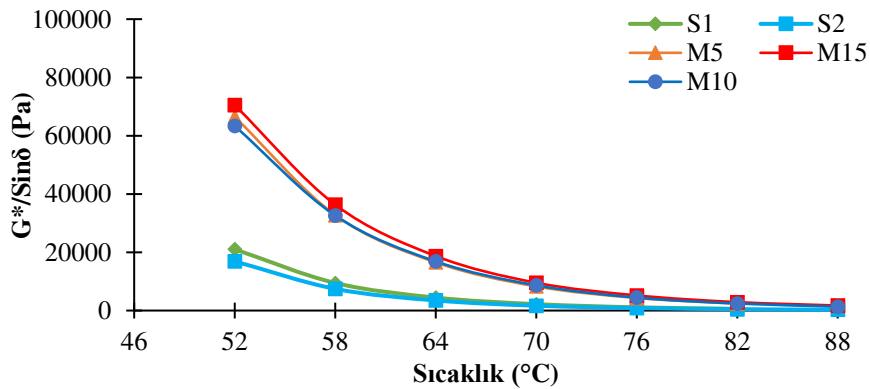
Şekil 5.23. %2 katkı içeriğinde  $G^*/\sin\delta$  -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.24 incelendiğinde sıcaklık arttıkça üç elastomerin  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde azalış meydana geldiği görülmektedir. %3 katkı içeriğinde üç elastomerin  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde %2 katkı içeriğine göre farklılıklar görülmektedir. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini 611 elastomeri verirken en düşük  $G^*/\sin\delta$  değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir. %3 katkı içeriğinde modifiyeli bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 ve S2 bağlayıcılara göre yaklaşık 2,5 kat artmıştır. Şekil 5.24'de görüldüğü üzere 701 ve SBS elastomerlerinin  $G^*/\sin\delta$  değerleri yaklaşık olarak birbirlerine yakın değerlerdir. M3, M8 ve M13 bağlayıcılarının 52°C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,1; 2,0 ve 2,6 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,7; 2,5 ve 3,3 artmıştır. 82°C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,7; 2,7 ve 3,1 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 3,4; 3 ve 4,0 artmıştır.



Şekil 5.24. %3 katkı içeriğinde  $G^*/\sin\delta$  -sıcaklık ilişkisi

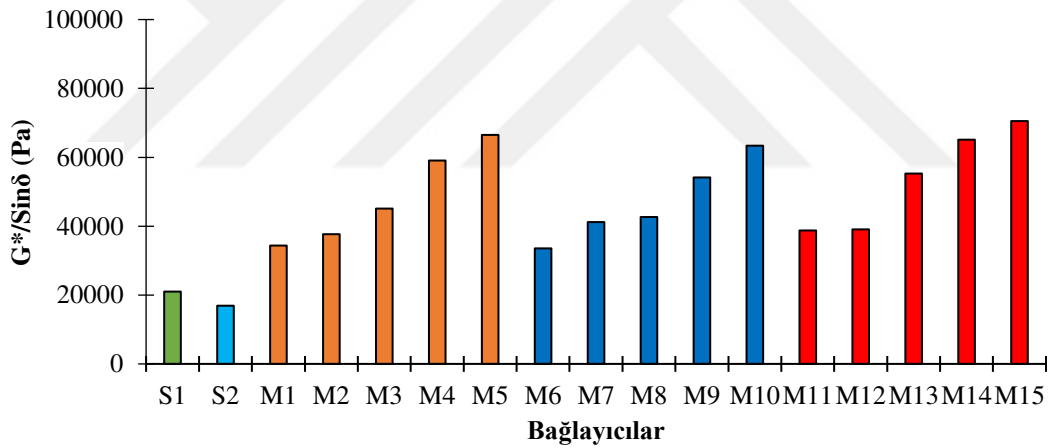
Şekil 5.25’de verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde diğer katkı içeriklerinde olduğu gibi katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artması ile  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde düzenli bir şekilde azalma görülmektedir. Tüm bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri 82 °C’den sonra birbirlerine yaklaşmıştır. Şekil incelendiği zaman %2 ve %3 katkı içeriğine göre %4 katkı içeriğinde üç elastomerinde  $G^*/\sin\delta$  değerleri de birbirlerine yakındır. 611 elastomeri diğer katkı içeriklerinde olduğu gibi %4 katkı içeriğinde de en yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini vermektedir. Bunun sonucunda M15 bağlayıcısı en iyi tekerlek izi direncini vermektedir. M5, M10 ve M15 bağlayıcılarının 52°C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 3,2; 3,0 ve 3,4 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 3,9; 3,7 ve 4,2 artırmıştır. 82°C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 3,9; 4,0 ve 4,8 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 5,0; 5,1 ve 6,1 artırmıştır. Şekil 5.26-5.28’de 52°C, 70°C ve 88°C’de bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri verilmiştir.



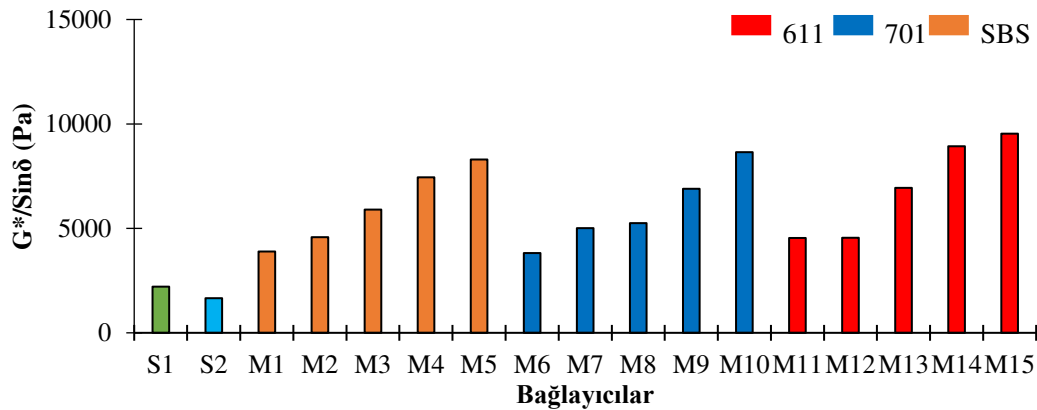
Şekil 5.25. %4 katkı içeriğinde  $G^*/\sin\delta$  -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.26’ da görüldüğü üzere en yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini M15 bağlayıcısı vermektedir. 52°C  $G^*/\sin\delta$  değerleri benzer katkı oranlarında birbirlerine yakındır. Özellikle 701 ve SBS

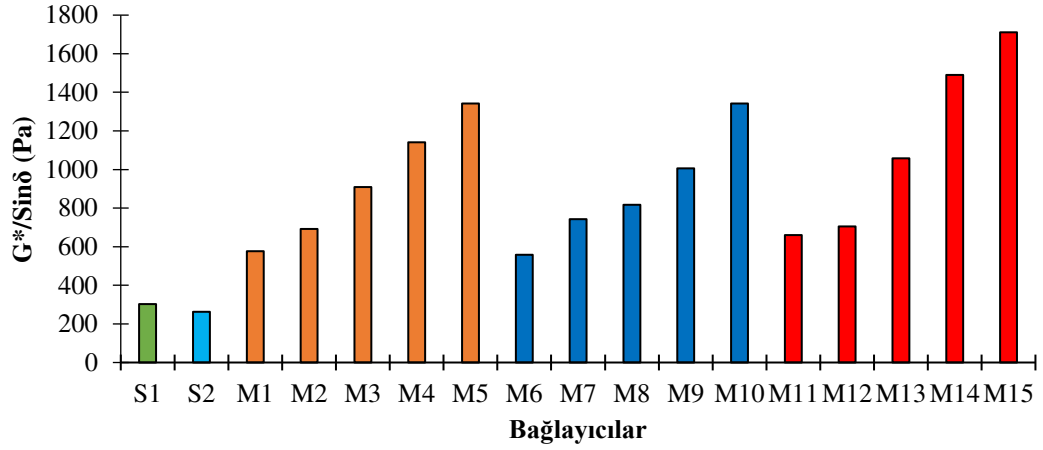
bağlayıcısının  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakın olduğu belirlenmiştir. M15 bağlayıcısından sonra en yüksek ve birbiriyle benzer performans sergileyen bağlayıcılar M5 ve M10 bağlayıcılarıdır. 88 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri incelendiği zaman diğer iki sıcaklığa göre S1 ve S2 bağlayıcısına göre değişikliği çok fazladır. Şekil 5.27'de ise üç elastomerin  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde çok fazla değişiklik yoktur. Fakat diğer sıcaklıklarda olduğu gibi en yüksek  $G^*/\sin\delta$  değeri M15 bağlayıcısında meydana gelmektedir. Diğer özelliklere bakılmaksızın sadece tekerlek izi direnci bakımından M15 bağlayıcısının en iyi performansı sunduğu söylenebilir. Şekil 5.26-5.28 incelendiği zaman en iyi tekerlek izi direncini 611 elastomeriyle modifiye edilmiş bağlayıcılar vermektedir. SBS ve 701 elastomerleriyle modifiye edilmiş bağlayıcıların tekerlek izi dirençleri benzer özellik göstermektedir. Ayrıca şekiller incelendiğinde elastomerler saf bağlayıcılara göre  $G^*/\sin\delta$  değerlerini önemli derecede arttırmaktadır. Bu sonuçlarda elastomerlerin kullanılmasının kaplamaların ömürlerini uzatacaklarından kullanılması fayda sağlamaktadır. Bu aşamada S1 bağlayıcısı saf bitümde yaşlanma meydana geldiğinden dolayı saf bağlayıcıya (S2) göre  $G^*/\sin\delta$  değerlerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.26. 52 °C'de bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri

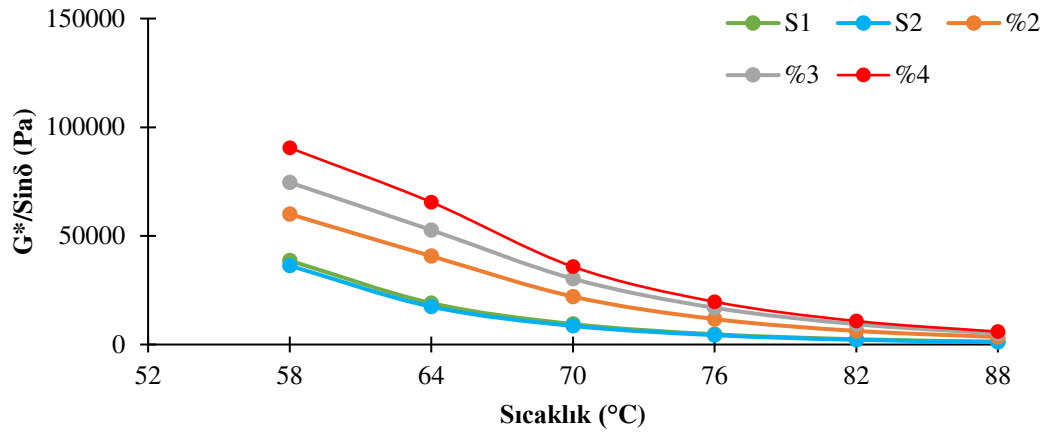


Şekil 5.27. 70°C'de bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri



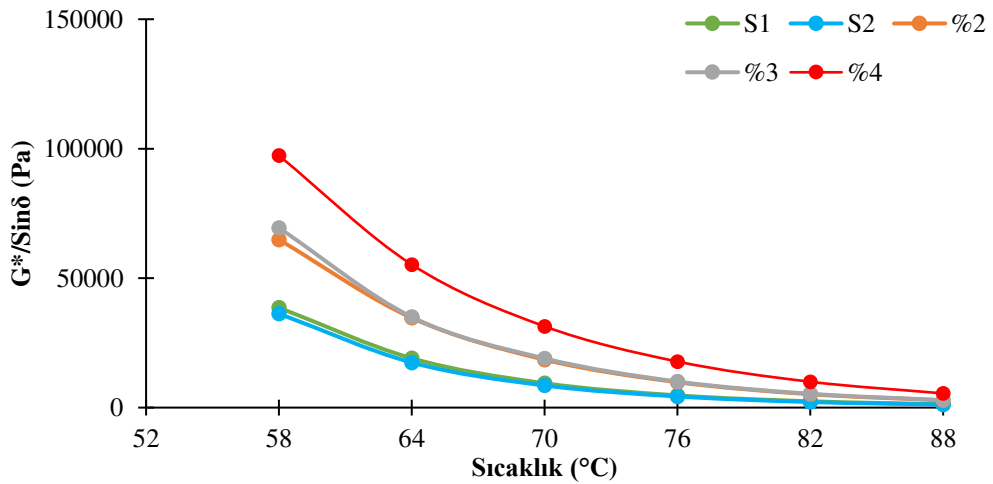
Şekil 5.28. 88 °C’de bağlayıcıların G\*/sinδ değerleri

Saf bağlayıcı (S2), modifiye bağlayıcının hazırlama şartlarında hazırlanmış saf bağlayıcı (S1) ile 611 (M11, M13 ve M15), 701 (M6, M8 ve M10) ve SBS (M1, M3 ve M5) modifiyeli bağlayıcılar dönel ince film halinde ısıtma deneyine (RTFOT) tabi tutularak kısa dönem yaşlandırılmış bağlayıcılar elde edilmiştir. Kısa dönem yaşlandırılmış bağlayıcılar DSR deneyine tabi tutularak G\*/sinδ değerleri belirlenmiş ve RTFOT sonrası şartname gereksinimi (2200 Pa) ile karşılaştırılmıştır. Yaşlandırılmış bağlayıcıların sıcaklık ile G\*/Sinδ değerlerinde meydana gelen değişimi Şekil 5.29-5.31’de verilmiştir. Şekil 5.29’da verilen tekerlek izi dayanım parametreleri (G\*/sinδ) incelendiğinde yaşlanmış bağlayıcıların katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı, sıcaklığın artması ile düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Kullanılan 3 katkı oranında farklı G\*/sinδ değeri verdiği görülmektedir. 82 °C’den sonra G\*/sinδ değerlerinin birbirlerine yaklaştığı görülmektedir. Superpave yöntemine göre yaşlanmış bağlayıcılar için tekerlek izi dayanımı sınır değeri olan 2200 Pa değerlendirildiğinde 52 °C, 58 °C, 64 °C ve 70 °C sıcaklıkta bütün bağlayıcıların sağladığı, 76 °C sıcaklıkta S2 bağlayıcısı dışında bütün bağlayıcıların (modifiye bitümlerin hepsinin) sağladığı belirlenmiştir. 82 °C sıcaklıkta S1 bağlayıcısı, 88 °C’de ise modifiye bağlayıcıların tamamı şartname kriterini sağladığı belirlenmiştir. 88 °C’deki G\*/sinδ değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,7; 3,9; ve 4,6 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 3,0; 4,4 ve 5,1 kat artmıştır.



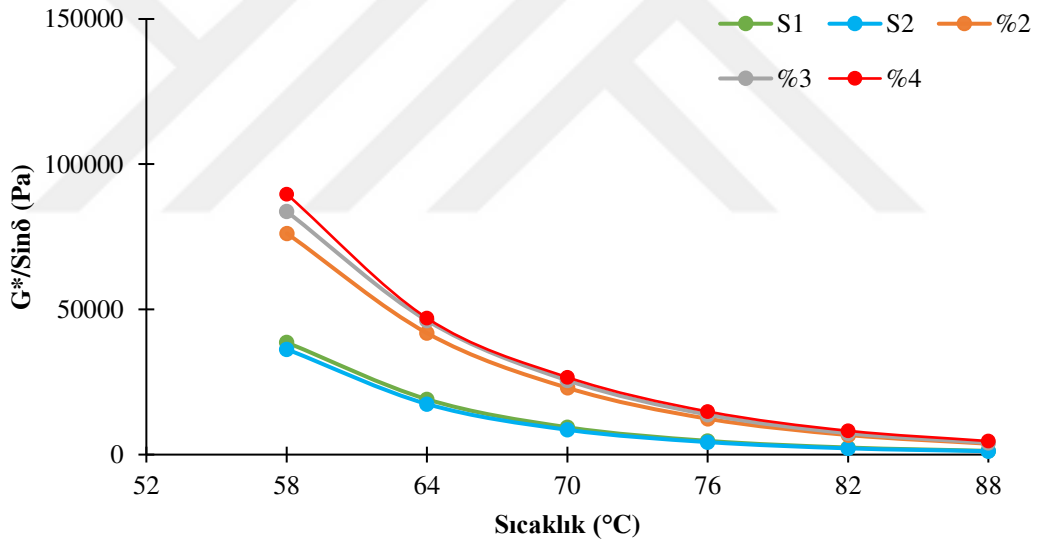
Şekil 5.29. 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$ -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.30'da verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde yaşlanmış bağlayıcıların katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı, sıcaklığın artması ile düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Şekil 5.30 incelendiği zaman %2 ve %3 katkı içeriklerinin  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine çok yakındır. Yaşlanmamış bağlayıcıda  $G^*/\sin\delta$  değerlerindeki yakınlık görülmemektedir. 76 °C sıcaklıkta S2 bağlayıcısı, 82 °C'de S1 bağlayıcısı, 88 °C'de ise modifiyeli bitümler bağlayıcının şartname kriterini sağladığı belirlenmiştir. 58 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,7; 1,8 ve 2,5 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 1,8; 1,9 ve 2,7 kat artmıştır. 88 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,2; 2,3 ve 4,3 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,4; 2,5 ve 4,7 kat artmıştır. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini %4 701 içeren (M10) bağlayıcı vermiştir.



Şekil 5.30. 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$ -sıcaklık ilişkisi

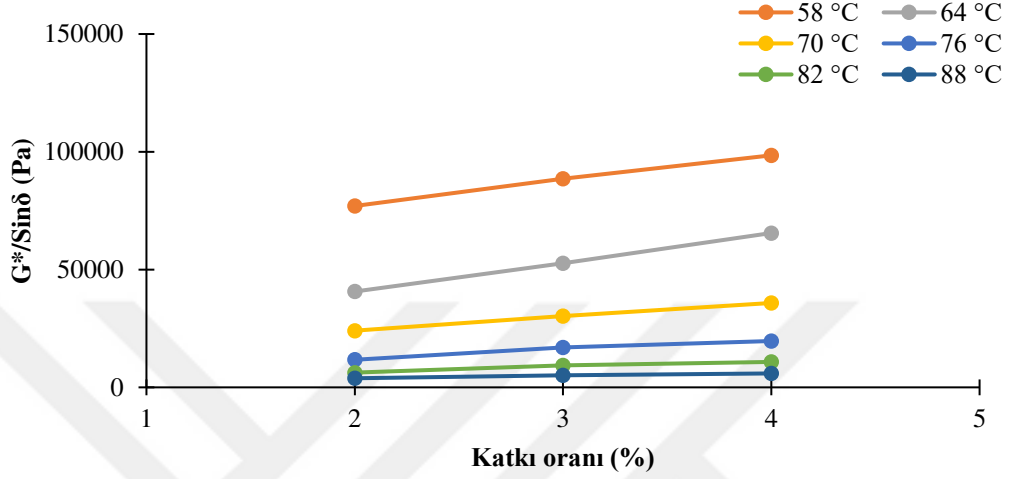
Şekil 5.31’de verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde yaşlandırılmış bağlayıcılarda katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artması ile  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde düzenli bir şekilde azalma görülmektedir. 70 °C’den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakınlaşmıştır. SBS elastomerinde yaşlandırmadan sonra üç katkı içeriğinde de  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakındır. Aralarında çok farklılık görülmemektedir. 88 °C’de üç katkı içeriğinde de bağlayıcıların şartname kriterini sağladığı belirlenmiştir. 58 °C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,97; 2,17 ve 2,32 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 2,10; 2,31 ve 2,47 kat artmıştır. 88 °C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,89; 3,14 ve 3,62 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 3,22; 3,50 ve 4,02 kat artmıştır. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini %4 SBS içeren (M5) bağlayıcısında belirlenmişken en düşük  $G^*/\sin\delta$  değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir. Yaşlandırılmış bağlayıcıların katkı içeriğine bağlı olarak tüm sıcaklıklardaki tekerlek izi parametrelerinde meydana gelen değişim Şekil 5.32-5.34’de verilmiştir.



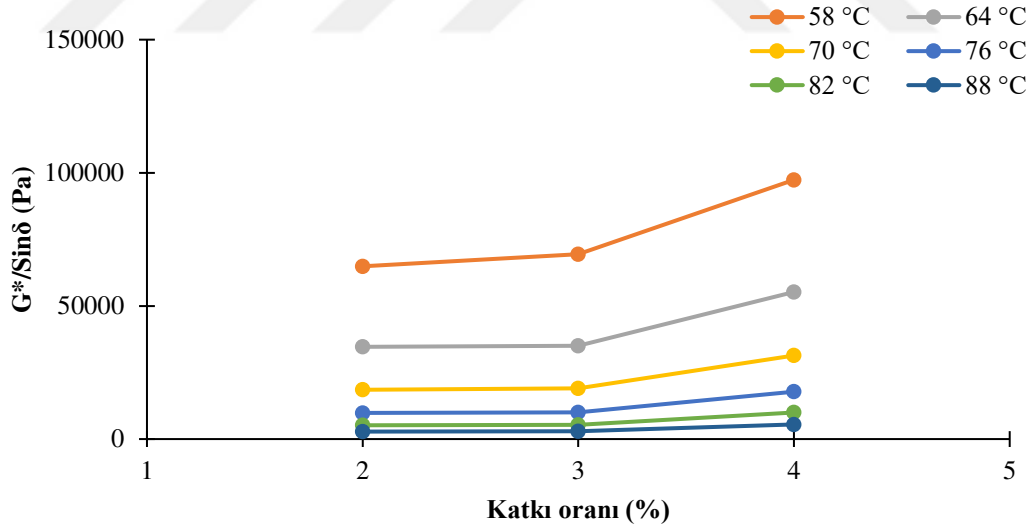
**Şekil 5.31.** SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$ -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.32’de görüldüğü üzere katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerleri düzenli olarak artmaktadır. Şekillerde görüldüğü üzere 58 °C’den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerine yakınlaşmaya başlamıştır. 58 °C ve 64 °C’lerde katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde ani artış meydana gelmiştir. Sıcaklık ve katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde ani değişim meydana gelmemektedir. Özellikle 76 °C’den sonra  $G^*/\sin\delta$  değerleri yakınlık göstermektedir. Şekil 5.33’te katkı içeriği arttıkça düzenli bir artış meydana gelmiştir. %3 katkı içeriğinden sonra  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde ani bir değişim meydana gelmiştir. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerleri %4 katkı içeriğindedir. Şekil 5.34’de ise diğer elastomerlerde olduğu gibi katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$

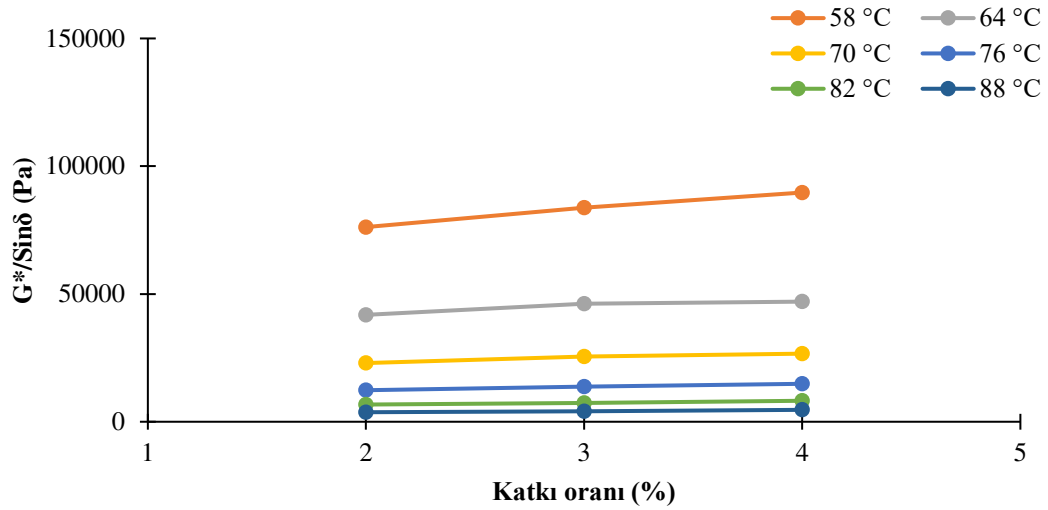
değerlerinde de artış meydana gelmiştir. Katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde ani bir artış yerine düzenli bir artış oluşmaktadır. Özellikle 82 °C ve 88 °C sıcaklıklarda  $G^*/\sin\delta$  değerleri benzer olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.35-5.37’de %2, %3 ve %4’deki yaşılanmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri verilmiştir.



Şekil 5.32. 611 modifikasyonundan elde edilen yaşılandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$ -katkı içeriği ilişkisi

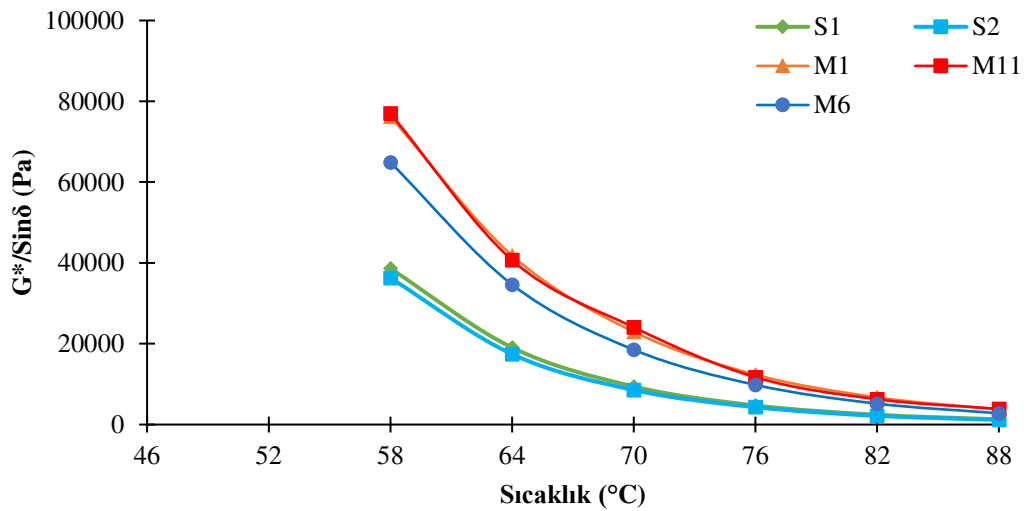


Şekil 5.33. 701 modifikasyonundan elde edilen yaşılandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$ -katkı içeriği ilişkisi



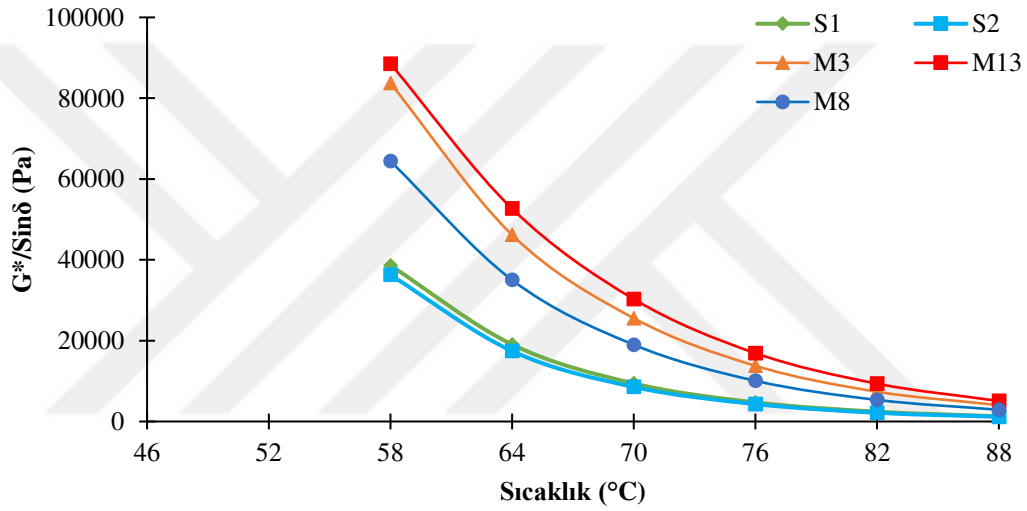
Şekil 5.34. SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$ -katkı içeriği ilişkisi

Şekil 5.35 incelendiği zaman sıcaklık arttıkça üç elastomer içinde  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde azalış meydana gelmektedir. 611 ve SBS elastomerlerinin  $G^*/\sin\delta$  değerlerinin çok benzer olduğu Şekil 5.35’de görülmektedir. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini SBS elastomeriyle hazırlanan bağlayıcı vermektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak bu benzerlik oranı artmaktadır. 701 elastomerinin  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise SBS elastomerinden düşüktür. Bu sonuca göre bağlayıcıların yaşlandırılmasından sonra SBS modifiyeli bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri 701 modifiyeli bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerlerine göre daha yüksektir. M1, M6 ve M11 bağlayıcıların 88 °C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 2,89; 2,2 ve 2,7 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 3,22; 2,40 ve 3,0 kat artmıştır. %2 katkı içeriğinde en düşük  $G^*/\sin\delta$  değerini S2 bağlayıcısı vermektedir.



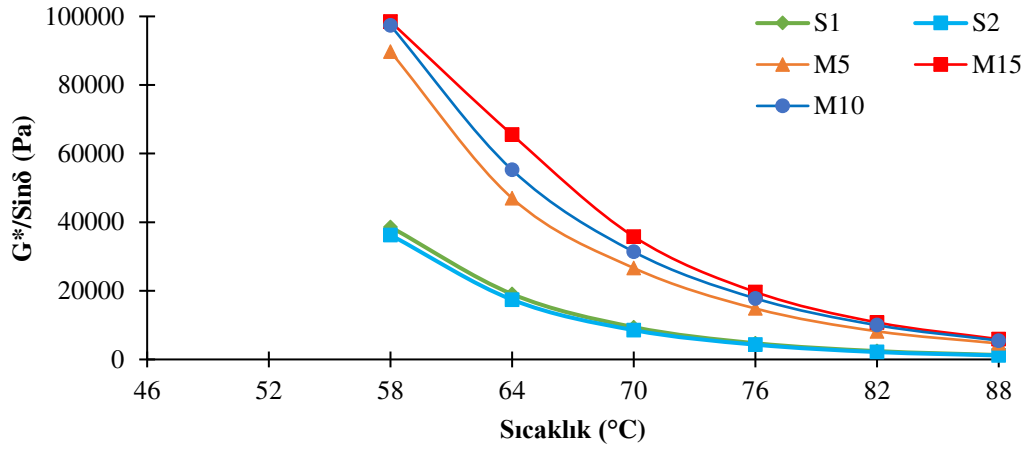
Şekil 5.35. %2 katkı içeriğinde yaşlanmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.36 incelendiği zaman sıcaklık arttıkça üç elastomer içinde  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde azalış meydana gelmektedir. %3 katkı içeriğinde üç elastomerin  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde %2 katkı içeriğine göre farklılıklar görülmektedir. 611 elastomeriyle SBS elastomerin  $G^*/\sin\delta$  değerleri farklılık göstermektedir. En yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini M13 bağlayıcısı verirken en düşük  $G^*/\sin\delta$  değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir. %2 katkı içeriğinde olduğu gibi SBS elastomeri 701 elastomerin daha fazla  $G^*/\sin\delta$  değeri vermektedir. Yaşlanmamış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerlerine göre yaşlanmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri artmıştır. M3, M8 ve M13 bağlayıcılarının 88 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 3,1; 2,3 ve 3,9 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 3,5; 2,5 ve 4,4 kat artmıştır.



Şekil 5.36. %3 katkı içeriğinde yaşlanmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  -sıcaklık ilişkisi

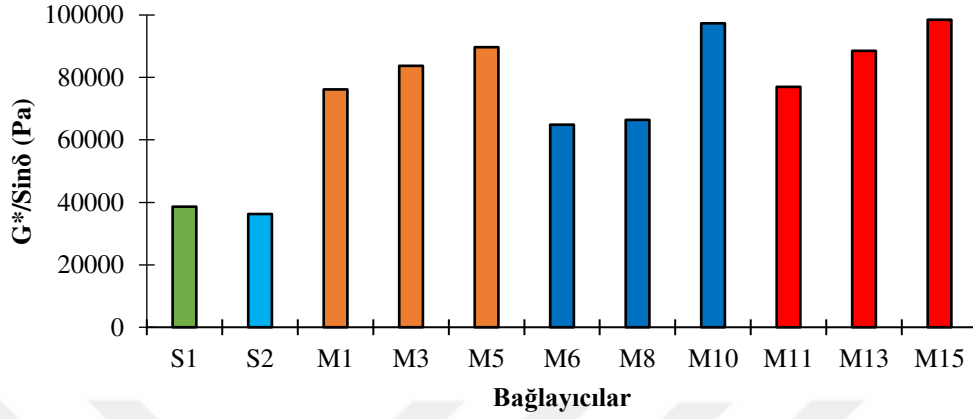
Şekil 5.37'de verilen tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde diğer katkı içeriklerinde olduğu gibi katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Şekil 5.37 incelendiğinde diğer katkı içeriklerinden farklı olarak 701 elastomeri SBS elastomerinden daha yüksek  $G^*/\sin\delta$  değeri vermektedir. Tüm bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri 82 °C'den sonra birbirlerine yaklaşmıştır. Bunu sonucunda M15 bağlayıcısı en iyi tekerlek izi direncini vermektedir. M5, M10 ve M15 bağlayıcılarının 88 °C'deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri yaşlanmış S1 bağlayıcısına göre sırasıyla 3,62; 4,3 ve 4,6 kat artarken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 4,02; 4,7 ve 5,1 artırmıştır. Şekil 5.38-5.40'de 58 °C, 70°C ve 88°C'de yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri verilmiştir.



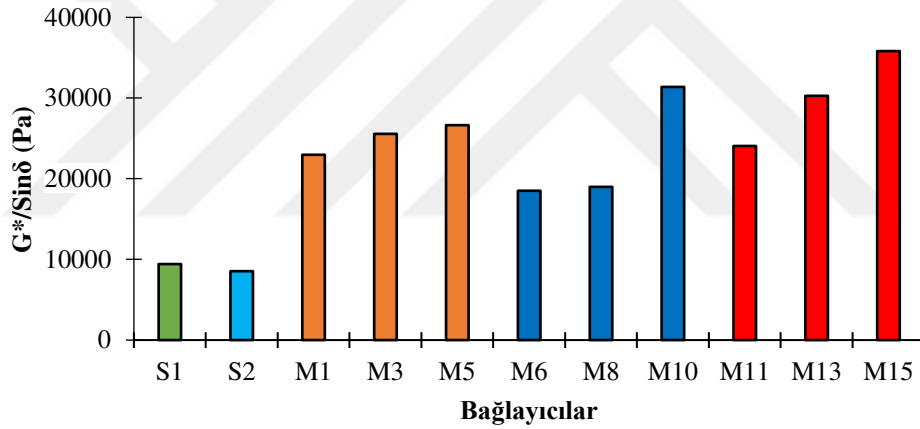
**Şekil 5.37.** %4 katkı içeriğinde yaşlanmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  -sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.38’ de görüldüğü üzere en yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini tüm sıcaklıklarda M15 bağlayıcısı vermektedir. 58 °C  $G^*/\sin\delta$  değerleri birbirlerinden çok farklıdır. Özellikler 701 ve SBS bağlayıcısının  $G^*/\sin\delta$  değerleri yaşlanmamış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerlerine göre çok farklılık göstermektedir. M15 bağlayıcısından sonra en yüksek ve birbiriyle benzer performans sergileyen bağlayıcılar M5 ve M10 bağlayıcılarıdır. %2 ve %3 katkı içeriğinde SBS modifiyeli bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri 701 modifiyeli bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerinden fazla olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların yaşlanmadan kaynaklandığı belirlenmiştir. %4 katkı içeriğinde ise tam tersi bir sonuç ortaya çıkmaktadır. 70 °C’deki  $G^*/\sin\delta$  değerleri incelendiği zaman diğer iki sıcaklığa göre S1 ve S2 bağlayıcısına göre değişikliği çok fazladır. Katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerlerindeki değişiklik görülmektedir. 88 °C’de ise katkı içeriği arttıkça  $G^*/\sin\delta$  değerleri arasında farklılık artmaktadır. Ayrıca kullanılan elastomerler arasındaki farklılık artmıştır. 88 °C’de diğer sıcaklıklarda olduğu gibi en yüksek  $G^*/\sin\delta$  değerini M15 bağlayıcısında meydana gelmektedir. Diğer özelliklere bakılmaksızın sadece tekerlek izi direnci bakımından yaşlanmış bağlayıcılar arasında en iyi performansı M15 bağlayıcısı sunduğu söylenebilir. M15 bağlayıcısından sonra en iyi tekerlek izi direncini M5 ve M10 bağlayıcıları olduğu söylenebilir. Şekil 5.38-5.40 incelendiğinde yaşlandırılmış bağlayıcılar arasında en iyi tekerlek izi direncini 611 elastomeriyle modifiye edilmiş bağlayıcılar vermektedir. SBS ve 701 elastomerleriyle modifiye edilmiş bağlayıcıların tekerlek izi dirençleri yaşlanmamış bağlayıcılara göre farklılık göstermektedir. Ayrıca şekiller incelendiği zaman elastomerler saf bağlayıcılara göre  $G^*/\sin\delta$  değerlerini 4-5 kat arttırmaktadır. Bu sonuçlarda elastomerlerin kullanılmasının kaplamaların ömürlerini uzatacaklarından kullanılması fayda sağlamaktadır. S1 bağlayıcısı modifiye bitüm

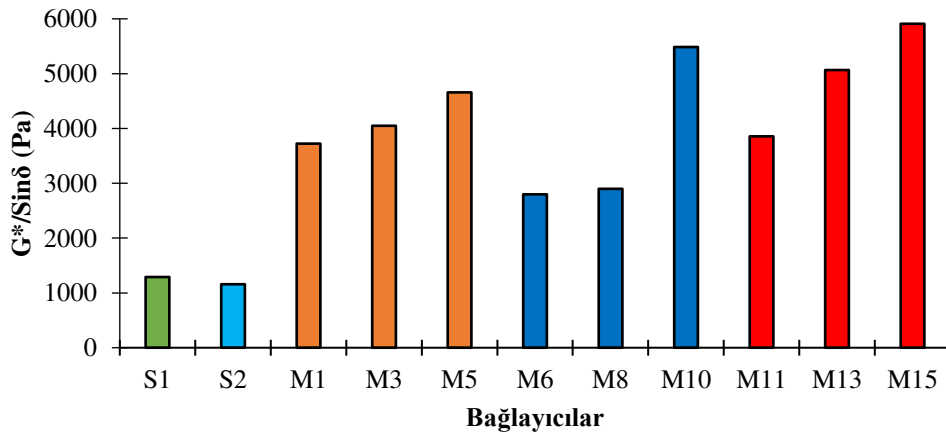
hazırlama koşullarında hazırlanmıştır. Bu aşamada saf bitümde yaşlanma meydana geldiğinden dolayı saf bağlayıcıya (S2) göre  $G^*/\sin\delta$  değerlerinin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 5.38. 58 °C'de yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri

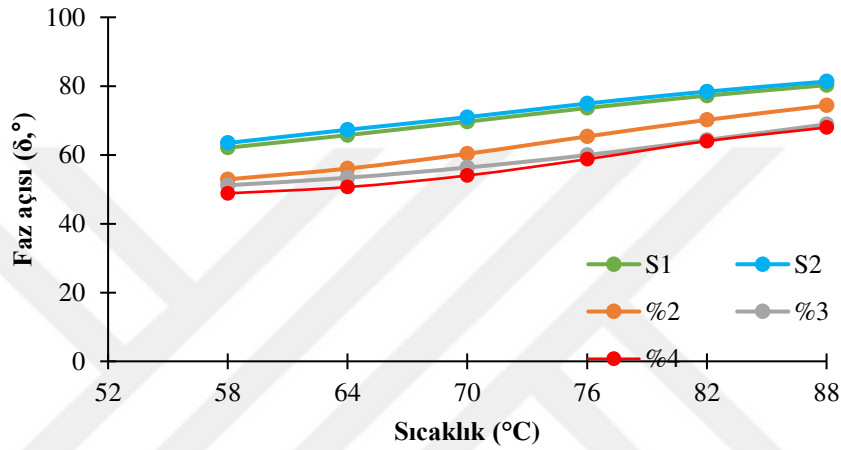


Şekil 5.39. 70 °C'de yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri



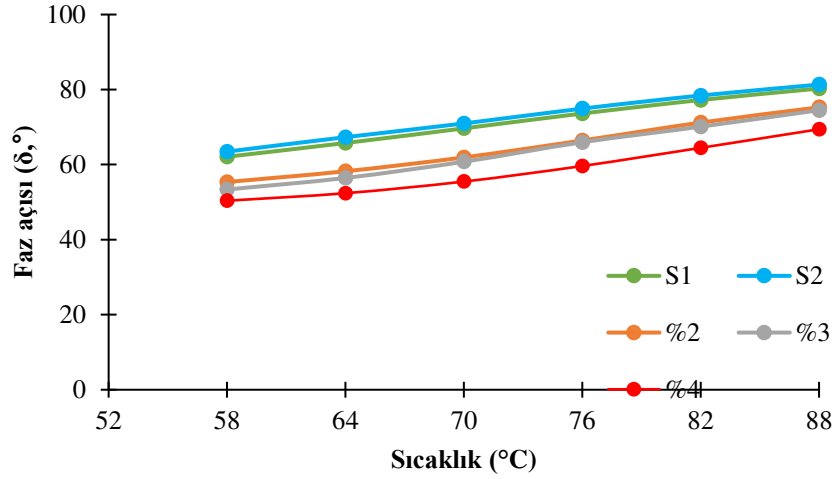
Şekil 5.40. 88 °C'de yaşlandırılmış bağlayıcıların  $G^*/\sin\delta$  değerleri

Yaşlanmış bağlayıcıların sıcaklık ile faz açılarında meydana gelen değişimi Şekil 5.41-5.43'te verilmiştir. Şekil 5.41'de görüldüğü üzere yaşlanmamış bağlayıcılarda olduğu gibi yaşlanmış bağlayıcılarda da en düşük faz açısını %4 katkı içeriğinde elde edilmiştir. 76 °C'den sonra %3 katkı içeriğiyle %4 katkı içeriğinin faz açısı değerleri birbirlerine yakındır. Ayrıca sıcaklık arttıkça faz açısı değerlerinde artış gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre katkı oranı arttıkça bağlayıcıların elastiklik özelliği artmaktadır. En elastik bağlayıcı %4 katkı içeriğe sahip bağlayıcıdır. En yüksek bağlayıcı değerini S2 bağlayıcısı vermektedir.



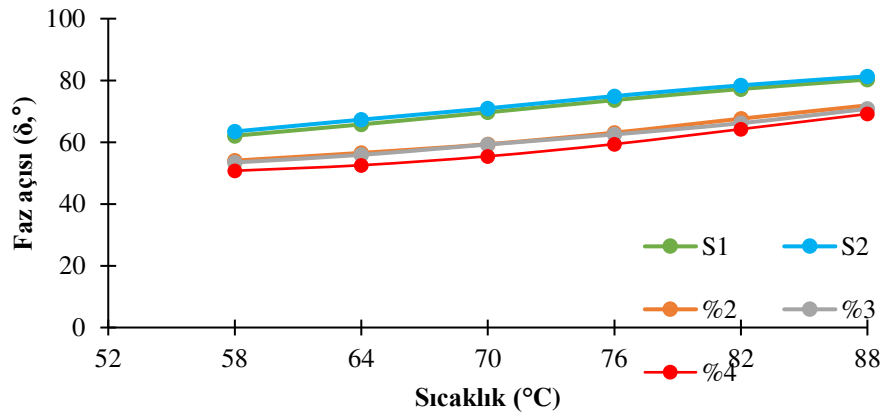
Şekil 5.41. 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-sıcaklık ilişkisi

Şekil 5.42'de görüldüğü üzere katkı içeriği arttıkça yaşlanmış bağlayıcıların faz açısı değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu azalma en fazla %4 katkı içeriğinde olmaktadır. 701 katkısına göre 611 katkısı %3 ve %4 katkı içeriklerindeki faz açısı değerleri farklılık göstermektedir. 611 katkısından farklı olarak 701 katkısında %3 ve %4 katkı içeriklerinin faz açısı değerleri birbirlerine benzerdir. Sıcaklık değeri arttıkça faz açısı değerlerinde artma meydana gelmektedir. Saf bağlayıcıların faz açısı değerleri birbirlerine yakındır. Şekil 5.42'de görüldüğü üzere, 58 °C'deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %10,86; %14,06 ve %18,88 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %12,79; %15,93 ve %20,64 azalmıştır. 88 °C'deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %6,23; %7,20 ve %13,52 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %7,44; %8,40 ve %14,63 azalmıştır.

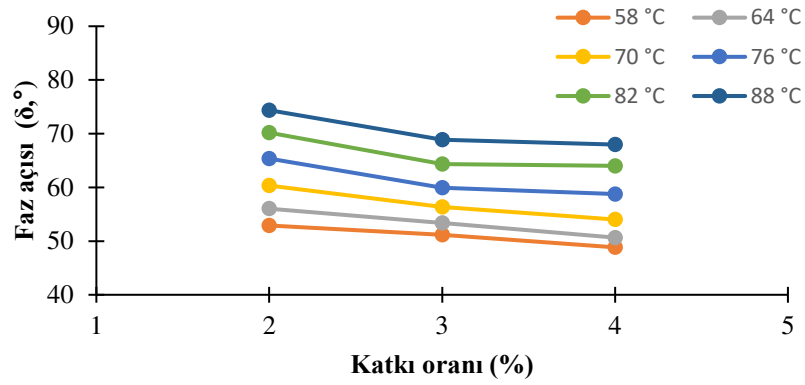


**Şekil 5.42.** 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-sıcaklık ilişkisi

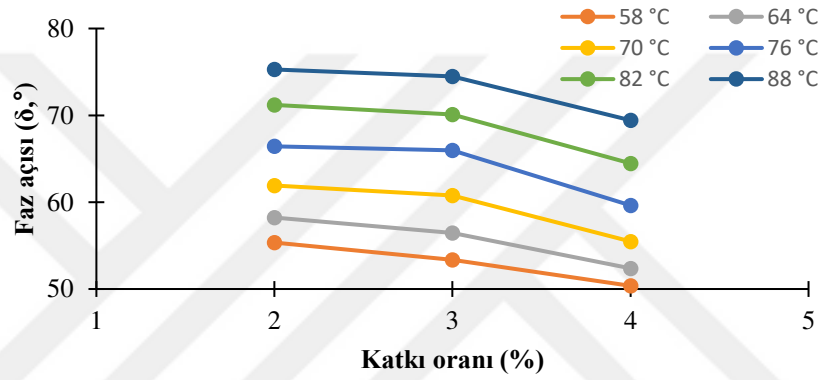
Şekil 5.43'te de katkı içeriği arttıkça faz açısı değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bu azalma en fazla %4 katkı içeriğinde olmaktadır. %2 ve %3 katkı içeriklerinde faz açısı değerleri benzerlik göstermektedir. Sıcaklık değeri arttıkça faz açısı değerlerinde artma meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda faz açısı değerleri çok yakındır. Şekil 5.43'te görüldüğü üzere, 58 °C'deki faz açısı değerleri S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %12,95; %13,92 ve %18,26 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %14,84; %15,79 ve %20,04 azalmıştır. 88 °C'deki faz açısı değerleri ise S1 bağlayıcısına göre sırasıyla %10,38; %11,81 ve %13,86 azalırken, S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla %11,53; %12,95 ve %14,98 azalmıştır. En düşük faz açısı değeri olan %4 katkı içeriği SBS katkısı için en esnek davranışı sunan bağlayıcıdır. Bağlayıcıların katkı içeriği bağlı olarak sıcaklık ile faz açılarında meydana gelen değişimi Şekil 5.44-5.46'da verilmiştir.



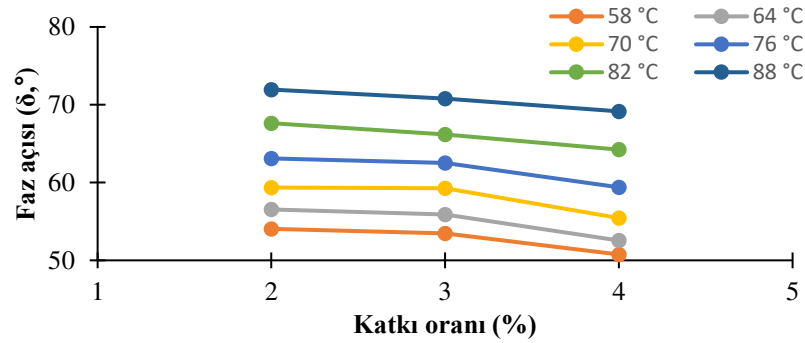
**Şekil 5.43.** SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-sıcaklık ilişkisi



Şekil 5.44. 611 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-katkı içeriği ilişkisi



Şekil 5.45. 701 modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-katkı içeriği ilişkisi



Şekil 5.46. SBS modifikasyonundan elde edilen yaşlandırılmış bağlayıcıların faz açısı-katkı içeriği ilişkisi

Tablo 5.2’de orijinal ve kısa süreli yaşlanmış bağlayıcıların tekerlek izi parametrelerine göre tespit edilen yüksek sıcaklık performans seviyeleri verilmiştir. Burada görüldüğü üzere M1 ve M3 bağlayıcıları S2 bağlayıcısının performans seviyesini iki derece M5 bağlayıcısı ise üç derece arttırmaktadır. Aynı şekilde M6 ve M8 saf bağlayıcının (S2) performans seviyesini iki derece artırırken M10 bağlayıcısı üç derece arttırmaktadır. M11 bağlayıcı S2 bağlayıcısına göre iki derece artırırken, M13 ve M15 bağlayıcıları üç derece arttırmaktadır.

**Tablo 5.2.** Bağlayıcıların yüksek sıcaklık performans seviyesi

| Bağlayıcı | S1 | S2 | M1 | M3 | M5 | M6 | M8 | M10 | M11 | M13 | M15 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|
| PG        | 76 | 70 | 82 | 82 | 88 | 82 | 82 | 88  | 82  | 88  | 88  |

PAV yöntemi ile uzun dönem yaşlandırılmış bağlayıcılara uygulanan DSR deneyinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.3'te verilmiştir. DSR deneyi 8 mm çap ve 2 mm numune yüksekliği geometrisinde uygulanmıştır. Deneyler sonucunda bağlayıcıların yorulma parametreleri olan ( $G^*/\sin \delta$ ) değerleri belirlenmiştir. Superpave şartnamesine göre deney sıcaklığında  $G^*/\sin \delta$  parametresi en fazla 5,00E+06 (5.000.000) Pa olması gerekmektedir. Tablo 5.3'te görüldüğü üzere bütün deney sıcaklıklarında bütün bağlayıcılar  $G^*/\sin \delta$  parametresi şartını sağlamıştır.

**Tablo 5.3.** Uzun dönem yaşlandırılmış bağlayıcıların DSR deney sonuçları

| Bağlayıcı | Sıcaklık (°C) | $G^*$ (Pa) | $\delta$ (°) | $G^*.\sin \delta$ (Pa) |
|-----------|---------------|------------|--------------|------------------------|
| S1        | 22            | 6,37E+06   | 35,73        | 3,72E+06               |
|           | 25            | 4,47E+06   | 37,40        | 2,71E+06               |
|           | 28            | 3,10E+06   | 39,02        | 1,95E+06               |
|           | 31            | 2,17E+06   | 40,49        | 1,41E+06               |
|           | 34            | 1,49E+06   | 42,07        | 9,99E+05               |
| S2        | 22            | 6,69E+06   | 37,52        | 3,91E+06               |
|           | 25            | 4,69E+06   | 39,27        | 2,85E+06               |
|           | 28            | 3,26E+06   | 40,97        | 2,05E+06               |
|           | 31            | 2,28E+06   | 42,5         | 1,48E+06               |
|           | 34            | 1,56E+06   | 44,17        | 1,05E+06               |
| M1        | 22            | 7,71E+06   | 34,28        | 4,34E+06               |
|           | 25            | 5,57E+06   | 35,73        | 3,25E+06               |
|           | 28            | 3,99E+06   | 37,07        | 2,40E+06               |
|           | 31            | 2,85E+06   | 38,39        | 1,77E+06               |
|           | 34            | 2,05E+06   | 39,64        | 1,31E+06               |
| M3        | 19            | 8,19E+06   | 32,88        | 4,44E+06               |
|           | 22            | 6,07E+06   | 34,11        | 3,41E+06               |
|           | 25            | 4,56E+06   | 35,12        | 2,62E+06               |
|           | 28            | 3,42E+06   | 36,10        | 2,01E+06               |
|           | 31            | 2,52E+06   | 37,21        | 1,53E+06               |
|           | 34            | 1,87E+06   | 38,27        | 1,16E+06               |
| M5        | 19            | 9,08E+06   | 32,47        | 4,88E+06               |
|           | 22            | 6,69E+06   | 33,87        | 3,73E+06               |
|           | 25            | 4,94E+06   | 34,97        | 2,83E+06               |
|           | 28            | 3,61E+06   | 36,24        | 2,13E+06               |
|           | 31            | 2,64E+06   | 37,34        | 1,60E+06               |
|           | 34            | 1,94E+06   | 38,48        | 1,20E+06               |
| M6        | 22            | 6,80E+06   | 34,67        | 3,87E+06               |
|           | 25            | 4,91E+06   | 36,07        | 2,89E+06               |
|           | 28            | 3,52E+06   | 37,33        | 2,13E+06               |
|           | 31            | 2,51E+06   | 38,63        | 1,57E+06               |
|           | 34            | 1,51E+06   | 39,12        | 0,89E+06               |
| M8        | 22            | 7,83E+06   | 34,09        | 4,39E+06               |
|           | 25            | 7,83E+06   | 34,09        | 4,39E+06               |
|           | 28            | 5,69E+06   | 35,63        | 3,31E+06               |
|           | 31            | 4,11E+06   | 37,01        | 2,48E+06               |
|           | 34            | 2,96E+06   | 38,39        | 1,84E+06               |

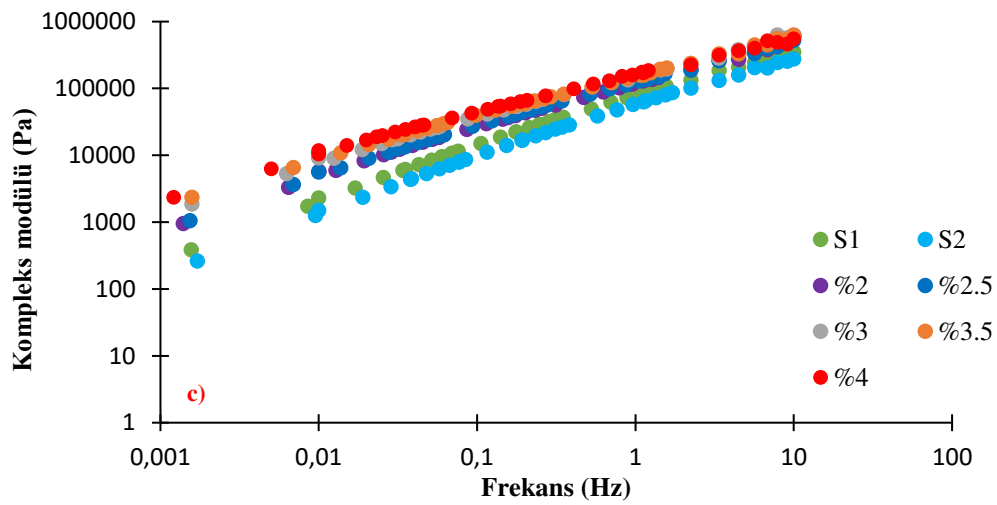
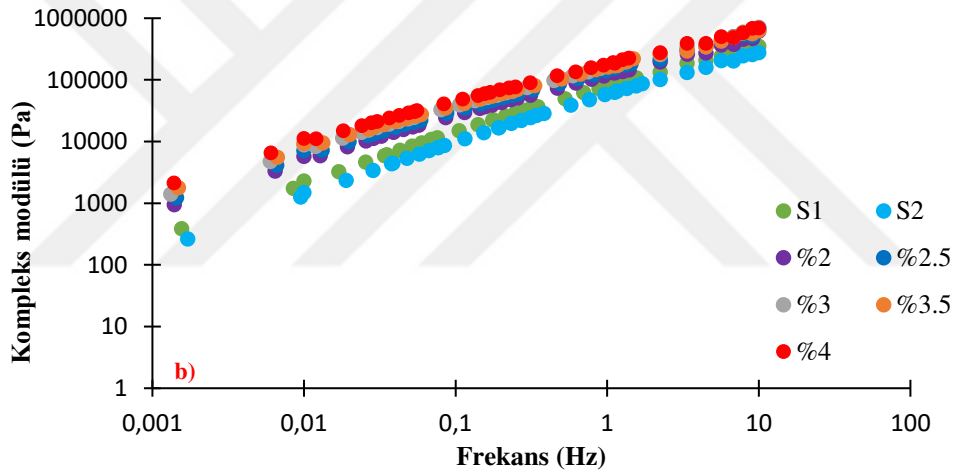
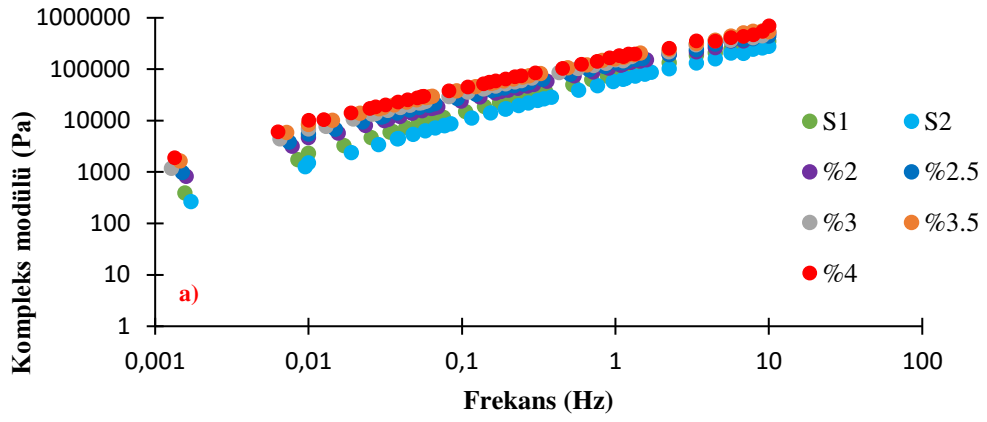
**Tablo 5.3. (Devamı)** Uzun dönem yaşlandırılmış bağlayıcıların DSR deney sonuçları

|     |    |          |       |          |
|-----|----|----------|-------|----------|
| M10 | 22 | 7,32E+06 | 33,19 | 4,01E+06 |
|     | 25 | 5,49E+06 | 34,42 | 3,10E+06 |
|     | 28 | 4,00E+06 | 35,69 | 2,33E+06 |
|     | 31 | 2,93E+06 | 36,91 | 1,76E+06 |
|     | 34 | 7,32E+06 | 33,19 | 4,01E+06 |
| M11 | 22 | 7,36E+06 | 33,68 | 4,08E+06 |
|     | 25 | 5,37E+06 | 35,08 | 3,09E+06 |
|     | 28 | 3,90E+06 | 36,40 | 2,32E+06 |
|     | 31 | 2,82E+06 | 37,78 | 1,73E+06 |
|     | 34 | 7,36E+06 | 33,68 | 4,08E+06 |
| M13 | 22 | 7,21E+06 | 34,85 | 4,12E+06 |
|     | 25 | 5,51E+06 | 36,00 | 3,24E+06 |
|     | 28 | 4,13E+06 | 37,39 | 2,51E+06 |
|     | 31 | 3,10E+06 | 38,72 | 1,94E+06 |
|     | 34 | 7,21E+06 | 34,85 | 4,12E+06 |
| M15 | 19 | 8,82E+06 | 31,83 | 4,65E+06 |
|     | 22 | 6,82E+06 | 33,18 | 3,73E+06 |
|     | 25 | 5,24E+06 | 34,47 | 2,97E+06 |
|     | 28 | 4,05E+06 | 35,98 | 2,38E+06 |
|     | 31 | 3,08E+06 | 37,23 | 1,86E+06 |
|     | 34 | 2,34E+06 | 38,66 | 1,46E+06 |

### 5.2.2. Dinamik Mekanik Analiz Deney Sonuçları

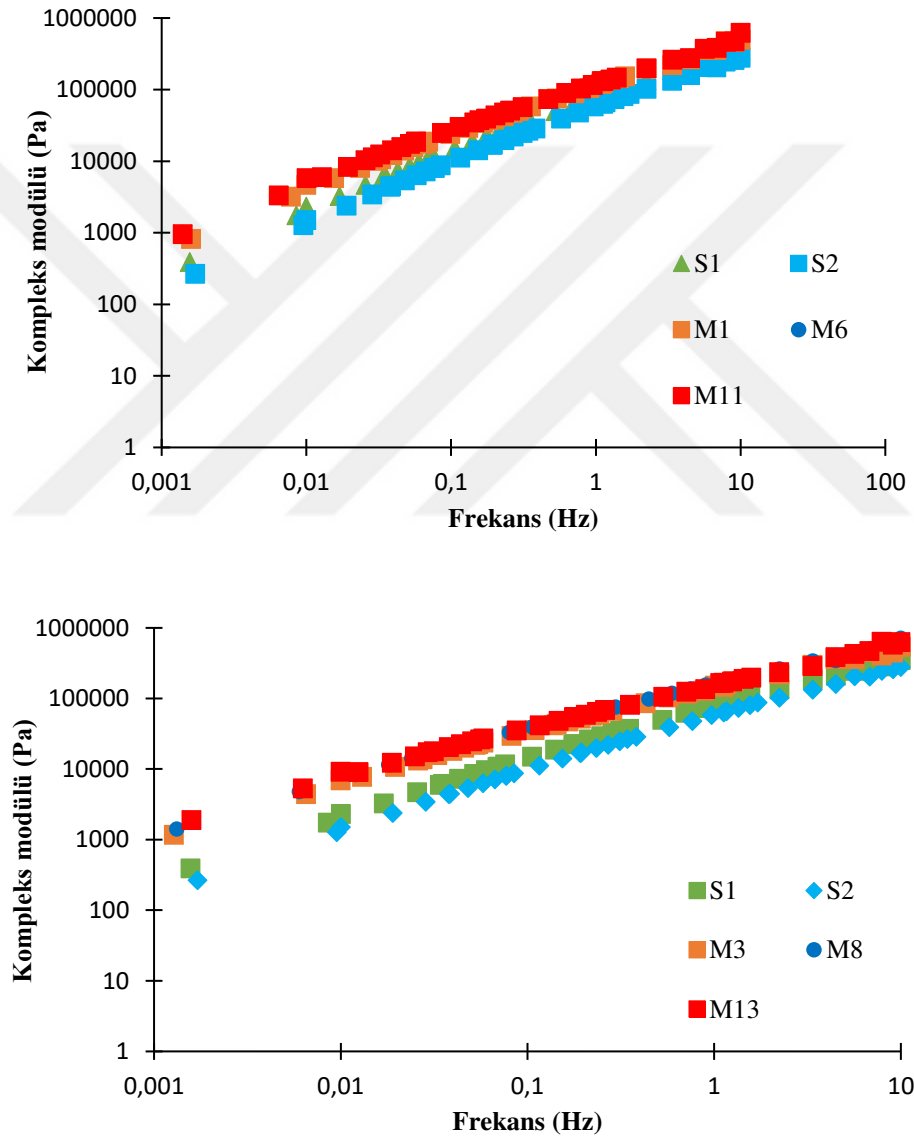
Çalışmada saf ve modifiye bitümlere 40, 50, 60 ve 70°C sıcaklıkta 0,01-10 Hz frekans aralığında 10 farklı frekansta dinamik kayma reometresi deneyi uygulanarak bitümlü bağlayıcıların farklı şartlardaki reolojik davranışı değerlendirilmiştir. Elde edilen deney sonuçlar superpoze edilerek ana eğriler (master curve) Malvern Bohlin DSR yazılımı kullanılarak çizilmiştir. Üç farklı elastomer ile hazırlanan modifiye bitümlerin kompleks modüllerinin ana eğrileri ve siyah diyagramları Şekil 5.47’de görülmektedir.

Şekil 5.47’de görüldüğü üzere frekansın (yükleme hızının) artması ile kompleks kayma modülü değerleri artmıştır. Katkı maddesi olan elastomer oranı arttıkça bağlayıcıların kompleks modülü değerleri artmıştır. Düşük frekanslarda katkı maddelerinin etkisi daha belirgin iken yüksek frekanslarda elastomer içeriğinin etkisi azalmıştır. Grafiklerde hem yatay eksen hem de düşey eksen logaritmik verildiğinden bağlayıcılar arasındaki farklar belirgin olmasına rağmen özellikle modifiyeli bağlayıcıların değerleri birbirine yakın olarak görülmektedir. Ayrıca tüm bağlayıcılarda elastomer içeriği arttıkça kompleks modülü değerlerindeki fark belirgin olmuştur. Modifiye bağlayıcıların kompleks modülü değerleri hem S1 hem de S2 bağlayıcılarına göre belirgin farklılıklar göstermektedir. En yüksek kompleks modülü değerlerini %4 katkı içeriğine sahip bağlayıcılarda görülmektedir. Üç elastomer katkısı arasında en yüksek kompleks modülü değerini %4 701 katkı içeriğine sahip bağlayıcıdan elde edilmiştir. Kompleks modülü ile frekans eğrileri incelendiğinde üç elastomer içinde benzer sonuçlara ulaşılmaktadır. Ancak üç elastomer arasında katkı oranlarındaki fark en çok 701 elastomerinde belirgindir.

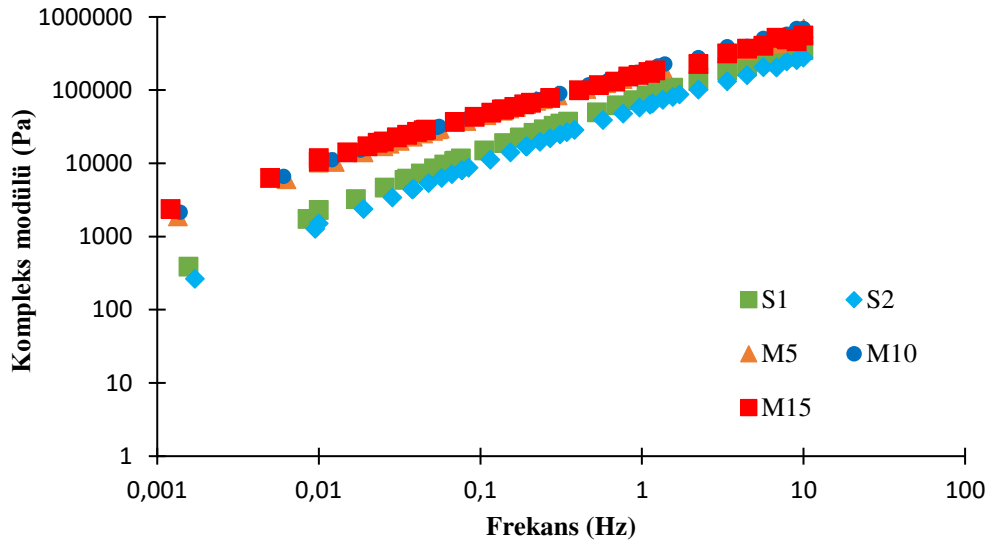


**Şekil 5.47.** SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların kompleks kayma modülü değerlerinin frekansla değişimi

Şekil 5.48 incelendiğinde frekans arttıkça üç elastomer içinde kompleks modülü değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Kompleks modülü değerleri birbirine yakın oldukları için eğriler çakışmıştır. M1, M6 ve M11 bağlayıcıların kompleks modülü değerleri S1 ve S2 bağlayıcıların kompleks modülüs değerlerine yakındır. Bu yakınlık frekans arttıkça artmaktadır. Bağlayıcılardaki katkı oranı arttıkça modifiye bağlayıcılarla saf bağlayıcılar arasındaki kompleks modülü değerleri arasındaki fark artmaktadır. Fakat frekans arttıkça bu fark azalmaktadır.

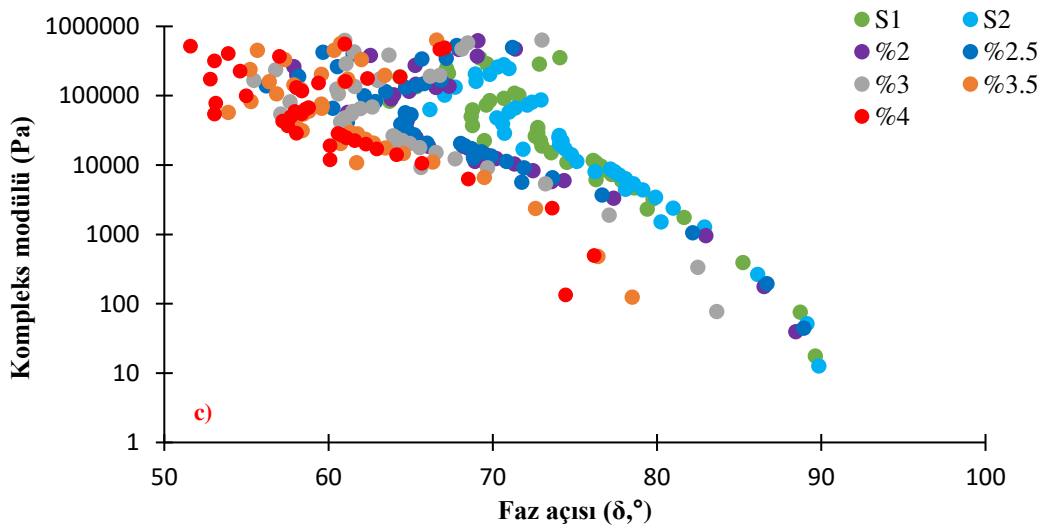
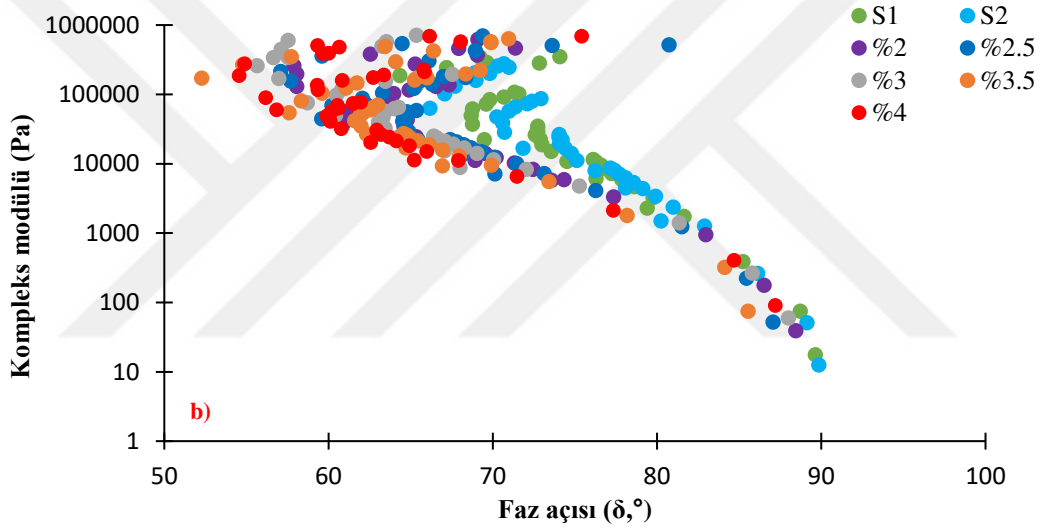
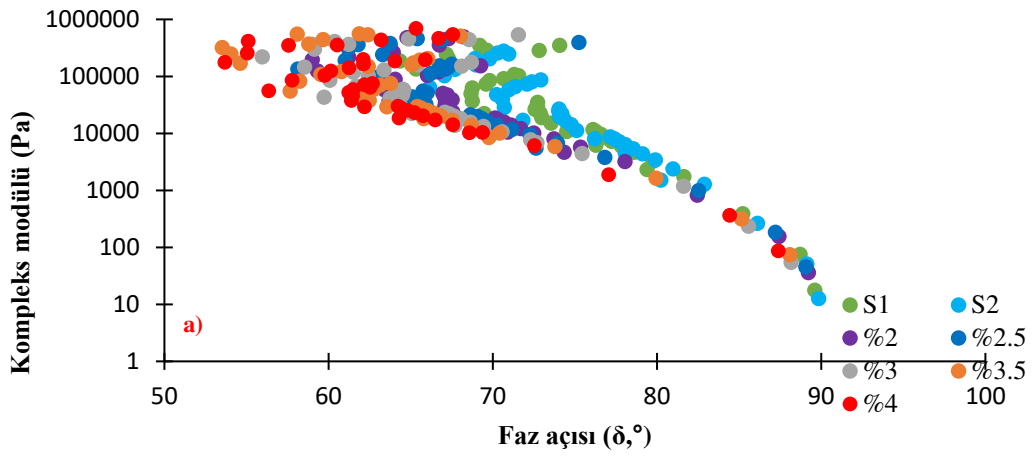


Şekil 5.48. Modifiye bağlayıcıların birbirleri arasındaki kompleks modülü ile frekans ilişkisi



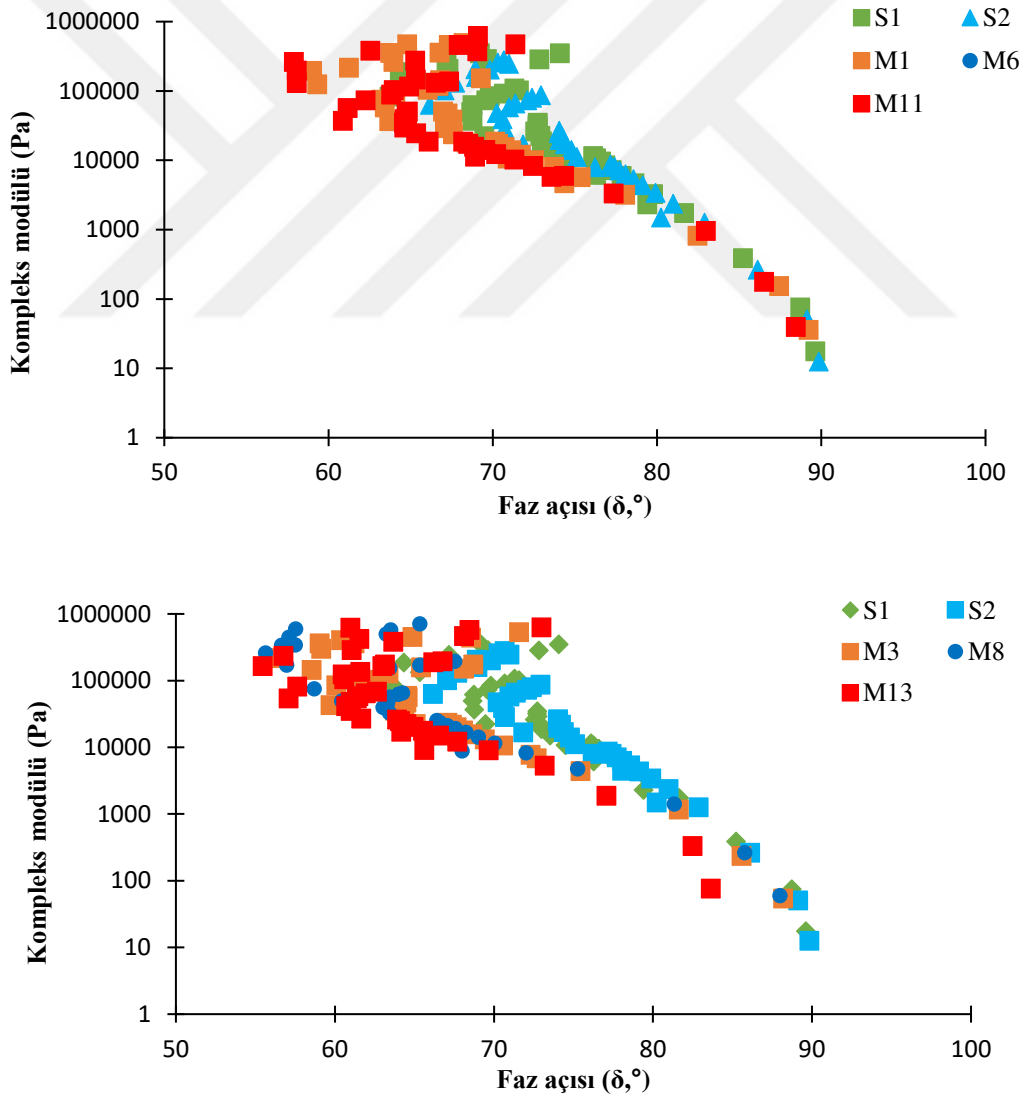
**Şekil 5.48. (Devamı)** Modifiye bağlayıcıların birbirleri arasındaki kompleks modülü ile frekans ilişkisi

Saf ve modifiye bağlayıcıların siyah diyagramları Şekil 5.49’da görülmektedir. Faz açısı değerlerinin düşük ve kompleks kayma modülü değerlerinin yüksek olması bağlayıcıların daha elastik davranış sergilediğini göstermektedir. Şekil 5.49 incelendiğinde saf bitümde kompleks modülü değerlerinde meydana gelen artışla faz açısında azalma meydana gelmiştir. Modifiye bitümler dikkate alındığında ise katkı içeriği arttıkça özellikle  $1,0E+5$  Pa civarı kompleks modül değerlerinde faz açısı değerleri en düşük seviyeye ulaşmış ve katkı içeriğinin artması ile faz açısı değerleri düzenli olarak azalmıştır. Her üç elastomer türünde de en düşük faz açısı değerlerinin %4 modifiye bitümde elde edildiği ve 55-60 °C aralığında olduğu gözlenmiştir. Modifiye bitümlerde  $G^*$  değerinin  $1,0E+5$  Pa değerine kadar faz açısı değerlerinin azalması sonrasında ise artması her üç elastomer ile hazırlanan modifiye bitümlerin sınır kayma gerilmesi dayanımlarının benzer olduğunu göstermektedir. En düşük faz açısı değerini 611 katkılı bağlayıcılardan elde edilmektedir. %4 611 içeren karışımlar yaklaşık 53 °C civarında olduğu belirlenmiştir. Modifiye bitümlerden SBS ve 701 modifikasyonlarından elde edilen bağlayıcıların elastik davranış açısından 611 modifikasyonundan elde edilen bağlayıcılara göre daha iyi sonuçlara sahip olduğunu göstermektedir. En kötü sonucu ise S2 bağlayıcısından elde edilmektedir. Faz açısı değeri düştükçe bağlayıcıların elastiklik davranışları artmaktadır.

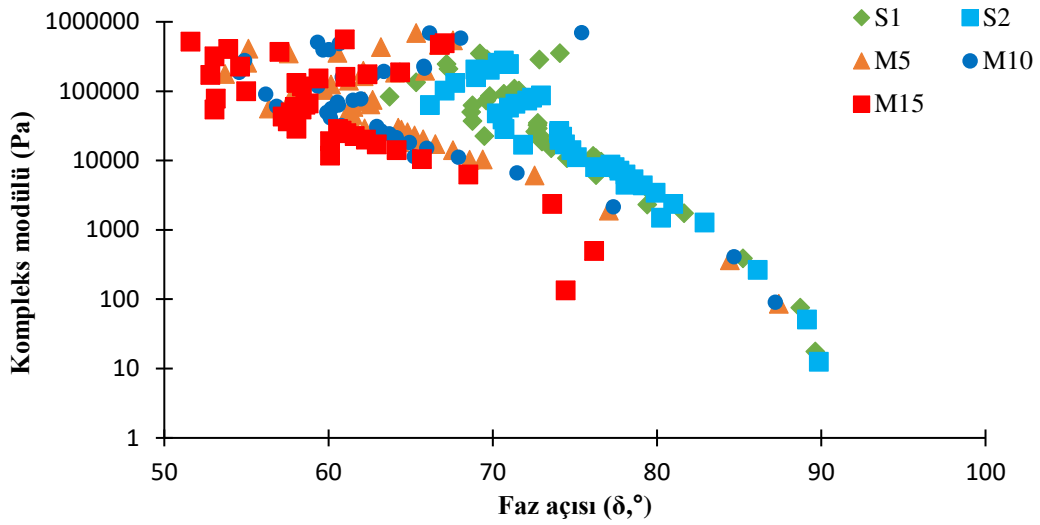


Şekil 5.49. SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların kompleks kayma modülü – faz açısı ilişkisi (siyah diyagramlar)

Şekil 5.50’de üç farklı elastomer içeren bağlayıcıların kompleks modülü ile faz açısı arasındaki ilişki verilmiştir. Şekil 5.50 incelendiği zaman faz açısı arttıkça üç elastomer içinde kompleks modülü değerlerinde azalış meydana gelmektedir. Bağlayıcıların içerdikleri katkı oranı arttıkça kompleks modülü ve faz açısı değerleri arasındaki farklılıklar da artmaktadır. Faz açısı azaldıkça bağlayıcıların esnek davranış özelliği artacağından, 611 katkılı bağlayıcılar diğer bağlayıcılara göre daha esnek oldukları belirlenmiştir. En düşük faz açısı değerlerini S1 ve S2 saf bağlayıcılarda görülmektedir. Bağlayıcılar içerisinde 611 elastomeri 701 elastomerinden daha esnek davranış göstermektedir. Ayrıca katkı oranı arttıkça faz açısı değeri düştüğünden bağlayıcılar esnek davranış özelliği göstermektedir. Elastomer içeren bağlayıcılar arasında en yüksek faz açısını SBS içeren bağlayıcılardan elde edilmiştir.

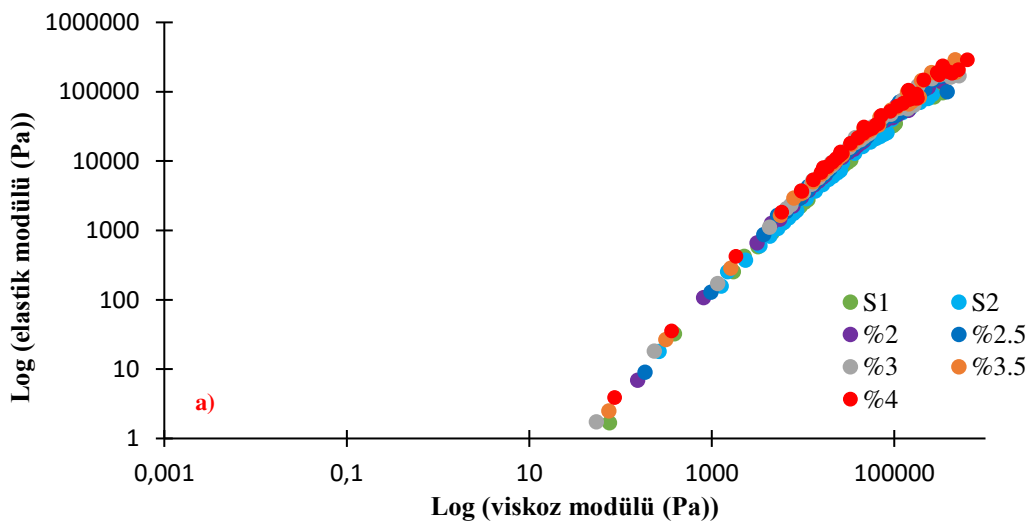


Şekil 5.50. Modifiye bağlayıcıların birbirleri arasındaki kompleks modülü ile faz açısı ilişkisi

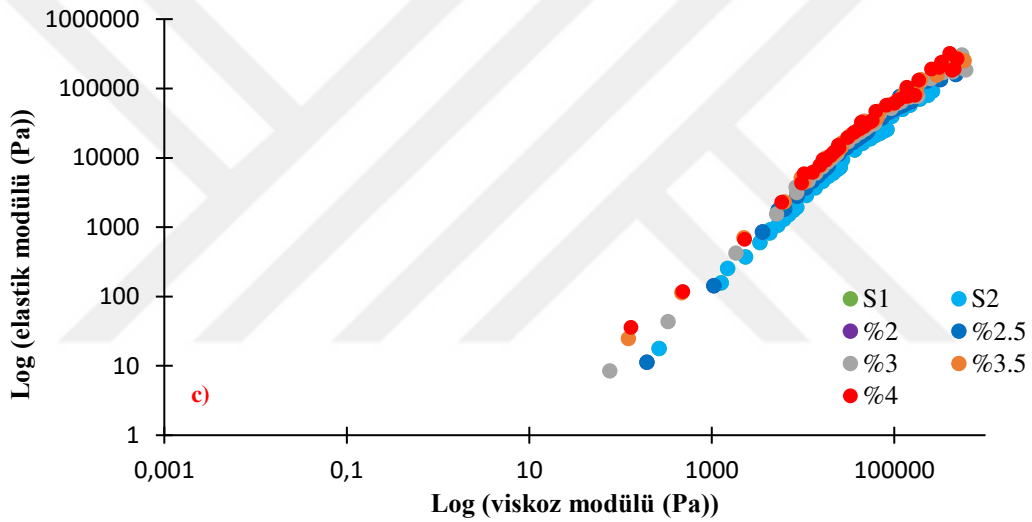
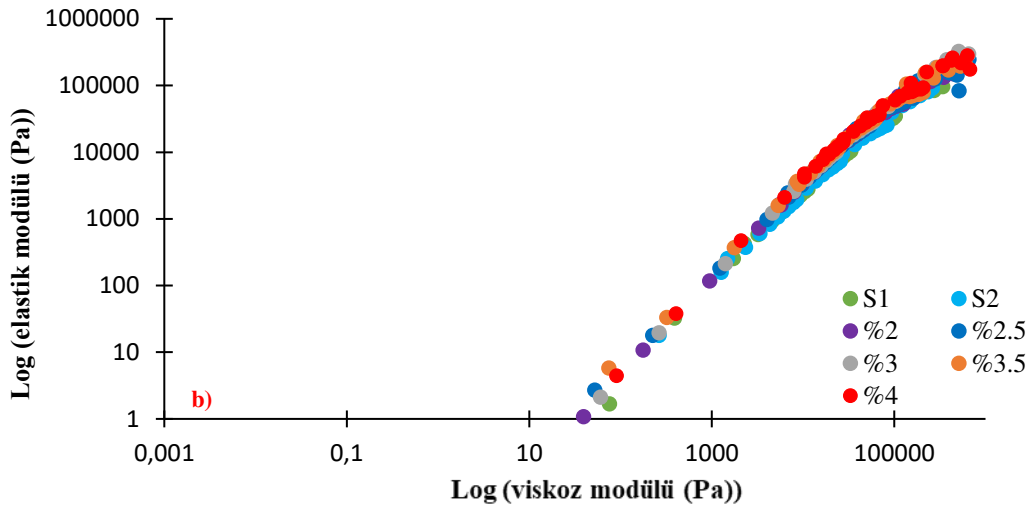


**Şekil 5.50. (Devamı)** Modifiye bağlayıcıların birbirleri arasındaki kompleks modülü ile faz açısı ilişkisi

Bağlayıcıların elastik modüllerinin viskoz modülleri ile değişimleri (cole cole diyagramları) ise Şekil 5.51'de görülmektedir. Şekil 5.51'de görüldüğü üzere 701 kullanılarak hazırlanan modifiye bitümlerde elastik modül-viskoz modül grafiklerinde eğimin 611 ile hazırlanan modifiye bitümlerle benzer olduğu belirlenmiştir. 701 katkılı bağlayıcıların elastik modül değerleri 1 ile  $10^6$  Pa arasında değişirken, 611 katkılı bağlayıcıların elastik modül değerleri 10 ile  $10^6$  arasında değişmektedir. Tüm bağlayıcıların viskoz modül değerleri yaklaşık olarak aynı yerden başlayıp bitmektedir. Üç farklı elastomerle hazırlanan bağlayıcılar içinkatkı içeriği arttıkça diyagramların birbirine benzer olduğu belirlenmiştir. Elastomer içeren bağlayıcılar saf bağlayıcılara göre daha fazla elastik özellik göstermektedir.



**Şekil 5.51.** SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların elastik modül – viskoz modül ilişkileri (cole-cole diyagramları).

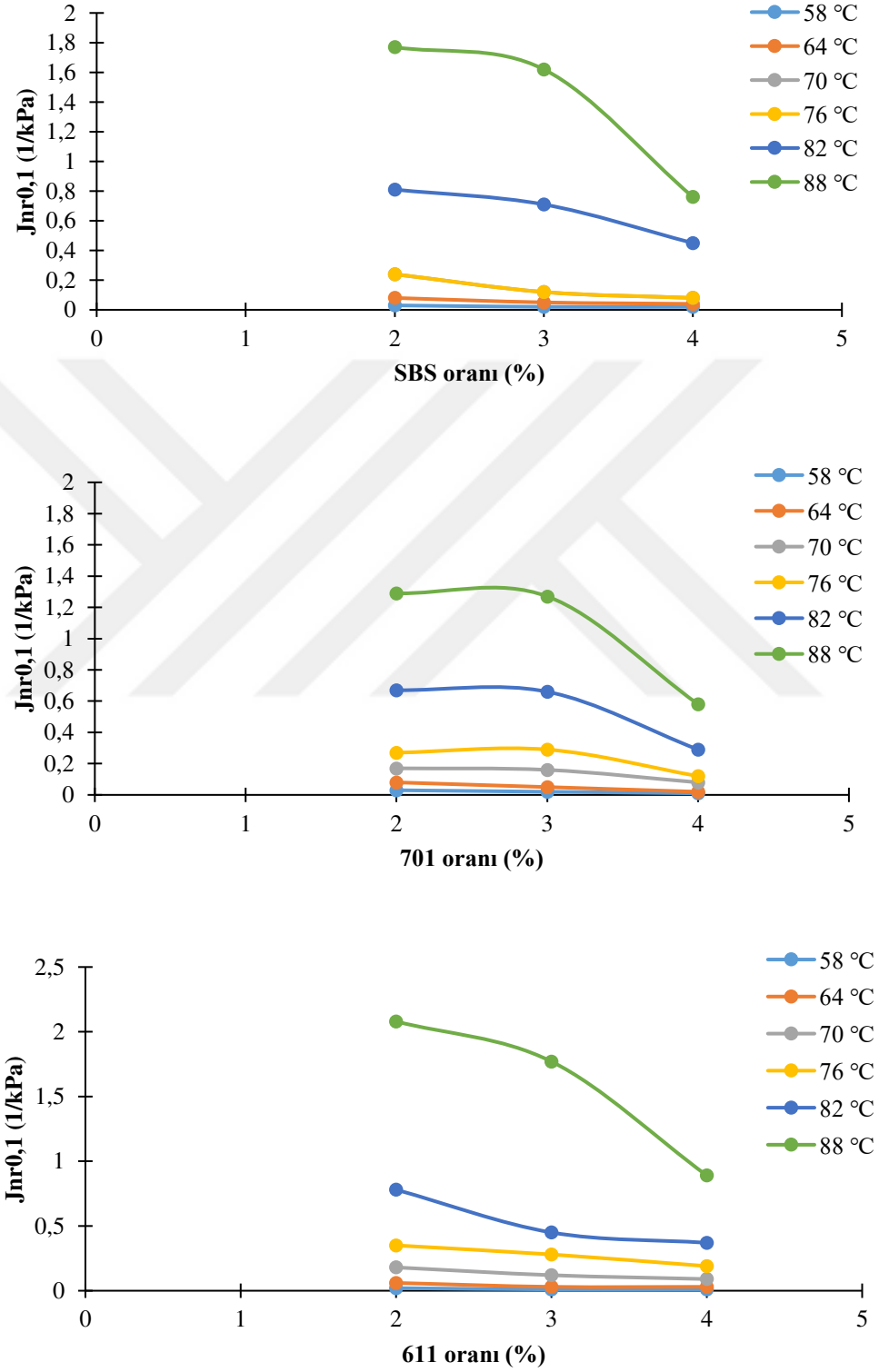


**Şekil 5.51. (Devamı)** SBS (a) 701 (b) ve 611 (c) modifiye bitümleri kullanılarak hazırlanan bağlayıcıların elastik modül – viskoz modül ilişkileri (cole-cole diyagramları).

### 5.2.3. Çoklu Gerilme Uygulaması Sonrası Sünme-Elastik Geri Dönme (MSCR) Deney Sonuçları

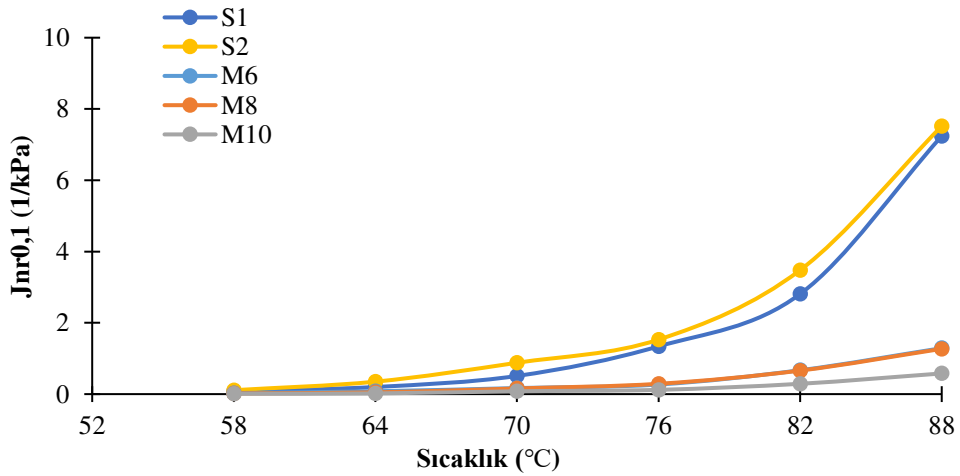
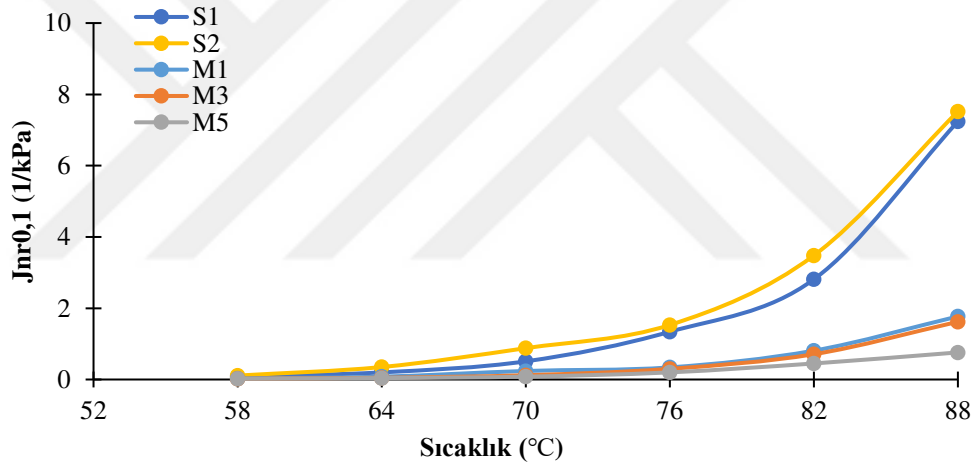
Şekil 5.52’de düşük gerilme seviyesinde (0,1 kPa) sadece SBS, 701 ve 611 ile modifiye edilen bağlayıcıların sünme toparlanmasının katkı içeriği ile değişimi verilmiştir. Her üç modifikasyonda da katkı içeriğinin artması ile  $J_{nr}$  değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Katkı içeriğinin  $J_{nr}$  üzerindeki bu iyileştirme etkisi %2 SBS, %2 701 ve %2 611 gibi düşük katkı içeriğinde önemli bir şekilde meydana gelmekte daha sonra katkı içeriğinin artması ile bu iyileştirme etkisi azalarak devam etmektedir. %2 SBS katkılı bağlayıcıların  $J_{nr}$  değerleri S2 bağlayıcısına göre 58, 64 ve 70 °C’de 3,7; 4,4; 3,7 kat azalmaktadır. Bu azalışlar %2 701 katkılı bağlayıcıda 3,7;7;5,5 kat olmaktadır. Bu azalışlar %2 611 katkılı bağlayıcılarda ise

5,5; 5,8; 4,9 kat olmaktadır. En yüksek Jnr0,1 değeri tüm katkıli bağlayıcılarda 88°C’de meydana gelmektedir. En düşük Jnr0,1 değerleri 701 katkıli bağlayıcılarda meydana gelmektedir.

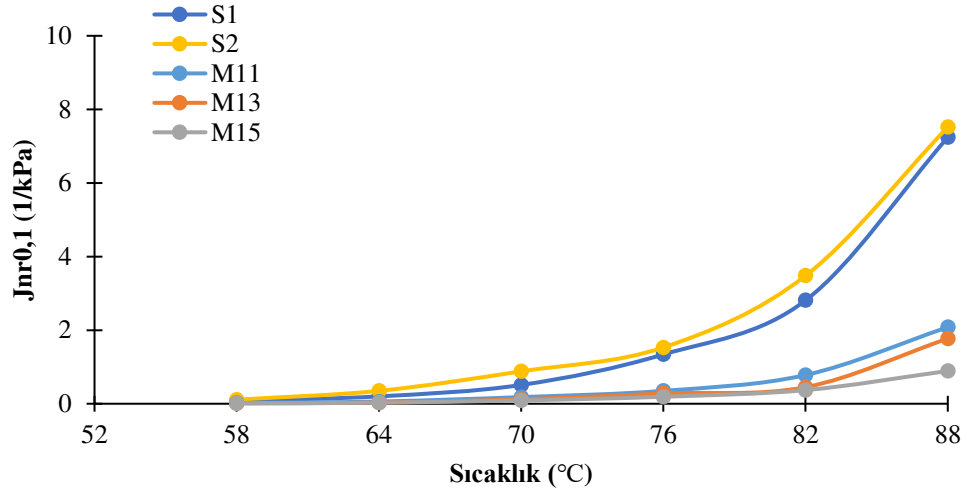


Şekil 5.52. Katkı içeriği - Jnr 0,1 ilişkisi

Şekil 5.53’de SBS, 701 ve 611 katkılı bağlayıcıların Jnr 0,1 değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Sıcaklığın artması ile bağlayıcıların Jnr değerleri artmaktadır. Bu artış saf bağlayıcıda 76 °C’den itibaren önemli derecede meydana gelmektedir. Çalışmada kullanılan üç katkı türü içinde en fazla saf karışımların Jnr değerlerinde artış meydana gelmektedir. SBS ve 701 modifikasyonunda Jnr değerlerindeki artışın belirgin olmaya başladığı sıcaklık 76 °C’dir. 611 katkılı bağlayıcılarda da bu belirgin artış 76 °C’den sonra olmaktadır. 76 °C’den sonra en hızlı artış gösteren bağlayıcı 611 katkılı bağlayıcılardır. Modifiyeli bitümlü karışımların yüksek sıcaklık ve düşük gerilme durumunda tekerlek izine karşı dirençli olacağı açıktır. Üç katkının da bağlayıcılarda kullanılması yüksek sıcaklıklarda önemli bir tekerlek izi direnci göstermektedir. Üç katkı türünde yüksek sıcaklıklarda yaklaşık benzer Jnr değerleri vermektedir. Bütün bağlayıcılar içinde M10 bağlayıcısı her sıcaklıkta en düşük Jnr değerlerini vermiştir. Tüm sıcaklıklarda en yüksek Jnr değerini ise S2 bağlayıcısı vermektedir.

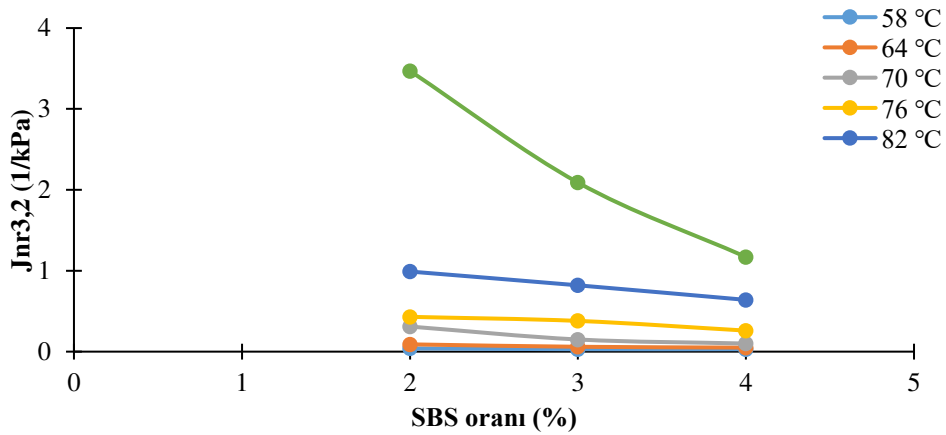


Şekil 5.53. Jnr 0,1 değerlerinin sıcaklıkla değişimi

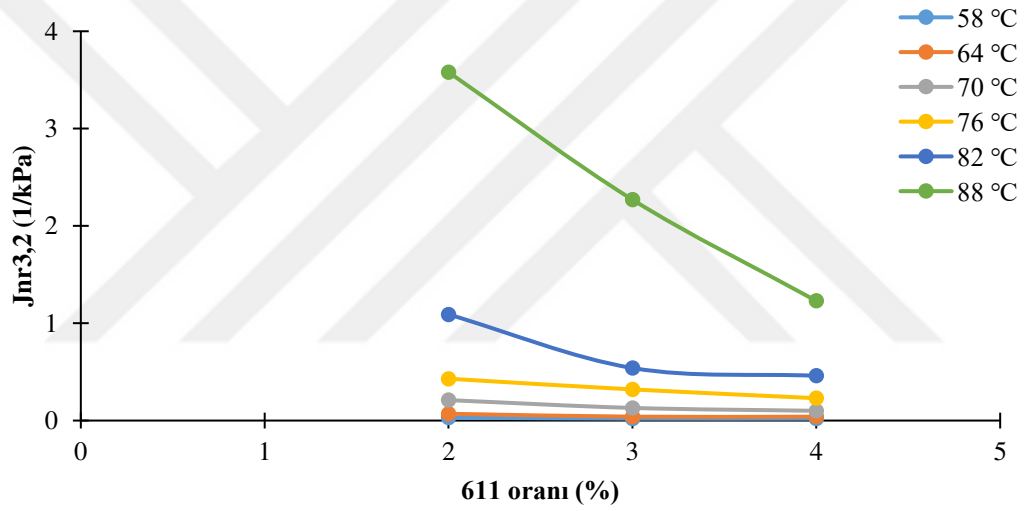
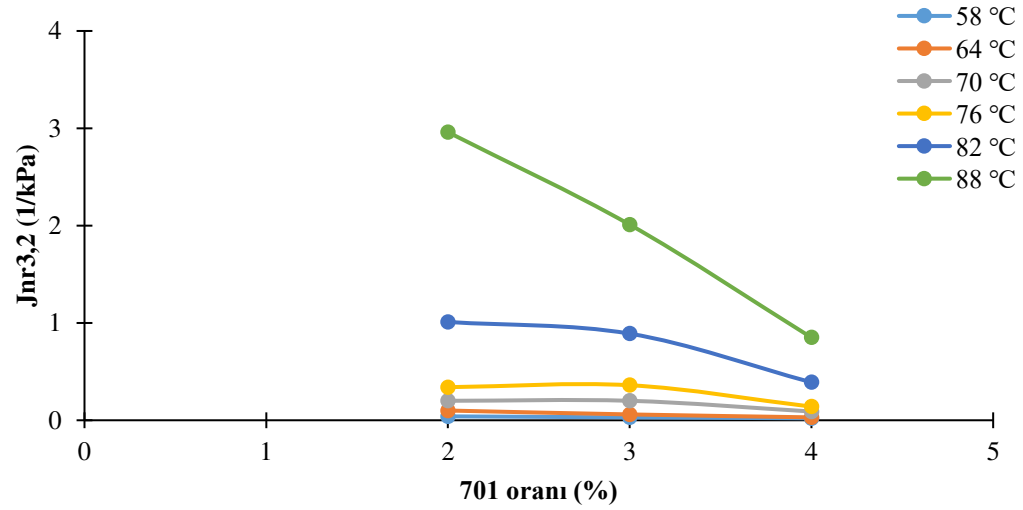


Şekil 5.53. (Devamı) Jnr 0,1 değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Bağlayıcıların yüksek kesme gerilmesi (3,2 kPa) seviyesinde katkı içeriği ile Jnr değerlerinde meydana gelen değişim Şekil 5.54'de verilmiştir. SBS, 611 ve 701 modifikasyonlarında Jnr değerleri katkı içeriğinin artması ile düzenli olarak azalmıştır. Üç katkı türünde de 88°C'de hızlı bir azalış söz konusudur. Katkı içeriğinin düşük sıcaklıklarda Jnr üzerinde çok fazla etkili olmazken yüksek sıcaklıkta (82 °C) etkisini sürdürmektedir. Tüm katkılı bağlayıcılar da 58,64 ve 70 °C'de birbirine benzer Jnr değeri vermektedir. Her iki modifikasyonda da yüksek sıcaklıkta katkı oranlarının Jnr üzerindeki etkisi daha fazla olmaktadır. Dolayısıyla katkı oranının etkinliğini değerlendirmede sıcaklık olarak en az 76°C'nin kullanılması uygun görülmektedir. Bu durum Şekil 5.54'de sıcaklığa karşı çizilen Jnr grafiklerinde de görülmektedir. Sıcaklığın artması ile hem Jnr değerleri hem de Jnr değerleri arasındaki fark önemli derecede artmaktadır.

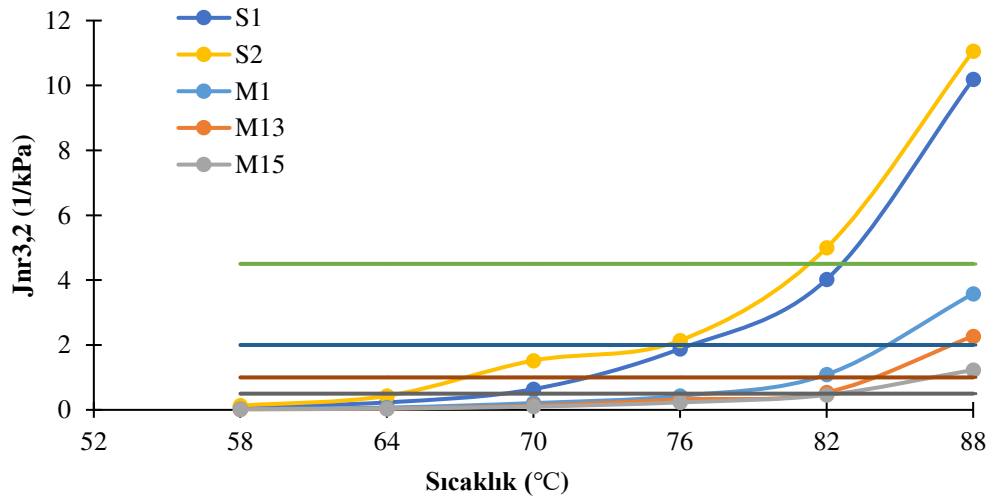
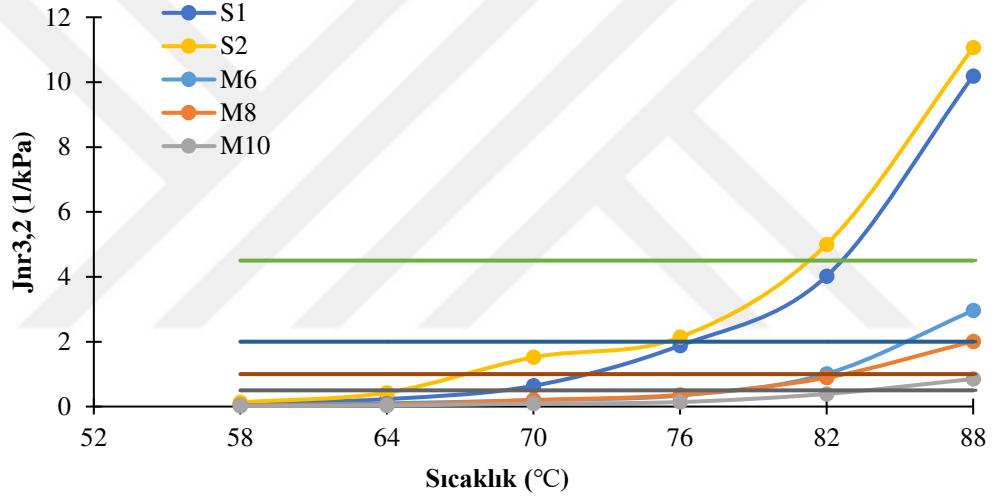
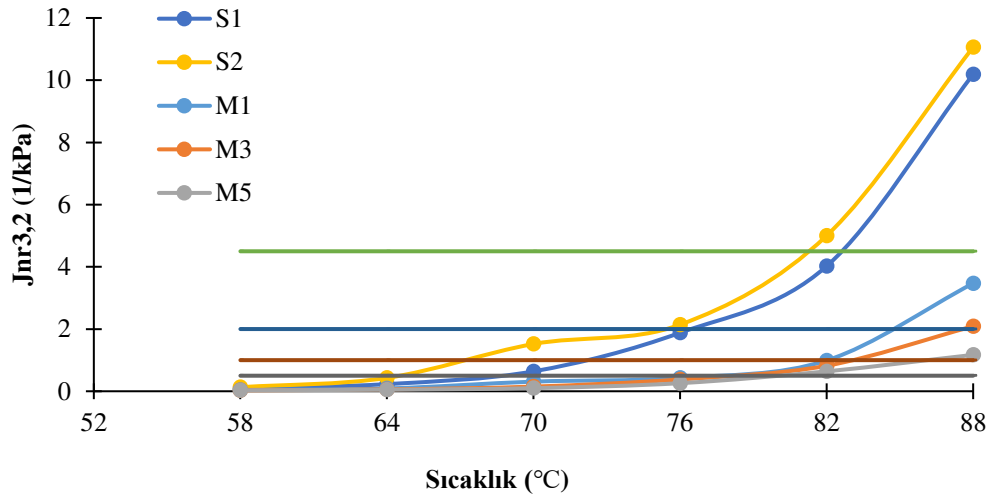


Şekil 5.54. Katkı içeriği - Jnr 3,2 ilişkisi



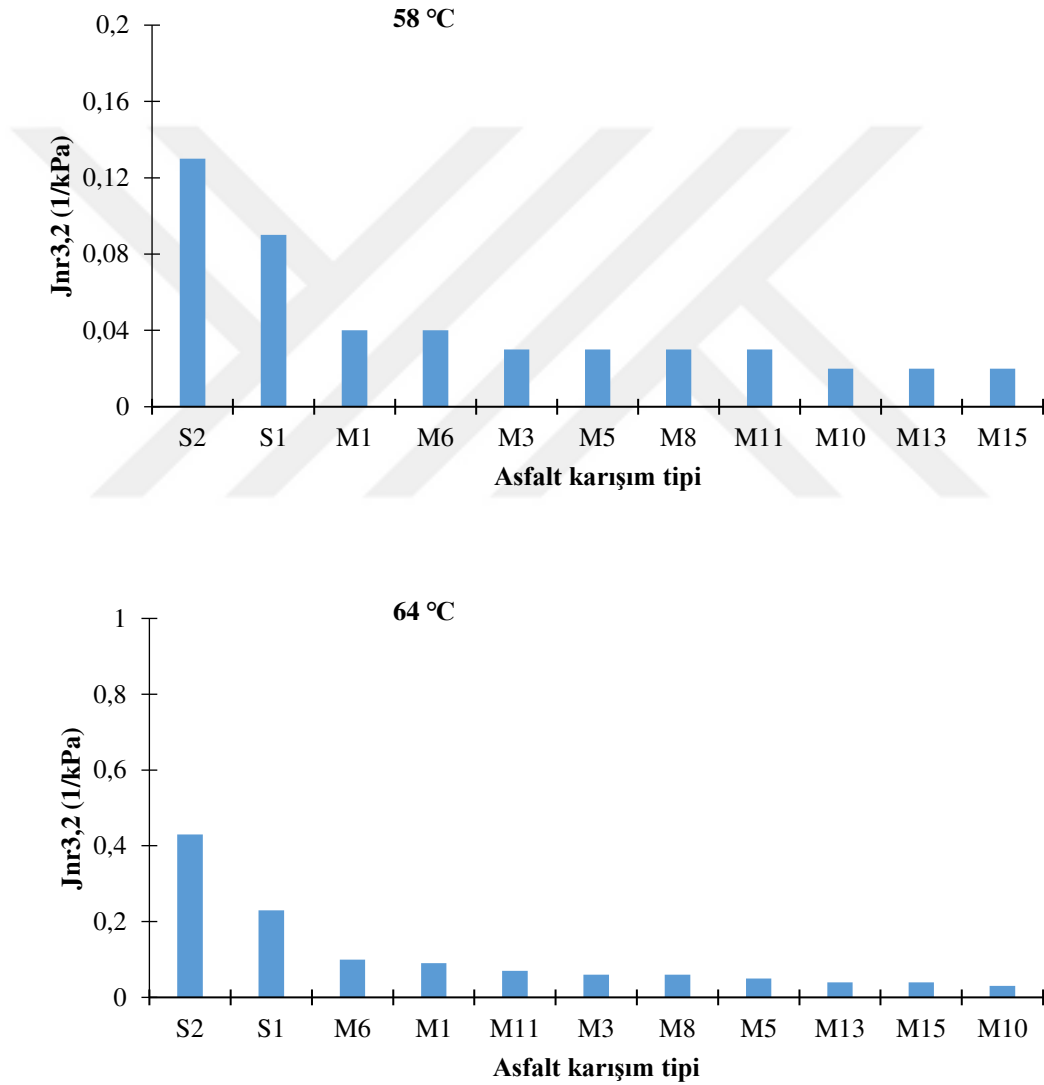
Şekil 5.54. (Devamı) Katkı içeriği - Jnr 3,2 ilişkisi

Şekil 5.55’de ayrıca bağlayıcıların performans seviyelerini belirten limit değerler de görülmektedir. Jnr<sub>diff</sub> değerleri dikkate alınmaksızın 611 modifikasyonunun SBS modifikasyonuna kıyasla yüksek hacim ve ağırlıktaki trafiği taşıma konusunda yetersiz kaldığı görülmektedir. 76 °C’de tüm modifiyeli bağlayıcıların Jnr<sub>3,2</sub> değerleri 0,5 kPa’dan küçük olduğu için “E” sınıfına sahiptir. E sınıfı olduğundan trafiği oldukça ağır bir trafiktir. 82 °C’de, M6, M10, M11 ve M15 bağlayıcıları hariç “V” sınıfına girmektedirler. V sınıfı çok ağır trafiği ifade etmektedir. M6 ve M11 bağlayıcıları ise 2 °C’de ağır trafik (H) sınıfına girmektedir. 88 °C’de ise M5, M10 ve M15 bağlayıcıları hariç diğer bağlayıcıların hepsi S sınıfına girmektedir.

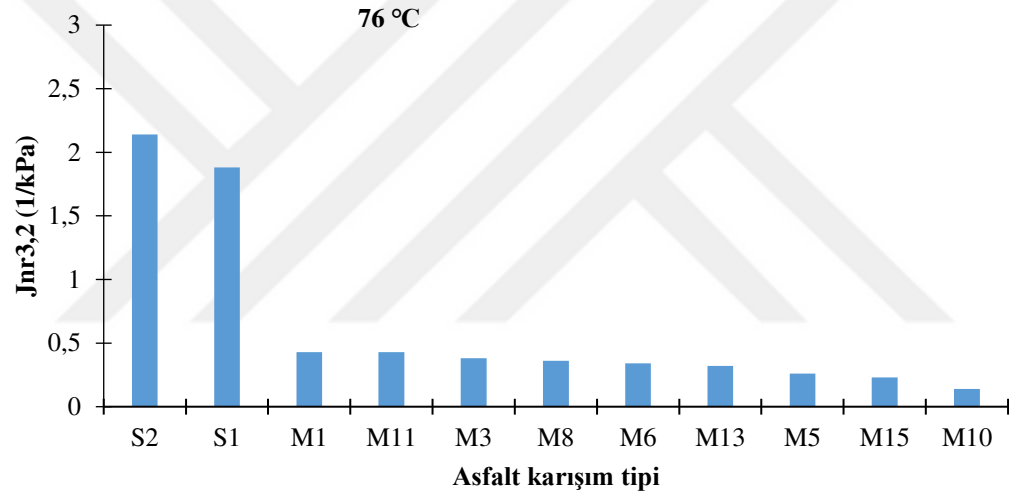
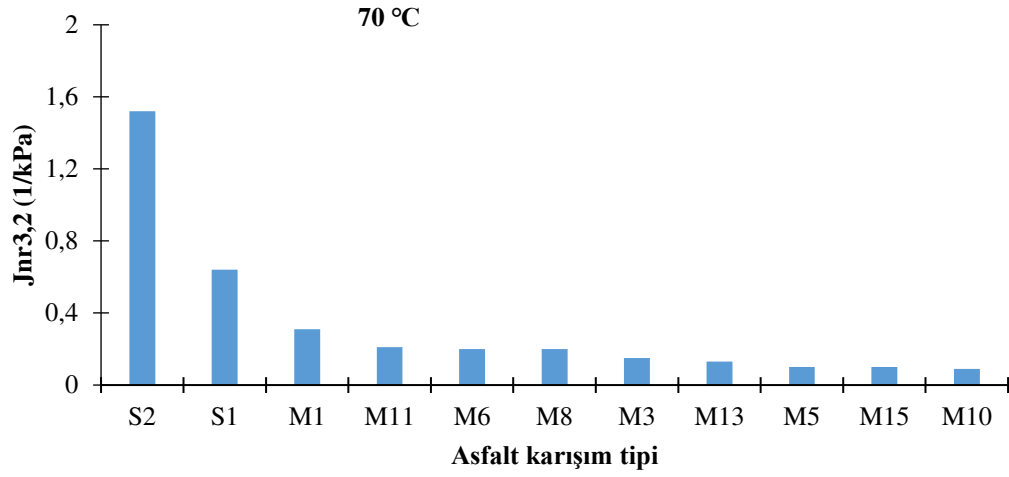


Şekil 5.55.  $J_{nr 3,2}$  değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.56’da bütün bağlayıcıların Jnr 3,2 değerleri büyükten küçüğe doğru sıralı olarak verilmiştir. Üç farklı elastomer katkılı bağlayıcıların bütün sıcaklıklarda Jnr değerlerinde değişiklik görülmektedir. M10 bağlayıcısı 58°C’deki sıcaklık hariç diğer bütün sıcaklıklarda en düşük üç Jnr değerini vererek en iyi tekerlek izi direncine sahip bağlayıcı olmuştur. Bunun yanı sıra en yüksek Jnr değerini ise tüm sıcaklıklarda S2 bağlayıcısında görülmektedir. 58°C’de en düşük Jnr değerini ise M15 bağlayıcısından elde edilmiştir. Diğer taraftan %2 SBS modifikasyonun Jnr değeri 70°C ve 76 °C’de sırasıyla 3,7 ve 4,5 kat azaltmaktadır.

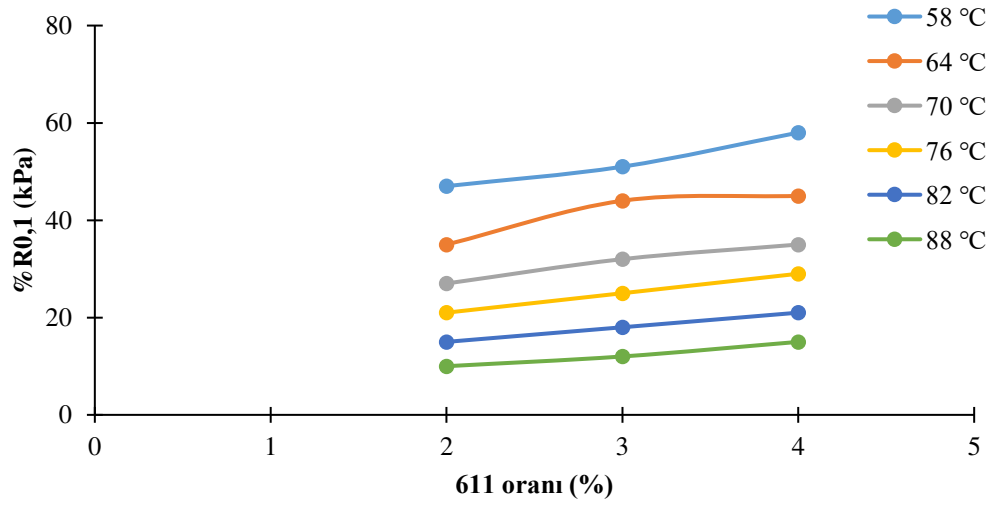
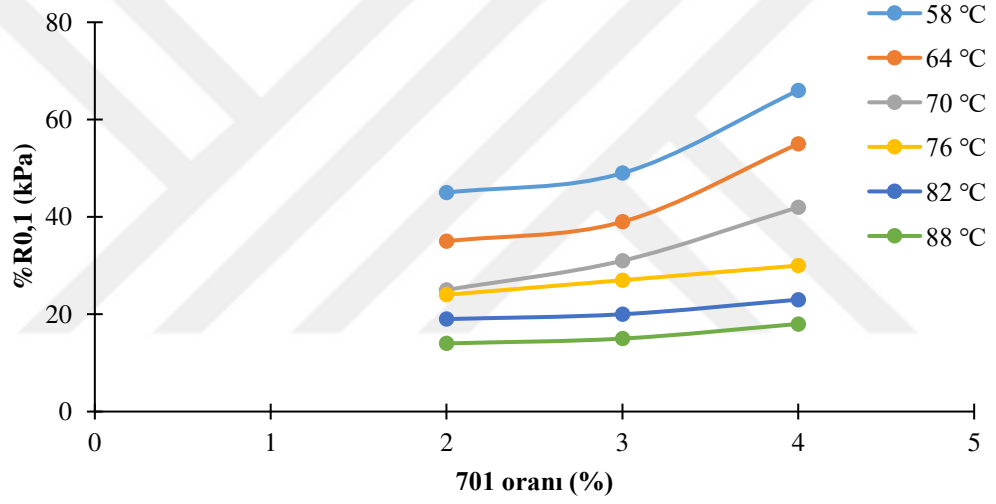
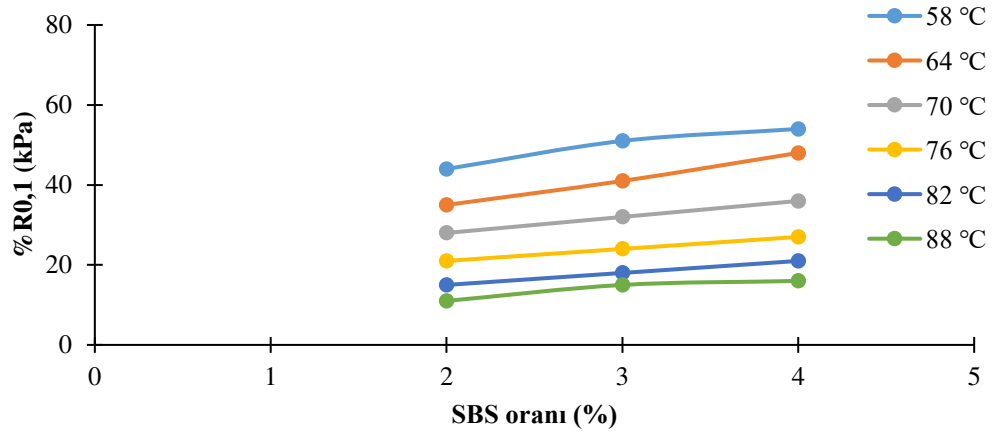


Şekil 5.56. Bütün bağlayıcıların Jnr 3,2 değerlerinin sıralı olarak değişimi



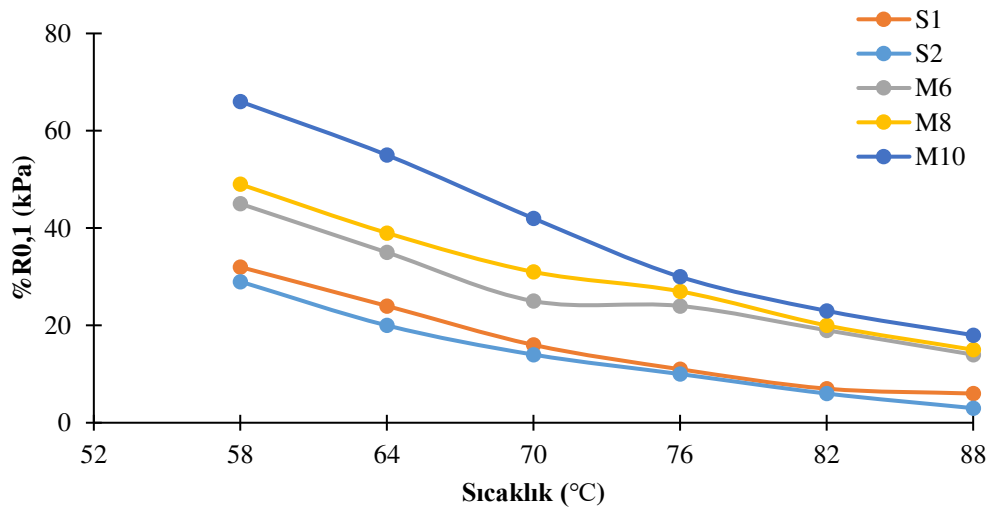
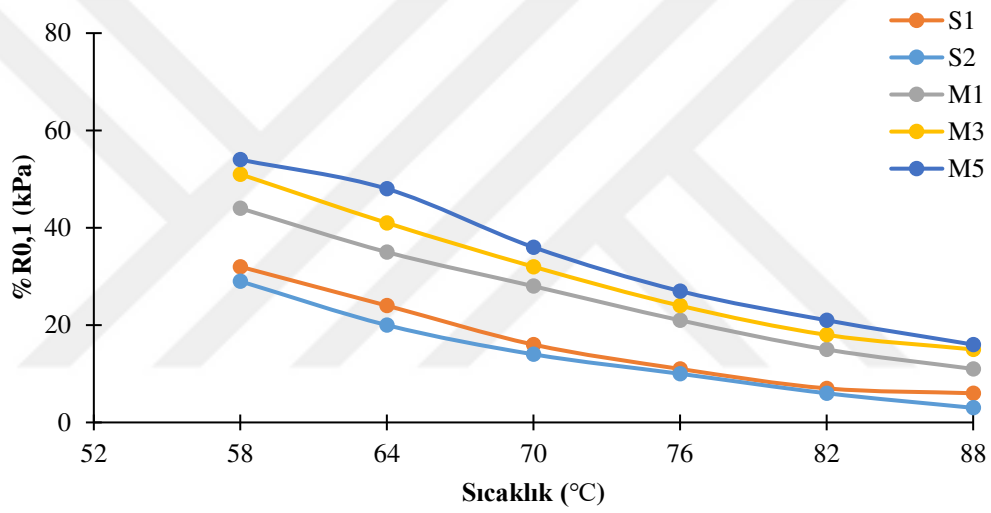
**Şekil 5.56. (Devamı)** Bütün bağlayıcıların Jnr 3,2 değerlerinin sıralı olarak değişimi

Şekil 5.57’de sadece SBS, 701 ve 611 ile modifiye edilen bağlayıcıların 0,1 kPa gerilme seviyesindeki elastik geri dönme değerlerinin katkı içeriği ile değişimi verilmiştir. Elastik geri dönme değerleri bütün sıcaklıklarda her üç modifikasyonda da katkı içeriğinin artması ile artmaktadır. Bu artış SBS modifikasyonunda 58 ve 64 °C’de katkı içeriğinin artması ile sürekli meydana gelirken 70 ve 76 °C’de %4 katkı içeriğinden sonra çok fazla değişmemektedir. Tüm modifikasyonlar da ise %R değerleri her sıcaklıkta katkı içeriğinin artması ile düzenli olarak artmaktadır. 58 °C’de en elastik geri dönme değerini 701 katkısı içeren bağlayıcıda 1,82 kat az elastik geri dönme sağlamaktadır.

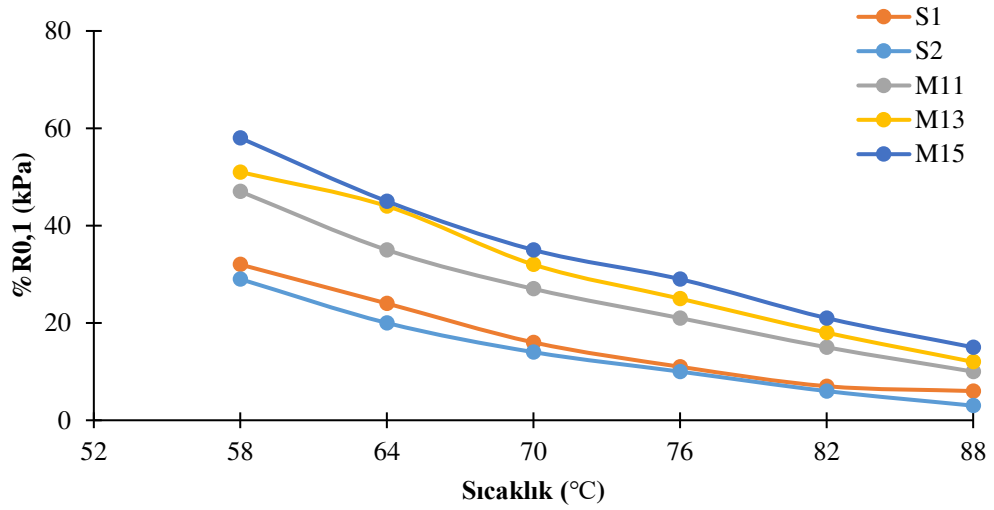


Şekil 5.57. 0,1 kPa gerilmelerde %R değerlerinin değişimi

Saf bağlayıcılar hariç modifikasyonların tümü sıcaklığın artması ile esnekliğini daha iyi koruyabilmektedir (Şekil 5.58). %3 SBS katkıli bağlayıcı 0,1 kPa gerilme seviyesinde sıcaklığın 58 °C'den 76 °C'ye yükselmesi durumunda elastikliğinin 2,68'ini kaybetmektedir. %3701 katkıli bağlayıcı ise sadece %1,81'ini kaybetmektedir. 70°C'de %4 SBS, %4 701 ve %4 611 katkıli bağlayıcılar S1 bağlayıcısının %R değerlerini sırası ile 1,37; 1,41 ve 1,47 kat artırırken S2 bağlayıcısına göre ise sırasıyla 1,52; 1,56 ve 1,62 kat artırmaktadır. Bu sonuçlar bize modifiye bitüm hazırlama sürecindeki saf bağlayıcıdaki yaşlanmayı göstermektedir. %4 701 katkıli bağlayıcı her sıcaklıkta en yüksek geri dönme değerlerine sahiptir. Üç katkı oranı içinde 76 °C'den sonra elastiklerinin sıcaklıkla değişimi konusunda benzer performans gösterdikleri görülmektedir.

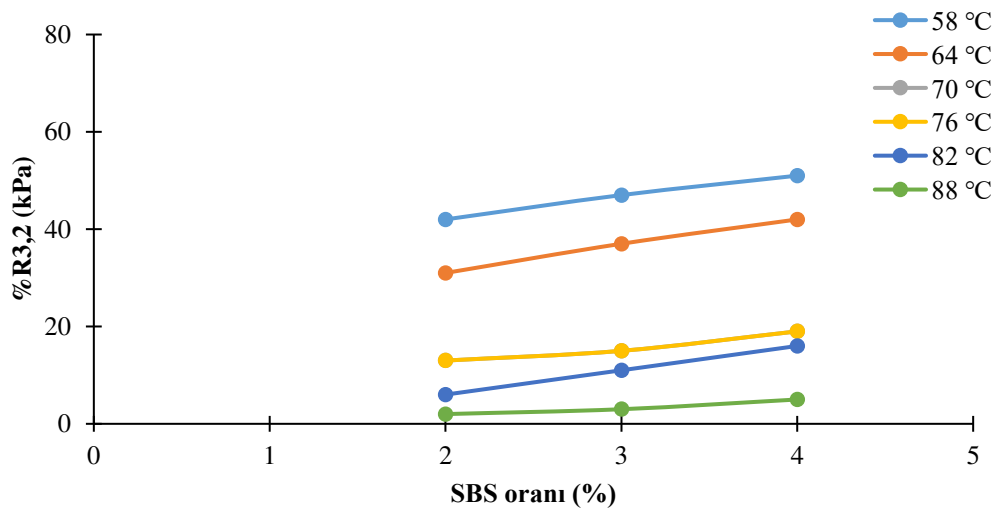


Şekil 5.58. 0,1 gerilme seviyesinde %R – sıcaklık ilişkisi

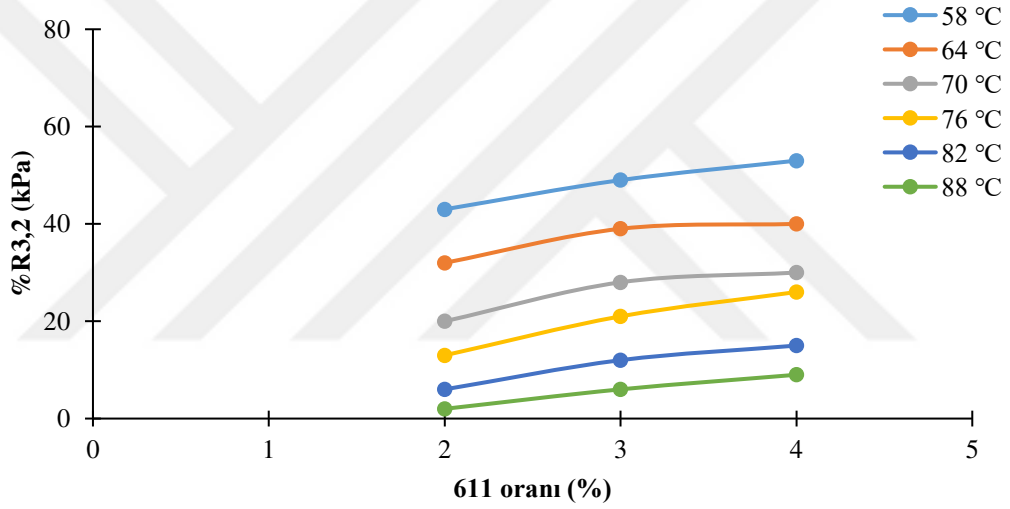
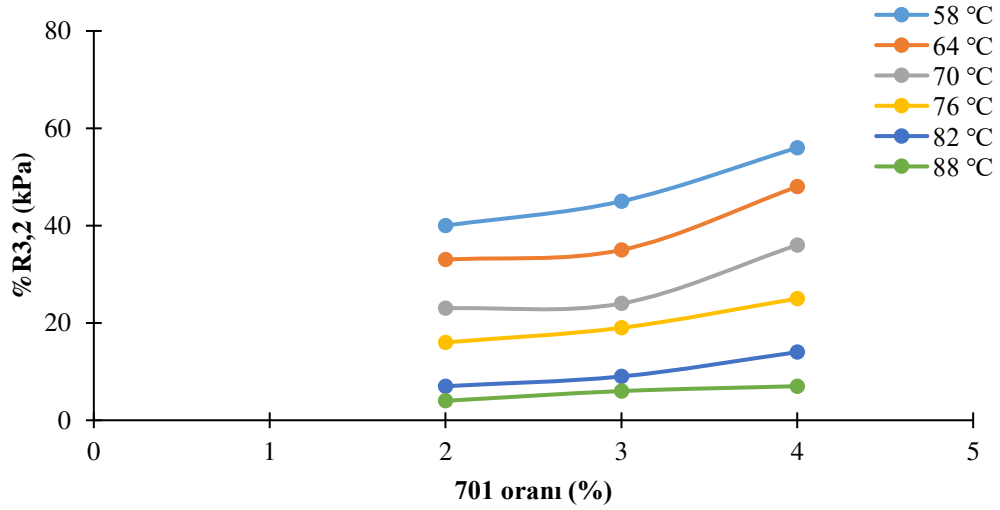


Şekil 5.58. (Devamı) 0,1 gerilme seviyesinde %R – sıcaklık ilişkisi

3,2 kPa kesme gerilmesi altında sadece SBS, 701 ve 611 katkılı bağlayıcıların katkı oranı ile elastikliğinde meydana gelen değişim Şekil 5.59'da verilmiştir. Her üç modifikasyonda da gerilmenin 0,1 kPa'dan 3,2 kPa çıkması durumunda elastiklikteki artış yüksek katkı oranında da devam etmektedir. Yüksek gerilmede yüksek katkı oranları düşük gerilmeye göre daha etkili olmaktadır. Diğer taraftan gerilmenin artması ile elastiklik değerleri azalmaktadır. 76 °C'de %2SBS katkılı bağlayıcının 0,1 kPa gerilme seviyesindeki %21 olan elastikliği 3,2 kPa gerilme seviyesinde %13 değerine düşmektedir. Aynı şartlar altında %2 701 ve %2 611 katkılı bağlayıcılarda 0,1 kPa gerilme seviyesindeki %45 ve %47 olan elastikliği 3,2 kPa gerilme seviyesinde ise %40 ve %43 değerine düşürmektedir.

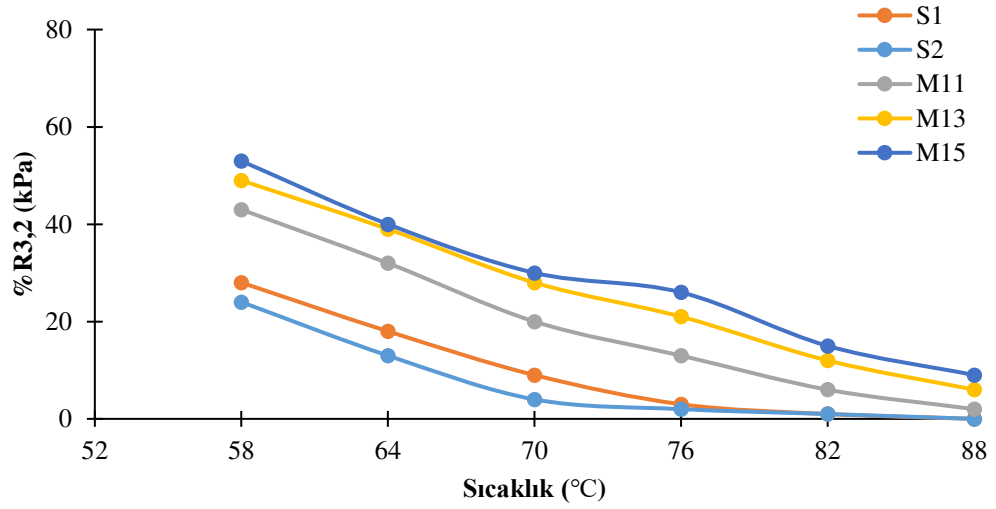
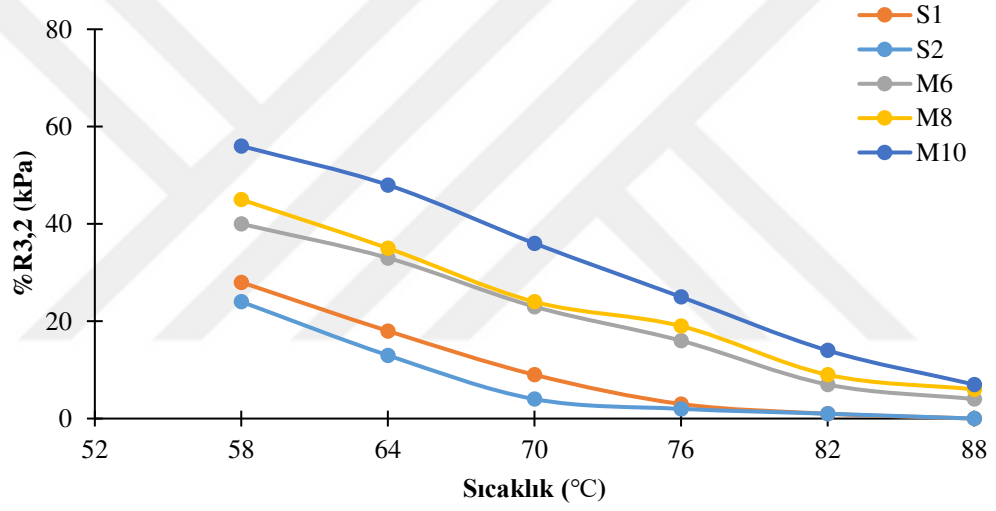
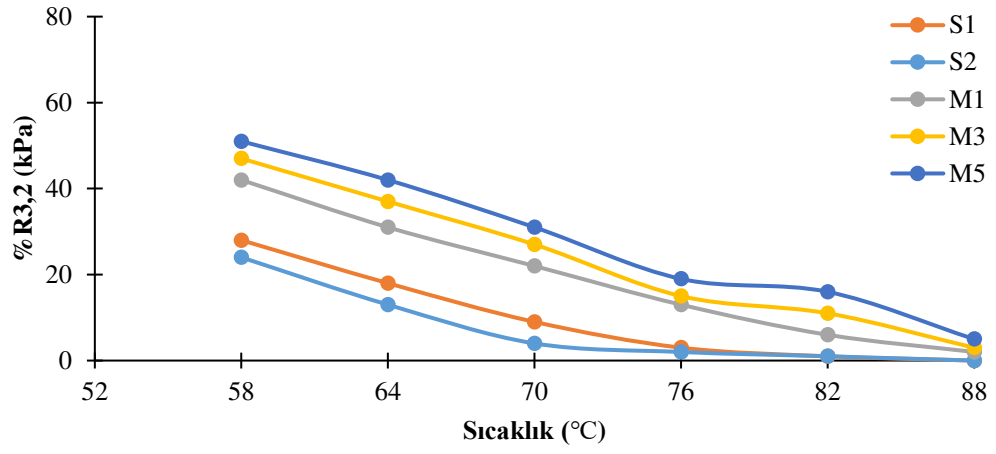


Şekil 5.59. 3,2 kPa gerilmede %R değerlerinin değişimi



Şekil 5.59. (Devamı) 3,2 kPa gerilmede %R değerlerinin değişimi

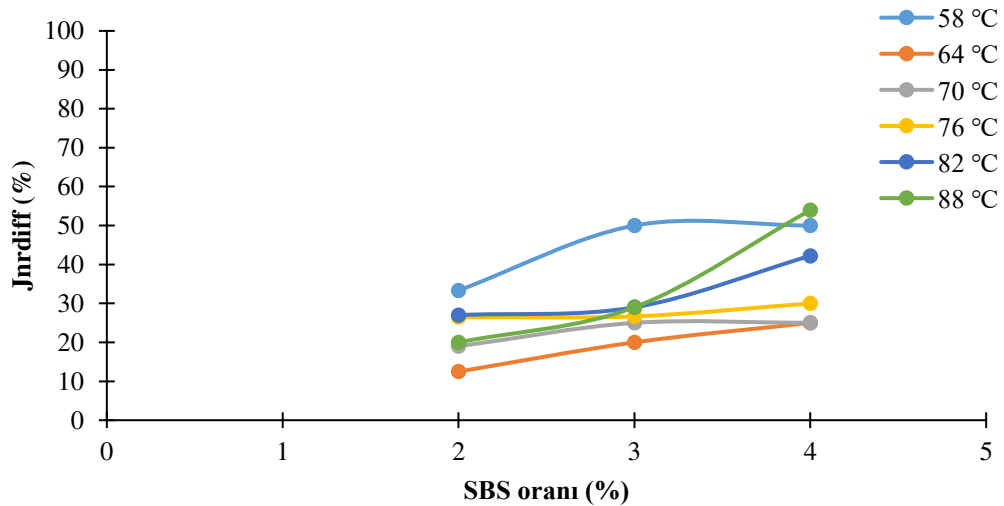
SBS, 701 ve 611 modifiyeli bağlayıcıların 3,2 gerilme seviyesinde elastik geri dönme değerlerinde sıcaklıkla meydana gelen değişim Şekil 5.60'da verilmiştir. SBS modifikasyonunda sıcaklığın artması ile %R değerlerinde meydana gelen azalış daha belirgindir. 76°C'ye kadar hızlı bir azalış meydana gelirken 76 °C'den sonra azalış hızı azalmaktadır. S1 ve S2 bağlayıcıların esnekliği sıcaklıktan benzer şekilde etkilenmektedir. Sıcaklığın 58 °C'den 76 °C'ye çıkması durumunda %4 SBS, %4 701 ve %4 611 katkılı bağlayıcı esnekliklerinin sırası ile %62,7; %55,4 ve %50,9'unu kaybetmektedir. Düşük gerilme seviyesinde olduğu gibi yüksek gerilme seviyesinde de tüm modifiyeli bağlayıcılar sıcaklık artışı ile esnekliğini daha iyi bir şekilde koruyabilmektedir.



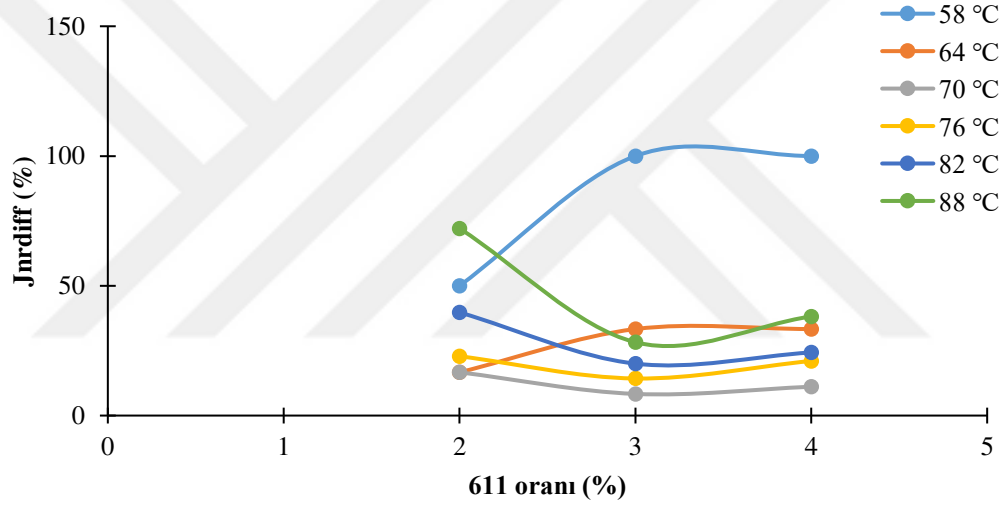
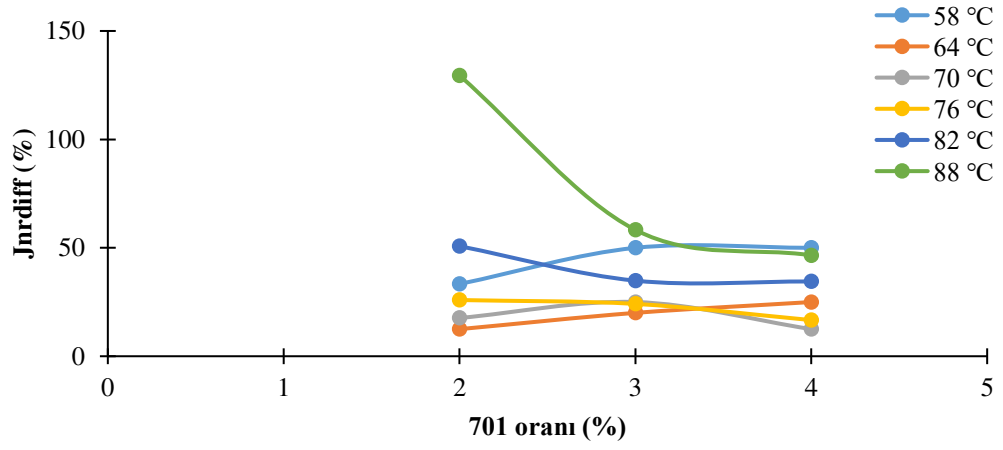
Şekil 5.60. 3,2 kPa gerilmede %R değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Bağlayıcıların 0,1 ve 3,2 kPa gerilme seviyelerindeki sünme toparlanmaları arasındaki farkın ( $Jnr_{diff}$ ) %75'ten büyük olması tekerlek izine karşı hassasiyete işaret etmektedir. Şekil 5.61'de bağlayıcıların  $Jnr_{diff}$  değerlerindeki değişim verilmiştir. Bütün katkılar incelendiğinde  $Jnr_{diff}$  değerlerinde belirgin bir değişiklik görünmemektedir. SBS modifikasyonunda  $Jnr_{diff}$  değerleri 58°C dışında tüm sıcaklıklarda katkı içeriği arttıkça  $Jnr_{diff}$  değerlerinde artış görülmektedir. 701 modifikasyonunda 64°C dışında sıcaklık arttıkça  $Jnr_{diff}$  değerlerinde sürekli arttığı söylenebilir. 611 modifikasyonunda 64°C dışında sıcaklık arttıkça  $Jnr_{diff}$  değerlerinde sürekli artmaktadır. Sıcaklığın artması ile her üç modifikasyonda ve katkıların birlikte kullanılması durumunda  $Jnr_{diff}$  değerleri olumsuz etkilenmektedir. Bağlayıcılar 0,1 ve 3,2 kPa gerilme seviyesinde çok yüksek oranda elastik özellik göstermiş olduğundan M6 bağlayıcısı hariç tüm bağlayıcılar şartname gereksinimini sağlayarak ve dolayısıyla kalıcı deformasyonlara karşı hassas olmadığı belirlenmiştir. Bağlayıcılardan sadece M6 bağlayıcısı 88 °C'de %75'ten yüksek  $Jnr_{diff}$  değerleri vermektedir. Buna karşın saf bağlayıcı 70 °C'de bile %35 gibi çok düşük bir  $Jnr_{diff}$  değeri verse de 611 katkılı bağlayıcılar tekerlek izine en dirençli bağlayıcı olarak görünmektedir. Bu durum diğer araştırmacılar tarafından da ele alınmış ve mevcut  $Jnr_{diff}$  belirlenme yönteminin gerçeği yansıtmadığı belirtilmiştir. Stempihar ve diğerlerinin önerdiği yöntemde bağlayıcıların  $Jnr$  değerlerindeki değişimin eğimini dikkate almaktadırlar. Bu yöntemde  $Jnr_{diff}$  Denklem 5.1 ile tespit edilmektedir.

$$Jnr_{diff} = \frac{(Jnr_{3,2} - Jnr_{0,1})}{3,2 - 0,1} \cdot 100 \quad (5.1)$$



Şekil 5.61. Bağlayıcıların  $Jnr_{diff}$  değerlerindeki değişim



**Şekil 5.61. (Devamı)** Bağlayıcıların  $J_{nr\_diff}$  değerlerindeki değişim

Standart yöntemine göre belirlenen bağlayıcıların performans seviyeleri Tablo 5.4’de verilmiştir.

**Tablo 5.4.** Standart yöntemine göre belirlenen bağlayıcıların performans seviyeleri

| Bağlayıcı Türü ve Test Sıcaklığı (°C) | G*/sinδ(kPa) |                    | AASHTOT315 | Jnr <sub>3,2</sub> (1/kPa) | AASHTO T350         |        |      |
|---------------------------------------|--------------|--------------------|------------|----------------------------|---------------------|--------|------|
|                                       | Yaşlanmamış  | RTFO ile Yaşlanmış | PG         |                            | Jnr <sub>diff</sub> | PG     |      |
| S1                                    | 58           | 9472               | 3,86E+04   | 76                         | 0,09                | 12,50  | 58-E |
|                                       | 64           | 4444               | 1,91E+04   |                            | 0,23                | 15,00  | 64-E |
|                                       | 70           | 2205               | 9415       |                            | 0,64                | 25,49  | 70-V |
|                                       | 76           | 1108               | 4724       |                            | 1,88                | 40,30  | 76-H |
|                                       | 82           | 605,1              | 2432       |                            | 4,02                | 43,06  | 82-S |
|                                       | 88           | 303                | 1288       |                            | 10,19               | 40,75  | -    |
| S2                                    | 58           | 7450               | 3,63E+04   | 70                         | 0,04                | 18,18  | 58-E |
|                                       | 64           | 3473               | 1,74E+04   |                            | 0,09                | 22,86  | 64-E |
|                                       | 70           | 1658               | 8541       |                            | 0,31                | 35,00  | 70-E |
|                                       | 76           | 872,8              | 4309       |                            | 0,43                | 39,87  | 76-E |
|                                       | 82           | 473,3              | 2156       |                            | 0,99                | 43,68  | 82-V |
|                                       | 88           | 262,8              | 1158       |                            | 3,47                | 47,07  | 88-S |
| M1                                    | 58           | 1,62E+04           | 7,62E+04   | 82                         | 0,04                | 33,33  | 58-E |
|                                       | 64           | 7855               | 4,18E+04   |                            | 0,09                | 12,50  | 64-E |
|                                       | 70           | 3893               | 2,30E+04   |                            | 0,31                | 19,00  | 70-E |
|                                       | 76           | 1925               | 1,23E+04   |                            | 0,43                | 26,47  | 76-E |
|                                       | 82           | 1011               | 6733       |                            | 0,99                | 27,00  | 82-V |
|                                       | 88           | 576,7              | 3723       |                            | 3,47                | 20,00  | 88-S |
| M3                                    | 58           | 2,27E+04           | 8,37E+04   | 82                         | 0,03                | 50,00  | 58-E |
|                                       | 64           | 1,15E+04           | 4,62E+04   |                            | 0,06                | 20,00  | 64-E |
|                                       | 70           | 5900               | 2,56E+04   |                            | 0,15                | 25,00  | 70-E |
|                                       | 76           | 3042               | 1,38E+04   |                            | 0,38                | 26,67  | 76-E |
|                                       | 82           | 1605               | 7364       |                            | 0,82                | 29,00  | 82-V |
|                                       | 88           | 909,1              | 4049       |                            | 2,09                | 29,01  | 88-S |
| M5                                    | 58           | 3,28E+04           | 8,97E+04   | 88                         | 0,03                | 50,00  | 58-E |
|                                       | 64           | 1,65E+04           | 4,70E+04   |                            | 0,05                | 25,00  | 64-E |
|                                       | 70           | 8298               | 2,66E+04   |                            | 0,1                 | 25,00  | 70-E |
|                                       | 76           | 4315               | 1,48E+04   |                            | 0,26                | 30,00  | 76-E |
|                                       | 82           | 2369               | 8201       |                            | 0,64                | 42,22  | 82-V |
|                                       | 88           | 1342               | 4658       |                            | 1,17                | 53,95  | 88-H |
| M6                                    | 58           | 1,65E+04           | 6,49E+04   | 82                         | 0,04                | 33,33  | 58-E |
|                                       | 64           | 7942               | 3,46E+04   |                            | 0,1                 | 25,00  | 64-E |
|                                       | 70           | 3819               | 1,85E+04   |                            | 0,2                 | 17,65  | 70-E |
|                                       | 76           | 1925               | 9815       |                            | 0,34                | 25,93  | 76-E |
|                                       | 82           | 1014               | 5175       |                            | 1,01                | 50,75  | 82-H |
|                                       | 88           | 558,2              | 2798       |                            | 2,96                | 129,46 | 88-S |
| M8                                    | 58           | 2,14E+04           | 6,64E+04   | 82                         | 0,03                | 50,00  | 58-E |
|                                       | 64           | 1,05E+04           | 3,50E+04   |                            | 0,06                | 20,00  | 64-E |
|                                       | 70           | 5252               | 1,90E+04   |                            | 0,2                 | 25,00  | 70-E |
|                                       | 76           | 2711               | 1,01E+04   |                            | 0,36                | 24,14  | 76-E |
|                                       | 82           | 1420               | 5343       |                            | 0,89                | 34,85  | 82-V |
|                                       | 88           | 817,2              | 2899       |                            | 2,01                | 58,27  | 88-S |
| M10                                   | 58           | 3,26E+04           | 9,74E+04   | 88                         | 0,02                | 50,00  | 58-E |
|                                       | 64           | 1,69E+04           | 5,52E+04   |                            | 0,03                | 50,00  | 64-E |
|                                       | 70           | 8649               | 3,14E+04   |                            | 0,09                | 12,50  | 70-E |
|                                       | 76           | 4457               | 1,78E+04   |                            | 0,14                | 16,67  | 76-E |
|                                       | 82           | 2410               | 9980       |                            | 0,39                | 34,48  | 82-E |
|                                       | 88           | 1342               | 5486       |                            | 0,85                | 46,55  | 88-V |
| M11                                   | 58           | 1,93E+04           | 7,70E+04   | 82                         | 0,03                | 100,00 | 58-E |
|                                       | 64           | 9400               | 4,07E+04   |                            | 0,07                | 33,33  | 64-E |
|                                       | 70           | 4541               | 2,41E+04   |                            | 0,21                | 8,33   | 70-E |
|                                       | 76           | 2296               | 1,17E+04   |                            | 0,43                | 14,29  | 76-E |
|                                       | 82           | 1205               | 6266       |                            | 1,09                | 20,00  | 82-H |
|                                       | 88           | 660,3              | 3856       |                            | 3,58                | 28,25  | 88-S |
| M13                                   | 58           | 2,80E+04           | 8,85E+04   | 88                         | 0,02                | 100,00 | 58-E |
|                                       | 64           | 1,41E+04           | 5,27E+04   |                            | 0,04                | 33,33  | 64-E |
|                                       | 70           | 6940               | 3,03E+04   |                            | 0,13                | 11,11  | 70-E |
|                                       | 76           | 3511               | 1,69E+04   |                            | 0,32                | 21,05  | 76-E |
|                                       | 82           | 1895               | 9359       |                            | 0,54                | 24,32  | 82-V |
|                                       | 88           | 1058               | 5066       |                            | 2,27                | 38,20  | 88-S |
| M15                                   | 58           | 3,63E+04           | 9,85E+04   | 88                         | 0,02                | 50,00  | 58-E |
|                                       | 64           | 1,87E+04           | 6,55E+04   |                            | 0,04                | 16,67  | 64-E |
|                                       | 70           | 9535               | 3,58E+04   |                            | 0,1                 | 16,67  | 70-E |
|                                       | 76           | 5195               | 1,97E+04   |                            | 0,23                | 22,86  | 76-E |
|                                       | 82           | 2883               | 1,08E+04   |                            | 0,46                | 39,74  | 82-E |
|                                       | 88           | 1711               | 5910       |                            | 1,23                | 72,12  | 88-H |

#### 5.2.4. Kiriş Eğme Reometresi (BBR) Deney Sonuçları

BBR deneyi ile düşük sıcaklıkta bağlayıcıların sünme rijitliği (St) ve sünme oranı (m değeri) tespit edilmektedir. Bu parametreler bitümlü karışımların düşük sıcaklıkta çatlamaya dayanma kabiliyetini göstermektedir. Düşük sünme rijitliği ve yüksek sünme oranı (m-value) düşük sıcaklıkta iyi bir esnek davranış için istenen bir durumdur. Bu sebeple sünme rijitliğinin m-value değerlerine oranı olan " $\lambda$ "nın belirlenmesi daha gerçekçi bir değerlendirme olmaktadır.  $\lambda$ 'nın düşük değerleri düşük sıcaklıktaki esnek davranışa işaret etmektedir. Kiriş eğme reometresi (BBR) deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'te verilmiştir. Bağlayıcılara önce -6°C, -12°C ve -18°C ve sıcaklıkta BBR deneyi uygulanmıştır. Bütün bağlayıcılar sünme sertliği (en fazla 300 MPa) ve m-değeri (en az 0,300) -6°C'de şartname kriterlerini sağlamaktadır. -18°C sıcaklıkta sadece S1 bağlayıcısı şartname kriterlerini sağlamaktadır.

SBS katkı içeriği (M1, M3 ve M5) arttıkça -6°C'de sünme rijitlik değerlerinde hafif bir artış meydana gelmiştir. -12°C ve -18°C'de ise katkı içeriği arttıkça sünme rijitlik değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Ayrıca tüm SBS modifiyeli bağlayıcılar, tüm sıcaklıklarda S1 ve S2 bağlayıcılarına göre daha yüksek sünme rijitlik değerine sahiptir. 701 elastomer (M6, M8 ve M10) katkı içeriği arttıkça tüm sıcaklıklarda sünme rijitlik değerlerinde hafif bir artış meydana geldikten sonra tekrardan azalış meydana gelmektedir. 611 elastomerinde ise katkı içeriği arttıkça tüm sıcaklıklarda sünme rijitlik değerlerinde hafif bir artış meydana geldikten sonra tekrardan azalış meydana gelmektedir. M5 ve M15 bağlayıcıları, S2 bağlayıcısına göre sırasıyla 1,15 ve 1,68 kat daha fazla rijitliğe sahiptir. Sıcaklık değeri azaldıkça tüm bağlayıcıların sünme sertlikleri artmaktadır. Sıcaklık değerleri arttıkça tüm bağlayıcıların m değerlerinde artış meydana gelmektedir. Katkı içeriği arttıkça m değerlerinde düzenli bir değişim gözlenmemektedir. Sıcaklık değerleri arttıkça tüm bağlayıcıların defleksiyon değerlerinde azalma meydana gelmektedir. En yüksek m değerini M1 bağlayıcısında elde edilmektedir. En düşük m değerini ise M3 bağlayıcısında meydana gelmektedir. Sıcaklık değerleri azaldıkça  $\lambda$  değerlerinde de artış meydana gelmektedir. -6°C'de M6 ve M10 bağlayıcıları hariç diğer tüm bağlayıcıların  $\lambda$  değerleri hem S1 hem de S2 bağlayıcısından yüksektir. -18°C'de ise tüm bağlayıcıların  $\lambda$  değerleri hem S1 hem de S2 bağlayıcıların  $\lambda$  değerlerinden yüksek olduğu belirlenmiştir. Katkı içeriği arttıkça  $\lambda$  değerlerinde düzenli bir artış meydana gelmemektedir.

**Tablo 5.5.** Bağlayıcıların BBR deney sonuçları

| Bağlayıcı | Deney sıcaklığı (°C) | Sünme sertliği (Sm, mPa) | m-değeri | Defleksiyon (mm) | $\lambda$ |
|-----------|----------------------|--------------------------|----------|------------------|-----------|
| S1        | -6                   | 73,726                   | 0,367049 | 1,092            | 200,86    |
| S2        |                      | 75,786                   | 0,356342 | 1,095            | 212,68    |
| M1        |                      | 81,177                   | 0,370901 | 0,992            | 218,86    |
| M3        |                      | 84,832                   | 0,307128 | 1,469            | 276,21    |
| M5        |                      | 87,058                   | 0,368649 | 0,933            | 236,15    |
| M6        |                      | 31,991                   | 0,319272 | 1,594            | 100,20    |
| M8        |                      | 67,458                   | 0,315789 | 1,378            | 213,62    |
| M10       |                      | 63,572                   | 0,387153 | 1,263            | 164,20    |
| M11       |                      | 131,489                  | 0,314408 | 0,619            | 418,21    |
| M13       |                      | 100,679                  | 0,325368 | 0,978            | 309,43    |
| M15       |                      | 127,602                  | 0,315982 | 1,190            | 403,83    |
| S1        | -12                  | 97,897                   | 0,325985 | 0,711            | 300,31    |
| S2        |                      | 112,675                  | 0,294510 | 0,821            | 382,58    |
| M1        |                      | 132,554                  | 0,277147 | 0,709            | 478,28    |
| M3        |                      | 108,718                  | 0,261610 | 0,738            | 415,57    |
| M5        |                      | 102,264                  | 0,237279 | 1,112            | 430,99    |
| M6        |                      | 114,619                  | 0,262488 | 0,769            | 436,66    |
| M8        |                      | 110,074                  | 0,293079 | 0,730            | 375,58    |
| M10       |                      | 133,318                  | 0,252750 | 0,603            | 527,47    |
| M11       |                      | 131,226                  | 0,231570 | 0,612            | 566,68    |
| M13       |                      | 115,127                  | 0,258123 | 0,699            | 446,02    |
| M15       |                      | 123,924                  | 0,251055 | 0,649            | 493,61    |
| S1        | -18                  | 207,576                  | 0,263987 | 0,388            | 786,31    |
| S2        |                      | 208,456                  | 0,259875 | 0,391            | 802,49    |
| M1        |                      | 244,385                  | 0,223454 | 0,329            | 1093,67   |
| M3        |                      | 219,173                  | 0,251032 | 0,365            | 873,09    |
| M5        |                      | 211,758                  | 0,213622 | 0,332            | 991,27    |
| M6        |                      | 215,421                  | 0,233826 | 0,374            | 921,29    |
| M8        |                      | 228,349                  | 0,224270 | 0,353            | 1018,19   |
| M10       |                      | 233,333                  | 0,205747 | 0,378            | 1134,08   |
| M11       |                      | 268,329                  | 0,233585 | 0,299            | 1148,74   |
| M13       |                      | 218,424                  | 0,215420 | 0,368            | 1013,94   |
| M15       |                      | 240,419                  | 0,210603 | 0,334            | 1141,58   |

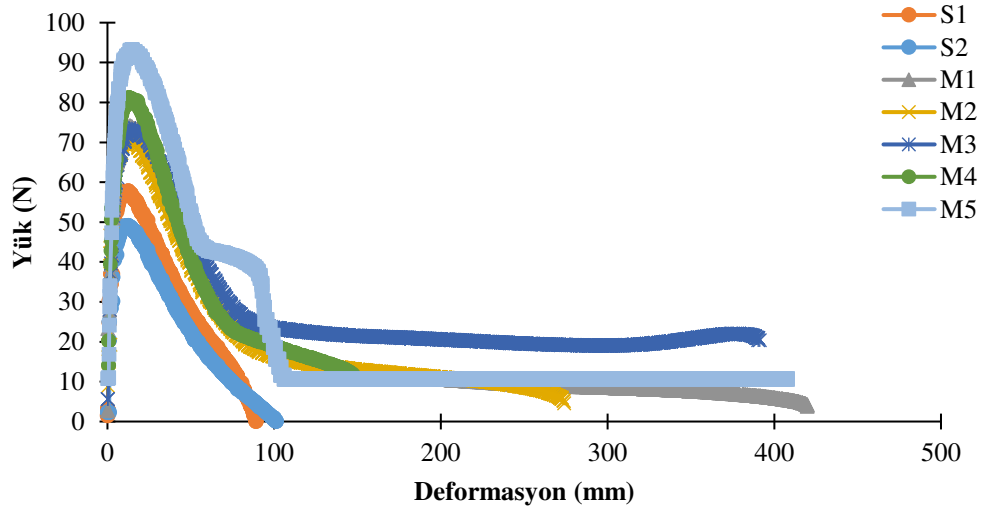
Tabloda görüldüğü üzere S1 bağlayıcısının performans seviyesinin PG 76-22 olduğu, modifiye bitümlerin performans seviyesinin ise PG 82-16 ve PG 88-16 olduğu tespit edilmiştir (Tablo 5.6). AASHTO M 320-16 standardında 88°C'deki performans seviyeleri belirtilmediği için 82°C'deki BBR sonuçlarına göre düşük sıcaklık performans seviyesi tespit edilmiştir.

**Tablo 5.6.** Bağlayıcıların Superpave performans seviyeleri

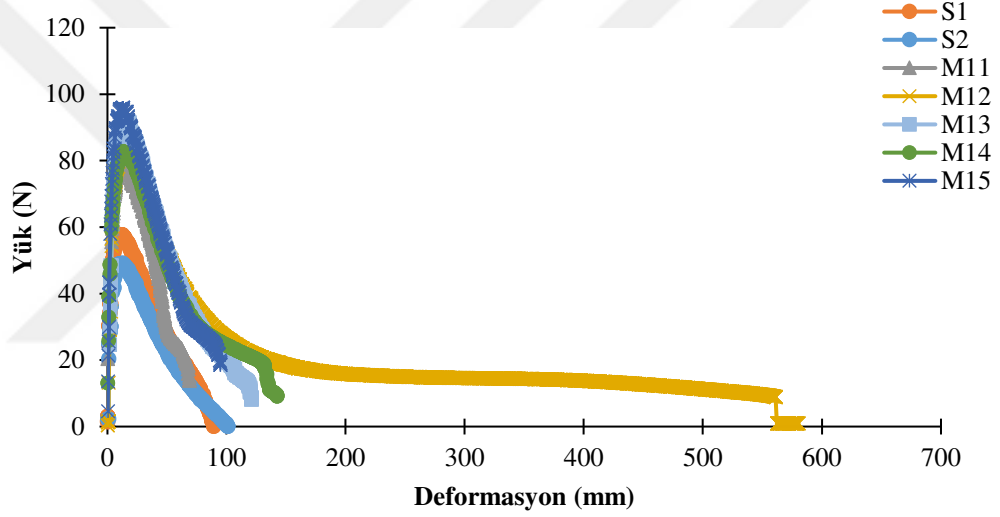
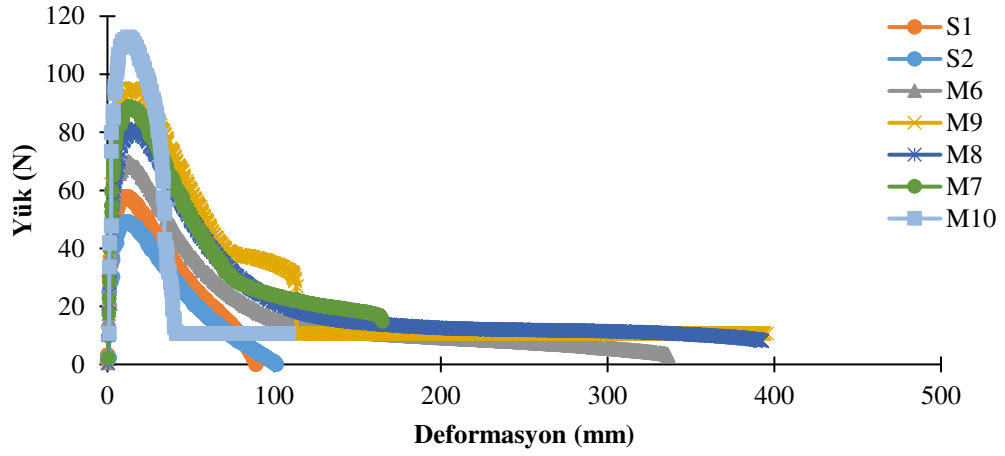
| Bağlayıcı | S1    | S2    | M1    | M3    | M5   | M6    | M8    | M10   | M11   | M13   | M15   |
|-----------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PG        | 76-22 | 70-16 | 82-16 | 82-16 | 8816 | 82-16 | 82-16 | 88-16 | 82-16 | 88-16 | 88-16 |

### 5.3. Kuvvet Düktilitesi Deney Sonuçları

Çalışmada kullanılan saf ve modifiye bağlayıcılara uygulanan kuvvet düktilite deneyi sonucunda elde edilen bağlayıcıların uzama sırasında gösterdikleri dirençteki değişim Şekil 5.62’de verilmiştir. S1 bağlayıcı 100 mm, M1 bağlayıcısı 419 mm, M2 bağlayıcısı 273 mm, M3 bağlayıcısı 391 mm, M4 bağlayıcısı 148 mm ve M5 bağlayıcısı ise 407 mm deformasyon seviyesine kadar yük almış ve sonrasında kopmuştur. S2 bağlayıcı 89 mm, M6 bağlayıcısı 336 mm, M7 bağlayıcısı 165 mm, M8 bağlayıcısı 392 mm, M9 bağlayıcısı 395 mm ve M10 bağlayıcısı ise 485 mm deformasyon seviyesine kadar yük almış ve sonrasında kopmuştur. M11 bağlayıcısı 68 mm, M12 bağlayıcısı 580 mm, M13 bağlayıcısı 94 mm, M14 bağlayıcısı 142 mm ve M15 bağlayıcısı ise 120 mm deformasyon seviyesine kadar yük almış ve sonrasında kopmuştur. En yüksek seviyeler M5, M10 ve M15 bağlayıcılarında elde edilmektedir. Katkı içeriğinin artması ile kuvvet düktilite değerleri her üç katkı tipinde de artmaktadır. M5, M10 ve M15 bağlayıcıları S1 bağlayıcıdan sırasıyla 1,55; 1,88 ve 1,68 katarttırmaktadır. M5, M10 ve M15 bağlayıcıları S2 bağlayıcıdan sırasıyla 1,87; 2,29 ve 1,96 katarttırmaktadır.



**Şekil 5.62.** Bağlayıcıların kuvvet-deformasyon ilişkisi



**Şekil 5.62. (Devamı)** Bağlayıcıların kuvvet-deformasyon ilişkisi

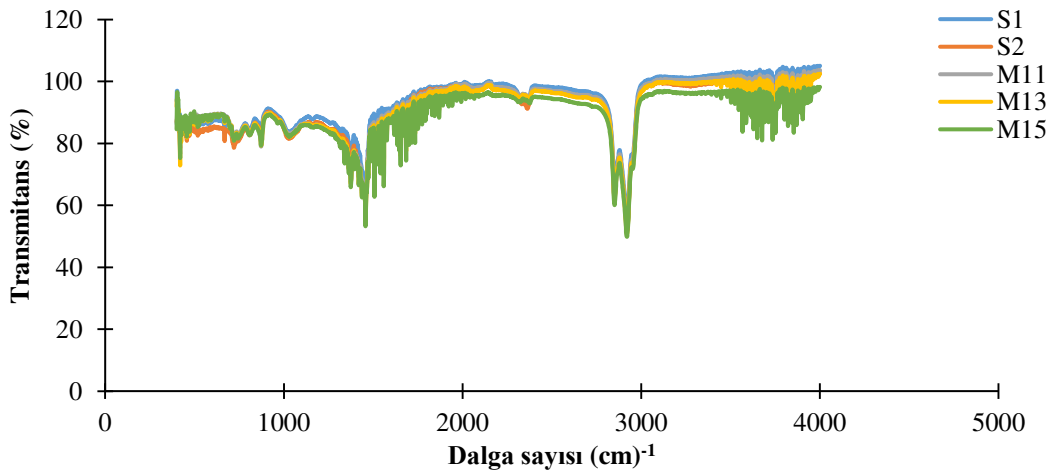
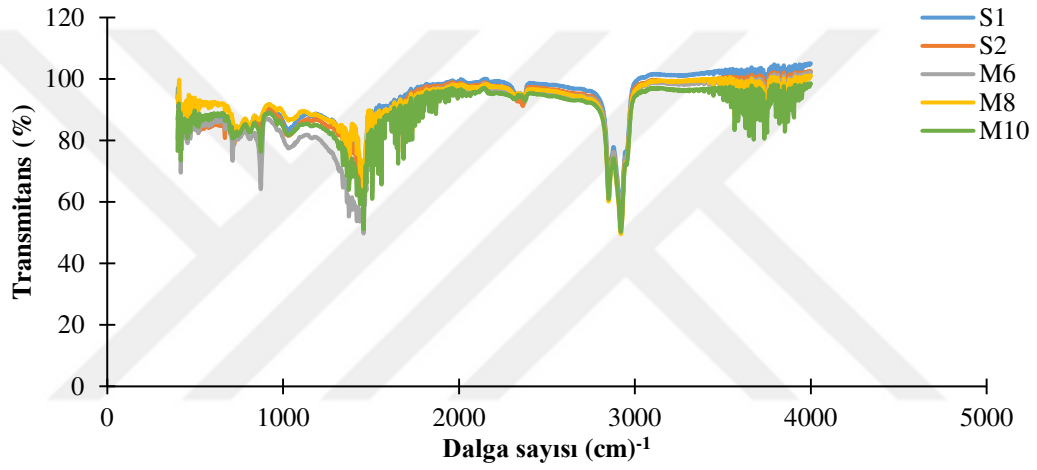
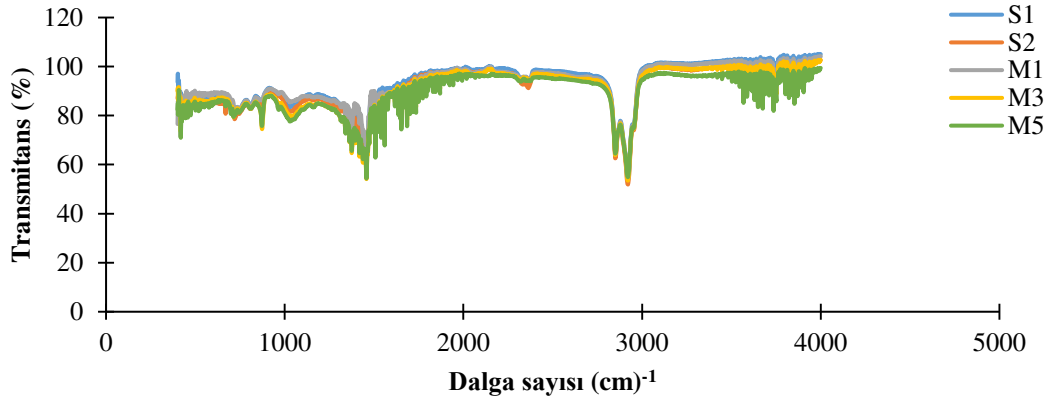
Yük-deformasyon eğrisinin altında kalan alan, bağlayıcıların deformasyon enerjilerini vermektedir. Tablo 5.7’de hesaplanan alan değerleri görülmektedir. Bağlayıcıların deformasyon enerjilerinin katkı içeriğinin artması ile artım azalmaktadır. Deformasyon enerjilerinde düzenli bir değişiklik yoktur. S2 katkısı S1 katkısına göre daha düşük deformasyon enerjisi vermektedir. M5, M10 ve M15 bağlayıcılarının deformasyon enerjileri S1 bağlayıcısından sırası ile 2,17; 2,98 ve 1,38 kat daha fazladır. M5, M10 ve M15 bağlayıcılarının deformasyon enerjileri ise S2 bağlayıcısından sırası ile 2,17 ve 3,51 daha fazladır. 701 katkılı bağlayıcılar yüksek deformasyon enerjisi içermektedir.

**Tablo 5.7.** Bağlayıcıların kuvvet ölçüm (düktilite) alanları

| Bitüm Tipi | Kuvvet Düktilite Alanı (N.mm) |
|------------|-------------------------------|
| S1         | 3,57                          |
| S2         | 1,40                          |
| M1         | 9,61                          |
| M2         | 4,78                          |
| M3         | 4,18                          |
| M4         | 4,51                          |
| M5         | 7,73                          |
| M6         | 8,45                          |
| M7         | 4,40                          |
| M8         | 6,64                          |
| M9         | 7,19                          |
| M10        | 10,64                         |
| M11        | 4,43                          |
| M12        | 13,67                         |
| M13        | 4,54                          |
| M14        | 4,19                          |
| M15        | 4,92                          |

#### 5.4. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Test Sonuçları

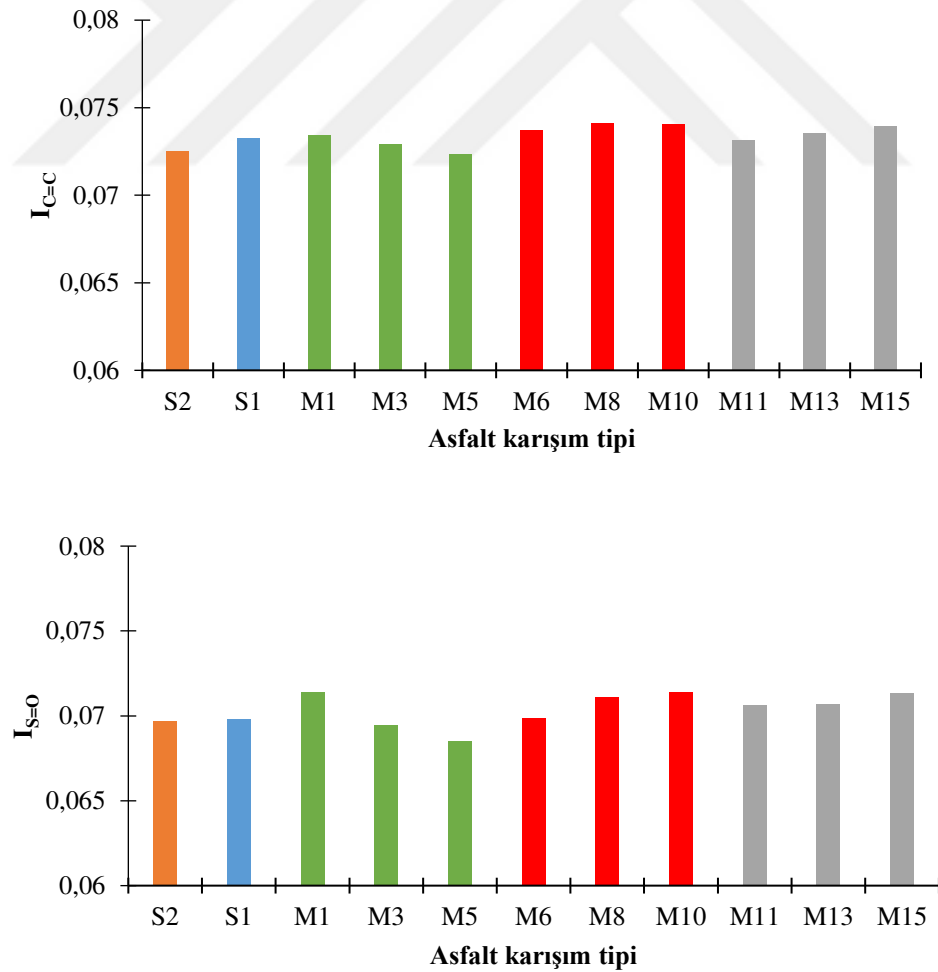
Saf ve modifiye bağlayıcılar FTIR deneyine tabi tutulmuştur. Bu bağlayıcıların deney sonuçları Şekil 5.63'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere bağlayıcıların karbonil grubuna (C=O) karşılık gelen  $1700\text{ cm}^{-1}$  pik noktasının ve sülfoksit grubuna (S=O) karşılık gelen  $1030\text{ cm}^{-1}$  pik noktasının fazla değişmediği belirlenmiştir. FTIR kullanılarak yapılan kalitatif analiz sonucunda modifiyeli bağlayıcılar çok çeşitli aromatik hidrokarbonlardan oluştuğunu ortaya koymaktadır. Şekil 5.63 incelendiği zaman tüm bağlayıcıların absorbans spektrumlarının üst üste çakıştığı görülmektedir. Her üç katkı tipi içerisinde en fazla değişikliğin %4 katkı içeriğine sahip modifiyeli bağlayıcılarda olduğu belirlenmiştir. Katkı içeriği arttıkça transmitans değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Saf ve modifiye bağlayıcıların karbonil ve sülfoksit indeksleri Şekil 5.64'de verilmiştir.



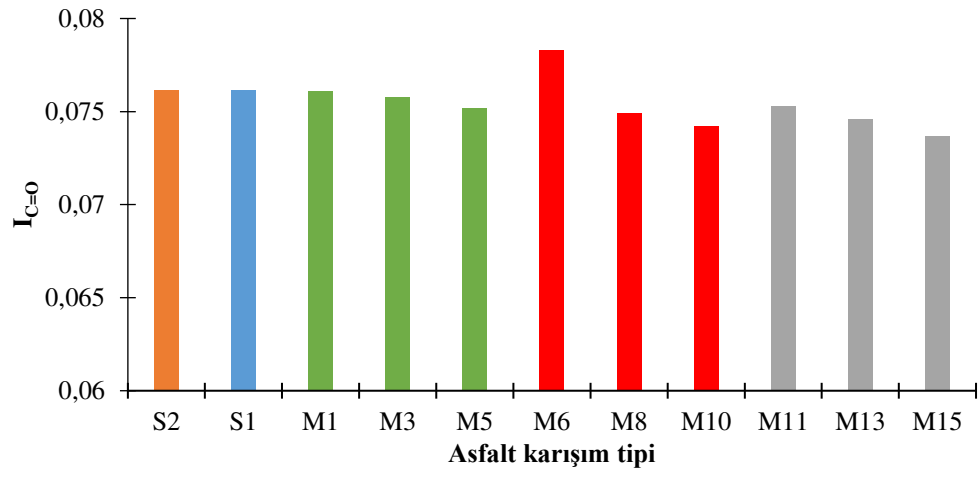
Şekil 5.63. FTIR bağlayıcı spektrumları

Şekil 5.64’de gösterildiği gibi her üç katkı kullanımının indeksler üzerinde değişikliğe neden olduğu görülmektedir. SBS katkı oranı arttıkça C=C, S=O ve C=O indeks değerlerinde azalma meydana gelmektedir. 701 ve 611 katkı oranları arttıkça C=C ve S=O indeks oranlarında

artış meydana gelirken C=O indeks değerlerinde azalma meydana gelmektedir. C=C indeksinde M5 bağlayıcı dışında tüm bağlayıcılar S1 bağlayıcısından fazladır. C=C indeks değerlerinde en yüksek değeri M6, M8 ve M10 bağlayıcıları vermektedir. Sülfüroksid değerlerinde en yüksek değeri M1 bağlayıcısı vermektedir. SBS katkılı bağlayıcılarda katkı içeriği arttıkça sülfüroksid değerleri azalırken, 701 ve 611 katkılı bağlayıcılarda ise katkı içeriği arttıkça sülfüroksid değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Karbonil indeks değerleri incelendiği zaman en yüksek değeri M6 bağlayıcısı vermektedir. En düşük değeri ise M15 bağlayıcısında elde edilmektedir. M1 bağlayıcısı, S2 bağlayıcısına göre 1,03 kat daha yüksek sülfüroksid değerine sahiptir. M3 ve M5 bağlayıcılarında ise S2 bağlayıcılarına göre sırasıyla 1,01 ve 1,02 kat sülfüroksid değeri azalmaktadır. M6, M8 ve M10 bağlayıcıları, S2 bağlayıcısına göre 1,001; 1,02 ve 1,024 kat sülfüroksid indeks değerleri artmaktadır. M11, M13 ve M15 bağlayıcıları, S2 bağlayıcısına göre 1,03; 1,03 ve 1,028 kat sülfüroksid indeks değerleri artmaktadır. Üç farklı elastomer içeren bağlayıcıların kısa dönemli yaşlandırılmasından sonra C=C, S=O ve C=O indeks değerlerinde artış meydana gelmektedir.



Şekil 5.64. Bağlayıcıların I<sub>C=C</sub>, I<sub>S=O</sub>, I<sub>C=O</sub> indeks sonuçları



**Şekil 5.64. (Devamı)** Bağlayıcıların  $I_{C=C}$ ,  $I_{S=0}$ ,  $I_{C=0}$  indeks sonuçları

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, üç farklı elastomer (SBS, 611, 701) kullanılmasının bitümün özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Saf, modifiye, kısa ve uzun süreli yaşlandırılmış bağlayıcılara penetrasyon, yumuşama noktası, düktilite, viskozite, dinamik kayma reometresi (DSR), kırış eğme reometresi (BBR) ve fourier dönüşümü kızılötesispektroskopisi (FTIR) testleri uygulanmıştır. Deneysel çalışmaya dayanarak, aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Penetrasyon ve yumuşama noktası değerleri üzerinde etkinliği en fazla olan katkının 611 elastomerinin olduğu (%4 oranında kullanım), etkinliği en az olan katkının ise SBS elastomeri olduğu tespit edilmiştir. M5 bağlayıcısı hariç geriye kalan bütün bağlayıcıların 135°C sıcaklıktaki viskozite değerleri 3000 cP'dan düşük olduğundan işlenebilirlik açısından şartname gereksinimini sağlamaktadır. 611 modifikasyonu, viskozite üzerinde SBS ve 701 modifikasyonundan daha etkilidir. Saf bağlayıcıda elastomer kullanımı karışım içinde iyi bir etkileşim oluşturduğu ve bu sayede bağlayıcının sıcaklık hassasiyetinin önemli derecede düşmesini sağladığı tespit edilmiştir.
- Kompleks modülü ( $G^*$ ) değerlerinde en fazla azalma S2 bağlayıcısında meydana gelmektedir. Elastomer içeren bağlayıcılar içerisinde en yüksek kompleks kayma modülü değerlerini 611 elastomeri içeren bağlayıcılar vermektedir. Faz açısı değerlerinin azalışı bağlayıcıların daha elastik bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle katkı içeriği arttıkça bağlayıcıların daha yüksek elastik özellik göstermesine neden olmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça faz açısı değerlerinde artış meydana gelmektedir. Modifiye bağlayıcıların sıcaklık artışı ile  $G^*/\sin\delta$  değerlerinde meydana gelen azalış saf bağlayıcınınkinden daha az olmaktadır. Özellikle 82 °C ve 88 °C sıcaklıklarda  $G^*/\sin\delta$  değerleri benzer olduğu tespit edilmiştir. Tekerlek izi direnci bakımından M15 bağlayıcısı en iyi performansı sunduğu söylenebilir. M15 bağlayıcısından sonra en iyi tekerlek izi direncini M5 ve M10 bağlayıcıları olduğu söylenebilir. Elastomerler saf bağlayıcılara göre  $G^*/\sin\delta$  değerlerini önemli derecede arttırmaktadır. Bu nedenle elastomerlerin kullanılmasının kaplamaların ömürlerini uzatacaklarından kullanılması fayda sağlamaktadır.
- Elastomer modifikasyonu ile bağlayıcının yaşlanmaya karşı direnci saf bağlayıcıya göre önemli derecede artmaktadır. Tekerlek izi dayanım parametreleri ( $G^*/\sin\delta$ ) incelendiğinde yaşlanmış bağlayıcıların katkı kullanımı ile bu değerlerin düzenli bir şekilde arttığı, sıcaklığın artması ile düzenli bir şekilde azaldığı görülmektedir.
- Katkı maddesi olan elastomer oranı arttıkça bağlayıcıların kompleks modülü değerleri artmıştır. Düşük frekanslarda katkı maddelerinin etkisi daha belirgin olarak yüksek

frekanslarda elastomer içeriğinin etkisi azalmıştır. En yüksek kompleks modülü değerleri %4 katkı içeriğine sahip bağlayıcılarda görünmektedir. Üç elastomer katkısı arasında en yüksek kompleks modülü değeri %4 701 katkı içeriğine sahip bağlayıcıdan elde edilmiştir. Her üç elastomer türünde de en düşük faz açısı değerlerinin %4 modifiye bitümde elde edildiği ve 55-60°C aralığında olduğu gözlenmiştir. Modifiye bitümlerde  $G^*$  değerinin  $1,0E+5$  Pa değerine kadar faz açısı değerlerinin azalması sonrasında ise artması her üç elastomer ile hazırlanan modifiye bitümlerin sınır kayma gerilmesi dayanımlarının benzer olduğunu göstermektedir. Faz açısı değeri düştükçe bağlayıcıların elastiklik davranışları artmaktadır.

- Her üç modifikasyonda da katkı içeriğinin artması ile  $J_{nr}$  değerlerinin önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Katkı içeriğinin  $J_{nr}$  üzerindeki bu iyileştirme etkisi %2 SBS, %2 701 ve %2 611 gibi düşük katkı içeriğinde önemli bir şekilde meydana gelmekte daha sonra katkı içeriğinin artması ile bu iyileştirme etkisi azalarak devam etmektedir. Elastik geri dönme değerleri bütün sıcaklıklarda her üç modifikasyonda da katkı içeriğinin artması ile artmaktadır. Bu artış SBS modifikasyonunda 58 ve 64 °C’de katkı içeriğinin artması ile sürekli meydana gelirken 70 ve 76 °C’de %4 katkı içeriğinden sonra çok fazla değişmemektedir. Düşük gerilme seviyesinde olduğu gibi yüksek gerilme seviyesinde de tüm modifiyeli bağlayıcılar sıcaklık artışı ile esnekliğini daha iyi bir şekilde koruyabilmektedir. SBS modifikasyonunda  $J_{nr,diff}$  değerleri 58°C dışında tüm sıcaklıklarda katkı içeriği arttıkça  $J_{nr,diff}$  değerlerinde artış görünmektedir. Sıcaklığın artması ile her üç modifikasyonda ve katkıların birlikte kullanılması durumunda  $J_{nr,diff}$  değerleri olumsuz etkilenmektedir.
- SBS katkı içeriği (M1, M3 ve M5) arttıkça -6°C’de sünme rijitlik değerlerinde hafif bir artış meydana gelmiştir. -12°C ve -18°C’de ise katkı içeriği arttıkça sünme rijitlik değerlerinde azalma meydana gelmektedir. 701 elastomer(M6, M8 ve M10) katkı içeriği arttıkça tüm sıcaklıklarda sünme rijitlik değerlerinde hafif bir artış meydana geldikten sonra tekrardan azalış meydana gelmektedir. 611 elastomerinde ise katkı içeriği arttıkça tüm sıcaklıklarda sünme rijitlik değerlerinde hafif bir artış meydana geldikten sonra tekrardan azalış meydana gelmektedir.
- Kuvvet düktilite testinde en yüksek seviyeler M5, M10 ve M15 bağlayıcılarında elde edilmektedir. Katkı içeriğinin artması ile kuvvet düktilite değerleri her üç katkı tipinde de artmaktadır. Bağlayıcıların deformasyon enerjilerinin katkı içeriğinin artması ile artım azalmaktadır. Deformasyon enerjilerinde düzenli bir değişiklik yoktur. S2 katkısı S1 katkısına göre daha düşük deformasyon enerjisi vermektedir.
- Her üç katkı tipi içerisinde en fazla değişikliğin %4 katkı içeriğine sahip modifiyeli bağlayıcılarda olduğu belirlenmiştir. Katkı içeriği arttıkça transmitans değerlerinde

azalma meydana gelmektedir. SBS katkı oranı arttıkça C=C, S=O ve C=O indeks değerlerinde azalma meydana gelmektedir. 701 ve 611 katkı oranları arttıkça C=C ve S=O indeks oranlarında artış meydana gelirken C=O indeks değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Üç farklı elastomer içeren bağlayıcıların kısa dönemli yaşlandırılmasından sonra C=C, S=O ve C=O indeks değerlerinde artış meydana gelmektedir.

Bu tez çalışmasının sonucu olarak 701 ve 611 elastomerlerinin SBS elastomeriyle karşılaştırıldığı zaman olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Fakat tam olarak performansını incelemek için 701 ve 611 elastomerlerini Bitümlü Sıcak Karışım (BSK) numunelerine ilave edilerek BSK numunelerinin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmelidir. Ayrıca SBS katkılı BSK numunelerinin mekanik özellikleriyle karşılaştırılmalıdır. Mekanik performansları da belirlendikten sonra 701 ve 611 elastomerlerinin kullanım oranının artacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Kögmen, Z., 2014, Karayolu Taşımacılığının Diğer Taşımacılık Modlarıyla Karşılaştırılması Ve Sağladığı Avantajlar, Ulaştırma, Denizcilik Ve Haberleşme Bakanlığı, Ankara.
- [2] Sörensen, A., & Wichert, B. (2009). Asphalt and bitumen. Weinheim: Wiley.
- [3] Francken, L., 1998. Bituminous Binders and Mixes, London, Rilem Reports, E&FN Spon, p. 352.
- [4] Nicholls, C., 1998. Asphalt Surfacing, E & FN Spon, pp., 68-79.
- [5] *European Committee for Standardization EN 12597: Bitumen and Bituminous Binders Terminology*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2000.
- [6] Paliukait, M.; Vaitkusa, A.; Zofkab, A. Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology. In Proceedings of the 9th International Conference “Environmental Engineering” Selected Papers, Vilnius, Lithuania, 22–23 May 2014.
- [7] Read, J.; Witheoak, D. *The Shell Bitumen Handbook*, 5th ed.; Thomas Telford Publishing: London, UK, 2003.
- [8] Lesueur, D. The Colloidal Structure of Bitumen: Consequences on the Rheology and on the Mechanisms of Bitumen Modification. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2009, *145*, 42–82.
- [9] Olli-Ville, L. Low-Temperature Rheology of Bitumen and Its Relationships with Chemical and Thermal Properties. Ph.D. Thesis, School of Engineering, Aalto University, Espoo, Finland, 2015.
- [10] D’Melo, D.; Taylor, R. Constitution and Structure of Bitumens. In *The Shell Bitumen Handbook*, 6th ed.; Hunter, R.N., Self, A., Read, J., Eds.; ICE Publishing: London, UK, 2015; ISBN 978 0727758378.
- [11] McNally, T. Introduction to polymer modified bitumen (PmB). In *Polymer Modified Bitumen Properties and Characterisation*, 1st ed.; McNally, T., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2011.
- [12] Lu, X.; Isacson, U.; Ekblad, J. Phase Separation of SBS Polymer Modified Bitumens. *J. Mater. Civ. Eng.* 1999, *11*, 51–57.
- [13] Petersen, J.C. Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability: State of the Art. *Transp. Res. Rec.* 1984, *999*, 13–30.
- [14] Branthaver, J.F.; Petersen, J.C.; Robertson, R.E.; Duvall, J.J.; Kim, S.S.; Harnsberger, P.M.; Mill, T.; Ensley, E.K.; Barbour, F.A.; Schabron, J.F. *Binder Characterization and Evaluation-vol 2 Chemistry*; SHRP Report A-368; National Research Council: Washington, DC, USA, 1994.
- [15] Mortazavi, M.; Moulthrop, J.S. *SHRP Materials Reference Library*; SHRP report A-646; National Research Council: Washington, DC, USA, 1993.
- [16] *Strategic Highway Research: Special Report 260. Committee for Study for a Future Strategic Highway Research Program, Strategic Highway Research*; Transportation Research Board Special Report 260; National Research Council: Washington, DC, USA, 2001.
- [17] Jiménez-Mateos, J.M.; Quintero, L.C.; Rial, C. Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Fuel* 1996, *75*, 1691–1700.
- [18] Speight, J.C. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed.; Marcel Dekker: New York, NY, USA, 1999.
- [19] Ashoori, S.; Sharifi, M.; Masoumi, M.; Salehi, M.M. The Relationship between SARA Fractions and Crude Oil Stability. *Egypt. J. Pet.* 2017, *26*, 209–213.
- [20] Rostler, F.S. *Fractional Composition: Analytical and Functional Significance*; Hoiberg, A.J., Robert, E., Eds.; Krieger Publishing Company, Huntington: New York, NY, USA, 1979; Volume 2, pp. 151–222.

- [21] Corbett, L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Anal. Chem.* 1969, 41, 576–579.
- [22] Speight, J.C. Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil Gas Sci. Technol.* 2004, 59, 467–477.
- [23] Mullins, O. Optical Interrogation of Aromatic Moieties in Crude Oils and Asphaltenes. In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O., Sheu, E.Y., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1998; pp. 21–77, ISBN 978-1-4899-1615-0.
- [24] Piéri, N. Etude du Vieillissement Simulé et In-Situ des Bitumens Routiers Par IRTF et Fluorescence UV en Excitation-Emission Synchrones. Ph.D. Thesis, Aix-Marseille University, St-Joseph, France, 1995.
- [25] Scotti, R.; Montanari, L. Molecular structure and intermolecular interaction of asphaltenes by FT-IR, NMR, EPR. In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O., Sheu, E.Y., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1998; pp. 79–113, ISBN 978-1-4899-1615-0.
- [26] Bergmann, U.; Mullins, O.C.; Cramer, S.P. X-Ray Raman spectroscopy of carbon in asphaltene: Light element characterization with bulk sensitivity. *Anal. Chem.* 2000, 72, 2609–2612.
- [27] Michon, L.; Didier, M.; Jean-Pascal, P.; Bernard, H. Estimation of average structural parameters of bitumens by <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel* 1997, 76, 9–15.
- [28] Sheremata, J.M.; Gray, M.R.; Dettman, H.D.; McCaffrey, W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy Fuels* 2004, 18, 1377–1384.
- [29] Murgich, J.; Abanero, J.; Strausz, O. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy Fuels* 1999, 13, 278–286.
- [30] Mullins, O. Review of the Molecular Structure and Aggregation of Asphaltenes and Petroleomics. *Spe J.* 2008, 13, 48–57.
- [31] Becker, J.R. *Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes*; PennWell: Tulsa, OK, USA, 1997.
- [32] Dickie, J.P.; Yen, T.F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal. Chem.* 1967, 39, 1963–1968.
- [33] Speight, J.C. Molecular Models for Petroleum Asphaltenes and Implication for Asphalt Science and Technology. In Proceedings of the International Symposium on the Chemistry of Bitumens, Rome, Italy, 5–8 June 1991; pp. 154–207.
- [34] Yen, T.F.; Erdman, J.G.; Pollack, S.S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* 1961, 33, 1587–1594.
- [35] Sadeghi, M.A.; Chilingarian, G.V.; Yen, T.F. X-Ray Diffraction of Asphaltenes. *Energy Sources* 1986, 8, 99–123.
- [36] Sheu, E.Y.; De Tar, M.M.; Storm, D.A. Surface activity and dynamics of asphaltenes. In *Asphaltene Particles in Fossil Fuel Exploration, Recovery, Refilling and Production*; Sharma, M.K., Yen, T.F., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1994; pp. 115–121.
- [37] Roux, J.N.; Broseta, D.; Demésans, B. Study of asphaltene aggregation: Concentration and solvent quality effects. *Langmuir* 2001, 17, 5085–5092.
- [38] Pryanto, S.; Mansoori, G.A.; Suwono, A. Measurement of property relationships of nano structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent. *Chem. Eng. Sci.* 2001, 56, 6933–6939.
- [39] Mullins, O. *Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O., Sheu, E.Y., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1998; ISBN 978-1-4899-1615-0.
- [40] Fotland, P.; Anfindsen, H. Conductivity of asphaltenes. In *Structures and Dynamics of Asphaltenes*; Mullins, O., Sheu, E.Y., Eds.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1998; pp. 247–266.
- [41] Taylor, S.E. The electrodeposition of asphaltenes and implication for asphaltene structure and stability in crude and residual oils. *Fuels* 1998, 77, 821–828.

- [42] Swanson, J.M. A contribution to the physical chemistry of the asphalts. *J. Phys. Chem.* 1942, *46*, 141–150.
- [43] Marruska, S.; Rao, B.M.L. The role of polar species in the aggregation of asphaltenes. *Fuel Sci. Technol. Int.* 1987, *5*, 119–168.
- [44] Fotland, P.; Anfidsen, H.; Fadnes, F.H. Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity. *Fluid Phase Equilib.* 1993, *82*, 157–164.
- [45] Mozaffari, S.; Tchoukov, P.; Atias, J.; Czarnecki, J.; Nazemifard, N. Effect of Asphaltene Aggregation on Rheological Properties of Diluted Athabasca Bitumen. *Energy Fuels* 2015, *29*, 5595–5599.
- [46] Mozaffari, S.; Tchoukov, P.; Mozaffari, A.; Atias, J.; Czarnecki, J.; Nazemifarda, N. Capillary driven flow in nanochannels—Application to heavy oil rheology studies. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2017, *513*, 178–187.
- [47] Fang, L.; Shaghayegh, D.; Nelya, A.; Charles, M.; Sanjoy, B.; Pauchard, V. Mixture Effect on the Dilatation Rheology of Asphaltenes-Laden Interfaces. *Langmuir* 2017, *33*, 1927–1942.
- [48] Duran, J.A.; Casas, Y.; Xiang, Li; Zhang, L.; Hongbo Zeng, H.; Yarranton, H.W. Nature of Asphaltene Aggregates. *Energy Fuels* 2018, *1*, doi:10.1021/acs.energyfuels.8b03057.
- [49] Gawel, I.; Czechowski, F. Study of saturated components in asphalt. *Pet. Sci. Technol.* 1997, *15*, 729–742.
- [50] Polacco, G.; Filippi, S.; Merusi, F.; Stastna, G. A review of the fundamentals of polymer modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015, *224*, 72–112.
- [51] Koots, J.A.; Speight, J.G. Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel* 1975, *54*, 179–184.
- [52] Yarranton, H.W.; Fox, W.A.; Svrcek, W.Y. Effect of Resins on Asphaltene Self-Association and Solubility. *Can. J. Chem. Eng.* 2007, *85*, 635–642.
- [53] Boutevin, B.; Pietrasanta, Y.; Robin, J.J. Bitumen-Polymer Blends for Coatings Applied to Roads and Public Constructions. *Prog. Org. Coat.* 1989, *17*, 221–249.
- [54] Polacco, G.; Stastna, J.; Biondi, D.; Zanzotto, L. Relation Between Polymer Architecture and Nonlinear Viscoelastic Behaviour of Modified Asphalts. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006, *11*, 230–245.
- [55] Walkering, C.P.; Vonk, W.C.; Whiteoak, C.D. Improved Asphalt Properties Using SBS modified Bitumens. *Shell Bitum. Rev.* 1992, *66*, 9–11.
- [56] Rodrigues, C.; Hanumanthgari, R. Polymer modified bitumens and other modified binders. In *The Shell Bitumen Handbook*, 6th ed.; Hunter, R.N., Self, A., Read, J., Eds.; ICE Publishing: London, UK, 2015; ISBN978-0727758378.
- [57] Becker, Y.; Méndez, M.P.; Rodríguez, Y. Polymer Modified Asphalt. *Vis. Tecnol.* 2001, *9*, 39–50.
- [58] Polacco, G.; Berlincioni, S.; Biondi, D.; Stastna, J.; Zanzotto, L. Asphalt Modification with Different Polyethylene-Based Polymers. *Eur. Polym. J.* 2005, *41*, 2831–2844.
- [59] Punith, V.S.; Veeraragavan, A. Behaviour of asphalt concrete mixtures with reclaimed poly ethylene as additive. *J. Mater. Civ. Eng.* 2007, *19*, 500–507.
- [60] Lesueur, D.; Gérard, J.-F. Polymer modified Asphalts as Viscoelastic Emulsions. *J. Rheol.* 1998, *42*, 1059–1074.
- [61] Isacson, U.; Lu, X. Testing and Appraisal of Polymer Modified Road Bitumens-State of the Art. *Mater. Struct.* 1995, *28*, 139–159.
- [62] Stastna, J.; Zanzotto, L.; Vacin, O.J. Viscosity Function in Polymer-modified Asphalts. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, *259*, 200–207.
- [63] Ameri, M.; Mansourian, A.; Sheikhmotevali, A.H. Investigating Effects of Ethylene Vinyl Acetate and Gilsonite Modifiers Upon Performance of Base Bitumen Using Superpave Tests Methodology. *Constr. Build. Mater.* 2012, *36*, 1001–1007.

- [64] Stroup-Gardiner, M.; Newcomb, D.E. *Polymer Literature Review*; September. Report N°: MN/RC-95/27; Minnesota Department of Transportation, USA: Saint Paul, MN, USA, 1995.
- [65] Iatridi, Z.; Tsitsilianis, C. Water-Soluble Stimuli Responsive Star-Shaped Segmented Macromolecules. *Polymers* 2011, 3, 1911–1933.
- [66] Availableonline: [https://www.eastman.com/Markets/Tackifier\\_Center/Pages/Block\\_Copolymer.aspx](https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Pages/Block_Copolymer.aspx) (accessed on 3 July 2018)
- [67] Chen, J.S.; Liao, M.C.; Shiah, M.S. Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model. *J. Mater. Civ. Eng.* 2002, 14, 224–229.
- [68] Airey, G.D. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens. *Fuel* 2003, 82, 1709–1719.
- [69] Masson, J.F.; Collins, P.; Robertson, G.; Woods, J.R.; Margeson, J. Thermodynamics Phase Diagrams and Stability of Bitumen-Polymer Blends. *Energy Fuels* 2003, 17, 714–724.
- [70] Wen, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Fan, Y. Rheological Characterization of Storage-Stable SBS Modified Asphalts. *Polym. Test.* 2002, 21, 295–302.
- [71] Wang, T.; Yi, T.; Yuzhen, Z. Compatibility of SBS-modified Asphalt. *Pet. Sci. Technol.* 2010, 28, 764–772.
- [72] Galooyak, S.S.; Dabir, B.; Nazarbeygi, A.E.; Moeini, A. Rheological Properties and Storage Stability of Bitumen/SBS/Montmorillonite Composites. *Constr. Build. Mater.* 2010, 24, 300–307.
- [73] Krauss, G. Modification of Asphalt by Block Polymers of Butadiene and Styrene. *Rubber Chem. Technol.* 1982, 55, 1389–1402.
- [74] Wloczyński, P.; Vidal, A.; Papirer, E.; Gauvin, P. Relationships Between Rheological Properties, Morphological Characteristics and Composition of Bitumen-Styrene Butadiene Styrene Copolymers Mixes. I. A Three Phase System. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 65, 1595–1607.
- [75] Lu, X.; Isacson, U. Compatibility and Storage Stability of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens. *Mater. Struct.* 1997, 30, 618–626.
- [76] Nikolaidis, A. *Highway Engineering Pavements, Materials and Control of Quality*, 1st ed.; CRC Press Taylor & Francis: Boca Raton, FL, USA, 2014; ISBN 9781466579972.
- [77] Pyshyev, S.; Gunka, V.; Grytsenko, Y.; Bratychack, M. Polymer modified bitumen: Review. *Chem. Chem. Technol.* 2016, 10, 631–636.
- [78] Dinnen, A. Epoxy bitumen binders for critical road conditions. In Proceedings of the 2nd Eurobitume, Cannes, France, 7–9 October 1981; p. 294.
- [79] Chan, C.H.; Sabu, T.; Pothan, L.A.; Maria, H.J. Composites and Nanocomposites. In *Natural Rubber Materials (Vol. 2)*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2013; ISBN 978-1-84973-631-2.
- [80] Kohjiya, S. *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, 1st ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2014; ISBN 9780857096838.
- [81] Van Krevelen, D.W.; Te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4th ed.; Elsevier: Oxford, UK, 2009; ISBN 9780080548197.
- [82] Mark, J.E. (Ed.) *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; Springer-Verlag: New York, NY, USA, 1996; ISBN 978-0-387-31235-4.
- [83] Studebaker, M.L. Effect of Curing Systems on Selected Physical Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *Rubber Chem. Technol.* 1966, 39, 1359–1381.
- [84] Wen, Y.; Wang, Y.; Zhao, K.; Sumalee, A. The use of natural rubber latex as a renewable and sustainable modifier of asphalt binder. *Int. J. Pavement Eng.* 2017, 8, 547–559.
- [85] Shaffie, E.; Ahmad, J.; Arshad, A.K.; Kamarudin, F. Stripping Performance and Volumetric Properties Evaluation of Hot Mix Asphalt (HMA) Mix Design Using Natural Rubber Latex Polymer Modified Binder (NRMB). In *INCIEC*; Springer: Singapore, 2014.

- [86] Saad, A.A.; Yusof, I.B.; Hermadi, M.; Marwan, B.S.; Alfergani, M.B.S. Pavement Performance with Carbon Black and Natural Rubber (Latex). *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 2013, 2, 124–129.
- [87] Krishnapriya, M.G. Performance Evaluation of Natural Rubber Modified Bituminous Mixes. *Int. J. Civ. Struct. Environ. Infrastruct. Eng. Res. Dev.* 2015, 5, 121–134.
- [88] Nrachai, T.; Chayatan, P.; Direk, L. The modification of asphalt with natural rubber latex. *Proc. East. Asia Soc. Transp. Stud.* 2005, 5, 679–694.
- [89] Okieimen, F.E.; Akinlabi, A.K. Processing characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber and liquid natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 85, 1070–1076.
- [90] Ibeagi, U.M.; Okereke, S.; Okpareke, O.C.; Ukoha, P.O. Studies on the Modifications of Asphalt Binder Using Some Selected Polymers. *Int. J. Chem. Sci.* 2012, 10, 2048–2056.
- [91] Azahar, N.B.M.; Hassan, N.A.; Jaya, R.P.; Mahmud, M.Z.H. An overview on natural rubber application for asphalt modification. *Int. J. Agric. For. Plant.* 2016, 2, 212–218.
- [92] Vural K k, B.;  olak, H. Laboratory comparison of crumb rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt. *Constr. Build. Mater.* 2011, 25, 3204–3212.
- [93] Wang, H.; You, Z.; Mills-Bealeb, J.; Haoa, P. Laboratory evaluation on high temperature viscosity and low temperature stiffness of asphalt binder with high percent scrap tire rubber. *Constr. Build. Mater.* 2012, 26, 583–590.
- [94] Mashaan, N.S.; Karim, M.R. Waste tyre rubber in asphalt pavement modification. *Mater. Res. Innov.* 2014, 18 (Suppl. 6), S6–S9.
- [95] Grechanovskii, V.A.; Ya Poddubnyi, I.; Ivanova, L.S. Molecular Structure and Macroscopic Properties of Synthetic Cis-Poly(Isoprene). *Rubber Chem. Technol.* 1974, 47, 342–356.
- [96] Flory, P.J. Effects of Molecular Structure on Physical Properties of Butyl Rubber. *Rubber Chem. Technol.* 1946, 19, 552–598.
- [97] Olivares, H.F.; Schultz, W.B.; Fernández, A.M.; Moro, B.C. Rubber-modified Hot Mix Asphalt Pavement by Dry Process. *Int. J. Pavement Eng.* 2009, 10, 277–288.
- [98] Hassan, N.A.; Airey, G.D.; Jaya, R.P.; Mashros, N.; Aziz, M.M. A Review of Crumb Rubber Modification in Dry Mixed Rubberised Asphalt Mixtures. *J. Teknol.* 2014, 70, 127–134.
- [99] Lo Presti, D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Constr. Build. Mater.* 2013, 49, 863–881.
- [100] *Standard Specification for Asphalt-Rubber Binder, D 6114–97*; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2002.
- [101] Valkering, C.P.; Vonk, W. Thermoplastic rubbers for the modification of bitumens: Improved elastic recovery for high deformation resistance of asphalt mixes. In Proceedings of the 15th Australian Road Research Board (ARRB) Conference; Darwin, Australia, 26–31 August 1999; pp. 1–19.
- [102] Krutz, N.C.; Siddharthan, R.; Stroup-Gardiner, M. Investigation of rutting potential using static creep testing on polymer-modified asphalt concrete mixtures. *Transp. Res. Rec.* 1991, 1317, 100–118.
- [103] Collins, J.H.; Bouldin, M.G.; Gelles, R.; Berker, A. Improved performance of paving asphalts by polymer modification (with discussion). In Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists Technical Sessions, Seattle, DC, USA, 4–6 March 1991; pp. 43–79.
- [104] Bouldin, M.G.; Collins, J.H.; Berker, A. Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends. *Rubber Chem. Technol.* 1991, 64, 577–600.
- [105] Wardlaw, K.R.; Shuler, S. (Eds.) *Polymer Modified Asphalt Binders*; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 1992; ISBN 0-8031-1413-3.
- [106] Stock, A.F.; Arand, W. Low temperature cracking in polymer modified binders. In Proceedings of the Asphalt Paving Technology, Austin, TX, USA, 22–24 March 1993; pp. 23–53.

- [107] Aglan, H. Polymeric additives and their role in asphaltic pavements. Part I: Effect of additive type on the fracture and fatigue behavior. *J. Elastomers Plast.* 1993, 25, 307–321.
- [108] Bahia, H.U.; Anderson, D.A. Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders (with discussion). In Proceedings of the Asphalt Paving Technology, Austin, TX, USA, 22–24 March 1993; pp. 93–129.
- [109] Elmore, W.E.; Thomas, W.K.; Mansour, S.; Bolzan, P. *Long-Term Performance Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Concrete Pavements*; Report No.: FHWA-TX-94+1306-1F; Federal Highway Administration: Washington, DC, USA, 1993.
- [110] Bonemazzi, F.; Braga, V.; Corrieri, R.; Giavarini, C. Characteristics of polymers and polymer modified binders. *Transp. Res. Rec.* 1996, 1535, 36–47.
- [111] Brulè, B. Polymer-modified asphalt cements used in the road construction industry: Basic principles. *Transp. Res. Rec.* 1996, 1535, 48–53.
- [112] Adedeji, A.; Grünfelder, T.; Bates, F.S.; Macosko, C.W.; Stroup-Gardiner, M.; Newcomb, D.E. Asphalt modified by SBS triblock copolymer: Structures and properties. *Polym. Eng. Sci.* 1996, 36, 1707–1723.
- [113] Shin, E.E.; Bhurke, A.; Edward, S.; Rozeveld, S.; Drzal, L.T. Microstructure, morphology, and failure modes of polymer-modified asphalts. *Transp. Res. Rec.* 1996, 1535, 61–73.
- [114] Loeber, L.; Durand, A.; Muller, G.; Morel, J.; Sutton, O.; Bargiacchi, M. New investigations on the mechanism of polymer–bitumen interaction and their practical application for binder formulation. In Proceedings of the 1st Eurasphalt & Eurobitume Congress, Congress Paper No. 5115, Strasbourg, France, 7–10 May 1996.
- [115] Gahvari, F. Effects of thermoplastic block copolymers on rheology of asphalt. *J. Mater. Civ. Eng.* 1997, 9, 111–116.
- [116] Giavarini, C.; De Filippis, P.; Santarelli, M.L.; Scarsella, M. Production of stable polypropylene-modified bitumens. *Fuel* 1996, 75, 681–686.
- [117] Rojo, E.; Fernández, M.; Peña, J.J.; Peña, B. Rheological aspects of blends of metallocene-catalysed atactic polypropylenes with bitumen. *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44, 1792–1789.
- [118] González, O.; Muñoz, M.E.; Santamaría, A. Bitumen/polyethylene blends: Using m-LLDPEs to improve stability and viscoelastic properties. *Rheol. Acta* 2006, 45, 603–610.
- [119] Henderson, G. Bituminous Binders and Process of Making Same from Coal-Tar Pitch U.S. Patent 1264932, 30 July 1917.
- [120] Gagle, D.W.; Draper, H.L. High Ductility Asphalt. U.S. Patent 4130516, 12 April 1976.
- [121] Wen, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Sun, K.; Chen, Z. Vulcanization characteristics of asphalt/SBS blends in the presence of sulphur. *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 82, 989–996.
- [122] Wen, G.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Sun, K. Improved properties of SBS modified asphalt with dynamic vulcanization. *Polym. Eng. Sci.* 2002, 42, 1070–1081.
- [123] Chen, J.S.; Huang, C.C. Fundamental characterization of SBS-modified asphalt mixed with sulphur. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 103, 2817–2825.
- [124] Zhang, F.; Yu, J.; Wu, S. Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulphur-modified asphalts. *J. Hazard Mater.* 2010, 182, 507–517.
- [125] Zhang, F.; Yu, J.; Han, J. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS-and SBS/sulphur-modified asphalts. *Constr. Build. Mater.* 2011, 25, 129–137.
- [126] Masson, J.-F.; Gagné, M. Polyphosphoric Acid (PPA)-Modified Bitumen: Disruption of the Asphaltenes Network Based on the Reaction of Non-basic Nitrogen with PPA. *Energy Fuels* 2008, 22, 3402–3406.
- [127] Miknis, F.P.; Thomas, K.P. NMR Analysis of Polyphosphoric Acid-modified Bitumens. *Road Mater. Pavement Des.* 2008, 9, 59–72.

- [128] Jaroszek, H. Polyphosphoric acid (PPA) in road asphalts modification. *CHEMIK* 2012, 66, 1340–1345.
- [129] García-Morales, M. Dodecylbenzenesulfonic Acid as a Bitumen Modifier: A Novel Approach to Enhance Rheological Properties of Bitumen. *Energy Fuels* 2017, 31, 5003–5010.
- [130] Herrington, P.R.; Wu, Y.; Forbes, M.C. Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids. *Fuel* 1999, 78, 101–110.
- [131] Kang, Y.; Wang, F.; Chen, Z. Reaction of asphalt and maleic anhydride: Kinetics and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2010, 164, 230–237.
- [132] Cong, P.; Chen, S.; Chen, H. Preparation and properties of bitumen modified with the maleic anhydride grafted styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. *Polym. Eng. Sci.* 2011, 51, 1273–1279.
- [133] Marzocchi, A.; Roberts, M.G.; Bolen, C.E. Asphalt Compositions Modified with Organo Silane Compounds. U.S. Patent US4292371A, 24 March 1980.
- [134] Peng, C.; Chen, P.; You, Z.; Lv, S.; Zhang, R.; Xu, F.; Zhang, H.; Chen, H. Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates. *Constr. Build. Mater.* 2018, 169, 591–600.
- [135] Cuadri, A.A.; Partal, P.; Navarro, F.J.; García-Morales, M.; Gallegos, C. Bitumen chemical modification by thiourea dioxide. *Fuel* 2011, 90, 2294–2300.
- [136] Ouyang, C.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Preparation and properties of styrene-butadiene-styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound. *Polym. Degrad. Stab.* 2005, 87, 309–317.
- [137] Ouyang, C.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Thermo-rheological properties and storage stability of SEBS/kaolinite clay compound modified asphalts. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 446–457.
- [138] Ouyang, C.; Wang, S.; Zhang, Y.; Zhang, Y. Low-density polyethylene/silica compound modified asphalts with high-temperature storage stability. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 472–479.
- [139] Yu, J.; Wang, L.; Zeng, X.; Wu, S.; Li, B. Effect of montmorillonite on properties of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumen. *Polym. Eng. Sci.* 2007, 47, 1289–1295.
- [140] Polacco, G.; Kříž, P.; Filippi, S.; Stastna, J.; Biondi, D.; Zanzotto, L. Rheological properties of a spalt/SBS/clay blends. *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 3512–3521.
- [141] Zhang, B.; Xi, M.; Zhang, D.; Zhang, H.; Zhang, B. The effect of styrene-butadiene rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt. *Constr. Build. Mater.* 2009, 23, 3112–3117.
- [142] Golestani, B.; Nejad, F.M.; Galooyak, S.S. Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. *Constr. Build. Mater.* 2012, 35, 197–203.
- [143] Jasso, M.; Bakos, D.; MacLeod, D.; Zanzotto, L. Preparation and properties of conventional asphalt modified by physical mixtures of linear SBS and montmorillonite clay. *Constr. Build. Mater.* 2013, 38, 759–765.
- [144] Zhang, H.; Yu, J.; Wang, H.; Xue, L. Investigation of microstructures and ultraviolet aging properties of organo-montmorillonite/SBS modified bitumen. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 129, 769–776.
- [145] Zanzotto, L.; Stastna, J.; Vacin, O. Thermomechanical properties of several polymer modified asphalts. *Appl. Rheol.* 2000, 10, 134–144.
- [146] Hesp, S.; Hoare, T.R.; Roy, S.D. Low-temperature fracture in reactive ethylene-terpolymer-modified asphalt binders. *Int. J. Pavement Eng.* 2002, 3, 153–159.
- [147] Polacco, G.; Stastna, J.; Biondi, D.; Antonelli, F.; Vlachovicova, Z.; Zanzotto, L. Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 280, 366–373.
- [148] Yeh, P.H.; Nien, Y.-H.; Chen, J.-H.; Chen, W.-C.; Chen, J.-S. Thermal and rheological properties of maleated polypropylene modified asphalt. *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 1152–1158.

- [149] Fu, H.; Xie, L.; Dou, D.; Li, L.; Yu, M.; Yao, S. Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer. *Constr. Build. Mater.* 2007, *21*, 1528–1533.
- [150] Wang, Q.; Liao, M.; Wang, Y.; Ren, Y. Characterization of end functionalized styrene butadiene–styrene copolymers and their application in modified asphalt. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, *103*, 8–16.
- [151] Navarro, F.J.; Partal, P.; García-Morales, M.; Martínez-Boza, F.J.; Gallegos, C. Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated polymer. *Fuel* 2007, *86*, 2291–2299.
- [152] Li, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y. The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen. *Constr. Build. Mater.* 2008, *22*, 1067–1073.
- [153] Martin-Alfonso, M.J.; Partal, P.; Navarro, F.J.; García-Morales, M.; Gallegos, C. Use of an MDI functionalized reactive polymer for the manufacture of modified bitumen with enhanced properties for roofing applications. *Eur. Polym. J.* 2008, *44*, 1451–1461.
- [154] Martin-Alfonso, M.J.; Partal, P.; Navarro, F.J.; García-Morales, M.; Gallegos, C. Role of water in the development of new isocyanate-based bituminous products. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, *47*, 6933–6940.
- [155] Martin-Alfonso, M.J.; Partal, P.; Navarro, F.J.; García-Morales, M.; Bordado, J.C.M.; Diogo, A.C. Effect of processing temperature on the bitumen/ MDI–PEG reactivity. *Fuel Process. Technol.* 2009, *90*, 525–530.
- [156] Navarro, F.J.; Partal, P.; García-Morales, M.; Martín-Alfonso, M.J.; Martínez-Boza, F.; Gallegos, C.; Bordado, J.C.M.; Diogo, A.C. Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis. *J. Ind. Eng. Chem.* 2009, *15*, 458–464.
- [157] Carrera, V.; Partal, P.; García-Morales, M.; Gallegos, C.; Páez, A. Influence of bitumen colloidal nature on the design of isocyanate-based bituminous products with enhanced rheological properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, *48*, 8464–8470.
- [158] Carrera, V.; Garcia-Morales, M.; Partal, P.; Gallegos, C. Novel bitumen/isocyanate-based reactive polymer formulations for the paving industry. *Rheol. Acta* 2010, *49*, 563–572.
- [159] Shvokhin, M.; Garcia-Morales, M.; Partal, P.; Cuadri, A.A. Rheological behaviour of polymer-modified bituminous mastics: A comparative analysis between physical and chemical modification. *Constr. Build. Mater.* 2012, *27*, 234–240.
- [160] Syroezhko, A.M.; Begak, O.Y.; Fedorov, V.V.; Gusarova, E.N. Modification of paving asphalts with sulphur. *Russ. J. Appl. Chem.* 2003, *76*, 491–496.
- [161] Petrossi, U. Modifizierte Bitumen und Verahren zu Ihrer Herstellung. U.S. Patent 3803066, 22 February 1971.
- [162] Maldonado, P.; Mas, J.; Phung, T.K. Process for Preparing Bitumen-Polymer Compositions. U.S. Patent 4145322, 20 March 1979.
- [163] Martinez-Estrada, A.; Chávez-Castellanos, A.E.; Herrera-Alonso, M.; Herrera-Najera, R. Comparative study of the effect of sulphur on the morphology and rheological properties of SB- and SBS-modified asphalt. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *115*, 3409–3422.
- [164] Chevillard, C.; Buras, P.; Kelly, K.P.; Butler, J.R. Method for Preparation of Stable Bitumen Polymer Compositions. U.S. Patent 6441065, 27 July 2004.
- [165] Ho, S.; MacLeod, D.; Brown, J.; Gee, L.; Zanzotto, L. Process of Polymer Modified Asphalt Preparation. U.S. Patent 0118395 A1, 14 January 2014.
- [166] Sun, D.; Ye, F.; Shi, F.; Lu, W. Storage stability of SBS-modified road asphalt: Preparation, morphology, and rheological properties. *Pet. Sci. Technol.* 2006, *24*, 1067–1077.
- [167] Gedik A.; Lav A.H. Analytical, morphological, and rheological behavior of sulfur-extended-binder. *Can. J. Civ. Eng.* 2016, *43*, 532–541.
- [168] Hagenbach, G.; Maldonado, P.; Maurice, J. Process for Preparing Bitumen-Polymer Compositions, Application to These Compositions of the Obtention of Coverings and Mother Solution of Polymers Usable for the Obtention of the Said Compositions. U.S. Patent 4554313A, 9 June 1983.

- [169] Lee, D. Modification of asphalt and asphalt paving mixtures by sulfur additives. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1975, 14, 171–177.
- [170] De Filippis, P.; Giavarini, C.; Santarelli, M.L. Reaction of visbreaker bitumens with sulfur. *Pet. Sci. Technol.* 1997, 15, 743–753.
- [171] De Filippis, P.; Giavarini, C.; Santarelli, M.L. Sulphur-extended asphalt: Reaction kinetics of H<sub>2</sub>S evolution. *Fuel* 1998, 77, 459–463.
- [172] Kelly, K.P.; Butler, J.R. Method for Preparation of Stable Bitumen Polymer Compositions. U.S. Patent 6180697 B1, 5 July 2002.
- [173] Butler, J.R.; Kelly, K.P. Method for Preparing Asphalt and Polymer Compositions Incorporating Multi- Component Crosslinking Agents. U.S. Patent 6,407,152 B1, 28 November 2000.
- [174] Butler, J.R.; Kelly, K.P.; Buras, P. Method for Preparation of Stable Bitumen Polymer Compositions. U.S. Patent 0073761A1, 4 September 1999.
- [175] Schermer, W.E.M.; Steernberg, K. Preparation Process for Polymer-Modified Bitumen. U.S. Patent 5719216A, 21 September 1996.
- [176] Kodrat, I.; Sohn, D.; Hesp, S.A.M. Comparison of polyphosphoric acid-modified asphalt binders with straight and polymer-modified materials. *Transp. Res. Rec.* 2007, 1998, 47–55.
- [177] Ashry, E.S.H.; Awad, L.; El Zaher, M.A.; Elkharashe, E.; Bkheat, A.A. Modification of asphalt properties. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 2008, 24, 273–285.
- [178] Huang, S.C.; Turner, T.; Miknis, F.; Thomas, K. Long-term aging characteristics of polyphosphoric acidmodified asphalts. *Transp. Res. Rec.* 2008, 2051, 1–7.
- [179] Masson, J.F.; Collins, P.; Woods, J.R.; Bundalo-Perc, S.; Margeson, J. Chemistry and effects of polyphosphoric acid on the microstructure, molecular mass, glass transition temperatures and performance grades of asphalts. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2009, 78, 403–430.
- [180] Baumgardner, G.L. Why and how of polyphosphoric acid modification—An industry perspective. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 663–678.
- [181] Bennert, T.; Martin, J.V. Polyphosphoric acid in combination with styrene butadiene styrene block copolymer-laboratory mixture evaluation. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 773–791.
- [182] D'Angelo, J.A. Effect of poly phosphoric acid on asphalt binder properties. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 679–693.
- [183] McGennis, R.B. Case study: Implementation of polyphosphoric acid modification of asphalt binders and related experience. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 793–816.
- [184] Romagosa, E.E.; Maldonado, R.; Fee, D.; Dongre, R. Polyphosphoric acid binder modification. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2010, 79, 743–771.
- [185] Li, X.; Clyne, T.; Reinke, G.; Johnson, E.N. Laboratory evaluation of asphalt binders and mixtures containing polyphosphoric acid. *Transp. Res. Rec.* 2011, 2210, 47–56.
- [186] Huang, S.C.; Miknis, F.P.; Schuster, W.; Salmans, S.; Farrar, M.; Boysen, R. Rheological and chemical properties of hydrated lime and polyphosphoric acid-modified asphalts with long-term aging. *J. Mater. Civ.Eng.* 2011, 23, 628–637.
- [187] De Fatima, A.A.M.; de Freitas, V.C.L.; Pasa, V.M.D.; Leite, L.F.M. Weathering aging of modified asphalt binders. *Fuel Process. Technol.* 2013, 115, 19–25.
- [188] Zhang, F.; Hu, C. Influence of aging on thermal behaviour and characterization of SBR compound-modified asphalt. *J. Anal. Calorim.* 2014, 115, 1211–1218.
- [189] Orange, G.; Jean-Valery, M.; Menapace, A.; Hemsley, M.; Baumgardner, G.L. Rutting and moisture resistance of asphalt mixtures containing polymer and polyphosphoric acid modified bitumen. *Road Mater.Pavement Des.* 2004, 5, 323–354.
- [190] Baumgardner, G.L.; Masson, J.-F.; Hardee, J.R.; Menapace, A.M.; William, A.G. Polyphosphoric acid modified asphalt: Proposed mechanisms. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2005, 74, 283–305.

- [191] Thomas, K.P.; Turner, T.F. Polyphosphoric-acid modification of asphalt binders—Impact on rheological and thermal properties. *Road Mater. Pavement Des.* 2008, 9, 181–205.
- [192] Oliviero Rossi, C.; Spadafora, A.; Teltayev, B.; Izmailova, G.; Amerbayev, Y.; Bortolotti, V. Polymer modified bitumen: Rheological properties and structural characterization. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2015, 480, 390–397.
- [193] Zhang, F.; Hu, C. The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulphur. *Constr. Build. Mater.* 2013, 43, 461–468.
- [194] Selvavathi, V.; Sekar, V.A.V.; Sriram, V.; Sairam, B. Modifications of bitumen by elastomer and reactive polymer—A comparative study. *Pet. Sci. Technol.* 2002, 20, 535–547.
- [195] Pérez-Lepe, A.; Martínez-Boza, F.J.; Attane, P.; Gallegos, C. Destabilization mechanism of polyethylenemodified bitumen. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 260–267.
- [196] Bulatović, V.O.; Rek, V.; Markovic, J. Rheological properties of bitumen modified with ethylene butylacrylate glycidylmethacrylate. *Polym. Eng. Sci.* 2014, 54, 1056–1065.
- [197] Perez-Lepe, A.; Martínez-Boza, F.J.; Gallegos, C. High temperature stability of different polymer-modified bitumens: A rheological evaluation. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 103, 1166–1174.
- [198] Kawakami, A.; Ando, K. Curable Composition. U.S. Patent 7452930B2, 24 October 2006.
- [199] Duty, R.C.; Liu, H.F. Study of the reaction of maleic anhydride with Illinois bituminous coal. *Fuel* 1980, 59, 546–550.
- [200] Zher'akova, G.; Kochkan'an, R. Reactivity and structure investigation of coals in reaction with dienophiles. *Fuel* 1990, 69, 898–901.
- [201] Nadkarni, V.M.; Shenoy, A.V.; Mathew, J. Thermomechanical behaviour of modified asphalts. *J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1985, 24, 478–484.
- [202] Becker, Y.M.; Muller, A.J.; Rodriguez, Y. Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 1772–1782.
- [203] Ray, S.S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539–1641.
- [204] Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 2000, 28, 1–63.
- [205] Paul, D.R.; Robeson, L.M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* 2008, 49, 3187–3204.
- [206] Blumstein, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degradation of the inserted polymers. *J. Polym. Sci. A* 1965, 3, 2665–2673.
- [207] Krishnamoorti, R.; Vaia, R.A.; Giannelis, E.P. Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1728–1734.
- [208] Liu, X.; Wu, Q.; Berglund, L.; Jiaqi, F.; Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene grafted-maleic anhydride alloys. *Polymer* 2001, 42, 8235–8239.
- [209] Tjong, S.C.; Bao, S.P. Impact fracture toughness of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites toughened with a maleated styrene/ethylene butylene/styrene elastomer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2005, 43, 585–595.
- [210] González, I.; Eguiazábal, J.I.; Nazábal, J. Nanocomposites based on a polyamide 6/maleated styrenebutylene- co-ethylene-styrene blend: Effects of clay loading on morphology and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 2006, 42, 2905–2913.
- [211] Wang, H.; Zeng, C.; Elkovitch, M.; Lee, L.J.; Koelling, K.W. Processing and properties of polymeric nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* 2001, 41, 2036–2046.
- [212] Yurekli, K.; Karim, A.; Amis, E.J.; Krishnamoorti, R. Influence of layered silicates on the phase-separated morphology of PS—PVME Blends. *Macromolecules* 2003, 36, 7256–7267.
- [213] Si, M.; Araki, T.; Ade, H.; Kilcoyne, A.L.D.; Fisher, R.; Sokolov, J.C.; Rafailovich, M.H. Compatibilizing bulk polymer blends by using organoclays. *Macromolecules* 2006, 39, 4793–47801.

- [214] Vo, L.T.; Giannelis, E.P. Compatibilizing poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 blends with nanoclay. *Macromolecules* 2007, *40*, 8271–8276.
- [215] Chow, W.S.; MohdIshak, Z.A.; Karger-Kocsis, J. Morphological and rheological properties of polyamide 6/poly(propylene)/organoclay nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* 2005, *290*, 122–127.
- [216] Fang, Z.; Xu, Y.; Tong, L. Free-volume hole properties of two kinds thermoplastic nanocomposites based on polymer blends probed by positron annihilation lifetime spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, *102*, 2463–2469.
- [217] Filippi, S. Effects of organoclay on morphology and properties of nanocomposites based on LDPE/PA-6 Blends without and with SEBS-g-MA compatibilizer. *Polym. Eng. Sci.* 2009, *49*, 1187–1197.
- [218] Wang, Y.P.; Liu, D.J.; Li, Y.F.; Gao, J.M. Preparation and properties of asphalts modified with SBS/organobentonite blends. *Polym. Polym. Compos.* 2006, *14*, 403–411.
- [219] Merusi, F.; Giuliani, F.; Filippi, S.; Polacco, G. A model combining structure and properties of a 160/220 bituminous binder modified with polymer/clay nanocomposites. A rheological and morphological study. *Mater. Struct.* 2013, *47*, 819–838.
- [220] Zhang, J.; Wang, J.; Wu, Y.; Sun, W.; Wang, Y. Investigation on thermo-rheological properties and stability of SBR modified asphalts containing palygorskite clay. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, *113*, 2524–2535.
- [221] Sureshkumar, M.S.; Filippi, S.; Polacco, G.; Kazatchkov, I.; Stastna, J.; Zanzotto, L.; Internal structure and linear viscoelastic properties of EVA/asphalt nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 2010, *46*, 621–633.
- [222] Sureshkumar, M.S.; Stastna, J.; Polacco, G.; Filippi, S.; Kazatchkov, I.; Zanzotto, L. Rheology of bitumen modified by EVA—Organoclay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, *118*, 557–565.
- [223] Shafabakhsh, G.; Rajabi, M.; Sahaf, A. (2019). The fatigue behavior of SBS/nanosilica composite modified asphalt binder and mixture, *Construction and Building Materials*, cilt 229
- [224] Hao, G.; Wang, Y.; Zhao, K.; Huang, W. (2020). Property changes of SBS modified asphalt binders during short-term aging and implications on quality management, *Construction and Building Materials*, cilt 244.
- [225] Cong, P.; Wang, J.; Zhou, Z.; Zhang, H. (2020). Preparation of rejuvenating agent and property evaluation of rejuvenated SBS modified asphalt binders, *Construction and Building Materials*, cilt 233.
- [226] Xu, J.; Sun, L.; Pei, J.; Xue, B.; Liu, T.; Li, R. (2021). Microstructural, chemical and rheological evaluation on oxidative aging effect of SBS polymer modified asphalt, *Construction and Building Materials*, cilt 267.
- [227] Shan, L.; Qi, X.; Duan, X.; Liu, S.; Chen, J. (2020). Effect of styrene-butadiene-styrene (SBS) on the rheological behavior of asphalt binders, *Construction and Building Materials*, cilt 231.
- [228] Xu, M.; Zhang, Y.; Zhao, P.; Cheng, L. (2020). Study on aging behavior and prediction of SBS modified asphalt with various contents based on PCA and PLS analysis, *Construction and Building Materials*, cilt 265.
- [229] Singh K. S., Pandey, A., Islam, Sk. S., Ransingchung R.N, G.D., Ravindranath, S.S. (2020). Significance of frequency in quantifying the deterioration in the properties of SBS modified binders and rutting performance, *Construction and Building Materials*, cilt 262.
- [230] Qian, C.; Fan, W. (2020). Evaluation and characterization of properties of crumb rubber/SBS modified asphalt, *Materials Chemistry and Physics*, cilt 253.

ÖZGEÇMİŞ

Abdullah DEMİRBAĞ

|            |            |
|------------|------------|
| [REDACTED] |            |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] |            |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] |            |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] |            |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] |            |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] | [REDACTED] |
| [REDACTED] |            |